

漏水に伴うコンクリート中のカルシウム溶出の分析

金沢工業大学 学生員○普照 遥^{*1}金沢工業大学 正会員 木村 定雄^{*1}金沢工業大学 正会員 大嶋 俊一^{*2}

1. はじめに

矢板工法で施工された覆工コンクリートは、一般に無筋構造であり、経年劣化によって目地部のコンクリート塊がはく離・はく落する変状が生じる場合がある¹⁾。

さらに、コンクリート塊のはく離箇所では漏水を伴うという特徴があり、既往の研究では、ひび割れ部からの漏水によってカルシウム (Ca^{2+}) が溶出し、コンクリートのひび割れの進展が助長すると考えられる²⁾。すなわち、漏水によって、セメント中の Ca^{2+} が溶出し、セメントマトリックスが脆弱化することでセメント強度が低下する。しかしながら、 Ca^{2+} 溶出の定量的な測定手法はまだ確立されていない実情にある。ここで、カルシウム溶出とは、コンクリート中のセメント硬化体が外部水に触れたときに、未水和水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) およびカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) から Ca^{2+} が溶出し、セメント硬化体が脆弱化する現象のことをいう³⁾。

そこで、筆者らは、 Ca^{2+} 溶出の定量的な分析手法として、キレート滴定をとり上げ、その有効性を検討してきている⁴⁾。

本報告はセメントから溶出する Ca^{2+} 量をキレート滴定によって定量的に分析し、溶出初期段階における Ca^{2+} の溶出特性を分析したものである。

2. 実験概要

(1) 供試体の概要

実験に用いた供試体は、普通ポルトランドセメントのセメントペーストを用いて作製した。実際のトンネル覆工を模擬して W/C は 45%、50%、55% とした。表 1 は、W/C が異なる 3 ケースの配合を示したものである。また、一般的な覆工コンクリートの脱型時期が 2~3 日であることを考慮し、ペーストの作製から外部水 (イオン交換水) に浸漬するまでの前置き期間は 4 日および 8 日とした。ここで、覆工に生じる漏水現象は、イオン交換水に供試体を浸漬することでモデル化している。

表 1 供試体の配合

W/C (%)	単位量 (kg/m^3)				
	W	C	VT	T	Ad
45	578	1285	5.8	0.58	6.43
50	602	1225	6.1	0.60	6.04
55	626	1139	6.3	0.63	5.70

VT : 特殊増粘剤 T : 消泡剤 Ad : 流動性調整剤

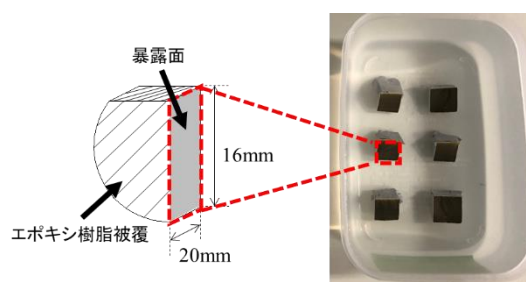


図 1 供試体の断面 (左) と供試体浸漬状況 (右)

図 1 に供試体の概要を示す。供試体の作製では、内径 25mm の塩化ビニル管を型枠として用いた。塩化ビニル管には、縦方向に切欠きを設け、管の側面からセメントペーストを流し込んだ。次に、材齢 3 日および 7 日で脱型し、長さ 20mm ごとに供試体を切断し、さらに、それを割裂することでひび割れ面となる暴露面を成形した。その後、暴露面を除く他の面をエポキシ樹脂で被覆した。前述した前置き期間は、これらの作業も含め、セメントペーストの流込み後、イオン交換水に浸漬するまでの期間である。

(2) キレート滴定

供試体を浸漬した後、経時的にキレート滴定を行い、 Ca^{2+} 量を測定し、次式によりイオン交換水中に溶出する Ca^{2+} 量を求めた⁵⁾。

$$\text{Ca}^{2+} \left(\frac{\text{mg}}{\ell} \right) = a \times \frac{1000}{V_{\text{Ca}}} \times 0.401 \times f$$

f : EDTA 溶液のファクター ($f = 1$)
 V_{Ca} : Ca^{2+} の滴定に要した試料水量 (ml)
a : Ca^{2+} の滴定に要した EDTA 溶液 (ml)

キーワード 山岳トンネル、覆工コンクリート、材質劣化、カルシウム溶出、キレート滴定

連絡先 *1: 〒924-0838 石川県白山市八束穂 3-1 地域防災環境科学研究所 [TEL:076-274-7009](tel:076-274-7009) FAX:076-274-7102

*2: 〒924-0838 石川県白山市八束穂 3-1 高度材料科学研究開発センター・生活環境研究所 [TEL:076-274-9266](tel:076-274-9266)

FAX : 076-274-9251

3. カルシウム溶出の分析結果とその考察

キレート滴定によって測定した累計 Ca^{2+} 溶出量を図2に示す。キレート滴定は1ケースあたり3回ずつ行った。図中にはそれらの変動差もあわせて示している。W/Cや前置き期間の違いにかかわらず、浸漬開始後の Ca^{2+} 溶出量の経時変化の傾向はほぼ同じである。浸漬の初期ではひび割れ面に存在する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によって、 Ca^{2+} の溶出が多いと考えられる。また、時間の経過とともに、ひび割れ面の奥にある $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から、 Ca^{2+} が徐々に溶出する。なお、 Ca^{2+} 溶出量の全測定における平均差は $0.006\text{mg}/\text{mm}^2$ 、最大差は $0.009\text{mg}/\text{mm}^2$ 、最小差は $0.001\text{mg}/\text{mm}^2$ であった。

次に、経時的な Ca^{2+} 溶出の傾向を、 Ca^{2+} 溶出速度を指標として考察する。次式は Ca^{2+} の溶出速度を求める式である。

$$\Delta V_t = \frac{\Delta \text{Ca}^{2+}}{\Delta t}$$

ΔCa^{2+} : Ca^{2+} の微小溶出量

Δt : 微小時間(1day)

$$\Delta V_t : \text{溶出速度} \left(\frac{\text{mg}/\text{mm}^2}{\text{day}} \right)$$

図3は Ca^{2+} 溶出速度の経時変化の一例を示したものである。 Ca^{2+} 溶出速度を求めた Ca^{2+} 溶出量は、浸漬123日までの測定値を用いている。図中の実線および破線は最小二乗法によって $1/\sqrt{t}$ 則に近似したものである。6つのケースの近似式における相関係数は0.993以上であった。

次に、 Ca^{2+} 溶出速度とセメントペーストの強度発現について考察する。図4は Ca^{2+} 溶出速度と圧縮強度の発現⁹⁾との関係を示したものである。一般に、セメント中の強度発現にかかわる主要なクリンカーは、 C_3A 、 C_3S 、 C_2S である。練混ぜ後、 C_3A は1日以内、 C_3S は28日以内、 C_2S は28日以後に水和反応が進行し、 C-S-H の生成とともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をも生成する。そして、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解して Ca^{2+} が溶出する。これらを勘案すると、本実験で測定された Ca^{2+} は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解が主体をなすものと考えられる。

図5は、 Ca^{2+} 溶出速度の近似式中の定数 α を示したものである。これより、W/Cが大きいほど α が大きく、 V_t 値が大きくなる。これは、W/Cが大きいほど、内部水が多くなるためと考えられる。

4. まとめ

本実験により、初期段階の Ca^{2+} 溶出特性が把握できた。今後は、長期的な C-S-H からの Ca^{2+} 溶出の特性を明らかにするとともに、残存するCaの分析手法についても検討する予定である。

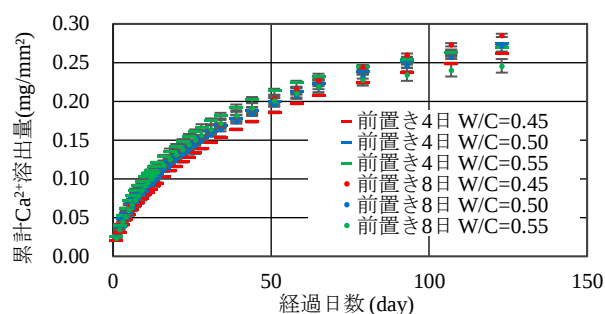


図2 累計 Ca^{2+} 溶出量

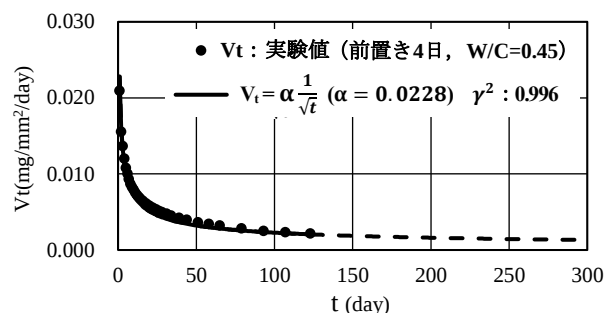


図3 Ca^{2+} 溶出速度の経時変化 (前置き4日, W/C=0.45)

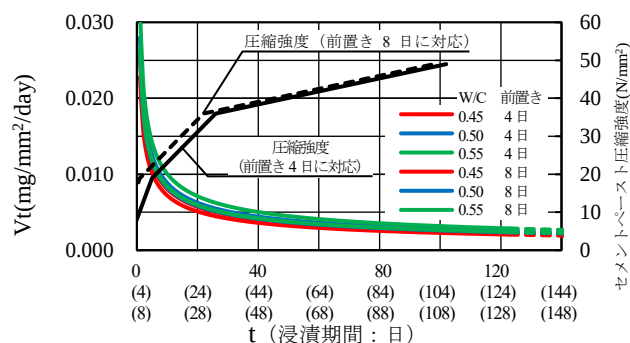


図4 Ca^{2+} 溶出速度と圧縮強度の発現

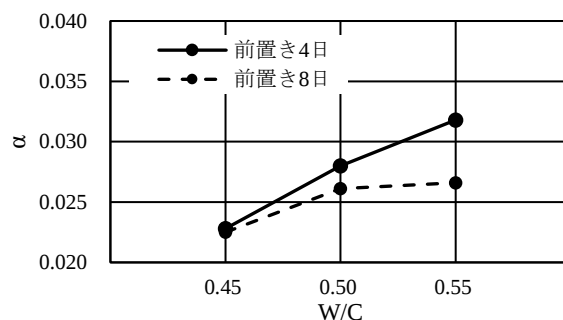


図5 Ca^{2+} 溶出速度の近似式中の定数 α

参考文献

- 例えば、土木学会：山岳トンネル覆工の現状と対策，トンネル・ライブラリー第12号，pp.80，2002.9.
- 辻本剛士，木村定雄：トンネル覆工コンクリート中の水酸化カルシウムの溶脱に関する一考察，土木学会第66回年次学術講演会概要集，V-165，2011.9.
- 土木学会：コンクリート技術シリーズ，No.53，コンクリートの化学的浸食・溶脱に関する研究の現状，pp.73-75，2003.
- 望月秀太郎，木村定雄，大嶋俊一：トンネル覆工コンクリートの早期段階のカルシウム溶脱現象の解明，第72回年次学術講演会，V-240，2017.9.
- 日本分析化学北海道支部：水の分析 第5版，化学同人，pp.211-216，2007.9.20
- 米山義広，五十嵐心一：空間構造の変化から見たセメントペーストの強度発現特性，コンクリート工学年次論文集，vol.30，No.1，pp.555-557，2008.