

【資料】亜硝酸リチウムの補修効果

(1) 亜硝酸リチウムとは

亜硝酸リチウム (Lithium Nitrite ; LiNO_2) とはコンクリート補修用混和剤として開発された工業用化学製品であり、その原料は「ナフサ」と「リシア輝石」です。ナフサとは原油を蒸留して最初に出てくる物質で、粗製ガソリンとも呼ばれます。リシア輝石とはリチウムの原料となる希少鉱物です。

亜硝酸リチウム (LiNO_2) は、正の電荷を帯びたリチウムイオン (Li^+) と、負の電荷を帯びた亜硝酸イオン (NO_2^-) とがイオン結合した物質で、水に溶けやすい性質を持っており、亜硝酸リチウム水溶液として製品化されています (図-1)。色は薄い黄色または青色の透明な水溶液です (図-2)。



図-1 亜硝酸リチウムの荷姿



図-2 亜硝酸リチウムの外観

亜硝酸リチウムの成分のうち、亜硝酸イオンは鉄筋表面の不動態被膜を再生する効果がありますので、塩害や中性化などの鉄筋腐食に起因する劣化の補修材料として適しています。一方、リチウムイオンはアルカリシリカゲルを非膨張化する効果がありますので、ASR劣化の補修材料として適しています (図-3)。



図-3 亜硝酸イオンおよびリチウムイオンの効果

(2) 亜硝酸リチウムによる ASR 抑制効果

亜硝酸リチウムの成分である亜硝酸イオンとリチウムイオンのうち、ASR の抑制に寄与するのは「リチウムイオン」です。MacCoy らが 1951 年に発表した論文においてリチウムイオンによる ASR 抑制効果が初めて示され、それ以降、様々なリチウム化合物を用いた ASR 抑制効果に関する多くの実験的研究が国内外でなされています。いずれの研究においても概ね反応性骨材を使用したコンクリートまたはモルタルを練り混ぜる段階で一定量以上のリチウム化合物を供給した場合、ASR 膨張が抑制されることが検証されています。

ASR の進行過程は第 1 ステージ「骨材中のシリカ鉱物とコンクリート中のアルカリ金属との反応によってアルカリシリカゲル ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) が形成される過程」と、第 2 ステージ「アルカリシリカゲル ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) が水分を吸収して膨張する過程」に分離して考えることができます (図-4)。ASR の進行過程の反応機構をみると、十分な水、十分なアルカリ金属イオン、および骨材中の反応性シリカの存在、という 3 つの条件が揃ったときに、ASR によるコンクリートの劣化が生じるということが理解できます。換言すれば、これら 3 条件のうちいずれか 1 条件の成立を阻止することにより、ASR によるコンクリートの劣化を抑制することができると考えられます。

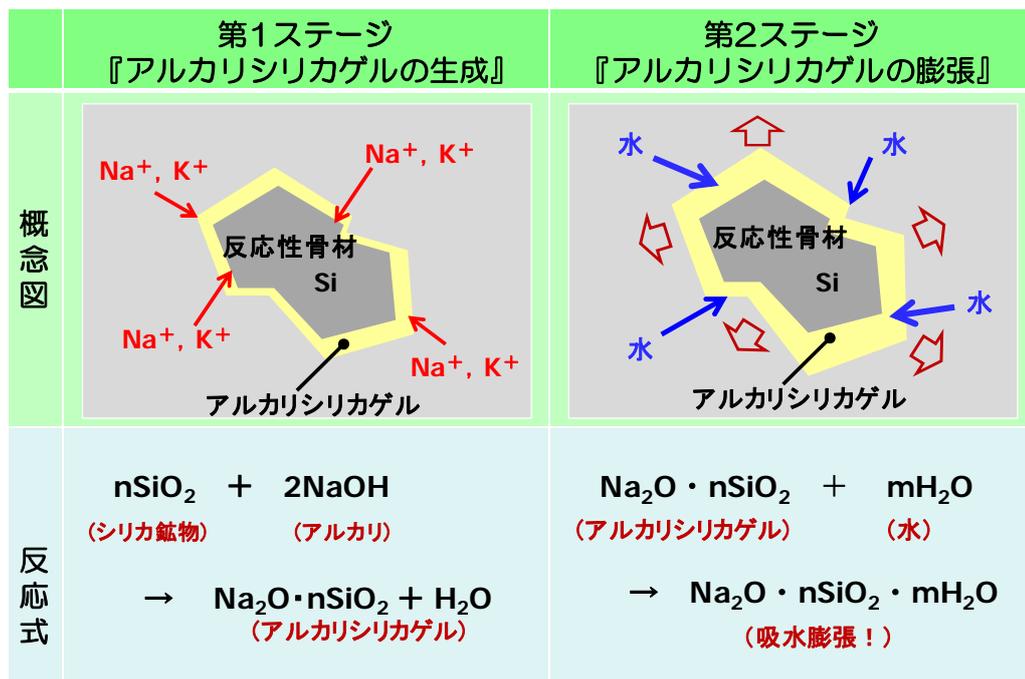


図-4 ASR 劣化の進行過程

従来、ASR によって劣化したコンクリート構造物の補修工法として表面保護工により外部からの水分供給を遮断する対策が多く採られてきました。これは図-4 中の第 2 ステージに示されるゲルの吸水膨張を阻止することを目的としています。しかし、例えば橋台や擁壁などのように背面土砂側からの水の供給を遮断することが困難な場合もあり、条件によっては外部からの水の供給を完全に遮断することは難しい場合があります。

ここでリチウムイオンが登場します。図-4 にて示した ASR の進行過程のうち、リチウムイオンの存在下では第2ステージのアルカリシリカゲルの膨張が抑制されます。すなわち、アルカリシリカゲル ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) にリチウムイオン (Li^+) が供給されることによって、水に対する溶解性や吸湿性を持たないリチウムモノシリケート ($\text{Li}_2 \cdot \text{SiO}_2$) またはリチウムジシリケート ($\text{Li}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$) に置換され、アルカリシリカゲルが非膨張化されるのです。これらを反応式で表すと図-5 のようになります。アルカリシリカゲルがリチウムイオンによって非膨張化されると、吸水膨張反応が収束するため、以後、コンクリートのひび割れは進行しなくなります。これがリチウムイオンによる ASR 抑制のメカニズムです。

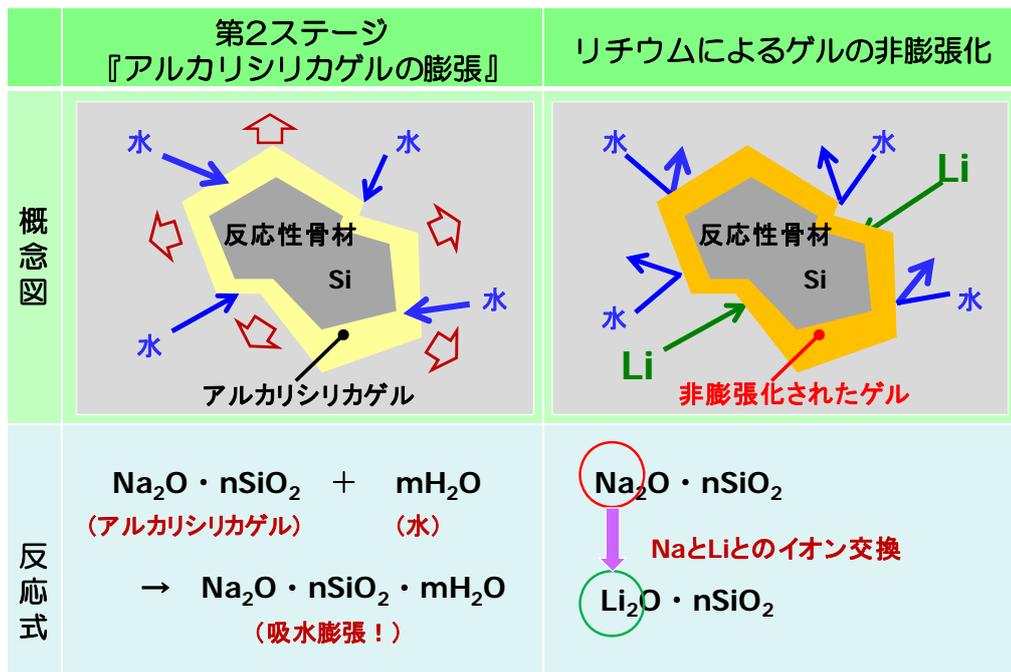


図-5 リチウムイオンによるゲルの非膨張化

(3) 亜硝酸リチウムによる鉄筋腐食抑制効果

亜硝酸リチウムの成分である亜硝酸イオンとリチウムイオンのうち、塩害および中性化の抑制に寄与するのは「亜硝酸イオン」です。塩害と中性化は、劣化要因や劣化メカニズムは異なるものの、両者とも最終的には不動態被膜の破壊による鉄筋腐食の問題に帰着します。換言すれば、塩害および中性化の抑制とは、共に鉄筋腐食を抑制することと理解することができます。

亜硝酸イオン (NO_2^-) の防錆効果についての研究成果は、1960年代に入って国内外で多数報告されています。亜硝酸イオン (NO_2^-) は2価の鉄イオン (Fe^{2+}) と反応してアノード部からの Fe^{2+} の溶出を防止し、不動態被膜 (Fe_2O_3) として鉄筋表面に着床することによって鉄筋腐食反応を抑制します。これらを反応式で表すと図-6 のようになります。



図-6 亜硝酸イオンによる不動態被膜の再生

亜硝酸イオン (NO_2^-) と鉄イオン (Fe^{2+}) との反応により不動態被膜が再生されるため、以後の鋼材の腐食は進行しません。これが亜硝酸イオンによる鉄筋腐食の抑制メカニズムです。図-7 に鉄筋腐食の模式図を、図-8 に亜硝酸イオンによる不動態被膜の再生の模式図を示します。

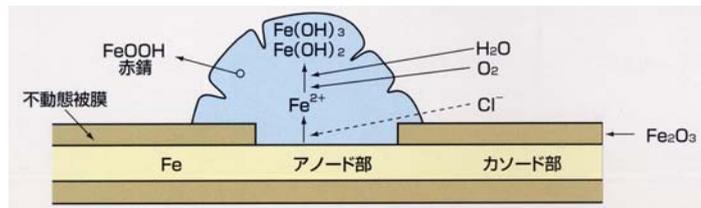


図-7 鋼材の腐食

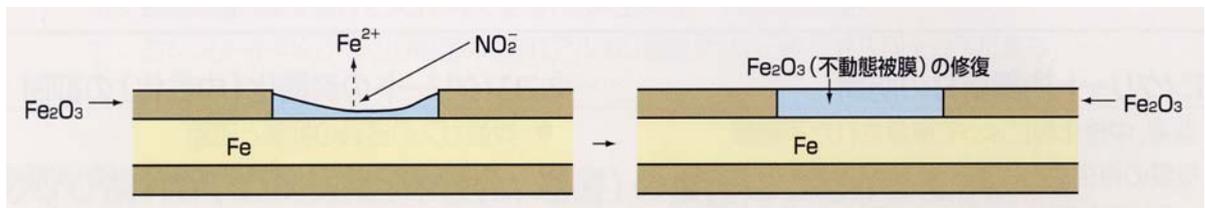


図-8 亜硝酸イオンによる不動態被膜の再生メカニズム