

# リチウムイオンによるASR膨張抑制効果に関する一考察<sup>†</sup>

江 良 和 徳\* 三 原 孝 文\*\*  
山 本 貴 士\*\*\* 宮 川 豊 章\*\*\*

## Study on Controlling Effect of Lithium Ion on ASR Expansion

by

Kazunori ERA\*, Takafumi MIHARA\*\*, Takashi YAMAMOTO\*\*\* and Toyoaki MIYAGAWA\*\*\*

Recently, lithium ion pressurized injection method has been spotlighted as the repair method of concrete structure which deteriorated by ASR. In this study, the effect of lithium ion on ASR expansion was investigated. The elemental analysis of the ASR gel sample to which lithium ion had been supplied as also performed by using SEM, EPMA and TOF-SIMS. The change of the physical form of the ASR gel due to the supply of lithium ion was not found by SEM observation. However, the elemental analysis by TOF-SIMS enable to obtain the element mapping of the lithium ion in ASR gel. Furthermore, the elemental analysis by EPMA and TOF-SIMS demonstrated that lithium ion by the pressurized injection method has extended to the ASR gel. The compositional ratio of [Li] to [Na] in the ASR gel was able to be presumed.

**Key words :** ASR, Lithium ion, Pressurized injection, SEM, EPMA, TOF-SIMS

### 1 緒 言

近年、アルカリシリカ反応（以下、ASRと呼ぶ）により劣化したコンクリート構造物の補修工法としてリチウムイオンを使用する手法が注目されている。<sup>1)</sup>なかでもリチウムイオンをコンクリート内部にまで急速に供給できるリチウムイオン内部圧入工の実用化が進んできている。<sup>2), 3)</sup>リチウムイオン内部圧入工法は、コンクリート軸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ことによりASR膨張を抑制する補修工法である。リチウムイオンによるASR抑制メカニズムとして、アルカリシリカゲル（以下、ゲルと呼ぶ）中のNa<sup>+</sup>と添加されたLi<sup>+</sup>とのイオン交換によるゲルの化学組成変化（非膨張化）とする説が提案されている。<sup>4)</sup>しかし、ゲル中のリチウムイオンの分布についての研究は少なく、ゲル中のNa<sup>+</sup>とLi<sup>+</sup>とのイオン交換に関する定量的な考察が十分になされていないのが現状である。

そこで本研究では、先ずASRにより1500μ程度膨張した供試体にリチウムイオン内部圧入工を実施し、ASR膨張抑制効果を確認した。次いで内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたゲル試料をASR供試体より採取し、ゲル中のリチウムイオン分布の画像マッピングおよび定量分析を試みた。

### 2 実験概要

#### 2・1 供試体

実験に用いたコンクリート供試体の配合をTable 1に示す。反応性骨材として、粗骨材、細骨材とともに北海道産の輝石安山岩を使用した。この骨材は、JIS A 5308「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（化学法）」によ

り無害でないと判定されたものである。非反応性骨材として、土山産碎石および野洲川産川砂を使用した。反応性骨材比率はペシマム試験の結果より細骨材70%、粗骨材50%とした。添加アルカリ量は等価Na<sub>2</sub>O量で8kg/m<sup>3</sup>とし、NaClとして練混ぜ水に添加した。ASR抑制剤として添加するリチウム化合物は亜硝酸リチウム(LiNO<sub>2</sub>)40%水溶液とした。供試体はφ100mm×H200mmの円柱供試体とし、膨張量測定のためにコンクリート表面にコンタクトチップを上面2個、側面4個の計6個設置した。

Table 1 Mix proportion of concrete.

W/C (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m <sup>3</sup> )					
		W	C	S		G	
				Reactive	Non-reactive	Reactive	Non-reactive
63	45.7	183	290	574	239	493	495

Table 2 Specimen types of expansion test.

Reactive Aggregate	Lithium nitrite (LiNO <sub>2</sub> )		Number of specimens
	Supply method	Mol ratio (Li/Na)	
Andesite	No addition	—	3
		0.4	3
	Permixture	0.8	3
		1.2	3
	Pressurized injection	0.4	3
		0.6	3
		0.8	3

† 原稿受理 平成20年12月10日 Received Dec. 10, 2008 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

\* 正会員 極東興和㈱大阪支店 〒532-0004 大阪市淀川区西宮原, Kyokuto kowa Co., Ltd., Yodogawa-ku, Osaka, 532-0004

\*\* 極東興和㈱技術本部 〒532-0052 広島市東区光町, Kyokuto kowa Co., Ltd., Higashi-ku, Hiroshima, 732-0052

\*\*\* 正会員 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Civil and Earth Resources Eng., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540

## 2・2 実験要因

本実験ではTable 2に示すとおり、亜硝酸リチウムを事前混入したケースと内部圧入したケースを設定し、それぞれ亜硝酸リチウムの添加量を変化させた。事前混入のケースでは、コンクリート練混ぜ時においてLi/Naモル比0.4, 0.8, 1.2の3水準に相当する亜硝酸リチウムを外割りで添加した。内部圧入のケースでは、膨張促進環境において供試体のASR膨張量が $1500\mu$ を超える0.2mm~0.4mmの幅のひび割れが発生した時点で、Li/Naモル比0.4, 0.6, 0.8の3水準に相当する亜硝酸リチウム40%水溶液を内部圧入した。供試体のASR膨張促進環境として温度40°C、湿度95%の高温高湿室に供試体を静置することとした。その間、2週間毎に膨張ひずみを計測し、リチウムイオン添加の有無および添加方法の違いがASR膨張抑制効果に与える影響を検討した。内部圧入工の状況をFig. 1に示す。

## 2・3 元素分析

リチウム添加なしの供試体および内部圧入工によりLi/Naモル比0.6となるリチウムイオンを圧入した供試体を載荷により割裂させた。割裂面にはリチウム添加の有無によらず、いずれの供試体にも骨材外縁の反応リングや骨材周囲の白色ゲルがみられた。割裂面の観察を行った後、破断面における骨材界面付近に生成しているゲルを走査電子顕微鏡(SEM)にて観察した。その後、リチウムイオンを添加した供試体のFig. 2に示す位置から薄片研磨試料を採取し、炭素蒸着を施した後にエネルギー分散型電子線マイクロアナライザー(EPMA with EDS,

以下、EPMAと呼ぶ)を用いてゲル中のNa, K, Si, Caの分布状況を定性分析した。

EPMAの分解能は一般的にB(ホウ素)からU(ウラン)まであり、Liの分析には適用できない。そこで、超真空下で分析対象にAr(アルゴン)およびGa(ガリウム)のイオンビームを照射し、そのイオンが対象表面に衝突した際に発生する二次イオンの飛行時間を測定することにより構成元素を検出可能な飛行時間型二次イオン質量分析法(以下、TOF-SIMSと呼ぶ)を用いてLiの検出を試みた。TOF-SIMSの分解能は理論的にLiの分析を可能とするが、コンクリート分野の分析に適用された実績がほとんどないのが実情である。TOF-SIMS分析用試料はEPMA分析に用いた薄片研磨試料を用いた。ただし、TOF-SIMS分析において試料への炭素蒸着は二次イオンの発生を阻害するため実施していない。

EPMAおよびTOF-SIMSによるゲル中の元素定性分析結果より、各元素の分布状況のカラーマッピングを行った。また、EPMAおよびTOF-SIMSによる定量分析によりゲルを構成する各元素の化学組成比率を検討した。これらの元素分析は供試体を促進環境に430日間おいた時点で実施した。これは、内部圧入工を実施した242日後に相当する。

## 3 実験結果および考察

### 3・1 促進膨張試験結果

亜硝酸リチウムを事前混入および内部圧入した供試体の膨張量と促進期間との関係をFig. 3に示す。亜硝酸リチウムを添加していない供試体では促進開始から142日経過した時点から急激に膨張傾向を示し、410日の時点でおよそ $5800\mu$ の膨張量に達した。このような大きな膨張ポテンシャルを有する供試体に、亜硝酸リチウムをLi/Naモル比で0.4, 0.8, 1.2となる量をコンクリート打設時に事前混入した場合を見ると、促進開始から410日経過した時点でいずれのケースも膨張傾向は表れておら

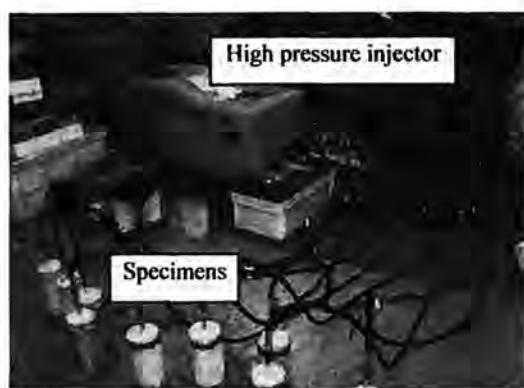


Fig. 1 Equipments of pressurized injection.

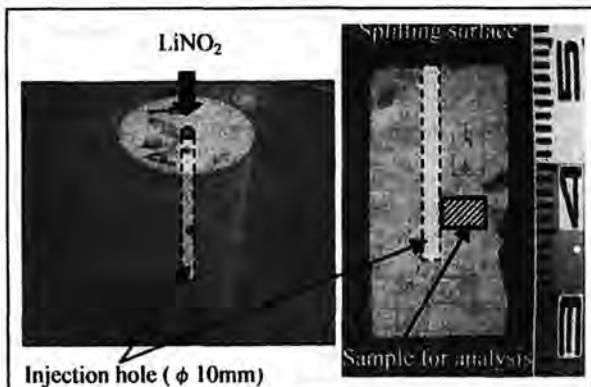


Fig. 2 The extraction position of the sample for analysis.

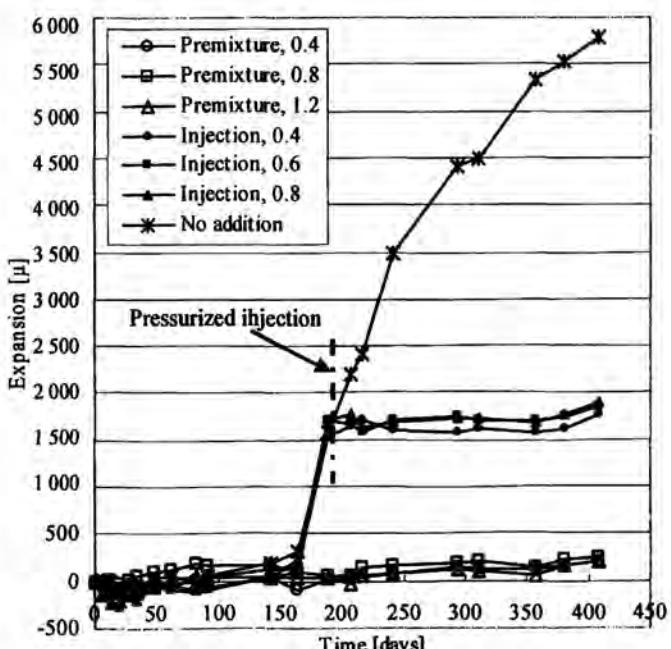


Fig. 3 Expansion of concrete specimen.

す、リチウムイオンによるASR膨張抑制効果が表れている。亜硝酸リチウムの添加量による膨張抑制効果の違いは見られておらず、本実験に用いた供試体条件においてはLi/Naモル比で0.4以上の亜硝酸リチウム量を事前混入することによりASR膨張を抑制できることが示された。

亜硝酸リチウムの内部圧入工は供試体の膨張量が概ね $1500\mu\text{m}$ に達した188日目に実施し、圧入完了後速やかに削孔部を無収縮グラウト材にて充填し、促進膨張環境へと戻した。亜硝酸リチウムを内部圧入する直前では急激に膨張傾向を示していたものが、内部圧入時点を境にモル比0.4, 0.6, 0.8のいずれの場合においても膨張傾向が横ばいとなっており、内部圧入工を実施した以降のASR膨張性が大幅に低減されていることがわかる。内部圧入実施後の222日間の膨張量の推移を見ると、亜硝酸リチウムの添加量による膨張抑制効果の違いは表れておらず、本実験に用いた供試体条件においてはLi/Naモル比で0.4以上の亜硝酸リチウム量を内部圧入することによりASR膨張を抑制できることが示された。

事前混入ではリチウムイオンを満遍なくコンクリート中に分布させることができるのでに対し、内部圧入ではコンクリート内部に発生しているひび割れの幅や密度によってリチウムイオンの移動のしやすさが異なり、均一に分布させることができないと考えられる。そのため、内部圧入では事前混入に比べて供給効率が劣ると推察され、実験当初は内部圧入のほうが必要亜硝酸リチウム量が大きくなると予想していた。しかし本実験の結果ではどちらもモル比0.4以上でASR膨張を抑制しており、必要量の差異は見られていない。これは供試体サイズが $\phi100 \times H200\text{mm}$ と小型であり、かつ実験室での精度の高い圧入管理を行えたことにより供給効率がそれほど低下しなかったことに起因するものと考えられる。実際の施工においてはこの内部圧入による供給効率低下によるロスを適切に考慮する必要があるものと考えられる。また、亜硝酸リチウムの添加量をLi/Naモル比0.4以下とした場合での検討も追加する必要があると考えられる。

### 3・2 ゲルの電子顕微鏡観察

リチウムイオンを添加していない供試体の破断面において観察されたゲルのSEM写真をFig. 4に、リチウムイオンを内部圧入した供試体の破断面において観察されたゲルをFig. 5に示す。Fig. 4の(a)および(b)は骨材界面付近で観察された非晶質のゲルでアルカリーシリカ型のゲル形状である。また、(c)はセメントペーストに近い部分で観察された表面が結晶化しつつあるゲルで、アルカリーカルシウムシリカ型のゲル形状である。これらはいずれも典型的なASRの生成物として知られているゲルの形状である。また、Fig. 5の(a)および(b)に示す骨材界面付近のゲルも非晶質でアルカリーシリカ型であり、(c)のセメントペーストに近い部分のゲルも表面が結晶化しつつあるアルカリーカルシウムシリカ型のゲル形状である。これらを比較した限りでは、リチウムイオン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かった。

既往の研究において、Moら<sup>5)</sup>はLiOHを添加したモルタル中の反応性骨材周辺のSEM観察結果として結晶質の生成物質を示し、リチウムイオンの添加によって通常のゲルと異なる非膨張性の物質が生成したものと推定している。Moらの研究はリチウムイオンをモルタル練混ぜ時に事前混入した試料を観察したものであるのに対し、本研究では既にASRにより劣化したコンクリートにリチウムイオンを内部圧入した試料の観察を行っている。リチウムイオンを事前混入した場合、リチウムイオン存在下のコンクリートまたはモルタル中で骨材周囲にゲルが生

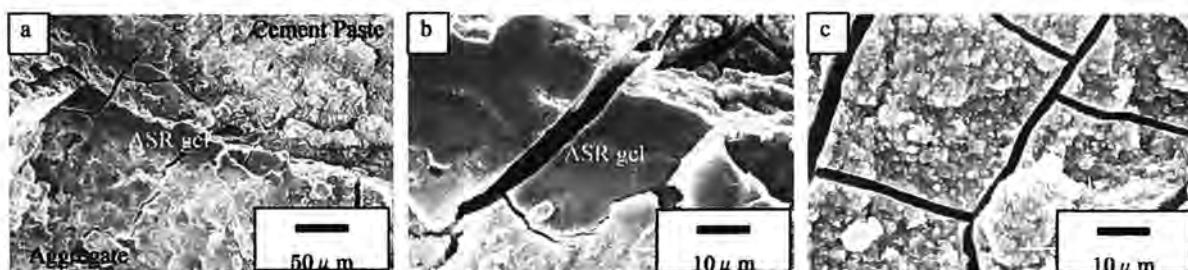


Fig. 4 SEM micrographs of ASR gel without Lithium ion : (a) Amorphous gel near an aggregate interface, (b) The enlargement of amorphous gel near an aggregate interface, (c) Gel whose surface is crystallizing near cement paste.

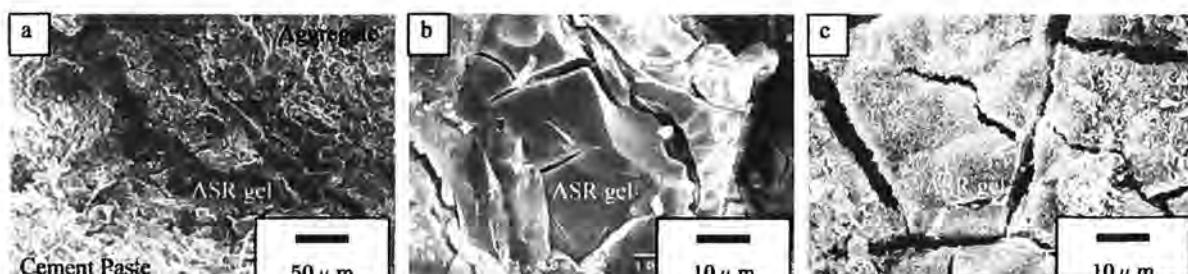


Fig. 5 SEM micrographs of ASR gel with Lithium ion : (a) Amorphous gel near an aggregate interface, (b) The enlargement of amorphous gel near an aggregate interface, (c) Gel whose surface is crystallizing near cement paste.

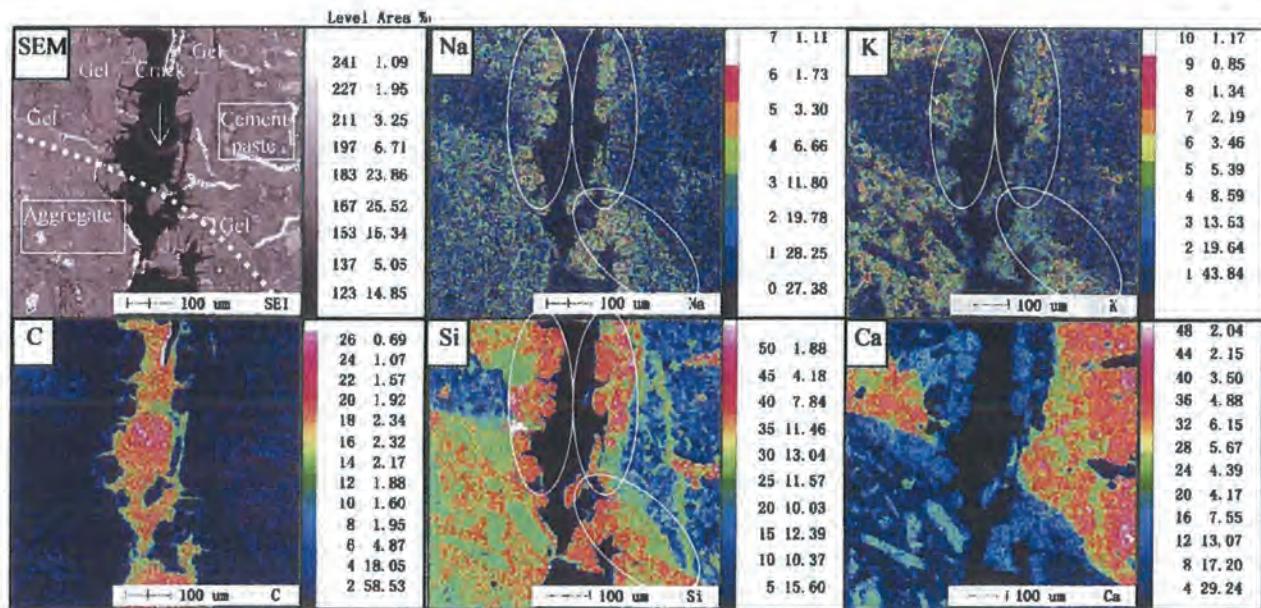


Fig. 6 Elemental analysis on Na, K, C, Si and Ca in ASR gel, aggregate and cement paste in concrete by EPMA (EDS).

成するものの、それが吸水膨張する前にリチウムと反応して非膨張性ゲルへと変質すると推察される。それに対しリチウムイオンを内部圧入した場合では、コンクリートまたはモルタル中で生成したゲルが吸水膨張し、コンクリートに膨張を生じさせた段階でリチウムイオンを供給することとなる。そのため、内部圧入によりリチウムイオンの添加した場合ではゲルの物理的形態変化が見られなかったものと考えられる。

### 3・3 ゲル中の元素マッピング

リチウムイオンの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、リチウムイオンを供給する前後でゲルに何らかの変化が生じるものと推察される。ゲルのSEM観察の結果、リチウムイオン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、Fig. 3に示されたとおりリチウムイオン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ことから、リチウムイオンはゲル内または固化する前のゾル内に浸入し、その中のアルカリと置換してゲルの物理的形態ではなく化学組成のみを変化させ、ゲルを非膨張性のものに変化させていると推察される。そこで、リチウムイオンをLi/Naモル比0.6で内部圧入した供試体から採取した薄片研磨試料に炭素蒸着し、EPMAによる元素マッピングを行い、ゲル中に含まれる元素の定性分析を行った。Fig. 6に元素分析範囲500μm×500μmの領域のSEM像およびEPMAによる同領域内のNa、K、C、Si、Caの元素マッピング像を示す。マッピング像の右のカラーバーは元素の含有率を示しており、上の色ほど含有率が高いことを表している。

Fig. 6のSEM像において、点線を境に左下方は細骨材、右上方はセメントペーストを示す。これは、SiとCaの分布状況から推察される。中央部にはセメントペーストと細骨材を貫通するようなひび割れが認められる。Na、KおよびSiのマッピング像に楕円で示した範囲において、これらの元素の含有率が高いことがわかる。ゲルを構成

する主な元素がNaやKなどのアルカリ金属とSiであることから、細骨材表面とひび割れの両側面にゲルが生成しているものと推察される。

Fig. 6の各マッピング像と同一領域内におけるLiの分布状況を把握するために、TOF-SIMSによるLiの定性分析を行った。Fig. 7にTOF-SIMSによるLiの元素マッピング像を示す。Fig. 7のうち、実線の楕円で示した部分のLiの分布をみると、Fig. 6中でNa、K、Siが多く存在しているゲルの位置にLiも同様に存在していることが分かる。このことから、コンクリート中にリチウムイオンを内部圧入することにより、骨材界面付近およびひび割れに生成しているゲル中にリチウムイオンが到達していることが確認できる。また、Fig. 7中の点線の楕円で示した部分のLiの分布をみると、骨材周辺のセメントペースト中にも多くのリチウムイオンが分布していることが分かる。これらのLiの分布状況から、内部圧入によるリチウムイオンの移動は、コンクリート中のひび割れ

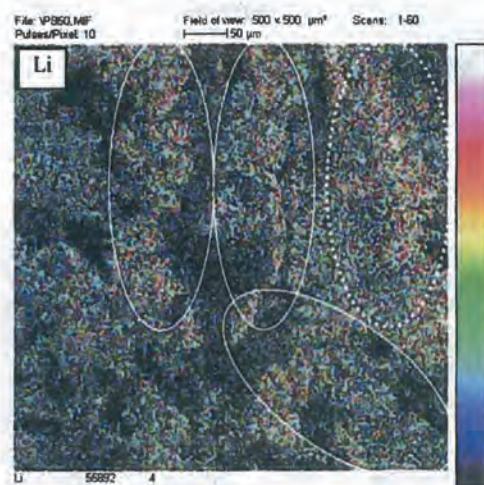


Fig. 7 Elemental analysis on Li in ASR gel, aggregate and cement paste by TOF-SIMS.

を介した浸透だけでなく、連続空隙内の浸透また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拡散などによっても行われているものと推察することができる。なお、Fig. 7 にて分布状況が示される Li のうち、ゲルの非膨張化に寄与するのはゲルに到達している Li であり、セメントベースト中に分布している Li はゲルの非膨張化には寄与していないと考えられる。

### 3・4 ゲル中のリチウムイオン定量分析

リチウムイオンを内部圧入することにより、ゲル中にリチウムイオンが到達していることが Fig. 7 により定性的に確認できた。リチウムイオンの ASR 抑制メカニズムをゲル中の Na と添加された Li とのイオン交換によるゲルの非膨張化によるものと仮定すると、ゲルを非膨張化するための Na と Li の存在比率を確認することにより、内部圧入により添加するリチウムイオンの必要量算定の根拠とすることができます。そこで、元素マッピングを行った試料中のゲルに含まれる Na と Li の比率を定量的に把握するために、EPMA および TOF-SIMS による元素の定量分析を行った。Fig. 8 に元素の定量分析を行った箇所を示す。Fig. 8 中の (a) はリチウムイオンを添加した試料で、○1～3 は EPMA 分析箇所、○4～5 は TOF-SIMS 分析箇所を示している。(b) はリチウムイオンを添加していない試料で、●1～3 は EPMA 分析箇所を示している。

Table 3 に、アルカリシリカゲル中に含まれる各元素を EPMA によって定量分析した結果を示す。リチウムイオンを添加した試料では、骨材の内側に生成しているゲル (Fig. 8 (a) 中の 1, 2) と骨材の外側に生成しているゲル (Fig. 8 (a) 中の 3) で定量分析を行っているが、ゲルの位置で検出された主な元素 (Si, Ca, Na, K) の構成比率に大きな差は認められない。リチウム添加の有無で比較すると、リチウムを添加したゲル中の Na 含有率は 6.26%～7.92% (平均 6.82%) であるのに対し、リチウム添加なしでは 7.39%～8.81% (平均 7.90%) となっている。リチウムイオンの添加により、ゲル中の Na と Li が置換され、Na 含有量が減少したことを見ている可能性がある。ただし、これら分析対象のゲルは別試料から採取したため、元来保有していた Na 量が異なっていた可能性もある。

この定量分析の目的はゲル中の Li と Na の含有比率を把握することであるが、先述したとおり EPMA では Li を検出することができない。また、Li を検出可能な TOF-

Table 3 Selected compositions of ASR gel in concrete by EPMA (EDS).

	The ratio of the elements contained in ASR gel (%)					
	ASR gel with Lithium ion			ASR gel without Lithium ion		
	1*	2*	3**	1*	2*	3*
SiO <sub>2</sub>	56.72	56.74	59.64	56.07	59.43	53.18
TiO <sub>2</sub>	0.74	1.03	0.30	0.05	0.02	0.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0.64	0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0.44	0.60	0.28	1.32
MnO	0.60	0.24	0	0.02	0	0.14
MgO	0	0	0	0	0	0
CaO	11.79	10.87	10.15	12.16	12.60	10.71
Na <sub>2</sub> O	7.92	6.26	6.77	8.81	7.50	7.39
K <sub>2</sub> O	1.83	1.91	1.64	1.63	1.02	1.97
SO <sub>3</sub>	0.29	0	0	0	0	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.77	0.34	0.78	0.90	0.71	1.04
Total	80.66	77.38	79.73	80.24	82.19	76.47
Li <sub>2</sub> O***	0.64	0.64	0.54	-	-	-

\* The ratio analyzed in the ASR gel inside aggregate

\*\* The ratio analyzed in the ASR gel outside aggregate

\*\*\* The ratio analyzed in the ASR gel by TOF-SIMS

SIMS も、検出する二次イオンのイオン化傾向の強度に影響を受けるため、分析試料に含まれる元素を直接定量することは容易でない。そこで、EPMA で用いた分析用試料に加え、構成元素比率が既知であり、Li を含有するリシア輝石の標準試料の薄片研磨試料を作成し、TOF-SIMS にて各元素のマッピングを行ってマッピング像上に示されているドットカウント数を元素毎に抽出した。分析用試料における TOF-SIMS による Li, Na, K, Si, Ca その他各元素の分布状況を Fig. 9 に示す。また、Fig. 9 中の ○4, 5 の位置および標準試料における各元素のカウント数を Table 4 に示す。ここでは構成比率の最も高い Si のカウント数を 100 000 にノーマライズしてイオン相対強度として表している。

標準試料中の各元素含有率の理論値とマッピング像上のカウント数を比較して、TOF-SIMS によるマッピング像上の各元素のカウント数と実際の試料における元素含有率との相関を把握し、そこから分析用試料中のリチウムイオンの含有率を推定した。既知である標準試料中の Li<sub>2</sub>O と SiO<sub>2</sub> の含有率の理論値はそれぞれ 8.03%, 64.58% である。それらの値と、Table 4 に示すゲル中および標

Table 4 Secondary ion relative intensity in ASR gel in concrete by TOF-SIMS.

Ion classification		ASR gel in concrete		Reference rock
Kind	Atomic mass	4*	5**	spodumene
Li	7	31 831	25 389	348 713
Na	23	2 840 766	2 075 865	135 488
Mg	24	9 773	9 617	19 569
Al	27	24 053	23 391	336 146
Si***	28	100 000	100 000	100 000
K	39	121 181	109 129	82 675
Ca	40	14 240	11 545	136 146

\* The number of counts analyzed in the ASR gel inside aggregate

\*\* The number of counts analyzed in the ASR gel outside aggregate

\*\*\* The number of counts of Si normalized to 100 000

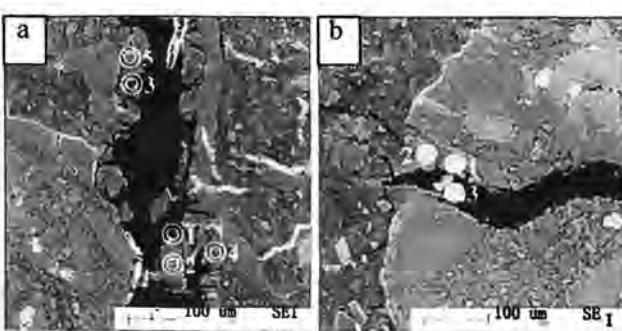


Fig. 8 The positions of quantitative analyses : (a) ASR gel with Lithium ion, (b) ASR gel without Lithium ion.

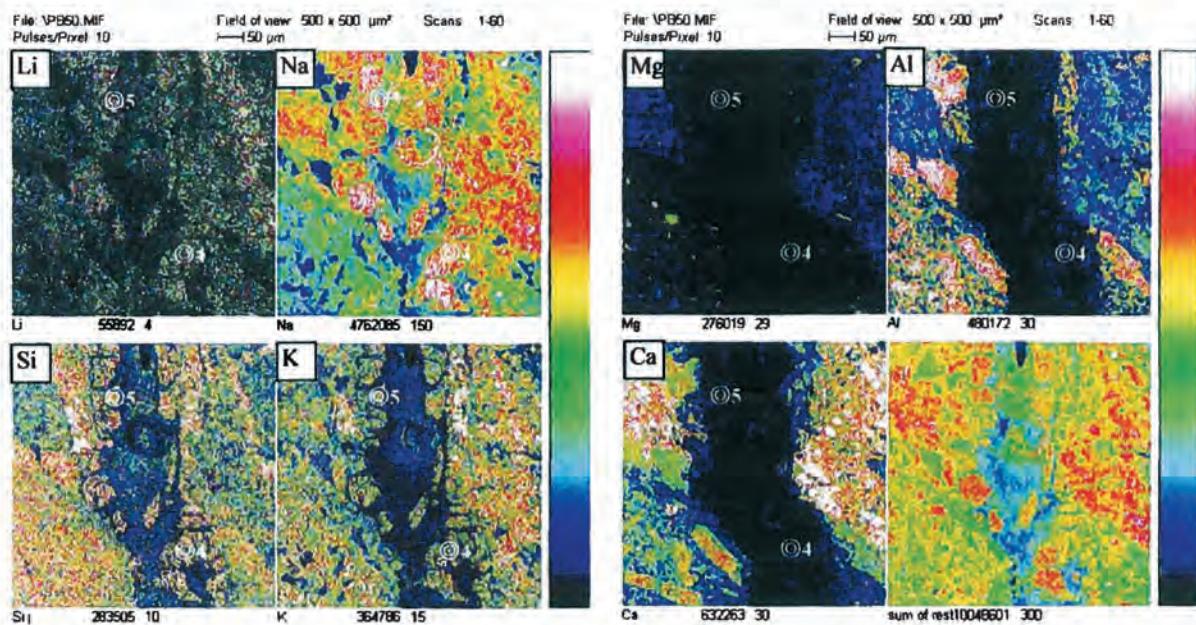


Fig. 9 Elemental analysis on Li, Na, Si, K, Mg, Al and Ca in ASR gel, aggregate and cement paste in concrete by TOF-SIMS.

準試料中の Li および Si のイオン相対強度を用いると、ゲル中の  $\text{Li}_2\text{O}$  の含有率は式(1)にて算出でき、骨材内側、外側でそれぞれ 0.64% および 0.54% を得る。

$$[\text{Li}_2\text{O}] = ([\text{Li}_2\text{O}_{\text{RT}}]/[\text{SiO}_2_{\text{RT}}]) \times ([\text{Li}_{\text{Co}}]/[\text{Li}_{\text{RCO}}]) \times [\text{SiO}_2] \quad (1)$$

ここで、 $\text{Li}_2\text{O}$ ：分析試料の  $\text{Li}_2\text{O}$  (%)、 $\text{Li}_2\text{O}_{\text{RT}}$ ：標準試料の  $\text{Li}_2\text{O}$  の理論値 (%)、 $\text{SiO}_2_{\text{RT}}$ ：標準試料の  $\text{SiO}_2$  の理論値 (%)、 $\text{Li}_{\text{Co}}$ ：分析試料の Li カウント数、 $\text{Li}_{\text{RCO}}$ ：標準試料の Li カウント数、 $\text{SiO}_2$ ：分析試料の  $\text{SiO}_2$  (%) である。

ここで得られたゲル中の  $\text{Li}_2\text{O}$  の含有率と、Table 3 で示した  $\text{Na}_2\text{O}$  の含有率を酸化物の質量比にて比較すると、骨材内側のゲル中に含まれる  $\text{Li}_2\text{O}$  は  $\text{Na}_2\text{O}$  の 1/9.8 ~ 1/12.4、骨材外側で 1/12.5 の比率で含まれることが分かる。これを Li/Na モル比で比較すると、骨材内側で 0.17 ~ 0.21、骨材外側で 0.17 となる。すなわち、内部圧入により添加した Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量に対し、ゲル中に到達しゲルの非膨張化に寄与したのは Li/Na モル比 0.17 ~ 0.21 となる量であると言える。ただし、これは非膨張化されたゲル中における Li と Na の存在比率として本実験の範囲内で得られた値を示したものであり、同一供試体内でも分析箇所によってはこの値は大きくばらつくことが考えられる。

#### 4 結 言

本研究の範囲内で以下の知見が得られた。

(1) 反応性骨材を使用した ASR コンクリートにリチウムイオンを Li/Na モル比 0.4 にて事前混入することにより、ASR 膨張を抑制できた。また、ASR 劣化したコンクリートにリチウムイオンを Li/Na モル比 0.4 にて内部圧入することにより、圧入以降の ASR 膨張を抑制できた。

(2) 内部圧入にてリチウムイオンを添加した後のゲルを SEM により観察した結果、リチウムイオン添加によるゲルの物理的形態上の変化は認められなかった。

(3) EPMA では検出できないゲル中のリチウムイオンを、TOF-SIMS を用いることによって検出および元素マッピングできることが示された。

(4) EPMA と TOF-SIMS による元素マッピングの結果、内部圧入にてリチウムイオンを添加することによって、ゲルにリチウムイオンが到達していることが示された。また、元素定量分析の結果、ゲルの非膨張化に寄与したと考えられるリチウムイオンの含有比率は Li/Na のモル比で 0.17 ~ 0.21 であった。

#### 参 考 文 献

- Japan Society of Civil Engineers, Concrete Library 124, State-of-the-Art Report on the Countermeasures for the Damage Due to Alkali-Silica Reaction, (2005).
- A. Kaneyoshi, H. Uchida and H. Kano, "Experimental Study on Effects of Lithium against ASR for Mass Concrete Member", Proceedings of the Japan Concrete Institute, Vol.23, No.1, pp.403-408 (2001).
- K. Era, K. Sakaguchi, T. Yamamoto and T. Miyagawa, "The Difference in the ASR Expansion Control Effect by the Kind of the Supply Method of Lithium Ion", Proceedings of the Concrete Structure Scenarios, JSMS, Vol.8, pp.185-192 (2008).
- M. D. A. Thomas, R. Hooper and D. B. Stokes, "Use of Lithium-Containing Compounds to Control Expansion in Concrete Due to Alkali-Silica Reaction, Proc. Of 11<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, pp.783-792 (2000).
- X. Mo, C. Yu and Z. Xu, "Long-Term Effectiveness and Mechanism of LiOH in Inhibiting Alkali-Silica Reaction", Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.115-119 (2003).