論文 リチウムイオンの電気化学的浸透による ASR 膨張抑制に関する検討

上田 隆雄^{*1}·小笠原 誠一^{*2}·芦田 公伸^{*3}·七澤 章^{*4}

要旨:アルカリ骨材反応によるコンクリートの膨張を抑制する効果のあるリチウムイオンを 電気化学的にコンクリート中に浸透させることによる,ASR 膨張抑制を目的としたリハビリ テーション手法の開発を試みた。反応性骨材を含有する鉄筋コンクリート供試体にリチウム イオンを含む電解溶液を用いて通電処理を行ったところ,コンクリート中の Li/Na モル比が 1.0 以上となった部分は通電面付近に限定された。ただし,通電処理を行ったモルタル供試体 から抽出した細孔溶液からは高濃度のリチウムイオンが検出され,コンクリートの膨張率は 電解溶液中のリチウムイオン濃度が大きいほど小さくなる傾向を示した。

キーワード: ASR 膨張, リチウムイオン, 電気化学的手法, 細孔溶液, Li/Na モル比

1. はじめに

コンクリート構造物の早期劣化現象の一つで あるアルカリ骨材反応による劣化事例は数多く 報告されており,最近ではコンクリート中の鉄 筋が破断するなど,構造物としての安全性にも 大きな影響を与えかねない深刻な事例も指摘さ れている。従来からアルカリ骨材反応に対する 補修工法としては,アルカリシリカ反応(以下 ASR)により生成するアルカリシリカゲルの膨 張に必要な水分の供給を制御することを目的と する表面処理工法が主として適用されてきたが, 劣化を完全に食い止めるのは困難であり,現状 では決定的な補修工法は存在しないと言える。

一方,塩害や中性化により劣化したコンクリ ート構造物に対する補修工法として,脱塩工法 や再アルカリ化工法といった電気化学的補修工 法が開発され,実構造物への適用実績も増加し つつあるが,対象構造物が反応性骨材を含む場 合には,通電処理によるコンクリートの ASR 膨 張の促進が懸念されてきた¹⁾。これに対して, 著者らは電気化学的補修工法に関する検討の中 で,電解液にリチウム系の溶液を用いた場合に は,コンクリートの ASR 膨張を著しく促進する ことは無く,むしろ無通電の場合よりも膨張を 抑制するケースもあることを確認してきた²⁾。

そこで本研究では,通電処理によりリチウム イオン(以下 Li⁺)をコンクリート中に電気化 学的に浸透させることで,ASR 膨張を抑制する 電気化学的補修工法の適用可能性について検討 を行うこととした。今回の検討では,通電処理 条件として電解液の Li⁺濃度,および,通電処 理期間を実験パラメータとして変化させ,適切 な処理条件を明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

実験に用いた供試体は、コンクリート供試体 とモルタル供試体の2種類とした。コンクリー ト供試体は100×100×200 mmの角柱コンクリ ートの正方形断面中央に丸鋼 (SR235) ϕ 9 mm を一本配したもの(図-1参照)とし、モルタ ル供試体は ϕ 50×100 mmの円柱モルタルの円 形断面中央にステンレス線 ϕ 1 mmを一本配し たものとした。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:0.56%)を 用い、細骨材は非反応性骨材 S1(徳島県那賀川

*1 徳島大学 工学部建設工学科助教授 工博 (正会員)

*2 日本道路(株)

*3 電気化学工業(株) セメント・特殊混和材研究所主任研究員 工博 (正会員)

*4 電気化学工業(株) セメント・特殊混和材研究所

ЪО		s/a (%)	Gmax (mm)	単位量(kg/m ³)							
(kg/m^3)	(%)			С	W	S1	S2	G	減水 剤	AE 減 水剤	NaOH
8.0	60	45	15	300	180	732	45	973	0.6	0.06	8.2





産川砂,密度: 2.62 g/cm³, F.M.: 2.86)に化学法 (JIS A 5308 附属書 7)で無害でないと判定 された反応性骨材 S2 (オパール質硅石,密度: 1.85 g/cm³, F.M.: 2.58, S_C=1044 mmol, R_C=345 mmol)を細骨材全体の 8.0 vol.%混合した。混 合割合はモルタルバーでペシマム値を確認して 決定した。粗骨材は非反応性骨材(徳島県那賀 川産玉砕石,密度: 2.62 g/cm³)を用いた。また, R₂O 量が 8.0 kg/m³となるように,コンクリートの練混水に溶解した形であらかじめ NaOHを混 入した。モルタルの配合は上述のコンクリート配合から粗骨材を除いたものとし,使用材料は コンクリート供試体と同じものとした。

コンクリートおよびモルタルの打設日翌日に 脱型した供試体は 20℃の恒温室中で 28 日間の 封緘養生を行った後に,コンクリート供試体に ついては,図-1に示すようにコンクリート膨 張量測定用の真鍮プラグを相対する 2 面に貼付 け,これらの面と異なる暴露面1面を残して他 の面 (プラグ貼付面を含む)はすべてエポキシ 樹脂を塗布した。さらに,供試体から露出する 鉄筋もリード線接続部分以外はビニールテープ を巻きつけることにより絶縁した。

上記の養生・処理終了後に通電処理を行った。 通電処理方法は,電解液を満たしたポリ容器に



図-2 化学分析用供試体切断図

供試体を浸漬し,供試体表面付近に陽極となる チタンメッシュを配した上で鉄筋またはステン レス線を陰極として直流電流を流した。通電面 は、コンクリート供試体は暴露面1面,モルタ ル供試体は円柱の全側面とした。電流密度は、 通電面に対して1.0 A/m²を採用し、通電期間は 4、8、12週間の3レベルを設定した。また電解 液として,2Nまたは5NのLiOH溶液を用いた。 なお、比較用に作製した無通電供試体は、12週 間の通電処理期間中は20℃の恒温室中で湿空 環境に静置した。

所定の通電処理終了直後に、コンクリート中の各種イオン(Na⁺, K⁺, Li⁺)濃度分布およびモルタル供試体から高圧抽出された細孔溶液

中の各種イオン濃度(OH⁻, Na⁺, K⁺, Li⁺) を測定した。コンクリート供試体切断方法を図 -2に示す。コンクリート中各イオンの濃度測 定は、図-2に示すように切出した分析用のコ ンクリートプレートを微粉砕した後に硝酸抽出 により作成した試料に対して原子吸光分析装置 を使用して定量した。細孔溶液中の Na⁺, K⁺, Li⁺濃度については、コンクリートの場合と同 様に原子吸光法により測定し、OH⁻濃度につい ては、塩酸による中和滴定法により定量した。

処理後の供試体は促進 ASR 環境(温度:40℃, 相対湿度:95%) に静置し,定期的にコンクリ ート膨張量をコンタクトゲージ法により測定し た。コンクリート膨張量測定点は,図-1に示 すように,暴露面付近,鉄筋位置,暴露面反対 側の各面3点,2面で合計6点とした。

コンクリート供試体は各要因に対して,化学 分析用に1体,膨張量測定用に2体の合計3体 ずつ,モルタル供試体は各要因に対して,細孔 溶液抽出用に2体,処理後のASR促進用に1体 の合計3体ずつ作製した。

3. コンクリート中のアルカリ濃度分布

通電処理終了直後のコンクリート供試体を用 いて測定した Na⁺および K⁺の濃度から計算さ れる R₂O 濃度分布を図-3に示す. R₂O 量は, 次式で求めることができる。

 $R_2 O = Na_2 O + 0.658 K_2 O (kg / m^3)$

図-3において,暴露面からの距離が0 cm は暴 露表面を意味し,供試体中央の5 cm 付近に陰極 である鉄筋が配されている。図-3によると, 無通電供試体の場合には,初期混入 R_2O 量であ る, 8.0 kg/m^3 に近い値で,供試体中ほぼ一様に 分布しているのに対して,通電処理を行った供 試体では,鉄筋近傍に多量の R_2O が集積してい ることがわかる。これは,通電処理に伴って, コンクリート中の陽イオンである $Na^+ や K^+$ が 陰極である鉄筋近傍に電気泳動したことに起因 するものと考えられる。通電処理期間に関して は,概ね長くなるにしたがって, R_2O 集積量も



図-3 コンクリート供試体中の R₂O 量分布

大きくなる傾向が認められるが,集積量の変化 は比較的小さく,8週間の通電処理により,鉄 筋近傍の R_2O 量はほぼ最大値に達しているもの と思われる。電解液濃度の影響としては,4週 通電の場合に,5NのLiOH溶液を用いることで 2Nの場合よりも R_2O の集積が若干遅れている ことが分かる。これは,高濃度の Li^+ が電解液 から供給されたために, Na^+ や K^+ の輸率が低下 したことが原因と考えられるが,通電期間が長 くなると,その影響は小さくなっている。

コンクリート中の鉄筋を陰極として通電処理 行うと、図-3に示したようなアルカリの集積 現象は避けられず、このことが電気化学的補修 工法による ASR 膨張促進の主原因の一つと考 えられている。ただし、通電処理による ASR 膨 張促進効果には、通過電流量や電流密度のペシ マム値が存在するという報告³⁾もあり、R₂O集 積量が増大すればコンクリート膨張量も正比例 的に増大するとは限らないものと考えられる。 この点については、後述のコンクリート膨張率 測定結果と併せて考察を行うこととする。

通電処理終了直後のコンクリート供試体中に おける,Li/Na モル比分布を図ー4に示す。コ ンクリートの ASR 膨張を抑制することのでき るLi/Na モル比については,様々な検討⁴⁾がな されているが,概ねこの値が1.0以上であれば,

通電期間	Na (2N) (mol/l)	Na (5N) (mol/l))	Li (2N) (mol/l)	Li (5N) (mol/l)	Li/Na (2N)	Li/Na (5N)
無通電	0.0245	0.0245	0	0	0	0
4週間	0.0527	0.0548	1.215	1.508	23.067	27.526
8週間	0.0413	0.0674	0.584	1.578	14.128	23.407
12 週間	0.0452	0.0314	0.669	1.501	14.792	47.790

表-2 モルタル細孔溶液中のLiおよびNa測定値とLi/Naモル比



ASR 膨張抑制効果が期待できるものと思われ る。図-4によると、供試体中において Li/Na モル比が 1.0 以上となっているのは暴露表面付 近に限定されており、鉄筋近傍では 1.0 を大き く下回っている。暴露面付近は、電解液から供 給される Li⁺濃度が大きいことと、図-3に示 すように、通電処理により Na⁺の濃度が小さく なっていることの相乗効果で Li/Na モル比は大 きくなっている。これに対して、暴露表面から 2 cm 以深においては Li⁺の浸透量が小さかった。

今回の検討では,電解液の濃度や通電処理期 間を変化させて,Li⁺の浸透促進を試みたが, 結果としてはあまり大きな効果は認められなか った。Li⁺の電気化学的浸透が小さい原因は, 現時点では明確ではないが,浸透を促進させる ために,電解液の成分や通電処理方法などにつ いて今後さらに検討を進める必要がある。

4. モルタル細孔溶液中の各種イオン濃度

通電処理終了直後のモルタル供試体から高圧



図-5 モルタル細孔溶液中の各種イオン濃度 と通電処理期間の関係

抽出した細孔溶液中の各種イオン濃度と通電処 理期間の関係を図-5に、Na⁺およびLi⁺濃度 の測定値とLi/Na モル比を表-2に示す。図-5によると、通電処理を行うことで、細孔溶液 中のLi⁺およびOH⁻濃度が著しく上昇している ことがわかる。また、細孔溶液中のLi⁺および OH⁻濃度は電解液中のLi⁺濃度に比例して大き くなっているが、通電期間の影響は比較的小さ いようである。これらのLi⁺は外部電解液から 供給され、OH⁻は陰極で起こるカソード反応に より生成したものと考えられる。このように、 陽イオンと陰イオンが同程度ずつ増加すること で、細孔溶液中の電気的中立が保たれているも のと考えられる。

これに対して,表-2に示すように,Na⁺の 濃度は比較的小さい値となっており,Li/Na モ ル比も 1.0 を大きく上回る値となっている。図 -3 で示したように,Na⁺は,陰極であるステ ンレス線の近傍に集積したものと考えられるが, 今回の実験で高圧抽出された細孔溶液は、円柱 モルタル供試体の表面付近を中心に採取された ため、Na⁺の測定値が小さくなったものと推定 される。ただし、通電供試体の細孔溶液中に高 濃度のLi⁺が存在していることは確認できるこ とから、図-4に示したように、通電処理直後 においてはLi⁺の浸透深さが小さいとしても、 処理後に濃度拡散によってLi⁺の浸透が進む可 能性は高いと考えられる。

5. コンクリート膨張率の経時変化

養生終了直後を原点とした, コンクリート供 試体の膨張率経時変化を図-6に示す。なお, 3つのグラフは上から順に,図-1に示した暴 露面付近,鉄筋位置,暴露面反対側で測定され た膨張率の経時変化を示している。また,通電 処理を行った供試体は,通電処理終了時点の測 定点が原点の次のプロットで,その後は促進 ASR 環境に静置して定期的に測定している。無 通電供試体は 12 週通電が終了した養生終了後 84 日経過した時点で 20℃の恒温室から促進 ASR 環境に移したが,恒温室で湿空静置中の測 定点もプロットしている。

図-6によると、全体的な傾向として、電解 液中のLi⁺濃度が大きい(5N)方が,小さい(2N) 場合よりも膨張率が小さくなっている。無通電 の供試体は促進 ASR 環境に移してからのデー タが少ないので、今後さらに膨張率が大きくな る可能性が高いが、現時点では、2NのLiOH溶 液で4週通電あるいは8週通電した場合には、 無通電の場合よりも大きな膨張率を示している。 Diamond は, ASR 膨張抑制を目的として LiOH を用いると、細孔溶液中の OH-濃度が上昇する ため、添加量が不十分な場合には、ASR 膨張を 促進する危険性があることを指摘している⁴⁾。 本実験の場合でも、図-5に示したように、通 電処理を行ったモルタル細孔溶液中では OH-濃度が上昇していた。OH⁻濃度は 5N の LiOH 溶液を用いた場合の方が大きかったが、この場 合はLi⁺濃度も大きいために,ASR 膨張抑制効



果が現れ, 2N の LiOH 溶液を用いた場合には, Li⁺濃度が不十分であったために OH⁻による ASR 膨張促進効果が卓越したものと推定され る。このように、Li⁺による ASR 膨張抑制効果 を検討する場合には、Li/Na モル比のみではな く、OH⁻濃度も一つの指標として総合的に判断 する必要があるものと考えられる。

図-4に示したように、本実験で行った通電 処理では、通電処理直後において Li⁺の浸透は コンクリート供試体の暴露面付近に限定されて いた。さらに、図-3に示したように、コンク リート中の鉄筋近傍には高濃度の Na⁺や K⁺が 集積しており、鉄筋位置では、ASR 膨張が著し く促進される状況も考えられる。しかし、実際 には図-6に示したように, 無通電の供試体に 比べて顕著に膨張率が大きいのは、2Nの LiOH 溶液で4週間通電処理を行った場合のみであり, 5NのLiOH溶液で通電処理を行った場合には、 無通電の場合よりも膨張が抑制されているケー スも見られる。前述したように、既往の研究に おいて,通過電荷量や電流密度がペシマム値よ りも大きい場合には ASR 膨張量が小さくなる との検討結果が報告されており³⁾。この場合も, Li⁺による膨張抑制効果というよりは、通電処 理による別の要因が影響しているものと考えら れる。詳細なメカニズムについては、今後さら に検討を行う必要がある。

6. まとめ

本研究から得られた結果を要約すると,以下 の通りである。

- (1) 初期含有 R₂O 量 8.0 kg/m³のコンクリート 供試体に対して、2N または 5N の LiOH 溶液 を電解液として通電処理を行ったところ、陰 極であるコンクリート中の鉄筋近傍に高濃 度の R₂O の集積が見られた。また、電解液 の濃度や通電期間が R₂O 集積量に与える影 響は比較的小さかった。
- (2) 通電処理後のコンクリート中において Li/Na モル比が 1.0 以上となった部分は通電 面付近に限定され,電解液濃度や通電期間を 変化させても,本研究の範囲では通電処理に より,Li⁺の浸透を促進させることはできな

かった。

- (3) 通電処理を行ったモルタル供試体から抽出 された細孔溶液中において,高濃度のLi⁺の および OH⁻が検出された。これらの濃度は 電解液中のLi⁺濃度が大きいほど大きくなっ ていた。ただし,Na⁺の濃度は比較的小さか ったために,Li/Na モル比は 10 以上の大きな 値となった。
- (4) 5NのLiOH溶液を電解液として通電処理を 行ったコンクリート供試体の膨張率は2Nの LiOH溶液を用いた場合よりも小さくなり, 主として 20℃の恒温室中で湿空保管してい た無通電供試体の膨張率よりも抑制されて いる場合もあった。このような傾向は,Li⁺ の浸透量が大きかった暴露面付近のみでは なく鉄筋位置においても見られた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり,京都大学大学院 の宮川豊章教授から貴重なご助言をいただいた。 ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 土木学会:電気化学的防食工法設計施工指 針(案),コンクリートライブラリー 107, 2001.11
- 2) 上田隆雄、山口圭亮、芦田公伸:再アルカ リ化処理を施したコンクリートのASR 膨張 に関する検討、コンクリート構造物の補 修・補強・アップグレード論文報告集, Vol. 3, pp. 31-36, 2003.10
- C.L. Page and S.W. Yu: Potential effects of electrochemical desalination of concrete on alkali-silica reaction, Magazine of Concrete Research, Vol. 47, No. 170, pp. 23-31, 1995.3
- S. Diamond: Unique response of LiNO₃ as an alkali silica reaction-preventive admixture, Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1271-1275, 1999.