

# 論文 電気化学的処理による鉄筋コンクリート中へのイオン浸透及び拡散状態

芦田 公伸\*1・石橋 孝一\*1・酒井 裕智\*2

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、Li化合物を含有する溶液を使用することにより、溶液濃度に拘わらずLiイオンをコンクリート内部に深く浸透させることができ、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比を十分に高められることが判明した。さらに、通電処理終了後、半年の自然放置により電極部に集まったNa<sup>+</sup>の拡散の結果、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比がさらに高まることが確認された。

キーワード：電気化学的補修、Li化合物、浸透、暴露、拡散、Li/Naモル比

## 1. はじめに

既に硬化したコンクリート中から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開発され[1][2][3]、この方法において、現実的にコンクリート中の塩分が移動することや実構造物へ適用した結果が報告されている[4]。さらに、電気化学的脱塩技術において、Li化合物を含有する電解質溶液を使用することにより、コンクリート中から塩素イオンを除去すると同時にLiイオンをコンクリート中に浸透させられる可能性があることが報告されている[5]。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Liを含有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。また、コンクリート中にLiイオンを練り混ぜた場合、アルカリ骨材反応による膨張を抑制することが報告されており[6][7][8]、コンクリート全体にLiイオンを浸透させることが大変重要であると考えられる。

本研究では、電気化学的処理において、Li化合物を含有する電解質溶液を使用した場合、Liイオンの溶液濃度とコンクリート中へのLiイオンの浸透状態、通電時間とLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比、および、半年間の自然暴露による自然拡散につき確認した結果を報告する。

## 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、セメントは市販の普通ポルトランドセメントを使用し、その化学組成を表-2に示す。骨材は、姫川産川砂(比重2.62、F.M.=2.75)と姫川産砕石(G<sub>max</sub>=20mm、比重2.65、F.M.=6.61)を使用した。なお、含有塩分量は、精製食塩(NaClの純度99.0%)をCl濃度として5 kg/m<sup>3</sup>(NaCl=8.2 kg/m<sup>3</sup>)、2 kg/m<sup>3</sup>(NaCl=3.3 kg/m<sup>3</sup>)、および、0 kg/m<sup>3</sup>(NaCl=0 kg/m<sup>3</sup>)の3水準とし、それぞれ混練水に完全に溶解して添加し、練り混ぜ時にコンクリート中に均一に分散させた。養生方法は、20°Cの環境状態で打設し、翌日脱型後直ちにビニール袋で密封し、材令28日まで20°Cの湿空養生とした。コンクリートの供試体

\*1 電気化学工業(株)青海工場セメント特殊混和材研究所、副主任研究員(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所(正会員)

は、直径10cm、高さ20cmの円柱体とし、その中心部に高さ方向に公称径13mmのみがき丸鋼を挿入した。

表-1 コンクリート配合

G <sub>max</sub> (mm)	S1 (cm)	Air (%)	w/c (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
					C	W	S	G	AEA
20	14	3.0	60	46.5	280	168	860	1002	0.7

表-2 セメントの化学組成

化学成分 (wt%)									
Ig. 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みがき鋼棒を陰極に、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電氣的に絶縁した。

電解質溶液はLiイオン濃度と溶液のpH値の安定性を考慮して、①飽和Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.17モル)②LiOH・H<sub>2</sub>O(0.6モル)、③LiOH・H<sub>2</sub>O(0.8モル)、④LiOH・H<sub>2</sub>O(1.0モル)、⑤LiOH・H<sub>2</sub>O(0.6モル)+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(0.2モル)、⑥LiOH・H<sub>2</sub>O(0.8モル)+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(0.3モル)、⑦LiOH・H<sub>2</sub>O(1.0モル)+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(0.3モル)の7種類とした。

通電処理は、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1m<sup>2</sup>当たり1Aの電流を2週間、4週間、6週間、8週間、定電流直流電源を用いて通電し、それぞれの通電期間終了後に、コンクリート供試体を切断し、コンクリート中に含まれているLiイオン濃度を測定した。

また、8週間の通電処理の供試体については、処理終了後6ヶ月間の屋外暴露を行ない、コンクリート中のイオンの移動を観察した。

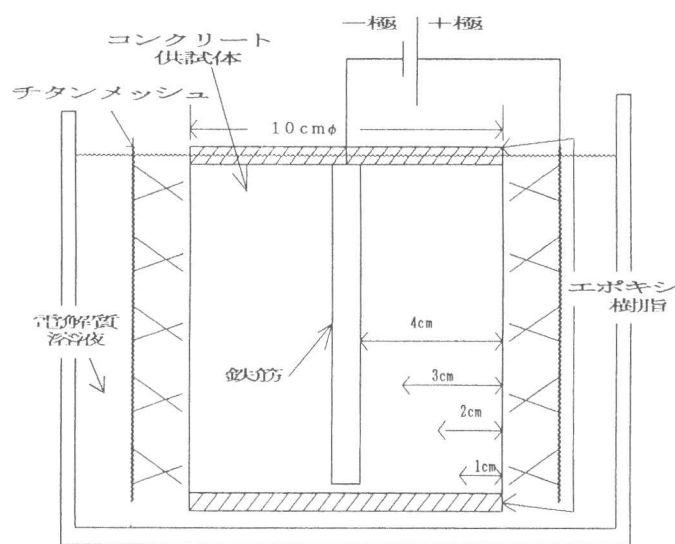


図-1 通電方法

## 2. 3 Li、Naイオン分析

コンクリート供試体の表面から1cm、2cm、3cm、4cmの各位置において、幅25mm、長さ10mmの直方体をみがき鋼棒を中心に十字の位置の4ヶ所から切り出し、同一距離の試料を0.15mm以下に混合粉碎した後、Li、Na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(20℃)を行い、抽出液中のアルカリ濃度を原子吸光分析装置を用いて測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 Liイオン量

練り混ぜ塩分量=0kg/m<sup>3</sup>のコンクリート供試体において、通電期間、コンクリート表面からの位置におけるコンクリート中のLiイオン濃度を図-2に示す。

図-2のいずれのグラフにおいても、コンクリート中のLiイオン濃度は通電時間の経過と共に、ほぼ一定の割合にて増加しており、コンクリートの通電処理により、Liイオンが電気浸透していると考えられる。

Liイオン濃度は、コンクリートの表面からの距離が0~1cm部分が約50ppm以上と最も高く、次ぎに3~4cm部分が30~50ppmと高い値を示している。しかし、1~2cm部分と2~3cm部分においては、いずれも0~1cm部分や3~4cm部分に比べて、やや低い値となっている。

0~1cm部分が最も高いLiイオ

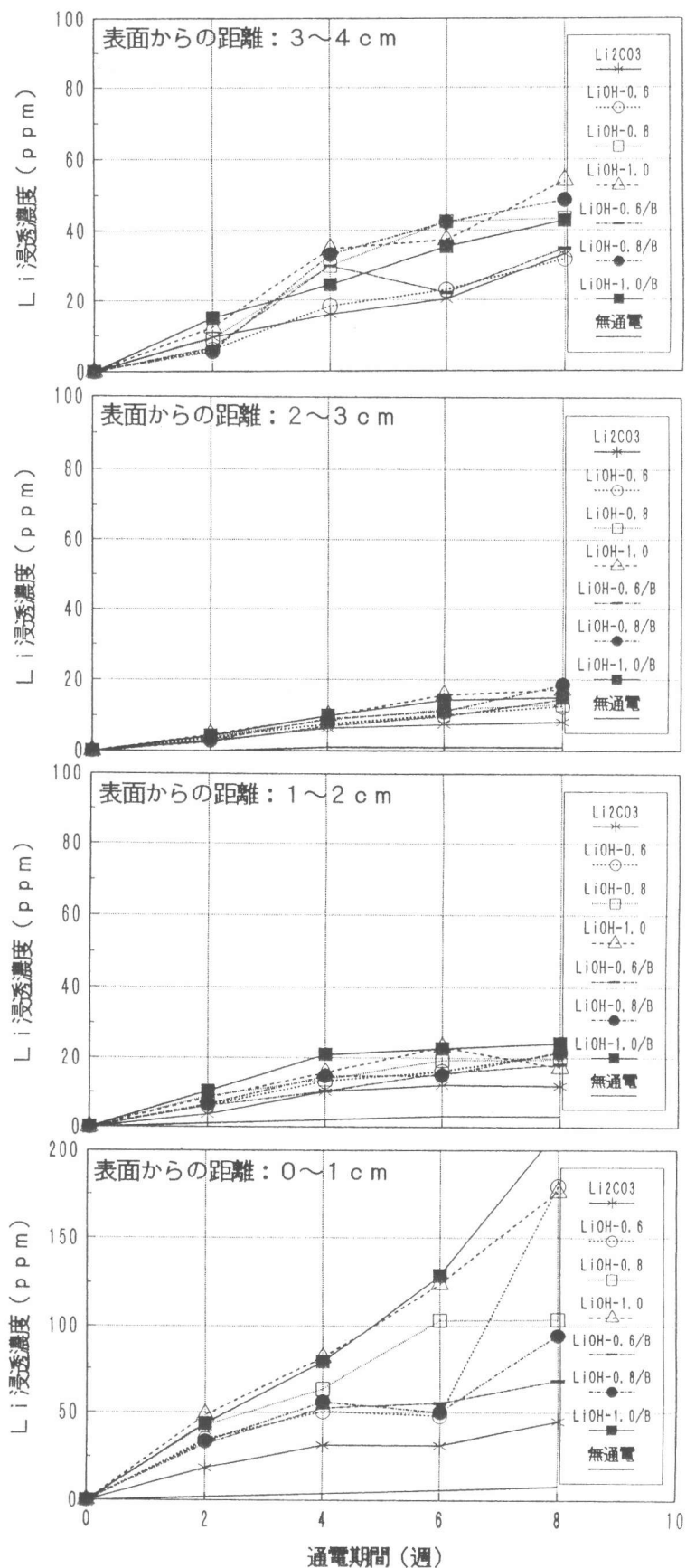


図-2 塩分を含まないコンクリートのLiイオン量

ン濃度を示したのは、電解質溶液に直接接触している部分であるためと考えられ、また、Liイオン濃度の高い溶液ほど、コンクリート中の濃度が高いことから推測される。また、3～4cm部分のLiイオン濃度が高いのは、表面から約4cmの位置に陰極である鋼棒があるためであり、陽イオンであるLiイオンが陰極まで電気浸透したためと考えられる。

また、電解質溶液中のLiイオン濃度の影響は、コンクリートの表面部分(0～1cm)のみが顕著であり、他の部分はあまり影響があらわれていない。これは、コンクリート内部へのLiイオンの浸透は、濃度による拡散よりも電気浸透の影響の方がはるかに大きく、コンクリート内部では積算電流値によりLiイオンの浸透量が決まるためであると考えられる。

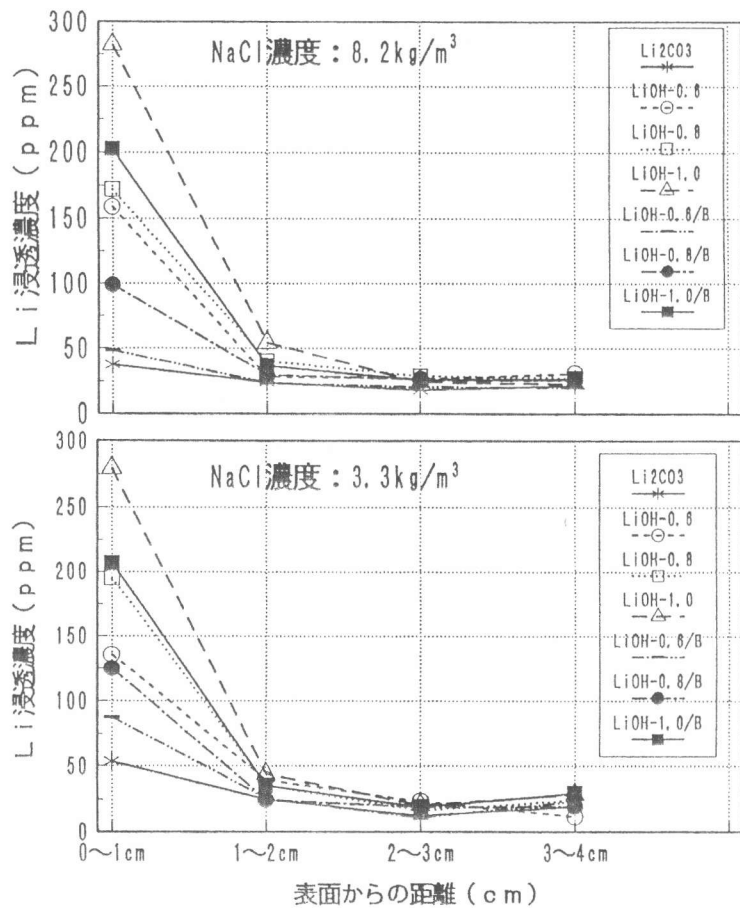


図-3 塩分を含むコンクリート中のLiイオン量

### 3.2 塩分含有のコンクリート

次に、練り混ぜ塩分を含んだコンクリート供試体の通電期間8週間後のLiイオン濃度を図-3に示す。

塩分を含有した場合も、コンクリート表面部(0～1cm部分)のLiイオン濃度が最も高くなっており、コンクリート内部ではほぼ一定の値になっている。さらに、3～4cm部分では塩分量 = 0 kg/m<sup>3</sup>のコンクリートにみられた様な陰極周辺へのLiイオンの集中が見られない。これは、塩分と共にコンクリート中に練り込んだNaイオンの一部がLiイオンの代わりに電気浸透しているためと考えられる。また、塩分を含有しないコンクリートと同様に、電解質溶液中のLiイオン濃度の影響はコンクリート表面部分のみであり、コンクリート内部では影響があらわれていない。

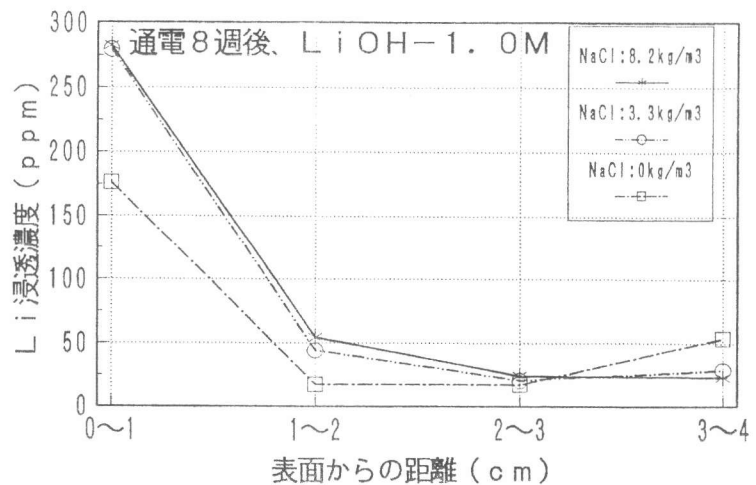


図-4 LiOH・H<sub>2</sub>O(1.0%)処理時のLiイオン量

### 3. 3 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>のモル比

電解質溶液をLiOH・H<sub>2</sub>O(1.0モル)とした時の通電処理8週間後のコンクリート中のLiイオン濃度を図-4に示す。また、コンクリート中のLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比を表-3に示す。

表-3では、コンクリート表面に近いほど、また、通電処理期間が長いほど、コンクリート中のLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が大きくなる傾向であることを示しており、コンクリートの表面からの位置、すなわち、イオン浸透する距離と通電時間が重要である。また、図-2より、コンクリート中のLiイオン濃度は、3~4 cm部分の方が1~2 cm部分や2~3 cm部分より高いにも係わらず、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が小さい値を示しているのは、セメント中に含まれるNaイオンの一部が陰極周辺に移動したためと思われる。

塩分を含有しないコンクリートは、通電処理期間が4週間以上において、コンクリートのいずれの部分においても、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>のモル比が1以上の値になっており、Naイオンの数よりもLiイオンの数の方が多いことを示している。コンクリート中にLiイオンを練り混ぜた場合、アルカリ骨材反応による膨張を抑制する効果を有するためには、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>のモル比で0.6~0.9以上が必要であると報告されている[6][7][8]。従って、本実験では、塩分を含有しないコンクリートの場合、4週間程度の通電処理により、必要なLiイオン量をコンクリート中に電気浸透できたことになる。

一方、塩分を含有するコンクリートの場合でも、3~4 cm部分を除くと通電処理期間8週間において、必要なモル比を上回ることが出来る。

表-3 通電処理期間とLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>のモル比

コンクリート表面からの距離	NaCl:8.2kg/m <sup>3</sup>				NaCl:3.3kg/m <sup>3</sup>				NaCl:0.0kg/m <sup>3</sup>			
	2週	4週	6週	8週	2週	4週	6週	8週	2週	4週	6週	8週
0~1 cm	6.53	9.03	24.26	26.39	10.21	21.22	32.14	47.59	14.92	24.57	49.92	70.93
1~2 cm	0.63	3.04	6.67	7.48	2.06	4.67	11.27	10.81	2.63	6.69	12.43	9.25
2~3 cm	0.06	0.58	0.57	1.21	0.51	2.10	2.15	3.65	1.56	4.20	6.69	7.34
3~4 cm	0.00	0.03	0.04	0.14	0.09	0.15	0.24	0.31	0.44	1.02	1.26	1.83

### 3. 4 自然暴露6ヶ月後のLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>のモル比

8週間の通電処理期間終了後、6ヶ月間屋外自然暴露した場合のコンクリート中のLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>のモル比の変化を表-4に示す。

6ヶ月間の自然暴露により、コンクリート中のLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比は、表面付近が低下すると共に陰極付近が増加し、

表-4 6ヶ月放置後のLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>のモル比

コンクリート表面からの距離	NaCl:8.2kg/m <sup>3</sup>		NaCl:3.3kg/m <sup>3</sup>		NaCl:0.0kg/m <sup>3</sup>	
	8週間通電後	6ヶ月放置後	8週間通電後	6ヶ月放置後	8週間通電後	6ヶ月放置後
0~1 cm	26.39	1.80	47.59	3.12	70.93	5.49
1~2 cm	7.48	1.82	10.81	2.90	9.25	5.52
2~3 cm	1.21	0.46	3.65	0.92	7.34	2.39
3~4 cm	0.14	0.18	0.31	0.42	1.83	2.08

全体として平均化する方向へと変化している。これは、陰極周辺に集中していたNaイオンがコンクリート表面付近へと速やかに拡散する[9]こと、および、コンクリート表面部の濃度が高かったLiイオンがコンクリート内部へと拡散するためであると考えられる。

#### 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、まとめとして以下のことがいえる。

- (1)電気化学的処理において、コンクリート中に電気浸透するLiイオン濃度は、コンクリートの内部においては電解質溶液中のLiイオン濃度の影響を受けず、ほぼ一定の浸透速度を示す。
- (2)塩分を含有しないコンクリートでは、通電処理4週間でコンクリート表面から鉄筋位置までの部分におけるLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が1以上になることが確認できた。
- (3)塩分を含有するコンクリートにおいても、通電処理8週間で鉄筋周辺部を除いて、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が1以上になることが確認できた。
- (4)通電処理終了後、6ヶ月間の屋外暴露により、鉄筋周辺部のNaイオンは速やかに拡散することによって、鉄筋周辺部でもLi<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>モル比が増加していくことが確認された。

#### [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]Tritthath, 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]酒井裕智・半田実・芦田公伸・石橋孝一: 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、コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, pp.807-812, 1995
- [6]齊藤満・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リ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
- [8]高倉誠・坂口由里子・友沢史紀・阿部道彦: 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
- [9]宇田川秀行・芦田公伸・石橋孝一・半田実: 直流電流による鉄筋近傍へのNaイオンの集中とその後の再分散、コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.829-834, 1993