

論文

亜硝酸リチウムの圧入時期が ASR 抑制に与える影響

高木 雄介^{*1}, 大谷 智也^{*2}, 六郷 恵哲^{*3}, 小林 孝一^{*3}

ASR Suppression by Lithium Nitrite Injection Carried Out at Different Stages of Deterioration

Yusuke TAKAGI^{*1}, Tomoya OTANI^{*2}, Keitetsu ROKUGO^{*3} and Koichi KOBAYASHI^{*3}

要旨:本研究では、反応性骨材を使用した ASR 供試体を用いて、亜硝酸リチウム圧入を実施した。圧入を行う時期、圧入量をそれぞれ 3 段階に設定し、その後の膨張挙動と浸透範囲について検討を行った。浸透範囲については呈色試薬 TDI を用いて確認を行った。ひび割れ前に圧入を実施したものは規定量のリチウムが圧入しきらず、早期に圧入を実施したものは浸透範囲が狭く、圧入量に関わらず ASR 抑制効果が薄れていることが確認された。また、ひび割れ進展後に圧入を実施したものは膨張抑制効果が確認された。

キーワード: ASR, 亜硝酸リチウム圧入, 補修, 呈色反応試験

1. はじめに

近年、アルカリシリカ反応（以下、ASR）によるコンクリート構造物の劣化が問題となっている。ASR によって過大な膨張が発生しひび割れが確認された構造物は、コンクリートの強度が低下するのみならず、鉄筋曲げ加工部や圧接部周辺で鉄筋が破断する例も報告されている。また、ASR が生じると、凍害や化学的侵食に対する抵抗性が低下し、コンクリート中の鋼材が腐食する可能性が増大することが知られている。膨張への対策としては、劣化因子の一つである水に着目し、外部からの水分供給を遮断することを目的とした表面被覆等の補修が施されることが多い。しかし、水分供給を完全に止めることは難しく、再劣化が生じる場合もある。そのような中、近年では亜硝酸リチウムを構造物の内部に圧入する補修工法が注目されてきている。これは、ASR の生じた構造物に亜硝酸リチウムを加圧注入（以下、リチウム圧入、とする）してコンクリート内部に浸透させることにより、ASR による膨張を抑制する手法である¹⁾。

リチウム圧入による補修は、一般的に ASR がある程度進行した膨張量 1500~2000 μ 程度で施されることが多い。一方、早期に圧入した場合の知見は少なく未解明な部分も存在する。

本研究では、反応性骨材を使用した ASR 供試体を用いて、圧入を行う時期、圧入量をそれぞれ 3 段階に設定し、亜硝酸リチウム圧入を実施した。圧入を

行う時期については、ひび割れが発生する前の段階、ひび割れが目視で確認できた段階（膨張量 400 μ 程度）、一般的に圧入補修が適用される段階（膨張量 2000 μ 程度）とし、比較検討を行った。また、浸透範囲を確認する為、試薬 TDI（トルエン・ジ・イソシアナート）を用いて呈色反応試験を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントに普通ポルトランドセメントを使用し、水セメント比は 57% として、反応性骨材を用いたコンクリート供試体を作製した。また、コンクリート中の等価アルカリ量が 9kg/m³ となるように NaCl を添加した。なお、早期圧入供試体は北海道産反応性骨材、通常圧入供試体では、大分産反応性骨材を使用し、それぞれ作製時期が異なる。

ASR 抑制剤として圧入するリチウム化合物は、国内での使用実績が最も多い亜硝酸リチウム (LiNO₂) を使用し、コンクリート中への浸透性が阻害されない範囲で最も高濃度である 40% 水溶液とした¹⁾。

2.2 供試体概要

図-1 に圧入供試体の寸法と削孔位置、表-1 に圧入供試体一覧を示す。リチウムを圧入する段階を 3 段階とし、ひび割れが発生する前の段階を無劣化供試体、ひび割れが目視で確認できた段階を早期圧入供試体、一般的に圧入補修が適用される段階を通常圧入供試体とした。

^{*1} 岐阜大学大学院工学研究科生産開発システム工学専攻 博士後期課程

^{*2} 岐阜大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 博士前期課程

^{*3} 岐阜大学工学部社会基盤工学科 教授

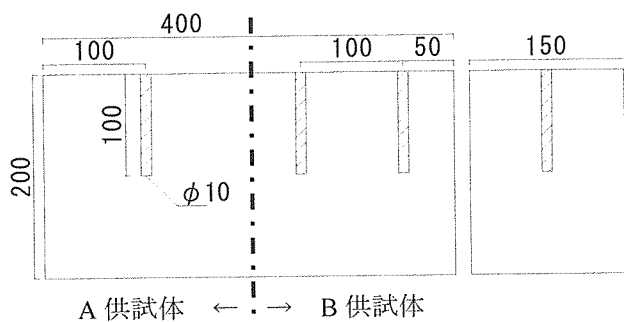


図-1 供試体寸法及び削孔位置 (mm)

表-1 供試体一覧

Li/Na モル比	無劣化	早期圧入		通常圧入
無圧入	—	A 供試体	—	A 供試体
0.4	A 供試体	A 供試体	B 供試体	A 供試体
0.6	A 供試体	A 供試体	B 供試体	A 供試体
0.8	A 供試体	A 供試体	—	A 供試体

圧入するリチウム量が異なる Li/Na モル比 0.4, 0.6, 0.8 の 3 種類の供試体と無圧入の供試体を作製し、劣化促進させた。圧入施工時のリチウム圧入量の算定は、ASR リチウム工法協会の基準書²⁾に準拠した。また、早期圧入供試体においては、削孔位置、削孔数の違う A 供試体と B 供試体の 2 種類とし、通常圧入供試体においては、A 供試体のみとした。これは、リチウムの圧入量が同じであっても、削孔数を増やすことで抑制効果が増大するかを検討することを目的としている。供試体は打設翌日に脱型後、7 日間湿布養生、その後は劣化促進室（温度 35～40℃、湿度 100%）に静置し、劣化促進を開始した。

2.3 膨張量測定

図-2 に膨張量測定を行うためのプラグの位置を示す。プラグは供試体側面に埋め込み、端部から 50mm の場所より片面 8 ヶ所にプラグを埋め込んだ。鉛直方向、軸方向は 100mm を基長とし、上段に 4 点、下段に 4 点プラグを設け、鉛直方向 4 ヶ所（区間 1～4）、供試体軸方向の上面側 3 ヶ所（区間 5～7）および下面側 3 ヶ所（区間 8～10）計 10 ヶ所で長さ変化を測定し、各供試体の膨張量の 1 週間ごとの変化を計測した。また、膨張量の判定については上段と下段に大きな差が見られなかった為、全ての平均値とした。

2.4 リチウム圧入概要

早期圧入供試体はひび割れが目視で確認することができた膨張量 400 μ 、通常圧入供試体は膨張量 2000 μ に達した時点でリチウム圧入を行った。

通常圧入供試体では、リチウムが圧入時にひび割れから漏出することを防止するために供試体の上面

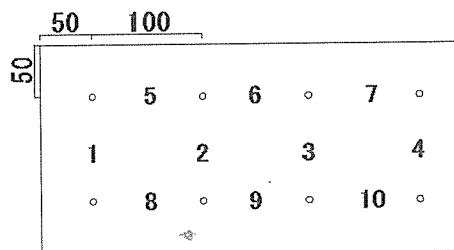


図-2 供試体プラグ位置 (mm)

以外を樹脂で 2mm 程度被覆した。なお、この樹脂はリチウム圧入完了後に全て削り取った。次に、リチウム圧入のための $\phi 10 \times 100$ mm の圧入孔を A 供試体で 2 ヶ所、B 供試体で 4 ヶ所削孔した。供試体の削孔位置を図-1（図中斜線が削孔位置）に示す。無圧入供試体は、圧入供試体と同様の条件でどの程度膨張するかを検討するために、リチウム圧入は実施しないものの削孔は行った。無劣化、早期圧入供試体については、注入圧力を 0.4MPa に、通常圧入供試体では上面からのリチウム漏れを考慮して 0.2MPa とした。圧入する亜硝酸リチウムはコンクリート中の Li/Na モル比がそれぞれ 0.4, 0.6, 0.8 となる量（1 体あたり、148g, 222g, 295g）とし、圧入を行った。なお、コンクリート練り混ぜ時に亜硝酸リチウムをあらかじめ練り込むプレミクス方式の場合には、モル比が 0.4 であっても膨張が生じないことをあらかじめ確認している。

無劣化供試体については、材齢 14 日に圧入を行ったが、すべての供試体において 1 つの圧入孔につき規定量のうちの 50g 程度（約 0.2 モル）しか圧入をすることができなかった。早期圧入と通常圧入の供試体については、所定の量のリチウムの圧入を完了できた。

2.5 呈色反応試験

早期圧入供試体は圧入後 50 日、通常圧入供試体は圧入後 20 日後にコンクリートカッターにより供試体を圧入孔に沿って 400×200×75mm に切断し、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 は亜硝酸リチウム内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、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。ASR 抑制に効果を発揮するのはリチウムイオンであり、実際に検出すべき対象は亜硝酸イオンでなくリチウムイオンであるが、江良ら³⁾により、概ねリチウムイオンの分布状況を示すことができると報告されている。

供試体切断面の変色範囲をプランメーターにより測定し、浸透面積とした。これを断面積で除した値を浸透率とした。

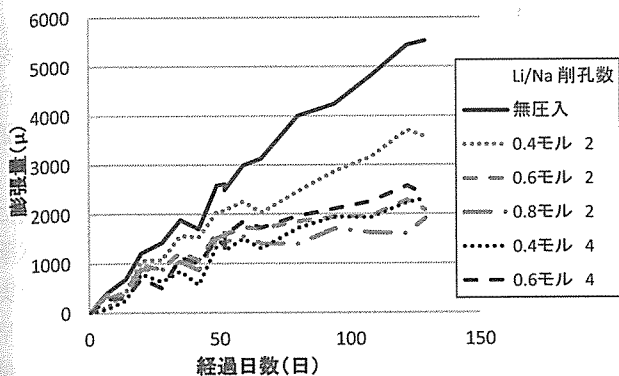


図-3 圧入後の膨張量変化（早期圧入）

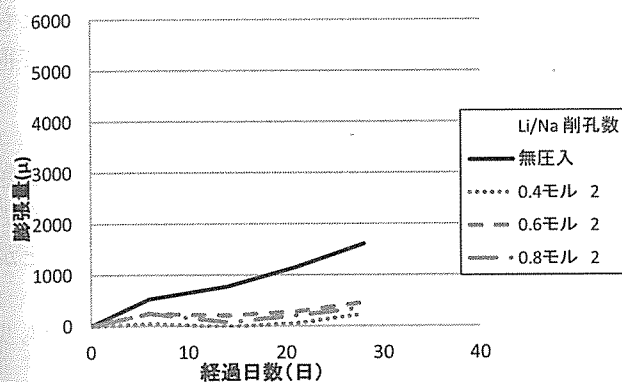


図-4 圧入後の膨張量変化（通常圧入）

3. 実験結果及び考察

3.1 膨張量

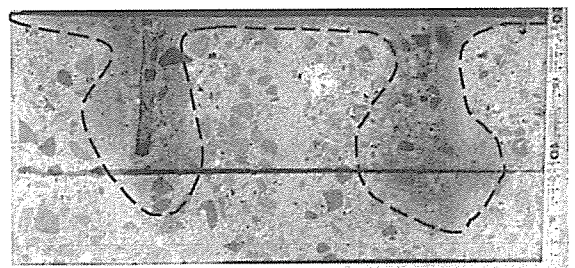
図-3に早期圧入供試体、図-4に通常圧入供試体のリチウム圧入後の膨張量の経時変化を示す。

図-3より、早期にリチウム圧入を行った場合には無圧入の供試体と比較して膨張量は低い値となっている。しかし、圧入直後から膨張が完全に抑制されるわけではなく、浸透範囲が一番小さい0.4モルA供試体では無圧入に比べ膨張量が2/3程度、それ以上の供試体で1/3程度の値を示している。また、注入量が多い0.8モルの供試体では2000μ付近で傾きが変わり膨張が収束傾向にある。圧入孔を増加させたB供試体では、無圧入やA供試体の0.4モルの膨張量と比較して減少しているものの、A供試体の0.6、0.8モル供試体とは同程度の膨張量となっている。

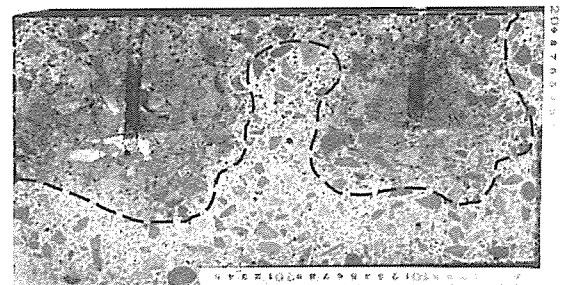
次に、膨張量2000μ時に圧入を行った通常圧入供試体を図-4に示す。早期圧入供試体と比較すると、注入量0.4モルの供試体でも圧入直後から膨張抑制効果がみられ、リチウム圧入による膨張抑制効果がすべての供試体において確認された。

3.2 呈色反応試験

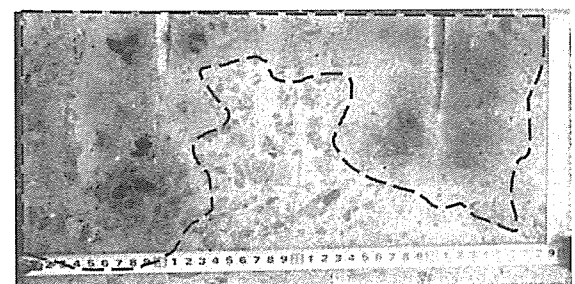
写真-1に呈色反応試験後の写真を示す。写真の茶褐色に変色した範囲が亜硝酸イオンの浸透範囲であり、本研究ではリチウムの浸透範囲とみなす。圧入孔付近は濃く、圧入孔から離れるにつき薄くなるが、



無劣化0.6モルA供試体



早期圧入0.6モルA供試体



通常圧入0.6モルA供試体

写真-1 呈色反応試験写真

表-2 呈色反応試験結果

供試体名		削孔数	浸透面積 (cm ²)	浸透率 (%)
無劣化	0.4モル	2 (A 供試体)	150.7	18.8
	0.6モル		196.7	24.6
	0.8モル		240.4	30.0
早期圧入	0.4モル	2 (A 供試体)	354.7	44.3
	0.6モル		384.5	48.1
	0.8モル		393.5	49.2
	0.4モル	4 (B 供試体)	580.4	72.6
	0.6モル		547.9	68.5
通常圧入	0.4モル	2 (A 供試体)	421.6	52.7
	0.6モル		499.9	62.5
	0.8モル		574.6	71.8

変色した部分は膨張抑制効果があると報告されている¹⁾。

次に表-2に各供試体の着色面積を示す。本研究では、浸透面積および浸透率は、削孔跡を結ぶ断面で測定し、他の断面より浸透範囲が大きいはずである。

前述のように無劣化供試体には所定量のリチウムを圧入できず、そのため浸透面積は他の供試体と比

較して小さくなっている。これはコンクリート中に ASR によるひび割れがなく、ひび割れを通じてのリチウム浸透がないためであると考えられる。しかし一方で、無劣化の状態でも圧入が可能という報告もされている¹⁾。

次に早期圧入供試体の A 供試体では、圧入量が多いものは浸透面積が大きい、その差は小さい。浸透面積も最大で 50% 程度であり、供試体全体に適切にリチウムが行き渡っているとは考えられない。圧入孔を増加した B 供試体では浸透面積は増大し、浸透率は 70% 程度となった。しかし、すべての供試体において、圧入孔から遠い供試体下部はリチウムが浸透しにくい傾向にあった。

通常圧入供試体では、リチウムは供試体全体に行き渡っていないものの、早期圧入供試体よりも浸透面積は大きく、0.8 モルの供試体については早期圧入供試体の削孔数 4 に相当する浸透が見られた。

以上のことから、供試体のひび割れ状態が圧入範囲に与える影響は大きいと考えられる。なお早期圧入供試体はリチウム圧入後 50 日程度、通常圧入供試体は 20 日程度経過した後に呈色反応試験を行っており、呈色試験実施までに 30 日間の差があるが、この程度の期間内のコンクリート中の物質拡散は一般的にそれほど大きくはないと考えられる。

3.3 膨張量と浸透範囲の比較

図-3 より、早期圧入供試体では膨張抑制効果があり見られず、0.4 モル A 供試体では他の供試体に比べ大きな膨張を示していた。しかし、表-2 の浸透面積を比較すると、他の A 供試体とそれほど大きな差は見られない。また、早期圧入供試体の A 供試体と B 供試体を比較すると浸透範囲に大きな差はあるものの、0.4 モルの A 供試体以外は膨張抑制効果には差が見られず、促進再開 50 日辺りまでは膨張を続けた後に、膨張が鈍化する傾向にある。また、通常圧入供試体の 0.4 モル供試体と比較すると、これらと殆ど同じ浸透範囲、浸透状態であるが、早期圧入供試体と違い圧入直後から膨張抑制効果が見られる。

これらの原因として、ASR が進行する過程のどの時点でリチウムが作用するかが影響していると考えられる。この工法により ASR 膨張が抑制される機構としては、リチウムが優先的に骨材と反応し、その生成ゲルが以降の反応を阻害する障壁となることや、リチウムゲルが吸水膨張しにくいことなどが挙げられている¹⁾。したがって、ASR による劣化過程のどの段階でリチウムイオンが関与するかは、膨張抑制効果に大きく影響する可能性が高い。今後、シリカゲルの生成状況を含め、その検証を行う必要があると考えられる。

4. まとめ

本研究では、反応性骨材を使用した ASR 供試体を用いて、亜硝酸リチウム圧入を実施した。圧入を行う時期を無劣化、早期（膨張量 400μ ）、通常（膨張量 2000μ ）の 3 段階、圧入量を Li/Na モル比で 0.4、0.6、0.8 に設定し、その後の膨張挙動と浸透範囲について検討を行った。浸透範囲については呈色試薬 TDI を用いて確認を行った。ひび割れ前に圧入を実施したものは規定量のリチウムが圧入しきらず、早期に圧入を実施したものは浸透範囲が狭く、圧入量に関わらず ASR 抑制効果が薄れていることが確認された。また、ひび割れ進展後に圧入を実施したものは膨張抑制効果が確認された。本研究によって得られた結論を以下に示す。

1) 膨張量

- ・ 早期圧入供試体では、膨張量の減少は確認されたが、注入量、圧入孔を増加させた場合でも圧入直後から完全に膨張を抑制することができなかった。
- ・ 通常圧入供試体では、Li/Na モル比 0.4 でもリチウムによる膨張抑制効果が確認された。

2) 呈色反応試験

- ・ 無劣化の状態ではリチウムが殆ど浸透せず、また、早期圧入供試体も供試体全体で見るとリチウムを適切に圧入できているとは言えない。
- ・ 通常圧入供試体では、早期圧入よりも浸透範囲が大きくなったが、供試体の隅々までリチウムが浸透しているとは考えられない。

3) 膨張量と浸透範囲の比較

- ・ 早期圧入供試体と通常圧入供試体の殆ど同じ浸透範囲、浸透状態のものを比較しても、早期圧入供試体と違い圧入直後から膨張抑制効果が見られる。
- ・ 圧入段階のシリカゲルの状態によって、抑制効果が変化する可能性が存在する。

参考文献

- 1) 江良和徳：リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果に関する研究、京都大学 博士論文、2010.3
- 2) ASR リチウム工法協会：アルカリ骨材反応抑制工法、ASR リチウム工法技術資料改訂版 2012 年 4 月 1 日改訂。
- 3) 高木雄介、恩田尚明、六郷恵哲、小林孝一：ASR 劣化した RC 部材に対するリチウム圧入工法の影響、アップグレード論文報告書、第 15 巻、pp.529-534、2015。