

# 亜硝酸リチウムを用いた ASR抑制工法

平成28年5月20日

一般社団法人コンクリートメンテナンス協会  
江良 和徳

## 第1章 はじめに

### 1.1 背景



ASRにより劣化したコンクリート構造物の変状事例



ASR劣化により鉄筋破断を生じたRC橋脚の事例



ASR補修後に再劣化したコンクリート構造物の事例

#### 従来のASR補修方針

外部からの水分を遮断

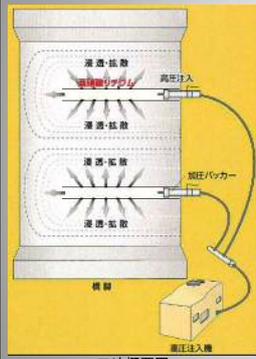
⇒ 環境条件によっては水分遮断では対処困難な場合も ⇒ 再劣化



#### 水分供給遮断に代わるASR補修方針

リチウムイオンによるASR抑制効果に期待 ⇒ 亜硝酸リチウム内部圧入工

### 【亜硝酸リチウム内部圧入工】・・・ASRリチウム工法



工法概要図

#### 工法概要

- ・コンクリートに削孔し、そこからリチウム化合物を高圧圧入してコンクリート内部に浸透させる。
- ・コンクリート内部に浸透したリチウムイオンの作用により、以後のASR進行が抑制される。

#### 施工仕様

- ・削孔径 : φ20mm程度
- ・削孔間隔 : 750mm程度
- ・注入圧力 : 0.5~1.5MPa
- ・抑制剤 : 亜硝酸リチウム40%水溶液



内部圧入工施工状況

### 【亜硝酸リチウム】

- ・Lithium Nitrite ;  $\text{LiNO}_2$
- ・コンクリート補修用リチウム化合物
  - 亜硝酸イオン・・・ 不動態被膜の再生効果 ⇒ 塩害対策
  - リチウムイオン・・・ ASRの抑制効果 ⇒ ASR対策
- ・亜硝酸リチウム40%水溶液
  - 『田島ルーフィング社製 プロコン40』
  - 比重 :  $1.25 \pm 0.05$
  - pH :  $9.0 \pm 1.0$
  - 粘度 :  $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下
  - 有効成分 :  $40.0 \pm 1.0\%$



荷姿(20kg入)

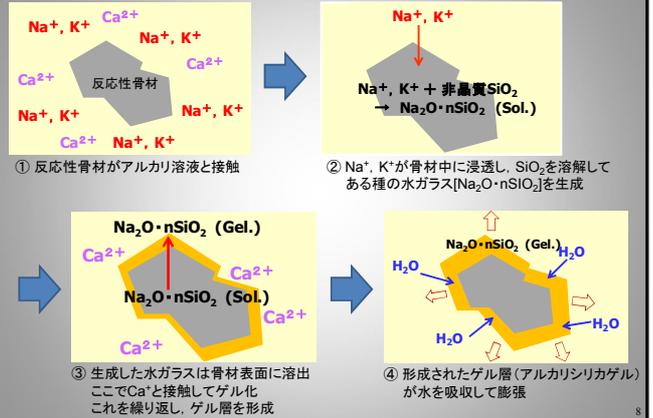


外観(黄)

## 第2章 亜硝酸リチウム

7

### 2.1 ASRの劣化メカニズム



8

### 2.2 リチウムイオンによるASR抑制メカニズム

- ・リチウム化合物によるASR膨張抑制効果を最初に提唱したのはMcCoyら。  
⇒ ASRによる膨張を抑制または最小化するための化学混和剤を求めて、金属塩や酸、油類、有機化合物など100以上の異なる化合物を用いて検討
- ・『リチウムイオンを混和剤として使用した場合、ASR膨張抑制効果がある』  
ということは、多くの実験的研究によって確認されている。
- ・しかし、『なぜ抑制できるのか』という抑制メカニズムは未だ結論が出ていない。

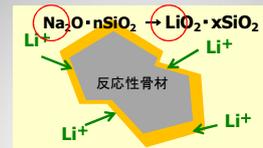
#### 提唱されているASR抑制メカニズム

- ① 非膨張性物質の生成 (ゲルの非膨張化)  
...  $\text{Li}$  と  $\text{Na}$  がイオン置換し、ゲルを非膨張化する
- ② シリカ溶解の抑制  
... リチウムの存在下ではシリカの溶解が遅くなる
- ③ シリカ再重合 (ゲル化) の抑制  
... 溶解したシリカがゲル化するのを抑制する

9

#### 【非膨張性物質の生成 (ゲルの非膨張化)】

...  $\text{Li}$  と  $\text{Na}$  がイオン置換し、ゲルを非膨張化する



- ・アルカリシリカゲル [ $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ] は、 $\text{Li}^+$  が介在することによって、リチウムシリケート [ $\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ ] に置換される。
- ・リチウムシリケートは水に対する溶解性をもたないため、以後の吸水膨張反応が収束する。

- リチウムイオンを混和剤として使用 ⇒ ゲルの生成を抑制するメカニズムで説明可能
- リチウムイオンを補修材として使用 ⇒ ゲルの非膨張化で説明可能 (既にゲルが生成し、吸水膨張している)

10

### 2.3 リチウムイオンを用いたASR補修工法

【13<sup>th</sup> ICAAR TRONDHEIM 2008より】



11

## 第3章 リチウムイオン内部圧入によるASR抑制効果

12

### 3.1 本章の目的

ASR劣化コンクリートにリチウムイオンを内部圧入  
 ↓  
 ASR膨張を抑制することができるか？  
 ↓  
 そのときの必要リチウムイオン量は？



13

### 3.2 実験概要

#### 【ASRコンクリート供試体の配合】

粗骨材 最大寸法 (mm)	W/C (%)	空気量 (%)	s/a (%)	水 W	セメント C	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
						細骨材		粗骨材		添加7L加 NaCl
						反応性 Sr	非反応性 Sn	反応性 Gr	非反応性 Gn	
15	63	4.5	45.7	183	290	796 (Sr+Sn)	889 (Gr+Sn)		10.55	
						574	239	493	495	

- ・反応性骨材 : 輝石安山岩(北海道産)
- ・反応性骨材比率 : ペシマム配合
- ・添加アルカリ : 8kg/m<sup>3</sup> (等価Na<sub>2</sub>O量)

#### 【ASRコンクリート供試体の種類】



小型供試体  
φ100 × H200 mm



中型供試体  
200 × 200 × 600 mm



大型供試体  
1000 × 1000 × 2000 mm

14

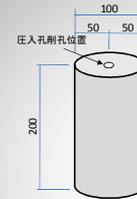
#### 【1. 小型供試体】

小型供試体 実験要因

亜硝酸リチウム 供給方法	亜硝酸リチウム供給条件			備考
	供給量 (Li/Naモル比)	供給時期	供給時の 供試体状況	
事前混入	0.40	コンクリート 練混ぜ時	亜硝酸リチウム を外割りで混入	あらかじめ 亜硝酸リチウムを混入 (予防保全)
	0.80			
	1.20			
内部圧入	0.40	ASR膨張量 1,500 μ 発生時	圧入時の ひび割れ幅 0.2mm程度	ASR劣化した構造物の 補修を想定 (一般的な事後保全)
	0.60			
	0.80			
供給なし	—	—	—	基準供試体
	—			
	—			
	—	—	削孔+グラウト実施	

15

#### 【1. 小型供試体】



#### ASR促進環境

- ・温度40°C, 湿度95%RH

#### リチウムイオン内部圧入の仕様

- ・供試体 : φ100 × H200mm (無筋コンクリート)
- ・圧入孔 : φ10 × L150mm
- ・注入圧力 : 0.5MPa
- ・圧入量 : Li/Naモル比=0.4~1.2 (供試体あたり18cc~54cc)

#### 計測項目

- ・膨張ひずみ
- ・動弾性係数
- ・超音波パルス伝搬速度
- ・質量変化



16

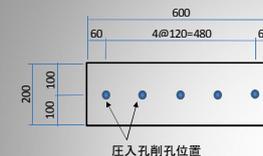
#### 【2. 中型供試体】

中型供試体 実験要因

亜硝酸リチウム 供給方法	亜硝酸リチウム供給条件			備考
	供給量 (Li/Naモル比)	供給時期	供給時の 供試体状況	
内部圧入	1.00	ASR膨張量が 2,000 μ 以上に 達した時点	圧入時の ひび割れ幅 0.2mm以上	ASR劣化した構造物の 補修を想定 (一般的な事後保全)
供給なし	—	—	圧入孔の削孔を 行った後、すぐに無 収縮グラウト充填	内部圧入工における 削孔の影響を確認
	—	—	—	比較用基準供試体

17

#### 【2. 中型供試体】



#### ASR促進環境

- ・屋外暴露(島根県江津市)

#### リチウムイオン内部圧入の仕様

- ・供試体 : 200 × 200 × 600mm (無筋コンクリート)
- ・圧入孔 : φ10 × L150mm 5ヶ所
- ・注入圧力 : 0.6~0.8MPa
- ・圧入量 : Li/Naモル比=1.0 (供試体あたり0.7 l)

#### 計測項目

- ・膨張ひずみ
- ・超音波パルス伝搬速度



18

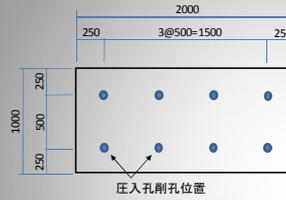
### 【3. 大型供試体】

大型供試体 実験要因

亜硝酸リチウム供給方法	亜硝酸リチウム供給条件			備考
	供給量 (Li/Naモル比)	供給時期	供給時の供試体状況	
内部圧入	1.00	ASR膨張量が3,000 $\mu$ 以上に達した時点	圧入時のひび割れ幅0.2mm以上	ASR劣化した構造物の補修を想定 (一般的な事後保全)
供給なし	—	—	—	比較用基準供試体

19

### 【3. 大型供試体】



#### ASR促進環境

・屋外暴露(島根県江津市)

#### リチウムイオン内部圧入の仕様

- ・供試体 : 1000 × 1000 × 2000mm (鉄筋コンクリート)
- ・圧入孔 :  $\phi 20 \times L800\text{mm}$  8ヶ所
- ・注入圧力 : 0.6~0.8MPa
- ・圧入量 : Li/Naモル比=1.0 (供試体あたり55  $\ell$ )

#### 計測項目

- ・膨張ひずみ
- ・超音波パルス伝搬速度

20

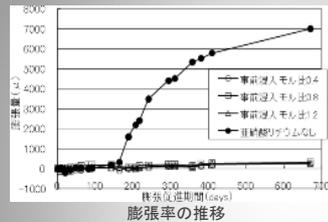
### 【屋外暴露場所】：島根県江津市 極東興和江津PC工場敷地内



21

### 3.3 リチウムイオン事前混入によるASR抑制効果

#### 【小型供試体】

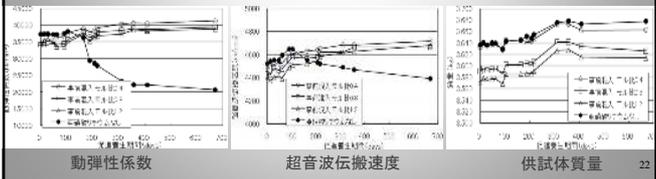


亜硝酸リチウムを事前に混入

- ・供試体が膨張しない
- ・動弾性係数が低下しない
- ・超音波伝搬速度が低下しない

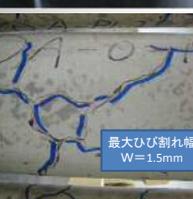
ASRIによる劣化が生じていない

このとき、ASR抑制に必要な最小の亜硝酸リチウム混入量は、**Li/Naモル比=0.4**



22

供試体の外観変状 (促進670日)



亜硝酸リチウムなし

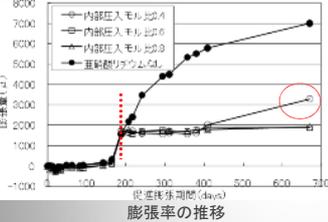


亜硝酸リチウム事前混入 (Li/Naモル比=0.4)

23

### 3.4 リチウムイオン内部圧入によるASR抑制効果

#### 【1. 小型供試体】

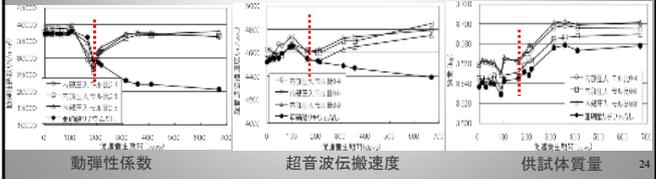


亜硝酸リチウムを内部圧入

- ・圧入以後は膨張しない
- ・" 動弾性係数が低下しない
- ・" 超音波伝搬速度が低下しない

圧入以後はASR劣化が進行しない

このとき、ASR抑制に必要な最小の亜硝酸リチウム圧入量は、**Li/Naモル比=0.6**



24

### 供試体の外観変状 (促進670日)

最大ひび割れ幅 W=1.5mm  
亜硝酸リチウムなし

圧入時のひび割れ状況 (幅W=0.2mm)から進展していない  
亜硝酸リチウム内部圧入 (Li/Naモル比=0.4, 0.6, 0.8)

### 【2. 中型供試体】

膨張率 (亜硝酸リチウムなし)      膨張率 (亜硝酸リチウム内部圧入)

超音波伝搬速度

亜硝酸リチウムを内部圧入

- ・圧入以後は膨張しない
- ・ // 超音波伝搬速度が低下しない

圧入以後はASR劣化が進行しない

Li/Naモル比=1.0となる量の亜硝酸リチウムを内部圧入することで、以後のASR劣化を抑制

### 供試体の外観変状 (屋外暴露385日)

表面被覆を破ってひび割れ発生  
亜硝酸リチウムなし

圧入以後のひび割れ発生なし  
亜硝酸リチウム内部圧入 (Li/Naモル比=1.0)

### 【3. 大型供試体】

表面の膨張率 (リチウムなし)      表面の膨張率 (リチウム内部圧入)

内部の膨張率

亜硝酸リチウムを内部圧入

- ・圧入以後は膨張しない (表面, 内部)
- ・ // 超音波伝搬速度が低下しない

圧入以後はASR劣化が進行しない

Li/Naモル比=1.0となる量の亜硝酸リチウムを内部圧入することで、以後のASR劣化を抑制

### 【内部圧入実施以後に生じたASR膨張】

小型供試体      中型供試体      大型供試体

Li/Naモル比 0.4, 0.6, 0.8      Li/Naモル比 1.0      Li/Naモル比 1.0

圧入あり   圧入なし   圧入あり   圧入なし   圧入あり   圧入なし

・リチウムイオンを内部圧入した後、コンクリートの膨張は抑制されている

### 3.5 リチウムイオンの供給方法の相違がASR抑制効果に与える影響

膨張率の推移 (事前混入および内部圧入)

事前混入によりASRを抑制するには、**Li/Naモル比=0.4必要**

⇕ それに対し

内部圧入によりASRを抑制するには、**Li/Naモル比=0.6必要**

**事前混入 : Li/Naモル比=0.4必要**

- ・ゲルが吸水膨張する前にLiと反応
- ・Liの作用対象となるゲルの生成量や比表面積が小さい
- ・事前混入は供給効率が良い

**内部圧入 : Li/Naモル比=0.6必要**

- ・十分に吸水膨張したゲルにLiを供給
- ・Liの作用対象となるゲルの生成量や比表面積が大きい
- ・事前混入に比べ、均一な供給が容易でなく、供給効率が劣る

### 第3章のまとめ

- ⊖ 亜硝酸リチウムを事前混入することで、ASR劣化を抑制することが可能。このとき、Li/Naモル比=0.4以上のリチウム量が必要。
- ⊖ 亜硝酸リチウムを内部圧入することで、以後のASR劣化を抑制することが可能。このとき、Li/Naモル比=0.6以上のリチウム量が必要。
- ⊖ 事前混入と内部圧入で必要リチウム量に差異。
  - ・リチウムが作用する時のアルカリシリカゲルの状態が異なる
  - ・リチウムの供給効率が異なる

## 第4章 内部圧入によりリチウムイオンを供給されたアルカリシリカゲル

### 4.1 本章の目的

ASR劣化コンクリートにリチウムイオンを内部圧入

↓

ゲル中のリチウムイオンの分布状況は？

↓

ゲル中のリチウムイオン量は？

### 【リチウムイオンによるゲルの非膨張化】(提唱される1例)

	ASR膨張	リチウムによるゲルの非膨張化
概念図		
反応式	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ <p>(アルカリシリカゲル) (水) (吸水膨張！)</p>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \text{ (アルカリシリカゲル)} + \text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \text{ (リチウムシリケート)} \rightarrow \text{NaとLiとのイオン交換}$

・アルカリシリカゲルにリチウムが供給されると何が起るのか？

・外部から圧入したリチウムのうち、どれだけがゲルに到達する？

・そのときのNaとLiとのイオン交換の比率は？

➡ 『ゲル中の“Li”の分析』

【ところが、】

- ・ゲル中に供給された“Li”の分析についての研究は少ない。
- ・特に、Liの分布を元素マッピングとして表した事例はない。

【なぜなら、】

- ・元素面分析で一般的に用いられる「EPMA」で分析可能な元素の範囲は、**B(原子番号5)～U(原子番号92)**
- ・したがって、EPMAでは**Li(原子番号3)**の分析は困難

EPMA面分析の例

【そこで、】

- ・「TOF-SIMS(飛行時間型2次イオン質量分析法)」を用いて、**ゲル中のLiの元素マッピング**を試みた

## 【TOF-SIMS】

二次イオン質量分析法 SIMS; Secondary Ion Mass Spectrometry

- ・固体表面にビーム状のイオン(1次イオン)を照射する。
- ・そのイオンと固体表面の分子・原子レベルの衝突で発生するイオン(2次イオン)を質量分析計で検出する。
- ・非常に高感度であるため、Liの分析も理論上可能。
- ・ただし、コンクリート分野での適用はほとんどなかった。



TOF-SIMS 全景

### 【TOF-SIMSによる定性分析】

- ・分析対象の元素構成をカラーマッピングにて表示可能

### 【TOF-SIMSによる定量分析】

- ・元素構成が既知のリファレンス試料を分析することにより、推定値を得ることが可能。

37

## 4. 2 実験概要

### 【小型供試体】

粗骨材 最大寸法 (mm)	W/C (%)	空気量 (%)	s/a (%)	水 W	セメント C	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				添加7ルカ NaCl
						細骨材		粗骨材		
						反応性 Sr	非反応性 Sn	反応性 Gr	非反応性 Gn	
15	63	4.5	45.7	183	290	796 (Sr+Sn)		989 (Sr+Sn)		10.55
						574	239	493	495	



小型供試体  
(φ100 × H200 円柱)

### 膨張促進環境

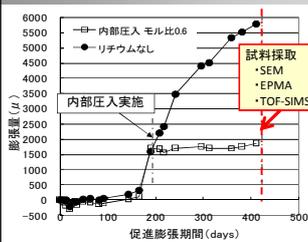
- ・供試体打設後は40°C、95%RHの促進環境下に

### リチウムイオン内部圧入工

- ・促進環境下で膨張率が1500μを超えた段階で実施
- ・注入圧力: 0.5MPa
- ・圧入量: Li/Naモル比=0.6

38

## 【分析用試料の採取】



### リチウムイオン圧入後の膨張傾向

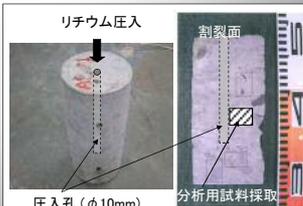
- ・圧入後はASR膨張を抑制している
- ・リチウム内部圧入後242日に分析用試料を採取
- ・SEM, EPMA, TOF-SIMS分析

### ゲルのSEM観察(破断面)

### 薄片研磨試料を採取

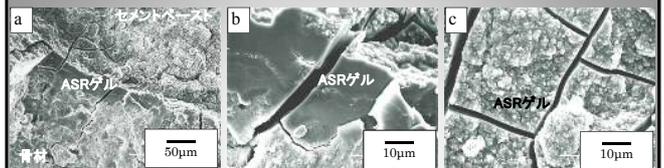
### EPMAによる面分析 : Na, K, Si, Ca

### TOF-SIMSによる面分析 : Li

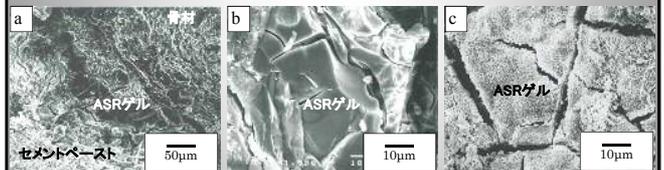


39

## 4. 3 SEMIによるアルカリシリカゲル形状の観察



リチウムイオンを添加していないASRゲル試料のSEM写真



リチウムイオンを内部圧入したASRゲル試料のSEM写真

40

- ・[Li<sup>+</sup>]によるASR抑制メカニズムを非膨張性ゲル生成によるものと仮定すると、
- ・[Li<sup>+</sup>]を供給する前後でゲルに何らかの変化が生じるはず。

↓しかし、

- ・SEM観察の結果、[Li<sup>+</sup>]添加の有無によるゲルの物理的形態上の変化は認められない。
- ・それにもかかわらず、[Li<sup>+</sup>]を内部圧入した供試体の膨張性は明らかに抑制されている。

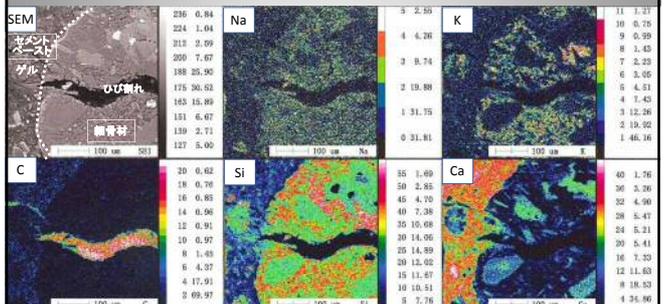
↓それならば、

- ・[Li<sup>+</sup>]はゲル内に浸入し、その中の[Na<sup>+</sup>]と置換することによって、ゲルの物理的形態ではなく化学組成を変化させ、ゲルを非膨張性のものに变化させていると推定される。

41

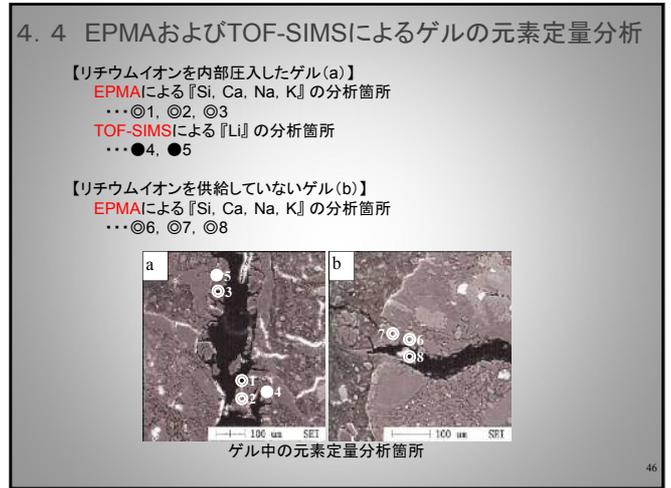
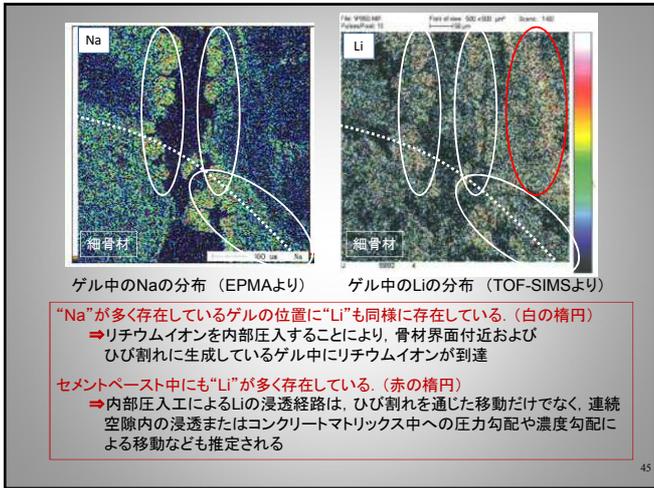
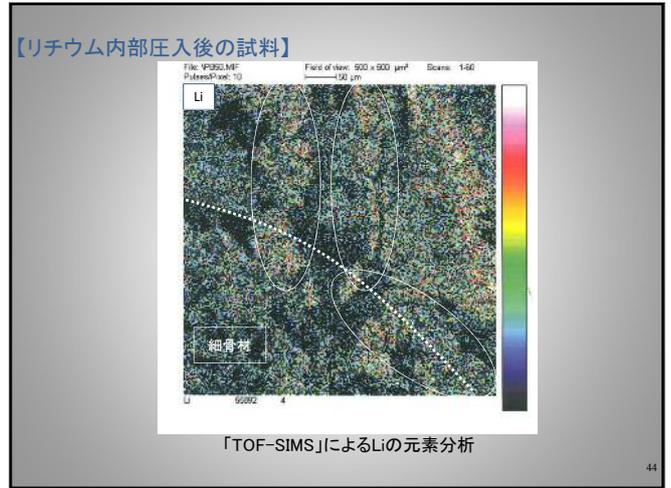
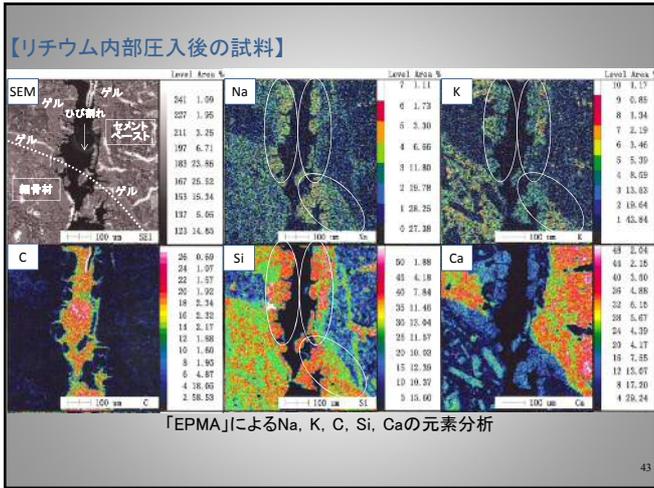
## 4. 4 EPMAおよびTOF-SIMSによるゲルの元素定性分析

### 【リチウム供給なしの試料】



「EPMA」によるNa, K, C, Si, Caの元素分析

42



EPMAおよびTOF-SIMSによるゲル中の化学組成

	ゲル中の元素含有率(重量%)							
	リチウム内部圧入後				リチウム供給なし			
	◎1*	◎2*	◎3**	平均	◎6*	◎7*	◎8*	平均
SiO <sub>2</sub>	56.72	56.74	59.64	57.70	-	-	-	56.23
TiO <sub>2</sub>	0.74	1.03	0.30	0.69	-	-	-	0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0.00	-	-	-	0.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0.44	0.15	-	-	-	0.73
MnO	0.60	0.24	0	0.28	-	-	-	0.05
MgO	0	0	0	0	-	-	-	0.00
CaO	11.79	10.87	10.15	10.94	12.60	10.71	11.82	-
Na <sub>2</sub> O	7.92	6.26	6.77	6.98	8.81	7.50	7.39	7.90
K <sub>2</sub> O	1.83	1.91	1.64	1.79	1.63	1.02	1.97	1.54
SO <sub>2</sub>	0.29	0	0	0.10	0	0	0.05	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.77	0.34	0.78	0.63	0.90	0.71	1.04	0.88
Total	80.66	77.38	79.73	79.26	80.24	82.19	76.47	79.63
Li <sub>2</sub> O***	0.64	0.64	0.54	0.61	-	-	-	-
[Ca]/[Si]	0.22	0.21	0.18	0.20	-	-	-	0.23
[Ca]/[Na+K]	0.72	0.8	0.71	0.74	-	-	-	0.74

\* 骨材内側のゲルでの分析値  
 \*\* 骨材外側のゲルでの分析値  
 \*\*\* TOF-SIMS分析結果より  
 [Ca]/[Si], [Ca]/[Na+K] : 原子比を示す

ゲル中の[Li<sub>2</sub>O]は[Na<sub>2</sub>O]の1/9.8~1/12.5(重量%)  
 ↓  
 [Li]/[Na]モル比で表わすと、0.17~0.21

第4章のまとめ

- SEM観察の結果、リチウムイオン供給の有無によるゲルの物理的形態の変化は認められなかった。
- EPMAでは不可能だったリチウムイオンの元素分析が、TOF-SIMSを用いることによって可能となることが示された。
- リチウムイオン内部圧入工により、ゲルにリチウムイオンが到達していることが示された。
- リチウムイオンが供給されたASRゲルはナトリウムイオンが減少していた。これは[Li<sup>+</sup>]と[Na<sup>+</sup>]とのイオン交換の可能性を示唆している。
- [Li<sup>+</sup>]はゲル内に浸入し、その中の[Na<sup>+</sup>]と置換することによって、ゲルの物理的形態ではなく化学組成を変化させ、ゲルを非膨張性のものに変化させていると推定される。

## 第5章 内部圧入による リチウムイオンの浸透

49

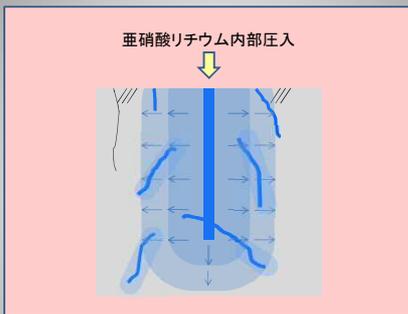
### 5.1 本章の目的

ASR劣化コンクリートにリチウムイオンを内部圧入  
↓  
コンクリート中のリチウムイオンの浸透状況は？  
↓  
リチウムイオンの浸透に要する時間は？



50

### 【内部圧入によるリチウムイオンの浸透経路】

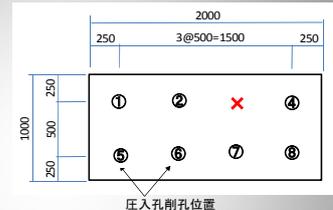


- ・コンクリート内部のひび割れを通じた浸透
- ・連続空隙を通じた浸透
- ・コンクリートマトリックス内への圧力勾配、濃度勾配による浸透

51

### 5.2 実験概要

#### 【大型供試体】



#### 膨張促進環境

- ・供試体打設後は島根県江津市に屋外暴露

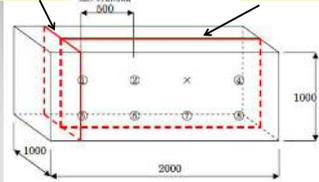
#### 亜硝酸リチウム内部圧入工

- ・自然暴露環境下で膨張率が3000 $\mu$ を超えた段階で実施
- ・注入圧力: 0.6~0.8MPa
- ・圧入量: Li/Naモル比=1.0

52

### 【リチウムイオン浸透状況の確認方法】

切断面(1): 圧入孔に沿って切断      切断面(2): 圧入孔に垂直に切断



ワイヤーソーによる切断



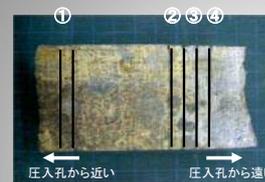
切断面に試薬TDI噴霧

#### 試薬TDI

- ・TDI(無色透明液体)は、亜硝酸イオンと反応すると茶褐色に変色する

53

### 5.3 亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透状況の相違

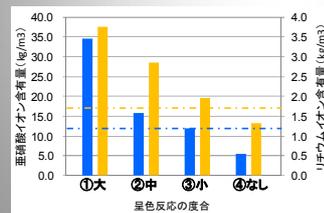


#### 試薬TDIによる呈色反応の濃淡

- ①反応「大」 濃
- ②反応「中」
- ③反応「小」 淡
- ④反応「なし」

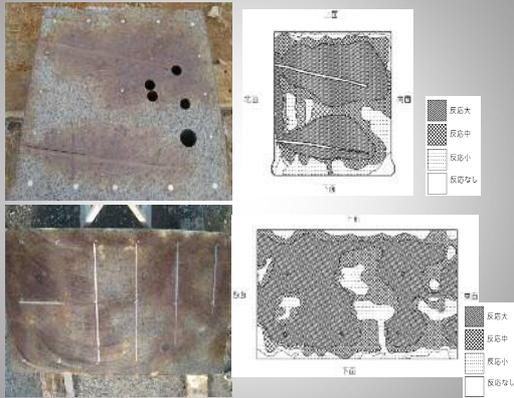
各スライス片から粉碎試料を採取

- ・イオンクロマトグラフ → 亜硝酸イオン
- ・ICPプラズマ発光分光分析法 → リチウムイオン



54

### 5.4 コンクリートに内部したリチウムイオンの浸透状況



55

### 【圧入孔に沿った切断面での呈色状況】

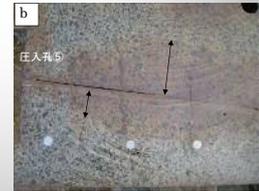
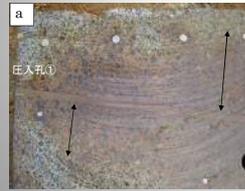


#### 呈色の濃淡

- ・圧入孔から近いコンクリートの呈色は濃い
- ・圧入孔から離れるに従って薄くなる

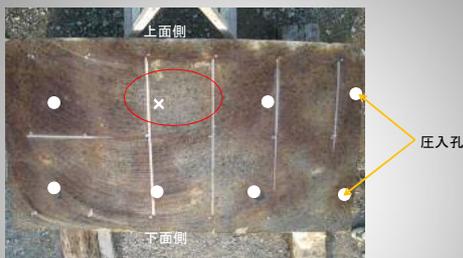
#### 浸透距離

- ・供試体中央部付近で浸透距離が長い
- ・圧入孔両端付近では浸透距離が短い



56

### 【圧入孔に垂直な切断面での呈色状況】



#### 浸透の方向

- ・圧入孔を中心とした同心円状の呈色状況がみられる
- ・圧入孔から放射状に浸透する

#### 意図的に圧入しなかった箇所(図中×印)

- ・亜硝酸リチウムの浸透は不十分

57

### 【ひび割れ、鉄筋付近での呈色状況】



#### ひび割れ付近

- ・ひび割れに沿って濃い
- ・ひび割れの周囲にも着色



#### 鉄筋付近

- ・鉄筋に沿って濃い
- ・ブリージングの影響

58

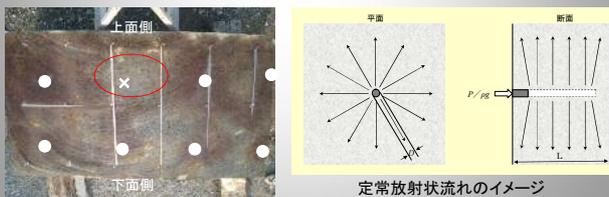
### 5.5 亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間の算定

#### 【リチウムイオン内部圧入工の設計・計画】

『圧入期間はどれだけかかるのか?』 ⇒ 積算(労務費, 機械損料) 施工計画(工程)

内部圧入に要する時間は、対象構造物の劣化状態によって大きく異なる。

実際の施工データより、劣化程度に応じた設計圧入時間を定式化



59

#### 検討対象とした構造物

- ・橋脚 1箇所
- ・橋台 5箇所
- ・擁壁 8箇所

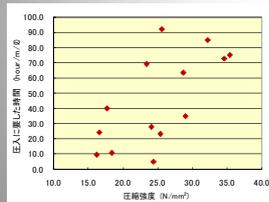


#### 竣工年代

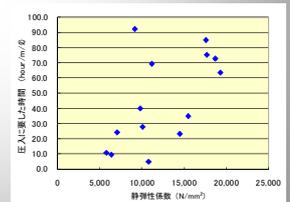
- ・いずれも昭和50年代

#### 劣化の程度を表す指標

・『圧縮強度』, 『静弾性係数』・・・コンクリート本来の微細構造の状態も表す



圧縮強度と圧入に要した時間との関係



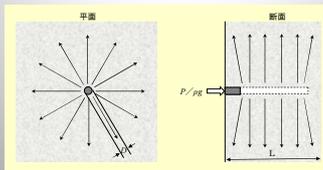
静弾性係数と圧入に要した時間との関係

60

【定常放射状流れの式】

$$q = f(k_a, L, P, D) = 2\pi k_a L \frac{P}{\rho g} \cdot \frac{1}{\ln(4L/D)} \quad \dots \text{式(1)}$$

ここに、 $q$ : 時間当たりの亜硝酸リチウム圧入量(圧入速度)  
 $P$ : 設計注入圧力  
 $\rho$ : 抑制剤の密度  
 $g$ : 重力加速度  
 $L$ : 部材厚  
 $D$ : 圧入孔径  
 $k_a$ : 亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ



定常放射状流れのイメージ

【内部圧入のしやすさに関するパラメータ  $k_a$ 】

- ・時間あたりの圧入量 $q$ は、コンクリートの状態および劣化程度に応じて変化する
- ・圧縮強度および静弾性係数は、コンクリートの劣化程度を表す指標となる
- ・ASRIにより劣化したコンクリート中の亜硝酸リチウムの浸透は、以下のような要因が複合的に関係していると推察される
  - ひび割れを通じた浸透
  - 連続空隙を通じた浸透
  - コンクリートマトリックス中への圧力勾配、濃度勾配による浸透
- ・しかし、現時点でこれらを詳細にモデル化することは困難

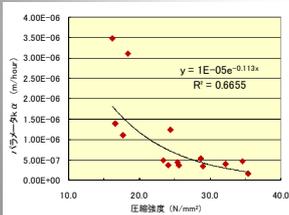


『内部圧入のしやすさに関するパラメータ  $k_a$ 』を導入  
 ⇒  $k_a$ を施工データに基づく経験式とする  
 ⇒ コンクリート中の浸透性状の不確実性を含んだ値を与える

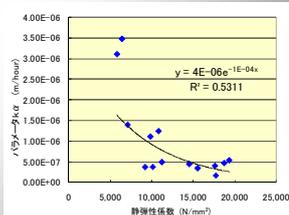
【内部圧入のしやすさに関するパラメータ  $k_a$ 】

$$k_a = \frac{q \cdot \rho g}{2\pi P L} \ln\left(\frac{4L}{D}\right) \quad \dots \text{式(2)}$$

・式(2)に、14件の施工データ(圧入量、圧入に要した時間、部材厚など)を代入し、14個の $k_a$ を算出する  
 ・それら $k_a$ の値と、コンクリートの圧縮強度、静弾性係数との関係から回帰式を得る



圧縮強度とパラメータ $k_a$ との関係



静弾性係数とラメータ $k_a$ の関係

【亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間の算定】

- ①対象構造物からコア採取 ⇒ 圧縮強度、静弾性係数
- ②構造物の体積に応じて亜硝酸リチウム圧入量 ⇒ 設計圧入量
- ③構造物の形状に応じて配孔計画 ⇒ 圧入孔数
- ④[設計圧入量] / [圧入孔数] = [1孔あたりの圧入量]
- ④内部圧入のしやすさに関するパラメータ $k_a$ を次式で算出する  
 $k_a$  (圧縮強度より) =  $h(f_c) = 1 \times 10^{-5} \cdot e^{0.1130 f_c}$   
 $k_a$  (静弾性係数より) =  $h(E_c) = 4 \times 10^{-6} \cdot e^{-0.0001 E_c}$
- ⑤2つの $k_a$ のうち大きいほうを採用し、次式で時間当たりの圧入量 $q$ を算出する  

$$q = f(k_a, L, P, D) = 2\pi k_a L \frac{P}{\rho g} \cdot \frac{1}{\ln(4L/D)}$$
- ⑥[1孔あたりの圧入量] / [時間当たりの圧入量 $q$ ]  
 = [亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間]

第5章のまとめ

- 試薬TDIによる呈色反応の度合いとリチウムイオン含有量との間には相関関係があり、呈色が濃いほどリチウムイオン含有量が多いとみなせる
- 切断面の呈色反応状況より、亜硝酸リチウムを内部圧入したとき、**圧入孔から同心円状**に浸透している状況が示された
- また、内部圧入による亜硝酸リチウムの移動は、**微細ひび割れ**を通じた浸透に加え、**コンクリートマトリックス中の浸透**も行われている状況が示された
- 亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間は、対象コンクリートの圧縮強度、静弾性係数を指標とする**劣化程度**に影響を受ける
- 内部圧入のしやすさに関する**パラメータ $k_a$** を導入することで、内部圧入に要する時間を推定することが可能

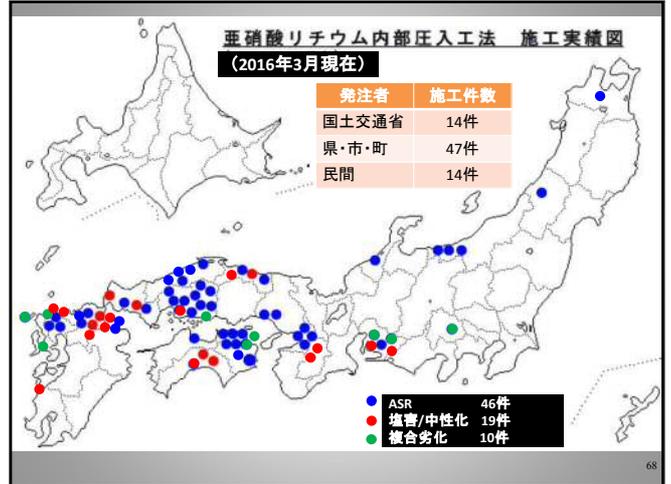
第6章 亜硝酸リチウム内部圧入によるASR抑制効果の検証

### 6.1 本章の目的

ASR劣化した実構造物に亜硝酸リチウム内部圧入工  
 ↓  
 ASR抑制効果の検証方法は？  
 ↓  
 ASR抑制効果の長期耐久性は？

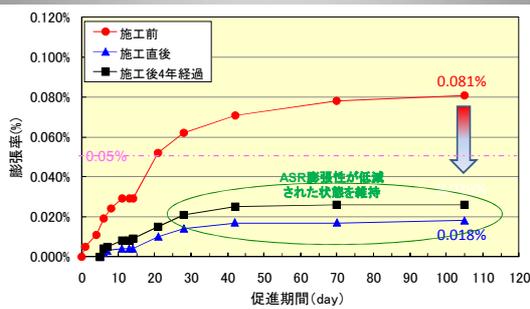


67



68

#### 【残存膨張量試験(JCI-DD2法)による定量評価】



・施工前(赤)と施工直後(青)を比較すると、亜硝酸リチウム内部圧入工を施工することによりASR膨張性が低減されることがわかる。  
 ・施工直後(青)と施工後4年経過時(黒)を比較すると、圧入後4年経過してもASR膨張性が低減された状態で維持されていることがわかる。

69

#### 【ASRリチウム工法施工後の残存膨張量試験結果】

年度	名称	発注者	残存膨張量(施工前)	残存膨張量(施工後)	備考
H24	湯村大橋	島根県	0.065%	0.019%	JCI-DD2法
H24	山内高架橋	佐賀県	0.180%	0.012%	JCI-DD2法
H24	上関大橋	山口県	—	0.020%	NaOH浸漬法
H24	大橋	香川県	—	0.039%	JCI-DD2法
H24	御山大橋	香川県	0.213%	0.008%	JCI-DD2法
H24	石川橋	香川県	—	0.007%	JCI-DD2法
H24	楠川橋	香川県	—	0.026%	JCI-DD2法
H25	東宮新橋	山形県	0.280%	0.025%	JCI-DD2法
H25	西沢川橋	山梨県	—	0.027%	JCI-DD2法
H26	仁多大橋	島根県	—	0.024%	JCI-DD2法
H27	灘橋	島根県	—	0.024%	JCI-DD2法
H27	石井橋	島根県	0.092%	0.016%	JCI-DD2法
H27	今川立坑	大阪府	—	0.052%	NaOH浸漬法

70

#### 【ASRリチウム工法施工後の外観目視調査結果】

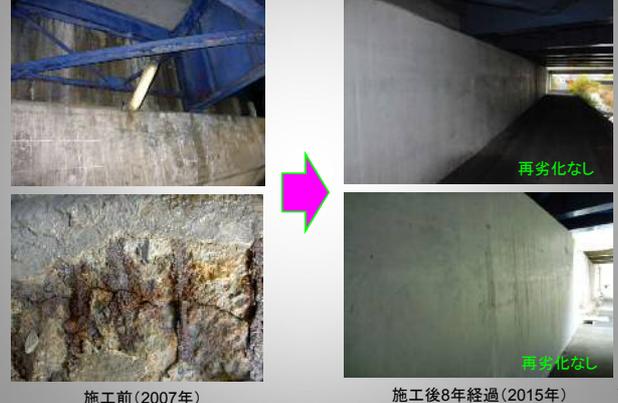
平成16年度 陶橋 (国土交通省四国地方整備局)の例



71

#### 【ASRリチウム工法施工後の外観目視調査結果】

平成19年度 御手洗橋 (国土交通省中国地方整備局)の例



72

【ASRリチウム工法施工後の外観目視調査結果】



西庄跨線橋(四国地整) H17度施工(ASR)  
H28年4月撮影

米岡小橋(鳥取県) H22度施工(ASR)  
H27年5月撮影

73

【ASRリチウム工法施工後の外観目視調査結果】



大橋(香川県) H24度施工(ASR)  
H28年4月撮影

仁多大橋(島根県) H26度施工(ASR)  
H27年10月撮影

74

再劣化事例

【海田高架橋 (国交省 中国地整)】

施工年度 : 平成16年度 (補修後11年経過)

適用工法 : リハビリ高圧注入工法 (ASRリチウム工法の前身)  
リチウムイオン必要量の考え方は現行基準と同等であるが、  
5倍希釈水溶液を使用している(空隙をLi水溶液で満たすため)。

施工対象 : 橋台2基 (A2、A3)  
橋脚7基 (P15、UP3、PR27、PR28、PR29、PR31、PR34)

再劣化 : 橋台2基(A2、A3)、橋脚3基(PR28、PR31、PR34)が再劣化

対応状況 : 平成26年度にASRリチウム工法協会として詳細調査を実施

75

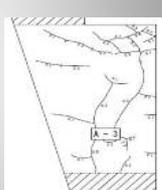
【海田高架橋 再劣化状況(平成26年)】



76

【海田高架橋 塗膜撤去によるひび割れ調査】

対象 : A3橋台側面  
撤去前 : 塗膜表面には亀甲状の塗膜亀裂が多数発生  
撤去後 : コンクリート表面に幅0.1~0.4mmのひび割れを確認  
コンクリートに発生しているひび割れと塗膜亀裂位置が一致



塗膜撤去前の状況

塗膜撤去後の状況

77

【海田高架橋 アルカリ含有量、Liイオン含有量分析】

調査対象 : A3橋台  
採取コア : 橋台正面(コア①)および橋台側面(コア②)

アルカリ含有量 : 平成16年施工当時のアルカリ量を上回る値  
塩化物イオン量 : 腐食発生限界を超える値  
Liイオン量 : コア②(側面)では設計量相当のリチウム量を検出  
コア①(正面)では設計量の24%程度しか含まれていない  
⇒ 十分な浸透が得られていない可能性

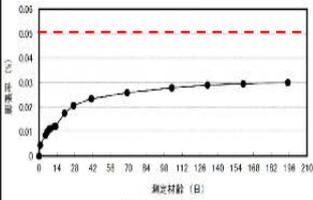
構造物	調査時期	アルカリ含有量	塩化物イオン量	Liイオン含有量
A3橋台	H16施工時	2.4kg/m <sup>3</sup>	—	—
	H26調査時コア①	3.6kg/m <sup>3</sup>	2.27kg/m <sup>3</sup>	0.13kg/m <sup>3</sup>
	H26調査時コア②	2.0kg/m <sup>3</sup>	1.45kg/m <sup>3</sup>	0.55kg/m <sup>3</sup>
	(設計値)	—	—	(0.54kg/m <sup>3</sup> )

78

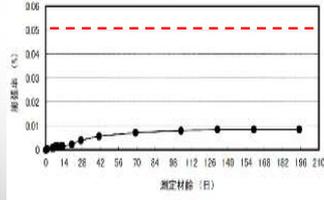
【海田高架橋 残存膨張量試験】

調査対象 : A3橋台  
 採取コア : 橋台正面(コア①)および橋台側面(コア②)  
 試験方法 : JCI-DD2法 6ヶ月

コア①(正面) : 全膨張 0.028%(3ヶ月) 0.030%(6ヶ月)  
 コア②(側面) : 全膨張 0.008%(3ヶ月) 0.009%(6ヶ月)  
 有害な膨張量の指標 : 全膨張 0.050%(3ヶ月) 0.100%(6ヶ月)



コア①の膨張率



コア②の膨張率

79

【海田高架橋 考察】

(1) 施工仕様による原因

- ASRリチウム工法協会設立前の物件で、リハビリ高圧注入工法として設計されている。リハビリ高圧注入工法は現行基準と同等のリチウムイオンを圧入するが、設計量の亜硝酸リチウム水溶液をさらに5倍希釈水溶液として使用している。
- 亜硝酸リチウム5倍希釈水溶液を圧入したことにより、ASRを抑制するのに必要なリチウムイオン量を供給した反面、ASRの劣化因子である水分を大量にコンクリート中に供給した。
- リチウムイオンによるASR膨張抑制効果と、多量的水分によるASR膨張促進効果が共存することとなり、結果的にASR進行が抑制された構造物と再劣化を生じた構造物とが混在することとなった可能性がある。

(2) 施工精度による原因

- イオン定量分析の結果、設計量(必要量)0.54kg/m<sup>3</sup>に対し、0.13kg/m<sup>3</sup>と大きく下回る量のリチウムイオンしか検出されないコアがあり、亜硝酸リチウムの浸透が十分に得られていない状況が確認された。これはコンクリート全体のうち、亜硝酸リチウム量が不足している範囲が残っていることを示しており、その範囲ではASR膨張は抑制されず、再劣化を生じうると推察される。
- 本工事はASRリチウム工法を設立する直前の施工物件であり、内部圧入工の管理手法などの点で熟練度が不足しており、施工精度が低かったことも一因であると考えられる。

(3) 将来予測

- 残存膨張量試験の結果は、将来的なASR膨張が進行する可能性が低いことを示しており、今後これらのひび割れがさらに進展することはないと考えられる。

80

【海田高架橋 モニタリング計画】

対象 : A3橋台  
 目的 : 将来的なひび割れ進展の有無  
 準備 : 既設塗膜撤去  
 ひび割れ注入+表面含浸  
 方法 : 外観変状調査  
 ひび割れ幅の変動計測



ひび割れ注入工



既設塗膜撤去



表面含浸工

81

【海田高架橋 モニタリング計画】

期間 : 2016年1月~2019年1月 (3年間)  
 頻度 : 年4回(1月、4月、7月、10月)



図-4 モニタリング箇所

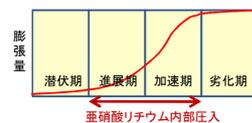
82

第7章 おわりに

83

亜硝酸リチウム内部圧入を用いた ASR対策のシナリオデザイン

1. ASRの劣化過程はどのグレードにあるか？



- 適用可能範囲は『進展期』、『加速期』
- 『潜伏期』では圧入に長時間を要する
- 『劣化期』では膨張抑制効果がムダ

2. 構造物の耐荷性能はどのレベルにあるか？



- コンクリート強度、弾性係数の著しい低下、鉄筋破断など、構造物の耐荷性能が急激に低下する前に、ASR進行をとめる

84

### 3. 構造物に対する水分供給環境は？

- 対象構造物の立地条件、環境条件を十分に考慮する
- 特に水分供給環境の厳しい箇所に対しては、表面被覆工や表面含浸工では十分なASR対策効果が得られない場合がある。
  - ⇒ 例) 橋脚はり部（上部工掛け違い部）  
橋台（背面側の被覆が不可能）
- このような環境にある構造物には、ASR抑制効果が水分供給条件に左右されないリチウムイオン内部圧入工が適する

### 4. 構造物の維持管理計画は？

- 構造物の耐荷性能を損なわない範囲でASR再劣化を容認し、定期的に再補修を繰り返すという維持管理計画もあり得る。
- 対象構造物(部位)へのアプローチが困難な場合や、大規模な仮設を必要とする場合などでは、再補修工事が容易でない。
  - ⇒ 例) 急峻、狭隘な場所にある構造物
- このような環境にある構造物には、再劣化リスクの少ないリチウムイオン内部圧入工が適する
- ただし、予定供用年数が明らかに短い場合は適用するメリットが少ない

85

### 5. 構造物の部位に着目した対策工選定



橋脚はりの張出し部のASR劣化

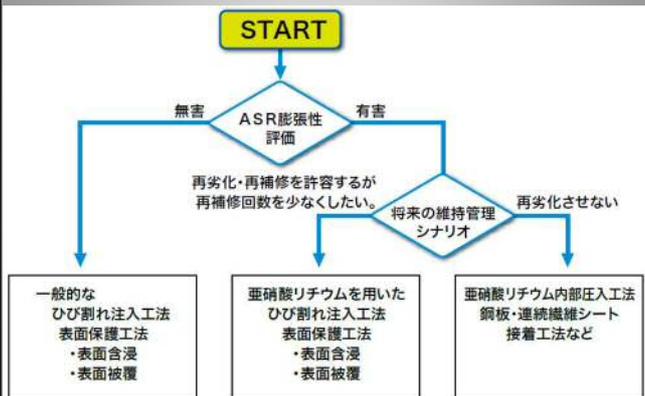
- 同じ反応性骨材を使用した同一構造物においても、環境によってはASR劣化速度が異なる
- ASR劣化速度が速く、今後も膨張が進展しそうな部位のみに根本的な対策を講じ、それ以外は水分供給を遮断して経過観察する
- この橋脚の例では、
  - はり張出し部：亜硝酸リチウム内部圧入
  - はり中央部、柱部：表面含浸工
 という対策工の組み合わせが考えられる



ASR劣化したコンクリート構造物の合理的な維持管理シナリオをデザインする上で、亜硝酸リチウム内部圧入工は有効な選択肢のひとつとなると考えます。本論がそのための一助となれば幸いです。

86

### 【ASRで劣化したコンクリートの補修工法選定フローの例】



87

ご清聴ありがとうございました

**END**

88