

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420441

研究課題名(和文)カルシウムの溶脱による無筋コンクリート中の多孔化・ひび割れ進展速度の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the rate of porosity and crack growth in concrete by leaching of calcium

研究代表者

木村 定雄(KIMURA, SADA0)

金沢工業大学・環境・建築学部・教授

研究者番号：90339987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はコンクリート中から漏水によって早期に溶出するカルシウム量を定量的に把握する手法としてキレート滴定を、漏水を伴うひび割れ面に存在するカルシウム量の変化を把握する手法として蛍光X線分析をとりあげその有効性を検討した。その結果、キレート滴定による手法で溶出するカルシウム量を定量的に測定することができることを確認した。また、蛍光X線分析による手法でひび割れ表面に残存するカルシウム量をある程度分析できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：In this study, chelate titration was taken as a method for quantitatively grasping the amount of calcium eluted early by leakage. Fluorescent X-ray analysis was taken up as a method to ascertain the change in the amount of calcium present on the cracked surface accompanied by leakage. And we examined the effectiveness of the two. As a result, chelate titration quantitatively measured the amount of calcium eluted. In addition, fluorescent X-ray analysis confirmed that the amount of calcium remaining on the cracked surface can be analyzed to some extent.

研究分野：トンネル工学，建設マネジメント

キーワード：キレート滴定法 蛍光X線分析 カルシウム溶脱 覆工コンクリート 材料劣化 トンネル

### 1. 研究開始当初の背景

山岳トンネルの施工法は、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、在来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。トンネルの施工法が異なると、経験的に変状が生じやすい覆工コンクリートの打継目(目地)の位置や方向、導水・排水方法、さらには内装板の施工等が異なる。したがって、山岳トンネルの維持管理では、トンネルの施工法の特徴を十分考慮した点検や健全性評価が重要となる。

トンネル覆工に生じるコンクリートのはく離やはく落現象をみると、両工法ともに目地部付近に多く、また漏水を伴う場合が多いという特徴がある。一般に、トンネル覆工の目地部においてコンクリートのはく離する変状は、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ひび割れが進行して生じるものと考えられる。ここで、筆者らは50年を経過した覆工コンクリートの分析から、ひび割れ部の漏水によってカルシウムが溶脱してセメント硬化体が脆弱化することがコンクリートのはく離現象に強く影響すると考え、図1に示すようなカルシウム溶脱によるひび割れ進展の仮説を立てた。

カルシウムの溶脱現象は、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。例えば、覆工コンクリートの漏水による白華現象は、未水和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。一般に、カルシウムの溶脱現象は、降雨や流水などによってコンクリート表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るが、その進行に相当な時間を要するため、変状要因として報告されることが少なく、メカニズムと進行速度は明らかになっていない。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、カルシウム溶脱に

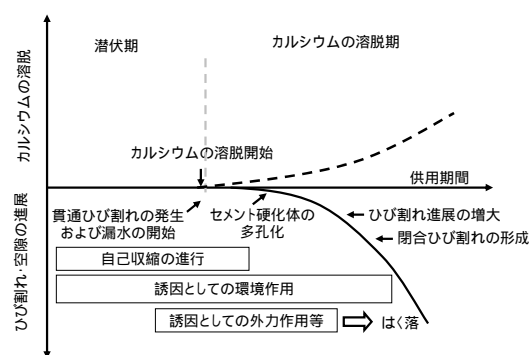


図1 ひび割れ進展のメカニズムの仮説

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。他方、近年の公共施設構造物の長寿命化の理念にたつと、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脱現象についても、そのメカニズムの解明や進行性を確立する必要がある。しかしながら、それを把握するための手法も確立されていない実情にある。

### 2. 研究の目的

筆者らは50年を経過したトンネルに存在した貫通ひび割れで漏水を伴う覆工コンクリート部からコアを採取し、示差熱重量分析(TG-DTA)やエネルギー分散型X線分析装置(EDX)によって、ひび割れ表面に存在する水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量を分析する手法を検討した。その結果、漏水を伴うひび割れ表面では水酸化カルシウム量が減少していることを定性的に確認した。しかしながら、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工コンクリートを対象として、漏水に伴うカルシウム溶脱現象のメカニズムとその進行特性を解明するための分析手法を提案し、その有効性について検討する。

### 3. 研究の方法

本実験ではカルシウム溶脱現象を定量的に把握するための分析手法について考える。覆工コンクリートからのカルシウム溶出量を

定量的に把握する手法は大別して2つあると考えた。すなわち、第一にコンクリート内部に残存するカルシウム量を把握する手法である。第二はコンクリートのひび割れ面を介して漏水によって溶出したカルシウム量を把握する手法である。従来の研究で用いたTG-DTAやEDXによる手法は、前者によるものの一手法である。ひび割れ面に残存する水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量を定性的に把握し、漏水によって水酸化カルシウム量が減少することを確認したものであるが、定量的にカルシウム溶出量を把握するまでには至っていない。

そこで、本研究では次に示す2つの分析手法をとり挙げ、それらの有効性を検討する。第一はキレート滴定による手法であり、ひび割れ面を介して流水により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。第二は、蛍光X線分析による手法であり、流水を受けるひび割れ表面に存在する元素のカルシウム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。

#### 4. 研究成果

##### (1) キレート滴定による手法

1試料あたりのひび割れ面からの単位表面積当たりの累積溶出カルシウムを図2に示す。ここで、単位表面積はひび割れ面を平面と仮定し、その表面積を見かけの表面積として求めた。同一条件の2つの環境水の累積溶出カルシウム量を比較すると、その溶出傾向はほぼ同じであり、経過時間に対して安定してカルシウムが溶出していることがわかる。また、経過時間が30日後の累積溶出カルシウム量は69.25mgおよび0.12 mg/mm<sup>2</sup>であり、キレート滴定によって、環境水中に溶出するカルシウム量を定量的に測定できることがわかった。なお、キレート滴定によるカルシウム量の測定精度は0.001(mg/L)である。

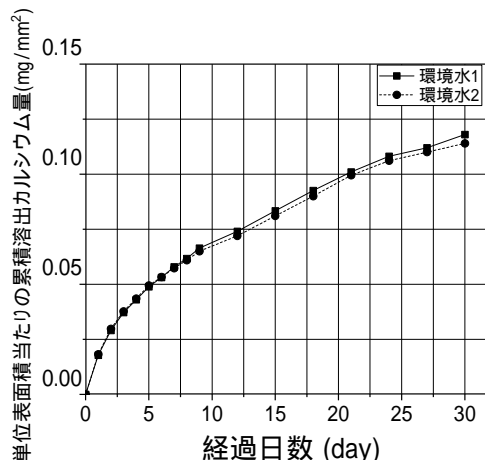


図2 単位表面積当たりの累積カルシウム量の経時変化

##### (2) 蛍光X線分析による手法

蛍光X線分析によって、ひび割れ表面に存在する元素のモル比率の経時変化を把握した。図3はセメント硬化体の脆弱性の指標となるCa/Siのモル比の経時変化を示したものである。Ca/Siのモル比の変化率は14日時点以降減少し、Ca/Siのモル比が一定となっている。この段階の溶出現象は、主に、Ca(OH)<sub>2</sub>が溶出したものであり、Ca<sup>2+</sup>の濃度勾配によるC-S-Hの溶解は進んでいないものと考えられる。したがって、早期段階において、ひび割れ表面付近のCa(OH)<sub>2</sub>の溶出は14日までにほぼ完了すると言え、0~14日の期間をCa(OH)<sub>2</sub>の溶出期と呼ぶこととする。また、それ以降をC-S-Hの溶出期とすることができる。

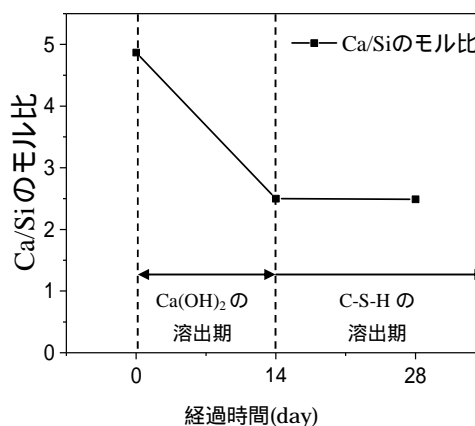


図3 Ca/Siモル比の経時変化

##### (3) まとめ

本研究では、水和反応が進行中のセメント

硬化体中のカルシウム溶脱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、それらの有効性を把握した。得られた知見をまとめると次のとおりである。

キレート滴定による手法は、ひび割れ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。

蛍光X線分析による手法は、ひび割れ面に残存するカルシウムおよびケイ素の、モル比および重量比を測定でき、キレート滴定による手法とあわせてカルシウム溶出量を把握する手法として有効である。

早期段階のカルシウム溶出量は継続的に進行しているが、Ca/Si比は約14日で安定する。これは主に、Ca(OH)<sub>2</sub>の溶出期とC-S-Hの溶出期を分けられることを意味する。

早期段階におけるカルシウム溶脱は、ひび割れ面付近に存在するCa(OH)<sub>2</sub>が主体をなし、約14日間でひび割れ深さが約0.5mmまでCa(OH)<sub>2</sub>が溶出する。

本研究は早期段階を主として、カルシウム溶脱現象の定量化手法を検討した。今後は、より長期的な実験検討を実施する予定である。

#### <引用文献>

- 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：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.
- 3) 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 ， -165 ， 2011.9.
- 4) 土橋朋生，木村定雄：早期に水酸化カルシウムが溶脱するセメントペーストの微細構造，土木学会第67回年次学術講演会概要集 ， -167 ， 2012.9.
- 5) 日本分析化学会北海道支部：水の分析 第5編，化学同人， pp.211-216 ， 2005.6.

5．主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)  
〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 1件)  
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，土木学会第72回年次学術講演会，V-240，2017.9.  
〔図書〕(計 0件)  
〔産業財産権〕  
〔その他〕なし

#### 6．研究組織

##### (1)研究代表者

木村 定雄 (KIMURA, Sadao)  
金沢工業大学・環境・建築学部・教授  
研究者番号：90339987

##### (2)研究分担者

太嶋 俊一 (OOSHIMA Shyunichi)  
金沢工業大学・バイオ・化学部・准教授  
研究者番号：30367453