

# 論文 透過拡散セルによるリチウム化合物の相互拡散性の検討

浅野 壮洋\*<sup>1</sup>・Osvaldo Andrade\*<sup>2</sup>・Irfan Prasetya\*<sup>3</sup>・鳥居 和之\*<sup>4</sup>

**要旨:** コンクリート構造物のアルカリシリカ反応や鋼材腐食を抑制する目的で、リチウム化合物(LiNO<sub>2</sub>, LiNO<sub>3</sub>)が使用されている。この際に、リチウム化合物を構成する陽イオン(Li<sup>+</sup>)と陰イオン(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の相互拡散性を同時に測定する目的では透過拡散セル法が適している。このため、本試験法により各種リチウム化合物溶液(1N)におけるセメント硬化体中の相互拡散性を比較検討した。その結果、リチウム化合物間の拡散性状には大きな相違がなく、リチウムイオンの拡散係数が10<sup>-10</sup>~10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec であるのに対して、亜硝酸イオン及び硝酸イオンの拡散係数もほぼ同一の10<sup>-10</sup>~10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec となった。この結果より、ASR や鋼材腐食の抑制対策としての、経済的かつ合理的なリチウム化合物の選定方法について提案した。

**キーワード:** 透過拡散セル法, リチウム化合物, 相互拡散係数, ASR 抑制対策, 鋼材腐食防止剤

## 1. はじめに

アルカリシリカ反応(以下 ASR)は、コンクリートの間隙溶液中のアルカリ成分(水酸基イオン)と骨材の反応性のシリカ鉱物やガラス相が反応して、吸水膨張性を有する ASR gel を生成する現象である。一方、ASR を抑制する対策の一つとしてリチウム化合物を用いたものがあり、通常、亜硝酸リチウム(LiNO<sub>2</sub>)または硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)が使用されているが、わが国での実績は亜硝酸リチウムがほとんどである<sup>1)</sup>。

コンクリート練り混ぜ時にリチウム化合物を混入する方法は所定の ASR 抑制効果が期待できるが、コンクリートの ASR の発生後に外部からリチウムを浸透させる場合は一定量以上のリチウムを拡散させることに対して、多くの不確実性や困難性がともなうことが報告されている<sup>2)</sup>。このリチウムによる ASR の抑制メカニズムについては、(1) 反応性シリカ粒子の周囲にリチウムシリケートの皮膜を形成し、シリカの溶解を防止することや、(2) ASR gel 中のナトリウムやカリウムがリチウムに置換され、ASR gel の吸水膨張が低下すること、が報告されている<sup>3)</sup>。後者の効果に関しては、ASR が抑制されるのに必要な [Li<sup>+</sup>] / [Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>] モル比=0.7 から 0.8 が提唱されているが、いずれにしてもかなり多量のリチウムがコンクリート中に均一に拡散透過しないと ASR 抑制の効果が発揮されない<sup>4)</sup>。このような理由から、諸外国では亜硝酸リチウムよりも経済性に優れた硝酸リチウムが多く使用されているようである。同様に、鋼材腐食防止剤(Corrosion Inhibitor)にも亜硝酸リチウムよりも亜硝酸カルシウムが使用されることが多いようである<sup>5)</sup>。

一方、リチウムは EPMA や SEM-EDS の検出限界以下

の軽元素であるために、それらの機器分析により定量することができない。このため、リチウム化合物のコンクリートへの拡散透過性は不明な点が残されている。それに対して、今回実施する透過拡散セル法はリチウム化合物を構成する陽イオン(Li<sup>+</sup>)と陰イオン(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)を同時に測定できるので、両者のイオンの相互拡散性を比較検討することが可能になる。

そこで本研究では透過拡散セル法により、セメント硬化体におけるリチウム化合物及び亜硝酸化合物中のリチウムイオンと亜硝酸イオンの相互拡散性を比較検討した。さらに、拡散透過試験終了後のセメント硬化体の X 線回折分析(XRD)及び示差走査熱量分析(DSC)より、セメント水和物による各種イオンの固定化性状と水酸化カルシウム量の変化についても検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 セメント硬化体と拡散溶液の種類

普通ポルトランドセメントの物理的・化学的性質を Table 1 に示す。セメント硬化体は、水セメント比(W/C)を 0.3, 0.4 及び 0.5 とした。セメント硬化体は、直径 30mm、厚さ 5mm(溶液との接触面積 707mm<sup>2</sup>)の円盤(Photo. 1 参照)であり、温度 20℃の石灰飽和溶液に所定期間(7 日、28 日及び 91 日)浸漬した後に、拡散試験に供した。セメント硬化体の厚さはマイクロメーターで測定し、5mm±0.2mm の範囲であった。本試験に使用した各種化合物は、亜硝酸リチウム(LiNO<sub>2</sub>)、硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、水酸化リチウム(LiOH)及び亜硝酸カルシウム(Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)の 5 種類である。拡散透過性試験の試験要因(セメント硬化体の水セメント比と拡散溶

\*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境デザイン学専攻 博士前期課程 (学生会員)

\*2 金沢大学大学院 自然科学研究科研究協力員 (正会員)

\*3 金沢大学大学院 自然科学研究科環境科学専攻 博士後期課程

\*4 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系 教授 (正会員)

Table 1 Chemical compositions of OPC used in this study

| Mat. | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>Specific<br>Surface<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical Composition (wt. %) |                  |                                |      |                                |     |                  |                 |                   |                  |
|------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-----|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
|      |                                 |                                                       | Ig.<br>Loss                  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
| OPC  | 3.17                            | 3,410                                                 | 2.1                          | 20.4             | 5.6                            | 67.5 | 3.3                            | -   | -                | 1.9             | 0.9               | 0.4              |

Table 2 Setup of diffusion cells with selected solutions

| Cement Type | W/C<br>Ratio | 1N<br>LiNO <sub>3</sub><br>Sol. | 1N<br>LiNO <sub>2</sub><br>Sol. | 0.5N<br>Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>Sol. | 0.5N<br>Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>Sol. | 1 N<br>LiOH<br>Sol. |
|-------------|--------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------|
| OPC         | 0.3          | *                               | *                               | -                                                 | -                                               | -                   |
|             | 0.4          | *                               | *                               | *                                                 | *                                               | *                   |
|             | 0.5          | *                               | *                               | -                                                 | -                                               | -                   |

\*Diffusion test was conducted.

液の種類)を Table 2 に示す。

## 2.2 透過拡散セル法の試験概要

本試験にはアクリル製の透過拡散試験セル(Photo. 2 参照)を使用した。トレーサーセル(蒸留水)及びサンプリングセル(リチウム化合物及び亜硝酸化合物溶液)の溶液量は 100 cm<sup>3</sup>である。イオン濃度は 1N を基準とし、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)及び亜硝酸カルシウム(Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)溶液では Li イオン及び NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの等量が等しくなるようにした。拡散透過性試験は温度 20℃の屋内で実施し、サンプリングセルから 2 日間ごとに 2 ml ずつ採取し、イオンクロマトグラフィ(PIA-1000)を使用して溶液の陽イオン及び陰イオンの濃度を同時に測定した。本測定より得られた拡散プロファイルの初期における直線部分の 5, 6 点の最小二乗近似における直線の傾きから拡散係数  $D_e$ (cm<sup>2</sup>/sec)を算出する。一方拡散開始日数 DST(days)は、その近似直線が横軸と交差した点(日数)である。また、拡散透過試験終了後に、セメント硬化体を温度 20℃で真空乾燥し、セメント硬化体の X 線回折分析(XRD)及び示差走査熱量分析(DSC)を実施し、セメント水和物による

各種イオンの固定化性状と水酸化カルシウムの変化について調べた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 リチウムイオンと亜硝酸イオンの拡散プロファイル

本透過拡散セル試験から得られたセメント硬化体の陽イオン及び陰イオンの拡散が開始した浸漬材齢(days)と拡散係数(cm<sup>2</sup>/sec)のすべての測定結果の一覧を Table 3 に示す。

セメント硬化体 (水セメント比 : 0.4) への亜硝酸リチウム溶液の拡散プロファイルの一例を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。亜硝酸リチウム溶液におけるリチウムイオンと亜硝酸イオンの拡散係数は、水セメント比や材齢により相違するが、両者はほぼ同一である 10<sup>-10</sup>~10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec のオーダーの測定値となった。しかし、セメント硬化体における陽イオン及び陰イオンの拡散性状は、細孔径とイオン半径との関係だけでなくセメント硬化体の細孔壁の電気化学的性質(CSH などのセメント水和物のゼータ

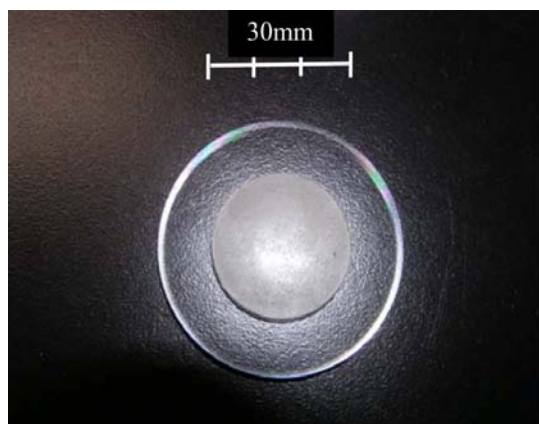


Photo. 1 Hardened cement paste cast in a PVC ring

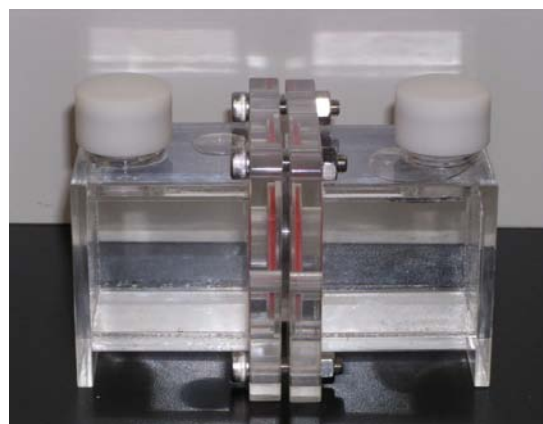


Photo. 2 Diffusion cell unit used in this study

Table 3 Data summary of all diffusion tests

| Chemical Solutions                | Ions                         | Specimens (W/C) | DST (days) |         |         | D <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> /sec) |                        |                        |
|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|------------|---------|---------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|
|                                   |                              |                 | 7 days     | 28 days | 91 days | 7 days                                | 28 days                | 91 days                |
| LiNO <sub>2</sub>                 | Li <sup>+</sup>              | OPC-0.3         | 5          | 11      | 13      | 2.40x10 <sup>-9</sup>                 | 2.54x10 <sup>-9</sup>  | 9.45x10 <sup>-10</sup> |
|                                   |                              | OPC-0.4         | 5          | 11      | 19      | 4.43x10 <sup>-9</sup>                 | 2.83x10 <sup>-9</sup>  | 8.74x10 <sup>-10</sup> |
|                                   |                              | OPC-0.5         | 5          | 9       | 21      | 4.21x10 <sup>-9</sup>                 | 3.81x10 <sup>-9</sup>  | 2.44x10 <sup>-9</sup>  |
|                                   | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | OPC-0.3         | 13         | 21      | 29      | 8.19x10 <sup>-9</sup>                 | 3.05x10 <sup>-9</sup>  | 3.89x10 <sup>-9</sup>  |
|                                   |                              | OPC-0.4         | 7          | 11      | 15      | 1.95x10 <sup>-8</sup>                 | 1.52 x10 <sup>-8</sup> | 1.67x10 <sup>-8</sup>  |
|                                   |                              | OPC-0.5         | 5          | 7       | 9       | 3.31 x10 <sup>-8</sup>                | 2.85x10 <sup>-8</sup>  | 2.78x10 <sup>-8</sup>  |
| LiNO <sub>3</sub>                 | Li <sup>+</sup>              | OPC-0.3         | 7          | 9       | 17      | 2.19x10 <sup>-9</sup>                 | 4.84x10 <sup>-9</sup>  | 4.39x10 <sup>-10</sup> |
|                                   |                              | OPC-0.4         | 9          | 9       | 19      | 3.17x10 <sup>-9</sup>                 | 6.35x10 <sup>-9</sup>  | 9.93x10 <sup>-10</sup> |
|                                   |                              | OPC-0.5         | 9          | 9       | 23      | 3.76x10 <sup>-9</sup>                 | 8.02x10 <sup>-9</sup>  | 1.46x10 <sup>-9</sup>  |
|                                   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | OPC-0.3         | 15         | 23      | 43      | 3.77x10 <sup>-9</sup>                 | 3.14x10 <sup>-9</sup>  | 9.58x10 <sup>-10</sup> |
|                                   |                              | OPC-0.4         | 9          | 13      | 17      | 1.03x10 <sup>-8</sup>                 | 1.54x10 <sup>-8</sup>  | 1.04x10 <sup>-8</sup>  |
|                                   |                              | OPC-0.5         | 5          | 7       | 9       | 2.61x10 <sup>-8</sup>                 | 2.10x10 <sup>-8</sup>  | 1.58x10 <sup>-8</sup>  |
| LiOH                              | Li <sup>+</sup>              | OPC-0.4         | 5          | 7       | 9       | 3.27x10 <sup>-9</sup>                 | 6.19x10 <sup>-9</sup>  | 4.27x10 <sup>-9</sup>  |
| Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | Li <sup>+</sup>              | OPC-0.4         | *          | *       | *       | *                                     | *                      | *                      |
| Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | OPC-0.4         | 7          | 11      | 13      | 1.77x10 <sup>-8</sup>                 | 1.15x10 <sup>-8</sup>  | 1.40x10 <sup>-8</sup>  |

\* Li<sup>+</sup> ion from Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sol. did not diffuse at all during the experiments for more than 1 month.

(OPC : ordinary Portland cement, DST : diffusion starting time(days), D<sub>e</sub> : diffusion coefficient(cm<sup>2</sup>/sec))

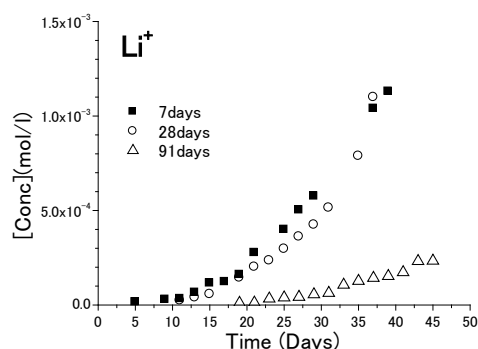


Fig. 1 Diffusion profile of Li<sup>+</sup> ion from LiNO<sub>2</sub> sol. (W/C=0.4)

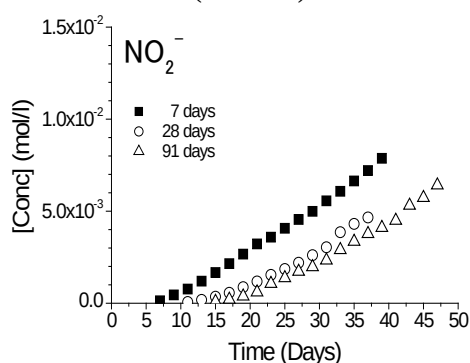


Fig. 2 Diffusion profile of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion from LiNO<sub>2</sub> sol. (W/C=0.4)

電位)にも大きく影響されることが知られている<sup>6)</sup>。Fig.

1とFig. 2の比較から明らかなように、セメント

は、材齢に関係なく、リチウムイオンと亜硝酸イオンの拡散が1対1ではなく、亜硝酸イオンがリチウムイオンよりもより速くセメント硬化体中を拡散しているのが認められた。また、Table 3に示すように、セメント硬化体の水セメント比が小さくなるほど、また浸漬材齢が長くなるほど、両者の拡散が開始されるまでの材齢(DST)の相違がより顕著となる。このことから、セメント硬化体では、陽イオンであるリチウムイオンよりも陰イオンである亜硝酸イオンの方が拡散しやすいことが明らかになった。

### 3.2 亜硝酸リチウム及び硝酸リチウムのリチウムイオンの拡散性状の比較

セメント硬化体 (水セメント比 : 0.3, 0.4 及び 0.5) への亜硝酸リチウム及び硝酸リチウム溶液の拡散性状をFig. 3, Fig. 4, Fig. 5 及び Fig. 6 に示す。

通常、セメント硬化体は、水セメント比が小さく、また養生期間が長くなるにつれて、イオンの拡散透過性を決定する細孔径分布がより細かい径の方向に移行するとともに、細孔構造が不連続になるので、イオンの拡散係数が小さくなり、拡散開始の日数(DST)も長くなることが知られている<sup>7), 8)</sup>。亜硝酸リチウムと硝酸リチウムを比較すると、拡散が始まる材齢(DST)は亜硝酸リチウムの

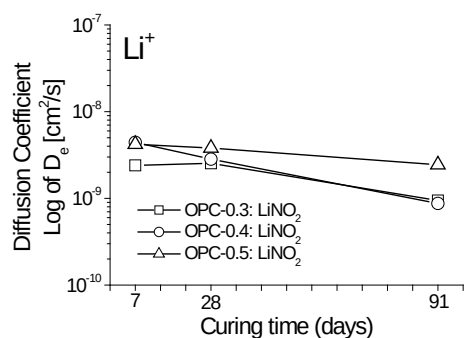


Fig. 3 Time changes of  $\text{Li}^+$  diffusion coefficients from  $\text{LiNO}_2$  solution

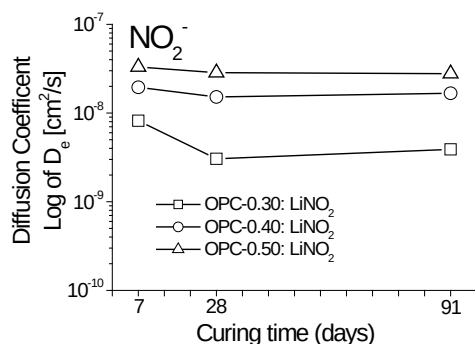


Fig. 4 Time changes of  $\text{NO}_2^-$  diffusion coefficients from  $\text{LiNO}_2$  solution

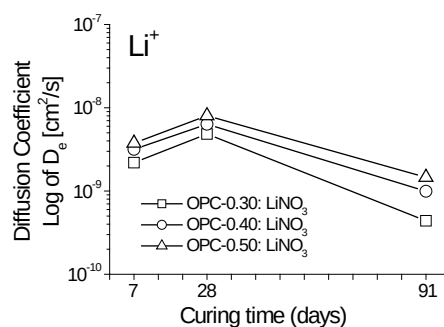


Fig. 5 Time changes of  $\text{Li}^+$  diffusion coefficients from  $\text{LiNO}_3$  solution

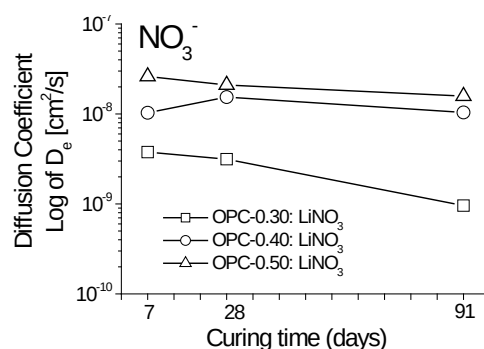


Fig. 6 Time changes of  $\text{NO}_3^-$  diffusion coefficients from  $\text{LiNO}_3$  solution

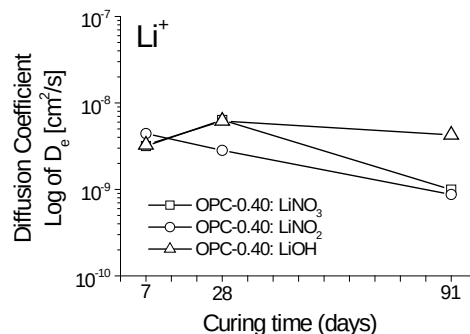


Fig. 7 Time changes of  $\text{Li}^+$  diffusion coefficients from various lithium compound solutions

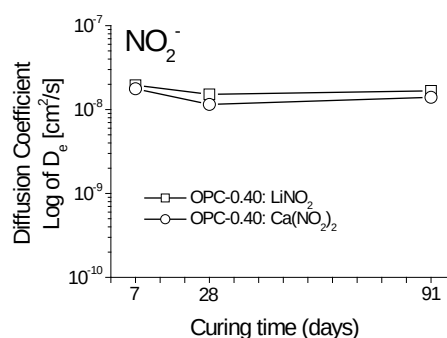


Fig. 8 Time changes of  $\text{NO}_2^-$  diffusion coefficients from  $\text{LiNO}_2$  and  $\text{Ca(NO}_2)_2$  solutions

方が少し早くなるが、両者に大きな相違は認められない。また、リチウムイオンの拡散係数は浸漬材齢 28 日までは大きな変化がないが、浸漬材齢 91 日になると大きく低下している。さらに、硝酸リチウムは亜硝酸リチウムと異なり、28 日材齢でのリチウムイオンの拡散係数が 7 日材齢よりも若干増加している。前述したように、ASR の抑制対策としてわが国で多く使用されてきたものは亜硝酸リチウムである。しかし、その価格は硝酸リチウムよりも高く、吸湿性が高いなどの取り扱いの問題点も指摘されている。本測定結果より、亜硝酸リチウムと硝酸リチウムにおけるリチウムイオンの拡散係数は水セメント比や材齢に関係なくほぼ同程度と判断できる。さらに、硝酸リチウムはその添加量と無関係に ASR を促進することや、有害物質が溶出するなどの副作用がないことも知られている<sup>3)4)</sup>。したがって、ASR を抑制する目的での使用では硝酸リチウムの方が望ましいと言える。

### 3.3 各種リチウム化合物のリチウムイオンの拡散性状の比較

セメント硬化体 (水セメント比 : 0.4) への各種リチウム化合物溶液のリチウムイオンの拡散性状の比較 Fig. 7 に示す。炭酸リチウムも練りませ時に使用した際には

ASR 抑制効果を発揮することが確認されているが<sup>3)</sup>、本試験では所定期間内に炭酸リチウムの拡散性状が確認できなかった。これは、炭酸リチウムは温度 20℃の条件下での溶解度が極めて低いために、リチウムイオン( $\text{Li}^+$ )と炭酸イオン( $\text{HCO}_3^-$ )との解離が生じなかったことによるものである。亜硝酸リチウム、硝酸リチウム及び水酸化リチウムの各溶液におけるリチウムイオンの拡散性状を比較すると、リチウムイオンの拡散開始の材齢(DST)は水酸化リチウム<硝酸リチウム<亜硝酸リチウムの順番で長くなる。また、リチウムイオンの拡散係数は、材齢 28 日までは、水酸化リチウムと硝酸リチウムが同一であるのに対して、亜硝酸リチウムは両者より若干低下する傾向がある。また、水酸化リチウムはその添加量が十分でないと、ASR を促進する場合があることが知られている。これは、水酸化リチウムの陰イオンである水酸化イオン濃度が上昇することによるものである<sup>9)</sup>。

### 3.4 亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムの亜硝酸イオンの拡散性状の比較

セメント硬化体 (水セメント比 : 0.4) への亜硝酸リチウム及び亜硝酸カルシウムの亜硝酸イオンの拡散性状の比較を Fig. 8 に示す。亜硝酸リチウム(1N)と亜硝酸カルシウム(0.5N)の比較より明かなように、亜硝酸イオンの拡散が開始する材齢(DST)及び拡散係数ともにほぼ同じであり、亜硝酸イオンのプロファイルにもまったく相違がまったく認められない。亜硝酸イオンは、酸化剤として機能し、腐食した鋼材の不動態皮膜を再生するので、塩害補修において腐食鋼材に直接に塗布する、または断面修復材に混入する、などの方法で使用されている<sup>10)</sup>。また、鋼材腐食の防止目的で使用する際には、 $[\text{NO}_2^-]$  /  $[\text{Cl}^-]$  モル比が 0.7 から 1 の亜硝酸イオンが塩化物イオンに対して必要であるとされている。さらに、断面修復材に使用する場合には、亜硝酸化合物の使用量が多くなると、モルタルやコンクリートの凝結遅延や強度低下が顕著になることも知られている。したがって、亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムにおける亜硝酸イオンの拡散性状は同一であるので、経済性と施工性から判断した亜硝酸化合物の選定がより重要になる。

### 3.5 セメント硬化体と亜硝酸イオン及び硝酸イオンの相互作用

各種リチウム溶液に拡散透過したセメント硬化体 (水セメント比 : 0.4, 材齢 : 7 日及び 28 日) を拡散セル試験終了後に粉砕し、粉末試料(常温での真空乾燥)の示差走査熱量分析(DSC)を行った。その結果を Fig. 9 及び Fig. 10 に示す。また、同様試験体の XRD 試験の結果 (水

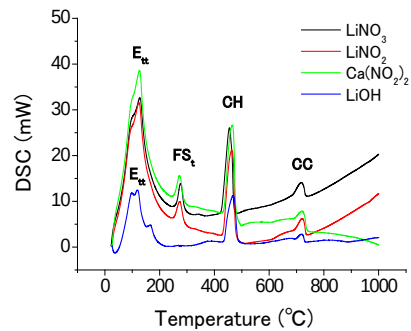


Fig. 9 DSC curves of specimens after diffusion tests with various lithium compounds (W/C=0.4) at 7 days

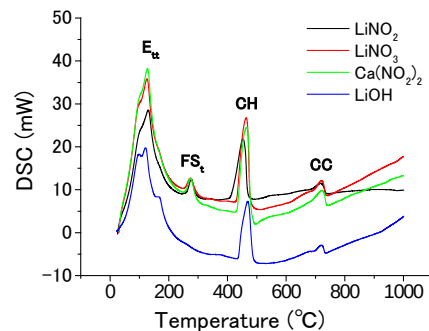


Fig. 10 DSC curves of specimens after diffusion tests with various lithium compounds (W/C=0.4) at 28 days

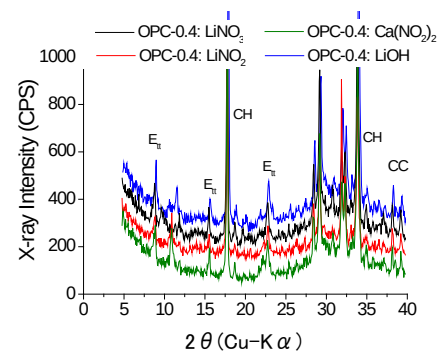


Fig. 11 XRD patterns of specimens after diffusion tests with various lithium compounds at 7 days

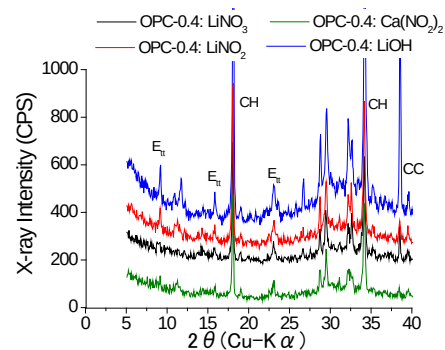


Fig. 12 XRD patterns of specimens after diffusion tests with various lithium compounds at 28 days

セメント比：0.4，材齢：28 日) を Fig. 11 及び Fig. 12 に示す。セメントの水和生成物は CSH, 水酸化カルシウム (AF<sub>i</sub> 及び AF<sub>m</sub>) が主要なものであり、それらの水和生成物とリチウム化合物や、亜硝酸化合物との相互作用が重要になる。セメント硬化体の DSC 曲線には、エトリングایت (110℃の吸熱ピーク)、水酸化カルシウム (460℃の吸熱ピーク) 及び炭酸カルシウム (750℃のピーク) が存在する。これらのピークの中で、水酸化リチウム溶液が拡散透過したセメント硬化体の水酸化カルシウムのピークは他のものと比較して減少している。また、亜硝酸イオンや硝酸イオンを含む化合物が拡散透過したセメント硬化体では、ブロードな吸熱ピーク (300℃) が存在するのが特徴である。亜硝酸イオン及び硝酸イオンを比較すると、養生期間 7 日では両者に相違がないが、養生期間 28 日では硝酸イオンのものは亜硝酸イオンのものよりもこの吸熱ピークがかなり小さくなっている。この吸熱ピークは、フリーデル氏塩 (C<sub>3</sub>A・CaCl<sub>2</sub>・10H<sub>2</sub>O) の CaCl<sub>2</sub> に Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> または Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が入り込んだフリーデル氏塩類似のものであると推察される。このように、塩化物イオンと同様に亜硝酸イオン及び硝酸イオンも AF<sub>m</sub> との反応により固定化されており、亜硝酸イオンの拡散透過性の検討ではセメント中の間隙相 (C<sub>3</sub>A 及び C<sub>4</sub>AF) との固定化による効果も重要であることが明らかになった。

#### 4. まとめ

拡散透過セル法により、各種リチウム化合物溶液におけるセメント硬化体中の陽イオン及び陰イオンの拡散性状を比較検討した結果をまとめると、以下のようである。

- (1) 透過拡散セル法により、リチウム化合物を構成する陽イオン (Li<sup>+</sup>) と陰イオン (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の拡散係数を同時に測定することができた。それらの拡散係数は、水セメント比や浸漬材齢により変化するが、10<sup>-10</sup>～10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec のオーダーの測定値となった。
- (2) 亜硝酸リチウムと硝酸リチウムにおけるリチウムイオンの拡散係数や拡散プロファイルはほぼ同一であった。同様に、亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムにおける亜硝酸イオンの拡散性状にも相違がなかった。
- (3) 亜硝酸イオンや硝酸イオンはフリーデル氏塩の塩化物イオンと置き換わる形態で固定化された。このため、両者の拡散性状にはセメント中の間隙相 (C<sub>3</sub>A) の量も影響していた。
- (4) ASR 抑制におけるリチウムイオンや鋼材腐食の抑制における亜硝酸イオンの効果に着目すると、主に経済性の点より、前者においては硝酸リチウム、後者においては亜硝酸カルシウムの使用が推奨された。

謝辞：本研究の実施に当たりご協力いただいた経済産業省資源エネルギー庁三原守弘氏（前日本原子力研究開発機構）に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 川村満紀：現場技術者のための ASR 対策ノート，中日本ハイウェイ・エンジニアリング，2011
- 2) M.D.A. Thomas, R. Hooper, D. Stokes: Use of Lithium-containing Compounds to Control Expansion in Concrete due to ASR, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Alkali-aggregate Reaction, Quebec, pp.783-792, 2000
- 3) M. Kawamura, H. Fuwa : Effects of Lithium Salts on ASR gel Composition and Expansion of Mortar, Cem. Concr. Res. ,33 (6), pp.913-919, 2003
- 4) M. Kawamura, T. Kodera : Effects of Externally Supplied Lithium on the Suppression of ASR Expansion in Mortars, Cem. Concr. Res. , 35 (3), pp.494-498, 2005
- 5) 青山實伸:北陸地方のコンクリート構造物の塩害に対する耐久性確保に関する研究, 金沢大学博士請求論文, 2004
- 6) M. Mihara, K. Iriya, K. Torii : Development of low-alkaline Cement Using Pozzolans for Geological Disposal of Long-lived Radioactive Waste, Journals of Japan Society of Civil Engineers, 64 (1), pp.92-103, 2008
- 7) M. Kawamura, K. Torii : Chloride Permeability of Concretes Containing a Flyash and a Blastfurnace Slag, Proceedings of 1988 Materials Research Society Symposium, Boston, pp.411-416, 1989
- 8) 川村満紀，鳥居和之：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートにおける養生条件の塩素イオン透過性に及ぼす影響, 材料, 38(2), pp.79-84, 1989
- 9) S. Diamond, S. Ong : The Mechanisms of Lithium Effects on ASR, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Alkali-aggregate Reaction, London, pp.269-278, 1992
- 10) 青山實伸，鳥居和之：防錆剤ポリマーセメントモルタルにおける塩害劣化コンクリート中の鉄筋の防錆効果, 材料, 52(9), pp.1075-1081, 2000