

亜硝酸リチウムによるアルカリ骨材膨張の抑制効果[†]

齊藤 満* 北川 明雄** 柳 場 重正***

Effectiveness of Lithium Nitrite in Suppressing Alkali-Aggregate Expansion

by

Mitsuru SAITO*, Akio KITAGAWA** and Shigemasa HASABA***

The effect of LiNO_2 on the suppression of expansion due to alkali-aggregate reactions was investigated by preparing mortars with a reactive andesite sand and measuring the expansion at the prescribed times of the mortars cured up to 7 months. The test results showed that the addition of LiNO_2 giving a Li/Na mole ratio of 0.4 conspicuously suppressed expansion of mortars stored in a fog box and immersed in 1N NaCl solution at 40°C. Furthermore, none of the mortar specimens containing the amount of LiNO_2 which exceeded a Li/Na mole ratio of 0.8 expanded even under the severe condition of 6 months immersion in 1N NaOH solution at 20°C. Expansion tests of mortars using reactive sand particles impregnated with LiNO_2 solution were conducted as well. The use of the impregnated sand particles was found to suppress expansive alkali-aggregate reactions promoted by the intrusion of Na^+ , Cl^- , and OH^- ions. It was also confirmed that the compressive and tensile strengths of mortars changed little by the application of LiNO_2 . The results obtained show that LiNO_2 may be able to use as a chemical admixture for preventing alkali-aggregate expansion of concrete.

Key words : Alkali-aggregate reaction, Expansion, Chemical admixture, Lithium nitrite, NaCl solution, NaOH solution

1 緒 言

近年、コンクリート構造物にアルカリ骨材反応による膨張ひびわれの発生が報告され、大きな問題となっている。このようなコンクリート構造物の早期劣化に対して種々の防止対策が検討されているが、その一つに混和材料を使用する方法がある。

ボゾランや高炉スラグなどの無機系混和材の使用については、さまざまな検討がなされており、ポルトランドセメントの一部を無機系混和材によって置換することを推奨する指針がすでに公表されている¹⁾。しかし、この種の混和材のあるものは、その添加量によってはかえってアルカリ骨材反応による膨張を助長する場合があるようである²⁾。

化学混和剤の抑制効果に関しては、1951年に McCoy と Caldwell が多種類の化学混和剤を用いた多数のモルタルバーの膨張試験によって、リチウム系混和剤に顕著な膨張抑制効果のあることを見出し³⁾ている。最近では、Sakaguchi らはリチウム系混和剤に顕著な膨張抑制効果があるとする結果を報告しているが、Ohama らはリチウム系混和剤の膨張抑制効果が必ず

しもそれほど大きくないとする結果を示している。これらの事実は、一部に不明確さはあるものの、リチウム系混和剤がアルカリ骨材反応によるコンクリートの膨張の抑制に利用できる可能性を示すものと考えられる。

上述の試験結果は、いずれの場合もアルカリ反応性が極めて高いと考えられるガラスやオパールを骨材としたモルタルの膨張試験より得られたものである。リチウム系混和剤の使用が、現実存在するアルカリ反応性を有するコンクリート用骨材に対して有益であるかどうかの確認が望まれるところである。

アルカリ骨材反応による膨張は、セメント中のアルカリのみならず外部環境からもたらされる塩化物イオンあるいはアルカリイオンによっても大きく影響を受けることが知られている⁶⁾。この事実を踏まえて、本研究では、過去にコンクリート用骨材として使用されたことのある反応性骨材を用いたモルタルの膨張試験によって、湿空養生条件下および外部より NaCl あるいは NaOH の侵入を受けるといった条件下のモルタルの膨張に対する LiNO_2 の抑制効果について検討を

[†] 原稿受理 平成3年10月24日 Received Oct. 24, 1991

* 正 会 員 金沢工業大学土木工学科 〒921 金沢南局区内野々市町, Dept. of Civil Eng., Kanazawa Inst. of Tech., Nonoichi-machi, Ishikawa-gun, 921

** 日産化学工業(株) 〒101 東京都千代田区神田錦町, Nissan Chem. Ind. Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, 101

*** 正 会 員 金沢大学名誉教授 〒920 金沢市小立野, Emeritus Professor, Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920

行った。さらに、 LiNO_2 の使用がモルタルの圧縮および引張強度特性に及ぼす影響についても検討を加えた。

2 実験方法

2・1 膨張量測定試験

2・1・1 使用材料 混和剤として、 LiNO_2 を用いた。 LiNO_2 の使用は、 LiNO_2 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3.5\text{SiO}_2$ および LiOH を用いた予備実験の結果より、使いやすさと膨張抑制効果を考慮して決定した。使用したセメントは、 Na_2O 量 0.32%、 K_2O 量 0.36%、等価 Na_2O 量 0.56% の低アルカリポルトランドセメントであり、練りませ水は蒸留水である。練りませ水には供試体中の等価 Na_2O 量がセメント重量の 1.2% となるように NaOH を混入した。アルカリ反応性を有する骨材として、比重 2.60、吸水率 2.37% および有効吸水率 1.60% の石川県能登産の輝石安山岩を使用した。この骨材は、JIS A 5308「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（化学法）」による溶解シリカ量（ S_c ）およびアルカリ濃度減少量（ R_c ）がそれぞれ 514 および 208 mmol/l であり、無害でないと判定されたものである。使用に際しては、最大寸法 25 mm の輝石安山岩をジョークラッシャーとディスク型製砂機を用いて粉碎し、所定の粒度となるように 5 mm から 0.15 mm までの 6 種類のふるいを用いて調製した。非反応性骨材として、一部のシリーズで豊浦標準砂を使用した。

2・1・2 供試体の作製 モルタルの配合は、質量

比でセメント 1、水 0.5、表乾砂 2.25 とした。後に述べるように、本研究では、炉乾、気乾および表乾状態という異なる含水状態の砂を用いているが、計量の際に補正を行い、水セメント比が変化しないよう配慮した。練りませには、JIS R5201 に規定されたミキサを使用し、練りませ時間を 120 秒とした。供試体は、両端に長さ変化測定用プラグゲージを埋め込んだ $40 \times 40 \times 160$ mm の角柱体である。長さ変化の測定は、JIS A 5308「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（モルタルバー法）」に準拠した。

2・1・3 供試体の種類 本研究では Table I に示すように、モルタルに LiNO_2 を添加した場合の膨張試験（内添実験）と反応性骨材そのものに LiO_2 を含浸した場合の膨張試験（含浸実験）を行った。

内添実験の場合は、 Li/Na モル比が、0.0～1.2 の範囲となるように LiNO_2 を練りませ水に添加した。 Li/Na モル比 1.2 は、 LiNO_2 をセメント重量の 2.5% 添加したことに相当する。

含浸実験では、Table I に示すように炉乾砂への含浸（A シリーズ）と気乾砂への含浸（B シリーズ）の 2 種類の実験を行った。A シリーズにおける骨材の含浸処理方法はつぎの様である。まず、反応性骨材を 110°C で 24 時間乾燥し、容器に入れた所定の濃度の LiNO_2 水溶液中に 3 時間浸漬した。浸漬時間 3 時間は、十分な含浸が得られるという予備実験の結果に基づいて採用したものである。この後、 LiNO_2 水溶液を取り除き、24 時間の気中乾燥を行い、さらに

Table I. Expansion tests of mortars.

(a) Tests of mortars adding LiNO_2 .

Curing method	Li/Na mole ratio
Storage in a fog box maintained at 40°C and about 100% R. H.	0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.9, and 1.2
Immersion in 1N NaCl solution at 20°C or 40°C after storing in a fog box for 4 weeks	0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, and 1.2
Immersion in 1N NaOH solution at 20°C after storing in a fog box for 4 weeks	

(b) Tests of mortars using reactive sand particles impregnated with LiNO_2 solution.

Series	Curing method	Contents
A	Storage in a fog box maintained at 40°C and about 100% R. H.	Oven-dried sand particles are immersed in 0.0, 1.5, 3.0, 5.0, 7.5, 10, 15, and 25% LiNO_2 solutions for 3 hours
	Immersion in 1N NaCl solution at 40°C after storing in a fog box for 4 weeks	
	Immersion in 1N NaOH solution at 20°C after storing in a fog box for 4 weeks	
B	Storage in a fog box maintained at 40°C and about 100% R. H.	Air-dried sand particles are impregnated with 0.0, 1.5, 3.0, 5.0, 7.5, 10, 15, and 25% LiNO_2 solutions corresponding to the amount of water which they are capable of absorbing further
	Immersion in 1N NaCl solution at 40°C after storing in a fog box for 4 weeks	
	Immersion in 1N NaOH solution at 20°C after storing in a fog box for 4 weeks	

110°C で 24 時間炉乾燥を行った。B シリーズは、含浸作業の単純化と LiNO_2 の使用量の低減化を旨としたものである。反応性骨材を気乾状態とし、骨材の有効吸水量に相当する所定の濃度の LiNO_2 水溶液を添加して一分間のかく拌を行った。この砂を水分の蒸発を防ぐため密閉状態とし、1 時間静置の後、供試体作製に使用した。なお、B シリーズの濃度 25% LiNO_2 水溶液の含浸は、 LiNO_2 をセメント重量の 0.89% 使用したことに相当する。

2・1・4 養生方法 Table I に示すように、本研究では、湿空養生、NaCl 水溶液浸漬養生および NaOH 水溶液浸漬養生の 3 種の養生条件を採用した。湿空養生においては、温度 40°C、湿度 95 % 以上の雰囲気中に供試体を静置した。NaCl および NaOH 水溶液浸漬養生は、作製したモルタル供試体を 4 週間湿空養生した後、20°C と 40°C の 1N-NaCl 水溶液中および 20°C の 1N-NaOH 水溶液中に浸漬したものである。浸漬に際しては、NaCl および NaOH 水溶液の容積が浸漬する供試体体積の 5 倍以上となるよう配慮した。これによって、実験期間中の NaCl および NaOH 水溶液の濃度の変化は無視できる程度となった。

2・2 強度試験

LiNO_2 の強度への影響を検討するために、 LiNO_2 を添加したモルタルおよび LiNO_2 を含浸した骨材を用いたモルタルの圧縮および引張強度試験を行った。

使用セメントは、膨張量測定試験に用いたのと同様の低アルカリポルトランドセメントである。骨材として、比重 2.51、吸水率 2.14%、有効吸水率 1.50% および粗粒率 2.94 の石川県手取川産川砂を使用した。モルタルの配合は、質量比でセメント 1、水 0.5、表乾砂 2.25 とした。

LiNO_2 を添加する場合（内添実験）では、 LiNO_2 の添加量を無添加とセメント重量の 0.83、1.67、および 2.50% 添加の 4 種類とし、練混ぜ水と混合して使用した。添加量 2.50% は、Table I に示す膨張試験（内添実験）の Li/Na モル比 1.2 の添加量と同じである。 LiNO_2 を骨材に含浸する場合（含浸実験）では、気乾状態の川砂に濃度 0、7.5、15 および 25% の LiNO_2 水溶液を加え、十分かく拌し、密閉状態で 1 時間静置の後、モルタルの作製に使用した。 LiNO_2 水溶液の使用量は、すべて川砂（気乾状態）の質量の 1.6% とした。

圧縮および引張強度の測定は、 $\phi 10 \times 20$ cm 円柱供試体を使用し、JIS A 1108 および JIS A 1113 に準拠した。養生期間は、1 週および 4 週とした。

3 結果および考察

3・1 LiNO_2 の添加による膨張抑制効果

Fig. 1 は、 LiNO_2 を添加したモルタルを湿空養生した場合の膨張量と材令の関係を示すものである。 LiNO_2 の添加量の増加とともにモルタルの膨張量が大きく減少することがわかる。Li/Na モル比が 0.3 から 0.6 に増加することにより、顕著な膨張抑制効果が生ずるが、その間の臨界値は明確ではない。 LiNO_2 の添加による膨張抑制効果をさらに詳細に検討した結果を Fig. 2 に示す。図より、 LiNO_2 の添加量がモル比で 0.4 以上であれば、膨張を十分抑制することがわかる。Li/Na モル比 0.4 は、 LiNO_2 をセメント重量の 0.83% 添加したことに相当する。

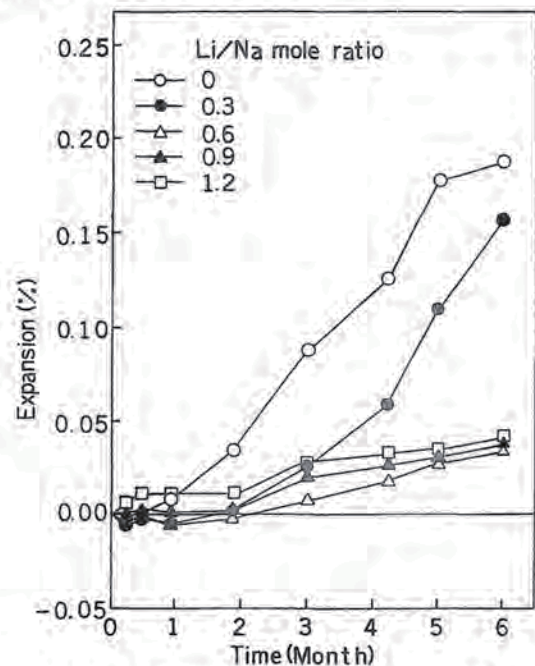


Fig. 1. Expansion of mortars adding LiNO_2 stored in a fog box at 40°C.

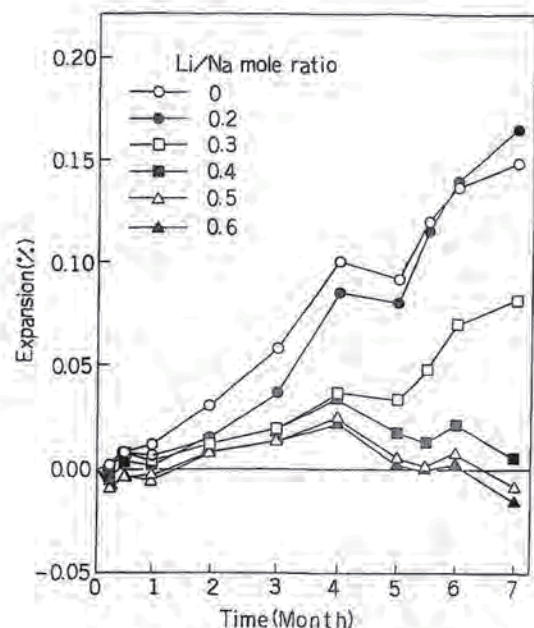


Fig. 2. Detailed expansion behaviors of mortars adding LiNO_2 stored in a fog box at 40°C.

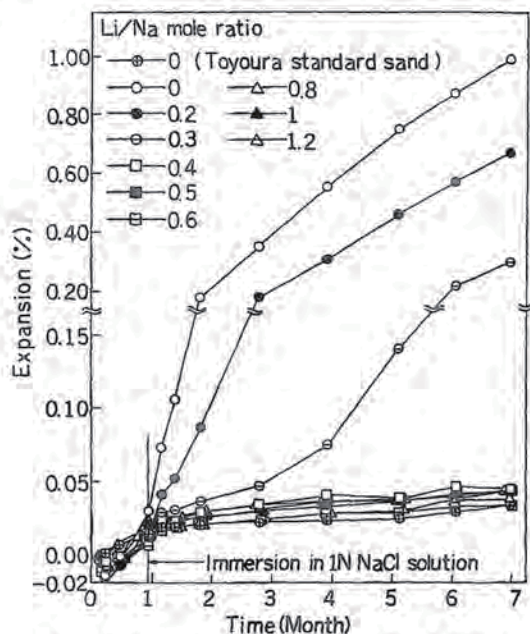


Fig. 3. Expansion of mortars adding LiNO_3 immersed in 1N NaCl solution at 40°C .

20°C の 1N-NaCl 水溶液に浸漬したモルタルは、いずれの場合においても膨張を生ずることはなく、 LiNO_3 添加の影響は明確ではない。同様の実験条件下で養生温度のみを 40°C とした場合の膨張量と材令の関係を示す Fig. 3 に示す。養生温度の上昇によって、 LiNO_3 無添加の場合では、材令 7 カ月でおよそ 1.0 % という極めて大きい膨張を生ずることがわかる。膨張量は Li/Na モル比の増加によって急激に減少し、Li/Na モル比 0.4 以上では膨張を生ずることはない。

Fig. 4 は、モルタル供試体を 1N-NaOH 水溶液に浸漬した場合の膨張量と材令の関係を示すものである。 LiNO_3 無添加の場合では、材令 7 カ月で 0.22 % 程度

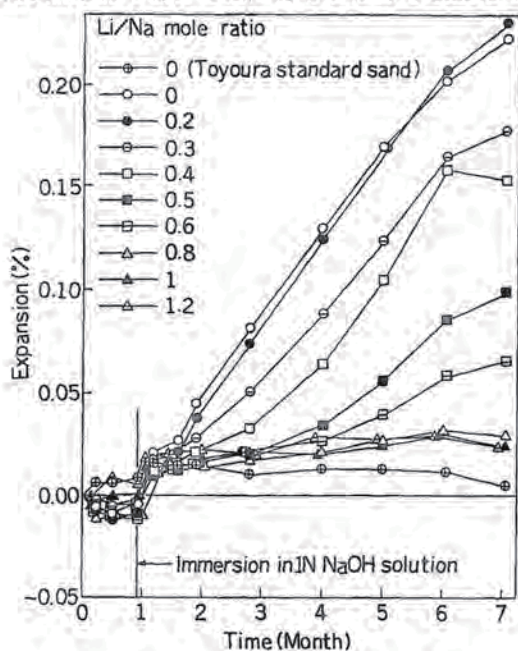


Fig. 4. Expansion of mortars adding LiNO_3 immersed in 1N NaOH solution at 20°C .

の膨張を生じている。Li/Na モル比の増加とともに、膨張量は次第に減少し、 LiNO_3 の添加量が Li/Na モル比で 0.8 程度であれば膨張を事実上抑制することができる。

以上に述べた結果は、湿空養生、NaCl 水溶液浸漬および NaOH 水溶液浸漬いずれの場合においても、 LiNO_3 の適量をモルタル中に添加することにより、アルカリ骨材反応によるモルタルの膨張の抑制が可能であることを示すものである。 LiNO_3 を用いないと材令 7 カ月で約 1 % という極めて大きい膨張を生ずる NaCl 浸漬シリーズにおいても、Li/Na モル比 0.4 程度の LiNO_3 の添加が膨張をほぼ完全に抑制することが興味深い。

3・2 LiNO_3 の骨材への含浸による膨張抑制効果

Fig. 5, 6 および 7 に炉乾状態の反応性骨材に所定の濃度の LiNO_3 水溶液を含浸した場合 (A シリーズ) のモルタルの膨張量と材令の関係を示す。Fig. 5 より、湿空養生を行った場合では、材令 7 カ月で LiNO_3 無含浸モルタルが 0.1 % 程度の膨張を生ずる程度で、膨張量は必ずしも大きくないことがわかる。濃度 25 % および 15 % の LiNO_3 水溶液を含浸した場合のモルタルは、材令 1 カ月以内に一時的に LiNO_3 無含浸の場合より大きい膨張を生ずる。この膨張挙動は、砂粒子表面の目視による観察結果より、濃度の高い LiNO_3 水溶液の含浸後の炉乾燥によって骨材表面にポーラスな皮膜ができ、この皮膜が水分を吸収することによって生ずる物理的な膨張によるものと考えられる。濃度 3 % 程度のむしろ低濃度の LiNO_3 水溶液の含浸が効果的に膨張を抑制する。1N-NaCl 水溶液に

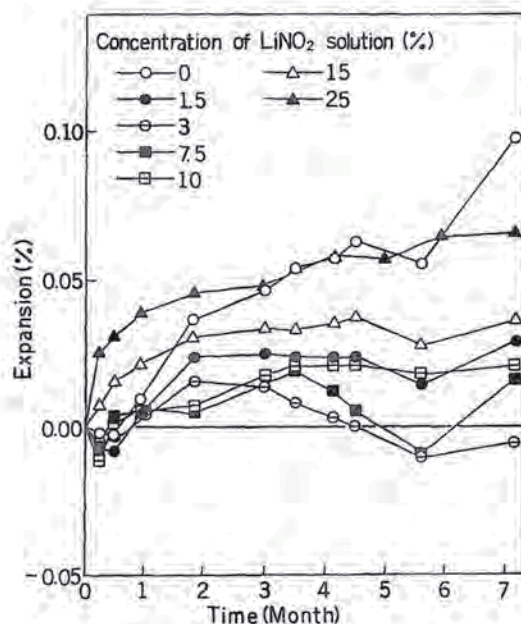


Fig. 5. Expansion of mortars using processed reactive sand particles stored in a fog box at 40°C (A series).