

## 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

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の一つに、矢板工法がある。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。長期的に漏水を伴うことにより、ひび割れ部から  $\text{Ca}^{2+}$  が溶出し、その部位が脆弱化する。一方で、カルシウム溶出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<sup>1)</sup>。矢板工法は、1970年代に NATM が導入されるまで主な工法であったことから、矢板工法で施工されたトンネルのほとんどは建設後 50 年以上が経過している。構造物の長寿命化の考え方にたつと、カルシウム溶出現象を検討する必要性がある。既往の研究では、 $\text{Ca}^{2+}$  溶出の定量的な分析手法として、キレート滴定を提案し、その有効性を検討してきた<sup>2)</sup>。

本稿は、約 3 年間の溶出データを基に、 $\text{Ca}^{2+}$  の溶出速度に影響を及ぼす要因を定量的に分析した結果について述べている。

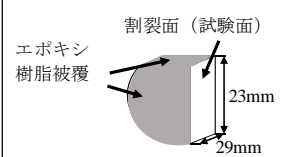
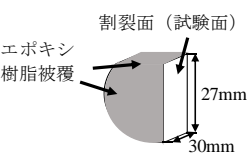
## 2. 実験概要

表 1 は、前置き期間および W/C を要因とした実験ケースである。試料 A<sub>3日</sub>、試料 A<sub>7日</sub>、試料 A<sub>28日</sub> は、前置き期間を要因として、3 日、7 日、28 日を実験ケースとした。ここで、前置き期間とは、ペースト供試体の作製からイオン交換水に入れるまでの期間としている。試料 B<sub>35</sub>、試料 B<sub>65</sub> は、W/C を要因として、W/C が 35% と 65% を実験ケースとした。

1ℓ のイオン交換水が入った容器に、試料 A<sub>3日</sub>、試料 A<sub>7日</sub>、試料 A<sub>28日</sub> および試料 B<sub>35</sub>、試料 B<sub>65</sub> を別々に浸漬させ、定期的にマグネチックスターラーを用いて攪拌することで漏水を模擬した。試料の浸漬に用いた溶液から 50ml を採取し、キレート滴定による手法により、 $\text{Ca}^{2+}$  量を測定した。

キレート滴定による手法は、滴定液 (EDTA 溶液) を、採取した溶液に滴下することで、セメントペースト試料から、溶液中に溶出した  $\text{Ca}^{2+}$  量を定量的に

表 1 実験ケース

試料名	試料 A <sub>3日</sub> , 試料 A <sub>7日</sub> , 試料 A <sub>28日</sub>	試料 B <sub>35</sub> , 試料 B <sub>65</sub>
W/C	50%	35%, 65%
前置き期間	3日, 7日, 28日	28日
試料の断面寸法		

測定する手法である。キレート滴定終了後、イオン交換水を全量交換し、再度継続して試料の浸漬を行い、定期的にキレート滴定を行った。

なお、イオン交換水中に溶出している  $\text{Ca}^{2+}$  量は、以下の式(1)<sup>3)</sup>を用いて算出した。

$$\text{Ca}^{2+} = a \times \frac{1000}{V_{\text{Ca}}} \times 0.401 \times f \quad (1)$$

ここで、

a :  $\text{Ca}^{2+}$  の滴定に要した EDTA 溶液 (ml)

$V_{\text{Ca}}$  :  $\text{Ca}^{2+}$  の滴定に要した試料水量 (ml)

f: 0.01mol/l の EDTA 溶液のファクター (f=1.000)

## 3. カルシウム溶出の分析結果とその考察

キレート滴定により得られた  $\text{Ca}^{2+}$  溶出量から、 $\text{Ca}^{2+}$  溶出速度を算出する。 $\text{Ca}^{2+}$  溶出速度は、以下の式(2)<sup>2)</sup>を用いて算出した。

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

ここで、

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

$\Delta \text{Ca}^{2+}$  :  $\text{Ca}^{2+}$  の  $\Delta t$  における溶出量 (mg/mm<sup>2</sup>)

$\Delta t$  : 経過時間 (day)

図 1 は、式(3)によって近似した、試料 A<sub>3日</sub>、試料 A<sub>7日</sub>、試料 A<sub>28日</sub> の  $\text{Ca}^{2+}$  溶出速度の経時変化を示したものである。なお、すべての条件における近似による相関係数は、0.95 以上であった。

$$V_t = \alpha \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (3)$$

ここで、 $V_t$  : 溶出速度 ( $\frac{\text{mg}}{\text{mm}^2 \cdot \text{day}}$ )

$\alpha$  : キレート滴定から定まる定数

$t$  : 経過日数 (day)

図1から、経過日数が100日を過ぎると、前置き期間によらず、溶出速度の変化率は減少する傾向にあるといえる。図2は試料B<sub>35</sub>と試料B<sub>65</sub>のCa<sup>2+</sup>溶出速度の経時変化を示したものである。試料Aと同様に、100日以後は溶出速度の変化率は減少する傾向にあるといえる。表2は試料をイオン交換水に浸漬した際に溶出したCa<sup>2+</sup>量が、試料に含まれるCa量に占める割合を示したものである。表2中の理論値とは、セメント成分から求まるCa量の概算である<sup>4)</sup>。イオン交換水に1100日以上浸漬させた実験によると、理論値に占める約10%以下であることがわかった。表3は950日時点の溶出速度が一定であると仮定して、Ca<sup>2+</sup>溶出量を予測したものである。試料に含まれるCa<sup>2+</sup>が全量溶出するには、早くとも35年を要すると予測できる。

4. まとめ

前置き期間およびW/CがCa<sup>2+</sup>溶出速度の変化率に及ぼす影響を検討した。経過日数が100日を超えると、溶出速度の変化率が減少する傾向にあることがわかった。Ca<sup>2+</sup>の溶出量の検討では、1100日以上浸漬した場合、試料に含まれるCa量に占める約10%以下であることがわかった。また、全量が溶出するには早くとも35年を要すると考えられる。そこで、今後は酸を用いた促進実験を行い、溶出するCa<sup>2+</sup>量が、セメント成分から求まるCa量と同程度となるか検証する必要がある。さらに、試料に含まれるCaおよびSiの物理量を定量的に測定し、カルシウム溶出現象の定量的な分析手法を提案する予定である。

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)普照遥, 木村定雄, 大嶋俊一: トンネル覆工コンクリートの漏水に伴うカルシウム溶出現象の解明, 地下空間シンポジウム論文・報告集, Vol.25, 2020.1.

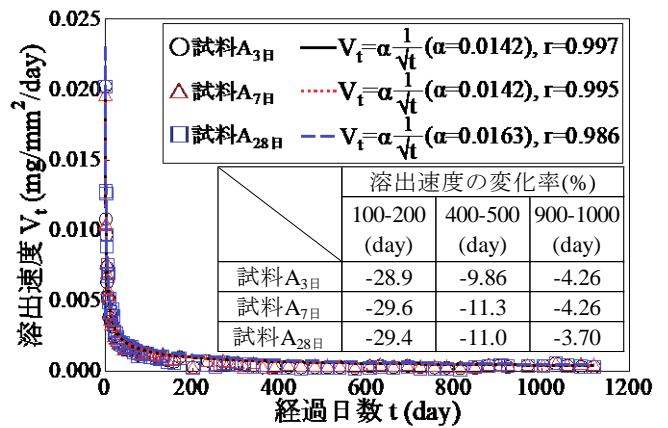


図1 Ca<sup>2+</sup>溶出速度の経時変化 (前置き期間)

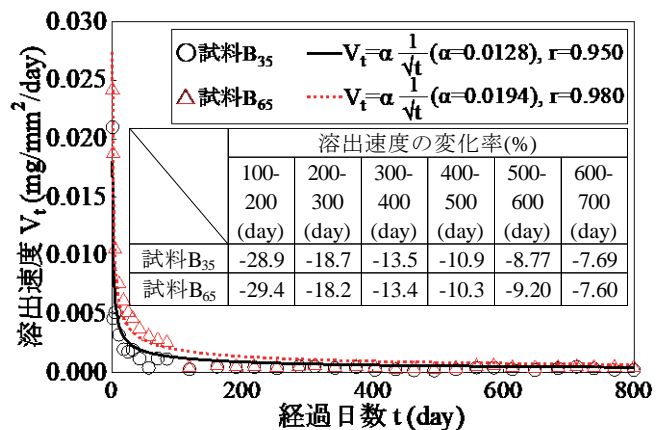


図2 Ca<sup>2+</sup>溶出速度の経時変化 (W/C)

表2 イオン交換水に浸漬した際の溶出量の割合

	実験によるCa <sup>2+</sup> 溶出量 (mg)	Ca量の理論値 (mg)	理論値に対する実験値の割合 (%)
試料A <sub>3日</sub>	2.53×10 <sup>3</sup>	2.83×10 <sup>4</sup>	8.9
試料A <sub>7日</sub>	2.45×10 <sup>3</sup>		8.7
試料A <sub>28日</sub>	2.69×10 <sup>3</sup>		9.5
試料B <sub>35</sub>	9.56×10 <sup>2</sup>	2.00×10 <sup>4</sup>	4.8
試料B <sub>65</sub>	1.19×10 <sup>3</sup>	1.38×10 <sup>4</sup>	8.6

表3 溶出量の予測

	溶出速度 (mg/mm <sup>2</sup> /year)	10年後の溶出量 (mg)	理論値に対する10年後の溶出量の割合 (%)	全量が溶出するまでに要する時間 (year)
試料A <sub>3日</sub>	0.168	6.99×10 <sup>3</sup>	24.7	44
試料A <sub>7日</sub>	0.168	7.13×10 <sup>3</sup>	25.2	42
試料A <sub>28日</sub>	0.193	8.37×10 <sup>3</sup>	29.6	35

3)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.  
 4)社団法人セメント協会: セメントの常識, p.2, 2007.1.