複数のリチウム塩を組み合わせた電解液の電気浸透性と電気化学的補修に関する検討

電気化学工業　正会員　○七澤　章
八千代エンジニアリング　非会員　梶山璃奈
徳島大学大学院　正会員　上田隆雄
徳島大学大学院　正会員　塚越雅幸

１．はじめに

塩害と ASR の複合劣化に対する補修工法の選定は極めて難しく，現状では効果的補修工法の確立には至っていない．著者らは，電気化学的防食工法の電解液から電気化学的にリチウムイオン（Li^+）をコンクリート中に浸透させることにより ASR による膨張を抑制できることや，通電時の電解液温度を上げることで，Li^+をはじめとする各種イオンの電気化学的移動が活性化されることも併せて報告してきた．しかし，コンクリート内部まで十分な濃度のLi^+が浸透しないことや，リチウム塩の種類により通電中に電解液の pH が低下しコンクリート表面が酸荒れすることが課題となっている．本研究では，複数のリチウム塩溶液を組み合わせた電解液を使用して通電した場合の電気浸透性，pH の保持性と劣化コンクリートの補修効果を実験的に検討した．

２．実験概要

本研究で用いたコンクリートの配合は，W/C は 55%で一定とし，塩害と ASR の複合劣化を想定して，反応性骨材を用いてアルカリとして NaCl を添加した．コンクリートへの初期混入 R_2O 量は，10kg/m^3 となるように混練水に NaCl を溶解した．細骨材と粗骨材は，非反応性骨材と反応性骨材を 3:7 でペシマム混合した．使用したコンクリートの材齢 28 日圧縮強度は，33.2N/mm^2 であった．作製した供試体は，100×100×300mm の角柱コンクリートの正方形断面中央部分に丸鋼 φ13mm（SR235）を 1 本配置したものと φ100×200mm の円柱モルタルとした．供試体は，打設翌日に脱型し，20℃恒温室で 28 日間封緘養生を行った後に，通電面 1 面を除いて，他の 5 面についてはエポキシ樹脂を塗布して絶縁処理を行った．通電処理は，陽極材にチタンメッシュ，陰極をコンクリート中の鉄筋として直流電流を供給した．電流密度はコンクリート表面に対して 2.0A/m^2，通電温度 40℃，通電期間 8 週間とし，供試体を電解液中に浸漬して行った．通電中は，電解液の pH 値の経時変化を測定し，通電後は，コンクリート中の各種イオン（Li^+，Na^+，K^+，Cl^-）濃度測定を行うとともに，促進 ASR 環境（40℃，95%R.H.）に保管した供試体により，コンクリート膨張量測定を行った．円柱モルタルは，養生終了後に厚さ 10mm 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-G571-2013「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方法（案）」に準じることとしたが，本試験は通電条件，定電圧制御（6V），通電温度 30，40℃，陽極側溶液は混合リチウム塩溶液 3 種類（**表－１**参照），陰極側が飽和 $Ca(OH)_2$ 溶液とした．試験終了後，試験に使用した円柱モルタルの細孔径分布測定を行った．

３．実験結果および考察

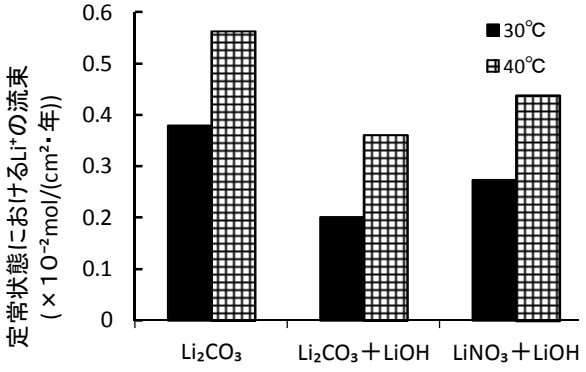
（１）モルタル供試体による電気泳動試験および考察

通電温度 30，40℃における電気泳動セル陰極溶液の Li^+濃度経時変化から求めた定常状態における流束を**図－１**に示す．これによると，通電温度を上げることにより全ての電解液で Li^+の移動が促進されている．また，Li^+の流束は Li_2CO_3 が一番大きく，次いで $LiNO_3$＋LiOH，Li_2CO_3＋LiOH の順である．これは，電離度の低い Li_2CO_3 はモルタル中の細孔壁面に形成される電気二重層の影響を受けにくく比較的容易に電気浸透

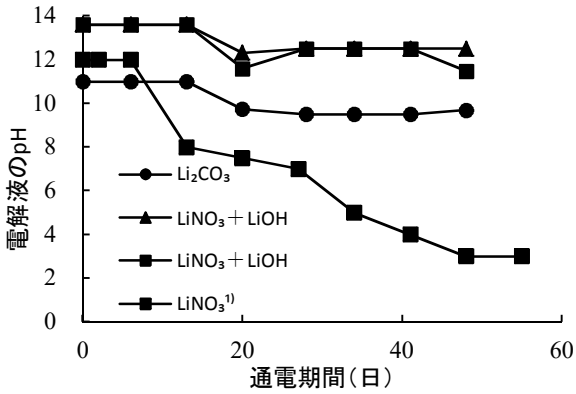
表－１　電解液一覧

溶質名・濃度(wt%)	電解液混合割合	Li 濃度 (mol/l)
1.5%Li_2CO_3+0.6%H_3BO_3	－	0.4
(1.5%Li_2CO_3+0.6%H_3BO_3) +21%LiOH	50（%）+50（%）	2.7
30%$LiNO_3$+21%LiOH	60（%）+40（%）	4.6

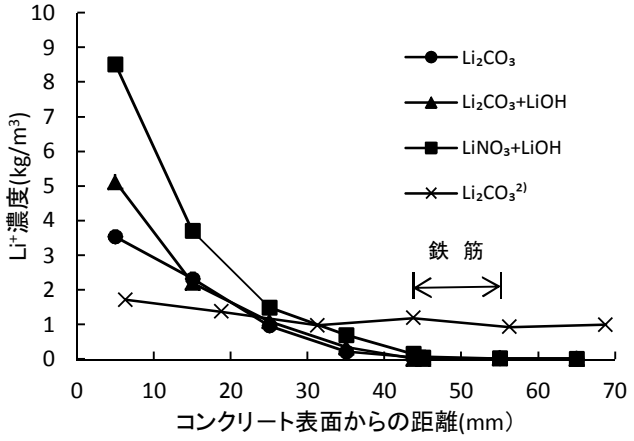
キーワード　塩害，ASR，複合劣化，リチウム塩，電気浸透
連絡先　〒94903-93　新潟県糸魚川市青海 2209　電気化学工業㈱　ＴＥＬ025-562-6310　FAX025-562-6115



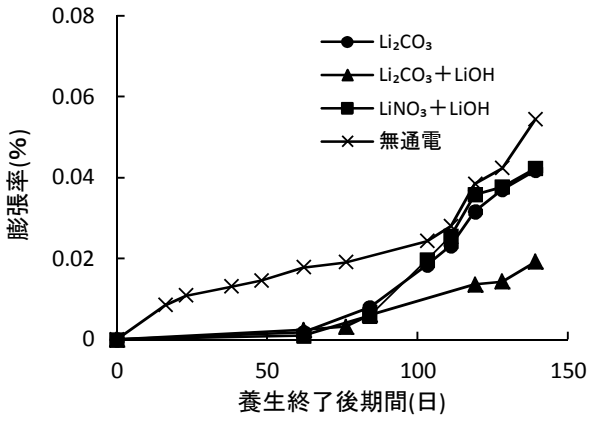
図－１　定常状態におけるＬｉ⁺流束



図－２　電解液ｐＨの経時変化



図－３　コンクリート中のＬｉ⁺濃度分布



図－４　通電後のコンクリート膨張率経時変化

した可能性がある．一方，強電解質である LiOH を組み合わせた場合，Li^+がイオンとして電気泳動するため，電気二重層から受ける電気的反発力が強かったものと推定される．

（２）角柱コンクリートの通電試験

通電期間中の電解液 pH の経時変化を**図－２**に示す．既往の研究[1]では，50%$LiNO_3$溶液を用いた通電中に硝酸の生成により電解液の pH が低下し，コンクリート表面に酸荒れが見られたが，本研究では，LiOH 溶液を組み合わせることによって pH の低下を防ぐことができ，コンクリート表面の酸荒れも見られなかった．

通電後のコンクリート中のLi^+濃度分布を**図－３**に示す．３種類の電解液全てでコンクリート表面付近のLi^+濃度が大きくなっており，Li^+の浸透深さは 40mm 程度に達しているものの，陰極である鉄筋付近のLi^+浸透はほとんど見られない．既往の研究[2]では，本研究と同一の通電条件でLi_2CO_3を電解液で用いた場合，Li^+はコンクリート表面から鉄筋近傍の内部まで浸透した（**図－３**参照）．この時の通電後のコンクリート膨張率は 0.14%に対して本研究では 0.002%であったことからコンクリート膨張率がLi^+の浸透に影響したもの考えられる．この点については，今後さらに検討する予定である．

通電後のコンクリート膨張率経時変化を**図－４**に示す．無通電の供試体に対して通電を行った供試体は，膨張率が抑制されている．これは，**図－３**に示したように通電に伴う Li^+の浸透に起因するものと考えられる．しかし，現地点ではいずれの供試体も膨張率が小さいことより Li^+による膨張抑制効果を判断するために，今後さらに長期的なコンクリート膨張率の測定を継続する予定である．

参考文献

１）七澤　章，櫛田淳二，上田隆雄，塚越雅幸：内在塩分による塩害と ASR の複合劣化と各種リチウム溶液による電気化学的補修効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.1954-1959，2014.7

２）馬場勇太，上田隆雄，平岡　毅，七澤　章：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.1239-1244，2007.7