

論文 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

吉田 幸弘^{*1}・上田 隆雄^{*2}・七澤 章^{*3}・芦田 公伸^{*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手法が検討されている。これまでの検討では、 Li^+ の浸透がコンクリート表面付近に限定されることから、よりコンクリート内部まで Li^+ を浸透させることが課題となっている。そこで本研究では、通電処理時の温度を変化させたときのリチウムイオン電気泳動特性の変化を把握することを目的として実験的検討を行った。この結果、通電時の温度を上げれば、 Li^+ の電気泳動は促進され、実効拡散係数も大きくなるが、コンクリート中への Li^+ の浸透を大幅に促進する効果は認められなかった。

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

1. はじめに

アルカリシリカ反応（以下 ASR）によるコンクリートの膨張抑制効果を有する物質として、リチウム塩は古くから注目されてきた。一方で、リチウム塩による ASR 膨張抑制効果が期待できるのは、コンクリート中に一定量以上の Li^+ が存在する場合であることが指摘されている¹⁾。これにより、ASRによる劣化が進行しているコンクリート構造物の補修にリチウム塩を利用する場合には、コンクリートの外部からコンクリート中に膨張抑制効果が期待できるだけの Li^+ を供給することが必要になる。

効率的にコンクリートの内部に Li^+ を供給する手法として、著者らは電気化学的手法について検討を進めてきた²⁾。すなわち、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。これまでの検討の結果、通電処理後のコンクリートの ASR 膨張は、通電面付近を中心に無通電の場合よりも抑制される傾向を示しており、本手法が ASR 膨張抑制

を目的とした補修工法としての可能性を有していることが確認された。ただし、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、さらにコンクリートの内部まで Li^+ を浸透させることが課題となっている。

そこで本研究では、 Li^+ の電気化学的浸透の促進が可能な通電処理条件を明らかにすることを目的として、通電処理時の温度、および、電流密度を変化させたときの Li^+ の電気泳動特性の変化について実験的検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

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 $100 \times 100 \times 300$ mm の角柱コンクリートの正方形断面中央に丸鋼 (SR235) $\phi 13$ mm を一本配したものとし、モルタル供試体は $\phi 100 \times 200$ mm の円柱モルタルとした。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/cm^3 ， R_2O ：0.56%），細骨材は

*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 工学部建設工学科助教授 工博 (正会員)

*3 電気化学工業 (株) 青海工場無機材料研究センター

*4 電気化学工業 (株) 青海工場無機材料研究センター主任研究員 工博 (正会員)

表-1 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	300	180	781	579	386	0.6	0.02	11.9
8.0	45	45	15	400	180	743	552	368	0.8	0.03	10.9

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）で無害でないとは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，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，通電面に対して 0.5, 1.0, 2.0 A/m² の 3 レベルを採用し，通電期間は 4 週間または 8 週間とした。また電解液は，5N の LiOH 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℃ と 40℃

表-2 コンクリート供試体一覧

記号	W/C	電流密度 (A/m ²)	通電期 間(週)	温度 (℃)	
N	60	0	0	20	
05-8L		0.5	8	20	
1-8L		1.0	8	20	
1-8H				40	
2-4L		2.0	4	20	
2-4H				40	
2-8L				8	20
P1-8L				45	1.0
P1-8H	40				

の 2 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「電流密度-通電期間 L または H」となっており，L が通電温度 20℃，H が 40℃ を表している。また，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 10 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）」に準拠することとしたが，本研究は以下の点が異なる。

- ・供試体厚さを 10mm と薄くした。
- ・通電処理は定電流制御とし，電流密度が 0.5, 1.0, 2.0 A/m² の 3 水準，8 週連続通電を行った。
- ・電解セル内溶液は，陽極側がコンクリートの通電処理で用いた上述の電解液，陰極側が飽和 Ca(OH)₂ 溶液とした。
- ・通電時温度は 20℃ と 40℃ の 2 水準を設定した。

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-1に示す。コンクリート中各イオンの濃度測定は、図-1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°C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、陰極セル中の Li^+ 濃度経時変化を図-2に示す。上図は電流密度の違い、下図はモルタル配合の違いに着目して比較している。なお、凡例は表-2に示した記号から通電期間の項を除いたものとする。これによると、全体的に温度が40°Cの場合(黒塗り記号)の方が20°Cの場合(白抜き記号)よりも、 Li^+ の電気泳動が促進され、変化の傾きも大きいことがわかる。電流密度に関しては、0.5 A/m^2 と 1.0 A/m^2 の違いは明確ではないが、2.0 A/m^2 の電流密度では、他の場合よりも電気泳動が促進されているようだ。配合の影響としては、W/C が小さい方が Li^+ 濃度経時変化の傾きが若干緩やかになっている。

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

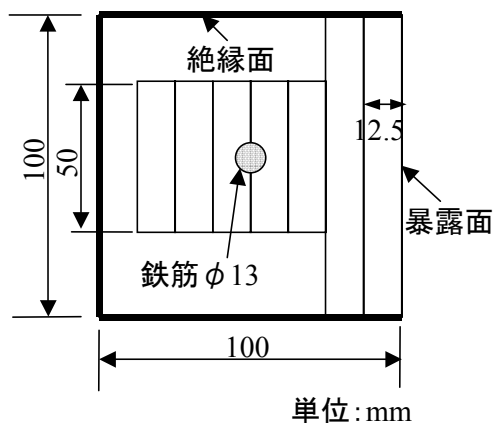


図-1 化学分析用供試体切断図

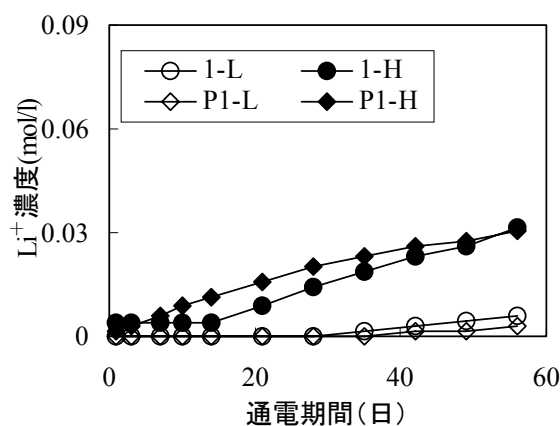
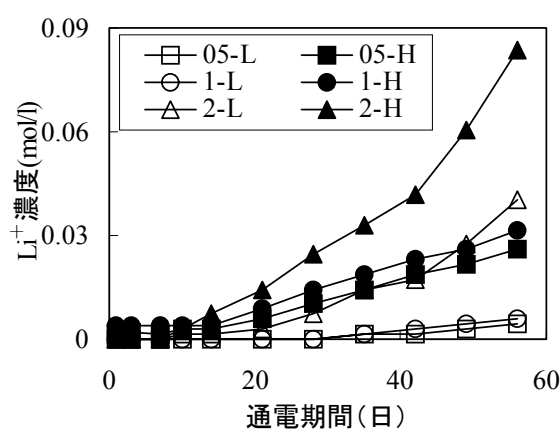


図-2 陰極セル中の Li^+ 濃度経時変化

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。この図からも、温度が高い場合に Li^+ の拡散係数が大きくなっていることがわかる。特に電流密度が 2.0 A/m^2 の場合(2-H)の D_e は、0.0125 ($\text{cm}^2/\text{年}$)程度で他の場合よりも顕著に大きな値となっている。松村

らは温度変化が Cl^- の拡散係数に与える影響を検討した結果、温度上昇に伴って Cl^- の拡散係数は大きくなり、温度と拡散係数の関係はアレニウスの式で表現できるとしている³⁾。 Li^+ の拡散についてもこれと同様の効果があると言える。

一方、 Cl^- の実効拡散係数は、概ね $1.0 \sim 2.0$ ($\text{cm}^2/\text{年}$) 程度の値が報告されている⁴⁾ことから、 Li^+ の拡散係数は温度や電流密度で促進された場合であっても Cl^- の拡散係数より、著しく小さい値であることがわかる。後藤らはセメントペースト硬化体中の各種イオンの拡散係数を拡散セルを用いて測定している⁴⁾。この結果、陰イオンである Cl^- と比較して、陽イオンである Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ は細孔表面で正に帯電した電気二重層からの反発力を強く受けるために、拡散係数が小さくなること報告している⁵⁾。また、 Li^+ の拡散係数は Na^+ や K^+ の値よりもさらに小さいことも併せて報告されている。ただし、この場合でも Li^+ の拡散係数は Cl^- の場合の $1/4$ 程度の値となっており、本実験で得られた値よりはかなり大きいと言える。後藤らの検討は、電流を印加しない拡散セル法によるものであることから、本実験のように、電気泳動により Li^+ を動かした場合に、前述の電気二重層からの反発力が大きくなって、 Li^+ の移動を妨げている可能性も考えられる。ただし、この点についてはさらに詳細な検討が必要である。

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。上図は通電温度が 20°C の場合、下図は積算電流密度が同じ ($1344 \text{ Ah}/\text{m}^2$) 場合を集めて比較している。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、無通電の場合 (N) と比較して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 (暴露表面から 5 cm 付近) 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

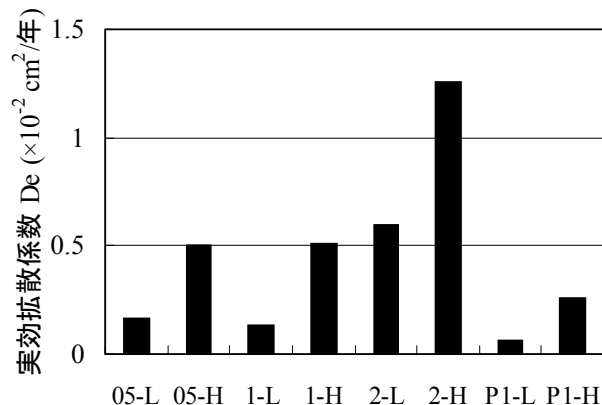


図-3 Li^+ の実効拡散係数

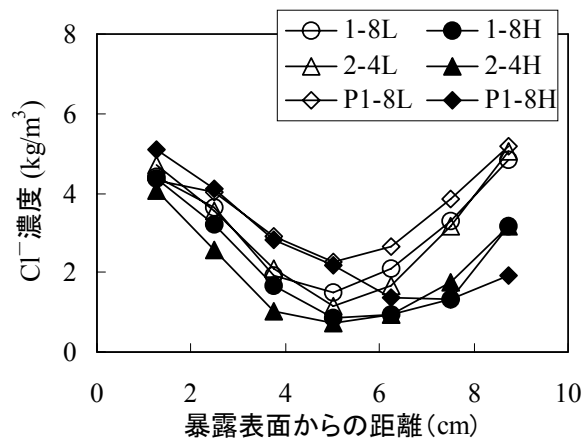
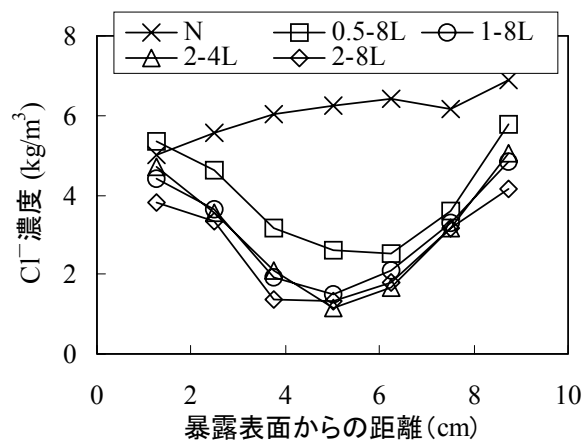


図-4 コンクリート中の Cl^- 濃度分布

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ものと考えられる。

脱塩量に関しては、通電温度が 20°C で同じ場合には、積算電流密度が $1344 \text{ Ah}/\text{m}^2$ (1-8L と 2-4L) を超えるとさほど大きな変化は認められない。これに対して通電温度が 40°C になると、

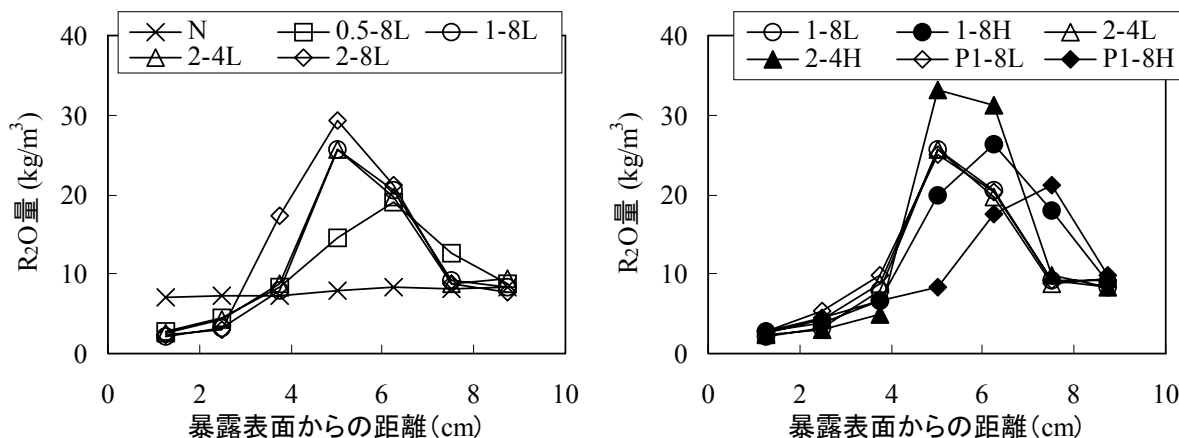


図-5 コンクリート中の R₂O 量分布

積算電流密度が同じでもコンクリートからの脱塩量が大きくなっており、特に暴露表面から遠く、本来電流が届きにくいと考えられるコンクリート内部からの脱塩効果が向上していることがわかる。これは、前述したように温度の上昇に伴ってコンクリート中の Cl⁻ 拡散係数が大きくなることから分かるように、Cl⁻ の動きが活性化され、Cl⁻ の電気泳動も促進されたものと考えられる。本研究では、Li⁺ の浸透促進を意図して通電温度の上昇を試みたが、コンクリートからの脱塩効果の向上という副次的効果が得られた。

5. コンクリート中の R₂O 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 R₂O 量分布を図-5 に示す。左図は通電温度が 20℃ の場合、右図は積算電流密度が同じ (1344 Ah/m²) 場合を集めて比較している。なお R₂O 量は、次式で求めることができる。

$$R_2O = Na_2O + 0.658K_2O \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

図-5 によると、無通電供試体の場合には、初期混入 R₂O 量である、8.0 kg/m³ 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 R₂O 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。

R₂O 集積量に関しては、Cl⁻ 濃度分布の場合と同様の傾向を示しており、通電温度が 20℃ の場合には、積算電流密度が 1344 Ah/m² を超えると一定値に収束する傾向を示している。これに対して通電温度が 40℃ になると、積算電流密度が同じでも R₂O 集積量が大きくなっているケース (2-4H) や、R₂O 集積のピークが暴露表面から遠いコンクリート内部に移動しているケース (1-8H, P1-8H) が見られる。これも、温度の上昇に伴って Na⁺ や K⁺ がコンクリート中を移動しやすい環境が形成され、これらのイオンの電気泳動が促進されたことが原因と考えられる。

6. コンクリート中の Li⁺ 濃度および Li/Na モル比分布

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 Li⁺ 濃度分布を図-6 に、Li/Na モル比分布を図-7 に示す。なお、これらの図は積算電流密度が同じ (1344 Ah/m²) 場合のみを示している。この他のケースは通電時の温度が 20℃ で、積算電流密度が異なる場合であるが、図-6 および図-7 に示した 20℃ の場合と分布傾向に明確な違いは認められなかった。

これらの図によると、通電時の温度が高い場合には、低い場合と比較して明らかにコンクリート中への Li⁺ の浸透量、浸透深さともに促進されていることがわかる。この結果は、3. で示した Li⁺ の電気泳動試験結果ともよく整合して

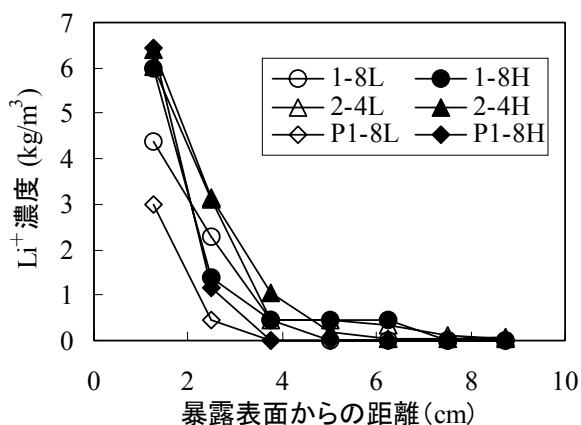


図-6 コンクリート中のLi⁺濃度分布

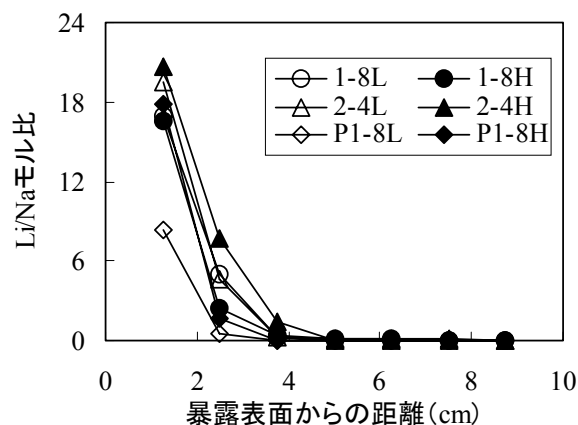


図-7 コンクリート中のLi/Na モル比分布

いとも言える。ただし、通電時の温度が高い場合でも、暴露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。コンクリートのASR膨張を抑制することのできるLi/Naモル比としては、概ねこの値が1.0以上¹⁾であれば、ASR膨張抑制効果が期待できるものと思われる。図-7によると、供試体中においてLi/Naモル比が1.0以上となるのは暴露表面付近に限定されており、Na⁺濃度が大きくなる鉄筋近傍では1.0を大きく下回っている。

7. まとめ

本研究から得られた結果を以下に要約する。

- (1) モルタル供試体に対して、Li⁺の電気泳動試験を実施した結果、電流密度は2.0 A/m²の場合にLi⁺の電気泳動が促進され、通電時の温度は20℃の場合よりも40℃の場合の方がLi⁺の電気泳動が促進された。
- (2) Cl⁻, Na⁺, K⁺の各イオンのコンクリート中における電気泳動は、通電時の温度が高い場合に促進された。
- (3) 通電時の温度を40℃とすることで20℃の場合よりも電解液からコンクリート中へのLi⁺の電気泳動を促進させることができた。ただし、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、Li⁺の浸透を大幅に促進させることはできなかった。

今後は、通電処理が終了したコンクリート供試体を促進ASR環境で保管し、コンクリート膨張量の経時変化を測定する予定である。本手法による補修効果は、この膨張データとコンクリート表面付近に集積したLi⁺の長期的濃度拡散状況を勘案して判断していきたい。

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) S. Diamond and S. Ong: The mechanism of lithium effects on ASR, Proc. of 9th International Conference on AAR, pp.269-278, 1992.
- 2) 上田隆雄, 小笠原誠一, 芦田公伸, 七澤章: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1725-1730, 2004.7
- 3) 松村卓郎, 白井孝治, 三枝利有: コンクリート中の塩化物イオン拡散係数に与える温度の影響, 材料, Vol.52, No.12, pp.1478-1483, 2003.12
- 4) 土木学会: コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向, コンクリート技術シリーズ, No.55, 2003.9
- 5) 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経分布とイオンの拡散, セメント技術年報, Vol.36, 1982.