

## 論文

[1017] 亜硝酸リチウムの含浸によるコンクリートのアルカリ骨材  
反応膨張抑制効果

正会員 ○北川明雄（日産化学工業 中央研究所）

正会員 友沢史紀（東京大学 建築学科）

正会員 阿部道彦（建設省 建築研究所）

## 1. はじめに

従来、アルカリ骨材反応により劣化したコンクリートの補修方法としては、コンクリートへの水の供給を遮断する防水仕上材料による対応を検討した事例が一般的である。本報告は、アルカリ骨材反応に化学的に関与して膨張を抑制する亜硝酸リチウムをコンクリートに含浸させることにより、その膨張を抑制する方法について検討したものである。

## 2. 実験計画

亜硝酸リチウムの膨張抑制効果を調べるため、反応性骨材を使用したコンクリートバーを作製し、主として亜硝酸リチウム含浸時の諸条件を変化させた促進膨張試験を計画した。実験の要因と水準は表1に示した。この種の材料の効果を検討する場合、浸透深さや浸透速度及びこれらを支配する主要な要因でありアルカリ骨材反応による膨張率にも大きく関与するコンクリートの乾燥条件等の検討が重要であるが、本実験では、別途実施した内添実験<sup>4)</sup>と同様の効果が亜硝酸リチウムを含浸させた場合にも認められるかどうかをまず検討することとした。含浸の場合にはリチウムイオンがコンクリート内部へ均一に拡散するのにやや時間を要するため、内添実験で効果が顕著であったLi/Naモル比が1程度では内添の場合と同じ膨張抑制効果を期待することはできないと推測されたが、含浸量の設定にあたっては、このモル比を参考にした。設定した亜硝酸リチウム水溶液の含浸量を確保するため、含浸前にコンクリート供試体を重量減少率（コンクリート供試体の脱型時の重量から乾燥後の重量を減じたものを脱型時の重量で除したもの）で1%および4%まで乾燥させた。含浸後の促進劣化方法としては、40℃湿空中を基本とし、水に接することによるリチウムイオンの溶出も考慮し、水中浸漬による促進劣化試験も検討した。

表1 実験の要因と水準

要 因		水 準
コンクリートの調合	単位セメント量	350 kg/m <sup>3</sup>
	単位アルカリ量	6.75 kg/m <sup>3</sup>
骨材	非反応性	砂岩系碎石
	反応性	安山岩系碎石
コンクリートの前養生条件		無，2週20℃水中
亜硝酸リチウム含浸時のコンクリートの膨張率		0%，0.1%
供試体への亜硝酸リチウム25%水溶液含浸量		80, 200, 480 (g/本)
促進膨張試験条件		40℃湿空中, 40℃水中

### 3. 実験方法

#### 3. 1 使用材料

セメント：普通ポルトランドセメント（低アルカリ形  $R_2O : 0.48\%$ ）

細骨材：瀬戸産珪砂で表2に物理試験結果を示した。化学法では無害の領域に入っている。

粗骨材：反応性骨材として安山岩碎石、比較用の非反応性骨材として硬質砂岩碎石を使用した。

粗骨材の物理試験結果を表2に示した。

アルカリ：アルカリ量の調整にはNaOHを使用した。

亜硝酸リチウム：コンクリートに含浸させる

亜硝酸リチウムは25%の水溶液を使用した。

#### 3. 2 コンクリートの調合と試験結果

コンクリートの調合と試験結果は表3に示した。コンクリートの圧縮強度は非反応性、反応性骨材とともに小さくなっているが、これはNaOHを添加したことによるものと推定される。

表2 骨材の物理試験結果

骨材の種類		比重		吸水率 (%)	粗粒率 F. M
		表乾	絶乾		
粗骨材	反応性	2.65	2.60	1.65	6.74
	非反応性	2.62	2.60	0.90	6.40
細骨材		2.61	2.59	0.85	2.66

表3 コンクリートの調合と試験結果

粗骨材の種類	粗骨材最大寸法 mm	水セメント比 %	細骨材率 %	単位水量 kg/m <sup>3</sup>	単位セメント量 kg/m <sup>3</sup>	スランプ cm	空気量 %	圧縮強度 kgf/cm <sup>2</sup>
非反応性	20	55.7	43.6	195	350	4.5	3.0	224
反応性	20	55.7	43.6	195	350	7.5	2.0	221

#### 3. 3 供試体の作製

促進膨張試験用供試体の作製は、JIS A 1132に準じて行った。供試体寸法は10×10×40cm、同一試験条件に対して各3本作製した。脱型は、材令1日で行い、脱型後直ちに基準時の測定を行い、測定終了後下記の条件で試験を開始した。

#### 3. 4 供試体の試験条件

##### ① 促進劣化方法

供試体の保存条件は、40°C, 100% R. H. とした。

##### ② 乾燥方法

促進劣化後、亜硝酸リチウム水溶液含浸前に20°C, 60% R. H. で重量減少率が1%になるまで乾燥し、さらに重量減少率4%のものについては50°Cで乾燥した。この間に、約0.05%の乾燥収縮が見られた。いずれも、所定の重量減少率になった後、ポリスチレンフィルムで封かんし、水分の出入りを防いだ。

##### ③ 含浸方法

亜硝酸リチウムの含浸方法は所定の重量減少率になった供試体を亜硝酸リチウム25%水溶液中に浸漬して行った。含浸量は供試体を液に浸漬させる前と後の供試体の重量差から求めた。各供試体の材令660日までの試験条件を表4に示した。

### 3. 5 長さ変化の測定方法

供試体の両端面に埋めた標点間の距離をダイヤルゲージ付きコンパレータを用いて測定した。

### 3. 6 リチウムイオン量の測定方法

促進膨張試験終了後のコンクリート供試体を深さ方向に1cm毎にスライスし、粉碎した試料から温水によりリチウムイオンを抽出し、原子吸光光度法によりリチウムイオンの定量を行った。

表4 各供試体の試験条件

供試 体 No.	粗骨材 の種類	前養生 条件	前養生後 促進膨張 試験条件	含浸時のコンクリート		亜硝酸リチウム 含浸量 g/本 (含浸量/表面積) [kg/m <sup>2</sup> ]	含浸後の促進 膨張試験条件
				促進膨 張率%	乾燥条件 重量減少率%		
1	非反応	2W水中	40°C 100%R.H.	—	—	0	40°C 100%R.H.
2	反応	なし	"	—	—	0	"
3	"	"	"	0.1	4	0	"
4	"	"	"	"	4	480 [2.67]	"
5	"	2W水中	"	—	—	0	"
6	"	"	"	0.0	4	0	"
7	"	"	"	"	4	480 [2.67]	"
8	"	"	40°C 100%R.H.	0.1	1	0	"
9	"	"	"	"	1	80 [0.44]	"
10	"	"	"	"	4	0	"
11	"	"	"	"	4	0	40°C 封かん
12	"	"	"	"	4	200 [1.11]	40°C 100%R.H.
13	"	"	"	"	4	480 [2.67]	"
14	"	"	"	"	4	480 [2.67]	40°C 水中

### 4. 1 亜硝酸リチウム25%水溶液の含浸結果

各コンクリート供試体への亜硝酸リチウムの含浸状況を表5に示した。含浸前のコンクリートの重量減少率4%と1%では亜硝酸リチウム水溶液の含浸量に大きな差がみられ、重量減少率4%の供試体(No.12)の含浸量は1%の供試体(No.9)の約2.5倍であった。含浸前後の膨張率の変化を見ると、30分含浸したものでは膨張率の変化はないが、24時間含浸したものではいずれも含浸前のコンクリートに比べて約0.05%程度の膨張率の増加が認められた。これは吸水による膨張と考えられる。

表5 亜硝酸リチウムの含浸状況

供試 体 No.	重量変化率 (%)			含浸条件 (g/本)			膨張率 (%)		
	含浸前	含浸後	差	含浸量	時間	Li/Na モル比	含浸前	含浸後	差
4	-3.98	1.25	5.23	494	24	2.68	0.078	0.125	0.047
7	-3.99	1.21	5.20	491	24	2.66	-0.042	0.009	0.051
9	-1.18	-0.32	0.86	81	0.5	0.44	0.116	0.116	0.000
12	-4.01	-1.74	2.27	213	0.5	1.15	0.081	0.081	0.000
13	-4.00	1.29	5.29	503	24	2.73	0.084	0.134	0.050
14	-4.08	1.33	5.41	512	24	2.78	0.087	0.143	0.056

## 4. 2 促進膨張試験結果

### 4. 2. 1 まだ膨張していないコンクリートに対する膨張抑制効果

まだ膨張していないコンクリートに対する亜硝酸リチウム含浸による膨張抑制効果を図1に示した。亜硝酸リチウムを含浸させた供試体は0.15%程度膨張しているが、含浸させない供試体の膨張率に比較するとかなり抑制されていた。なお、非反応性骨材を使用した供試体の膨張率も0.1%に近い値を示し、今回使用した非反応性骨材はアルカリを過剰に添加すると膨張する傾向が見られた。

### 4. 2. 2 ある程度膨張したコンクリートに対する膨張抑制効果

0.1%まで膨張させたコンクリートに対する亜硝酸リチウム含浸による膨張抑制効果を図2に示した。亜硝酸リチウムを含浸した供試体は0.15%程度膨張率が増加しているものの、含浸させない供試体の膨張率の増加0.4%に比較するとかなりの抑制効果が認められた。

### 4. 2. 3 膨張抑制効果に及ぼす含浸量の影響

0.1%まで膨張させた後、重量減少率1%まで乾燥させてから亜硝酸リチウム80gを含浸させた供試体の膨張抑制効果を図3に、重量減少率4%まで乾燥させてから亜硝酸リチウムを213g、503g含浸させた供試体の体の膨張抑制効果を図4に示し更に促進膨張試験終了後の供試体中のリチウマイオンの濃度分布を測定し図5に示した。亜硝酸リチウムが80g、213g程度の含浸では膨張抑制効果はほとんど認められなかった。これは亜硝酸リチウムの絶対量が少く、同時に含浸された水分による膨張促進が卓越したためと考えられる。Na量は当初のままと仮定して、供試体中の

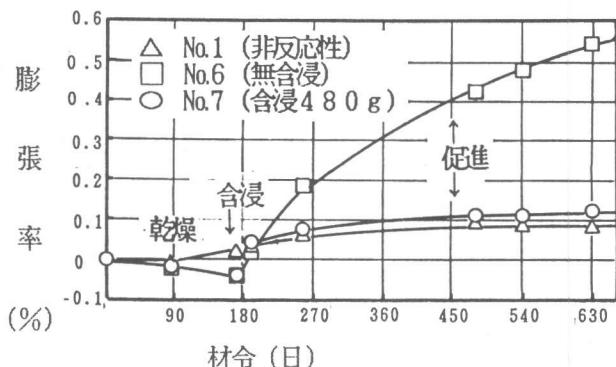


図1 まだ膨張していないコンクリートに対する膨張抑制効果

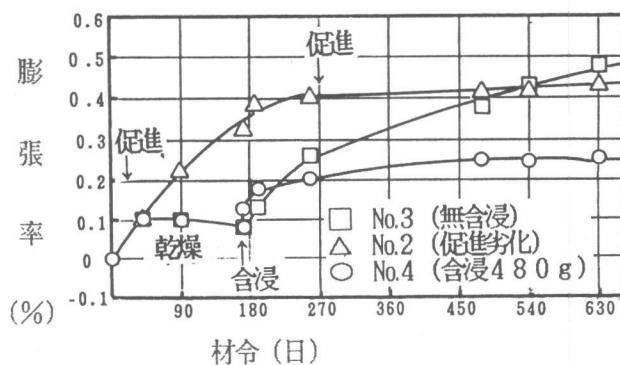


図2 ある程度膨張したコンクリートに対する膨張抑制効果

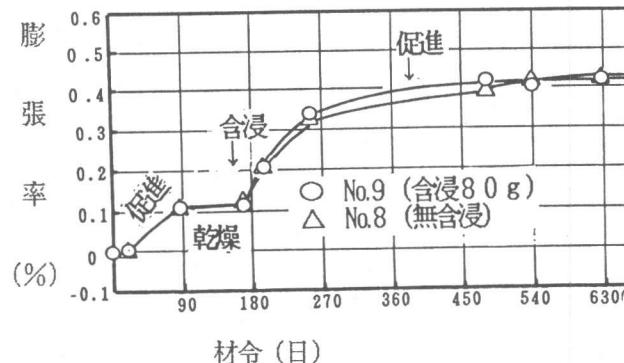


図3 膨張抑制効果に及ぼす含浸量の影響(その1)  
(含浸時のコンクリートの乾燥条件: 重量減少率1%)

$\text{Li}/\text{Na}$  モル比を算出すると図5に示した様に0.5以下となり、内添効果に関する実験で有効であった1.0を下回っていた。一方亜硝酸リチウム503gを含浸させた供試体は含浸せないものの半分の膨張率となり明確な抑制効果を示した。この供試体の $\text{Li}/\text{Na}$  モル比は1.0以上であった。

#### 4. 2. 4 含浸後の促進劣化条件の影響

亜硝酸リチウム含浸後、湿空气中に保存した場合と水中に保存した場合の膨張率の経時変化を図6に示した。本実験では水中で促進劣化した場合のほうが、湿空气中で促進劣化した場合より膨張率は大きくなり、亜硝酸リチウム含浸後の膨張率の増加は湿空气中が0.2%に対し、水中では0.3%となった。水中で促進劣化した場合には、膨張を促進する要因としてコンクリートからのリチウムイオンの溶出、コンクリートへの水分の供給があり、一方、膨張を緩和する要因としてのアルカリイオン( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ )の溶出、アルカリ珪酸塩ゲルの溶出等があるが、本実験では膨張を促進する要因の影響がまさっていたと考えられる。水中保存供試体中のリチウムイオンは供試体表面付近で減少していたが、内部からの溶出は小さかった。

#### 5. 結論

アルカリ骨材反応により、ある程度膨張した、あるいは膨張する可能性のあるコンクリートに亜硝酸リチウムを含浸させ、その膨張抑制効果に及ぼす各種要因の影響を検討した結果をまとめ

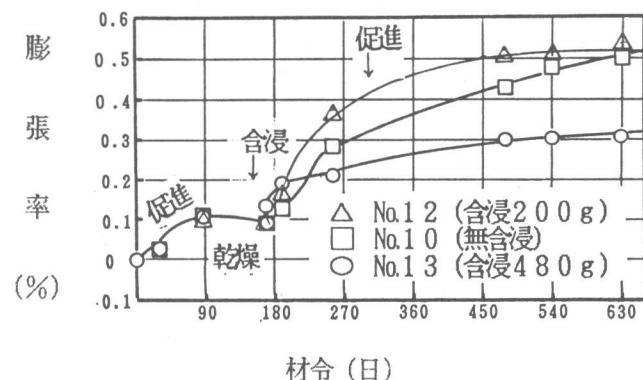


図4 膨張抑制効果に及ぼす含浸量の影響（その2）  
(含浸時のコンクリートの乾燥条件：重量減少率4%)

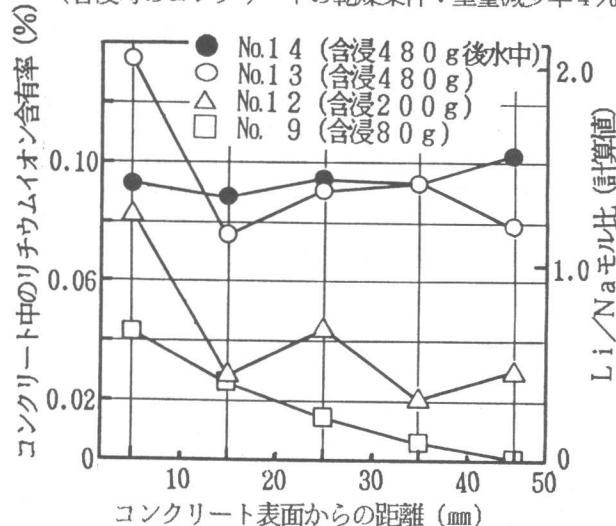


図5 リチウムイオンの含浸量測定結果

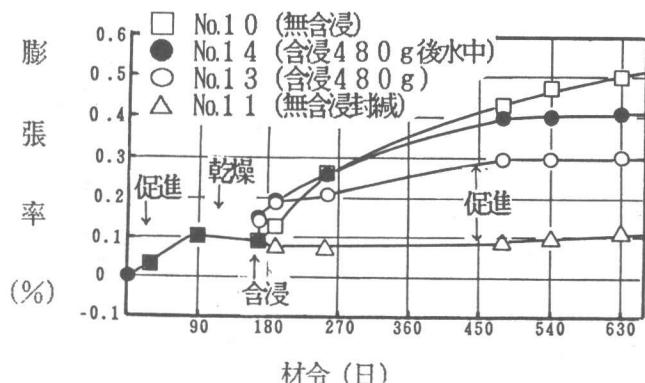


図6 膨張抑制効果に及ぼす促進試験条件の影響

て図7に示した。これより、以下のように言うことができる。

- (1) 膨張抑制効果には、亜硝酸リチウムの含浸量が支配的であり、含浸量がLi/Naモル比で0.8程度までは効果が見られなかつたが、1.5程度では含浸時のコンクリートの膨張率が0%及び0.1%のいずれの場合も膨張率の増加が約半分となり含浸による膨張抑制効果が認められた。
- (2) 亜硝酸リチウム含浸後、供試体を水中浸漬で促進膨張させた場合には、湿空中での場合に比較して膨張率の増加が大きかつた。
- (3) 亜硝酸リチウム水溶液の含浸量は含浸時間と共に増大するが、含浸時のコンクリートの乾燥程度の影響が極めて大きかつた。

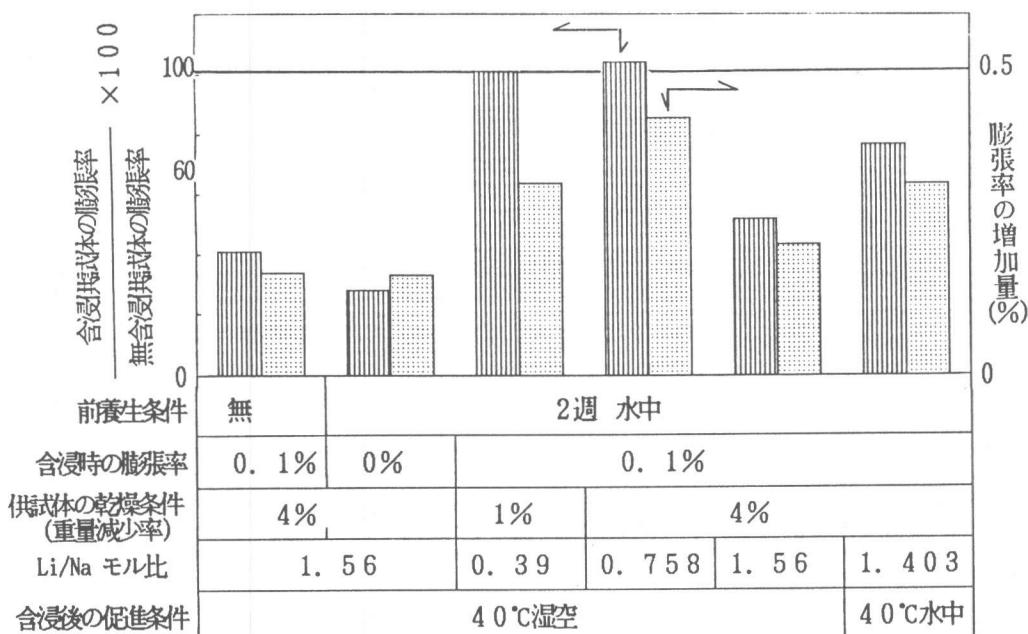


図7 亜硝酸リチウム含浸による補修効果

なお、実験の実施にあたり、田中齊（現飛島建設技術研究所）、東ヶ崎清彦（現ベターリビング）、田村公一（現佐藤工業技術研究所）諸氏の協力を得ました。記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) W. J. McCLOY, A. G. Caldwell :  
New Approach to inhibiting Alkali—Aggregate Expansion;  
ACI Journal, VOL. 22, No. 9, May 1951, pp. 693~706
- 2) 小柳勝蔵：アルカリ骨材反応によるコンクリートの異常膨張防止の新方法  
セメント・コンクリート, No. 56, 1951. 10, pp. 16~17
- 3) 高倉 他2名: Li化合物によるアルカリ骨材反応の膨張抑制効果;  
日本建築学会大会学術講演梗概集, 1987. 10, pp. 21~22
- 4) 高倉 他3名: Li化合物によるアルカリ骨材反応の膨張抑制に関する一実験;  
コンクリート工学年次論文報告集, 第10巻第2号, 1988, pp. 761~766