

亜硝酸リチウム添加モルタルの中性化抑制機構に関する基礎的研究

福岡大学 学生会員 ○山田正健 福岡大学 正会員 樋原弘貴
 福岡大学大学院 正会員 添田政司 福岡大学 正会員 村上哲
 福岡大学大学院 学生会員 久保田崇嗣

1. はじめに

近年、部分断面修復を行ったコンクリート構造物の不具合や補修部の早期再劣化が散見されている。その対策として、亜硝酸リチウムを補修材に混和することで、補修材に高い防錆効果、中性化抑制効果を付与できることが確認されている。既往の研究における中性化抑制機構については、亜硝酸に高い保水性が期待されるため、二酸化炭素の侵入が低減すると考察されてきた。ただし、亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムを比較した場合には、例えば保水性が同等の場合においても亜硝酸リチウムの方が明確な中性化抑制を示す結果が得られており、リチウムイオン自体にも中性化を抑制する何らかの働きがあると推察された。したがって、亜硝酸リチウムの中性化抑制機構を整理するには、亜硝酸の持つ保水性以外にもリチウムイオンの中性化抑制機構を明らかにする必要がある。本研究は、イオン分析、示差熱熱量分析を行い、亜硝酸リチウムの中性化抑制機構について基礎的な研究を行った。

2. 実験概要

セメントには、早強セメントを用いて表-1に示す配合で作製した。練り混ぜ水に対して、0.4mol/Lの亜硝酸リチウム水溶液を0%、5%、12.5%、25%の割合で添加した。作製した供試体は、4×4×16cmの角

表-1 配合表

亜硝酸濃度	W/C	S/C	W		C	S
			亜硝酸	水		
0%	60	3	295		480	1425
5%			14.75	280.25		
12.50%			36.875	258.125		
25%			73.75	221.25		

柱モルタルであり、打設後は温度20℃、湿度60%の環境下で気中養生を7日間行った。その後、供試体をCO₂濃度5%、温度20℃、湿度60%の中性化促進試験機の中に静置し、91日間中性化促進を行った。促進開始から44日目、91日目に供試体を割裂し、1%フェノールフタレイン溶液を噴霧して赤色に呈色しなかった範囲を中性化深さとした。中性化促進91日間行った供試体から、深さ2mmごとにφ9mmのコンクリートドリルにて削孔粉を採取したものを測定試料とした。測定試料は、0.300±0.001gを蒸留水30±0.002gに混合した後、温度20℃の環境下で24時間攪拌した。その後は、ブフナー漏斗により混合溶液を容器内に残留分が生じないように吸引濾過を行った。その溶液をイオンクロマトグラフィーにより、アニオンとカチオンの測定を行った。測定対象イオンは、リチウムイオン、亜硝酸イオン、カルシウムイオンとした。

表-1と同じ配合で供試体を新たに作製し、表層1mmまでの範囲をφ9mmのドリルにて削孔して得られた粉体を用いてTG-DTAにて測定を行った。試料は、ふるいにて150μm以下のものを用いて、測定温度は、大気温度から900℃までの範囲とし、ブランクとなる標準試料にはα-AL₂CO₃を使用した。

3. 結果及び考察

図-1には、各種供試体の中性化促進期間ごとのフェノールフタレイン散布による呈色状況をそれぞれ示す。促進期間が長くなっても、中性化は進行しておらず、亜硝酸リチウムの添加率が高くなるほど中性化抑制効果が高まることが確認できた。

図-2には、中性化促進期間91日目の供試体表層からのNO₂⁻量分布を示す。添加率に従って、NO₂⁻量は絶対量が多く、また深部になるにつれて、いずれもが増加傾向を示している。また、表層

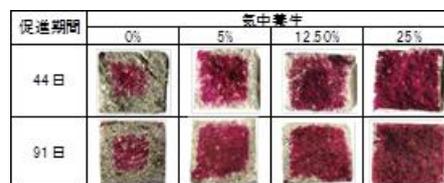


図-1 各種供試体におけるフェノールフタレイン溶液による呈色状況

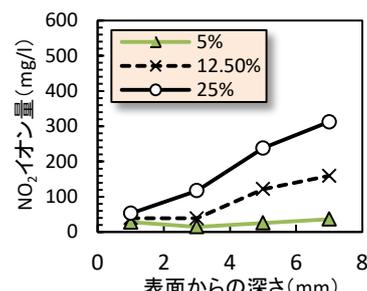


図-2 NO₂⁻イオン量の分布

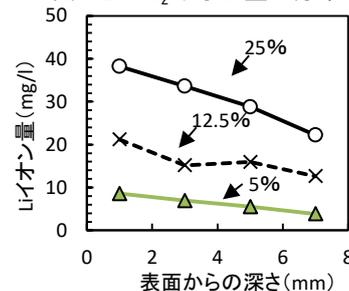


図-3 Liイオン量の分布

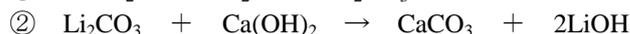
1mm においては、添加率による NO_2^- 量の違いは確認されなかった。

図-3 には、図-2 と同試料の Li イオン量分布を添加率ごとに示す。この結果、 NO_2^- 量の傾向とは異なり、 Li^+ 量の分布傾向は、深部になるに従って、低下する結果を示した。乾燥に伴う水分移動によって、表層に濃縮したものと考えられたが、 NO_2^- 量分布においては、その傾向が確認されていない。

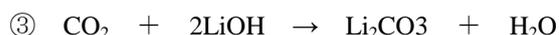
図-4 には、 Ca^{2+} 量分布を添加率ごとに示す。この結果、添加率 5% の Ca^{2+} 量は、いずれの深さにおいても無添加と同等であったのに対し、添加率 12.5%、25%

は、深部になるに従って、増加する傾向を示した。これらの Ca^{2+} 量は、それぞれ表層から 5mm、3mm までの範囲において減少していることから、少なくともこの範囲にて、 CO_2 が侵入して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されたものと考えられる。しかし、表層の Ca^{2+} 量は、無添加よりもさらに減少する結果を示したことから、 CO_2 による Ca^{2+} が消費される以外にも、別の機構によってさらに Ca^{2+} が消費されたものと考えられる。

以上のことを踏まえると、亜硝酸リチウムを添加したモルタルにおいて、 CO_2 が侵入した場合には、 NO_2^- が減少し、 Li^+ が増加していることや Ca^{2+} が異なる形で消費されていると考えられることから、以下の反応機構を推察した。



反応過程①においては、亜硝酸リチウムの二酸化炭素による分解、②においては、①で生成された炭酸リチウムと水酸化カルシウムによって炭酸カルシウムの生成と水酸化リチウムの生成である。上記の反応が形成されると推察すると、 LiOH が生成されるため、例えば CO_2 が侵入しても新たに生成される OH^- によって pH が保持されたと考察することができる。さらに、 CO_2 が侵入した場合には、以下の様になると考えられる。



反応過程③においてはじめて、中性化が進行すると考えられ、既往の研究において、炭酸リチウムを混和した際に中性化抑制が見られたことについても反応過程②において、これを説明することができる¹⁾。

そこで、図-5 には、無添加と添加率 25% の示差熱分量分析による TG-DTA の結果を示す。また、図-6 には、試薬として LiOH で示差熱分量分析を行った結果を示す。この結果、無添加には、 $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 付近にて脱水が見られている。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ である。また、 720°C 以降に CaCO_3 を確認できる。一方の、添加率 25% においては、 $270^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 付近にて脱水が見られており、これは LiNO_3 である。また、 $420^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ において LiOH を確認することができた。 720°C 以降にも脱水が見られており、 Li_2CO_3 と推察できる。

4 まとめ

- 1) 亜硝酸リチウムを添加すると中性化に対する抵抗性が向上し、添加率 25% 以上になると中性化は限りなく進行しないことが分かった。
- 2) CO_2 が侵入したとされる範囲においては、 Ca^{2+} の減少の他に、 NO_2^- の減少と Li^+ の増加が確認された。水酸化リチウムの生成によって pH が保持されて中性化が進行しないと考えられた。
- 3) イオン分析と示差熱分量分析により亜硝酸リチウムを混和したモルタルの基本的な中性化抑制機構の知見が得られた。

参考文献

- 1) 林良太ら：亜硝酸塩を添加した PCM の中性化抑制効果に関する研究，土木学会西部支部研究発表会 pp.763-764, 2012.3

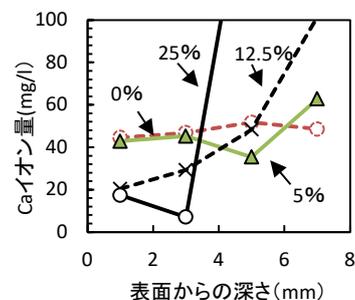


図-4 Ca イオン量の分布

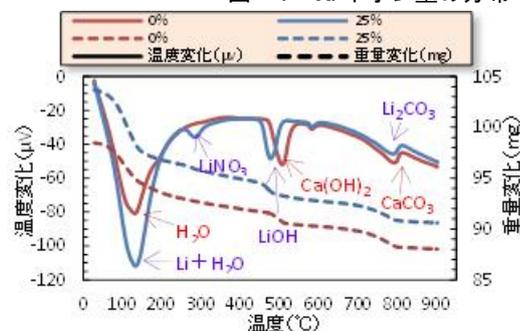


図-5 示差熱熱量分析の結果

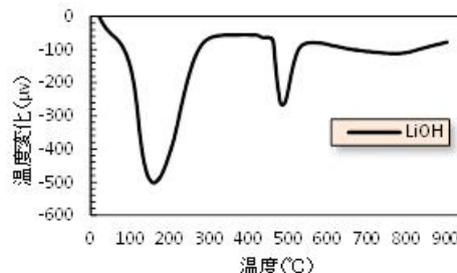


図-6 LiOH における示差熱熱量分析