

内部圧入によりリチウムイオンが供給された ASR ゲルの  
元素分析について江良 和徳<sup>\*1</sup>, 岡田 繁之<sup>\*2</sup>, 山本 貴士<sup>\*3</sup>, 宮川 豊章<sup>\*4</sup>Elemental analysis of ASR gel with lithium ion impregnated by  
pressurized injectionKazunori ERA<sup>\*1</sup>, Shigeyuki OKADA<sup>\*2</sup>, Takashi YAMAMOTO<sup>\*3</sup> and Toyoaki MIYAGAWA<sup>\*4</sup>

要旨：リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムを考察する上で、ゲル中に供給されたりリチウムイオンの分布や、ゲル中の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Li}^+$  とのイオン交換に関する定量的な分析が必要となる。本研究では、ASR により劣化したコンクリート供試体にリチウムイオン内部圧入工を実施し、そこから採取したゲル試料に対して電子顕微鏡観察を行った後、EPMA および TOF-SIMS を用いてゲル中に含まれる各元素の画像マッピングおよび定量分析を行った。また、ゲル中の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Li}^+$  の含有比率から、ゲルの非膨張化に寄与したリチウムイオン量を推定した。

キーワード：ASR，リチウムイオン，内部圧入，EPMA，TOF-SIMS

## 1. はじめに

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いる<sup>2)</sup>。リチウムイオン内部圧入工は、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  $\text{Na}^+$  と添加された  $\text{Li}^+$  とのイオン交換によるゲルの化学組成変化（非膨張化）<sup>3)</sup>、リチウムシリケートによる保護膜の形成<sup>4)</sup>、

シリカ溶解量の減少による ASR 反応進行抑制<sup>5)</sup>、シリカ再重合の抑制によるゲル生成の制限などの諸説が提案されているが、いまだ明らかとなっていない。さらに、ゲル中のリチウムの分布についての研究は少なく、ゲル中の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Li}^+$  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 1,500  $\mu$  程度膨張した ASR 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供試体より採取し、電子顕微鏡観察を行った。さらに同様のゲルを含む薄片研磨試料を作成し、EPMA および TOF-SIMS を用いてゲル中に含まれる各元素の画像マッピングおよび定量分析を行った。

\*1 極東興和株式会社 大阪支店技術部技術課 主任

\*2 極東興和株式会社 事業本部営業技術部技術開発課 課長

\*3 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 准教授

\*4 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 教授

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体

実験に用いた供試体の配合を表-1に示す。反応性骨材として、粗骨材、細骨材ともに北海道産の輝石安山岩を使用した。この骨材は、JIS A1145 化学法により無害でないと判定されたものであり、反応性のシリカ鉱物としてトリディマイトとクリストバライトを含む。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  $\text{Na}_2\text{O}$  量で  $8\text{kg/m}^3$  とし、 $\text{NaCl}$  にて練混ぜ水に添加した。

表-1 コンクリート配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 ( $\text{kg/m}^3$ )					
		W	C	S		G	
				反応性	非反応性	反応性	非反応性
63	45.7	183	290	574	239	493	495

供試体は 100mm×H200mm のコンクリート円柱とし、リチウムイオン添加ありと添加なしの各 1 本とした。使用するリチウム化合物は亜硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_2$ ) 40% 水溶液とし、内部圧入工により添加した。内部圧入工における圧力は 0.5MPa、圧入時間は 100 時間、圧入量は  $\text{Li}/\text{Na}$  モル比が 0.6 となる量とした。内部圧入工は、40、95%RH の促進環境下に置いた供試体の ASR 膨張ひずみが  $1,500\mu$  を超え、幅 0.2mm～0.4mm のひび割れが発生した時点で実施した。

### 2.2 ASR ゲル試料の分析

リチウムイオン添加なしの供試体および内部圧入工によりリチウムイオンを添加した供試体を載荷により割裂させ、各供試体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、リチウムイオンを内部圧入した供試体の図-1 に斜線で示す 4 箇所から薄片研磨試料 (厚さ  $20\mu\text{m}$ 、 $25\text{mm}\times 35\text{mm}$ ) を作成し、炭素蒸着を施した後、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  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ca}$  の分布状況を定

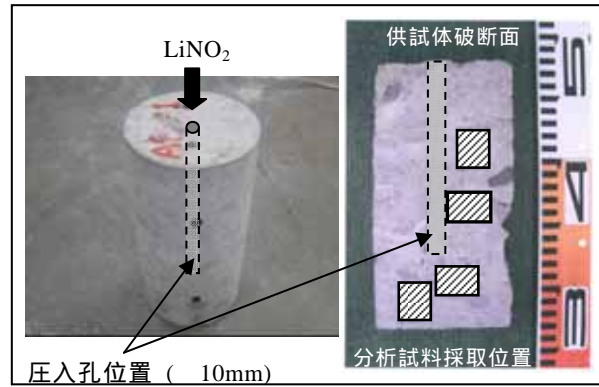


図-1 分析用試料採取位置

性分析した。

EPMA の分析元素範囲は一般的に B (原子番号 5) から U (原子番号 92) までであり、 $\text{Li}$  (原子番号 3) の分析には適用できない。そこで、超高真空中で分析対象に  $\text{Ar}$  および  $\text{Ga}$  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  $\text{Li}$  の検出を試みた。TOF-SIMS の分析元素範囲は理論的に  $\text{Li}$  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。TOF-SIMS および EPMA の分析範囲は 1 試料あたり  $20\text{mm}\times 20\text{mm}$  とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 促進膨張試験結果

リチウムイオンを内部圧入した供試体およびリチウムイオン添加なしの供試体における促進期間と膨張量との関係を図-2 に示す。促進環境

の下で、両供試体は促進開始から 142 日経過した時点から急激に膨張傾向を示し、リチウムイオン添加なしの供試体は 410 日の時点でおよそ 5,800  $\mu$  の膨張量に達した。リチウムイオン内部圧入工は供試体の膨張量が概ね 1,500  $\mu$  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、促進環境へと戻した。図-2 で示される通り、リチウムイオン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膨張量が横ばいとなっており、内部圧入工を実施した以降の ASR 膨張が抑制されていることがわか

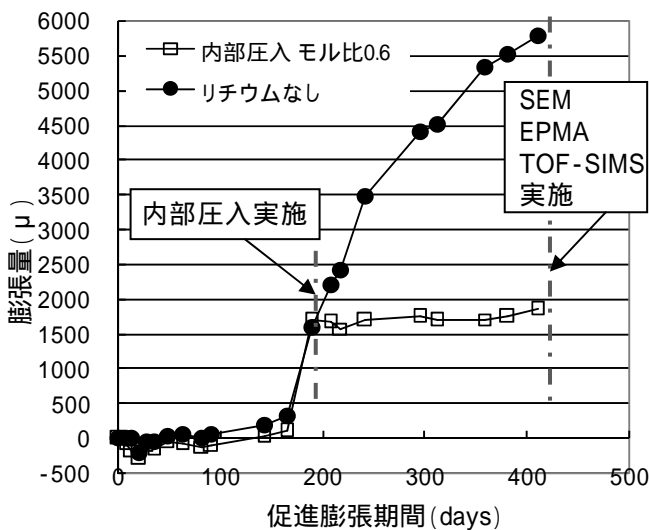


図-2 促進膨張試験結果

る。促進膨張試験はリチウム内部圧入後 242 日で終了し、それらの供試体から試料を採取して次節以降に示す SEM, EPMA および TOF-SIMS による観察および分析を行った。これは、供試体促進開始から 410 日目に相当する。

### 3.2 ゲルの電子顕微鏡観察

リチウムイオン添加なしの供試体破断面において観察されたゲルの SEM 写真を図-3 に、リチウムイオンを内部圧入した供試体破断面において観察されたゲルを図-4 に示す。図-3 の(a)および(b)は反応リム（骨材界面付近）で観察されたゲルで、視野の左下方は骨材、右上方はセメントペーストを示す。(c)は反応リムの外側で観察されたゲルを示す。同様に、図-4 の(a)および(b)は反応リムで観察されたゲルで、視野の右上方が骨材、左下方がセメントペーストを示す。(c)は反応リムの外側で観察されたゲルを示す。

これらを見ると、リチウムイオン添加の有無に関わらず、反応リム内では非晶質の状態のゲルが観察され、反応リムの外側ではその表面が一部結晶化しているゲルが観察された。本試料にて観察した範囲内では、リチウムイオン圧入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>6)</sup>は LiOH を添加



図-3 リチウムイオンを添加していない ASR ゲル試料の SEM 写真

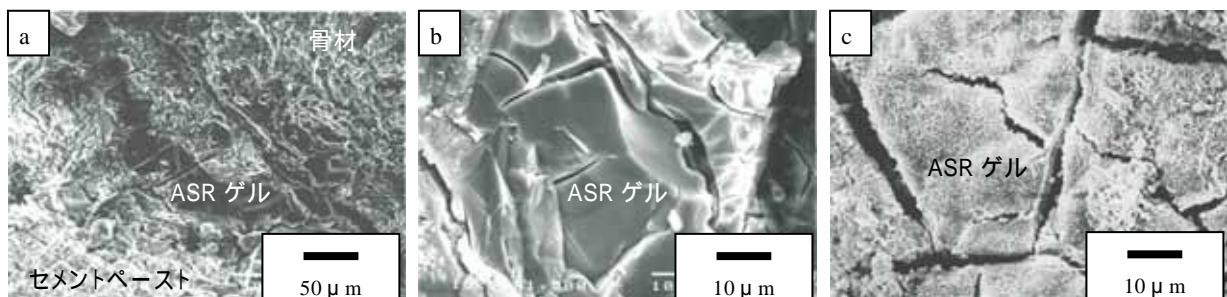


図-4 リチウムイオンを内部圧入した ASR ゲル試料の SEM 写真

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。ここで、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成するものの、それが吸水膨張する前にリチウムイオン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には、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を添加した場合に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

リチウムイオンを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 による元素の定性分析を行った。図-5 に元素分析範囲 500  $\mu\text{m}$   $\times$  500  $\mu\text{m}$  の領域の SEM 像および

EPMA による同領域内の Na, K, C, Si および Ca の元素マッピング像を示す。図-5 の SEM 像において、破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上下方向の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分かり、細骨材表面とひび割れの両側面にゲルが生成している状況が認められる。

次に、図-5 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。図-6 に TOF-SIMS による Li の元素マッピング像を示す。図-6 のうち、実線の楕円で示した部分の Li の分布をみると、図-5 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、図-6 中の破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

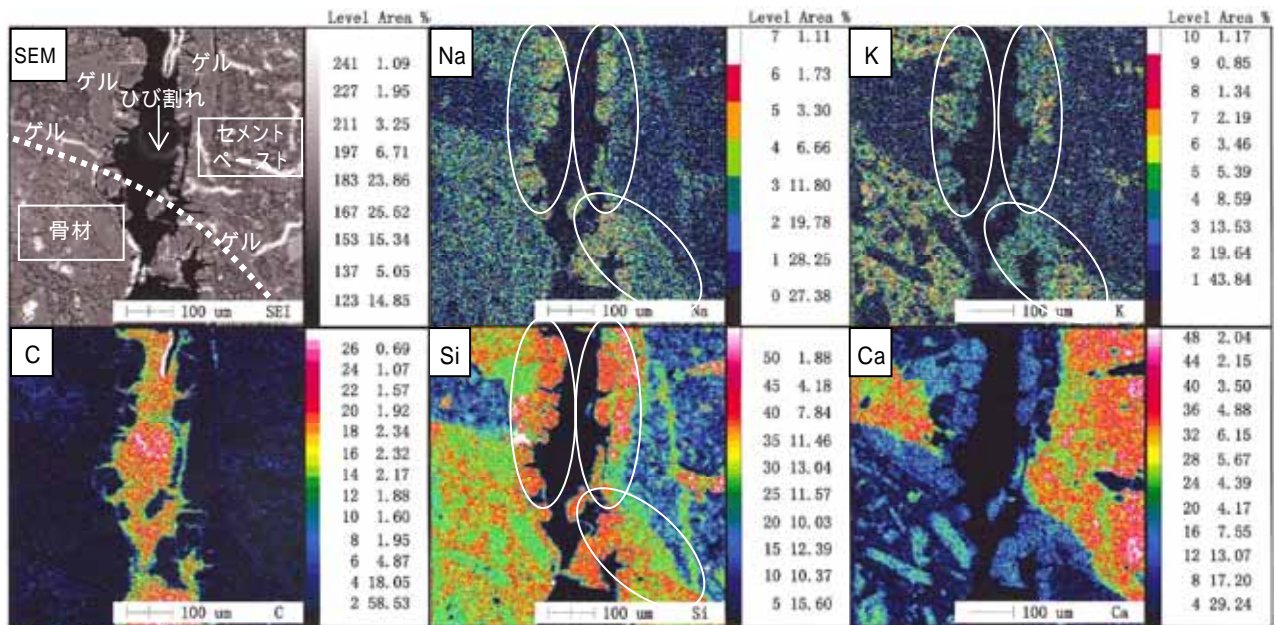


図-5 EPMA による Na, K, C, Si および Ca の元素マッピング

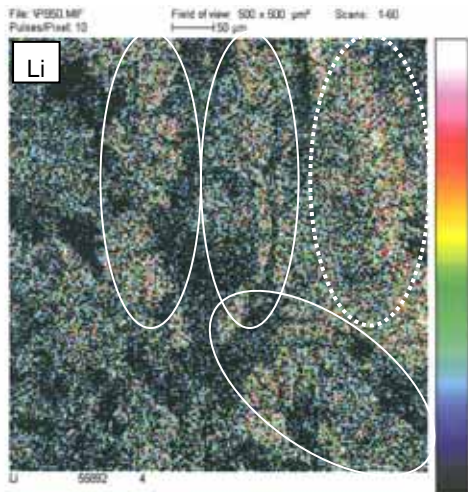


図-6 TOF-SIMS による Li の元素マッピング

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移動などによっても行われるものと推察することができる。

TOF-SIMS による元素マッピングを実施した時期は図-2 に示す 410 日目であり，このときは既にリチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果が十分に現れている。リチウムイオンによる ASR 膨張抑制メカニズムを，Na と Li とのイオン交換によるゲルの非膨張化と仮定すると，図-6 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，セメントペースト中に分布している Li は，この時点で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

リチウムイオン内部圧入後のゲルに含まれる 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。図-7 に元素の定量分析を行った箇所を示す。図-7 中の(a)はリチウムイオンを圧入した試料で，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圧入していない試料で，6～8 は EPMA 分析箇所を示している。

表-2 に，ゲル中に含まれる各元素を EPMA

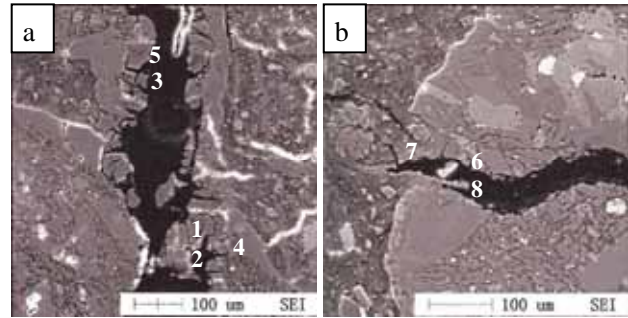


図-7 ゲル中の元素定量分析箇所

および TOF-SIMS によって定量分析した結果を示す。リチウムイオンを圧入していないゲルは  $\text{Na}_2\text{O}$  を 7.4～8.8%， $\text{K}_2\text{O}$  を 1.0～2.0%， $\text{CaO}$  を 10.7～12.6% 程度含んでいる。これらを原子比で表すと， $[\text{Ca}]/[\text{Si}]=0.22\sim 0.23$ ， $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]=0.68\sim 0.85$  となる。リチウムイオンを圧入したゲルは， $\text{Na}_2\text{O}$  を 6.3～7.9%， $\text{K}_2\text{O}$  を 1.6～1.9%， $\text{CaO}$  を 10.2～11.8% 含んでいる。原子比では  $[\text{Ca}]/[\text{Si}]=0.18\sim 0.22$ ， $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]=0.71\sim 0.80$  となる。これらの原子比は片山ら<sup>7)</sup>による既往のゲルの化学組成データと比較しても，アルカリシリカゲルとして典型的なものであり，リチウムイオン供給の有無による  $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]$  の比に大きな差異は認められない。 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量のみに着目すると，リチウムイオンを圧入していないゲルでは 7.39%～8.81% (平均 7.90%) であるのに対し，リチウムイオンを圧入したゲルでは

表-2 EPMA, TOF-SIMS によるゲルの化学組成

	ゲル中の元素含有率 (重量%)					
	リチウム添加あり			リチウム添加なし		
	1*	2*	3**	6*	7*	8*
$\text{SiO}_2$	56.72	56.74	59.64	56.07	59.43	53.18
$\text{TiO}_2$	0.74	1.03	0.30	0.05	0.02	0.63
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0.64	0.06
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	0	0.44	0.60	0.28	1.32
$\text{MnO}$	0.60	0.24	0	0.02	0	0.14
$\text{MgO}$	0	0	0	0	0	0
$\text{CaO}$	11.79	10.87	10.15	12.16	12.60	10.71
$\text{Na}_2\text{O}$	7.92	6.26	6.77	8.81	7.50	7.39
$\text{K}_2\text{O}$	1.83	1.91	1.64	1.63	1.02	1.97
$\text{SO}_3$	0.29	0	0	0	0	0.05
$\text{P}_2\text{O}_5$	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
$\text{Li}_2\text{O}^{***}$	0.64	0.64	0.54	-	-	-
$[\text{Ca}]/[\text{Si}]$	0.22	0.21	0.18	0.23	0.23	0.22
$[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]$	0.72	0.8	0.71	0.68	0.85	0.68

\* 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  
 $[\text{Ca}]/[\text{Si}]$ ， $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]$ ：原子比を示す

6.26% ~ 7.92% (平均 6.82%) と僅かに少ない値を示している。

TOF-SIMS によって検出したリチウムの含有率を見ると、骨材内側のゲル中に含まれる  $\text{Li}_2\text{O}$  は 0.64%、骨材外側では 0.54% であった。これらは、リチウムイオンを圧入した後の骨材内側のゲルにおいて  $\text{Li}_2\text{O}$  は  $\text{Na}_2\text{O}$  の 1/9.8 ~ 1/12.4、骨材外側のゲルで 1/12.5 の比率で含まれることを示す。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のうち、ゲルに到達し、その非膨張化に寄与したのは Li/Na モル比 0.17 ~ 0.21 となる量であったと言える。換言すると、ゲルの非膨張化に必要な Li/Na モル比 0.17 ~ 0.21 程度の量をゲルの位置まで浸透させるためには、セメントペースト中に留まる分をロスとして考慮して、Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量を添加する必要があったと言える。

#### 4. 結論

本研究の範囲内で以下の知見が得られた。

- (1) 内部圧入工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。
- (2) EPMA と TOF-SIMS による元素マッピングの結果、内部圧入工にてリチウムイオンを添加することにより、ゲル中およびセメントペースト中にリチウムイオンが到達していることが示された。
- (3) EPMA と TOF-SIMS による元素定量分析の結果、リチウム添加の有無によるゲル中の  $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]$  の比に大きな差異は認められなかった。
- (4) 内部圧入により Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量を添加したときの、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量は Li/Na のモル比で 0.17 ~ 0.21 であった。

#### 謝辞

ゲル中のリチウムイオンの元素分析において、川崎地質(株)山哲哉氏に多大なるご支援をいただきました。ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 例えば、関西道路研究会：道路橋調査研究委員会新材料・新構造に関する研究小委員会コンクリート構造分科会報告書，ASR を起こしたコンクリート構造物への対応，2007
- 2) 江良和徳，阪口晃祐，山本貴士，宮川豊章：リチウムイオンの供給方法の相違が ASR 膨張抑制効果に与える影響，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，Vol.8，pp.185-192，2008
- 3) 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. 11<sup>th</sup> International Conference on AAR in Concrete, pp.783-792, 2000
- 4) L.B.Mei, D.Lu, M.Deng and M.S.Tang, : Expansion of Siliceous Aggregate in LiOH Solution, 12<sup>th</sup> International Conference on AAR in Concrete, pp.399-406, 2004
- 5) C.L.Collins, J.H.Ideker, G.S.Willis and K.E.Kuritis : Examination of the Effects of LiOH, LiCl, and LiNO<sub>3</sub> on Alkali-Silica Reaction, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.8, pp.1403-1425, 2004
- 6) 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
- 7) Katayama,T, Oshiro,T., Sarai,Y., Zaha,K., and Yamato,T.:Late-expansive ASR due to imported sand and local aggregates in Okinawa island, southwestern Japan , Proc. 13<sup>th</sup> International Conference on AAR in Concrete, pp.862-873, 2008