

第V部門

## アルカリシリカ反応 (2)

2023年9月15日(金) 15:10 ~ 16:30 V-5 (広島大 東広島キャンパス総合科学部講義棟 K 2 0 6)

### [V-658] 亜硝酸リチウムによる ASR抑制機構解明に関する検討 Investigation of the mechanism of ASR suppression by lithium nitrite

\*濱野 光樹<sup>1</sup>、高橋 佑弥<sup>2</sup>、李 春鶴<sup>1</sup> (1. 宮崎大学、2. 東京大学)

\*Mitsuki Hamano<sup>1</sup>, Yuya Takahashi<sup>2</sup>, Chunhe Li<sup>1</sup> (1. Miyazaki University, 2. Tokyo University)

キーワード：ASR、亜硝酸リチウム、ケイ酸リチウム

ASR, lithium nitrite, lithium silicate

亜硝酸リチウムに ASR膨張抑制効果があることは既知であるが、その抑制機構については不明な点も多い。また、亜硝酸リチウムの使用量を安全側に一定化している現状は、コスト面や将来のリスク予測に課題が多く残っている。そこで本研究では、亜硝酸リチウムによる ASR膨張抑制機構の解明を目的とし、亜硝酸リチウムがコンクリート中アルカリ環境下で反応性骨材に与える影響を検討した。その結果、亜硝酸リチウムの添加により、骨材表層でのケイ酸リチウムの形成による骨材からのシリカの溶出抑制効果が示唆され、新たな ASR生成物の生成抑制による膨張抑制効果が確認された。

## 亜硝酸リチウムによる ASR 抑制機構解明に関する検討

宮崎大学 学生会員 ○濱野 光樹  
 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、ASRに対する有効的な補修方法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。亜硝酸リチウムにASR抑制効果があることは実証的論文により確認されているが、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<sup>1)</sup>。また、反応性骨材をNaOH溶液のみに浸漬させた場合の亜硝酸リチウムによるSi溶出量抑制効果は確認されている<sup>2)</sup>が、実際のコンクリート中の環境を再現した場合における亜硝酸リチウムの効果は確認されていない。

そこで、本研究では亜硝酸リチウムによるASR抑制機構の解明を目的とし、実際のコンクリート中環境を模擬したアルカリ溶液に反応性骨材を浸漬させ、亜硝酸リチウムの効果について検討を行った。

## 2. 実験概要

## (1) 実験方法

本研究では、事後補修型及び予防保全型の大きく2つの場合を設定して検討を行った。

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へ浸漬させ、80 $^{\circ}\text{C}$ の恒温水槽内で反応促進させた。浸漬終了ごとに各溶液を吸引濾過し、濾過後の各溶液に対してはICP分析を行い、各Caseにおける浸漬が終了した濾過残渣に対してはXRD分析を行った。なお、各分析ではSi、Li量の計測を実施した。

## (2) 浸漬溶液及び浸漬期間

実際のコンクリート中の環境を模擬するため、以下のような浸漬溶液を調整した。溶液は、1.5mol/LのNaOH溶液、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が2.0となるように亜硝酸リチウムを添加した混合溶液、Ca(OH)<sub>2</sub>飽和溶液である。また、亜硝酸リチウム添加時と同等のpHとなるようにNaOH溶液濃度を調整したpH調整溶液設けて、市川らの研究<sup>1)</sup>を模擬して表-1に示す条件で浸漬させた。pH調整溶液は、pHの低下がシリカの溶解に与える影響を検討するため浸漬を行った。浸漬期間は、それぞれの溶液に7日間ずつとした。

## 3. 実験結果

図-1に各Caseにおける累積Siの溶解量を示す。Case1-3では、3番目の浸漬を終えた段階で、約35mmol程度のSiが溶出しており、その後、Case2では4番目浸漬後のSi溶出量

表-1 各 Case の溶液浸漬条件

		1 番目	2 番目	3 番目	4 番目
事後補修型	Case1	N	C	N	N
	Case2	N	C	N	L
	Case3	N	C	N	P
予防保全型	Case4	N	C	N	—
	Case5	L	C	L	—
	Case6	P	C	P	—

N=NaOHaq, C=Ca(OH)<sub>2</sub>aq, L=LiNO<sub>2</sub>aq, P=pH調整溶液

はほとんど確認できないため、亜硝酸リチウムのSi溶出量抑制効果が確認できる。また、Case4及びCase5を比較すると、Case5ではSi溶出量の大幅な減少が確認できる。従って、事後補修の場合及び予防保全の場合の両方でLiNO<sub>2</sub>によるSi溶出量抑制効果が確認された。また、Case3及びCase6では、LiNO<sub>2</sub>添加時と同等のSi量の抑制効果が確認されたため、pHの低下によってもSi溶出量を抑えることが確認された。

図-2に各Caseにおける濾過残渣に対するXRD分析結果から得られたSiの定量分析結果を示す。

ここで、溶液中のSi溶解量及び残渣中のSi量の定量分析結果の関連を考察するため、以下の式(1)のように定義して検討を行った。

$$M_{all} = M_{aq} + M_{crs} + X \quad (1)$$

ここで、 $M_{all}$ ：反応前骨材中Si総量(mmol)

$M_{aq}$ ：溶液中Si溶出総量(mmol)

$M_{cre}$ ：クリストパライト量を基準とした  
残渣中Si量 (mmol)

$X$ ：新たな生成物として析出したSi量(mmol)

式(1)のように反応前の骨材中のSi総量は、溶液中のSi溶出総量とXRDの定量分析によって得られるクリストパライト量を基準としたSi量及び新たな生成物の一部分として析出したSi量の和である。式(1)の関係式及び得られた結果をもとに新たな生成物の一部分として析出したSi量について検討を行った。

図-2よりCase1-3の事後補修型ではCase1を基準とし、反応前の骨材中Si量からCase1の濾過残渣中のSi量の差が溶液中に溶出したとされる最大Si溶出量と考えられる。これを100%として図-1から得られるCase1の累積溶解Si量の値をあてはめると、Case2及びCase3における溶出したと

キーワード アルカリシリカ反応、亜硝酸リチウム、ケイ酸リチウム

連絡先 〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西1-1 宮崎大学工学部コンクリート研究室 TEL 0985-58-7338

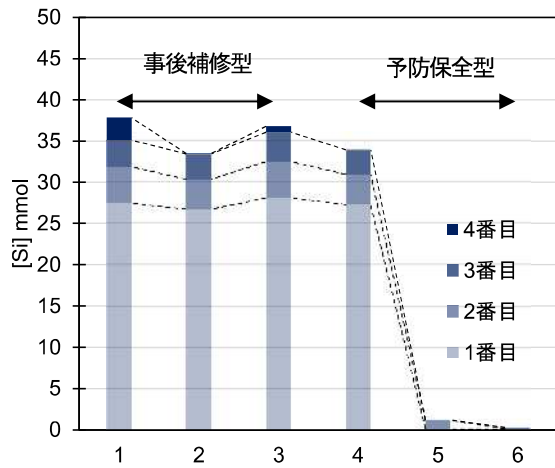


図-1 各 Case における溶液中 Si の累積溶解量

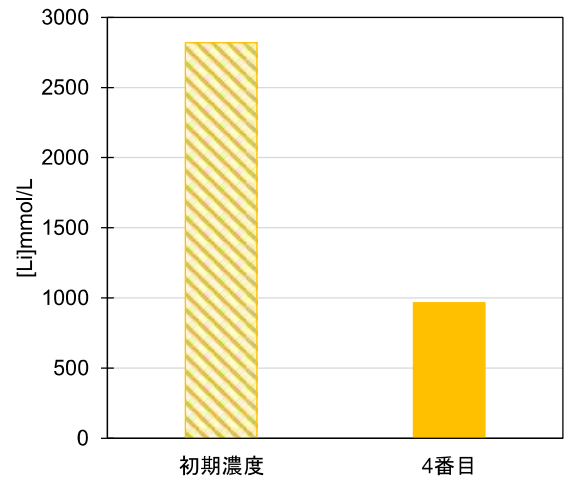


図-3 Case2 における溶液中 Li 濃度

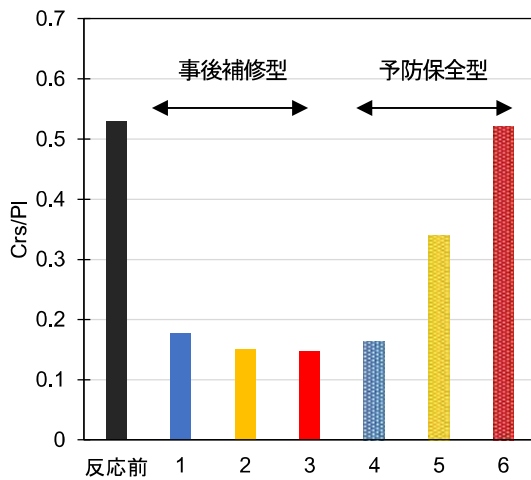


図-2 各 Case における Si の定量分析結果

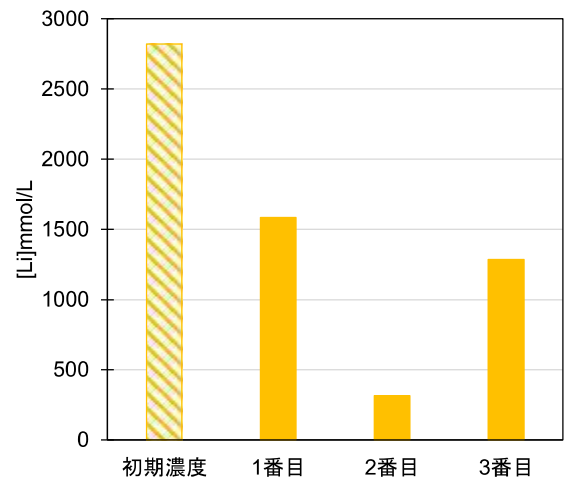


図-4 Case5 における溶液中 Li 濃度

されるSi量を算出することができる。従って、溶出したとされるSi量から実際に溶液中から溶出した量を差し引いた値が新たな生成物として析出したSi量となる。同様にして、Case4-6の予防保全型ではCase4を基準としてCase5及びCase6における溶出したとされるSi量を算出することができる。

Li<sup>+</sup>減少量に関して図-3、図-4にCase2及びCase5の各溶液中Li濃度を示す。Case2の場合は、4番目の溶液が亜硝酸リチウムを添加した溶液なので、亜硝酸リチウム添加溶液の初期Li<sup>+</sup>濃度から4番目の溶液中Li<sup>+</sup>濃度を引いた値に溶液の液量25mLを掛け合わせて算出した。そして、Case5の場合亜硝酸リチウムを添加している1番目及び3番目の溶液中Li<sup>+</sup>濃度と初期Li<sup>+</sup>濃度の差に液量25mLを掛け合わせた合計を算出した。表-2に各CaseにおけるLi : Si比を示す。事後補修型として亜硝酸リチウムを添加したCase2ではLiとSi量のモル比は6.3 : 1であり、予防保全型として亜硝酸リチウムを添加したCase5では、LiとSi量のモル比は4.8 : 1となった。この結果から、これらのCaseにおいてはLiとSi量の比が2 : 1であるケイ酸リチウムの生成が十

表-2 各 Case の計測結果

	析出した Si 量 (mmol)	Li 減少量 (mmol)	Li : Si
Case2	46.36	7.36	6.3 : 1
Case5	78.68	16.37	4.8 : 1

分起こり得る環境であるといえる。

#### 4. まとめ

亜硝酸リチウムの添加により、反応性骨材表面にケイ酸リチウムが生成し、水酸化物イオン等の侵入を防ぐ保護層として作用したためASR膨張抑制効果が示唆された。謝辞：本研究は、科研費基盤研究B（20H2222）の助成を受けたものである。

#### 参考文献

- 1) Tsuneki Ichikawa, Masazumi Miura : Modified model of alkali-silica reaction, Cement and Concrete Research, Vol. 37, No. 9, pp. 1291-1297, 2007.
- 2) 濱野光樹, 下村克哉, 井上穂香, 高橋佑弥, 李春鶴 : 亜硝酸リチウムによるASR抑制機構解明に関する基礎的研究, 土木学会西部支部研究発表会, V-23, 2022.