

論文 炭酸リチウム溶液の電気浸透による ASR 膨張抑制に関する検討

馬場 勇太^{*1}・上田 隆雄^{*2}・平岡 毅^{*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抑制効果が確認されているリチウムイオン（以下 Li^+ ）を電気化学的にコンクリートに浸透させる工法に関して、コンクリート内部への Li^+ の浸透を促進させることが課題となっている。そこで本研究では、電解液として Li_2CO_3 を用いた場合の電気浸透による Li^+ のコンクリート中への浸透状況を電解液温度をパラメータとして測定するとともに、コンクリートの ASR 膨張との関係を検討した。この結果、電解液温度を 40°C とした場合に、通電中の ASR 膨張は大きくなるものの、通電処理による Li^+ および Cl^- の移動は大幅に促進され、処理後の膨張速度も抑制できることがわかった。

キーワード：ASR 膨張, 炭酸リチウム, 電気浸透, 電解液温度, アルカリ集積

1. はじめに

アルカリシリカ反応（以下 ASR）により劣化したコンクリート構造物の事例が数多く報告される中で、反応性骨材を含有するコンクリート構造物に対して将来の ASR 膨張による劣化を抑制・防止することは現状では困難であると言わざるを得ない。

ASR による膨張抑制効果が期待される物質の一つがリチウム塩であるが、抑制効果を得るためには、硬化コンクリート中に十分な濃度の Li^+ を存在させる必要がある。そこで著者らは効率的に硬化コンクリートの内部に Li^+ を供給する手法として、電気化学的手法について検討を進めてきた¹⁾。この手法は、コンクリート表面付近に Li^+ を高濃度で含有する電解液に浸した陽極を配し、コンクリート中の鉄筋を陰極として直流電流を供給することで、電気泳動により電解液中の Li^+ をコンクリート中に移動させるというものである。これまでは、電解液として LiOH 溶液を用いて通電処理を行い、膨張抑制効果も確認されたが、電解液からの Li^+ の浸透がコンクリート表面付近に限定されており、鉄筋近傍やさらに深部まで Li^+ を浸透させること

は困難であった。この一因として、コンクリート中の細孔壁表面に形成される電気二重層から受ける電氣的反発力が Li^+ の電気泳動を阻害していることが考えられる。

そこで本研究では、電離度の小さいリチウム塩である Li_2CO_3 の電気浸透を利用してコンクリート内部に Li^+ を供給することを試みた。実験要因としては、電解液温度とかぶり厚を変化させ、 Li^+ の浸透状況と、コンクリートの ASR による膨張挙動を検討した。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

本研究ではコンクリート供試体とモルタル供試体を作製した。コンクリート供試体は $100 \times 100 \times 300 \text{ mm}$ の角柱コンクリートの正方形断面中央、または、側面方向に偏心させて丸鋼 (SR235) $\phi 13 \text{ mm}$ を一本配したもの（図-1 参照）とし、モルタル供試体は $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ の円柱モルタルとした。既往の検討¹⁾では、断面中央に鉄筋を配置したが、アルカリの集積する鉄筋との距離がコンクリート膨張率に与える影響を検討する目的で偏心鉄筋供試体を作製した。

*1 徳島大学大学院 先端技術科学教育部知的力学システム工学専攻（正会員）

*2 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門助教授 工博(正会員)

*3 積水ハウス（株）

*4 電気化学工業（株） 青海工場 無機材料研究センター（正会員）

表－１ コンクリート示方配合表

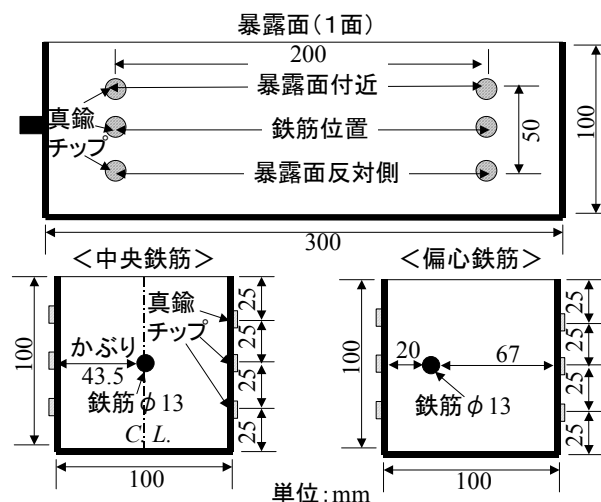
R ₂ O (kg/m ³)	W/C (%)	s/a (%)	Gmax (mm)	単位量(kg/m ³)							
				C	W	S	G1	G2	減水 剤	AE 減 水剤	NaCl
8.0	60	45	15	292	175	790	586	391	0.3	0.02	12.0
8.0	45	45	15	389	175	755	559	373	0.4	0.03	11.0

用いたコンクリートの示方配合を表－１に示す。用いた配合は W/C が 60% の配合と、45% の配合の２種類とした。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%), 細骨材は非反応性骨材(徳島県那賀川産川砂, 密度:2.61 g/cm³, F.M.:2.86)を用いた。また, 粗骨材は化学法(JIS A 5308 附属書 7)で無害でないと判定された反応性骨材 G1(佐賀県産石英安山岩, 密度 2.60 g/cm³, アルカリ濃度減少量 Rc:172 mmol/l, 溶解シリカ量 Sc:732 mmol/l)と非反応性骨材 G2(徳島県那賀川産玉砕石, 密度:2.60 g/cm³)を 6:4 の質量割合でペシマム混合した。さらに, コンクリートの初期含有 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 NaCl 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℃ の恒温槽中で 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, 暴露面として 100×300 mm の側面 1 面を残して他の面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。

2.2 通電処理

上記の養生・処理終了後に通電処理を行った。コンクリート供試体の通電処理方法は, 電解液を満たしたポリ容器に供試体を浸漬し, 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, コンクリート中の鉄筋を陰極として直流電流を流した。通電面は, 暴露面 1 面とした。電流密度は, 電気浸透を促進する目的で通電面



図－１ コンクリート供試体概観図

表－２ コンクリート供試体一覧

記号	W/C (%)	かぶり (mm)	電流密度 (A/m ²)	電解液温度 (℃)
CN	60	43.5	0	—
C20			2	20
C30				30
C40				40
S20	45	20 (67)	2	20
S30				30
S40				40
PCN			0	—
PC30			2	30

に対して 2.0 A/m² と比較的大きなレベルに設定し, 通電期間は 8 週間とした。また電解液は, 0.5N の Li₂CO₃ 溶液と 0.1N の H₃BO₃ 溶液の混合溶液を用いた。さらに, 通電処理時の電解液の温度として, 20℃, 30℃および 40℃の 3 レベルを設定した。これらの通電処理条件を要因としたコンクリート供試体の一覧を表－２に示す。本研究では各要因 3 体ずつの供試体を作製した。なお, これ以降の図表では凡例に表－２に示した記号を用いることとする。記号は「C または

S-電解液温度」となっており、C が鉄筋を中央配置したもの、S が偏心配置したものを表している。N は無通電供試体であり、W/C が 45% の場合には先頭に P が付く。

モルタル円柱供試体は、養生終了後に厚さ 20 mm の円盤プレートを切出し、このプレートを供試体として、 Li^+ の電気泳動試験を行った。試験方法は土木学会規準 JSCE-G571-2003「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法（案）」に準じたが、詳細は参考文献¹⁾に示す通りである。

2.3 化学分析

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 (Cl^- , Na^+ , K^+ , Li^+) 濃度分布を測定した。化学分析時のコンクリート供試体の切断方法を図-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碎し、0.15 mm のふるいを全通させ、100℃ の乾燥器で 3 時間乾燥させたものを分析試料とした。 Cl^- 濃度は、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じて全塩分量を測定した。その他の陽イオン濃度については、硝酸抽出により作成した試料に対して原子吸光光度計を使用して定量した。

モルタル供試体を用いて行った Li^+ の電気泳動試験期間中は、週に 2 回、陰極側のセル溶液から約 5 ml のサンプリングを行い、 Li^+ 濃度の経時変化を測定した。 Li^+ 濃度は原子吸光光度計を使用して定量した。

3. Li^+ の電気泳動試験

モルタル供試体を用いた電気泳動試験において、 Cl^- の場合と同様に、次式を用いて Li^+ の実効拡散係数 D_e ($\text{cm}^2/\text{年}$) を算出した。

$$D_e = \frac{J_{\text{Li}} RTL}{|Z_{\text{Li}}| FC_{\text{Li}} \Delta E}$$

ただし、 J_{Li} : Li^+ の流束 ($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)、 R : 気体定数 ($8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)、 T : 絶対温度、 Z_{Li} : Li^+ の電荷 (=1)、 F : ファラデー定数 (96500

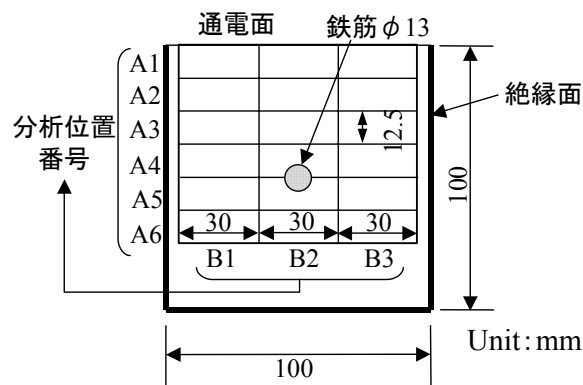


図-2 化学分析用供試体切断図

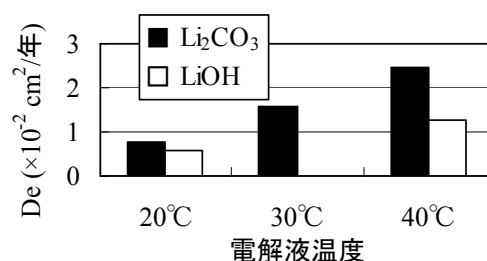


図-3 Li^+ の実効拡散係数

C/mol), C_{Li} : 陽極側の Li^+ 濃度 (mol/l), ΔE : 電極間電位差 (V), L : 供試体厚さ (mm)

D_e の算出結果を図-3 に示す。なお、図中には著者らの既往の検討¹⁾で得られた 5N LiOH を陰極セルの電解液とした場合の結果を比較のために示した。これによると、電解液の温度が高くなるにしたがって Li_2CO_3 の電気浸透が促進され、見掛け上、 Li^+ の実効拡散係数が大きくなっている。これは、本実験で試みた Li_2CO_3 のモルタル中への電気浸透現象が、 Cl^- などのセメント硬化体中への電気泳動現象と同様に温度依存性があることを示している。

さらに、同じ電解液温度で比較すると、電解液として LiOH を用いた場合より、 Li_2CO_3 を用いた場合の方が大きな実効拡散係数を示していることがわかる。また、電解液種類の違いによる実効拡散係数の値の差は電解液温度が高いほど大きくなっており、電解液温度が 40℃ の場合には Li_2CO_3 の場合の方が LiOH の場合の 2 倍程度大きい値となっている。 Li^+ のような陽イオンがセメント硬化体中を移動する場合には、細

孔表面で正に帯電した電気二重層からの反発力を受けるために、拡散係数が小さくなることが報告されている²⁾。LiOH を電解液とした場合には、 Li^+ がイオンとして電気泳動するため、電気二重層からの電氣的反発力が強かったが、 Li_2CO_3 の電気浸透では、溶液として細孔中を移動するために、比較的容易にモルタル中に浸透した可能性がある。

4. コンクリート中の Cl^- 濃度分布

所定の通電処理が終了した直後のコンクリート中における Cl^- 濃度分布を図-4 に示す。なお、図-4 は、図-2 に示したように鉄筋を供試体断面中央に配した供試体の分析結果を示しており、分析位置番号 A-1～A-6 および B-1～B-3 は図-2 に示した通りである。また、電解液温度が 20℃、30℃および 40℃の場合を横に並べて一つのグラフとして示している。

今回作製した供試体には、 R_2O 量で 8.0 kg/m^3 となるように NaCl が添加されているため、初期含有 Cl^- 量は W/C が 60% の場合で 7.3 kg/m^3 添加されている。本手法はコンクリートからの脱塩を目的としたものではないが、通電処理方法は脱塩工法と同様となるため、通電処理を行ったものはコンクリート中の陰極である鉄筋位置 (A-4 または 5、B-2) を中心に Cl^- が除去されている。このような副次的な効果が期待できることから、本手法は塩害と ASR の複合劣化構造物に対する適用が効果的であると考えられる。

脱塩量に関しては、電解液温度の顕著な影響が見られる。図-4 より、電解液温度が高くなるにつれて脱塩量が大きくなっているが、20℃ から 30℃ に変化した時の Cl^- 濃度分布の変化よりも 30℃ から 40℃ に変化した時の Cl^- 濃度分布の変化の方が大きいことがわかる。電解液温度が 40℃ の場合には、鉄筋位置の Cl^- 濃度が 0.3 kg/m^3 程度まで低下するとともに、鉄筋から離れた、本来脱塩効果の挙がりにくい部分からも大きな脱塩効果が認められる。これは、電解液温度の上昇に伴ってコンクリート中の Cl^- の動

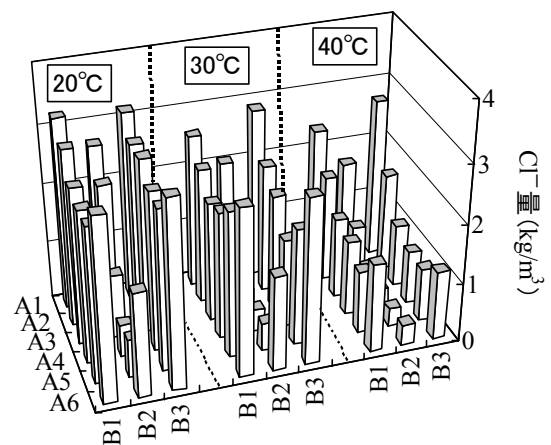


図-4 コンクリート中の Cl^- 濃度分布

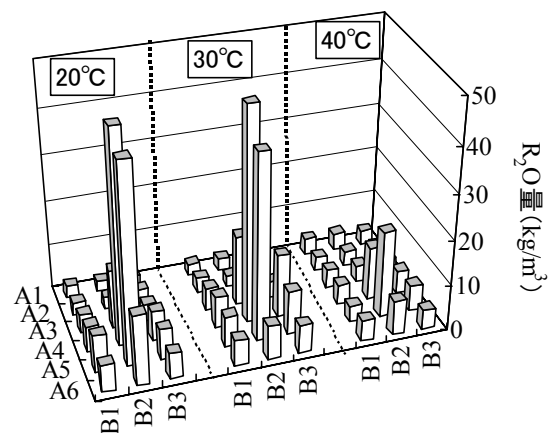


図-5 コンクリート中の R_2O 量分布

きが活性化され、 Cl^- の電気泳動も促進されたことが原因と考えられる。

5. コンクリート中の R_2O 量分布

所定の通電処理が終了した直後のコンクリート中における R_2O 量分布を図-5 に示す。なお R_2O 量は、次式で求めることができる。

$$\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O} \left(\text{kg/m}^3 \right)$$

図-5 によると、陽イオンである Na^+ や K^+ は陰極である鉄筋方向に電気泳動により移動するために、通電処理に伴って鉄筋近傍に多量の R_2O が集積している。このような傾向について、電解液温度が 20℃ の場合と 30℃ の場合とで大きな変化は認められないが、電解液温度が 40℃ となると、 R_2O の集積量が顕著に小さくなっていることがわかる。

前述したように、 Cl^- や Li^+ は電解液温度が高

くなることで、移動が促進されたが、このケースでは、電解液温度を 40℃と高く設定することで Na^+ や K^+ のコンクリート中における移動が妨げられたことになる。このメカニズムについては、今後のさらに詳細な検討が必要であるが、他のイオンの輸率が著しく大きくなることで、相対的に Na^+ や K^+ の輸率が低下した可能性がある。このようなイオン濃度分布の変化は ASR の活性度やゲルの膨張性にも影響するものと考えられる。

6. コンクリート中の Li^+ 濃度および Li/Na モル比分布

通電処理が終了した直後のコンクリート中における Li^+ 濃度分布を図-6に、 Li/Na モル比分布を図-7に示す。これらの図によると、電解液温度が 20℃の場合と 30℃の場合は、 LiOH を電解液とした既往の検討¹⁾で見られたように、通電表面から距離が大きくなるにしたがって Li^+ 濃度も大きく低下し、鉄筋付近ではほとんど検出されていない。これに伴って、ASR 膨張抑制効果の指標となる Li/Na モル比の値も目安となる 1.0 以上となるのは通電表面付近に限定されている。

これに対して、電解液温度が 40℃の場合には、 Li^+ の顕著な浸透が認められ、 Li/Na モル比も供試体中のほぼ全域で 1.0 以上の値を示している。これは、前述した R_2O 濃度分布の結果と併せて考えると、 Na^+ や K^+ の輸率が大幅に低下すると同時に Li_2CO_3 の電気浸透による電荷輸送が活発に行われたものと推定される。このようにして形成されたイオン分布 ASR の抑制という観点からは効果的である可能性が高い。

7. コンクリート膨張率の経時変化

養生終了直後を時間軸の原点とした、コンクリート供試体の膨張率経時変化を図-8および図-9に示す。図-8は鉄筋を中央配置した供試体に関して、図-1に示した暴露面付近で測定されたコンクリート膨張率、図-9は鉄筋を

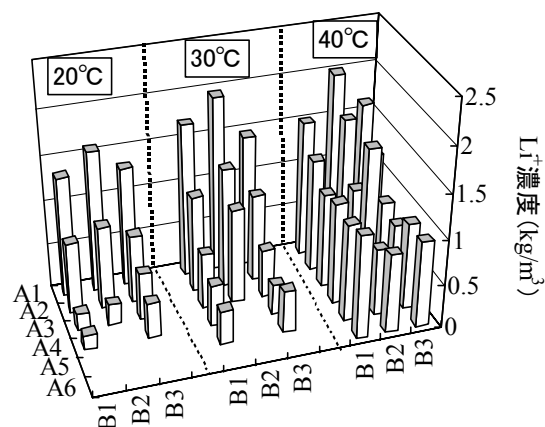


図-6 コンクリート中の Li^+ 濃度分布

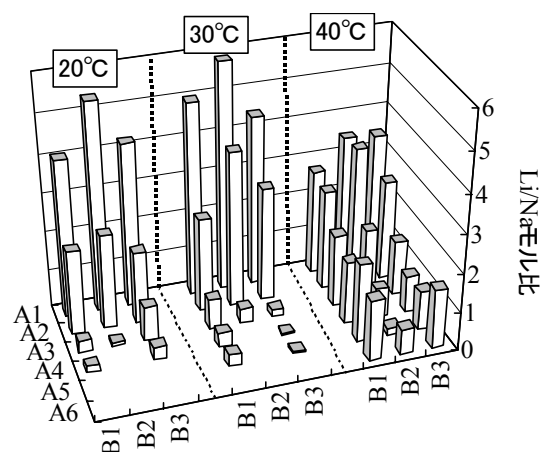


図-7 コンクリート中の Li/Na モル比分布

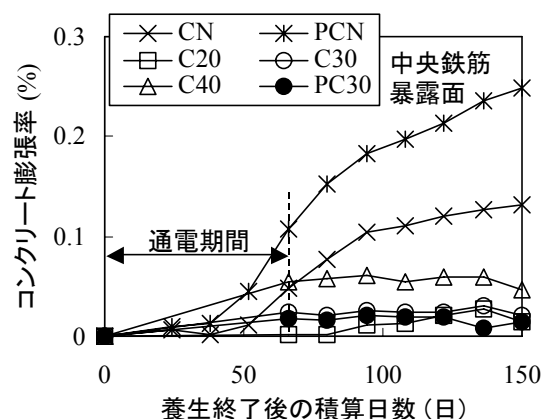


図-8 コンクリート膨張率（暴露面付近）

中央配置した供試体および偏心鉄筋を配した供試体の鉄筋位置におけるコンクリート膨張率を示している。図中のプロットはコンタクトゲージ法によるすべての測定値の平均値とした。

図-8によると、無通電の供試体 (CN, PCN)

は促進 ASR 環境中で 0.1%以上の大きな膨張率を示しているのに対して、通電処理を行った場合には、いずれの場合にも 0.05%以下の比較的小さな膨張率にとどまっている。図-6に示したように、暴露面付近は多量の Li^+ 浸透が認められた場所であることから、 Li^+ による ASR 膨張抑制効果が顕著に表れたものと考えられる。

図-9の上図によると、鉄筋位置のコンクリート膨張率も、暴露面付近と同様に通電処理によって無通電の場合よりも抑制されているが、膨張抑制効果は暴露面付近よりも小さくなっている。電解液温度の影響は通電期間中の膨張率の差として表れており、電解液温度が高いほど通電期間中の膨張率は大きくなっている。ただし、通電処理後の促進 ASR 環境における膨張増加は電解液温度が高いほど小さく、40℃の場合には膨張率の増加はほとんど見られない。このような膨張挙動が図-5～図-7に示したようなコンクリート中におけるイオン分布によるものかどうかを断定することは困難であるが、電解液温度を上げれば、イオンの移動は促進できても通電期間中の膨張は避けられないであろう。

図-9の下図によると、かぶりが大きい場所の膨張（図中①）は、小さい場所の膨張（図中②）よりも大きくなっている。かぶり小さい場合には、通電により鉄筋近傍に集積したアルカリの影響を強く受けることが考えられるが、今回の実験条件ではそれにより膨張が顕著に増大することは無かった。この原因の一つとして、鉄筋に近い場所では、鉄筋による膨張拘束効果が強く表れた可能性もある。

8. まとめ

本研究から得られた結果を以下に要約する。

- (1) 陰極セルの電解液を Li_2CO_3 溶液として電気泳動試験を実施した結果、 Li^+ の実効拡散係数は LiOH 溶液を電解液とした場合よりも大きくなった。
- (2) 電解液温度が 40℃の場合に、通電処理に伴うコンクリート中の Cl^- と Li^+ の移動が顕著

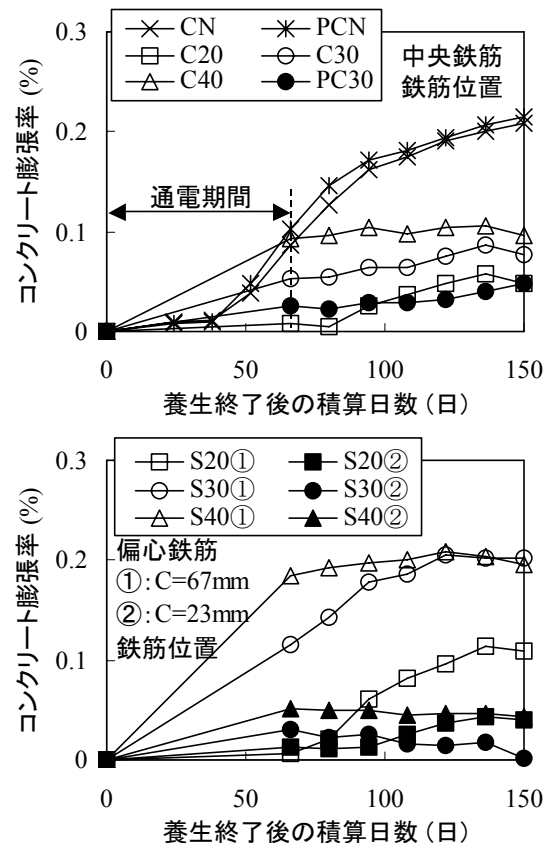


図-9 コンクリート膨張率（鉄筋位置付近）

に促進され、 Na^+ と K^+ の鉄筋近傍への集積は抑制された。

- (3) 通電処理を行った供試体のコンクリート膨張率は無通電の場合よりも小さくなった。
- (4) 電解液温度が高いほど、通電期間中のコンクリート膨張率は大きかったが、通電終了後の膨張率の増加は抑制される傾向を示した。

謝辞

本研究は（社）日本材料学会 電気化学的防食工法の適用性検討委員会（委員長：京都大学 宮川豊章教授）の活動の一環として実施され、委員会からご支援をいただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 吉田幸弘, 上田隆雄, 七澤 章, 芦田公伸：通電時の温度がリチウムイオンの電気化学的浸透に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp. 1513-1518, 2005.6
- 2) 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機：セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, Vol.36, pp. 49-52, 1982.12