

論文

[1157] 水酸化リチウムがアルカリシリカ反応に及ぼす影響

二村 誠 二 \*1

1. はじめに

アルカリシリカ反応によるコンクリート構造物の劣化を防止するためには、①コンクリート細孔溶液中のアルカリ濃度を低減する、②有害反応性骨材を使用しない、③アルカリシリカ反応抑制用化学混和剤を使用する、などが提案されている。しかしながら、現在は管理のしやすさから「有害反応性骨材の排除」が一般的に採用されている。限りある骨材資源を有効利用する上において、他の防止対策を積極的に採用する必要がある。化学混和剤による抑制対策として、McCoyら[1] は、リチウム系混和剤が有効であることを明らかにした。しかし、アルカリ金属の一種であるリチウムのアルカリシリカ反応抑制機構については不明な点も多いようである。

本研究は、リチウム化合物を添加したセメントペーストおよびモルタルバーの細孔溶液を抽出し、その化学組成を分析することにより、リチウム化合物がアルカリシリカ反応に及ぼす影響について検討したものである。

2. 実験計画

アルカリシリカ反応には「化学反応」と「吸水膨張」の2つの過程[2]が存在する。この「化学反応」過程では、水酸化アルカリによるシラノール基の中和やシロキサン基の切断によって、アルカリシリカゲルが生成されると考えられている。そこで、今回の実験ではリチウム化合物としてLiOHを添加することとし、以下のような実験を計画した。

実験Ⅰ：LiOHの添加量とモルタルバーの膨張量・吸水量・動弾性係数の測定を目的とする。

実験Ⅱ：実験Ⅰのセメントペースト部細孔溶液の化学組成の分析を目的とする。

実験Ⅲ：実験Ⅰのモルタル細孔溶液の化学組成の分析を目的とする。

2.1 実験Ⅰの方法

(1) 使用材料：セメントは普通ポルトランドセメント(Na<sub>2</sub>O等価量=0.67%)。骨材は阪神地区で大きな劣化被害の原因となった反応性輝石安山岩砕石と非反応性の西島産流紋岩砕石を容積比で1：1として用いた。使用した骨材の性質を表-1に示す。アルカリの調整はNaOHの試薬特級を用い、セメント中のNa<sub>2</sub>O等価量が1.2%となるようにした。また、練混ぜ水としては蒸留水を使用した。添加リチウムは、LiOH・H<sub>2</sub>Oの試薬1級を、練混ぜ水に溶解して使用した。Liの添加量はLi/Naモル比で0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0となるように調整した。

(2) 供試体の作製および測定項目：供試体はJIS A 5308のモルタルバー法に準じて作製し、保存した。各供試体は所定の材令において膨張量・吸水量・動弾性係数を測定した。

表-1 使用骨材の性質

骨 材 種 別		輝石安山岩	流 紋 岩
絶 乾 比 重		2.46	2.57
吸 水 率 (%)		2.48	1.13
J 化	Sc (mM/l)	523	37
I 学	Rc (mM/l)	184	79
S 法	判 定	無害でない	無 害
粉末 X線回折法による鉱物組成の分析		斜長石、加長石、クヌストパライト、輝石、川	石英、斜長石、加長石、緑泥石、雲母、川

\*1 大阪工業大学講師 工学部建築学科、工修(正会員)

## 2.2 実験Ⅱの方法

(1) 使用材料：セメント、NaOH、LiOH・H<sub>2</sub>Oは実験Ⅰと同様である。Liの添加量はLi/Naモル比で0.0、0.4、0.8 となるように調整した。

(2) 供試体の作製および測定項目：供試体はφ55×70mmのプラスチック容器に3層に分けて打設し、恒温室内で6時間緩やかに回転させながら、セメントペーストが分離しないように初期養生した。供試体は40℃、R.H.95%以上の貯蔵容器内で保存し、封緘と開放の2種類とした。所定の材令において、高圧抽出法によって細孔溶液を抽出した。抽出溶液は1/20N HClで100倍に希釈し、ICPによってLi、Na、K、Si、Ca、Sの各イオン濃度を測定した。また、OHイオン濃度は1%フェノールフタレインを指示薬とし、中和滴定法によって測定した。

## 2.3 実験Ⅲ

(1) 使用材料および供試体の作製：ここでは、実験Ⅰで作製したモルタル供試体と同一バッチの試料を用いた。供試体の形状・寸法および保存方法は実験Ⅰと同様である。

(2) 供試体の測定項目：モルタル細孔溶液の抽出および分析方法は実験Ⅱと同様である。

## 3. 実験Ⅰの結果と検討

### 3.1 モルタルバーの膨張量と吸水量

モルタルバーの膨張量と材令との関係例を図-1に示す。これによれば、Li/Naモル比が増すにしたがって、モルタルバーの膨張量は急激に低下するのが認められる。Li/Na=0.6以上になると、材令26週における膨張量は0.04%以下となる。阪神地区で大きな劣化被害の原因となった輝石安山岩碎石を用いた今回の実験では、Li/Na=0.6以上において、モルタルバーの膨張は完全に抑制できるようである。

また、Li/Naモル比が増すに従って、モルタルバーの膨張過程にも違いが見受けられる。Li無添加のモルタルバーは材令2週を過ぎたあたりから急激に膨張し、8週でほぼ安定するが、膨張量は0.47%と大きい。Li/Na=0.2のモルタ

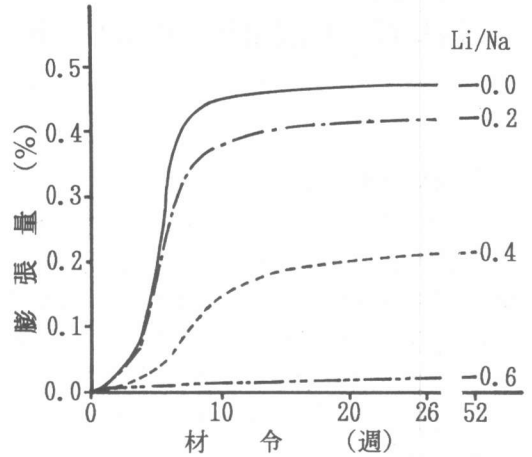


図-1 膨張量と材令の関係例

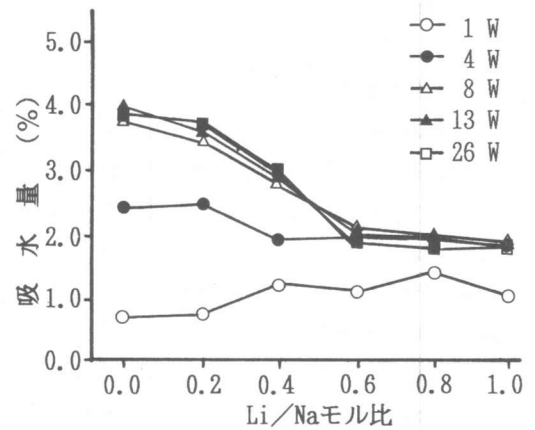


図-2 吸水量とLi/Naモル比の関係例

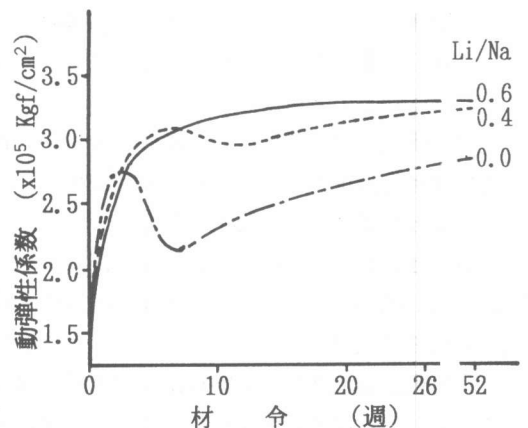


図-3 動弾性係数と材令の関係例

ルバーの膨張過程は無添加のものとはほぼ同様であるが、最終膨張量は0.40%でやや小さくなる。また、Li/Na=0.4では、材令6週過ぎから大きく膨張を始め、材令18週で膨張量は0.20%程度となって安定する。これらに対して、Li/Na=0.6以上では、材令52週まで膨張は全く見られない。このことは、Li添加量が一定濃度よりも多ければ、アルカリシリカ反応による有害な膨張を完全に抑制できることを意味している。また、Liの添加量が少量であっても、その量に応じた膨張抑制効果は期待できるようである。

次に、吸水量〔供試体1 cm<sup>3</sup>中に吸水された量 (cm<sup>3</sup>) の百分率〕とLi/Naモル比との関係例を図-2に示す。Li/Na=0.4以下では、膨張量の大きいものほど、4週以降における吸水量も大きくなることが認められる。しかし、Li/Na=0.6以上のモルタルルバーでは4週以降における吸水はほとんど認められない。これは、貯蔵容器内で保存したセメントの水和に伴う吸水が、主として、材令4週程度までとするならば、アルカリ金属の一種であるLiとの間で生成されるLi<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>ゲルは吸水膨潤性をほとんど持たないことを意味するものである。

### 3.2 モルタルルバーの動弾性係数

モルタルルバーの動弾性係数と材令との関係例を図-3に示す。Li/Na=0.4以下では急激な膨張と同時に動弾性係数も大きく低下するのが認められる。しかし、急激な膨張が進行しなくなると動弾性係数も徐々に回復する。これに対して、Li/Na=0.6以上のモルタルルバーの動弾性係数は、Li添加量の多いもの程立上がり小さくなる傾向は認められるが、ほぼ同様の値を示している。LiOHの添加によるコンクリートの力学特性への悪影響は余り見受けられないが、Li化合物の添加量はかなり多くなるので、コンクリートの諸性能に与える影響も含め、詳細な検討が望まれる。

## 4. 実験Ⅱの結果と検討

封緘および開放養生したセメントペースト細孔溶液中の各イオン濃度測定例を表-2に示す。以下、この結果に基づいて検討する。

### 4.1 封緘養生したセメントペースト中の細孔溶液

細孔溶液中の各イオン濃度は、打設直後から材令1日までの間で、極めて大きな変化を示す。Li無添加の場合、打設直後において多量のSイオンといくらかのCaイオンが見られるが、これは石膏による影響と思われる。そして、Sイオン濃度が急減すると、それに対応してOHイオン濃度は上昇するが、この反応は8時間前後で完了する。また、NaおよびKイオン濃度は、材令1週程度で最大となり、その後はかなり緩やかに低下する傾向を示すものの、その変化は極めて少ない。

ここで注目されるのは、LiOHを添加すると、打設直後から細孔溶液中のLiイオン濃度が急激に低下し、材令1日で70%程度となることである。さらに、Sイオン濃度はかなり高くなり、材令1週以降においても、Li無添加のものより高濃度となることである。これらの濃度変化はOHイオン濃度と良好な対応を示しているが、アルカリシリカ反応に極めて重大な影響を及ぼすNaやKイオン濃度変化は余りないようである。いずれにしても、Liイオンは材令26週で練混ぜ直後のイオン濃度の半分以下にまで低下することから、セメントの水和反応に何らかの関係を持つことは明かである。なお、材令13週以降の長期材令において、CaイオンはOHイオンの減少に伴って増加する傾向が認められるが、Siイオンはほとんど見られない。

### 4.2 開放養生したセメントペースト中の細孔溶液

材令1日で開放養生を始めると、細孔溶液中の各イオン濃度は、材令に伴ってかなり大きく低下するようである。特に、Liイオン濃度の低下が大きい。そして、低下の割合は、Li添加量が多

表-2 セメントペースト細孔溶液中の各イオン濃度測定例 (mM/ℓ)

Li/ Na	材令	Li <sup>+</sup>		Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Si <sup>4+</sup>		S <sup>2-</sup>		OH <sup>-</sup>	
		封緘	開放	封緘	開放	封緘	開放	封緘	開放	封緘	開放	封緘	開放	封緘	開放
0.0	0H	0		388		168		22		0		211		238	
	8H	0		388		180		2		0		56		488	
	16H	0		398		193		1		0		8		625	
	1D	1		391		193		2		0		3		650	
	1W	0	0	461	456	224	224	1	1	0	0	14	16	688	663
	4W	0	0	432	394	211	167	1	4	0	0	20	12	663	613
	8W	2	0	436	353	215	167	1	5	0	1	21	15	582	535
	13W	0	0	378	282	169	122	12	4	2	0	16	9	588	387
	26W	1	0	386	178	164	74	20	12	5	2	24	4	612	242
0.8	0H	596		395		179		6		1		302		513	
	8H	413		379		198		1		1		67		925	
	16H	429		402		211		1		1		30		975	
	1D	412		399		213		1		1		23		1013	
	1W	379	332	412	366	223	195	1	1	0	0	42	38	938	850
	4W	328	273	404	318	220	166	6	1	1	0	46	35	863	763
	8W	291	190	365	212	204	103	4	1	1	0	49	19	800	443
	13W	273	133	369	151	203	70	18	11	5	3	41	13	805	363
	26W	231	139	382	147	209	60	20	8	5	2	47	16	725	310

く、細孔溶液中の各イオン濃度が高いものほど大きい。各材令における封緘養生のイオン濃度を100%として比較すると、Li無添加では材令13週で約70%の低下であるが、Li/Na=0.8では材令13週で45%前後まで低下する。骨材の種類が異なっても、モルタルバーのアルカリ消費が大きいのは材令13週までと考えられる[3]としても、モルタルバー法における膨張試験での貯蔵容器の性能および供試体の取扱いについては、モルタル細孔溶液の濃度変化も含めた詳細な検討が必要であろうと思われる。

### 5. 実験Ⅲの結果と検討

モルタル細孔溶液中の各イオン濃度とLi/Naモル比との関係例を図-4に示す。以下、この結果に基づいて検討する。

#### 5.1 Liイオン濃度について

モルタル細孔溶液中のLiイオン濃度はLiOHの添加量にほぼ比例しているが、材令に伴うLiイオンの消費はかなり激しいようである。混練り直後から材令1日までの間で、Liイオンの約1/3が消費されている。特に注目されるのは、Liイオンの消費のされ方である。材令が進むに従って、Liイオンが消費される割合は、Li添加量に関係なく、ほぼ同じということである。そして、Liイオンは材令13週までにその大半が無くなってしまう。Liは、NaやKと同じアルカリ金属元素であるが、セメントや反応性骨材と積極的に結びつくようである。

#### 5.2 Na・Kイオン濃度について

NaおよびKイオンとも、Li添加量が増すに従って、僅かながら濃度が高くなる傾向を示すが、全てのモルタルバーで同様の値となっている。Li/Na=0.0~1.0の全ての範囲において、各材令における(Na+K)イオンの消費量は余差がなく、Li添加量の多いものほど僅かに多くなる程度である。そして、約150mM/ℓでほぼ平衡状態に達するようである。今回の実験の組み合わせでは、材令26週以降の膨張はほとんど認められないことから、(Na+K)イオン濃度が150mM/ℓ前後に

なると、有害なアルカリシリカゲルの生成は進行しなくなるものと考えられる。

いずれにしても、 $\text{Li}/\text{Na}=0.6$ 以上でモルタルバーの膨張量は完全に抑制されているが、 $(\text{Na}+\text{K})$ の消費量が全てのモルタルバーで同じであるということは、極めて興味深いことである。すなわち、各モルタルバーはほぼ同程度の $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルや $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルを生成し、 $\text{Li}$ 添加量の多いもの程多くの $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルを生成したものと予測できる。この事実は、ある一定量以上の $\text{Li}$ を含むアルカリシリカゲルはほとんど吸水膨潤性を持たないことを意味している。

### 5.3 OHイオンについて

OHイオンはモルタル打設直後から材令1日の間で大きく濃度を増す。これは、セメントペースト細孔溶液中でも確認されたことであるが、 $\text{S}$ イオンの消費量とほぼ一致するものである。その後、 $\text{Li}$ 添加量の多いものほど消費量も多くなり、 $(\text{Li}+\text{Na}+\text{K})$ イオンの消費量にほぼ対応している。このことは、反応性骨材との間で $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルが極めて速やかに生成され、やや遅れて、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルや $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルの生成が行われたことを示唆している。

### 5.4 Siイオン濃度について

材令初期において、 $\text{Si}$ イオンは各細孔溶液中にほとんど認められない。しかし、材令13週間前後から、膨張量の大きい $\text{Li}/\text{Na}=0.4$ 以下の細孔溶液中に見られるようになる。また、 $\text{Si}$ の大きな溶出に伴う $\text{Li}$ イオン濃度の変化は見られないが、 $\text{Na}$ や $\text{K}$ イオンは、僅かながら濃度増加が認められることから、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルはほとんど吸水膨潤性を持たないことを示唆している。これは、モルタルバーの膨張が完全に抑制された供試体の吸水量は極めて小さいことから裏付けられる。

### 5.5 Caイオン濃度について

モルタル混練り直後に見られる $\text{Ca}$ は石膏としてセメント中に混入されたものであると思われる。 $\text{S}$ イオンが消費されると、この $\text{Ca}$ イオンも細孔溶液中に見られなくなる。しかし、OHイオン

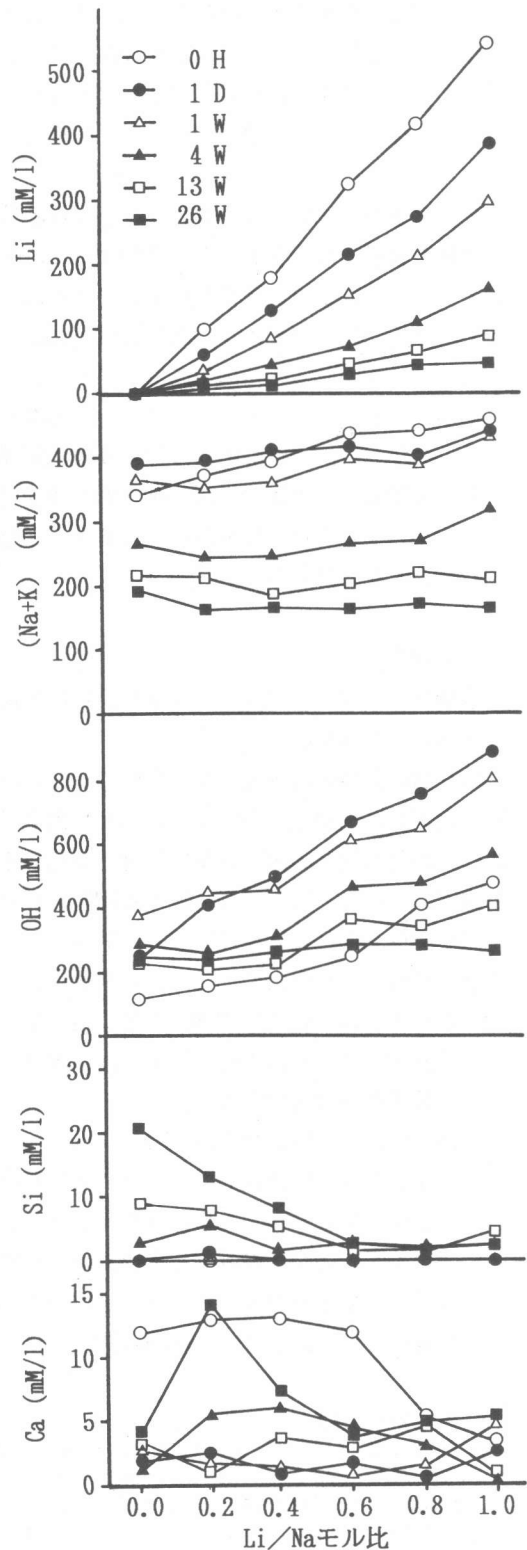


図-4  $\text{Li}/\text{Na}$ モル比と各イオン濃度の関係例

ン濃度が300mM/l以下になると、Caイオンは再び細孔溶液中被られる[3]ようになる。このように、材令1日までのCaイオンと長期材令で見られるCaイオンは、その起源が異なるようである。アルカリシリカ反応におけるCaイオンの役割は、今回の実験ではそれほど大きな関わりを持たないように見受けられるが、さらに詳細な検討が必要かと思われる。

## 6. リチウム化合物のアルカリシリカ反応抑制機構

今回の実験では、リチウム化合物として $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を添加したが、この結果から、リチウム化合物のアルカリシリカ反応抑制のメカニズムについて検討してみる。

- ①LiイオンはNaやKイオンよりも速く反応し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルを生成する。
- ②この $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルの生成はLi/Naモル比が大きいほど多いようである。
- ③Li/Naモル比が大きくなるほど、反応性骨材を使用したモルタルバーの吸水量が小さくなることから、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルは余り吸水膨潤性を持たないようである。
- ④この結果、一定量以上のLi化合物を添加（今回の実験の組み合わせではLi/Na=0.6以上）すると、アルカリシリカ反応による有害な膨張を完全に抑制することができる。

ということが推測される。

## 7. むすび

水酸化リチウムがアルカリシリカ反応に及ぼす影響について研究した結果をまとめると、次のようなことが言える。

1) 今回の実験の組み合わせにおいて、Li/Naモル比が0.6以上で完全な膨張抑制効果が得られ、0.4以下では添加量が少なくなるほど膨張量が大きくなる傾向を示した。これらの結果とモルタルバーの吸水量との間には良好な対応が認められ、アルカリ金属の一種であるリチウムとの間で生成される $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルは吸水膨潤性を余り持たないことを示唆している。

2) リチウム化合物を添加すると、アルカリシリカ反応によるモルタルバーの膨張が抑制されるのは、次のような理由によるものと推測される。すなわち、

- ①リチウム化合物を添加すると、速やかに、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルを生成する。
- ② $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルや $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルは大きな吸水膨潤性を持つが、この $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルは余り吸水膨潤性を持たない。
- ③この $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルや $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ゲルより速やかに生成されるが、OHイオンと密接な関係を持ち、Li/Naモル比に対応して生成される。
- ④この結果、リチウム化合物を添加すると、その量に応じてモルタルバーの膨張量は小さくなるが、完全に抑制するためには、一定量以上の添加が必要となる。

3) リチウムによるアルカリシリカ反応抑制効果は、リチウム化合物の種類や骨材の反応性によっても異なると言えるので、使用に際しては、実配合による確認が必要である。

## 主な参考文献

- [1] McCoy, W. J. and Caldwell, A. G.: New Approach to Inhibiting Alkali-Agglomerate Expansion, J of ACI, Proc. 47, pp. 693-706, 1951.
- [2] Diamond, S., Barnyback, R. S. and Struble, J.: On the Physics and Chemistry of Alkali-Silica Reaction, Proc. 5th Int. Conf. on AAR in Conc., Cape Town, S252/22, 1981.
- [3] 瀬野康弘他: 反応性骨材を用いたモルタル供試体における細孔溶液の組成と膨張特性、コンクリート工学論文集、Vol. 1, No. 2, PP. 29-38, 1990.