

酸性条件下におけるセメントペーストから溶出する Ca および Si の定量的分析

金沢工業大学 学生員 ○稲本 隼也
金沢工業大学 正会員 木村 定雄
金沢工業大学 正会員 大嶋 俊一

1. はじめに

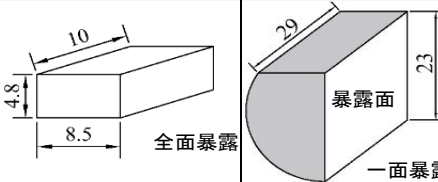
山岳トンネルの施工法は、矢板工法と NATM に大別される。中でも、矢板工法で施工された山岳トンネルの覆工コンクリートの目地部では、施工不良および経年劣化により、ひび割れが発生し、漏水を伴う場合が多い。この漏水によってカルシウムが溶出し、その部位が脆弱化すると考えられる。この現象は長期間を要することから、これまであまり検討されてこなかった。筆者らは、貫通ひび割れからの漏水に伴うカルシウム溶出が素因となり、ひび割れがさらに進展するという仮説を立てたり、その上で、約3年間のCa²⁺溶出特性を分析してきている²⁾。他方、Ca/Si モル比がセメント硬化体の強度に影響するとされている³⁾。そこで、本稿では、酸性条件下において、セメントペースト試料から溶出するCaに加えて、Siの溶出特性についても分析し、Ca²⁺溶出特性およびCa/Siモル比を分析した結果について述べたものである。

2. 実験概要

実験概要を表1に示す。Case1 および Case2 は酸性条件下のケースであり、Case3 は常時のイオン交換水を用いたケースである。ここで、表中のpHは、セメントペースト試料を浸漬水に浸漬させた期間中のpHの変動幅である。なお、浸漬水中の試料はセメントペーストとし、W/Cは50%とした。試料の形状寸法は、表1中に示すとおりである。浸漬水は、塩酸とイオン交換水を用いてpHを調整した1ℓの水溶液とし、その中に試料を浸漬した。Ca²⁺およびSiの溶出量は、試料を浸漬した浸漬水を採取し、キレート滴定およびモリブデン青法により定期的に測定した。毎回の測定終了後、浸漬水を全量交換し、再度溶液のpHを調整することで、繰り返し実験した。

キレート滴定による手法は、滴定液(EDTA溶液)を採取した液体に滴下することで、セメントペース

表 1 実験概要

ケース名	Case1	Case2	Case3
浸漬水のpHの変動幅	pH3.0-4.5	pH5.0-11.0	pH6.0-11.0 常時のイオン交換水
W/C	50%		
練混ぜから浸漬までの期間	3日		
試料の形状寸法			
見かけの表面積	347.6 (mm ²) 3815.2 (mm ²)		

ト試料から浸漬水中に溶出したCa²⁺量を定量的に測定する手法である。

モリブデン青法による手法は、濃度が既知のケイ素標準液を希釈し、分光光度計を用いて吸光度を測定することで検量線を作成し、濃度が未知の浸漬水の吸光度を測定することで、溶液のSi濃度を逆算する手法である。

3. 分析結果とその考察

Case1 および Case2 における浸漬水のpHの経時変動およびCa²⁺とSiの累積溶出量の経時変化を図1に示す。ここで、試料に含まれるCa量は、セメント中のCaO含有率、試料の配合および試料の体積から算出される値である。また、試料に含まれるSi量は、Ca量と同じ考え方で算出した。算出した結果、実験に用いた試料に含まれるCa量は229.5mgであり、Si量は47.99mgである。Ca²⁺の累積溶出量をみると、経過日数43日で、Case1では34.6%、Case2では21.1%が溶出している。同様にSiの累積溶出量をみると、Case1で20.8%、Case2では11.2%が溶出している。この結果から、試料中に残存するCa量は、式(1)を用いて算出した。また、試料中に残存するSi量は、式(1)と同じ考え方で算出した。

キーワード 山岳トンネル、覆工コンクリート、カルシウム溶出、Ca/Si モル比
連絡先 〒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 : 076-274-7704 FAX : 076-274-7102

$$Ca_{\text{残存量}} = \frac{Ca_{\text{計算値}} - Ca_{\text{溶出量}}}{Ca_{\text{分子量}}} \quad (1)$$

ここで, $Ca_{\text{残存量}}$: 試料に残存する Ca 量(mol)

$Ca_{\text{計算値}}$: セメント成分から求まる試料に含まれる Ca 量(229.5mg)

$Ca_{\text{溶出量}}$: キレート滴定により得られた Ca^{2+} 量(mg)

$Ca_{\text{分子量}}$: Ca の分子量(40.08g/mol)

図 2 は Case1 および Case2 の試料中に残存する Ca/Si モル比を示したものである。両ケースともに、経時的に Ca/Si モル比が低下する傾向がある。5 日程度までの急激な低下は、試料表層部の $Ca(OH)_2$ の溶出が主となっているものと考えられる。Case1 と Case2 を比較すると、経過日数 43 日で Ca/Si モル比が、Case1 では 2.77, Case2 では 2.97 まで低下し、pH が小さいほど、低下傾向が強い。また、強酸下での溶出特性は、 Si の溶出量に比べて Ca の溶出量が多くなることを示している。これは、試料表層部の $Ca(OH)_2$ および試料深層部の $Ca(OH)_2$ が溶出した可能性を示唆している。ここで、C-S-H の CaO/SiO_2 モル比は通常 1.7~2.0 であり⁴⁾、本実験の Ca/Si モル比は 3.3 程度と高い値を示している。これは、C-S-H の溶解よりも試料中に残存する $Ca(OH)_2$ の影響によるものと推察される。

図 3 は Case3 の Ca^{2+} 溶出速度を $1/\sqrt{t}$ に近似した結果を示したものである。なお、図中の破線は Case1 と Case2 の経過日数 43 日以後の値を外挿補完したものである。経過日数 43 日時点では浸漬水の pH に応じて Ca^{2+} 溶出速度に差がみられる。一方、浸漬水の pH の違いによる Ca^{2+} 溶出速度の比率には変化がみられないことから、酸性条件下と常時のイオン交換水下での溶出傾向はほぼ同じであると考えられる。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 例えば, 稲本隼也, 木村定雄, 大嶋俊一: 漏水に伴う覆工コンクリートからのカルシウム溶出の溶出特性, 令和 4 年度土木学会中部主部研究発表

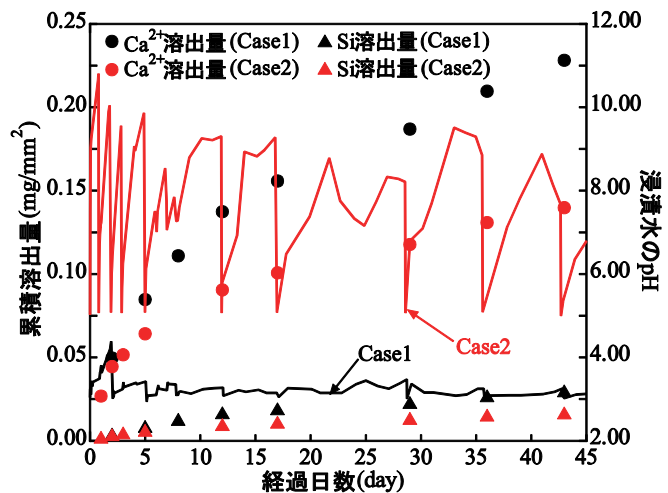


図 1 pH および溶出量の測定結果

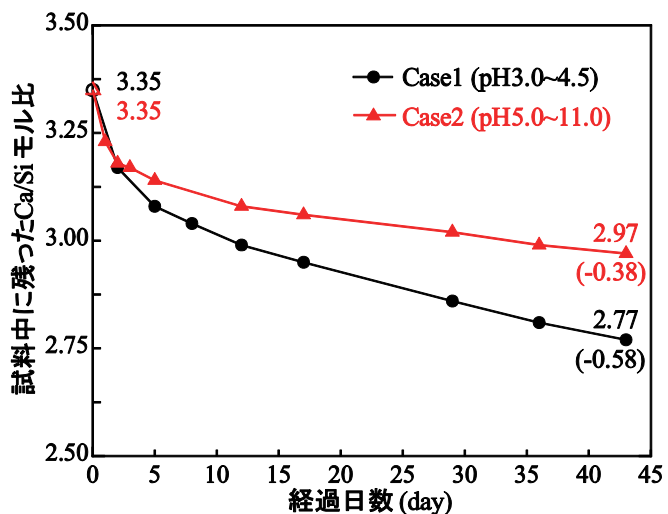


図 2 Ca/Si モル比の経時変化

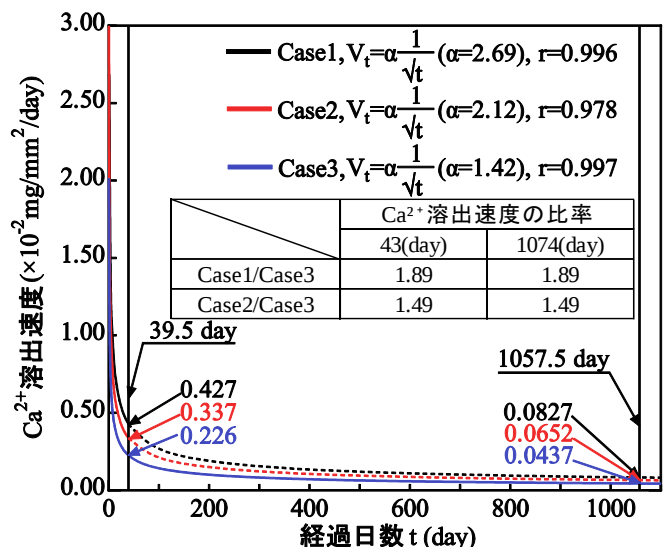


図 3 Ca^{2+} 溶出速度の経時変化

会, V-28, 2023.3.3.

- 3) 公益財団法人日本コンクリート工学会: コンクリート診断技術'15 [基礎編], p.55, 2015.2.
- 4) 一般社団法人セメント協会: わかりやすいセメント科学, p.78, 2014.3.