普照 遥¹·木村 定雄²·大嶋 俊一³

¹学生員 金沢工業大学大学院 環境土木工学専攻 (〒924-0838 石川県白山市八束穂 3-1) E-mail: b6901659@planet.kanazawa-it.ac.jp

²正会員 金沢工業大学教授 環境土木工学科 (〒924-0838 石川県白山市八束穂 3-1) E-mail: s.kimura@neptune.kanazawa-it.ac.jp

³正会員 金沢工業大学准教授 応用化学科 (〒924-0838 石川県白山市八束穂3-1) E-mail:s.oshima@neptune.kanazawa-it.ac.jp

山岳トンネルの覆工の目地部においてコンクリートがはく離する変状は、一般に、コンクリート中のひ び割れが進行して生じるものだと考えられている.筆者らは、とくにひび割れとともに発生する地下水の 流れによって、流水面からカルシウムが溶出し、セメント硬化体の Ca/Si モル比が低下することで、強度 低下が生じ、コンクリート中のひび割れ進展が促進されると考え、カルシウム溶出とひび割れ進展の関係 の仮説を立てた.本研究では、水中に溶出するカルシウムの分析手法を提案し、その有効性を検証した. その結果、キレート滴定による手法によって、水中に溶出するカルシウム量を定量的に測定し、コンクリ ート打設後早い段階のカルシウムの溶出速度の変化を確認した.

Key Words: Concrete lining of tunnel, Deterioration over time, Calcium elution, Chelatometric titration, Energy dispersive X-ray spectrometry

1. はじめに

山岳トンネルの施工法には、大別して在来工法(矢板 工法)と標準工法 (NATM) とがある. 1980 年頃までの 鉄道や道路トンネルの建設では、矢板工法が主に採用さ れ、それ以降はNATMが主に採用されている¹⁾. 矢板工 法は、掘削により発生する地山の荷重を支保工と覆工と が一体となって支持するものであり、NATMは吹付けコ ンクリート、ロックボルトおよび鋼製支保工を主な支保 部材として地山の安定を図っている²⁾.ここで、矢板工 法における側壁コンクリートの施工では、逆巻工法を適 用するため、アーチ部と側壁の間に継目が存在し、漏水 や充填剤の浮きやはく離等が生じやすく、維持管理上の 弱点となっている². 一方, NATM では, 1 スパン分の コンクリートを打設するため、アーチ部と側壁部の継目 は存在しない. また, 吹付けコンクリートと覆工の間に は防水シートが設置され、矢板工法と比較して漏水も少 ない²⁾. このような中,近年,矢板工法で施工されたト ンネルは、供用年数が 40 年を超えてきており、 覆工に 生じる変状が顕在化してきている.

他方、山岳トンネルの覆工は、無筋コンクリートで構

築されるのが一般的である.とくに、トンネル覆工の目 地部におけるひび割れは、施工時荷重の影響ならびにコ ンクリート中のジャンカの存在や乾燥収縮作用などによ って生じるものと考えられる.さらに、覆工コンクリー トの経年劣化をみると、コンクリート塊がはく離・はく 落する現象は、漏水を伴うことが多いという特徴がある.

そこで、筆者らはコンクリートのひび割れ部に生じる 漏水によってカルシウムが溶出してセメント硬化体が脆弱化することが、ひび割れの進展を促進させ、コンクリ ートのはく離・はく落現象に強く影響すると考えた.

カルシウムの溶出現象は、1920年代にスウェーデンに おいてダム堤体の劣化現象として報告されている³.例 えば、覆エコンクリートの漏水による白華現象は、未水 和の水酸化カルシウムが溶出して炭酸カルシウムに変化 したものである.カルシウムの溶出現象は、降雨や流水 などによって、コンクリートの流水面からセメント硬化 体中のカルシウム分が溶出してコンクリートが脆弱化す る現象であり、その進行には相当な時間を要するため、 覆エコンクリートの変状要因として報告されることがな かった.そのため、その変状メカニズムや劣化進行速度 は明らかにされていない⁴.構造物に要求される50年程 度の設計供用年数を考慮すると、カルシウム溶出による 劣化は、耐久性照査の対象とはならなかったと考えられ る.

一方,近年の公共施設構造物の長寿命化の考えにたつ と、とくにトンネル構造物は半永久的な供用の可能性も あり、長期的な変状要因となるカルシウム溶出現象につ いても、そのメカニズムを解明し、劣化進展の特性を明 らかにする必要がある.

そこで、筆者らは、既往の研究を整理するとともに、 カルシウム溶出現象の解明を検討してきている⁹.本稿 は、コンクリート中のカルシウムが水中に溶出する量を 定量的に測定する分析手法を検討し提案したうえで、そ の有効性を検証するために、コンクリート打設後の早期 段階におけるカルシウム溶出量を測定し考察したもので ある.

2. カルシウム溶出の概要

(1) 既往の研究

筆者らは、写真1に示すようなひび割れ部からの漏水 によってコンクリートのひび割れ進展が促進すると考え た.すなわち、漏水によって、セメント中の Ca²⁺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 強度が低下すると想定した.図1はカルシウム溶出によ るひび割れ進展の仮説を示したものである⁴.また、40 年を経過したトンネルから漏水を伴うひび割れ部位およ びひび割れ等の変状がない部位からコンクリートコアを 採取し、示差熱熱重量分析(TG-DTA)を用いて、ひび割 れ面(流水面および正常面)に存在する水酸化カルシウ ムと炭酸カルシウムを測定した.

図2および図3はその分析結果である. 図2は漏水を 伴う流水面のTG-DTA分析結果である. 600℃~800℃に おいて吸熱反応と質量減少がみられたことから、炭酸カ ルシウムの存在が認められた. 一方、図3は変状のない 正常面でのTG-DTA分析結果であり、吸熱反応温度が 470℃付近で認められ、水酸化カルシウムの存在が確認 された. このことから、少なくとも、漏水を伴う流水面 では水酸化カルシウムが溶出していることを定性的に確 認した⁵.

しかしながら,これらの分析手法によって,セメント 硬化体中のカルシウムの溶出量を定量的に把握するまで には至らなかった.

そこで、本研究ではトンネルの覆エコンクリートを対象として、漏水に伴うカルシウム溶出現象の進行特性を解明するための定量的分析手法を検討し、その有効性を確認する.









(2) カルシウム溶出を分析する手法の検討

カルシウム溶出による覆工コンクリートのひび割れ進 展を分析する手法として図4に示す手法を考えた.キレ ート滴定による手法は、流水面を介して外部水中に溶出 したカルシウム量を測定して、溶出カルシウム量を把握 するものである.ここで、外部水とは、コンクリート中 に残存する水分ではなく、漏水など外部から侵入する水 のことをいう.蛍光X線分析による手法は、カルシウム が溶出した後のひび割れ面やその下部に存在するカルシ ウム元素の割合を測定して残存カルシウム量を把握す るものである.同じく残存カルシウムを微視的に確認す る手法として SEM-EDX による分析がある.次に、これ ら両者の化学的な分析手法においてカルシウム溶出量の 整合性を確認した後、ひび割れ面の硬度をビッカース硬 さ試験によって測定して力学的な強度低下を測定する.

本研究では図4に示す分析手法のうち、化学的アプロ ーチであるキレート滴定と蛍光X線分析をとり上げ、そ の有効性を検討するものである⁹.

(3) カルシウム溶出のメカニズム

コンクリート中のカルシウム溶出とは、セメント硬化 体が降雨や流水などの外部水に触れたときに、未水和の 水酸化カルシウム(Ca(OH)2)およびカルシウムシリケート 水和物(C-S-H)からCa²⁺が溶出し、セメント硬化体が脆弱 化する現象のことであり、コンクリート中の水和物の溶 脱機構は次のように説明される⁷.

- ① コンクリート中の細孔溶液中には水和物から溶解したCa²⁺とOHが,ある一定の濃度で共存している.
- ② コンクリートの細孔中に外部水が流入すると、主に 濃度勾配を駆動力とした細孔溶液中のCa²⁺と対イオ ンであるOHが、外部水へと移動して流出していく (図5参照).
- ③ セメントペースト中の水和物は、Ca(OH)2とCS-Hが多 くを占める(図6参照).外部水へと移動したCa²⁺とOH の量に見合うだけのCa²⁺とOHが、セメント水和生成 物であるCa(OH)2とC-S-Hの溶解によって細孔溶液中 に供給される.最も溶解しやすいCa(OH)2の溶解がま ず進行し(図7参照)、Ca(OH)2が消失した部分ではC-S-H の溶解も生じてC-S-HのCa/Siモル比が低下していく.
- ④ Ca(OH)2やC-S-Hの溶解に伴って空隙が増加し、C-S-H のCa/Siモル比が低下した部位は脆弱化する.

上記のセメントの水和生成物の溶解現象の繰り返しが 連続的に進行することによって、セメント硬化体が脆弱 化し、強度低下が生じる.





3. カルシウム溶出の分析手法

(1) 供試体および試料の作製

供試体と試料の作製手順を図8に示す.本分析におけ る供試体は、覆エコンクリートをモデル化したものであ る. 基本的なカルシウム溶出量を把握するため、普通ポ ルトランドセメントのペーストを用いてAとBの2種類 の供試体を作製した.表1はそれらの配合を示したもの である. 使用した普通ポルトランドセメントの化学成分 は表2に示したとおりである.ここで、セメント硬化体 の均一性を確保するため、ブリーディングを抑止する目 的で特殊増粘剤(VT),消泡剤(T),流動性調整剤(Ad)を添 加している. なお, VT, T および Ad にはカルシウム成 分は含まれない.供試体 Aの W/C は 50%,供試体 Bの それは 45%, 50%, 55%の 3 種類とした.供試体作製で は、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、管の側断面からセメントペ ーストを流し込んだ.次に、カルシウム量の変化を把握 するための試料を作製した.まず、供試体を切断し、こ れを割裂してできる割裂面を試験面と位置づけ、これを 試料とした. 図9は試料の作製過程と分析に用いる割裂 面(試験面)を示したものであり,試験面以外の面はエ ポキシ樹脂で覆った.ここで、試料Aと試料Bの断面寸 法は異なる. これは、試料Aのキレート滴定による分析 を行い、試験面となる断面寸法が小さくても、定量的な データが得られることを確認したため、次に作製した試 料Bは断面寸法を小さく設定している.ペーストの作製 から外部水(イオン交換水)に浸漬するまでの期間を前 置き期間とした. 試料Aでは3日および7日の2種類, 試料Bでは4日および8日の2種類とした. すなわち, 覆エコンクリートの脱型時期である48hrと早期に発生す るひび割れ時期を考慮して,前置き期間を設定した.

表1 供試体Aおよび供試体Bの配合

W/C (%)		単位量(kg/m ³)					
		W	С	VT	Т	Ad	
А	50	602	1225	6.1	3.1	1.0	
В	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:特殊增粘剂 T:消泡剂 Ad:流動性調整剤

表2 普通セメントの化学成分

化学成分	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
試験成績(%)	2.18	20.21	5.13	2.97	64.87
化学成分	MgO	SO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Cŀ
試験成績(%)	1.19	20.5	0.22	0.41	0.023





ここで,脱型時期(48hr)における水和反応状態は,図10 に示す段階で,継続して水和反応が進行している段階で ある.そこで,この段階を早期段階と呼び,この時点か らのカルシウム溶出量を把握することとした.

(2) キレート滴定による手法

キレート滴定の分析手順を図 11 に示す.キレート滴 定による手法は,滴定液(EDTA 溶液)を滴下することで, 環境水中に溶出するカルシウム量を定量的に測定するも のである.写真2 に示すように,反応前は紫色である溶 液が,反応後は青色の溶液に変化し,その時点で滴下を 終了する.本実験では水温20℃のイオン交換水をCa²⁺の 溶出環境とし,この環境水中に試料を浸漬して試験面か らの漏水現象をモデル化している.すなわち,漏水環境 と試料をイオン交換水中に浸漬することは,化学的に同 じとしている.また,1L(リットル)のイオン交換水 の入った容器に6つの試料を浸漬しており,その試料水 を用いて,測定を行った.なお,キレート滴定の測定後 はイオン交換水を入れ替えて試料を浸漬している.

本稿では、キレート滴定測定の期間は試料Aで浸漬後 57日まで、試料Bで浸漬後123日までとし、キレート滴 定による Ca²⁺量測定の有効性を検証した.

イオン交換水中に溶出する Ca²⁺量は次式により求めた⁹.

$$Ca^{2+} = a \times \frac{1000}{V_{Ca}} \times 0.401 \times f$$

f: 0.01mol/LのEDTA溶液のファクター(f = 1.000) $V_{Ca}: Ca^{2+}$ の滴定に要した試料水量(ml) $a: Ca^{2+}の滴定に要した EDTA 溶液(ml)$

(3) 蛍光X線分析による手法

蛍光 X 線分析による手法は、一次 X 線を試料(試験 面)に照射したときに放出される元素に固有な蛍光X線 を測定して、試験面に存在する構成元素の割合を把握す るものである. 写真3は蛍光X線分析結果の一例を示し たものである. スペクトルの表示から、Ca と Si が主に 検出されていることがわかる. 本実験ではファンダメン タルパラメーター(FP)法を適用した. FP 法は標準物質を 使用せずに未知試料の定量分析を行うことができる. な お、本実験において試料となる試験面は、微視的に平滑 ではなく、その表面積を正確に把握することは難しい. したがって、FP 法による分析は半定量分析としてこれ を取り扱うこととした. また、蛍光X線分析は試料Aの みを用いて行っている.



図11 キレート滴定の分析手順



写真2 キレート滴定の状況



写真3 蛍光X線分析結果の一例



図12 累計 Ca²⁺溶出量の経時変化(試料 A)

4. カルシウム溶出の測定結果およびその考察

(1) キレート滴定による手法

キレート滴定によって測定した試料Aの累計Ca²⁺溶出 量を図12に、試料Bの累計Ca²⁺溶出量を図13に示す. キレート滴定は1測定あたり3回ずつ行った.図中には それらの変動状況(最大と最小)もあわせて示している.

図12および図13から、前置き期間の違いやW/Cの違いにかかわらず、浸漬開始後の累計 Ca²⁺溶出量の経時変化はほぼ同じである.浸漬の初期では試験面に Ca(OH)²が存在するため、Ca²⁺の溶出が多いと考えられる.また、時間の経過とともに、試験面の下(深さ方向)にあるCa(OH)²から、Ca²⁺が徐々に溶出する.

図 14 にすべての試料の測定値の変動率を示す. ここで、変動率とは、3 回の測定値の最大と最小の差と、平均値との差を表わすものである. W/C=0.55、前置き8日の変動率のみが最大0.35と大きな値を示しているものの、他のすべてのケースの測定初期の変動率は、0.20~0.01であり、浸漬28日を経過すると、その値は、0.05以下となり安定している. このことより、長期的な変動率は小さいと判断でき、キレート滴定による Ca²⁺溶出量の測定の精度は5%以下に抑えることができる.

次に, Ca²⁺溶出量から Ca²⁺溶出速度を算出し, Ca²⁺溶 出速度の経時変化を考察する. 次式は Ca²⁺の溶出速度の 算定式である.

 $\Delta V_t = \frac{\Delta Ca^{2+}}{\Delta t}$ $\Delta Ca^{2+}: Ca^{2+}$ の微小溶出量(mg/mm²) $\Delta t : 微小時間(1day)$ $\Delta V_t : 溶出速度(\frac{mg/mm^2}{day})$

図15は試料AにおいてCa²⁺溶出速度の経時変化の一例(W/C=0.45,前置き4日)を示したものである.図







図14 Ca²⁺溶出量の変動率











図17 Ca²⁺溶出速度の近似式中の定数α(試料B)

中の実線および破線は関数 $1/\sqrt{t}$ に近似したものである. 図 16 は同様に試料 B の 6 つのケースを近似したもので ある. すべての近似における相関係数は 0.993 以上であ った.

また、図 16 中には、セメントペーストの一般的な強 度発現 ¹⁰もあわせて示している. 圧縮強度が発現する 0 ~28 日間に Ca²⁺の溶出速度が大きい. セメント中の強 度 発 現 に か か わ る ク リ ン カ ー 主 要 化 合 物 は , C₃A(3CaO · Al₂O₃), C₃S(3CaO · SiO₂), C₂S(2CaO · SiO₂), C₄AF(4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃)の4種類である. その中でも , 練混ぜ後, C₃A は 1 日以内, C₃S は 28 日以内, C₂S は 28 日以後に主に水和反応が進行し, C-S-H の生成とともに Ca(OH)₂をも生成する ¹¹⁾. その段階で, Ca(OH)₂が溶解し て Ca²⁺が溶出する. これらを勘案すると ,測定された Ca²⁺は Ca(OH)₂の溶解が主体をなすものと考えられる.

図 17 は、Ca²⁺溶出速度の近似式中の定数 α を示したものである. 定数 α は溶出速度の大きさを示すものである. 図 17 より、W/C が大きいほど、また、前置き期間が短いほど α が大きくなる. これより、W/C が大きいほど内部水が多く、Ca²⁺の溶出が促進され、溶出速度も大きくなると考えられる.また、C-S-H 生成過程におけるCa(OH)2生成の影響は小さいものと考えられる.

(2) 蛍光 X線分析による手法の結果および考察

一般に、Ca/Si はセメント硬化体の強度発現と強く関係し、Ca/Si が大きいと強度が大きく、また Ca/Si が小さいと強度が小さくなる。蛍光X線分析によって、前置き期間ごとの試験面に存在する Ca と Si のモル比を表3に示す. 試験面に存在する Ca および Si のモル比はそれぞれ 69~74%および14~17%であり、構成元素の多くを占めることがわかる。図18 および図19は Ca と Si のモル比の経時変化を図示したものである。これらをみると、前置き期間の差異によらず、早期段階から Ca と Si のモル比が変化する. すなわち、Ca は浸漬から早い段階で減少し、その後微小に減少する.一方、Ca と比べると、Si の溶出する傾向は緩やかである.

表3 試験面に存在する元素の モル比の経時変化(試料A)

	モル比 (%)	0 day	1 day	3 day	7 day
	Ca	74.17	73.04	71.37	70.82
前置き 3日	Si	14.54	15.58	17.31	17.43
JH	その他	8.03	8.11	8.23	9.12
	Ca	74.05	71.30	70.04	69.81
前置き 7日	Si	14.66	17.75	17.87	17.75
,	その他	7.94	8.59	9.07	9.43
	モル比 (%)	10 day	14 day	28 day	41day
	モル比 (%) Ca	10 day 70.24	14 day 69.85	28 day 69.66	41day 69.56
前置き 3 日	モル比 (%) Ca Si	10 day 70.24 17.60	14 day 69.85 17.15	28 day 69.66 16.69	41day 69.56 16.57
前置き 3日	モル比 (%) Ca Si その他	10 day 70.24 17.60 9.40	14 day 69.85 17.15 9.87	28 day 69.66 16.69 10.88	41day 69.56 16.57 11.36
前置き 3日	モル比 (%) Ca Si その他 Ca	10 day 70.24 17.60 9.40 69.70	14 day 69.85 17.15 9.87 69.71	28 day 69.66 16.69 10.88 69.50	41day 69.56 16.57 11.36 69.52
前置き 3日 前置き 7日	モル比 (%) Ca Si その他 Ca Si	10 day 70.24 17.60 9.40 69.70 17.56	14 day 69.85 17.15 9.87 69.71 17.40	28 day 69.66 16.69 10.88 69.50 16.59	41day 69.56 16.57 11.36 69.52 15.91



図18 試験面のCaとSiのモル比の経時変化 (試料A,前置き3日)



(試料A, 前置き7日)

図20は、セメント硬化体の脆弱性の指標となる Ca/Si の経時変化を示したものである.浸漬 14 日以前に、 Ca/Si モル比が大きく減少していることが確認でき、そ の後、Ca/Si モル比はほぼ安定している.これは、浸漬 直後は Ca(OH)2の水中への溶出が顕著であるが、その後 Ca の減少が鈍化するためと考えられる.このことは、 図21 に示すように、Ca/Si モル比が横ばいとなる期間に、 キレート滴定による Ca²⁺溶出量が減少傾向にあることか らもわかる.したがって、浸漬14日までのCa²⁺の溶出は 主に、Ca(OH)2が溶出したものであり、C-S-Hの溶解は進 んでいないものと考えられる.さらに、試験面付近の Ca(OH)2の溶出は14日までにほぼ完了するといえる.

5. まとめ

本研究は、コンクリート打設後の早期段階におけるカ ルシウム溶出現象を定量的に把握する手法として2つの 手法をとり挙げ、それらの有効性を確認した.得られた 知見をまとめると以下のとおりである.

- キレート滴定による手法は、試験面から溶出する カルシウム量を定量的に把握する手法として有効 である。
- ② 早期段階における外部水に溶出するカルシウムは、 試験面に存在する Ca(OH)2が主体をなし、W/Cが大 きいほどその溶出速度は大きくなる.また、早期 段階となる前置き期間の影響は小さい.
- ③ 蛍光 X 線分析による手法は、試験面に残存する Ca および Si のモル比を測定でき、キレート滴定によ る手法とあわせてカルシウム溶出を把握する手法 として有効である.
- ④ 早期段階の Ca/Si は、急減するが、Ca²⁺の溶出速度 が安定すると同じく安定する傾向を示す。

本稿はコンクリート打設後早期段階に着目して,カル シウム溶出現象の化学的な定量化手法を検討した結果に ついて述べている.今後は,より長期的な継続実験およ び力学的な実験を行い,カルシウム溶出によるセメント 硬化体の脆弱化特性を明らかにする予定である.

参考文献

- 1) 土木学会:トンネル・ライブラリー第 13 号,都市 NATM とシールド工法との境界領域—荷重評価の現 状と課題—, pp9-15, 2003.10.
- 2) 土木学会:トンネルの変状メカニズム, pp.16-18, 2004.3.
- 3) 土木学会:土木学会コンクリート技術シリーズ,コンクリートの化学的浸食・溶脱に関する研究の現状,pl,2008



図20 試料A(W/C=0.50)におけるCa/Siモル比の経時変化



累計 Ca²⁺溶出量と Ca/Si モル比

- 4) 辻本剛士,木村定雄:トンネル覆エコンクリート中の 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.
- 5) 辻本剛士,木村定雄:覆工コンクリート中の水酸化カ ルシウムの溶脱とひび割れの進展メカニズムの考察, 土木学会第 65 回年次学術講演会概要集, V-214, 2010.9.
- 6) 普照遥,木村定雄,大嶋俊一:漏水に伴うコンクリート中のカルシウム溶出の分析,第74回年次学術講演会,投稿中,2019.9.
- 7) 土木学会:土木学会コンクリート技術シリーズ、コン クリートの化学的浸食・溶脱に関する研究の現状、 pp73-74, 2008.
- 8) 日本コンクリート工学協会:コンクリート技術の要点 '02, p.8, 2002.
- 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
- 10)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, p555-557, 2008.
- 11) 日本コンクリート工学会:コンクリート技術の要点 '18, p.8, 2018.9.1

ANALYSIS OF PHENOMENON ON CALCIUM LEACHING OUT OF TUNNEL LINING CONCRETE DUE TO WATER LEAKAGE

Haruka FUSHO, Sadao KIMURA and Shunichi OSHIMA

It is generally considered that the deformation of concrete peeling at the joint portion of a tunnel lining concrete is caused by the progress of cracks. Calcium leaching occurs when there is a flow of groundwater caused by cracks in concrete. This calcium leaching decreases the Ca/Si molar ratio in the cement hardened body. We hypothesized that the development of cracks are caused by calcium leaching. In this paper, we proposed a method of analysing calcium eluted in water and verified its effectiveness. As a result, it is confirmed that chelate titration quantitatively measured the amount of calcium eluted. In addition, the speed of calcium leaching was confirmed in the early stage after placing concrete.