

亜硝酸リチウムと硝酸リチウムによるアルカリシリカ反応抑制効果

金沢大学大学院 学生会員 ○小寺 毅
金沢大学工学部 フェロー 川村 満紀

1. はじめに

リチウム塩はアルカリシリカ反応（以下、ASR）を抑制する効果を有していることが知られている。特に、亜硝酸リチウムおよび硝酸リチウムは他のリチウム塩とは異なり、比較的少量添加したときに膨張を促進する程度が小さいので、ASR 抑制剤として注目されている。これらの塩による ASR 抑制に関する既往の研究においては、日本と米国ではそれぞれ、亜硝酸リチウム（ LiNO_2 ）および硝酸リチウム（ LiNO_3 ）が用いられている^{1),2)}。本研究は、亜硝酸リチウムおよび硝酸リチウムを練り混ぜ時に添加したモルタルにおける、細孔溶液組成および膨張挙動の関係について検討することによって、これら 2 種類のリチウム塩による ASR 抑制効果を比較することを目的としている。

2. 実験概要

1) 使用材料、配合および養生方法

反応性骨材および非反応性骨材として、それぞれ焼成フリント（以下、C.F.）および標準砂を使用した。C.F.骨材の粒径範囲は 0.6～2.5mm であり、全骨材に対する C.F.骨材の質量置換率を 30%とした。モルタルの配合はセメント：骨材：水=1：2：0.55 として、膨張試験用モルタルにおいては、等価 Na_2O 量 0.68%のセメントを使用して NaOH を添加し、その等価 Na_2O 量を 1.20%にまで増大させた。細孔溶液分析用モルタルにおいては、等価 Na_2O 量 0.68%のセメントを使用し、 NaOH 添加によるアルカリ量の調整は行わなかった。 LiNO_2 および LiNO_3 の添加量は、練り混ぜ水の濃度が 0.2N、0.4N、0.6N および 0.8N となるように調整した。また、細孔溶液分析用モルタルにおいては、リチウム塩の細孔溶液中の Li^+ イオンおよび OH^- イオン濃度に及ぼす影響を明らかにするために、骨材として非反応性骨材のみを使用した。

脱型後、供試体は 38℃の湿気槽中でビニール袋中に密封した状態で養生した。

2) 実験項目

a) 細孔溶液分析

材齢 1 日、7 日、35 日においてモルタル円柱供試体から抽出した細孔溶液の組成分析を行った。

b) 膨張試験

脱型時（打設後 24 時間）の供試体の長さを基長とし、温度 38℃でビニール袋中に密封した状態において養生した供試体の時間に伴う長さ変化を測定した。

3. 実験結果および考察

1) 細孔溶液組成

図 1 は、非反応性骨材モルタルの Li^+ イオン濃度の経時変化を示している。図 1 より、いずれのリチウム塩添加モルタルにおいても、初期における Li^+ イオン濃度の大きな低下によって示されるように、 Li^+ イオンがセメント水和物の生成に伴って細孔溶液から除去されるが、全体として LiNO_3 添加モルタルの細孔溶液中の Li^+ イオン濃度が LiNO_2 添加モルタルの場合よりも小さいことがわかる。図 2 と図 3 はそれぞれ、非反応性骨材モルタルの OH^- イオン濃度および、 NO_2^- および NO_3^- イ

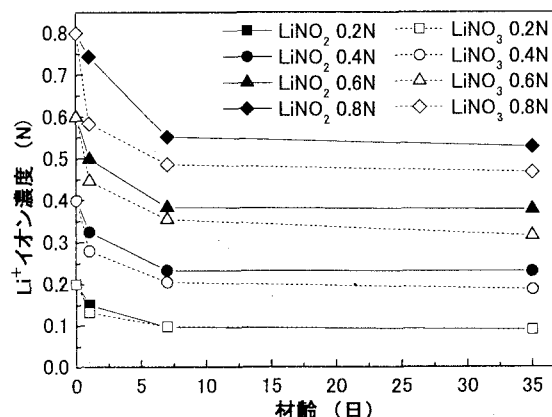


図 1 非反応性骨材モルタルにおける細孔溶液中の Li^+ イオン濃度の経時変化

オン濃度の経時変化を示している。図2は、全体として LiNO_3 添加モルタルの OH^- イオン濃度は LiNO_2 添加モルタルより高く保持されていることを示している。また、図3に見られるように、いずれのリチウム塩添加量においても、細孔溶液中の NO_2^- イオン濃度は NO_3^- イオン濃度よりも高い。すなわち、 NO_2^- イオンに比べて、より多量の NO_3^- イオンがより早期に細孔溶液中から消失し、硝酸リチウム添加モルタルの OH^- イオン濃度は、亜硝酸リチウムモルタルのそれよりも高くなる。これらの結果は、亜硝酸リチウムは、硝酸リチウムよりもASR抑制効果が大きいことを示唆している。

2) 膨張挙動

図4、および図5はそれぞれ、 LiNO_2 添加モルタルおよび LiNO_3 添加モルタルの膨張曲線を示す。いずれのリチウム塩添加モルタルにおいても、0.6N および 0.8N のリチウム塩の添加によってモルタルのASR膨張は完全に抑制されていることがわかる。しかし、リチウム塩添加量 0.2N においては、 LiNO_2 添加モルタルの膨張量は無添加モルタルより若干低いが、 LiNO_3 モルタルの最終膨張量は、無添加モルタルのそれよりも大きい。このことから、添加量 0.2N においては、硝酸リチウムよりも亜硝酸リチウムの方がASR抑制効果が高いという傾向が見られる。添加量 0.4N においては、両者間におけるASR抑制効果の差が顕著である。すなわち、これらの結果より、細孔溶液中の Li^+ イオンおよび OH^- イオン濃度から予測できるように、亜硝酸リチウムは硝酸リチウムよりASR膨張抑制効果が大きいことがわかる。しかし、0.6N 以上の添加量においては、いずれのリチウム塩によってもASR膨張をほぼ完全に抑制できることがわかる。

4. 結論

- 1) 細孔溶液組成の経時変化およびモルタルの膨張挙動から、 LiNO_2 は LiNO_3 よりも高いASR抑制効果を有している。
- 2) 長期にわたりASRを抑制するためには、亜硝酸および硝酸リチウムともに、添加量は0.6N以上とする必要がある。

5. 参考文献

- 1) Y. Sakaguchi, et al. : The inhibiting effect of lithium compounds on alkali-silica reaction, 8th Int.Conf.on Alkali-Aggregate Reaction, p.229-234, 1989
- 2) Sidney Diamond : Unique response of LiNO_3 as an alkali silica reaction-preventive admixture, Cement and Concrete Research 29 (1999) 1271-1275

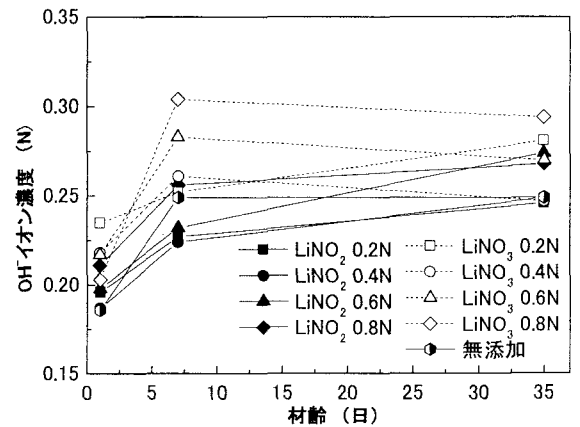


図2 非反応性骨材モルタルにおける細孔溶液中の OH^- イオン濃度の経時変化

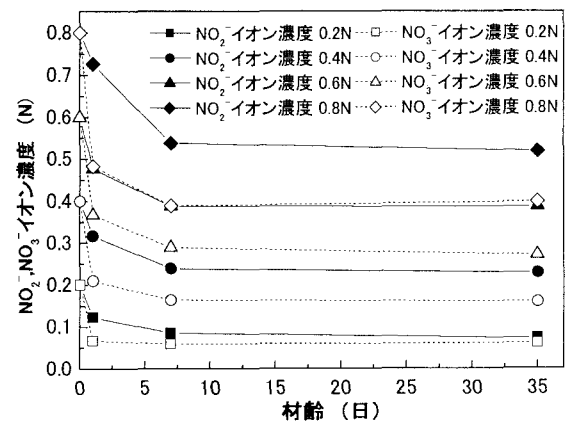


図3 非反応性骨材モルタルにおける細孔溶液中の NO_2^- 、 NO_3^- イオン濃度の経時変化

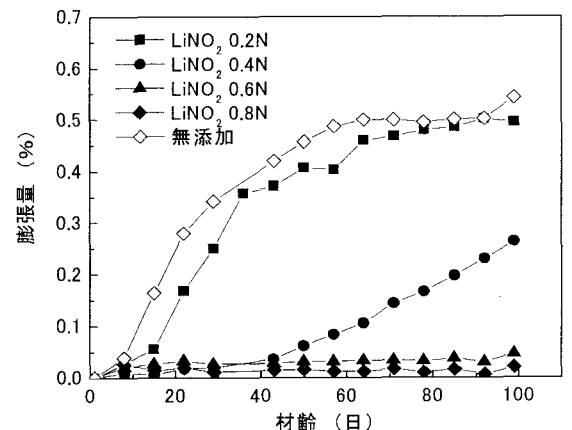


図4 LiNO_2 添加モルタル（等価 Na_2O 量=1.2%）における膨張挙動

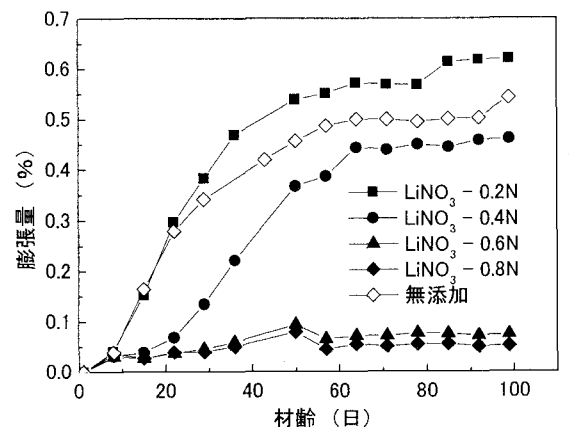


図5 LiNO_3 添加モルタル（等価 Na_2O 量=1.2%）における膨張挙動