

論文 リチウム系溶液を用いた再アルカリ化工法に関する研究

松本 健一^{*1}・上田 隆雄^{*2}・芦田 公伸^{*3}・宮川 豊章^{*4}

要旨：中性化により劣化したコンクリート構造物に対して電気化学的補修工法である再アルカリ化工法を適用する場合に，電解液として炭酸ナトリウム溶液が主に用いられてきた。これに対して，デサリネーションで用いられることが多いリチウム系溶液は，pHの保持性が高く，アルカリ骨材反応によるコンクリートの膨張抑制効果が期待できるという利点を有している。そこで本研究は，ホウ酸リチウム溶液を電解液とした再アルカリ化工法の適用を試みた。この結果，炭酸ナトリウム溶液を用いた場合と比較して，ASRによるコンクリート膨張量が若干抑制されると共に，炭酸ナトリウム溶液と同程度の再アルカリ化効果が得られた。

キーワード：ホウ酸リチウム，再アルカリ化工法，反応性骨材，中性化，アルカリ骨材反応

1. はじめに

塩害や中性化により劣化したコンクリート構造物の補修工法として，デサリネーションや再アルカリ化工法などの電気化学的手法が注目されている。再アルカリ化工法は，コンクリート中へのアルカリ溶液の電気浸透による中性化したコンクリートのアルカリ性回復を目的とする電気化学的手法であり，現在代表的な電気化学的手法である電気防食の100倍近い電流を用いるものの，ある一定期間だけ通電すれば良いという特色を有している。

再アルカリ化工法では，コンクリート中の鉄筋を陰極として，コンクリート表面に設置した陽極材との間に直流電流を流すことで，アルカリ溶液を電気浸透させるとともにカソード反応により水酸イオン(OH⁻)を発生させてコンクリート中のアルカリ性を回復させるため，鉄筋近傍には陽イオンであるアルカリ金属イオンが集積することになる。これにより，従来から，アルカリ骨材反応の危険性のある構造物に再アルカリ化工法を適用した場合には，アルカリシロカ反応(ASR)によるコンクリート膨張の促

進が懸念されてきた。

そこで本研究では，ASRによるコンクリート膨張の抑制効果が期待できるリチウム系溶液(本研究ではホウ酸リチウム溶液)を用い，再アルカリ化工法を実施した場合の補修効果と処理後の耐久性を検討することとした。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

実験に用いた供試体は，図-1に示すような10×10×20 cmの角柱RC供試体とし，丸鋼(SR235 13mm)を供試体中心に1本配した。供試体作製に用いたコンクリートの示方配合を表-1に示す。セメントは普通ポルトランドセメント(密度：3.16 g/cm³，R₂O：0.54%)，細骨材は非反応性骨材(真壁郡関城町産砕砂，密度：2.58 g/cm³)とし，粗骨材は非反応性骨材(秩父郡両神村産砕砂，表乾密度：2.71 g/cm³)と反応性骨材(能登半島産両輝石安山岩碎石，表乾密度：2.71 g/cm³，S_C=609 mmol，R_C=223 mmol)を6：4の質量比で混合した。また，コンクリート中のアルカリ(R₂O)量が，5.0 kg/m³

*1 徳島大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (正会員)

*2 徳島大学助教授 工学部建設工学科 工博(正会員)

*3 電気化学工業 特混事業部 工博(正会員)

*4 京都大学大学院教授 工学研究科土木工学専攻 工博(正会員)

表 - 1 コンクリートの示方配合

| R ₂ O (kg/m ³) | W/C (%) | s/a (%) | Gmax (mm) | 単位量(kg/m ³) | | | | | | |
|--|------------|------------|--------------|-------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | | | | C | W | S | G1 | G2 | AEA | NaOH |
| 5 | 54 | 45 | 15 | 328 | 177 | 773 | 598 | 399 | 2.62 | 4.2 |

注) G1 は非反応性骨材, G2 は反応性骨材, AEA は AE 減水剤を示す。

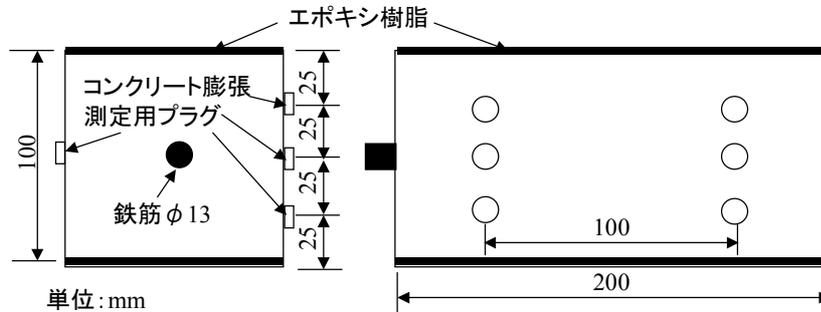


図 - 1 供試体図

となるように、コンクリートの練混ぜ水に溶解した形であらかじめ NaOH を混入した。

コンクリート膨張量測定ポイント用の真鍮プラグは、図 - 1 に示す位置となるようにコンクリート中に埋め込んだ。供試体は脱型後に 20 の恒温室内において 28 日間の封緘養生を行い、養生期間終了後に暴露表面 2 面を残してエポキシ樹脂を塗布した(図 - 1 参照)。

2.2 処理前の促進中性化および通電処理

養生後のエポキシ樹脂塗布が終了した供試体に対して、促進中性化(CO₂濃度:5.0%,温度:30,相対湿度:60%)を行った。促進中性化期間としては、2.5ヶ月と5.0ヶ月間の2レベルを設定した。促進中性化終了時点でコンクリートの割裂面にフェノールフタレイン1%エタノール溶液を噴霧し、変色しない部分の長さを測定した。測定点は1断面につき8点とし、その平均値をコンクリートの中性化深さとした。

促進中性化が終了した供試体に対して再アルカリ化工法を適用した。通電処理方法は、電解液を満たしたポリ容器に供試体を浸漬し、コンクリート表面付近に陽極となるチタンメッシュを配したうえで鉄筋を陰極として2面通電で直流電流を流した。電流密度はコンクリート表面に対して0.0 A/m²および1.0 A/m²を採用し、通電期間は1週間と3週間の2レベルを設定した。また電解液は、一般的に用いられる1Nの炭酸

ナトリウム溶液(Na₂CO₃溶液)と、コンクリート中へのLi⁺浸透を目的とした2Nのホウ酸リチウム溶液(Li₃BO₃溶液)の2種類を用いた。

2.3 処理後の測定

通電処理終了後の供試体は促進 ASR 環境(温度:40,相対湿度:95%)に1年間静置し、定期的にコンクリート膨張量の測定を行った。コンクリート膨張量の測定は、促進 ASR 環境に静置している供試体を測定日前日に20の恒温室に移し、その翌日にコンタクトゲージ法により行った。測定ポイントは図 - 1 に示すように、鉄筋直上位置と、そこから25 mm離れた鉄筋外側位置に対して各2点ずつ計4点とした。

通電処理終了直後および1年間の促進 ASR 環境静置後に、再アルカリ化効果を確認するためにコンクリートの中性化深さを測定するとともに、コンクリート中のイオン濃度分布を測定した。対象としたイオンはNa⁺,K⁺,Li⁺の3種類で、硝酸抽出により得られた試料のイオン濃度を原子吸光分析装置により定量した。

1年間の促進 ASR 環境静置後に、通電処理前と同じ条件で促進中性化を30日間行い、再アルカリ化処理後のコンクリートの pH 保持性を確認した。コンクリートの pH は、コンクリート割裂面に付着させた pH 試験紙の変色を確認することで測定した。

表 - 2 再アルカリ化効果一覧

| 処理前の促進 中性化 期間 | 処理前の促進中性化後の 中性化深さ (mm) | 1週間通電処理後の 中性化深さ (mm) | | 3週間通電処理後の 中性化深さ (mm) | |
|---------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | Na ₂ CO ₃ | Li ₃ BO ₃ | Na ₂ CO ₃ | Li ₃ BO ₃ |
| 2.5ヶ月 | 19.4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5.0ヶ月 | 28.7 | 0 | 0 | 0 | 0 |

注) Na₂CO₃, Li₃BO₃ は通電処理に用いた電解液を示す。

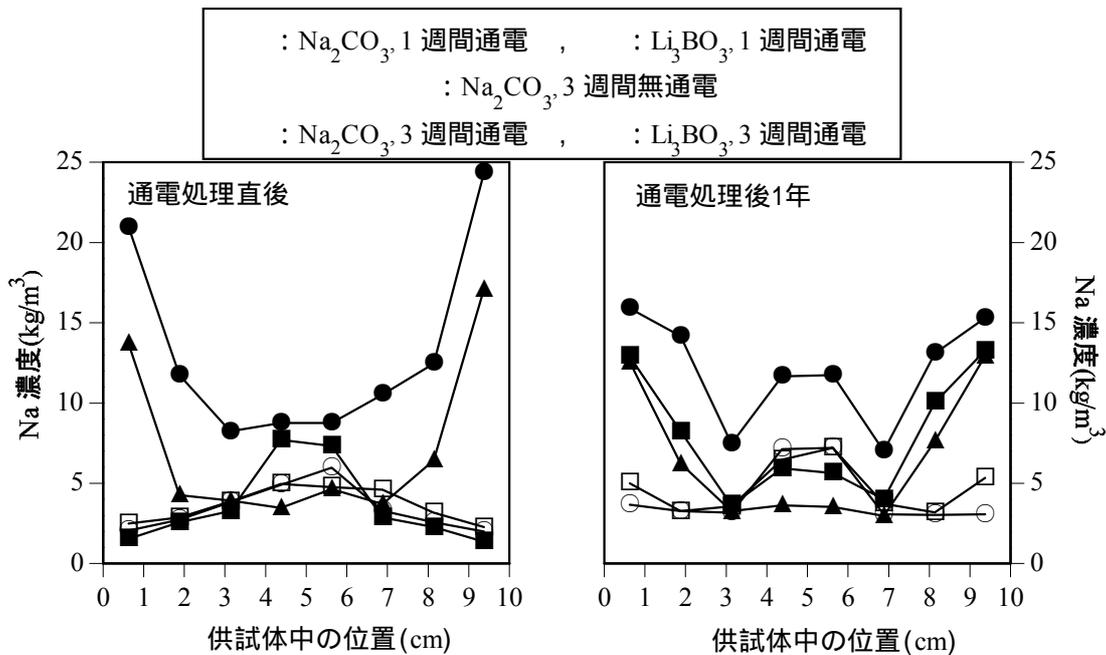


図 - 2 供試体中の Na 濃度分布

3. 再アルカリ化効果の確認

再アルカリ化工法適用前に2.5ヶ月および5.0ヶ月の促進中性化を行った供試体のコンクリートの中性化深さは、かぶり43.5mmに対してそれぞれ19.4mmおよび28.7mmとなった。

促進中性化終了後に、2種類の電解液を用いて、1週間または3週間の通電処理を行った時の再アルカリ化効果の一覧を表-2に示す。これによると、電解液としてLi₃BO₃溶液を用いた場合も、通電処理期間(1週間または、3週間)に関係なく電解液としてNa₂CO₃溶液を用いた場合と同様にすべての供試体においてコンクリートの中性化深さは0.0mmとなった。これより、電解液としてLi₃BO₃溶液を用いても通電処理終了直後において、十分な再アルカリ化効果が得られることが確認された。

4. 化学分析結果

以下の実験結果は、処理前促進中性化期間5.0ヶ月の供試体に関するものとする。

4.1 NaおよびLi濃度分布の経時変化

通電処理終了直後と1年間促進ASR環境静置後の供試体中のNa濃度分布を図-2に、Li₃BO₃溶液を用いて通電処理した場合のLi濃度分布を図-3に示す。図中横軸において、0および10cmが相対する暴露表面(通電面)であり、5cmが鉄筋中心位置となる。

図-2より、Na₂CO₃溶液を用いて通電処理を行った供試体では、外部溶液からNa⁺が供給されるために暴露表面付近のNa濃度が大きくなっており、コンクリート内部のNa⁺の移動により鉄筋近傍のNa濃度も大きくなっている。ただし、1週間通電の場合は処理期間が短いことから濃度勾配による外部溶液からのNa⁺浸透量

● : 1週間通電直後, ○ : 1週間通電後1年
 ■ : 3週間通電直後, □ : 3週間通電後1年

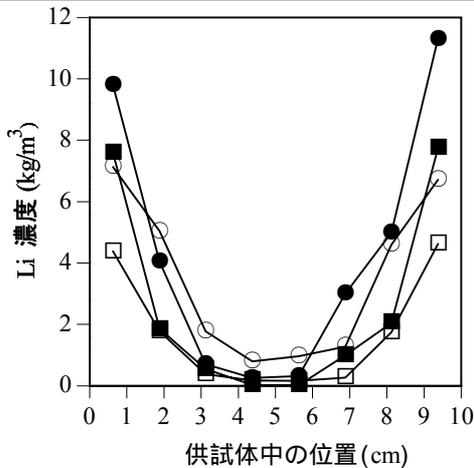


図 - 3 供試体中の Li 濃度分布

● : 1週間通電直後, ○ : 1週間通電後1年
 ■ : 3週間通電直後, □ : 3週間通電後1年

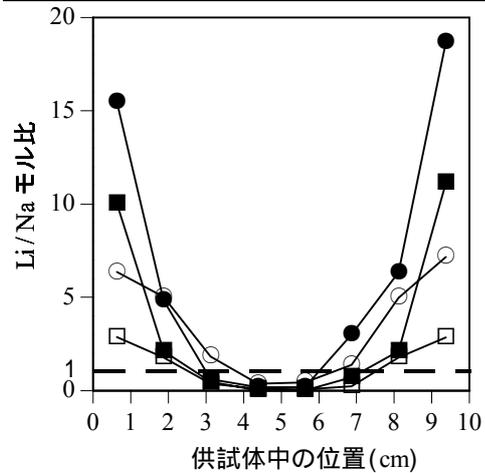


図 - 4 供試体中の Li/Na モル比分布

よりもコンクリート内部への Na^+ の電気泳動が卓越したために暴露面付近の Na 濃度の上昇はみられない。1年間の促進 ASR 環境静置後には、通電処理により暴露表面付近に蓄積していた Na が濃度勾配によりコンクリート内部方向に拡散していることがわかる。このような傾向は、3週間通電の場合に顕著に見られる¹⁾。電解液として Li_3BO_3 溶液を用いた供試体では、電解液からの Na^+ の供給がないことから、 Na_2CO_3 溶液を用いた供試体よりも全体的にコンクリート中の Na 濃度は小さくなっており、通電処理前からコンクリート中に存在した Na^+ が電気泳動により鉄筋近傍に集積しているものの、その量は Na_2CO_3 溶液を用いた場合より小さい。

図 - 3 によると、電解液として Li_3BO_3 溶液を用いた場合、通電処理によって Li^+ が暴露表面から電気浸透していることがわかる。また、1週間通電の場合より、3週間通電の場合の方が暴露表面付近の Li 浸透量は大きくなっているが、通電処理終了直後においては鉄筋近傍の Li はほとんど検出されていない。これに対して、1年間の促進 ASR 環境静置後においては、特に通電処理により形成された濃度勾配の大きかった3週間通電の場合に、 Li^+ のコンクリート内部方向への濃度拡散がみられ、鉄筋近傍でも 1.0kg/m^3 程度の Li が検出されている。

4.2 Li/Na モル比の経時変化

通電処理終了直後と1年間の促進 ASR 環境静置後の Li/Na モル比分布を図 - 4 に示す。 Li のアルカリシリカゲルが Na のアルカリシリカゲルよりも吸水膨張性が小さいと考えられていることから Li/Na モル比を一定値以上とすることで ASR によるコンクリート膨張を抑制する試みが報告されている。芦田らは膨張後のゲル重量が乾燥前重量を超えない範囲を ASR による膨張を抑制できる領域と考え、 Li/Na モル比として 1.0 を閾値として提案している²⁾。この他にも、モルタル練混ぜ時に LiNO_2 を添加した試験から求めた膨張抑制の閾値として Li/Na モル比を $0.4 \sim 0.8$ ³⁾ や 0.9 ⁴⁾ とする報告もあるが、ここでは Li/Na モル比として 1.0 をコンクリート膨張抑制の一つの目安と考える。

図 - 4 によると、通電処理終了直後には、暴露表面付近で Li/Na モル比が大きくなっており、閾値の目安である 1.0 を超えているが、鉄筋近傍では閾値である 1.0 を下回っている。これに対して、1年間の促進 ASR 環境静置後には、図 - 3 に示したように暴露表面付近に集積していた Li^+ の濃度拡散により、コンクリート内部の Li 濃度は若干大きくなっているものの、鉄筋近傍の Li/Na モル比が 1.0 を超えるレベルには至っていないことがわかる。

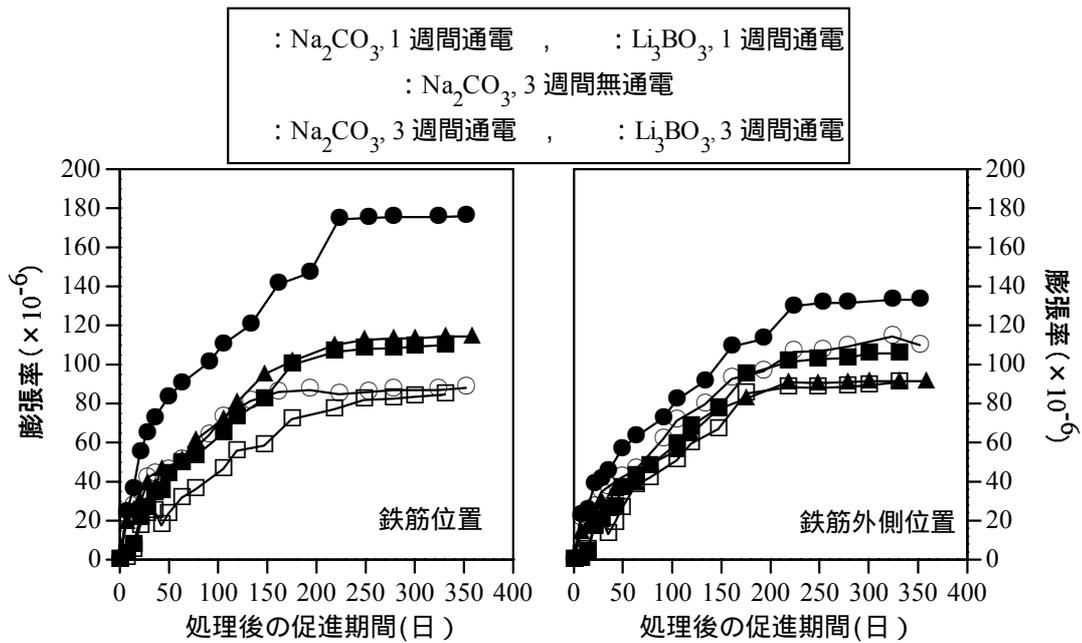


図 - 5 通电処理後のコンクリート膨張率経時変化

表 - 3 処理後1年経過した時点で行った促進中性化によるコンクリートのpH変化

| 促進中性化 期間 | Na ₂ CO ₃ 1週間通电 | | Li ₃ BO ₃ 1週間通电 | | Na ₂ CO ₃ 3週間通电 | | Li ₃ BO ₃ 3週間通电 | | Na ₂ CO ₃ 3週間無通电 | |
|-------------|--|----------|--|----------|--|----------|--|----------|---|----------|
| | 暴露 表面 | 鉄筋 近傍 | 暴露 表面 | 鉄筋 近傍 | 暴露 表面 | 鉄筋 近傍 | 暴露 表面 | 鉄筋 近傍 | 暴露 表面 | 鉄筋 近傍 |
| 0日 | 10.5 | 12.0 | 11.0 | 12.0 | 11.0 | 12.0 | 11.0 | 12.5 | 10.0 | 12.5 |
| 30日 | 9.5 | 12.0 | 10.5 | 12.0 | 11.0 | 12.0 | 10.5 | 12.5 | 9.5 | 12.0 |

5. コンクリート膨張率の経時変化

通电処理終了後のコンクリート膨張率経時変化を図 - 5 に示す。図 - 5 によると、処理後のコンクリート膨張率は全体的に比較的小さな値となっている。これは、処理前に行った促進中性化により、コンクリート中の Ca(OH)₂ が減少したために、ASR の進行速度が抑制されたものと考えられる。

鉄筋位置では、電解液として Na₂CO₃ 溶液を用いた場合に比べ Li₃BO₃ 溶液を用いた場合の方が、コンクリート膨張率が抑制されている。これは、図 - 2 に示したように、電解液として Na₂CO₃ 溶液を用いた場合には、電気泳動によりコンクリート中の Na 量が增大するのに対して、電解液として Li₃BO₃ 溶液を用いた場合には、外部溶液から Na⁺ の代わりに Li⁺ が供給されることが原因と考えられる。また、通电処理期間が1週間の場合よりも3週間の場合の方がこのような傾向は顕著であるが、これは通电期間が長

いほど、電解液の違いによるコンクリート中のイオン濃度分布の差が明確になったためと考えられる。通电処理を行った供試体と無通电の供試体を比較すると、Na₂CO₃ 溶液を用いて通电処理を行った場合に、通电処理によるコンクリート膨張の促進が見られる。これに対して、Li₃BO₃ 溶液を用いた場合には、無通电の場合よりコンクリート膨張率が抑制されている。

鉄筋外側では、電解液の違いによるコンクリート膨張挙動の差は小さくなっている。これは通电処理の際にカソードとなる鉄筋近傍に ASR を支配するアルカリ金属イオンが集積するため、鉄筋外側で通电処理によるアルカリ集積の影響が小さかったことが原因と考えられる。

6. 再アルカリ化処理後の pH 保持性

再アルカリ化工法により付与されたアルカリ性の持続性を検討するため、処理後1年間の促進 ASR 環境静置後に供試体を再び促進中性化

環境に 30 日間静置した時のコンクリートの pH 変化を測定した。供試体中の暴露表面付近および鉄筋近傍におけるコンクリート pH の測定結果を表 - 3 に示す。これによると、鉄筋近傍では再アルカリ化処理時の電解液の違いによらず 12.0 ~ 12.5 の pH を維持している。暴露表面付近は一度中性化した後に再アルカリ化された部分であるが、通電処理時の電解液として Na_2CO_3 溶液を用いた場合と比較して Li_3BO_3 溶液を用いた場合も同程度の pH を保持している。

石橋ら⁵⁾は、電解液として Na_2CO_3 溶液を用いた場合、処理後のコンクリートを大気中の CO_2 濃度レベルに静置すると pH 10.7 程度の平衡状態を保つことを指摘している。これに対して、表 - 3 によると Na_2CO_3 溶液を用いて 1 週間通電処理をした場合の pH は、9.5 と比較的小さな値となっている。この原因としては、促進中性化環境の CO_2 濃度 (5%) が大気中の CO_2 濃度 (約 0.03%) よりはるかに高い値となっていることにより再アルカリ化工法適用後に期待された平衡状態を保つことが困難であったことが考えられる。

一般に中性化したコンクリートの pH は 8.2 ~ 10 程度となると言われているが⁵⁾、本研究で Li_3BO_3 溶液を用いて再アルカリ化を行った場合には、上記のような非常に厳しい促進中性化環境に 30 日間静置後においても pH は 10.5 を保持していることから、本研究の範囲では Li_3BO_3 溶液を電解液とした再アルカリ化工法の適用は可能であると考えられる。

7. まとめ

本研究の範囲で得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 促進中性化を行った鉄筋コンクリート供試体に対して 1 週間、または、3 週間の再アルカリ化工法を施した場合、電解液として Li_3BO_3 溶液を用いても、 Na_2CO_3 溶液を用いた場合と同様の再アルカリ化効果が得られた。
- (2) 通電処理によりコンクリート中に生じた

アルカリ金属イオンの濃度勾配は、1 年間の促進 ASR 環境静置後に若干解消されコンクリート内部の Li/Na モル比が増加した。

- (3) 電解液として Na_2CO_3 溶液を用いた場合より Li_3BO_3 溶液を用いた場合の方が、再アルカリ化処理後のコンクリート膨張量を若干抑制することができた。
- (4) 再アルカリ化工法適用後のコンクリートの pH は電解液として Li_3BO_3 溶液を用いた場合でも Na_2CO_3 溶液を用いた場合と同程度の値を保持した。

参考文献

- 1) 松本健一, 上田隆雄, 芦田公伸, 宮川豊章: 中性化とアルカリ骨材反応の複合劣化に対する再アルカリ化工法の適用, 複合劣化コンクリート構造物の評価と維持管理に関するシンポジウム論文集, 日本コンクリート工学協会, pp. 55-60, 2001.5
- 2) 芦田公伸, 上田隆雄, 宮川豊章: リチウム系水溶液を用いたデサリネーションがアルカリ骨材反応の膨張に与える影響, 材料, Vol. 48, No. 8, pp. 901-906, 1999.8
- 3) 斎藤満, 北川明雄, 伽場重正: 亜硝酸リチウムによるアルカリ骨材膨張の抑制効果, 材料, Vol. 41, No. 468, pp. 1375-1381, 1992.9
- 4) 高倉誠, 坂口由里子, 友沢史紀, 安部道彦: Li 化合物によるアルカリ骨材反応の膨張抑制に関する一実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 10, No. 2, pp. 761-766, 1988.6
- 5) 石橋孝一, 友沢史紀, 芦田公伸, 宇田川秀行: 中性化を受けたコンクリート構造物への電気化学的補修技術の基礎検討, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 19, No. 1, pp. 871-876, 1997.6
- 6) 和泉意登志, 喜多達夫, 前田照信: コンクリート構造物の耐久性シリーズ 中性化, 技法堂出版, 1986.8