

炭酸水素イオンがセメント系材料の物性に与える影響

維持管理工学研究室 北川凌羽

1. 研究背景と目的

ダム基礎地盤は遮水性の向上のためセメント系材料でグラウチングが実施されている。そして長期間地下水に曝されるとセメント系材料の水和物から Ca が溶脱し、組織が疎になることが知られているが、その影響の評価や予測については未解明な部分が多い。そこで本研究では、地下水中に HCO_3^- が溶存する場合に着目し、Ca 溶脱の促進方法として通水試験を採用して Ca 溶脱の再現を試み、Ca の溶脱範囲および水密性の評価を目的に各種試験を実施した。

2. 実験概要

2.1 通水試験方法

通水試験概要を図 1 に示す。通水試験装置は 20°C の恒温室内に設置し、 HCO_3^- の有無による Ca の溶脱状況の違いを確認するため、通水に使用する水は純水および HCO_3^- を含む重曹水とした。重曹水における HCO_3^- の濃度は 50mg/L とした。水槽から通水して供試体表面を通水させた後の流出水を採取して pH と Ca^{2+} 濃度を測定した。通水期間は約 16 週とした。通水量は通水後の水をポリタンクで貯水し、重量を測定して管理した。また、通水の有無の影響を比較するために、同じ使用材料の供試体で、20°C の恒温室内で気中養生と水中養生も実施した。養生期間は通水試験と同様に約 16 週とした。

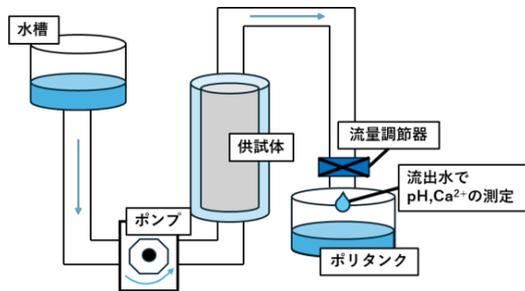


図 1 通水試験概要

2.2 供試体概要

供試体はセメントペースト(W/C=0.6)とし、 ϕ 100mm \times 200mm の円柱供試体と ϕ 100mm \times

10mm の円盤供試体を溶脱環境毎に各 3 体作製した。溶脱環境は、純水と重曹水による通水、気中養生および水中養生の 4 種類とした。円柱供試体は、通水試験後に中性化深さの測定、蛍光 X 線分析、粉末 X 線回折および細孔径分布の測定で使用した。円盤供試体は、通水試験後に中性化深さの測定および透水試験で使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 試験溶液の物性

供試体通水後の流出水の pH の経時変化を図 2 に、 Ca^{2+} 濃度の経時変化を図 3 に示す。純水と重曹水のどちらも通水試験開始後すぐに pH が 12.5 まで値が上昇した。その後純水は緩やかに低下し、重曹水は pH が 12.5 から純水よりも早く 11~10 の値まで減少した。一方、純水の Ca^{2+} 濃度の最大値は約 900mg/L であったのに対し、重曹水の Ca^{2+} 濃度の最大値は 400~500mg/L であった。通水量が 80000g の時点で、純水の Ca^{2+} 濃度は約 140mg/L まで低下したが、重曹水は通水量約 10000g のところで 1mg/L を下回り、その後は約 0mg/L の値に収束した。

重曹水の pH と Ca^{2+} 濃度のグラフを比較すると、通水量が 10000g のタイミングで pH はばらつき始め、 Ca^{2+} 濃度は約 0mg/L に収束した。これは、 NaHCO_3 の供給過多の状態への遷移状態にあることで pH が安定しなかった可能性が考えられ、 NaHCO_3 により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から溶脱した Ca は全て CaCO_3 として析出するため、流出水から Ca^{2+} は検出されなかったと想定される。

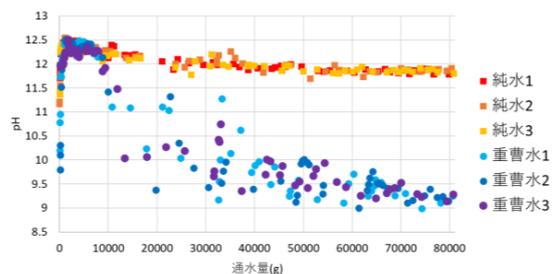


図 2 通水試験による pH の経時変化

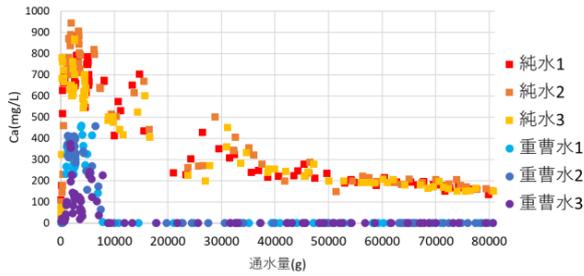


図3 通水試験による Ca^{2+} 濃度の経時変化

3.2 溶脱の程度と水密性の評価

供試体を割裂し、フェノールフタレイン溶液を噴霧して中性化深さを測定した結果、気中養生以外の供試体は中性化が確認できず、気中養生した供試体のみで1~3mmの中性化が確認された。16週の通水試験では、フェノールフタレイン溶液による中性化深さの確認はできないほど、Ca溶脱が微小だったと考えられる。

蛍光X線分析により、供試体の表層部分と深層部分のCa量を測定した結果、どの試験方法でも深層の方が値が大きい結果となり、気中養生と重曹水通水の供試体は表層と深層で比較差が小さかった。これは、それぞれ CO_2 と NaHCO_3 と反応することで生成された CaCO_3 が表層に留まっていたことから、Ca量が表層と深層で同等の値を示したと考えられる。

粉末X線回折の回折線の結果の一部を図4に示す。Calcite (CaCO_3)、Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)の鉱物について分析を行った。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はどの試験方法でも表層より深層の値の方が多い結果となった。2種類の通水試験を実施した供試体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の検出量はほぼ同じで、Ca溶脱がさらに進むとどれだけの検出量の差が生じるか確認するためには、より長い期間の通水試験を実施する必要がある。一方、 CaCO_3 はどの試験方法でも深層より表層の方が多く検出される結果となり、水中養生と純水通水の供試体は比較差が小さかった。これは、純水との反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から Ca^{2+} が生成され、供試体から Ca^{2+} が流出することでCa量が減少するため CaCO_3 の検出量が比較的低くなったと考えられる。

透水試験による透水量の測定結果に基づいた、気中養生との透水比を図5に示す。純水通水の供試体は透水量が比較的多い結果となり、気中養生、水中養生および重曹水通水の供試体は透水量がほぼ同じとなった。気中養生と重曹水通水の供試体は、空隙内を満たすように細かい粒子の CaCO_3 が析出し、遮水性が維持されたと考えられる。また、水中養生の供試体は、セ

メントと水で水和反応が進んだことで水密性が確保され、遮水性が維持されたと考えられる。

各供試体の表層と深層における細孔径分布を測定した結果、気中養生以外の供試体は同じような分布図となり、空隙量も同等の値を示した。細孔径の粗大化は透水量の増加に直結すると考えられるため、純水通水の供試体の細孔径が粗大化しなかった理由として、透水試験と細孔径分布の測定はそれぞれ円盤供試体と円柱供試体で実施しており、異なる供試体を用いたため相関が見出せなかった可能性が考えられる。

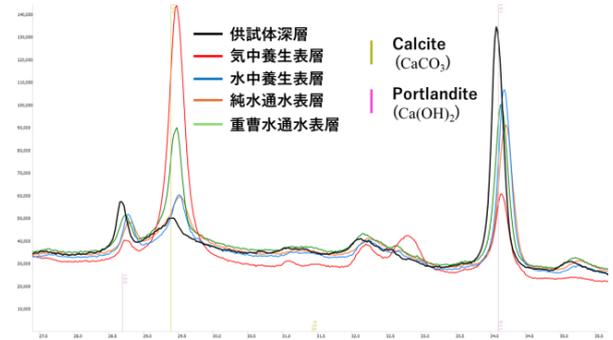


図4 粉末X線回折の回折線

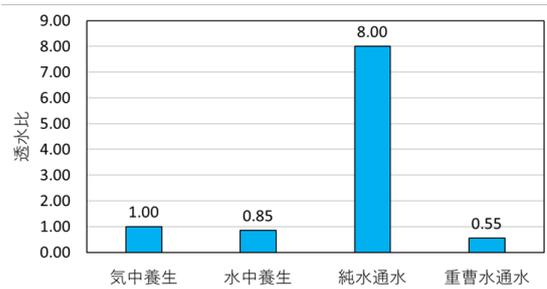


図5 気中養生と比較した各供試体の透水比

4. 結論

- ① 試験溶液の物性からCa溶脱は確認されたが、気中養生しか中性化が確認されず、Ca溶脱は微小なものだった。
- ② 試験後の供試体のCaの量を測定すると、気中養生と重曹水通水の供試体で比較的多くの CaCO_3 が検出された。
- ③ 透水試験の結果、重曹水通水の供試体はCa溶脱が生じたにもかかわらず、遮水性が維持された。

HCO_3^- によるCa溶脱は、析出する CaCO_3 が供試体中の空隙を充填することで遮水性が維持される可能性が示唆されたが、Ca溶脱が微小だったため、今後はより長い期間の通水試験を実施し、再度 HCO_3^- によるCa溶脱の影響を確認する必要がある。