

論文 亜硝酸リチウム添加モルタルの中性化抑制機構に関する基礎的研究

山田 正健^{*1}・樫原 弘貴^{*2}・添田 政司^{*3}・久保田 崇嗣^{*4}

要旨：本研究は、亜硝酸塩を添加した場合には、中性化の進行が抑制されているとの知見から、その抑制機構について検討を行った。その結果、亜硝酸リチウムの添加量に従って、中性化が抑制されるといった結果が得られた。亜硝酸リチウムを添加した場合には、CO₂の侵入によりモルタル中のCa(OH)₂が消費されてもLiOHが生成されるため、pHが保持されて中性化が進行しないことがイオン分析の結果により明らかになった。また、示差熱熱量分析の結果からも、420～500℃付近でLiOHの生成が確認されて、亜硝酸リチウムの中性化抑制について基本的な機構を示した。

キーワード：亜硝酸リチウム、中性化、水酸化カルシウム、リチウムイオン

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の早期劣化が問題となっている。劣化したコンクリート構造物の補修方法の一つに断面修復工法が適用されているが¹⁾²⁾、部分断面を行った場合には、不具合や補修部の早期再劣化が散見されてきている。その対策として、著者らは亜硝酸リチウムに着目して、断面修復材の練混ぜ水に混和することで圧縮強度の増進や劣化因子の抵抗性向上以外にも、修復部の鉄筋防錆や既存コンクリートに亜硝酸が拡散することで界面部に生じるマクロセル腐食を抑制することができるため、補修後の再劣化や不具合を低減できる有効な材料の一つであることを示してきた³⁾⁴⁾。

一方、上述した研究過程で亜硝酸リチウムを添加したモルタルの中性化抑制効果は確認されている¹⁾⁴⁾。中性化の抑制機構として、亜硝酸には、高い保水性が高まるため、二酸化炭素の侵入を低減した結果として考察してきた⁵⁾⁶⁾。ただし、亜硝酸リチウムと亜硝酸カルシウムを比較した場合には、例えば保水性が同等の場合においても亜硝酸リチウムの方が明確な中性化抑制を示す結果が得られており⁷⁾、リチウムイオン自体にも中性化を抑制する何らかの働きがあると推察された。そこで、炭酸リチウムを練混ぜ水に溶解させて、水酸化リチウム水溶液としてモルタルを作製したところ、少量のリチウムイオンの添加でも中性化速度係数が無添加に比べ約1/2程度に抑制できていることが分かった⁷⁾。

以上のことから、亜硝酸リチウムの中性化抑制機構を整理するには、亜硝酸の持つ保水性以外にもリチウムイオンの中性化抑制機構を明らかにする必要がある。そこで本研究は、亜硝酸リチウムの中性化抑制機構を明らかにすることを目的とし、練混ぜ水に対する亜硝酸リチウ

ム濃度の違いが中性化抑制に及ぼす影響を明確にし、リチウムイオンの挙動に着目して示差熱熱量分析やイオンクロマトによるイオン分析、pH測定等の化学分析によって、亜硝酸リチウムの中性化抑制機構について基礎的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体概要および配合

セメントには、早強セメント（密度：3.14g/cm³）、細骨材には玄界灘産海砂（表乾密度：2.58g/cm³）を用いて、表-1に示す配合でモルタル供試体を作製した。亜硝酸リチウムの添加率は練混ぜ水に対して、0.4mol/Lの亜硝酸リチウム水溶液を0%、5%、12.5%、25%の割合で添加した。単位当たりの亜硝酸リチウムの濃度は、それぞれ0mol/L、0.02mol/L、0.05mol/L、0.1mol/L、である。供試体は、40×40×160mmの角柱を用い、打設後は温度20℃、湿度60%の環境下で気中養生を行い、同じ環境下で、水に浸した吸水シートで供試体を覆い湿布養生を行った。養生は、それぞれ7日間行った。

表-1 配合表

亜硝酸濃度	W/C	S/C	W		C	S
			亜硝酸	水		
0%	60	3	0	295	480	1425
5%			14.75	280.25		
12.5%			36.875	258.125		
25%			73.75	221.25		

2.2 試験方法

2.2.1 中性化促進試験

供試体は、CO₂濃度5%、温度20℃、湿度60%の中性化促進試験機の中に静置し、所定の材齢まで中性化促進を行なった。促進開始から44日、91日で供試体をい

*1 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 (学生会員)

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 博士(工学) (正会員)

*3 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学 博士(工学) (正会員)

*4 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学 (学生会員)

ずれも解体して、1%のフェノールフタレインアルコール溶液を噴霧して、赤紫色に呈色しなかった範囲を中性化深さとした。中性化深さは、割裂面につき12箇所をノギスにより測定して平均した。その後は、中性化深さの経時変化から $\sqrt{t}$ 則により中性化速度係数を算出した。また、添加率25%の供試体においては、中性化促進期間91日目でも中性化が確認されなかったことから156日目まで継続して中性化促進を行うことにした。

2.2.2 CO₂吸収速度の測定

供試体は、2.2.1で作製した供試体と同様の配合で同様の養生を経た供試体を新たに作製し、図-1に示す様に密閉容器に供試体を入れて、大気中のCO₂濃度から経時的な変化をCO₂メーターによって測定してCO₂吸収速度を検討した。測定は、密閉容器中のCO₂濃度が概ね安定するまで行った。

2.2.3 示差熱量分析試験 (TG-DTA)

2.2.2におけるCO₂吸収速度を測定した供試体を打設方向と直交となる面を、表層10mmまでの範囲をφ9mmのドリルにて削孔して得られた粉体を用いて、TG-DTAの測定を行った。試料は、ふるいにて150μm以下のものを用いて、測定温度は、大気温度から900℃までの範囲とし、標準試料にはα-AL₂CO₃を使用した。

2.2.4 各種イオン量の測定

供試体は、中性化促進を91日間行ったものを用いた。深さ2mmごとにφ9mmのコンクリートドリルにて削孔粉を採取したものを測定試料とした。測定試料は、0.300±0.001gを蒸留水30±0.002gに混合した後、温度20℃の環境下で24時間攪拌した。その後は、ブフナー漏斗により混合溶液を容器内に残留分が生じないように吸引濾過を行った。その溶液をイオンクロマトグラフィーにより、アニオンとカチオンの測定を行った。測定対象イオンは、リチウムイオン、亜硝酸イオン、カルシウムイオンである。

2.2.5 pHの測定

pHの測定は、中性化促進終了後に、供試体の未中性化域である中心部をφ9mmのドリルにて削孔し、粉体試料を0.3±0.001g採取した。それを蒸留水30±0.002gに混合させて、24時間後に溶液中のpH値をpHメーターにて測定を行った。これにより、間接的ではあるが供試体ごとのpHの違いについて評価した。

3. 結果および考察

図-2には、気中養生を行った各供試体におけるCO₂濃度の経時変化を示す。無添加のものは、約100分程度でCO₂濃度が400ppm以下になったものに対し、添加率12.5%、25%では、400ppm以下になる時間が長くなる傾向を示した。これは、亜硝酸リチウムを添加したことで、

モルタル内部の保水性が増加したため⁴⁾、CO₂の吸収速度が僅かではあるが抑制されたものと考えられる。特に、添加率25%になると、200分程度で400ppm以下となっており、保水性に加えて、その保水性による内部養生効果によってモルタル内が緻密になり、CO₂の侵入を抑制したものと考えられる⁷⁾。

図-3は、湿布養生における密閉容器内のCO₂濃度の経時変化を示す。いずれの添加率においてもCO₂は無添加と同様に低下しており、亜硝酸濃度による違いはなかった。この原因として、密閉容器内の湿度が上昇し、容器内の水分にCO₂が溶け込んだものと思われる、気中養生の結果と比べてもCO₂濃度の低下速度が大きく、

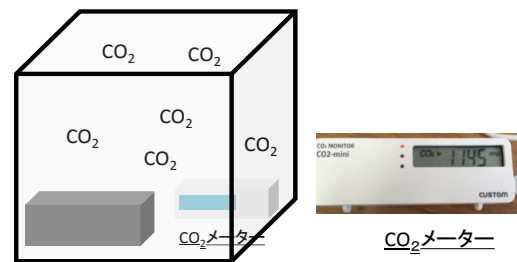


図-1 CO₂の吸収量の測定概要

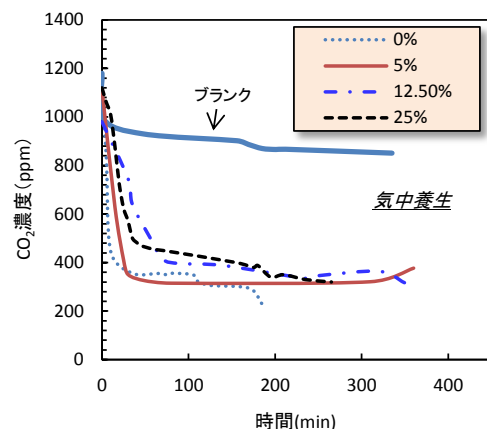


図-2 気中養生供試体における密閉容器内のCO₂濃度の変化

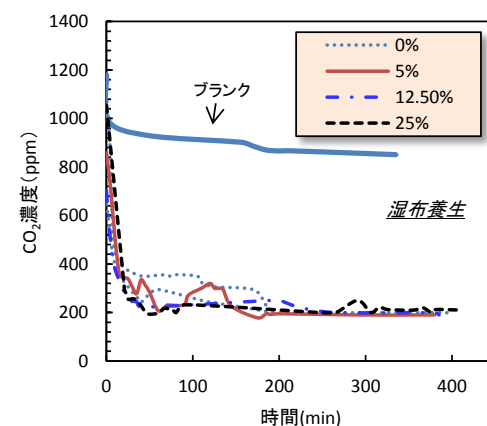


図-3 湿布養生供試体における密閉容器内のCO₂濃度の変化

促進期間	気中養生			
	0%	5%	12.5%	25%
44日				
91日				
促進期間	湿布養生			
	0%	5%	12.5%	25%
44日				
91日				

写真－1 各供試体におけるフェノールフタレイン溶液による呈色状況

また、終息した CO_2 濃度は、200ppm 程度と気中養生のもの比べて低くなったものと推察される。 CO_2 は、気中養生の結果を例とすると、モルタルに少なからず侵入していることを確認することができた。

次に、写真－1 には、気中養生および湿布養生を行った各種供試体の中性化促進期間ごとのフェノールフタレイン散布による呈色状況をそれぞれ示す。まず、気中養生における無添加は、促進期間に伴って中性化が進行しており、91 日目における中性化深さは 15.5mm であった。添加率 5%、12.5%では、中性化促進期間 44 日目から中性化の進行が確認されているが、91 日目においても明らかに抑制されているのが分かる。さらに、添加率 25%になると、中性化促進期間 91 日目においても中性化を確認することができなかった。

一方の、湿布養生では、全体的に気中養生よりも中性化が進行していないことが分かる。これは、養生方法の違いによってモルタル内が緻密化されていることや、水和反応による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が多いことによるものと考えられ、また、亜硝酸リチウムを添加した供試体は、いずれも無添加に比べると明確に中性化が抑制されていることが分かる。さらに、添加率 12.5%以上になると、91 日目でも中性化がほとんど進行しない結果を示した。

図－4 には、亜硝酸リチウム濃度と中性化速度係数の関係を気中養生と湿布養生と併せて示す。中性化速度係数は、亜硝酸リチウムの添加率が増加するにしたがって、低下する傾向を示した。気中養生における無添加の中性化速度係数は、29.5 ($\text{mm}/\sqrt{\text{year}}$) であったのに対し、添加率 5%、12.5%では、それぞれ 11.7 ($\text{mm}/\sqrt{\text{year}}$)、7.6 ($\text{mm}/\sqrt{\text{year}}$) であった。無添加に対してそれぞれ 40%近くの中性化速度係数の低減がなされている。添加率 25%では 0 ($\text{mm}/\sqrt{\text{year}}$) となった。さらに、湿布養生においては、無添加で 7.6 ($\text{mm}/\sqrt{\text{year}}$) であったのに対し、添加率 5%で 5.0 ($\text{mm}/\sqrt{\text{year}}$)、12.5%で 4.5 ($\text{mm}/\sqrt{\text{year}}$)、25%で 0 ($\text{mm}/\sqrt{\text{year}}$) となっている。少量添加した場合でも、概ね 50%以上の中性化速度の低減が図れることを示し、多量に添加すると、中性化は限りなく進行しないことが分かる。

以上のことから、亜硝酸リチウムを添加した場合には、保水性による内部養生効果や、含水状態の違いといったこれまで考えられていた抑制効果とは別の、何らかの中性化抑制機構が存在していると推察された。この抑制機構を明らかにするために、イオンクロマトグラフおよび示差熱熱量分析によるイオン分析、pH 測定等の化学分析を行った。その結果を以下に記す。

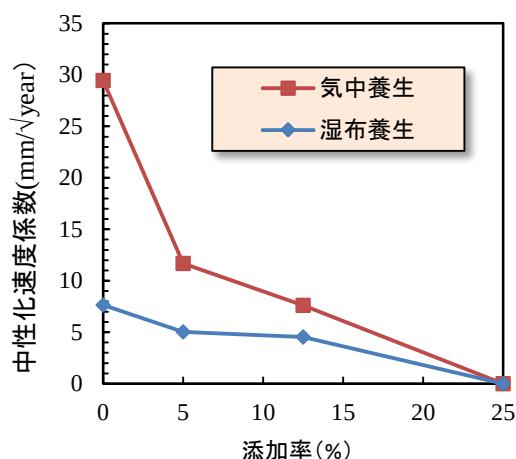


図-4 各種供試体における中性化速度係数

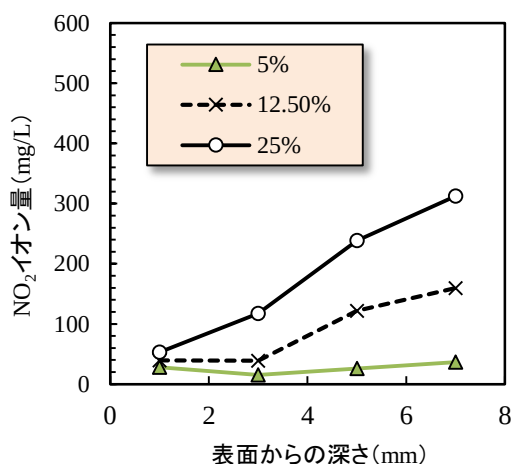


図-5 気中養生供試体における NO₂⁻分布

図-5 は、気中養生における中性化促進期間 91 日目の供試体表層からの NO₂⁻量分布を示す。添加率に従って、NO₂⁻量は絶対量が多く、また深部になるにつれて、いずれもが増加傾向を示している。また、表層 1mm においては、添加率による NO₂⁻量の違いは確認されなかった。

図-6 には、図-5 と同試料における Li イオン量分布を添加率ごとに示す。この結果、NO₂⁻量の傾向とは異なり、Li⁺量の分布傾向は、深部になるに従って、低下する結果を示した。乾燥に伴う水分移動によって、表層に濃縮したものと考えられたが、NO₂⁻量分布においては、その傾向が確認されていない。加えて、図-7 に示す他のアルカリ金属塩の濃度分布をみても水分移動に伴う、表層での濃縮は見られていないのが分かる。

図-8 には、気中養生における深さごとの Ca²⁺量分布を示す。この結果、添加率 5% の Ca²⁺量は、いずれの深さにおいても無添加と同等であったのに対し、添加率 12.5%、25% は、深部になるに従って、増加する傾向を示した。これらの Ca²⁺量は、それぞれ表層から 6mm、3mm までの範囲において減少していることから、少なくともこの範囲にて、CO₂ が侵入しており Ca(OH)₂ が消費されたものと考えられる。しかし、表層の Ca²⁺量は、

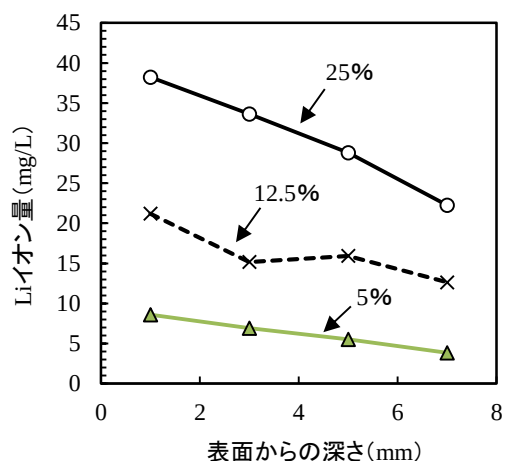


図-6 気中養生供試体における Li⁺分布

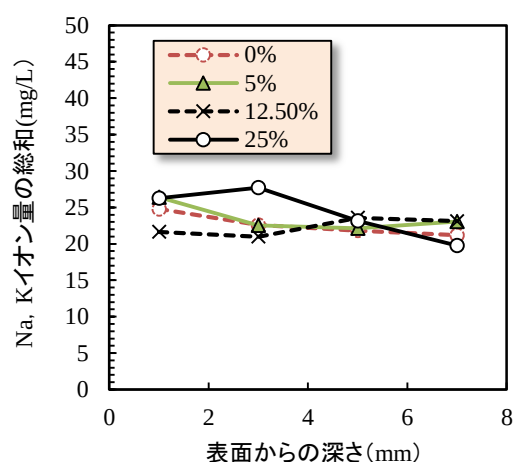


図-7 気中養生供試体における Na、K イオン量の総和

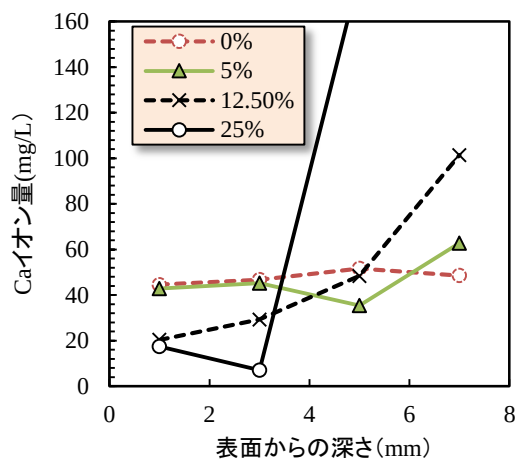
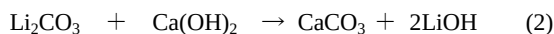


図-8 気中養生供試体における Ca²⁺量分布

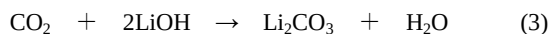
無添加よりもさらに減少する結果を示したことから、CO₂ による Ca²⁺が消費される以外にも、別の機構によってさらに Ca²⁺が消費されたものと考えられる。

以上のことを踏まえると、亜硝酸リチウムを添加したモルタルにおいて、CO₂ が侵入した場合には、NO₂⁻が減少し、Li⁺が増加していることや Ca²⁺が異なる形で消費されていると考えられることから、以下の反応機構を推察した。





反応過程(1)においては、亜硝酸リチウムの二酸化炭素による分解、(2)においては、(1)で生成された炭酸リチウムと水酸化カルシウムによって炭酸カルシウムの生成と水酸化リチウムの生成である。上記の反応が形成されたと推察すると、LiOH が生成されるため、例え CO₂ が侵入しても新たに生成される OH⁻によって pH が保持されたと考察することができる。さらに、CO₂ が侵入した場合には、以下の様になると考えられる。



反応過程(3)においてはじめて、中性化が進行すると考えられる。また、既往の研究において、炭酸リチウムを添加した際に中性化抑制が見られたことについても反応過程(2)において説明することができる⁸⁾。

そこで、図-9 には、粉体試料 0.3g を蒸留水 29.7g に混合させた際の pH 分布を示す。この方法によって、間接的に各種供試体の pH の違いを評価した。亜硝酸リチウムの添加率が増加するにしたがって、pH が上昇する結果を示した。今回、使用した亜硝酸リチウム水溶液の pH は 10.8 であったことから、通常のコングリートの pH12.5 程度よりも低い値となっている。しかし実際には、亜硝酸リチウムの添加によって、pH が上昇しており、反応過程(2)で示した様に LiOH の生成により pH が上昇したものと考えられる。さらに、図-10 には、無添加と添加率 25% の示差熱分量分析による TG-DTA の結果を示す。また、図-11 には、試薬として LiOH で示差熱熱量分析を行った結果を示す。この結果、無添加には、450℃～550℃付近にて脱水が見られている。これは、Ca(OH)₂ である。また、720℃以降に CaCO₃ を確認できる。一方、添加率 25% においては、270℃～300℃付近に脱水が見られており、これは LiNO₃ と判断される。また、420℃～500℃において LiOH を確認することができ、無添加に見られた Ca(OH)₂ は検出されなかった。720℃以降にも脱水が見られており、CaCO₃ あるいは融点が 723℃の Li₂CO₃ のいずれかであると推察できる。本分析では、明確に分類できなかったが、Li イオンが Ca イオンよりも反応性が高いため、Li イオンが選択的に反応して恐らくは、Li₂CO₃ が生成されたものと考えている。なお、亜硝酸添加率 25% の中性化促進 156 日における呈色状況を写真-2 に示すが、現時点では、依然として中性化は見られていない。

図-12 から図-15 には、湿布養生における中性化促進期間 91 日目の各種イオン量分布を示しているが、いずれの供試体も気中養生の結果と同様の傾向を示している。気中養生に比べて中性化が進行していないため、気中養生の結果の前段階のイオン分布として解釈することができる。今後は、本結果と知見を基にさらに分析

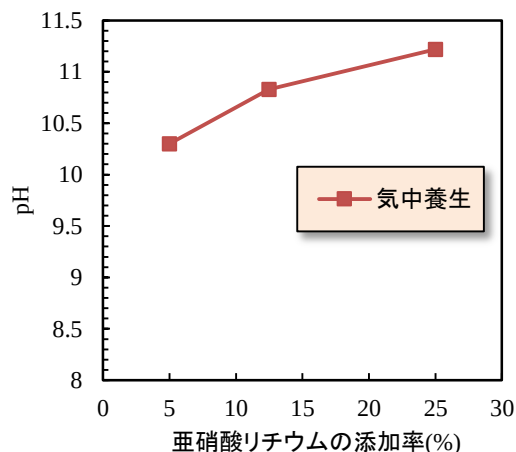


図-9 各種供試体における pH 分布

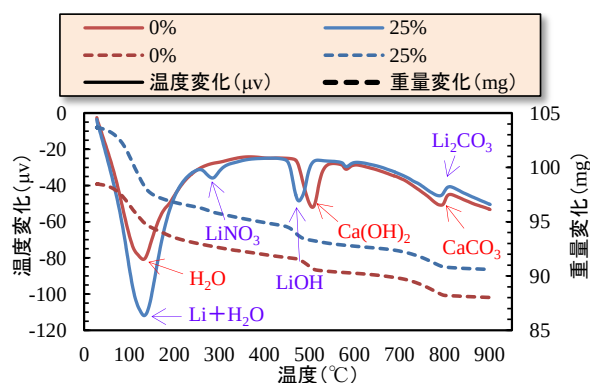


図-10 示差熱熱量分析結果

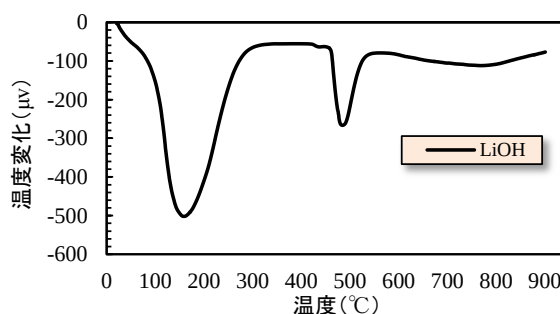


図-11 LiOH における示差熱熱量分析結果

促進期間	気中養生	湿布養生
156日		

写真-2 中性化促進 156 日における呈色状況

を進め、亜硝酸リチウムの中性化抑制機構について明らかにしていく予定である。

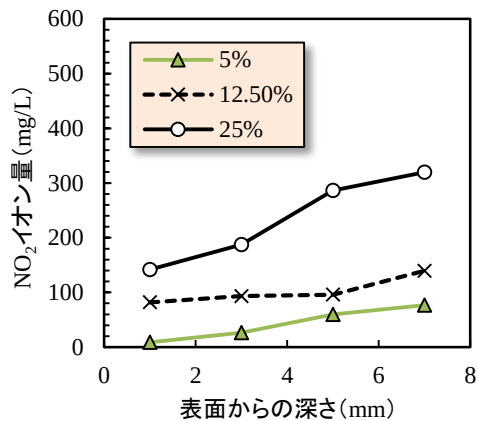


図-12 湿布養生供試体における NO₂⁻分布

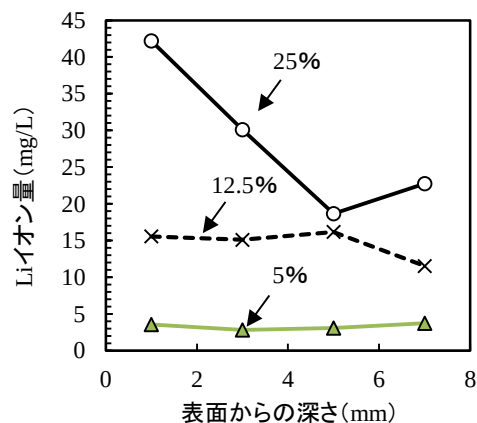


図-13 湿布養生供試体における Li⁺分布

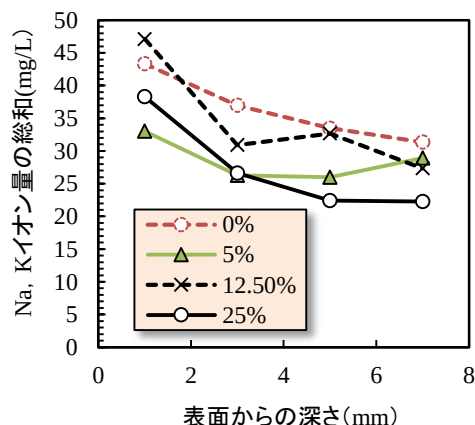


図-14 湿布養生供試体における Na⁺, K⁺量の総和

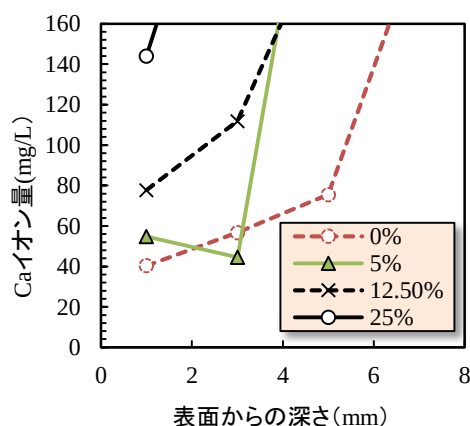


図-15 湿布養生供試体における Ca²⁺量分布

4. まとめ

以下に、本実験で得られた知見を記す。

- 1) 亜硝酸リチウムを添加すると中性化に対する抵抗性が向上し、添加率が 25%になると中性化は限りなく進行しないことが分かった。
- 2) 中性化抑制機構として、亜硝酸リチウムの保水効果による CO₂ の侵入抑制よりもリチウムの働きによる効果と考えられた。
- 3) CO₂ が侵入したとされる範囲においては、Ca²⁺の減少の他に、NO₂⁻の減少と Li⁺の増加が確認された。水酸化リチウムの生成によって pH が保持されて中性化が進行しないと考えられた。
- 4) イオン分析と示差熱熱量分析により亜硝酸リチウムを混和したモルタルの基本的な中性化抑制機構の知見が得られた。

参考文献

- 1) 西嶋大貴ほか:部分断面修復としてポリマーセメントモルタルと表面含侵材の併用による防錆効果に関する研究, 日本コンクリート工学年次論文集 37/1, pp.1663-1668, 2015.7
- 2) 西嶋大貴ほか:断面修復材に混和した亜硝酸リチウムがマクロセル腐食に及ぼす影響に関する研究, 土木学会 71 回年次学術講演会 pp.477-478, 2016.9
- 3) 松本涼ほか:亜硝酸塩を添加したモルタルの塩化物イオンに対する防錆性能に関する基礎的研究, 日本コンクリート工学年次論文集 35/1, pp.1093-1098, 2013.7
- 4) 松本涼ほか:亜硝酸塩の濃度や種類の違いがモルタル中の塩化物イオンの浸透および鉄筋防錆に及ぼす影響, 日本コンクリート工学年次論文集 36/1, pp.1222-1227, 2014.7
- 5) 高倉誠, 堀孝廣, 中村裕二:高濃度亜硝酸塩含有モルタルの防錆効果に関する研究, セメント協会, セメント技術年報 42, pp.379-382, 1988.12
- 6) 堀孝廣, 北川明雄, 中村裕二:亜硝酸塩含有モルタルの中性化抑制効果, セメント・コンクリート論文集, No. 45, pp.550-555, 1991
- 7) 林良太ほか:亜硝酸塩を添加した PCM の中性化抑制効果に関する研究, 土木学会西部支部研究発表会 pp.763-764, 2012.3
- 8) 松本涼ほか:炭酸リチウムがポリマーセメントモルタルの強度および耐久性に与える影響, 土木学会全国大会第 68 回年次学術講演概要集, 2013.9