

[1136] 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

正会員 ○高倉 誠 (日産化学工業㈱中央研究所)

坂口由里子 (日産化学工業㈱中央研究所)

正会員 友沢 史紀 (東京大学 工学部)

正会員 阿部 道彦 (建設省建築研究所)

1. はじめに

現在、アルカリ骨材反応(以下AARと略す)による損傷を受けた構造物の補修方法として、エポキシ樹脂の注入、防水性塗料、シラン系含浸材の塗布が一般的とされている。これは、物理的に水分を遮断したり、逸散したりしてゲルの吸水膨張を防ぐことを目的とするが、補修材料の耐久性を考えると恒久的補修処理とはいいい難い。本研究では、AARの化学的反応に関与すると考えられるLi化合物のAAR膨張抑制効果の確認とAARによる損傷を受けた構造物の補修方法としてLiNO₂水溶液の含浸によるAAR膨張抑制の可能性について検討した。

2. 実験概要

本報告では、次の5つの実験について述べる。

実験Ⅰ 反応性のSiO₂に対するLiOHとNaOHとの反応性の差を調べた。

実験Ⅱ パイレックスガラスを用いたモルタル供試体において、3種類のLi化合物(Li₂CO₃, LiNO₂, LiOH·H₂O)の内添効果を調べた。

実験Ⅲ 実際の反応性骨材を用いたモルタル供試体において、Li化合物(LiOH·H₂O)の内添効果を確認することと、その添加量の影響を調べた。

実験Ⅳ 促進膨張させたモルタル供試体にLiNO₂水溶液を含浸させて、その効果を調べた。

実験Ⅴ パイレックスガラスとセメント硬化体との界面をX線マイクロアナライザーで分析を行い、Li化合物の抑制効果の確認を行った。

3. 実験方法と結果

3.1 実験Ⅰ 反応性のSiO₂に対するアルカリの反応性

3.1.1 実験方法

骨材にパイレックスガラス#7740、アルカリ水溶液に1NのNaOH水溶液と1NのLiOH水溶液を使用した。化学法ASTM C289に準じてパイレックスガラスとアルカリ水溶液を反応させた。反応後のパイレックスガラスを風乾して表面を走査型電子顕微鏡で観察した。

3.1.2 実験結果および考察

表1 SiO₂に対するNaOHとLiOHとの反応性

アルカリ水溶液	Sc	Rc
NaOH	939	47
LiOH	448	295

単位: mmol/l

溶解シリカ量Scとアルカリ濃度減少量Rcは表1に示すとおりで、NaOH水溶液よりもLiOH水溶液の方が、パイレックスガラスのSiO₂に対する反応性が小さい。パイレックスガラス表面を走査型電顕で観察し

たものが、写真1および写真2である。SiO₂とNaOH水溶液との反応生成物は針状をなしており、SiO₂とLiOH水溶液とのそれは皮殻状のものであることが観察された。NaとKと同じアルカリ金属類に属されるLiであるが、LiイオンのSiO₂に対する反応性はNaイオンやKイオンとは異なると考えられる。

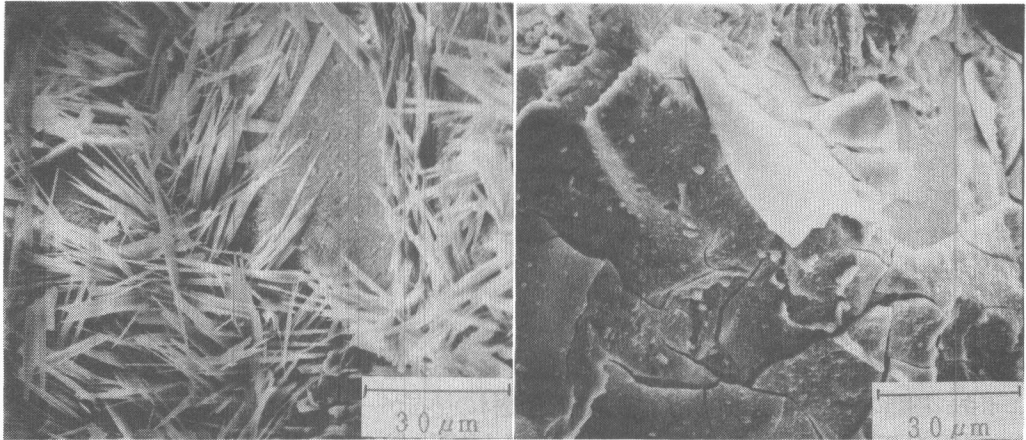


写真1 SiO_2 と NaOH との反応生成物 写真2 SiO_2 と LiOH との反応生成物

3.2 実験Ⅱ Li化合物の内添による膨張抑制効果 (パイレックスガラス)

3.2.1 実験方法

モルタルの組成は表2に示すとおりである。パイレックスガラスの混入率を40%とし、セメント中の当価 Na_2O 量が所定の値(0.8%, 1.0%)になるように NaOH 水溶液を用いて調整した。Li化合物には、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_2 、 Li_2CO_3 を用い、モルタル練り混ぜ時に添加した。添加量はセメントに対して、それぞれ0.65%、0.95%、0.72%である。

表2 モルタル供試体の組成

セメント C	市販普通ポルトランドセメント 当価 Na_2O 量0.57%
細骨材 S	Ss: 豊浦産標準砂 Spg: パイレックスガラス#7740粉砕品 (100~28:28~8:8~4メッシュ=2:5:3)
水 W	フロー値が201~216 mmになるように調整 ^{*1)}
アルカリ分R	NaOH 水溶液を添加

供試体作製後、20℃で湿空養生を行い、24時間後に脱型した。基長を測定後、40℃の湿気箱にいれた。モルタル供試体の形状は4×4×16 cmである。供試体の長さ変化は、23℃の恒温室において、コンタクトゲージで測定した。

C:S (Ss:Spg):W=1:2.25 (1.35:0.9):X

*1) いずれのLi化合物を用いてもW/C=0.55で既定のフロー値になった

3.2.2 実験結果および考察

長さ変化率の経時的変化を図1、2に示す。当価 Na_2O 量0.8%、1.0%において、 Li_2CO_3 を添加した供試体の長さ変化率は、無添加のもの約15%になっている。また、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_2 添加のものは、それぞれ約50%、約30%の長さ変化率となっており、Li化合物の種類によらず、その膨張抑制効果が認められた。

当価 Na_2O 量1.0%において、無添加の供試体には、100日め(約14週め)で、細かいひびわれが観察された。ひびわれは、型枠底面以外の3面にみられた。当価 Na_2O 量0.8%においては、150日め(約21週め)で無添加の供試体にひびわれが観察された。Li化合物を添加した供試体に関してはひびわれが認められなかった。

Li化合物の抑制効果はその種類による効果の差はあるが、Li化合物由来のLiとセメント中のアルカリ当価Naとのモル比Li/Naに主として依存すると考えられる。ただし、Li化合物を添加することによってモルタル供試体の物性に影響をおよぼす可能性があり、今後物性への影響を調べる必要があると考えられる。

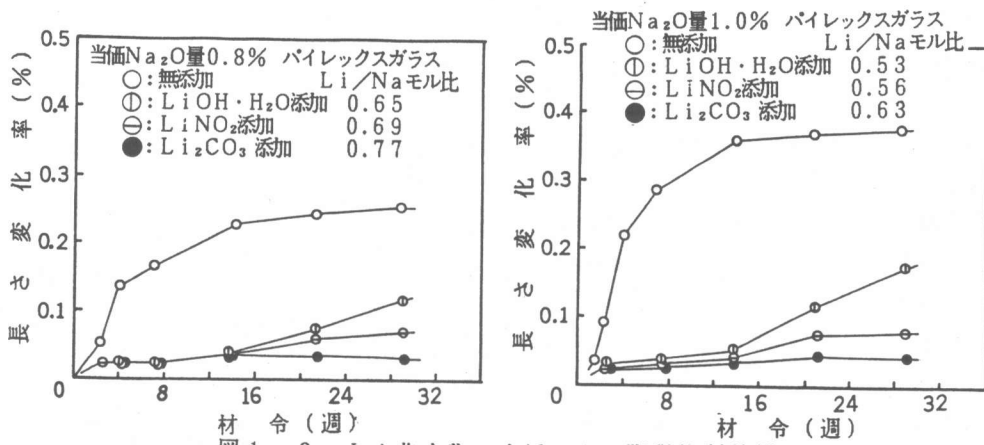


図1.2 Li化合物の内添による膨張抑制効果

3.3 実験Ⅲ LiOH・H₂Oの内添による膨張抑制効果(反応性骨材)と添加量の影響

3.3.1 実験方法

使用したセメントは当価Na₂O量0.48%の市販普通ポルトランドセメントで、反応性骨材X、Yは表3に示すようなものである。Li化合物としてLiOH・H₂Oを用い、モルタル練り混ぜ時に混練水に溶解して使用した。その添加量はセメントに対して0.27%、0.55%、0.83%、1.11%である。これらの添加量で添加した時のLi/Naモル比はそれぞれ0.3、0.6、0.9、1.2となっている。試験

表3 骨材の種類

記号	産地	岩石	化学法判定区分
X	北陸地方	斜方輝石安山岩	潜在的有害
Y	中国地方	斜方輝石安山岩	有害

方法は、「骨材のアルカリシリカ反応性試験(モルタルバー法)建設省暫定案」に準じた。

3.3.2 実験結果および考察

材令52週までの長さ変化率、重量変化率を図3.4に示す。骨材Xについて、Li/Naモル比0.3のLiOH・H₂Oの添加量ではその膨張抑制効果は著しくないが、添加量0.6のものでは無添加のもの長さ変化率と比較して、約40%小さい。添加量0.9以上では材令26週から膨張はほぼ停止し、材令52週において無添加のもの1/10程度の長さ変化率となっている。骨材Yにおいても、LiOH・H₂Oの膨張抑制効果が認められ、Li/Naモル比0.9以上でその抑制効果が著しい。骨材X、Y両方において、材令が長くなれば、長さ変化率と重量変化率には相関性がある。概ね、長さ変化率の大きいものは重量変化率も大きいといえる。これは、AARによって生成されたゲルの吸水によるものと考えられる。

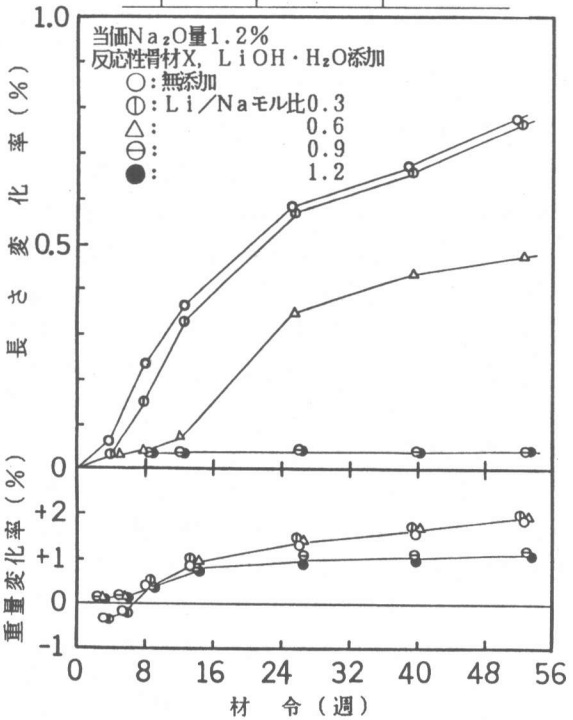


図3 Li化合物の内添による膨張抑制効果

骨材X, Y両方において, 材令4週で無添加の供試体表面にゾルと思われる流動性をもつ液体が観察された。LiOH・H₂Oを添加した供試体は, その添加量に従って, ゾルの流出の材令も遅くなり, またゾル量も少ないという傾向が認められた。材令39週めで, 骨材Xについては無添加のもの, モル比0.3, 0.6添加のもの, 骨材Yについては, 無添加のものに細かいひびわれが観察された。

本実験は, モルタルパーレベルでの実験であるが, コンクリートにLi化合物を内添した場合でも, 同様のAAR膨張抑制効果は期待できると推定される。

3.4 実験Ⅳ LiNO₂水溶液の含浸による膨張抑制効果

3.4.1 実験方法

セメント, 細骨材, アルカリ分は実験Ⅱと同じものを用いた。調合はセメント:細骨材:水=1:2:0.5で, 反応性骨材パイレックスガラスの混入率を40%とし, セメント中の当価Na₂O量は2.0%に調整した。その他の試験方法に関しては「骨材のアルカリシリカ反応性試験(モルタルパー法)建設省暫定案」に準じた。

供試体作製後20℃で湿空養生を行い, 24時間後に脱型した。さらに24時間20℃で水中養生を行った。その後40℃の湿気箱で0.2%程度膨張させ, LiNO₂水溶液を含浸するために23℃約55%R.H.の恒温恒湿室で乾燥させた。LiNO₂水溶液の含浸は, 供試体をこの水溶液の中に浸漬して含浸時間を調節することによって含浸のレベルを3水準とした。LiNO₂水溶液を含浸したモルタル供試体の詳細を表4に示した。

用いたLiNO₂水溶液は, pH11.5, 比重1.16, 粘度10cps以下の溶液で濃度25%のものである。所定時間含浸した供試体(4×4×16cm)を割裂し割裂面のぬれ色で含浸深さ, 面積含浸率を求めた。面積含浸率は, 割裂面の含浸部分をグラフ用紙にうつしとり, その重量を測定することによって算出した。供試体の養生条件を表5に示す。

3.4.2 実験結果および考察

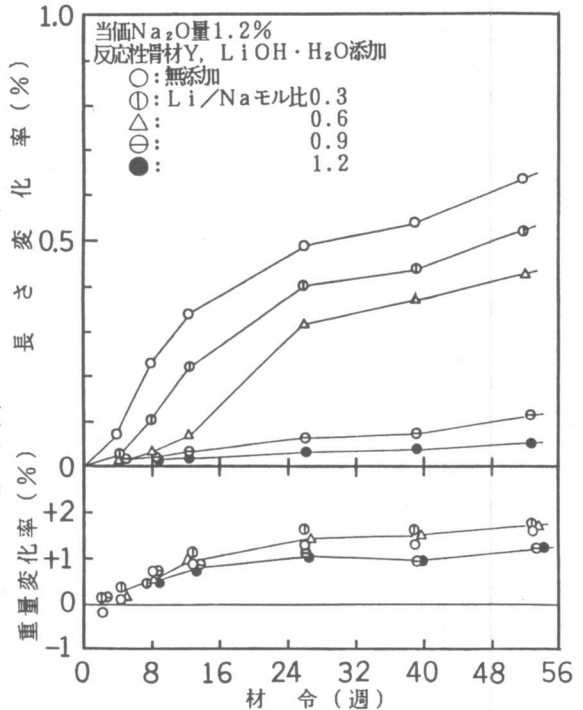
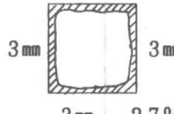
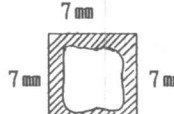
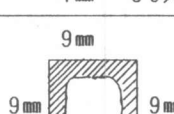


図4 Li化合物の内添による膨張抑制効果

表4 LiNO₂水溶液を含浸したモルタル供試体

記号	含浸条件	含浸量	含浸深さ 面積含浸率
○	含浸なし	0	0
⊙	常圧含浸 15分間	430 g/m ²	3mm  27%
⊖	常圧含浸 3時間	900 g/m ²	7mm  50%
●	常圧含浸 24時間	1140 g/m ²	9mm  65%

脱型後の長さ、重量をそれぞれ基準とし、長さ変化率、重量変化率を図5に示した。40℃の湿気箱で0.2%程度まで膨張させた時の重量はほとんど変化していないことから内部水のみでもAARによる膨張が生じると考えられる。23℃での乾燥期間中に、0.1%程度の乾燥収縮および5%程度の重量減少がみられた。

供試体の表層部へ3mm含浸させたものでも若干の膨張抑制効果が認められた。含浸深さ7mm、9mmの供試体に関しては乾燥収縮の分だけ長さ変化率もどるが、その後はほぼ膨張を停止している。重量変化率をみると膨張を抑制しているものほど重量変化が少ない傾向にある。細かいひびわれはLiNO₂水溶液含浸後4週間めで、無添加のもの、含浸深さ3mmのものに観察された。

LiNO₂水溶液の含浸を施す時点での供試体の含水率、膨張の程度などの検討が今後の課題である。

この実験はあくまでもモデル実験であり、促進膨張や乾燥など条件が過酷である。しかし、既設のコンクリート構造物になんらかの方法でLiNO₂水溶液を含浸することによって、AARによる膨張を抑制できると推察される。

3.5 実験V X線マイクロアナライザ分析(EDX)によるLi化合物の抑制効果の確認

3.5.1 実験方法

セメントに市販普通ポルトランドセメント(当価Na₂O量0.59%)反応性骨材にパイレックスガラスのガラス棒(φ25mm×10cm)を用いた。ガラス棒の表面はサンドブラストで研磨した。アルカリ分はNaOH水溶液を、Li化合物はLiNO₂水溶液を使用した。

5φ×10cmの型枠の中心部にガラス棒を置き周囲にセメントペーストを流し込んだ。配合はセメント:水=1:0.35、当価Na₂O量は1.2%とした。練り混ぜ時にLi/Naモル比1の添加量でLiNO₂水溶液を加えた。供試体作製後、20℃で湿空養生を行い24時間後に脱型した。40℃の湿気箱に貯蔵し材令4か月めにとりだし、円柱形の供試体よりダイヤモンド

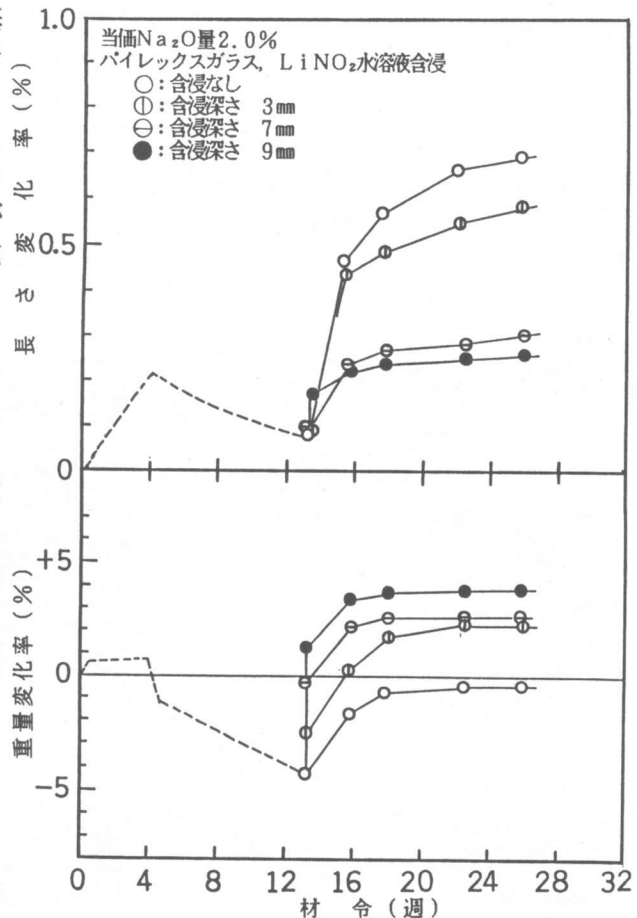
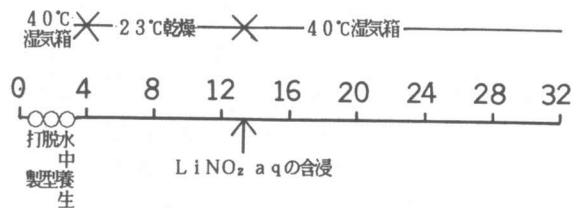


図5 LiNO₂水溶液の含浸による膨張抑制効果

表5 供試体の養生条件



カッターで約5mm幅の円板状サンプルを切り出した。さらに約15×15×4mmの角型サンプルを切断し、パイレックスガラスとセメント硬化体との界面をEDXによって分析した。

3. 5. 2 実験結果および考察

パイレックスガラスとセメント硬化体との界面をSiについてEDXによって分析したものが写真3および写真4である。無添加のものには、パイレックスガラスとセメント硬化体との界面に幅約300μmの反応層が観察された。それに対しLiNO₂水溶液を添加したものは、Siの強度よりパイレックスガラスとセメント硬化体との界面がかなり明確であり、反応層がほとんど生成されていない。これより、Liイオンが、SiO₂とNaとの反応に関与しNa₂O・nSiO₂の生成を阻害していると考えられる。

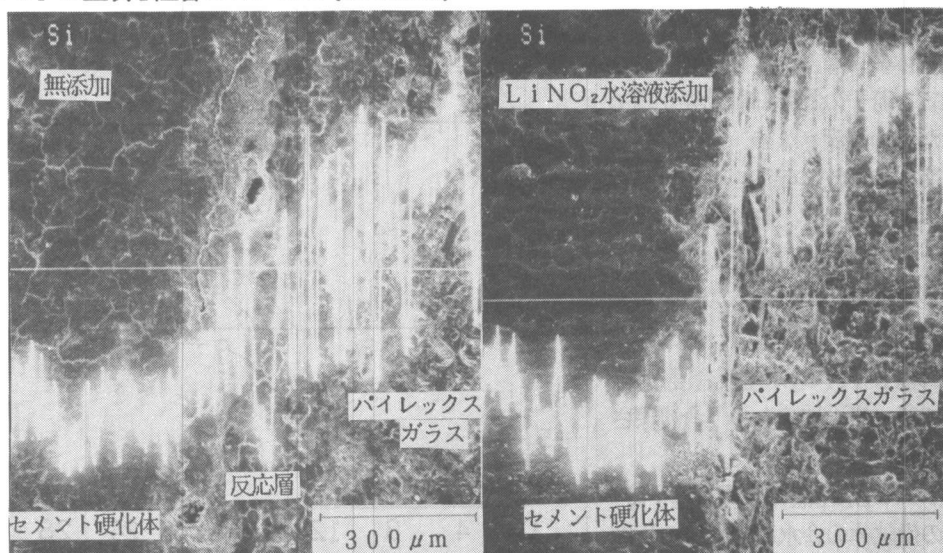


写真3.4 EDXによるパイレックスガラスとセメント硬化体との界面

4. まとめ

本研究の範囲内で以下のことが明らかになった。

- ①モルタル供試体において、パイレックスガラス、反応性骨材を問わず、Li化合物の内添による膨張抑制効果が認められた。2種類の反応性骨材については、Li/Naモル比0.9以上のLiOH・H₂Oの添加量で膨張抑制効果が著しかった。
- ②既にAARによる膨張の生じているモルタル供試体にLiNO₂水溶液を含浸することによって、膨張の緩和あるいは抑制が認められた。

これらの結果より、Li化合物が、AARの抑制に効果的に作用し、AARの予防および補修の有効な一手段になるものと期待される。

今後、コンクリートレベル、大型部材での実験等、詳細な検討が必要である。また、LiイオンのAAR膨張抑制効果の機構について明らかにしていく予定である。

<参考文献>

- (1) W. J. McCOY, and A. G. Caldwell: New Approach to inhibiting Alkali-Aggregate Expansion ACI Journal, May 1951, pp693-pp706
- (2) 高倉, 堀, 坂口: Li化合物によるアルカリ骨材反応の膨張抑制効果, 日本建築学会大会梗概集, Oct, 1987, pp1011-pp1012