

## 論文 電気化学的処理による鉄筋コンクリート構造物へのイオン浸透性

酒井 裕智\*1・半田 実\*2・芦田 公伸\*1・石橋 孝一\*3

要旨：コンクリート構造物の電気化学的補修技術において、陰極の内部鉄筋と陽極のコンクリート表面間に存在する電解質溶液として、アルカリ骨材反応による膨張の抑制効果を有しているLi化合物を使用する事により、処理期間中の電解質溶液のpH低下の防止が出来、従来と同等の脱塩効率を有している事が確認された。また、通電処理により、Liイオンをコンクリート内部に浸透させる事が出来、処理期間、コンクリート中の塩分量に応じたLi/Naモル比が存在する事が確認された。

キーワード：電気化学的補修，Li化合物，浸透，塩分量，pH，Li/Naモル比

## 1. はじめに

塩害を受けたコンクリート構造物の補修では、コンクリートにひびわれや欠落が発生した後にそれらの部分のみの補修を行う事が一般的であり、劣化の根本原因であるコンクリート中の塩分の除去については、何ら処置がなされていない。

コンクリート中の塩分の除去技術として、コンクリートの内部鉄筋を陰極に、コンクリート表面に陽極を設置して、電解質溶液を介して、その間に直流電流を一定期間流す電気化学的脱塩技術が有り[1][2][3]、この方法において、現実にコンクリート中の塩分が移動することや実構造物への応用が報告されている[4]。しかし、コンクリート内部鉄筋とコンクリート表面の陽極間に存在する電解質溶液の挙動については、必ずしも明らかになっていない。

本研究では、電気化学的処理において、電解質溶液としてアルカリ骨材反応によるコンクリート膨張の抑制効果を有しているLi化合物を使用した際の溶液状態、脱塩効果及びコンクリート中のLiイオンの浸透状態につき確認した結果について報告する。

## 2. 実験

## 2.1 コンクリート配合と使用材料

試験に用いたコンクリートの配合を表-1に示す。また、セメントは表-2に示す化学組成を有する普通ポルトランドセメントを使用した。骨材は、姫川産川砂(比重2.62、F.M.=2.75)と姫川産碎石( $G_{max}=20\text{mm}$ 、比重2.65、F.M.=6.61)を使用した。なお含有塩分は、食塩(NaClの純度99.0%)をCl濃度として $5\text{kg/m}^3$ (NaCl換算で $8.24\text{kg/m}^3$ )となるように混練り水に完全に溶解して添加し、コンクリート中に均一に分散させた。養生方法は、打設翌日脱型後、直ちにビニール袋で密封し、材令28日まで $20^\circ\text{C}$ の湿空養生とした。コンクリートの供試体は、直径10cm、高さ20cmの円柱体とし、その中心部、高さ方向に公称径13mmのみがき丸鋼を有するものとした。

\*1 電気化学工業(株)青海工場セメント特殊混和材研究部(正会員)

\*2 電気化学工業(株)青海工場セメント特殊混和材研究部、部長代理(正会員)

\*3 電気化学工業(株)青海工場セメント特殊混和材研究部

表-1 コンクリート配合

粗骨材の 最大寸法 (mm)	空気量 (%)	水セメ ント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
				セメント	水	細骨材	粗骨材	AE減水剤
20	3.0	60	46.5	280	168	860	1002	0.70

表-2 セメントの化学組成

化学成分 (%)									
lg.loss	Insol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1.7	0.3	21.6	5.1	3.1	65.3	0.6	1.8	0.28	0.38

## 2.2 試験方法

コンクリート供試体中の鉄筋を陰極に、コンクリート供試体外部の電解質溶液に陽極を設置した。概略を図-1に示す。なお、コンクリート供試体の上下面はエポキシ系塗料で絶縁した。電解質溶液は飽和Ca(OH)<sub>2</sub>、LiOH・H<sub>2</sub>O(濃度 0.1、0.2モル)、LiOH・H<sub>2</sub>O+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(濃度 0.1、0.2モル)の5条件を使用し、電解質溶液に浸漬されているコンクリート供試体の表面積 1 m<sup>2</sup> 当たり、1 Aの電流を8週間流した際の電解質溶液のpHの変化につき測定を行った。また、濃度0.2モルのLiOH・H<sub>2</sub>O+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>溶液の試験条件につきコンクリート供試体の表面積 1 m<sup>2</sup> 当たり、1 Aの電流を1週、2週、4週、8週、16週間流した際の、コンクリート供試体中の塩分濃度の変化及び、Na、Liイオン濃度の変化の測定を行った。

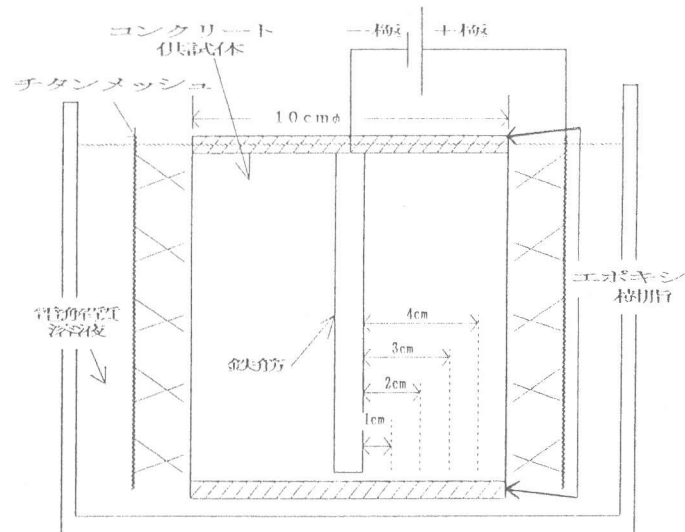


図-1 通電方法

## 2.2 pH測定法

通電を一時停止した状態にて、電解質溶液を約1分間攪拌し、溶液状態を均一にした後にpH測定を行った。pH測定装置は、内部電極Ag/AgCl、内部充填液Sat KClの、ガラス製pH複合電極を使用した市販のポータブルpHメーターにて行った。

### 2.3 塩分分析法

コンクリート供試体中の鉄筋表面から1cm、2cm、3cm、4cmの各位置において幅2.5cm、長さ10mmの直方体を、鉄筋を中心に十字の位置の4カ所から切り出し同一距離の試料を粉碎混合した後、塩分分析用試料とした。

コンクリート中の含有塩分量は、コンクリートサンプルを0.15mm以下に粉碎した後、硝酸溶液によりコンクリート試料の分解と塩素抽出を行った後、塩素イオン選択性電極を用いた電位差滴定法により全塩分量として分析した。

### 2.4 Na, Liイオン分析法

コンクリート供試体の表面から1cm、2cm、3cm、4cmの各位置にて、塩分分析用試料と同一の形状にて直方体を切り出し、同一の距離の試料を0.15mm以下に粉碎した後、Na, Liイオン分析用試料とした。分析用試料は、ASTM C 114-85「可溶性アルカリの分析方法」に準拠し、蒸留水への常温抽出を行い、抽出液中のアルカリ濃度を原子吸光分析装置を使用し、測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 電解質溶液のpHの変化

通電期間30日までの各条件における電解質溶液のpHにつき図-2に示す。通電開始時においては、各条件pH12~13であるが、飽和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液では、通電開始4日後に急激にpH低下が生じ、通電10日以降8週間終了まで、pH3前後であった。又、LiOH・H<sub>2</sub>Oを使用した条件においては、濃度0.1molの場合、通電10日以降pHは低下しているが通電8週間時において、pH10.0でありアルカリ性側であった。濃度0.2molの場合、pH12.0前後で安定しており、通電8週間時においてもpH11.7であり、アルカリ性側を維持している。又、LiOH・H<sub>2</sub>OにpHの緩衝作用を有しているH<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>を添加した条件においては、未添加の条件と同傾向で有り、H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>添加効果は現れていない。このようなpHの変化が生じるのは、電気化学的処理として使用される電極である陽極が電解質溶液中に存在し、電極表面にてアノード電極反応が起こっている為である。

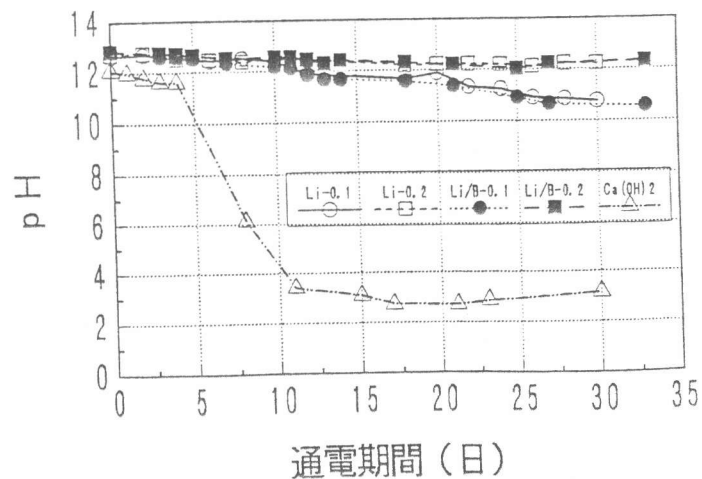


図-2 通電期間と電解質溶液のpH



ここで、陽極で生じるアノード反応は、式(1)で示される。電解質溶液のpHが低下し、酸性側になる事は、電気化学的処理期間中に、コンクリート表面を侵食する事が考えられ、濃度0.1モル以上のLi化合物の電解質溶液を使用する事により、電解質溶液のpHをアルカリ側に維持出来る事が確認された。

### 3.2 コンクリート供試体中の塩分濃度の変化

濃度0.2モルの $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{BO}_3$ を電解質溶液として使用した条件の通電期間毎におけるコンクリート供試体中の鉄筋表面から1cm、2cm、3cm、4cmの各位置の塩分濃度とその平均値を図-3に示す。鉄筋に近い程、塩分濃度の減少が大きく、鉄筋から遠くなる程、塩分濃度の減少は小さくなっている。これは、鉄筋近傍に関しては、塩分の供給源が処理に従い無くなり、また、鉄筋から遠い部分は脱塩量と内部からの塩分再供給量のバランスにより、上記の様な結果となると考えられる。電解質溶液として飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用した際の塩分濃度の変化[5]と比較し、電解質溶液としてLi化合物を使用した条件においても、同様の脱塩効率を有している事が確認された。

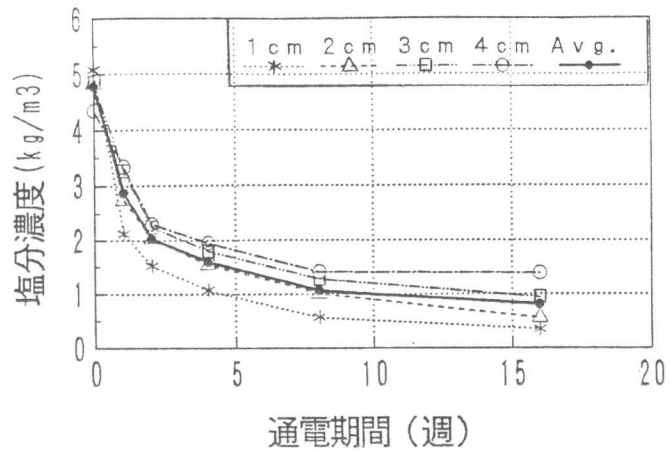


図-3 コンクリート供試体中の塩分濃度

### 3.3 コンクリート供試体中へのイオン浸透性

濃度0.2モルの $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{H}_3\text{BO}_3$ を電解質溶液として使用した条件の通電期間毎におけるコンクリート供試体表面から1cm、2cm、3cm、4cmの各位置の抽出液中のNa、Liイオン濃度を表-3に示す。又、各イオン濃度より求めたLi/Naモル比を図-4に示す。Naイオンは、コンクリート供試体中の鉄筋に近づく程、濃度が増加している。通電期間0週の表面のNaイオン濃度が低くなっているのは、コンクリート供試体から外部へ流出した影響と考えられる。Liイオンに

表-3 供試体のNa、Liイオン濃度

コンクリート 表面からの距離		Na (ppm)				Li (ppm)			
		1 cm	2 cm	3 cm	4 cm	1 cm	2 cm	3 cm	4 cm
通電期間 (週)	0	62.6	105.8	102.9	108.9	41.6	4.6	4.5	10.5
	1	42.8	87.0	153.3	182.3	60.9	11.4	5.8	7.7
	2	21.6	66.5	158.4	236.2	58.0	14.7	7.3	10.8
	4	16.2	38.0	94.2	379.5	63.1	21.9	17.2	19.9
	8	17.8	19.3	39.4	481.7	78.2	36.0	29.2	33.3
	16	12.7	14.8	67.3	467.9	67.0	41.1	53.2	54.2

関しては、コンクリート表面から距離が遠くなる程、濃度は減少しているが、通電期間が長い程、コンクリート内部に存在するLiイオン濃度は増加している。Li/Naモル比は、Liイオンと同様の傾向を示している。電気化学的処理の電解質溶液としてLi化合物を使用する事により、アルカリ骨材反応によるコンクリート膨張の抑制効果を有しているLiイオンがコンクリート内部に浸透する事が確認された。

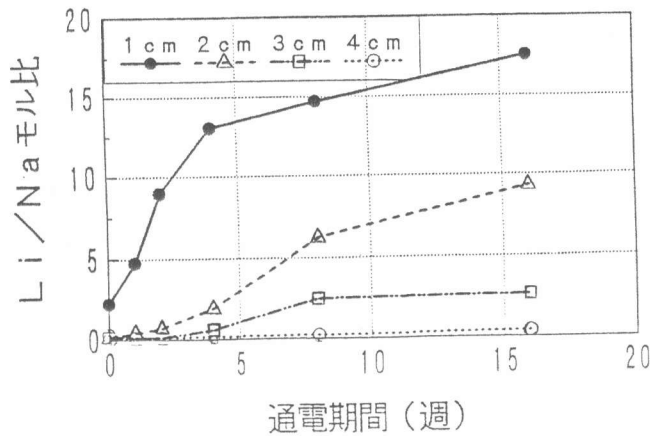


図-4 通電期間とLi/Naモル比

### 3.4 コンクリート中の塩分量とLi/Naモル比の関係 (計算値)

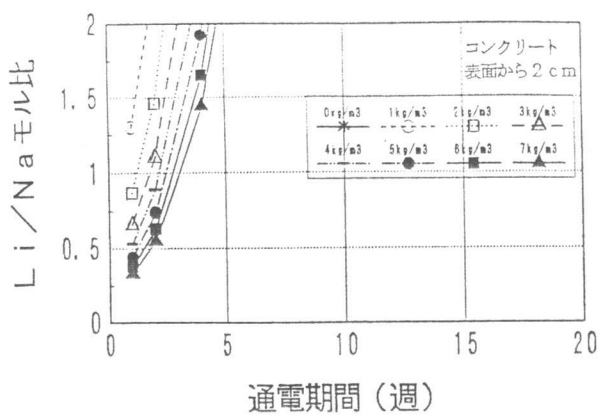


図-5 Li/Naモル比計算値(表面から2cm)

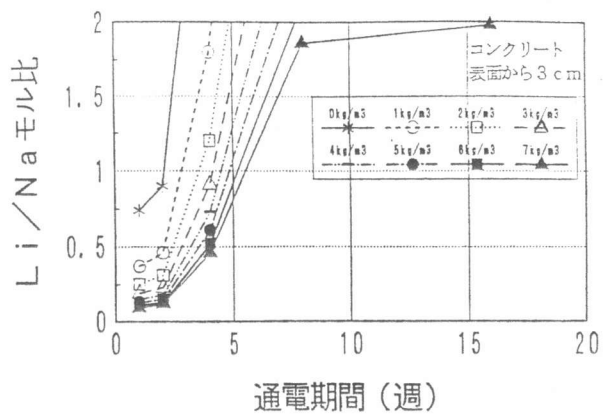


図-6 Li/Naモル比計算値(表面から3cm)

コンクリート中の塩分量とLi/Naモル比の関係を、コンクリート表面からの距離別に計算した結果を図-5、図-6、図-7に示す。Liイオン浸透量は本研究結果と同一とし、普通ポルトランドセメント中の $\text{Na}_2\text{O}$ 量は0.3wt%とする。アルカリ骨材反応による膨張の抑制効果を有する為には、Li/Naモル比で0.6以上である必要が有る[6][7]。コンクリート中の塩分量が少ない場合、4週間前後の通電処理により、Li/Naモル比を0.6以上にするだけのLiイオン量を浸透させる事が出来ると推測される。但し、コンクリート中の塩分量が多い場合は、コンクリート表面から距離が遠くなる程、通電処理によるLi/Naモル比の増加傾向は小さくなる事が計算結果より推測される。

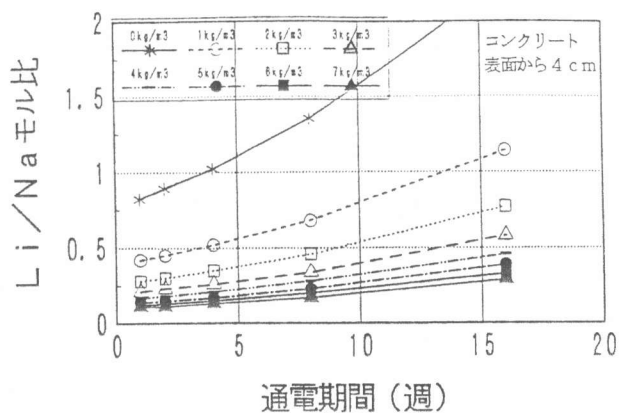


図-7 Li/Naモル比計算値(表面から4cm)

#### 4. まとめ

コンクリート供試体を用いた今回の実験結果から、以下のことが言える。

- (1) Li化合物の電解質溶液を使用し、電気化学的処理を行う事により、処理期間中の電解質溶液のpH低下を防止出来る事が確認できた。
- (2) 電気化学的処理におけるコンクリート中の塩分濃度は、電解質溶液としてLi化合物を使用した場合においても、従来と同様の脱塩効率を有している事が確認できた。
- (3) Li化合物の電解質溶液を使用し、電気化学的処理を行う事により、アルカリ骨材反応によるコンクリート膨張の抑制効果を有しているLiイオンが、コンクリート内部に浸透する事が確認できた。
- (4) 電気化学的処理によるコンクリート中へのLiイオン浸透に伴うLi/Naモル比は、計算によりコンクリートに含まれる塩分量及び通電期間により大きく異なる事が確認された。

#### [参考文献]

- [1] Miller, J. B.: Chloride Removal and Corrosion Protection of Re-inforced Concrete, Proc. of Strategic Highway Research Program and Traffic Safety on Two Continents in Gothenburg, Swedish Road and Traffic Research Institute, Sept. 1989
- [2] Tritthat, J., Pettersson, K. and Sorenson, B.: Electrochemical Removal of Chloride from Hardened Cement Paste, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 23, pp. 1095-1104, 1993
- [3] Hansson, I. L. H. and Hansson, C. M.: Electrochemical Extraction of Chloride from Concrete, Part I - A Qualitative Model of the Process, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 23, pp. 1141-1152, 1993
- [4] 芦田公伸・石橋孝一: 直流電流によるコンクリート中の塩分の移動、コンクリート構造物の補修工法に関するシンポジウム論文報告集、pp. 29-34、1992.10
- [5] 芦田公伸・石橋孝一: 電気化学的補修法によるコンクリート中の鉄筋の状態変化、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 16, No. 1, pp. 823-828、1994
- [6] 斉藤満・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、Sep. 1992
- [7] 二村誠二: 水酸化リチウムがアルカシリカ反応に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 15, No. 1, pp. 935-940、1993