

## 亜硝酸リチウムによる ASR 抑制機構の解明に関する基礎的研究

宮崎大学	学生会員	濱野	光樹
ショーボンド建設株式会社		下村	克哉
宮崎大学	学生会員	井上	穂香
東京大学	正会員	高橋	佑弥
宮崎大学	正会員	李	春鶴

### 1. はじめに

近年、コンクリート構造物のASRに対する有効的な補修工法<sup>1)</sup>として亜硝酸リチウムの内部圧入による補修が注目されている。異なる相対湿度環境における亜硝酸リチウムのASR抑制に必要な圧入量に差異があることが既往の研究<sup>2)</sup>により明らかになっているが、その抑制メカニズムに関しては不明な点が残されている。現段階でのASR抑制に対する亜硝酸リチウム必要圧入量を安全側に一定化している現状は、経済的および効率的な面において多くの課題が残っている。

そこで本研究では、亜硝酸リチウムによるASR抑制メカニズムの解明を目的とした。

### 2. 実験概要

#### 2.1 実験方法

亜硝酸リチウムの有無および添加量が反応性骨材から溶出するシリカ量に与える影響について化学法 (JIS A 1145) を参考に実験を行った。反応性骨材試料25gを粒径300~150 $\mu\text{m}$ に粉碎し、予め25mLに調整した各溶液中に浸漬させ、80°Cの恒温水槽内で反応の促進を行った。

浸漬後、1日、7日、30日後にそれぞれの溶液を吸引濾過し、濾過後の各濾液に対してはICP分析を行い、浸漬30日の吸引濾過後の残渣に対してはXRD分析を行った。なお、各分析ではSi, Li, Na量の計測を実施した。

#### 2.2 各溶液の調製

溶液は、1.0mol/LのNaOH溶液に、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が0, 0.4, 1.2となるように亜硝酸リチウムを添加して作製した。ここで使用した亜硝酸リチウムは、実際に構造物の補修等にも使用されている亜硝酸リチウム溶液(プロコン40)である。

Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が0.4, 1.2の溶液は、亜硝酸リチウム添加によりpHがそれぞれ13.3, 12.8と低下する。pHの低下がシリカなどの物質の溶解に与える影響を検討するため、亜硝酸リチウムを添加せず、各モル比の亜硝酸リチウム添加時と同様なpHになるようにNaOH濃度を調整した溶液も作製した。

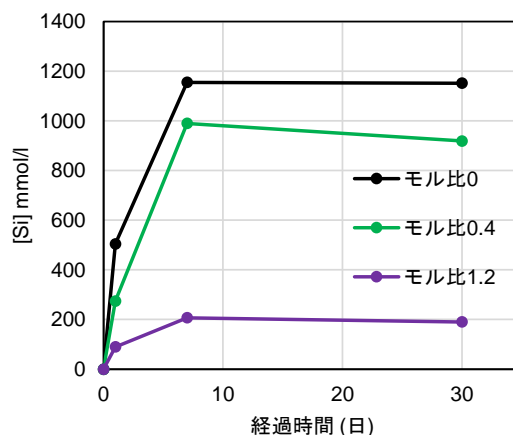


図-1 NaOH+LiNO<sub>2</sub>溶液浸漬前後の溶液中Si量変化

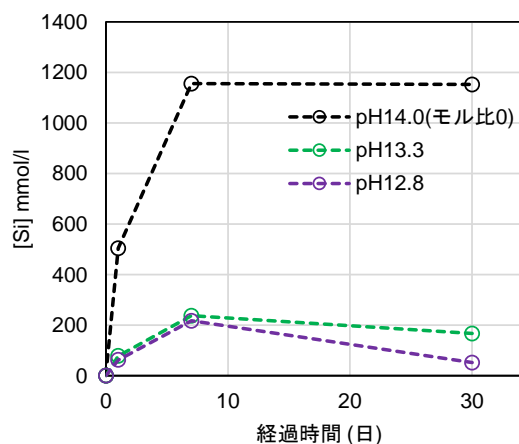


図-2 NaOH溶液浸漬前後の溶液中Si量変化

### 3. 実験結果及び考察

図-1, 図-2にそれぞれLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が0, 0.4, 1.2の溶液、及び亜硝酸リチウムを添加せず所定のpHになるように調整したNaOH溶液中のSi量の経時変化を示す。図-1より、モル比が高いほどSiの溶解量は低減し、モル比が0の調製溶液におけるSiの濃度を100%とした場合、モル比が0.4, 1.2の調整溶液ではそれぞれ80%, 17%程度しか溶解しないことが確認された。一方で図-2より、pHが13.3, 12.8のNaOH溶液では、共にpHが14(モル比0)のNaOH溶液より、Siの濃度が大幅に減少していることが明らかとなった。

図-3, 図-4にそれぞれLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が0, 0.4, 1.2の溶液、および亜硝酸リチウムを添加せず所定のpHになるように調整したNaOH溶液へ浸漬させた場合の濾過残渣中のSi

含有率の定量分析結果を示す。なお、定量分析<sup>3)</sup>はクリストバライトに関する最強線が現れる回折角度 $21.9^\circ$ におけるピーク強度と、Siの溶出には関与しない長石系に関する最強線が現れる $27.7^\circ$ のピーク強度比によって求めた。

図-3より、反応前の残渣中Si量と亜硝酸リチウムを添加していないモル比0の試料における残渣中Si量の差が溶液中に溶出した最大Si量とし、これを100%とした場合、残渣中に残存していると考えられるSi量はモル比0.4、1.2でそれぞれ約17%、39%である。すなわち、溶液中に溶解したのはそれぞれ83%、61%である。一方で、図-4に示す亜硝酸リチウムを添加していないpH13.3、12.8のNaOH溶液では、反応前の残渣中Si量と比較してほぼ変化がなく、溶出するSi量はほぼ0に近いことが確認された。これは図-2の結果と同様な結果を示す。

また、図-5に示すようにモル比0.4、1.2の濾液中Li濃度は、ともに減少傾向を示している。一方で、図-1より、モル比0.4及び1.2の濾液中にはそれぞれ80%、17%相当のSiが溶解されており、図-3より、反応性骨材から溶解されたSi量は、それぞれ83%、61%に相当するため、これらの差である3%、44%分が新しい生成物として析出されたと考えられる。ここで、モル比1.2溶液の場合におけるSi析出量44%は12mmol(図-1より)に相当し、図-5より、低減されたLi量は18mmolに相当するため、この量的な関係から難溶性のケイ酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )が形成されたと推測する。

以上のことから、亜硝酸リチウムの添加により、亜硝酸リチウム無添加の場合に比べ、溶出するSi量は増加するものの、モル比1.2溶液のように多量の亜硝酸リチウムを添加した場合、Liと溶出したSiが反応することでケイ酸リチウムが形成し溶液中のSi量を減少させると考えられる。さらに形成したケイ酸リチウムが骨材粒子表面に付着し、溶液との接触を阻止する保護層として機能することでそれ以降のシリカ溶解が抑制されたと推測する。一方で、モル比0.4となる少量の亜硝酸リチウムを添加した場合、溶液中Li量が少量であり、保護層となるケイ酸リチウム形成量が不十分であったため、Si溶出を抑制する効果が低減されたと考えられる。

謝辞：本研究は、科研費-基盤研究B(20H02222)の助成を受けたものである。

#### 4. まとめ

$\text{Li}^+/\text{Na}^+$ モル比1.2のような多量の亜硝酸リチウムを添加することで、ケイ酸リチウムが形成されASR生成物の形成を抑制することが示唆された。

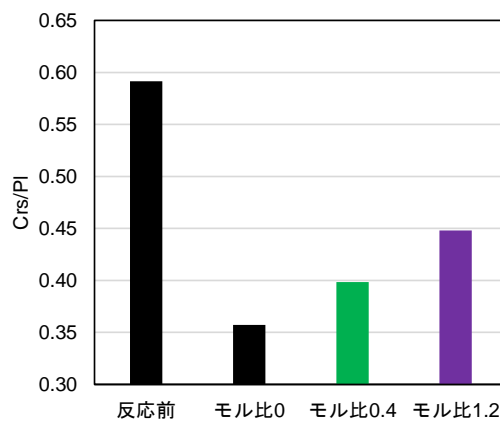


図-3 LiNO<sub>2</sub>添加試料における残渣中Si量の定量分析結果

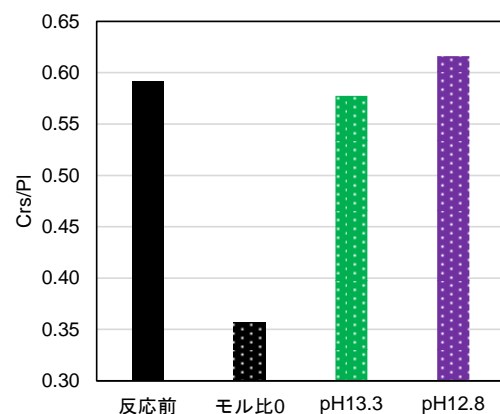


図-4 LiNO<sub>2</sub>無添加試料における残渣中Si量の定量分析結果

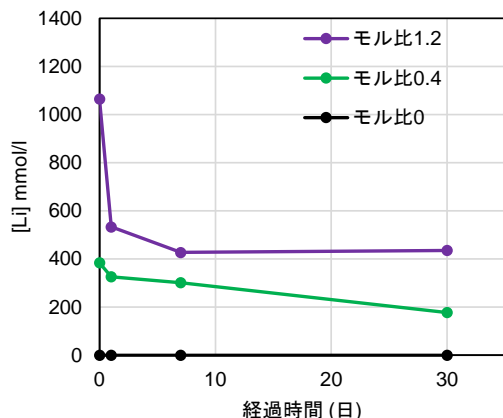


図-5 NaOH+LiNO<sub>2</sub>溶液浸漬前後の溶液中Li量変化

#### 参考文献

- 1) 江良和徳, 岡田繁之, 三原孝文, 川原健児: 亜硝酸リチウム高圧注入によるアルカリ骨材反応抑制工法(リハビリ高圧注入)の開発, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, Vol.4, pp.117-122, 2004
- 2) 下村克哉, 李春鶴, 江良和徳, 峯松昇司: LiNO<sub>2</sub>圧入量及び相対湿度がASR抑制効果に与える影響度の検討, 令和2年度土木学会西部支部研究発表会(オンライン), pp.637-638, 2021.03.06
- 3) 坪倉幹浩, 川崎文義, 久保善司: 種々の反応性骨材のASR反応特性の評価, 土木学会中部支部研究発表会, pp.415-416, 2008