

# リチウム化合物によるアルカリ骨材反応の抑制

## The Inhibiting Effect of Lithium Compounds on Alkali-Aggregate Reaction

阿部 康弘  
Yasuhiro ABE

リチウム化合物によるアルカリ骨材反応(AAR)の抑制を評価した。骨材の判定には化学法, モルタルバー法, X線回折法を用い, 最もAARの反応性が高い骨材を選定した。リチウム化合物には水酸化リチウム, 硝酸リチウム, 塩化リチウム, 炭酸リチウムを選択し, 高アルカリ量, オートクレーブを使用した促進試験によりAARの抑制を評価した。AARはモルタル中の全アルカリに依存し, 2.0%のアルカリ量で0.4%以上の高い膨張率を示した。本試験で使用した全てのリチウム化合物によりAARの抑制は可能であり, リチウム化合物/Na<sub>2</sub>Oのモル比が0.5で75%以上抑制された。これらリチウム化合物の価格, 抑制効果, 作業性から実現場で使用するには硝酸リチウムが最も適当であると推察した。また, リチウム化合物によるAARの抑制機構はモルタル中に不溶性のリチウムシリカ化合物が生成するためと考察した。

### 1 緒 言

コンクリート構造物中の骨材と, セメントより供給されるアルカリの間に生じるアルカリシリカゲルがコンクリート中の細孔液を吸収し膨張する。これがアルカリ骨材反応(AAR)である。このAARによる膨張圧力によりコンクリート構造物にひび割れが生じたり, コンクリートが完全に崩壊することが世界的な問題となりつつある。

これまで日本では反応性の骨材は存在しないため, コンクリートに損傷を与えるAARはほとんど起きないとされてきた。しかし, 1982年頃より, 阪神高速道路公園の関連施設においてAARによるひび割れが確認され, 日本におけるAARは極めてまれでなく潜在化したものであると考えられるようになった。このことから, AARについての調査委員会が設けられ, 活発な研究活動が開始され始めた。

現在, AARを抑制するためにフライアッシュ<sup>1, 2)</sup>, 高炉スラグ<sup>3, 4)</sup>, シリカフェーム<sup>5)</sup>等のポゾラン物質をコンクリートに添加する手法が検討されている。しかし, これらポゾラン物質によるAARの抑制機構が明確にされていないこと, そして添加量によっては逆に膨張率が大きくなる等の問題点が懸念されている。その一方で, リン酸塩<sup>6)</sup>等の化学物質を用いることによるAARの抑制が注目され始めている。この化学物質による抑制方法の

一つとして, コンクリート材料中にリチウム化合物を添加する<sup>7, 8)</sup>, もしくはリチウム化合物を溶解させた溶液にコンクリート材料を含浸させる<sup>9, 10)</sup>手法が試みられている。これまでのところ, 種々のリチウム化合物を使用した試験がなされているものの, どのようなリチウム化合物が適当であるか, そしてその抑制機構について詳細に検討した研究は少ない。

本研究の目的は, AARがどのようなリチウム化合物でどの程度抑制可能であるかを明確にし, 日本において最も有用なリチウム化合物を検討すること, そしてリチウム化合物によるAARの抑制機構はどのようなものであるかを解明することにある。

### 2 実 験

#### 2.1 骨材の判定

##### 2.1.1 化学法 (ASTM C 289-81)

3種類の骨材(A, B, C)を0.15-0.30 mm以下に粉碎し, 流水で洗浄後100℃にて24時間乾燥させた。骨材25 gに1 N水酸化ナトリウム水溶液25 mLを加え, 80℃の恒温槽に24時間静置した。試料を吸引ろ過し, る液中のアルカリ減少量(Rc)をHClによる滴定, 溶融シリカ量(Sc)をモリブデン酸分光法により測定した。

## 2.1.2 モルタルバー法( ASTM C 227-81 )

2.1.1の化学法で最も AAR の起きやすい骨材を選定し、この骨材の AAR 反応性をモルタルバー法により確認した。

練り鉢にポルトランドセメント( 600 g ), 0.15-0.30 mm の骨材( 202.5 g )を入れ充分混合した。セメントの全アルカリ量(  $\text{Na}_2\text{O}$  )が 1.2 % となるように水酸化ナトリウム水溶液( 300 mL )を加え、1 分間練り混ぜた( 水 / セメント比 : 0.50 )。0.30-0.60 mm( 337.5 g ), 0.60-1.18 mm( 337.5 g ), 1.18-2.36 mm( 337.5 g ), 2.36-4.75 mm( 135 g ) の骨材を添加しさらに 2 分間練り混ぜた。練り混ぜ後のモルタルを長さ変化測定用の型枠に詰め、温度 20 °C、湿度 90 % 以上の湿気箱に保存した。24 時間後に脱型し、供試体の基長をモルタルコンパレーターを用いて測定した( JIS A 1129 )。基長測定後の試料を温度 40 °C、湿度 95 % 以上の恒温恒湿機中に保存し、所定の材令( 2, 4, 8 週, 3 ヶ月 )について長さ測定を行った。

## 2.1.3 X線回折法

2.1.2のモルタルバー法で使用した骨材の XRD 測定を行った( 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA, 5-40 ° の範囲, 1 deg. /min )。測定にはリガク製 RINT 2400 を使用した。

## 2.2 リチウム化合物による AAR の抑制

### 2.2.1 全アルカリ量が AAR に与える影響

全アルカリ量が AAR に与える影響を検討するため、全アルカリ量を変化させた供試体を作成し、長さ変化測定を行った。供試体の作成はモルタルバー法で使用したセメント、骨材を用い、水酸化ナトリウムの添加量はセメントの全アルカリ量が 1.2, 1.5, 2.0, 3.0 % となるように調整した( 水 / セメント比 : 0.50 )。モルタルバー法による AAR の評価には 3 カ月要してしまうため、オートクレーブによる促進試験( 昇温速度 2.5 °C /min, 130 °C にて 5 時間保持 )を行った。尚、水酸化ナトリウム無添加試料の全アルカリ量は 0.6 % であった。

### 2.2.2 リチウム化合物による AAR の抑制

リチウム化合物によりどの程度 AAR が抑制できるか検討するため、様々なリチウム化合物を添加した供試体を作成し、長さ変化測定を行った。供試体はモルタルバー法と同様に作成し、添加する水酸化ナトリウム量はセメントの全アルカリ量が 2.0 % となるように調整した( 水 / セメント比 : 0.50 )。リチウム化合物には水酸化リチウム一水和物(  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ), 硝酸リチウム(  $\text{LiNO}_3$  ), 塩化リチウム(  $\text{LiCl}$  ), 炭酸リチウム(  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  )を用い 0.05 ~ 0.5 mol 添加した。AAR の評価は 2.2.1 同様にオ

ートクレーブによる促進試験( 昇温速度 2.5 °C /min, 130 °C にて 5 時間保持 )により行った。

### 2.2.3 リチウム化合物による強度劣化の抑制( JIS R 5201 )

リチウム化合物の添加により供試体の強度劣化がどの程度抑制されるかを検討するため、2.2.2 の長さ変化測定後の供試体について曲げ強度試験を行った。曲げ強度は供試体を形成した側面の中央に毎秒 80 N の速度で載荷した時の最大荷重から算出した。

## 2.3 AAR 抑制機構の解明

リチウム化合物による AAR の抑制機構を解明するため、リチウム化合物添加およびリチウム化合物無添加において溶解シリカ量(  $S_c$  )の測定を行った。試験は 2.1.1 の化学法と同様にして行い、使用するリチウム化合物は  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{LiNO}_3$  とした( 添加量 0.1 mol )。

## 3 結果および考察

### 3.1 骨材の選定

リチウム化合物による AAR の抑制試験を行うに当たって、使用する骨材が AAR を起こすかどうかを判定する必要がある。通常、AAR を起こす反応性骨材の判定には化学法、モルタルバー法、X 線回折法の 3 種が用いられる。ここで 3 種の判定法を行うのは、1 種類の判定法で AAR が起きる骨材と判断されたとしても、実際 AAR が起きなかった例が多々見られるためである。

化学法により測定した 3 種の骨材のアルカリ減少量(  $R_c$  ), 溶解シリカ量(  $S_c$  )を Table 1 に、そして骨材の潜在反応性に関する判定基準線図を Fig. 1 に示す。Fig. 1 中の実線、破線は化学法で得たデータ、高アルカリセメントを含むモルタルバーの膨張、骨材の岩石学的検討ならびにコンクリート構造物での骨材の挙動から定められたものであり、これらにより無害域、有害域、潜在的に有害域に大別される。破線よりも上にある潜在的有害域はアルカリに対して極めて反応性があるとしても、モルタルやコンクリート中では比較的小さな膨張しか示さない可能性がある骨材を意味する。Fig. 1 から分かるように、最も AAR が起きやすい骨材は  $R_c$  が小さく、 $S_c$  が大きい値を示す傾向がある( 有害域 )。Table 1, Fig. 1 から分かるように、骨材 A, B, C はいずれも小さな  $R_c$  , 比較的大きな  $S_c$  を有しており有害域に属する。本実験の最終目的はリチウム化合物による AAR の抑制効果を比較検討することであり、これら 3 種の骨材中で、できるだけ反応性の高い骨材を用いて評価することが望ましい。そこで、最も  $S_c$  の大きい骨材 C を選択しその他判

Table 1 Rc and Sc of the aggregates.

Aggregate	Rc / mmol L <sup>-1</sup>	Sc / mmol L <sup>-1</sup>
A	1.0	43
B	35.0	88
C	11.6	496

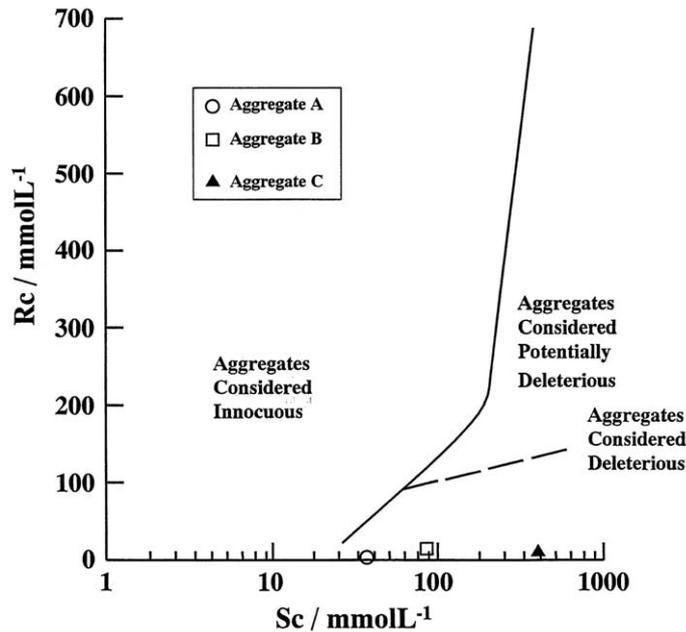


Fig. 1 Results of ASTM C 289-81 on aggregates in this investigation. Aggregate A, Aggregate B, Aggregate C.

定試験を行った。

Fig. 2 に骨材Cを用いて作成した供試体のモルタルバー法による膨張曲線を示す。Fig. 2 から分かるように、材令が長くなるほど供試体が膨張することが確認できる。とりわけ4週間までの膨張率が著しい。通常、モルタルバー法では材令3ヶ月で0.05%以上、6ヶ月で0.10%以上の膨張率を示すとき、その骨材をAARの起きる可能性の高いものとしている。試験結果では、材令3ヶ月(12 weeks)の試料が0.25%の膨張率を示しており、本判定法からも骨材CがAARを起こしやすいものと結論付けられた。

日本においてAARを起こす岩石は主に輝石安山岩といわれている。輝石安山岩に含まれるシリカ鉱物は火山ガラス、クリストパライト、トリジマイトおよび石英である。これらシリカ鉱物のうち石英以外のもの(火山ガラス、クリストパライト、トリジマイト)は常温において熱力学的に不安定であるため、アルカリによる侵食を受けやすい。Fig. 3 に骨材CのXRD回折図を示す。Fig. 3 から分かるように、骨材Cでは長石、石英に加えて不安定なクリストパライトが存在する。このことから、骨材CはAARを起こす可能性が高いものと推察された。

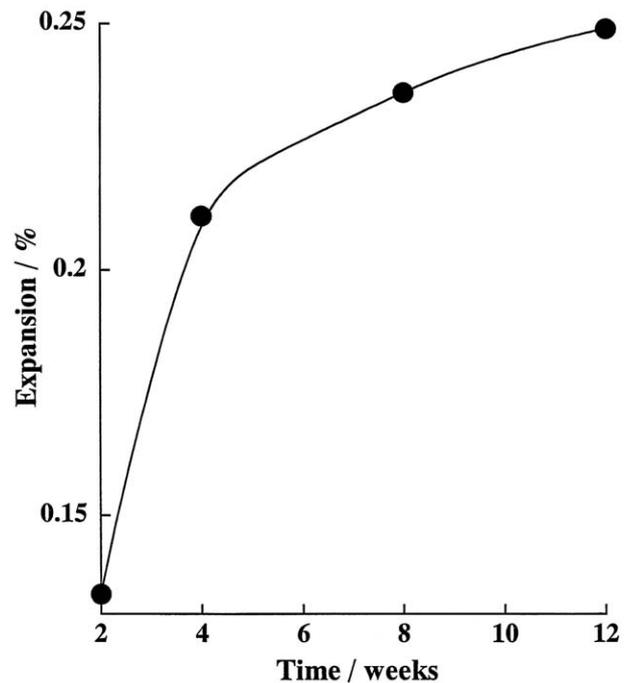


Fig. 2 Expansion of mortar by mortar bar method (ASTM C 227-81).

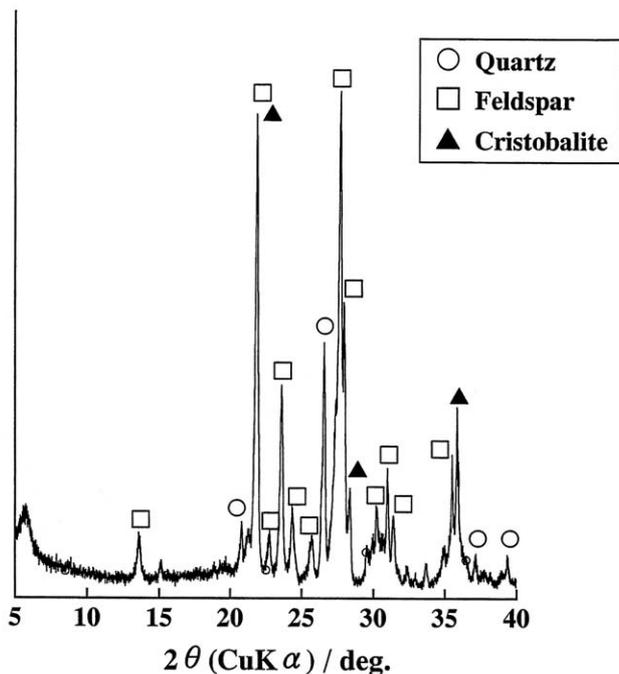


Fig. 3 XRD profile of aggregate C.  
Quartz, Feldspar, Cristobalite.

以上、化学法、モルタルパー法、X線回折法いずれの判定法においても骨材CはAAR反応性が高いものと結論づけられた。従って、骨材Cを使用してリチウム化合物によるAARの抑制試験を行った。

### 3.2 全アルカリ量がAARに与える影響

全アルカリ量がAARに与える影響を検討するため、全アルカリ量を変化させた供試体を作成し膨張率測定を行った。結果をFig.4, Table 2に示す。また、全アルカリ量0.6% (水酸化ナトリウム無添加) および2.0% 試料のオートクレーブ処理後の表面写真をFig.5に示す。Fig.4, Table 2から分かるように、全アルカリ量が1.5%以上で急激な膨張率の変化が起き、2.0%で0.4%以上の高い膨張率を示した。また、Fig.5から分かるように全アルカリ量が0.6%試料の表面は滑らかであるのに対し、2.0%試料ではクラックが観察される。Table 2に見られるように、このクラックは全アルカリ量が1.5%、膨張率が0.021%までは発生していない。以上の

Table 2 Expansion and surface condition of the samples after autoclave treatment.

Alkali content / %	Expansion / %	Surface condition
0.6	0.008	
1.2	0.010	
1.5	0.021	
2.0	0.419	×
3.0	0.830	×

○ : Non-crack  
× : Crack

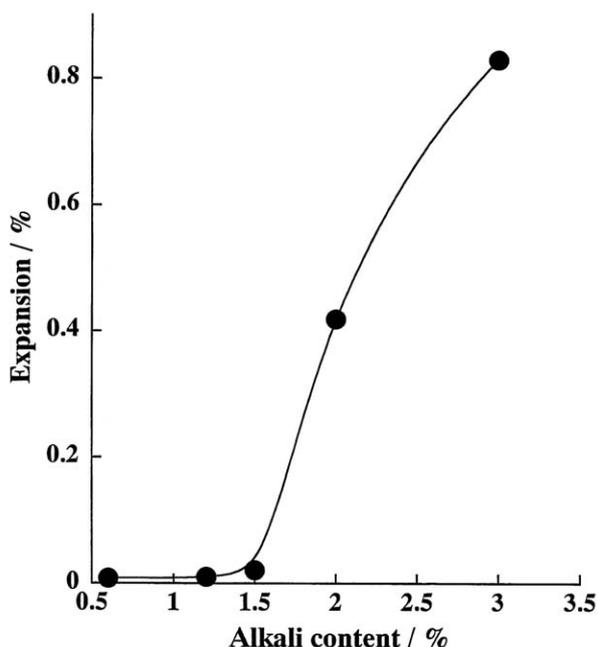


Fig. 4 The relationship between expansion and total alkali content in mortars.

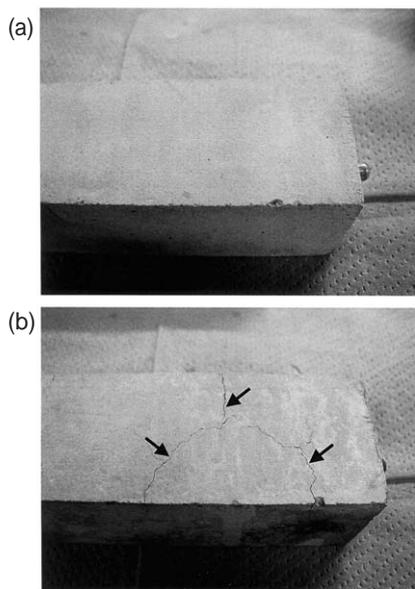


Fig. 5 Photographs of mortars after autoclave treatment. Alkali contents were (a) 0.6% and (b) 2.0%.

ことから、AARはモルタルに含有される全アルカリ量への依存性が高く、そしてクラックの発生はAARを原因とした膨張により起きたものと推察される。

### 3.3 リチウム化合物によるAARの抑制

様々なリチウム化合物をモルタルに添加し、どのリチウム化合物がAARの抑制に有効であるかを検討した。Li化合物/Na<sub>2</sub>O(モル比)で表した膨張率測定結果をFig.6に示す。ここで図中の黒印は供試体にクラックが発生した試料を表す。また、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の高添加量(モル比0.5以上)のデータが記載されていないのは、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>がセメントの硬化促進剤として作用し供試体の作成ができなかったためである。

Fig.6から分かるように、リチウム化合物無添加のモルタル(Li compound/Na<sub>2</sub>O molar ratio = 0)ではオートクレーブ処理後0.4%以上の高い膨張率を示し、この膨張により生じたクラックが観察された。一方、リチウム化合物を添加することにより膨張率は減少し、Li化合物/Na<sub>2</sub>O比0.5で75%以上AARの発生を抑制することが可能であった。また、クラックの発生はリチウム化合物で差異は見られたものの0.1%以上の膨張率で発生する傾向が見られた。各リチウム化合物の抑制効果をモル比0.5以下で比較すると、以下の順で優位性があるものと推察された。

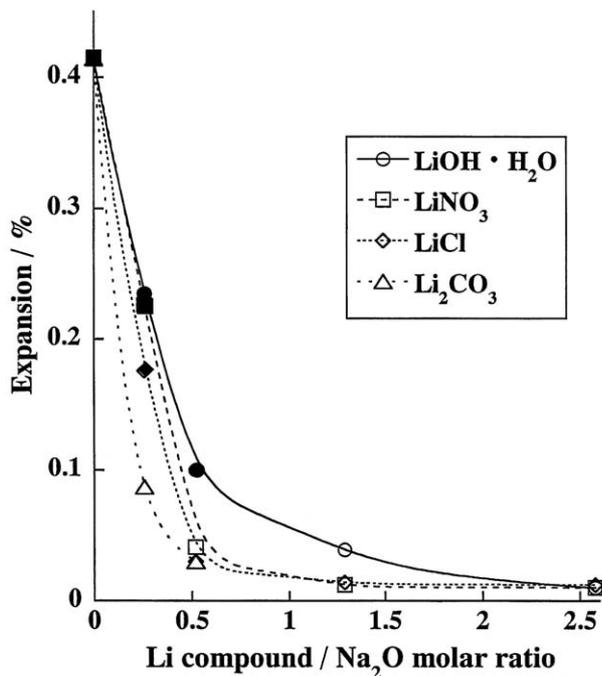


Fig. 6 The relationship between expansion and the ratio of Li compound/Na<sub>2</sub>O in mortars after autoclave treatment.

LiOH·H<sub>2</sub>O, LiNO<sub>3</sub>, LiCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{LiCl} > \text{LiNO}_3 > \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が高い抑制効果を示しているのは、他のリチウム化合物と比較して二倍のリチウム原子を含むためであり、リチウム原子で換算した場合その抑制効果はLiClと大きな差異は見られない。

オートクレーブ処理後における供試体の曲げ強度試験結果をFig.7に示す。Fig.6同様に図中の黒印は供試体にクラックが発生した試料を表す。Fig.7から分かるように、Li化合物無添加試料ではクラックが発生するため、3.5 N/mm<sup>2</sup>程度の強度しか発現しない。一方、リチウム化合物を添加した試料では添加量に伴った強度の増加が見られ、最終的にブランク(無添加)の倍程度の強度が発現した。また、各試料の強度はFig.6に示した膨張率に依存し、膨張率が大きい程曲げ強度が弱く、逆に膨張率が小さい程強度が高くなる傾向が確認された。

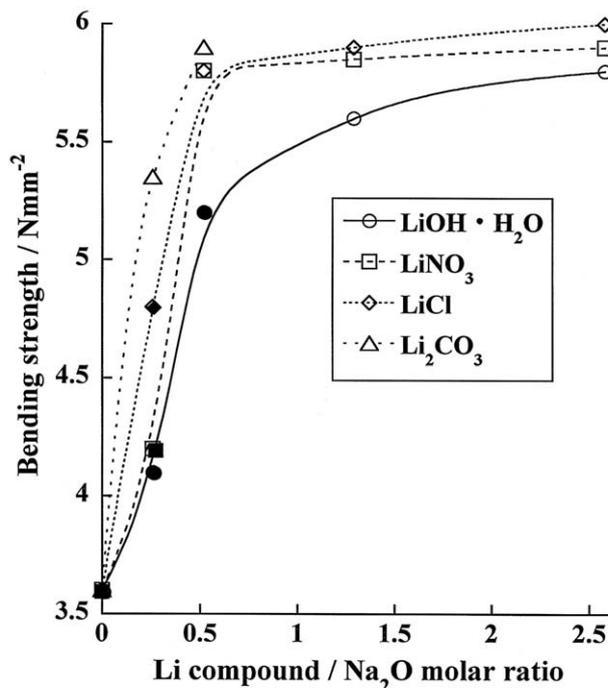


Fig. 7 The relationship between bending strength and the ratio of Li compound/Na<sub>2</sub>O in mortars after autoclave treatment.

LiOH·H<sub>2</sub>O, LiNO<sub>3</sub>, LiCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3.4 AARの抑制機構

化学法で行った試験と同様に、LiOH·H<sub>2</sub>O, LiNO<sub>3</sub>添加および無添加において溶解シリカ量(Sc)の測定を行った。結果をTable 3に示す。Table 3から分かるように、ブランクの溶融シリカ量は約600 mmol/Lと非常に大きいのにに対し、リチウム化合物を添加した試料ではその値は小さくなる(LiOH·H<sub>2</sub>O: 200 mmol/L, LiNO<sub>3</sub>: 70 mmol/L)。このことは、リチウム化合物を添加する

ことにより、不溶性のリチウムシリカ化合物が生成したことを示唆している。AARにより生成するクラックは、アルカリ成分(ナトリウム、カリウム)と反応性シリカとの間に生じるアルカリシリカゲルを主因とする。従って、リチウム化合物を添加することでクラックの発生を抑制できるのは、不溶性のリチウムシリカ化合物が吸水性の高いアルカリシリカゲルの生成を阻害していると考えるのが妥当であろう。

また、LiOH・H<sub>2</sub>OとLiNO<sub>3</sub>の溶解シリカScを比較すると、LiNO<sub>3</sub>添加試料の方がはるかに小さいSc値を示している。このことは、LiNO<sub>3</sub>の方がAARを抑制する要因である不溶性のリチウムシリカ化合物を生成しやすいことを意味している。Fig.6においてLiNO<sub>3</sub>の方がLiOH・H<sub>2</sub>Oよりも高い抑制効果が発現しているのは上記事実からも納得出来る。また、これらのことを考慮すると3.3の(1)で示したリチウム化合物による抑制効果の優位性は、この不溶性リチウム化合物の生成しやすさに関係する可能性が高いものと思われる。

Table 3 Sc of the samples containing Li compounds.

	Sc / mmol L <sup>-1</sup>
Blank	591
LiNO <sub>3</sub>	73
LiOH・H <sub>2</sub> O	207

### 3.5 リチウム化合物の選定

いずれのリチウム化合物もAARを抑制することが可能であるものの、現場で使用するには多々の問題があり使用に関しては制約がある。例えば、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>はセメントの硬化促進剤であるため可使時間を短縮してしまう、LiOH・H<sub>2</sub>Oは他のリチウム化合物よりもAARの抑制効果が低い、LiClの添加は塩化物イオンを増加させるため鉄筋を錆びさせてしまう、その他ハロゲン化リチウムは高価であり土木材料としては不適切である。これらのことから、硝酸リチウムが充分適用可能なAAR抑制剤と推察される。

しかし、本試験で得られた結果は反応性の高い骨材、高アルカリ量、オートクレーブの使用による促進試験での評価である。今後、実現場に沿った長期間での抑制効

果の確認等が必須と思われる。また、適用可能なその他リチウム化合物の選定も必要であろう。

## 4 結 論

リチウム化合物によるAARの抑制試験を行い、以下のことが明らかとなった。

- ① AARはモルタル中の全アルカリ量に依存する。
- ② 全てのリチウム化合物によりAARの抑制は可能であり、Li化合物/Na<sub>2</sub>O(モル比)が0.5で75%以上抑制できる。
- ③ 価格、AARの抑制効果、作業性から硝酸リチウムが最も適当である。
- ④ リチウム化合物を添加することにより不溶性のリチウムシリカ化合物が生成する。

## 文 献

- 1) E. R. Dunstan, *Cement, Concrete and Aggregate*, 3, 101(1981)
- 2) D. W. Hobbs, *Magazine of Concrete Research*, 34, 83(1982)
- 3) P. J. Nixon and M. E. Gaze, *Pro. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete*, Copenhagen, 1983, p.61.
- 4) I. Smith, *Pro. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete*, Copenhagen, 1983, p.69.
- 5) G. Gudmundsson and H. Asgeirsson, *Pro. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete*, Copenhagen, 1983, p.217.
- 6) 本田淳裕, 土木学会第42回年次学術講演会, 1987, p.448.
- 7) W. J. Macoy and A. G. Caldwell, *Journal of American Concrete Institute*, 47, 693(1951)
- 8) S. Nishibayashi, K. Yamane, M. Shigeyoshi and H. Nakamura, *Concrete Journal of Japan*, 30, 28(1992)
- 9) M. Abe, M. Wakasugi, M. Tanaka and H. Kamimoto, *Proceeding of Japan Concrete Institute*, 41, 927(1992)
- 10) K. Okada, K. Kobayashi, T. Miyagawa and A. Sugashima, *Proceeding of Japan Concrete Institute*, 9, 621(1987)

---

## Abstract

The inhibiting effect of lithium compounds on the Alkali-Aggregate Reaction (AAR) was investigated. An aggregate that has a high reactivity during the AAR was selected using the potential reactivity of the aggregates (chemical method), mortar bar method, and XRD measurement. LiOH, LiNO<sub>3</sub>, LiCl, and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were selected as the lithium compounds and the inhibiting effect of these on the AAR was evaluated by a rapid test which used a quantity of high alkali content mortar and autoclave treatment. The AAR depended on the total alkali content in the mortar and an expansion of more than 0.4% appeared when the total alkali content was 2.0%. Every lithium compound used in this experiment showed a high inhibiting effect on the AAR and the expansion of more than 75% could be suppressed when the lithium compound/Na<sub>2</sub>O molar ratio was 0.5. It was considered that LiNO<sub>3</sub> could be applicable as the lithium compound because of its cost, inhibiting effect on the AAR and work nature. Also the inhibiting mechanism of the lithium compounds on the AAR was the formation of a lithium-silica compound that was insoluble.



著 者

氏名 阿部 康弘

Yasuhiro ABE

所属 研究開発本部

無機開発部

環境材料グル-プ