

第5章 内部圧入によるリチウムイオンの浸透

5.1 本章の目的

現在、リチウムイオンを用いた ASR 補修工法として、表面塗布工法、ひび割れ注入工法および内部圧入工法の 3 種類が実用化されている¹⁾。表面塗布工法は、亜硝酸リチウムをコンクリート表面に塗布し、コンクリート内部へ含浸させることによってリチウムイオンを骨材の周囲に供給する工法である。表面塗布工法は、ポリマーセメントモルタル系表面被覆材に亜硝酸リチウムを混入して塗布する工法と、亜硝酸リチウム水溶液を直接コンクリート表面に含浸塗布する工法とに分けられる。ひび割れ注入工法は、低圧注入器を使用してひび割れから亜硝酸リチウムを注入する工法で、超微粒子セメント系ひび割れ注入材に亜硝酸リチウムを混入してひび割れに注入する。しかし、これらの工法では ASR の抑制に必要となるリチウムイオン量を塗布または注入するのが難しく、リチウムイオンを供給できる範囲がコンクリート表層部あるいはひび割れ近傍に限定される²⁾。またコンクリート内部へのイオン拡散に長期間（30mm/年程度）を要するという問題が指摘されており³⁾、ASR の根本的な抑制効果を期待することはできない。それに対し、リチウムイオン内部圧入工法はコンクリート躯体に小径の削孔を行い、そこから亜硝酸リチウムを加圧注入してコンクリート内部に浸透させる工法であり、ASR 抑制効果を得るための必要リチウムイオン量を短期間で供給することができるため、ASR を根本的に抑制する効果が期待される。

リチウムイオン内部圧入工は必要リチウムイオン量を短期間で圧入できるとは言うものの、過去の施工実績を整理すると、その内部圧入に要する期間は 10 日～60 日と大きなばらつきを示していた。これは、ある一定量の亜硝酸リチウム水溶液を内部圧入するのに要する時間が対象コンクリート内部の微細構造や劣化程度などによって大きく影響を受けるためと推察される。リチウムイオン内部圧入工の施工計画、工程管理を行う上では、事前に内部圧入に要する時間を精度よく推定することが必要である。しかしこれまで、内部圧入に要する時間に関する検討はほとんどなされていないのが実情である。

また、内部圧入に要する時間だけでなく、コンクリート内部に圧入されたリチウムイオンの浸透状況、分布状況も対象コンクリート内部の微細構造や劣化程度などによって大きく影響を受けると考えられる。たとえ必要リチウムイオン量を適切な時間で内部圧入できたとしても、浸透状況に過度の偏りが生じている場合には十分な ASR 抑制効果を発揮できないものと考えられる。ところが、リチウムイオン内部圧入を実施した後のコンクリート内部においてリチウムイオンがどのように分布しているのかを検証した事例は少ない。

そこで本章では、まず内部圧入工によりリチウムイオンが供給されたコンクリート内部におけるリチウムイオンの浸透状況を供試体実験によって明らかにし、圧入孔位置とリチウムイオンの浸透状況との関係を整理した。次にこれまでの施工実績により得られた内部圧入データに基づき、コンクリートの劣化程度と圧入時間との関係を整理することにより、リチウムイオンの内部圧入に要する時間の算定方法を提案した。

5.2 コンクリートに内部圧入したリチウムイオンの浸透状況

5.2.1 実験概要

(1) 供試体概要

実験に用いた供試体は第3章で示した 1000mm×1000mm×2000mm の ASR 大型供試体 (図 5-1) とし, 供試体コンクリート打設後, 島根県江津市の極東興和(株)江津 PC 工場敷地内にて 511 日間にわたり屋外暴露して ASR を進行させた. 図 3-24(再掲)に示すとおり, 屋外暴露開始後 30 日あたりから膨張し始め, 膨張率が 3,000~5,000 μ に達した 385 日目にリチウムイオン内部圧入工を実施した. 内部圧入工は, 供試体北側面から直径 20mm, 深さ 800mm の圧入孔を 500mm 間隔で削孔し, そこから亜硝酸リチウム 40%水溶液を油圧式圧入装置で加圧注入した. 注入圧力は 0.6~0.8Mpa とした. ここで, 図 5-1 に示すとおり上段の圧入孔②と④の間の×印の位置は意図的に圧入しない箇所としたため, 圧入孔数は 7 箇所とした.

亜硝酸リチウムの圧入量は実際の施工仕様として一般的な Li/Na モル比 1.0 となる量とした. これはコンクリート 1 m^3 あたりの供給量に換算すると 34.2kg/ m^3 となる. 大型供試体 1 体あたりの圧入量は 68.4kg であり, 7ヶ所の圧入孔からそれぞれ 9.77kg ずつ圧入した. 通常は 500mm の等間隔で圧入孔を設けるため, 施工面積 2.0 m^2 の本供試体に設置する圧入孔は 8 箇所となる. 本供試体実験は, 圧入孔計 8 箇所の圧入孔から 8.55kg ずつ圧入するべき供試体に対し, 供試体全体には必要リチウムイオン量が供給されているものの, 1 箇所の圧入孔からの浸透が不十分であった場合を想定している.

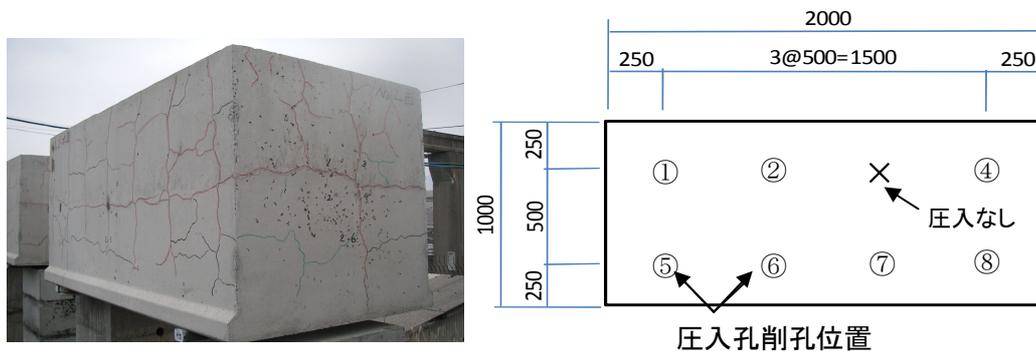
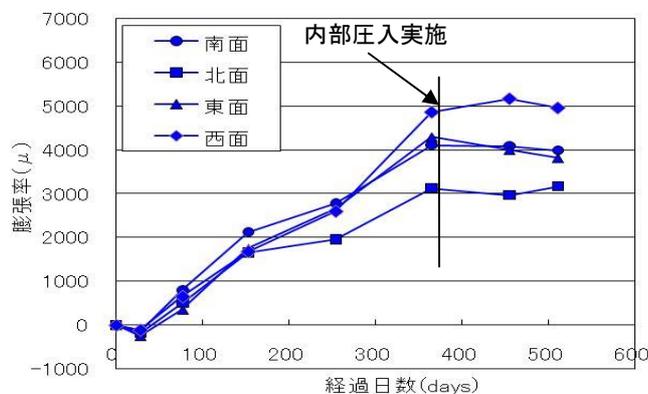


図 5-1 大型供試体外観と寸法 (単位:mm)



(再掲) 図 3-24 大型供試体の膨張率(亜硝酸リチウム内部圧入)

(2)リチウムイオンの浸透状況の確認方法

屋外暴露 385 日目にリチウムイオン内部圧入工を実施し、その 126 日後に供試体コンクリート内部のリチウムイオン浸透状況の確認試験を実施した。まず、供試体内部を露出させるためにワイヤーソーを用いて図 5-2 に示す 2 断面にて供試体を切断した。切断面(1)は圧入孔①、⑤の深さ方向に沿った断面で、長さ 800mm の圧入孔全長を露出させるとともに、その上下方向への浸透状況の確認を目的としている。切断面(2)は全圧入孔を垂直に切断する断面で、各圧入孔から全周方向への浸透状況の確認を目的としている。供試体切断状況を図 5-3 に示す。

ワイヤーソーにより供試体を切断し、切断面を洗浄した後、露出面に呈色反応試薬 TDI（トルエン・ジ・イソシアナート）を噴霧した。TDI は無色透明の液体で、亜硝酸リチウムのうちの亜硝酸イオンと反応して茶褐色に変色する性質を持つため、切断面に TDI を噴霧して茶褐色に変色した範囲を亜硝酸イオンの浸透範囲と見なすことができる。図 5-4 に TDI 噴霧状況を示す。

切断面(1): 圧入孔に沿って切断

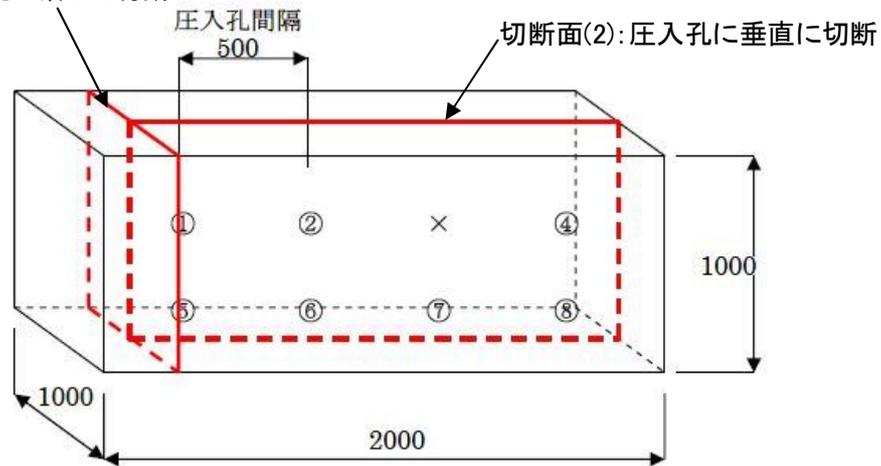


図 5-2 供試体切断位置



図 5-3 供試体切断状況



図 5-4 試薬 TDI 噴霧状況

5. 2. 2 亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透状況の相違

亜硝酸リチウムの浸透範囲の確認方法として試薬 TDI による呈色試験が用いられているが、試薬 TDI で検出しているのはリチウムイオンではなく亜硝酸イオンである。しかし、ASR 抑制効果を発揮するのはリチウムイオンであるため、実際に検出すべき対象は亜硝酸イオンではなくリチウムイオンである。

既往の研究で、堀ら²⁾や杉浦ら⁴⁾は、コンクリート中のリチウムイオンの拡散速度は亜硝酸イオンに比べて遅いと報告している。これらの研究結果は表面塗布含浸の場合のイオン拡散に関するデータであり、内部圧入工のように亜硝酸リチウム水溶液を加圧して浸透させる場合とは条件が異なるものの、内部圧入による亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透速度が大幅に異なる場合には、試薬 TDI による呈色反応試験が意味をなさない。そこで、内部圧入工により亜硝酸リチウムを添加したコンクリートコアを用いて、亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透状況の相違を確認した。

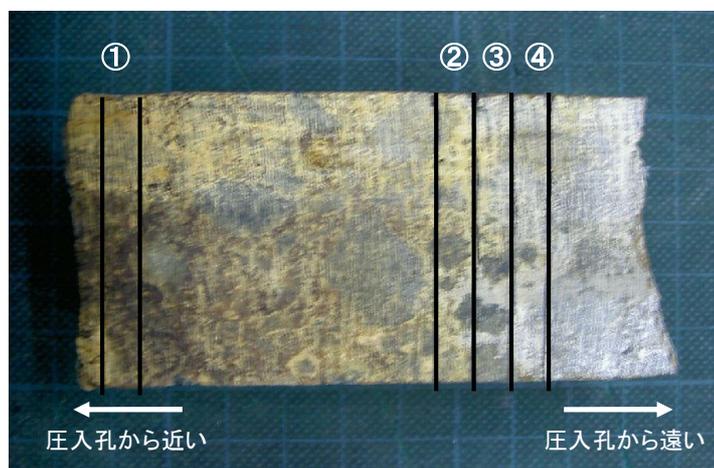


図 5-5 亜硝酸イオンおよびリチウムイオン定量分析位置

分析には内部圧入工を実施したコンクリート供試体から採取したコア試料を用いた。図 5-5 に示すとおり、TDI 呈色反応の濃淡に応じて「①反応大」、「②反応中」、「③反応小」、「④反応なし」の 4 箇所をスライスして粉碎試料を作製し、その粉碎試料中に含まれる亜硝酸イオンとリチウムイオンの含有量をそれぞれ定量分析した。亜硝酸イオンの分析はイオンクロマトグラフにて、リチウムイオンの分析は ICP プラズマ発光分光分析法にて実施した。イオンクロマトグラフとは、試料溶液をイオン交換樹脂が充填されている分離カラムを通過させることによって含有イオンを分離し、各イオンをそれぞれ単独に含む溶液の電気伝導度を測定することによって対象イオンの含有率を定量するものである。ICP プラズマ発光分光分析法とは、試料溶液を高温（8,000～10,000℃）のプラズマ炎中に噴霧し、その熱エネルギーによって元素が発する光を分光して光の波長と強さを測定することにより、含有元素の定性および定量分析を行うものである。

亜硝酸イオンとリチウムイオンの定量分析結果を表 5-1 に示す。試薬 TDI の呈色状況の濃淡と亜硝酸イオンおよびリチウムイオンの含有量との間には相関関係があり、濃度が濃い箇所は

どいずれのイオンの含有量も多いことがわかる。呈色反応の濃淡別に見ると、亜硝酸イオンの含有量（分析値/理論値）は反応大，中，小，なしの順に 2.92，1.24，0.92，0.45 となっている。

「①反応大」および「②反応中」に相当する呈色の濃い範囲には十分な亜硝酸イオンが含まれており、「③反応小」に相当する呈色の薄い範囲で僅かに理論値を下回っている。図 5-5 の「④反応なし」の範囲は圧入孔から最も遠い位置であり、この範囲の試料中に含まれる亜硝酸イオンは理論値の半分以下の量であった。

同様に、リチウムイオンの含有量（分析値/理論値）は反応大，中，小，なしの順に 2.07，1.63，1.14，0.73 となっている。「①反応大」および「②反応中」に相当する呈色の濃い範囲には十分なリチウムイオンが含まれており、「③反応小」に相当する呈色の薄い範囲で僅かに理論値を上回っている。圧入孔から最も遠い「④反応なし」の位置に含まれるリチウムイオンは、理論値の 7 割程度の量であった。ここに示した呈色状況の濃淡とリチウムイオン含有量との関係は、呈色状況の濃淡と亜硝酸イオン含有量との関係と傾向が一致しており、「①反応大」および「②反応中」に相当する呈色範囲には理論値相当以上の亜硝酸イオンおよびリチウムイオンが含まれていることがわかった。また、「③反応小」の範囲でも分析値/理論値 1.0 に近い含有率を示している。これらより、内部圧入による亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透速度はほぼ同等であったとみなすことができる。

内部圧入工によってコンクリート内部に加圧注入された亜硝酸リチウムは、主に水溶液の状態のままコンクリート中を浸透していると想定されるため、既往の研究で示されている亜硝酸イオンとリチウムイオンのイオン拡散速度の差が表れなかったものと考えられる。また、これらの結果から、試薬 TDI による呈色反応試験は亜硝酸イオンを検出するものであるが、内部圧入後において実施する場合においては、呈色反応試験結果は、概ねリチウムイオンの分布状況を示すものと見なすことができる。

表 5-1 呈色反応の濃淡と亜硝酸イオンおよびリチウムイオン含有量との関係

呈色反応の 度合	亜硝酸イオンの分析			リチウムイオンの分析		
	亜硝酸イオン 含有量の 分析値 (kg/m ³)	圧入した 亜硝酸イオン量 の理論値 (kg/m ³)	分析値 /理論値	リチウムイオン 含有量の 分析値 (kg/m ³)	圧入した リチウムイオン量 の理論値 (kg/m ³)	分析値 /理論値
①反応大	34.73	11.87 ※	2.96	3.71	1.79 ※	2.07
②反応中	14.69		1.24	2.92		1.63
③反応小	10.95		0.92	2.04		1.14
④反応なし	5.38		0.45	1.30		0.73

※コンクリート 1m³ あたりの亜硝酸リチウム 40%水溶液圧入量=34.19kg/m³

そのうちの亜硝酸リチウム量=13.68 kg/m³

亜硝酸リチウムの原子量=53 ， 亜硝酸の原子量=46 ， リチウムの原子量=6.941

実際に圧入した亜硝酸イオン量の理論値=13.68×46/53=11.87kg/m³

実際に圧入したリチウムイオン量の理論値=13.68×6.941/53=1.79kg/m³

5. 2. 3 コンクリートに内部圧入したリチウムイオンの浸透状況

(1) 呈色試薬 TDI による亜硝酸リチウム浸透範囲の確認

供試体切断面(1)および(2)に対して呈色反応試薬 TDI を噴霧したところ、図 5-6 および図 5-7 に示すような茶褐色の呈色反応が見られた。呈色の度合いを茶褐色の濃さに応じて「反応大」、
「反応中」、「反応小」および「反応なし」の 4 段階に区分した。

図 5-6 に示した切断面(1)の呈色状況を見ると、圧入孔に近い範囲が最も濃く、圧入孔から離れるに従って薄くなっている。切断面(1)における濃淡の面積割合は、反応大が 53%、反応中が 25%、反応小が 18%、反応なしが 4%であった。図 5-7 に示した切断面(2)の呈色状況を見ると、同様に圧入孔に近い範囲が最も濃く、圧入孔から離れるに従って薄くなっている。切断面(2)における濃淡の面積割合は、反応大が 52%、反応中 28%、反応小が 18%、反応なしが 2%であった。ただしこの割合は、意図的に内部圧入していない範囲も含んだ数値である。

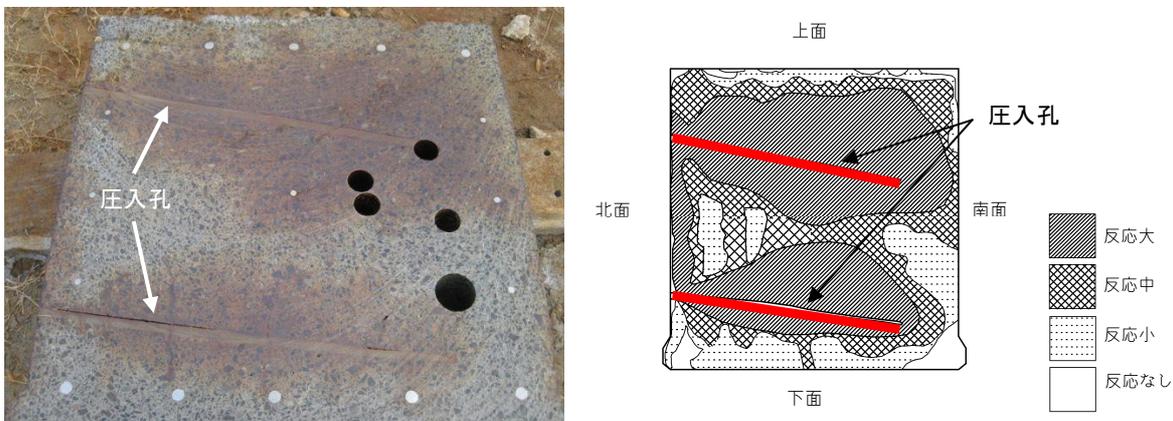


図 5-6 切断面(1)の亜硝酸リチウム呈色反応状況（圧入孔に沿った断面）

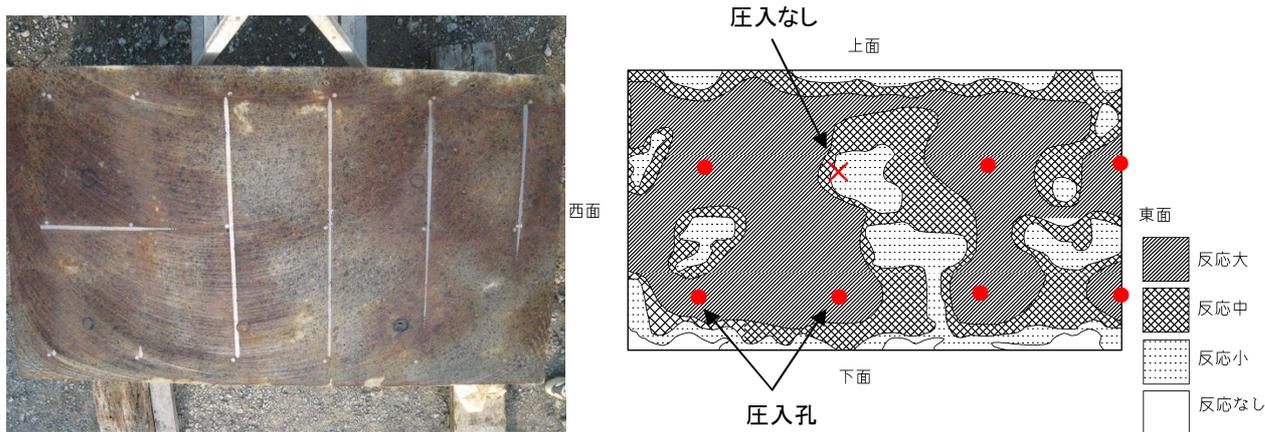


図 5-7 切断面(2)の亜硝酸リチウム呈色反応状況（圧入孔に垂直な断面）

×

呈色反応の濃淡とリチウムイオン含有量との関係を把握するために、反応大、反応中、反応小の位置からコアを採取し、それぞれを粉砕して作製した各粉末試料中に含まれるリチウムイオン量を ICP プラズマ発光分光分析法により定量分析した。ICP プラズマ発光分光分析法によるリチウムイオン含有量の分析結果を表 5-2 に示す。

表 5-2 より、茶褐色の呈色反応の濃淡とそこに含まれるリチウムイオン量との間には相関関係があり、濃度が濃い箇所ほどリチウムイオンの含有量が多いことがわかる。このことから、図 5-6 および図 5-7 の呈色状況の濃淡はリチウムイオン含有量の大小を示すものであり、圧入孔近傍のコンクリートはリチウムイオン含有量が多く、圧入孔から離れるに従ってリチウムイオン含有量が少なくなることがわかる。これは圧入孔から加圧注入された亜硝酸リチウムがコンクリート内部へと浸透していく様子を表すものと考えられる。また、分析に用いた試料中の範囲内では試薬 TDI による呈色反応が最も薄かった反応小の位置であっても、実際に圧入したリチウムイオン量の理論値に相当するリチウムイオン分析値が得られている。このことから、TDI による呈色反応試験においては、反応大、反応中に区分されるような呈色の濃い範囲だけでなく、反応小程度の薄い呈色状況であっても、ASR を抑制するために必要なリチウムイオン量が存在する可能性が示された。

ただし、リチウムイオン含有量分析結果の数値そのものは試料を採取する場所によって大きくばらつくことが想定されるため、試料採取位置毎に異なる値を示すものと考えられる。呈色反応の濃淡はあくまでリチウムイオン含有量の大小を相対的に示す指標としてとらえておく必要がある。

表 5-1 呈色反応の濃淡とリチウムイオン含有量との関係

呈色反応の度合い	リチウムイオン含有量の分析値 (kg/m ³)	実際に圧入したリチウムイオン量の理論値 (kg/m ³)	分析値/理論値	備考: 切断面(1)での面積割合
反応大	3.71	1.79 ※	2.07	53%
反応中	2.92		1.63	25%
反応小	2.04		1.14	18%

※コンクリート 1m³ あたりの亜硝酸リチウム 40%水溶液圧入量=34.19kg/m³

そのうちの有効亜硝酸リチウム量=13.68 kg/m³

亜硝酸リチウムの原子量=53 , リチウムの原子量=6.941

実際に圧入したリチウムイオン量の理論値=13.68×6.941/53=1.79kg/m³

(2) 圧入孔位置と亜硝酸リチウム浸透範囲との関係

圧入孔に沿った切断面(1)を示す図 5-8 には、同一断面にある上段と下段の圧入孔の断面が表れている (図 5-2 の圧入孔①, ⑤)。図 5-8 中の上段, 下段それぞれの圧入孔近傍の呈色反応状況を図 5-9 の a および b に示す。上段, 下段ともに圧入孔に近い範囲のコンクリートの呈色反応が濃く, 圧入孔から離れるに従って薄くなる傾向が見られる。切断面(1)における圧入孔から上下方向への亜硝酸リチウム浸透距離を見ると, 圧入孔延長の中央部付近で最も浸透距離が長く, 圧入孔両端付近では浸透距離が短い。圧入面の表面付近には浸透しづらい傾向が見られるが, これは圧入面の表面から深さ 250mm の範囲に圧入ノズルを固定するための加圧パッカーが設置してあることに起因すると考えられる。

上段と下段で比べると, 同一圧力で同一時間だけ加圧注入したにも関わらず, 下段のほうが上段よりも呈色の濃い「反応大」の範囲が狭いことがわかる。これは, 屋外暴露において上面および側面には雨および直射日光にさらされるのに対し, 下面はそれらの影響を受けにくく, ASR 劣化程度が軽微であったことにより, 上段よりも下段の圧入孔付近のコンクリートのほうが浸透しにくい状況であったと推察される。また, 供試体打設の方向によって上方よりも下方のほうが密実なコンクリートになりやすいことも一因であると考えられる。このように同一コンクリートであっても, その強度や劣化程度が異なれば内部圧入後の亜硝酸リチウムの分布状況が異なる可能性があることに留意する必要がある。

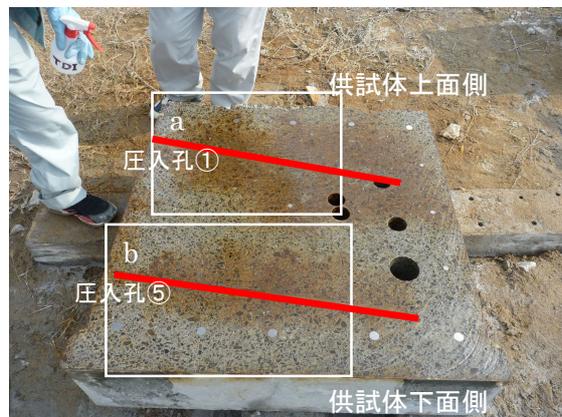


図 5-8 圧入孔に沿った切断面での呈色状況

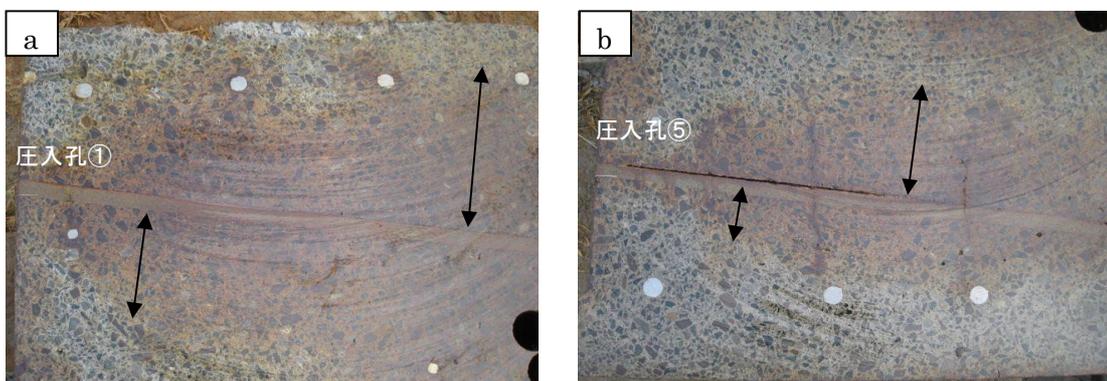


図 5-9 圧入孔に沿った切断面での呈色状況 (拡大)

圧入孔に垂直に切断した切断面(2)と各圧入孔の位置関係を図 5-10 に示す。図 5-8 に示す上段と下段の圧入孔断面図が、図 5-10 の右端に見える圧入孔①、⑤になる。上段、下段ともに概ね圧入孔を中心とした同心円状の呈色反応状況が見られ、圧入孔から加圧注入された亜硝酸リチウムが圧入孔を中心とした全方向のコンクリートに向けて浸透していることを示している。図 5-11 に、上段の圧入孔②と下段の圧入孔⑥における呈色範囲を示す。これらと比べると、切断面(1)で見られた傾向と同様に、下段のほうが上段よりも呈色の濃い「反応大」の範囲が狭いことがわかる。供試体上下のコンクリートの密度や ASR 劣化程度の差異によって亜硝酸リチウムの浸透のしやすさが異なったものと推察される。

図 5-10 に示した圧入孔のうち、②と④の間の×印の位置は意図的に圧入していない箇所である。図中の楕円で示したとおり、圧入孔②と④の間には亜硝酸リチウムの呈色反応の薄い範囲が表れている。本供試体の圧入孔間隔は実際の施工と同様に 500mm としており、亜硝酸リチウム圧入量および圧入時間の設定も実施工に準拠している。この条件において、圧入孔 1 孔の内部圧入が何らかの理由により阻害された場合、その周辺のコンクリートへの亜硝酸リチウムの浸透は不十分なものになることが示された。ここで、この楕円の範囲には亜硝酸リチウムが全く浸透していないわけではなく、図 5-7 の凡例では「反応小」に相当する量の浸透は確認できる。これは×印の周囲②、④、⑦の圧入孔からの浸透と考えられる。ただし、ASR を抑制するために必要となるリチウムイオン量には不足する量である。また、この圧入されていない箇所がコンクリート下方の浸透しにくい範囲のコンクリートであった場合、この呈色の薄い範囲はさらに広がっていた可能性もある。このことから、設計で決められた圧入孔間隔を順守し、圧入不十分となる状況を作らないよう、各孔の圧入管理を行うことが重要であると考えられる。

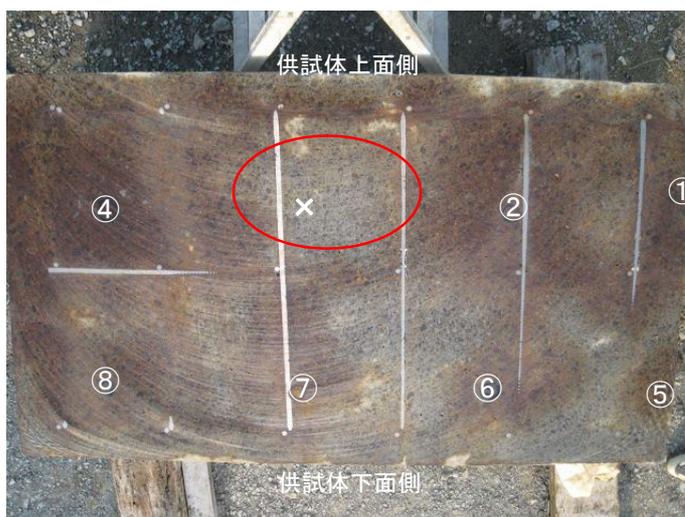


図 5-10 圧入孔に垂直な切断面の呈色状況

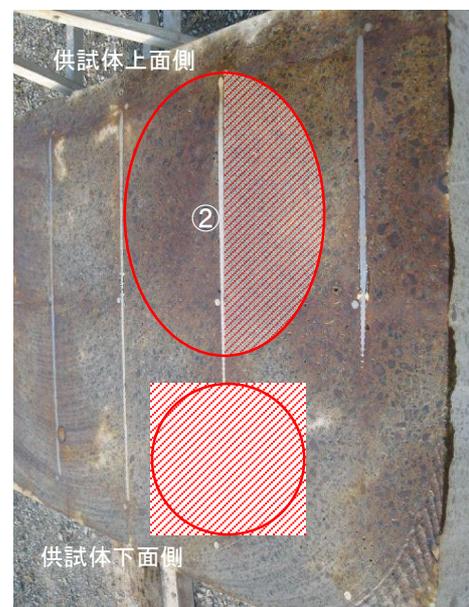


図 5-11 上下方向の呈色の違い

(3)コンクリート内部のひび割れとリチウムイオン浸透経路との関係

ASRで劣化したコンクリート中の亜硝酸リチウムの浸透経路として最も支配的なのは、コンクリート内部に発生しているひび割れ内を通じた浸透であると考えられる。図5-12に、コンクリート内部に発生していた微細ひび割れ近傍の呈色反応状況を示す。この図に表れているとおり、ひび割れに沿って呈色の濃い部分が見られ、亜硝酸リチウムがひび割れを通じて優先的に移動したことが推察される。ただし、ひび割れに沿った濃い部分だけでなくその周囲にも満遍なく呈色反応が表れていることから、コンクリート中の亜硝酸リチウムの移動はコンクリート内部のひび割れに沿って優先的に行われるものの、その後はコンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による浸透も行われていると考えられる。

図5-13に、コンクリート内部の鉄筋近傍の呈色反応状況を示す。この鉄筋は供試体内の水平方向に配置されていた鉄筋である。鉄筋周囲に呈色の濃い部分が見られ、亜硝酸リチウムが鉄筋に沿って移動したことが推察される。鉄筋とコンクリートとの界面、特に鉄筋下面側には打設時のブリージングによる空隙が生じやすく、その空隙を浸透経路として亜硝酸リチウムの移動が行われたと推察される。

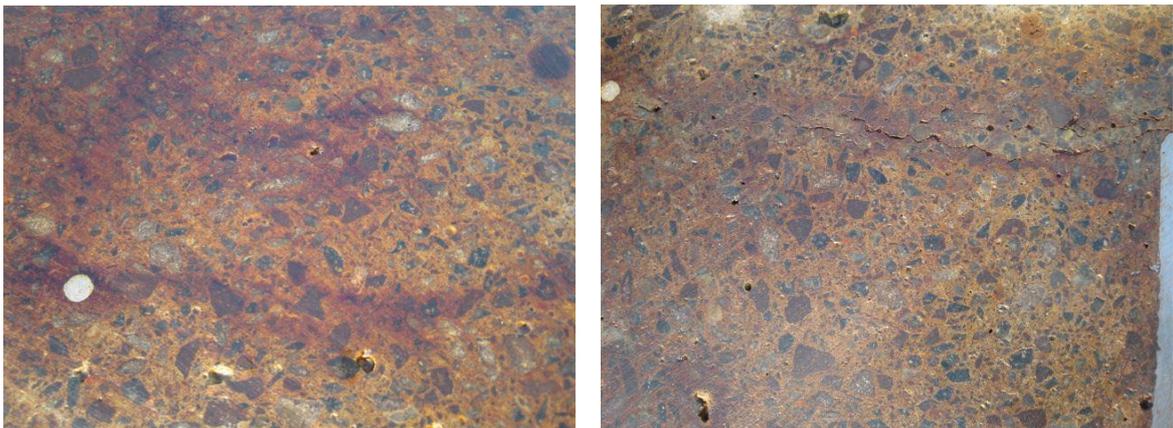


図 5-12 ひび割れ近傍の呈色状況



図 5-13 鉄筋近傍の呈色状況