

論文

亜硝酸リチウム塗布及びモルタル混和時の ASR コンクリート
中の亜硝酸イオン、リチウムイオンの拡散性状について

杉浦 章雄*¹, 榊原 弘幸*²

Diffusion of Nitrite Ion and Lithium Ion in ASR Concrete

Akio SUGIURA*¹ and Hiroyuki SAKAKIBARA*²

要旨：コンクリート構造物のアルカリ骨材反応（ASR）や鉄筋の腐食抑制対策として、亜硝酸リチウムがよく使われている。しかし、亜硝酸イオンは人体に影響を及ぼす恐れがあり、その使用には細心の注意が必要である。そこで、ASR を生じているコンクリートに、亜硝酸リチウムを塗布またはモルタル混和した場合に、屋内及び屋外暴露下において、亜硝酸イオン及びリチウムイオンの拡散ならびに外部流出挙動を 3 年間にわたり追跡した。その結果、塗布時には内部拡散よりも外部流出の方が多く、モルタル混和時にはいずれのイオンも内部拡散及び外部流出ともに塗布時よりも大幅に低下することが分かった。

キーワード：亜硝酸、リチウム、ASR

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化抑制対策として、種々の方法があるが、アルカリ骨材反応(ASR)の抑制対策としてリチウムイオンによる膨張性ゲルの生成抑制が¹⁾、塩害による鉄筋腐食対策として亜硝酸イオンによる腐食抑制効果が²⁾明らかになっており、ASR や塩害に亜硝酸リチウムが使用され、実績を上げている。また、亜硝酸リチウムの効果やそのイオンの内部拡散については種々の研究がなされている^{3) 4) 5)}。

一方、近年地球環境への影響を与える化学物質の問題が深刻化しており、その中で環境に影響を及ぼす物質として亜硝酸イオンが挙げられており⁶⁾、環境基準にも規制が設けられている。しかしながら、亜硝酸リチウムを予防保全として、表面に塗布したり、断面修復材に添加する事例もみられ、これらに対する安全性への検証は十分になされていない。

そこで本研究では、実施工での使用を想定し、亜硝酸リチウムを ASR の生じているコンクリートに直接塗布した場合とモルタルに混和して塗布した場合に、屋内及び屋外暴露環境下において、亜硝酸イオンならびにリチウムイオンがどのように内部拡散や外部流出するかを把握することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 基材コンクリート

実験に使用した基材コンクリートの配合を表-1 に示す。ASR を想定し、反応性の粗骨材と水酸化ナトリウムを添加した。φ10×20cm に成型した基材コンクリートを、打設翌日に脱型し、27 日間 20℃水中養生をした。その後、20℃ 60%RH 中で 28 日間気中養生したものを使用した。亜硝酸リチウム塗布前に塗布面を研磨し、塗布条件を一定とした。また、塗布面以外の面

*1 住友大阪セメント(株)セメント・コンクリート研究所関連製品研究グループ 課長代理

*2 住友大阪セメント(株)セメント・コンクリート研究所関連製品研究グループ グループリーダー

表-1 基材コンクリートの配合表

W/C (%)	SL (cm)	s/a (%)	R ₂ O (kg/m ³)	単位量(kg/m ³)					
				W	C	S	反応性 G	非反応性 G	AE 減水剤
50	8	44	8	150	300	816	641	432	3

反応性骨材：北海道産安山岩（表乾密度 2.67g/cm³）

には弾性系のエポキシ樹脂を塗布し、水分ならびに亜硝酸リチウムの塗布面以外への移動を抑制した。なお、塗布時にはコンクリート表面にひび割れは確認されなかった。

2.2 亜硝酸リチウムの塗布

試験水準を表-2 に示す。亜硝酸リチウムは、40%水溶液のものを使用した。使用した亜硝酸リチウム水溶液の特性を表-3 に示す。直接塗布のものは、刷毛を用いて水溶液で 200g/m²、400g/m²、800g/m² を基材コンクリート表面に塗布した。モルタル混和のものは、モルタルの物性に悪影響が出ない添加量を確認した上で、現場での実施工と同様に、コンクリートの塗布面にアクリル系プライマーを塗布後、モルタル中に水溶液で 8.3wt%（セメント比 20wt%）混和したものを 20mm 厚で塗布した。

2.3 供試体の養生

亜硝酸リチウムを塗布した供試体は、20℃ 60%RH 中で 2 週間養生した後、屋内及び屋外に暴露養生した。屋内養生は、20℃60%RH 中とした。屋外暴露は塗布面を垂直面とし、千葉県内の施設にて風雨にさらし暴露した。暴露 6 ヶ月、1 年、3 年後に供試体を回収し、測定を行った。

2.4 測定方法

各養生後の供試体を、含浸深さ方向に 1cm 厚に乾式カッターで切り出した。ただし、モルタルを塗布したものは、モルタル部でひとつのサンプルとした。サンプリング位置を図-1 に示す。スライスしたコンクリート片を 30℃の乾燥機に 20 時間入れ、乾燥後のコンクリート片をディスクミルにより粉碎し、分析試料とした。

表-2 試験水準

供試体 No.	塗布方法	養生条件
1	200g/m ² 塗布	屋内
2	400g/m ² 塗布	屋内
3	800g/m ² 塗布	屋内
4	800g/m ² 塗布	屋外
5	混和モルタル 2cm 塗布	屋内
6	混和モルタル 2cm 塗布	屋外

表-3 亜硝酸リチウム水溶液の特性

試験項目	試験値
有効成分	40.0%
粘度	13.7mPa·s
比重	1.25
pH	9.6

(1) 亜硝酸イオン及び硝酸イオンの分析

純水 50ml の入った平底三角フラスコを 50℃ に設定した恒温槽に入れ、30 分間余熱をした。次に試料 10g を秤量して三角フラスコ中に投入、ふたたび恒温槽に入れ 30 分間振とうし、45 μm メンブレンフィルターでろ過、そのろ液をイオンクロマトグラフィーの測定溶液とした。

(2) リチウムイオンの分析

まず、希塩酸溶解量を求めるために、500ml ビーカーに試料 2g をはかり取り、希塩酸 (1:50)250ml を加え、スターラーで 30 分間攪拌し、ろ過（ろ紙 5 種 B）して温水でろ紙上の残渣を洗浄した。次に、ろ紙上の残渣を 975℃で強熱して残量を求め、元重量からの減量分を希塩酸溶解減量とした。

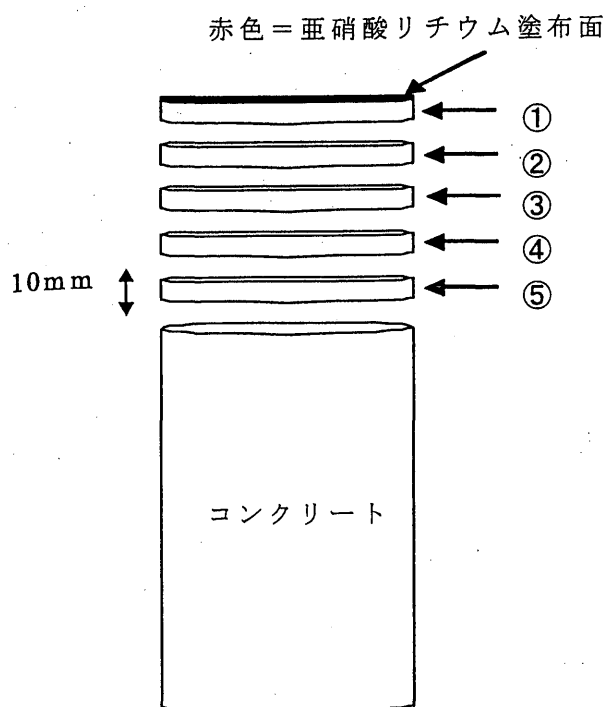


図-1 サンプルング位置

次に、500ml ビーカーに試料 2g をはかり取り、希塩酸(1:50)250ml を加え、スターラーで 30 分間攪拌し、ろ過(0.45 μ m メンブレンフィルター)、そのろ液を適宜希釈し、原子吸光分析装置でリチウムイオンを測定した。

希塩酸溶解ろ液中のリチウムイオン濃度に希塩酸溶解減量率をかけて、コンクリート中のリチウムイオン濃度に換算した。

3. 結果と考察

3.1 定量分析精度の確認

亜硝酸リチウム水溶液の成分量を把握するために、原液中の亜硝酸イオン、硝酸イオン、リチウムイオンの定量分析を行った。また、定量分析精度を確認するために、亜硝酸リチウム水溶液をモルタル混和したものについて同様の定量分析試験を行った。分析結果を表-4 に示す。

亜硝酸リチウム水溶液中の亜硝酸イオンとリチウムイオンとしての成分は 39.7wt% となり、ほぼ規格どおりの値を示していた。

一方、モルタル中からの各成分の回収率は、亜硝酸イオン及び硝酸イオンについては 82%

表-4 原液とモルタル中の各成分測定値

		NO ₂	NO ₃	Li
原液	測定値 (mg/l)	430000	15500	66000
	濃度 (wt%)	34.4	1.2	5.3
モルタル	測定値 (mg/kg)	23400	867	5130
	計算値 (mg/kg)	28600	999	4420
	回収率 (%)	82	87	116

から 87% とやや低めの値を示した。これは温水抽出により回収を行うために、セメント水和物中に取り込まれたものが完全には回収されなかったためと考えられる。それに対し、リチウムイオンは回収率が 100% を超えていた。これは希塩酸溶解によりあらゆる状態のリチウムイオンが回収されることと、希塩酸不溶残分による補正や試料作製時などの水分蒸発により、誤差が生じたものと考えられる。

3.2 定量分析結果

(1) 亜硝酸イオン及び硝酸イオンの定量

希塩酸溶解減量は、コンクリートでは 18wt% から 23wt% となっており、計算上の 19.2wt% に比べるとやや高めで推移していた。これは養生及び試料作製時の水分蒸発によるものと考えられる。試験片中の粗骨材の多少により若干のばらつきはあるが、ほぼ妥当な値であると思われる。

亜硝酸イオンの経時変化による含浸量の変化を図-2 に示す。

亜硝酸リチウム水溶液塗布の屋内養生の場合、塗布量に比例して内部含浸量も増加し、時間とともに内部への拡散も確認された。それに対し、屋外暴露したものは表層部分の含浸量が大きく低下し、6 ヶ月の時点でも半分程度が外部に流出していることが確認された。しかしながら、

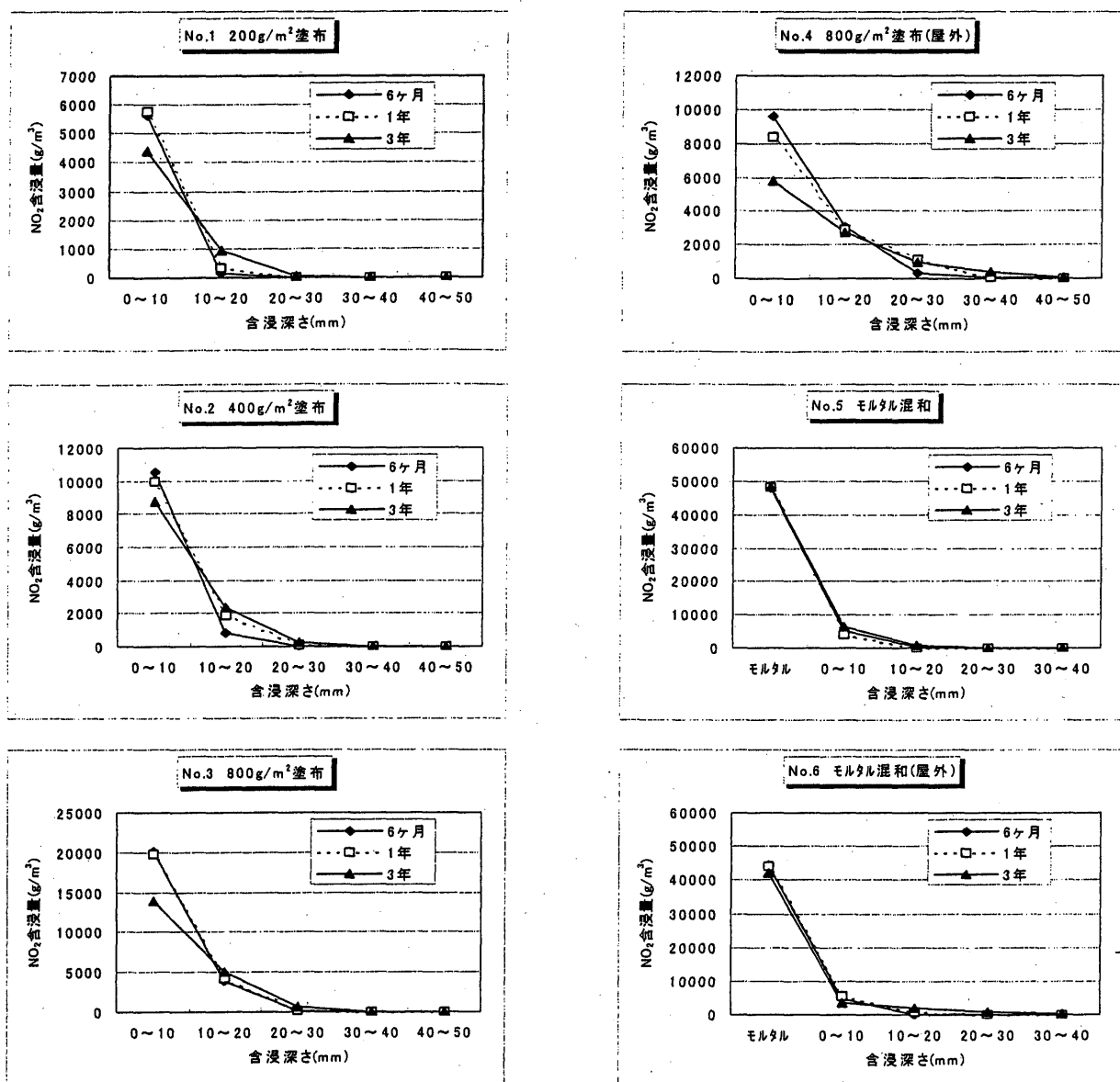


図-2 亜硝酸イオン含浸量の経時変化

20mm 以上の内部においては、時間の経過とともに屋内養生したものよりも含浸量が多くなる傾向が認められた。これは、外部から供給された水分によって、拡散速度が上がったためと考えられる。

一方、モルタル混和の場合は、屋外暴露による外部流出率は少なく、10wt%程度の減少量であった。またコンクリート中の含浸量は、水溶液 200g/m² 塗布に相当していることが確認された。

硝酸イオンについては、亜硝酸イオンと同様の傾向であった。また、亜硝酸イオンと硝酸イ

オンの割合は、96 : 4 程度で、時間による変動は認められなかった。亜硝酸リチウム水溶液中のイオンの割合もほぼ同程度なので、養生中の酸化はほとんど生じていないものと考えられる。

(2) リチウムイオンの定量

リチウムイオンの経時変化による含浸量の変化を図-3 に示す。

屋内養生したものは、表-4 のモルタルの場合と同様に、リチウムイオンの回収率が 100%を若干超えるものとなっていた。リチウムイオンの場合も亜硝酸イオンと同様に、亜硝酸リチウム水溶液塗布の場合は、塗布量に比例して内部

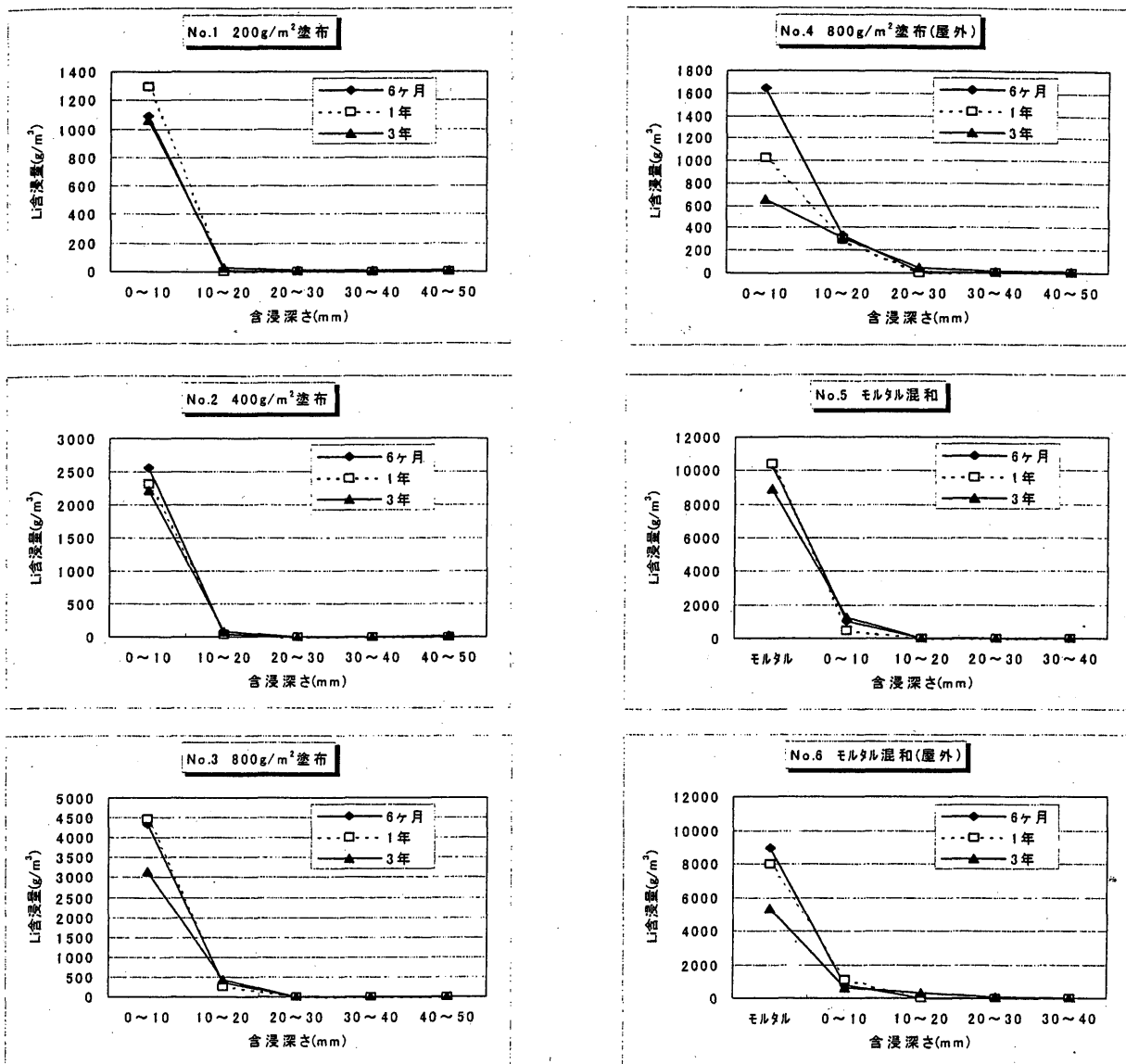


図-3 リチウムイオン含浸量の経時変化

含浸量が増加していた。しかしながら、堀らの文献³⁾で指摘されているように、リチウムイオンの内部拡散は、亜硝酸イオンに比べ非常に遅いものであった。これは陽イオンであるために、電気的反発が大きいことと、ASRのコンクリートを基材に使用していることにより、反応性骨材と反応し、ゲルとしてトラップされている可能性があるものと考えられる。屋外暴露したものについても亜硝酸イオンと同様に、表層部分の含浸量が大きく低下していた。しかしながら、亜硝酸イオンにおいて見られた、外部から供給される水分によるものと見られる内部での拡散

の促進は、顕著には認められなかった。

一方、モルタル混和の場合は、屋外暴露による外部流出率は水溶液塗布の場合と比べて少ないが、亜硝酸イオンと比べると長期的に外部流出している傾向が確認された。これは、リチウムイオンの拡散速度が遅いために、表層部分に長期にわたりリチウムイオンが残存するため、影響が大きく出たものと考えられる。

3.3 外部溶出率

亜硝酸イオン及びリチウムイオンの屋外暴露における外部溶出率の変化を図-4に示す。亜硝酸イオンの回収率は85%として算出した。

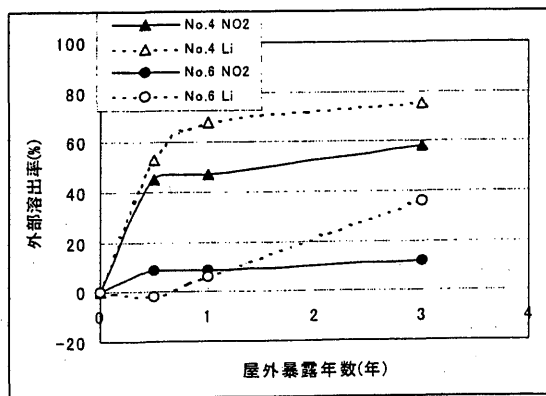


図-4 屋外暴露と外部溶出の関係

亜硝酸リチウム水溶液を塗布した No.4 は、亜硝酸イオン、リチウムイオンともに暴露初期に外部溶出が大量に起こり、その後は少しずつ溶出する傾向が見られた。3 年暴露時の溶出率は、亜硝酸イオンで 58%、リチウムイオンで 75%に達していた。

一方、モルタル混和した No.6 は、水溶液塗布したもの比べて、暴露初期はいずれのイオンも外部溶出率は少なかった。しかしながら、リチウムイオンは徐々に外部溶出され、3 年時点でも安定化していなかった。3 年暴露時の溶出率は、亜硝酸イオンで 12%、リチウムイオンで 36%であった。

亜硝酸リチウムの水溶液塗布とモルタル混和を比較すると、亜硝酸イオン、リチウムイオンともに水溶液塗布の外部溶出率が高いが、内部拡散を意図した場合は、モルタル混和の場合、多量の添加が必要となるため、面積あたりの外部溶出量は多くなる。したがって、モルタル混和による、亜硝酸リチウムの鉄筋防錆効果を期待する場合は、鉄筋近傍への施工が効率的である。

4. まとめ

本研究のまとめを以下に示す。

(1) 亜硝酸リチウム水溶液をコンクリートに直接塗布し、屋外暴露した場合、亜硝酸イオン、

リチウムイオンともに半分以上が外部流出する。表層部に塗布する場合は、外部流出にも配慮した仕上げを施す必要がある。

(2) 亜硝酸リチウムをモルタル中に混和した場合は、屋外暴露しても水溶液塗布の場合に比べ、イオンの外部流出の割合は非常に少ない。特に、亜硝酸イオンは経時による外部流出も少なく、安定している。

(3) 屋外暴露した場合、外部から供給される水分によって、内部のイオンの拡散・浸透が促進される。特に、陰イオンである亜硝酸イオンにおいてその影響は大きい。

(4) モルタル混和の場合、水溶液塗布の場合よりもコンクリートへの含浸効率が大きく低下するので、効果を得るためには鉄筋近傍での使用がのぞましい。

参考文献

- 1) 齊藤満, 北川明雄, 榎場重正: 亜硝酸リチウムによるアルカリ骨材膨張の抑制効果, 材料, Vol. 41, No. 468, pp. 1375-1381, 1992. 8
- 2) 杉浦章雄, 榎原弘幸, 宮脇賢司, 大崎敬一: 断面修復による鉄筋腐食の抑制に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No. 1, pp. 373-378, 2001. 6
- 3) 堀孝廣, 山崎聡, 榎田佳寛: 防錆モルタルに関する研究, コンクリート工学論文集, Vol. 5, No. 1, pp. 89-98, 1994. 1
- 4) 家室育夫, 泉並良二, 荒巻智, 松田隆夫: 実構造物における塗布型防錆剤の亜硝酸イオンの浸透について, 土木学会第 55 回年次学術講演会講演概要集, 第 V 部門, pp. 802-803, 2000. 9
- 5) 井上和久, 松里広昭, 綾田隆史: 塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法に関する研究, 日本建築仕上学会 1995 年大会学術講演会論文集, pp. 19-22, 1995
- 6) 永瀬久光: 亜硝酸性窒素の健康被害, 岐阜薬科大学紀要, Vol. 48, pp. 1-8, 1999