

エーライト硬化体からの Caの溶脱現象に関する研究

芳賀和子¹・須藤俊吉¹・広永道彦²・田中知³・長崎晋也⁴

¹正会員 株式会社太平洋コンサルタント 環境事業部 (〒285-8655 千葉県佐倉市大作2-4-2)

E-mail:Kazuko_Haga@grp.taiheiyo-cement.co.jp

²正会員 財団法人電力中央研究所 (〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子1646)

³工博 東京大学大学院教授 工学系研究科 システム量子工学専攻(〒113-0032 東京都文京区本郷7-3-1)

⁴工博 東京大学大学院助教授 新領域創成科学研究科 環境学専攻(〒113-0032 東京都文京区本郷7-3-1)

放射性廃棄物処分施設の長期的な性能の変化を評価するためにセメント水和物の溶脱現象を明確にすることが重要である。本研究では溶脱に及ぼす空隙量の影響を評価するために、空隙量を変化させたエーライト硬化体平板をイオン交換水に浸漬した。空隙量が多い試料ほど溶脱の進行が早く、空隙の増加量とCa(OH)₂の減少量には良い相関があることがわかった。浸漬後の試料断面のEPMA測定の結果、変質部と健全部に明確に区別することができ、その境界はCa(OH)₂溶解フロント(以下、CH溶解フロント)であると判断した。CH溶解フロントは時間とともに内部に移動し、CH溶解フロント深さと時間の平方根は直線関係となった。Caイオンの移動は拡散によるものであり、その速度は空隙率に依存することがわかった。

Key Words : leaching, dissolution, cement hydrate, alteration, pore size distribution

1. まえがき

一般的なセメント構造物において、溶脱に伴う変質現象が大きく問題にされる例は非常に少ないと予測されるが、長期間の性能予測を必要とする放射性廃棄物処分施設では、セメント構造物の溶脱変質現象の解明は重要な技術的課題であると考えられている¹⁾。放射性廃棄物処分施設においてセメント系材料は施設構造物や充填材等として使用されており、今後実施される処分においても使用が検討されている材料である。しかし、セメント構造物の長期間にわたる力学的強度や化学的特性の変化は解明されているとは言い難く、処分施設の長期的な安全性性能予測を不確実なものとしている。処分施設は地下に設置されることが検討されており、この際にセメント構造物は地下水に接触することによってセメント成分が溶脱し、変質すると予測される。この溶脱による変質がセメント構造物の各種物性を変化させる重要な要因の一つであると考えられている。

セメント構造物の溶脱に伴う変質は、間隙水へのセメント成分の溶脱現象と溶脱した成分の移動現象によると考えられる。セメントの溶脱現象に関する研究は数多く実施されている。セメント成分の溶脱によって変化する間隙水の化学的特性(pH, Eh, 元素濃度等)は放射性

核種の移行や周辺環境に影響を与えると予想されるため、液相組成の変化を中心に評価されてきた。Atkinson²⁾やBemer³⁾はセメントの溶脱現象をモデル化し、長期的な液相組成の変化を予測している。Fauconら⁴⁾は溶脱によるセメント水和物の変質を研究しており、溶脱の進行によって水和物相や水和物の構造が変化することを指摘している。

一方、溶脱成分の移動に関してはBuilら⁵⁾や横関ら⁶⁾の変質モデルにおいて拡散現象として取り扱われている。Builらはセメント硬化体からのCaの溶脱と拡散に伴う変質をモデル化し、時間経過に伴う硬化体のCa濃度分布を解析した。また、横関らも同様のモデルを開発し、長期間水に接触したコンクリート構造物からの溶脱現象を評価している。また、豊原ら¹⁰⁾は溶脱現象と水流(移流)による溶脱成分の移動現象をモデル化し、計算結果を実験結果と比較している。

しかし、溶脱に伴うセメント硬化体の構造変化に着目した研究は非常に少ない。筆者らは物理的および化学的耐久性評価やセメント構造物の変質のモデル化研究において、溶脱の進行に伴うセメント硬化体の変化を明確にすることは重要であると考え、セメント水和物の溶脱試験を実施し、水和物構造の変化や空隙構造の変化を評価してきた¹¹⁾¹²⁾。溶脱試験後試料ではC-S-Hゲルのシリケ

ートアニオン鎖は長くなり、溶脱に伴い水和物自体の構造が変化することを報告した^{13,14)}。また、硬化体の空隙構造の変化は溶解する水和物と関連があり、主要水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解により $1\mu\text{m}$ 前後の空隙が増加し、溶脱と同時に C-S-H ゲルやエトリンガイトが析出していることを明らかとした^{13,14)}。このような溶脱現象はセメント成分の硬化体間隙水中への溶脱と溶脱した成分の移動によって進行することから、硬化体の空隙量は溶脱現象に影響を及ぼすと考えられた。

したがって、本研究では硬化体の空隙量が溶脱現象に及ぼす影響を評価することを目的に、配合を変化させることにより空隙量を変化させた硬化体を作成し、イオン交換水に一定時間浸漬したのち、硬化体の変化を詳細に分析した。本研究ではセメント水和物の溶脱による変化を Ca の溶脱に着目して評価しようと考え、他元素の影響を排除するため、試料にセメントクリンカーの主要鉱物であるエーライト ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2:\text{C}_3\text{S}$) の硬化体を用いることとした。

2. 実験

(1) 試験試料

エーライトは所定割合の炭酸カルシウム (試薬特級) と二酸化けい素 (試薬特級) および少量の酸化アルミニウム、炭酸水酸化マグネシウムとともに混合し、 800°C で仮焼後、 1500°C で数度焼成することによって合成した。セメントクリンカー中のエーライトは少量の他元素が固溶した形で存在する。合成する場合にはこれらの元素の存在により比較的容易にエーライト鉱物が得られることから、酸化アルミニウムと炭酸水酸化マグネシウムを少量添加した。合成したエーライトを普通ポルトランドセメントと同程度の粒度となるように粉砕した。本研究で用いたエーライトのブレン比表面積は $3400\text{cm}^2/\text{g}$ であった。合成したエーライトの化学組成を表-1に示す。

イオン交換水/エーライト粉体比 (以下、W/P) が 40, 60, 80, 100% となるようにエーライト粉末と水を練り混ぜた。通常、ペースト試料の場合、W/P が大きくなるとブリーディング水としてペースト上部に練混ぜ水が分離し、硬化体部分の W/P は小さくなり、空隙率が小さくなる。したがって、W/P 60, 80, 100% の試料はブリーディング水が生じないよう凝結時間前に定期的に練混ぜを繰り返した。凝結前のゆっくりとした水和反応を利用し二次凝集組織を発達させることにより比較的空隙の多い水和組織を形成させた。養生は 50°C で 56 日間、水中で行った。試験試料は溶脱現象を評価するための浸漬試験に供するため、養生期間中、養生水にセメント成分の溶脱

が極力生じないような条件 (液固比 2 以下程度の水中) で養生した。作製したエーライト硬化体の試料特性を表-2に示す。W/P を変えることによって硬化体の空隙率は 21~54% (水銀圧入法による) に変化させることができた。得られた試料の X 線回折試験結果から未水和鉱物がわずかに認められた。養生後の硬化体をダイヤモンドカッターを用いて $10\times 10\times 2.5\text{mm}$ の平板状に切断して試験試料とした。

(2) 浸漬試験

浸漬条件を表-3に示す。エーライト硬化体の酸化物質量 (1000°C 加熱後の質量) に対するイオン交換水の質量比で 1000 (wt/wt) となるようにポリエチレン製容器に入れて密封し、所定期間 20°C の恒温室中に静置した。質量比で多量の水に浸漬することにより、エーライト硬化体の成分を溶脱させる条件とした。本試験では浸漬水の交換は行わなかった。かさ密度と強熱減量割合から計算した W/P 40, 60, 80, 100% のエーライト硬化体平板の酸化物質量はそれぞれ 0.348, 0.283, 0.228, 0.198g であり、Ca 量はそれぞれ 4.37, 3.55, 2.86, 2.49mmol であった。また、平板試料 1 個当たりの浸漬水量はそれぞれ 348, 283, 228, 198ml とした。

浸漬時間は 1, 3, 5, 7, 28, 56, 91 日間とした。所定期間経過後、固液分離を行い、固相試料は脱水するためにアセトンに 1 時間浸漬した後、真空乾燥器で乾燥させた。浸漬から乾燥までの操作は全て Ar ガス置換したグローブボックス中で実施した。

表-1 合成エーライトの化学組成

化学成分	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
組成 (wt%)	70.28	27.08	1.29	0.4

表-2 試料作成条件および試料特性

試料作成条件	硬化体	エーライトペースト硬化体	
	水/粉体比 (W/P, %)	40, 60, 80, 100	
	養生条件	水中、 50°C 、56日間	
	形状	平板状 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2.5\text{mm}$	
試料特性	空隙率	W/P (%) 空隙率 (%)	
		40	21.6
		60	35.7
		80	46.7
	100	54.3	
水和物相	Ca(OH) ₂ 、C-S-Hゲル、CaCO ₃ 、エーライト		

表 - 3 浸漬試験条件

浸漬水	Arガスパーズイオン交換水
液固比	1000
浸漬期間	1, 3, 5, 7, 28, 56, 91日

(3) 分析方法

固液分離後、浸漬液試料はグローブボックス内でpHメーター（ホリバ社製、B-211）を用いてpHを測定した。pH測定後、グローブボックスから出し、すぐに酸性溶液に調整し、誘導結合プラズマ発光分光光度計（以下ICP：Varian製、VISTA-AX）を用いてCa、Si濃度を測定した。

固相試料は真空乾燥後、水銀圧入式ポロシメーター（Micrometrics社製、Auto pore II 9220）を用いて、空隙径分布、かさ密度を測定した。試料を樹脂に包埋し、中心部分で切断後、研磨したものを電子線マイクロアナリシス（以下、EPMA：日本電子社製、JXA-8621）による元素分布測定に使用した。残りの試料は粉碎してX線回折（以下、XRD：リガク製、RINT2050）による結晶相の同定と示差熱質量分析（以下、DTA/TG：セイコー電子工業社製、SSC5000）に用いた。

3. 結果および考察

(1) 浸漬水組成の変化

浸漬水組成の変化を図-1に示す。W/P60~100%の試料は浸漬時間が長くなるにしたがって、pH、Ca濃度、Si濃度は増加し、浸漬時間56日でpHは12.2~12.3、Ca濃度は $6\sim 7 \times 10^3 \text{ mol/l}$ 、Si濃度は $1\sim 1.5 \times 10^4 \text{ mol/l}$ 程度に収束する傾向が見られた。既往文献において報告されているカルシウムシリケート水和物のCaO/SiO₂モル比（以下CS比）と液相のCa濃度のデータ^{19,21)}をまとめたものを図-2に示す。これらのデータは様々なCS比のカルシウムシリケート水和物の平衡液相組成を測定したものである。本研究における浸漬時間91日の浸漬水のCa濃度測定結果もあわせて図-2に示した。浸漬試験後試料のCS比は浸漬水へのCaとSi溶出量から計算によって求めた。W/P40%の試料以外は既往研究における固相のCS比と平衡Ca濃度の関係と比較的良く一致していた。本実験では浸漬時間が長くなるにしたがって溶解成分が溶脱し、これらの試料は浸漬時間56日程度で浸漬水と固相は平衡状態となったと推測された。

一方、W/P40%の試料は浸漬時間の増加に伴い浸漬水組成は変化し続け一定値に収束せず、91日の浸漬水のCa濃度は既往の研究結果と一致しなかった。溶脱が進

行し

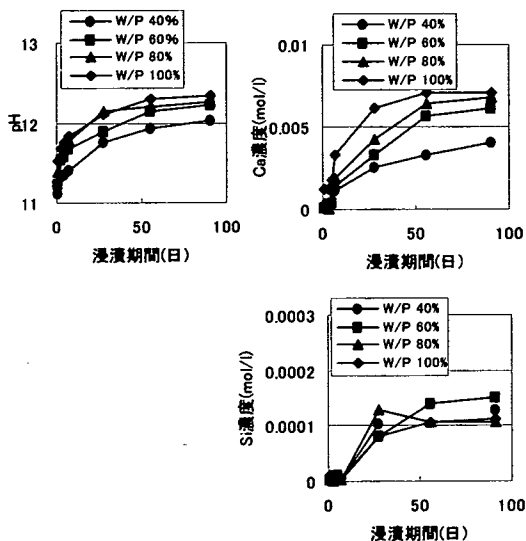


図 - 1 浸漬期間と浸漬水組成の関係

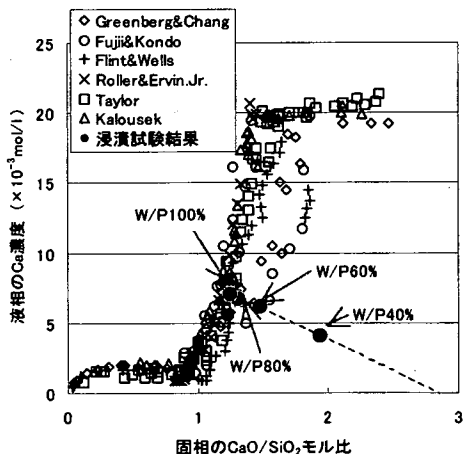


図 - 2 固相のCaO/SiO₂モル比と液相Ca濃度の関係

固相と液相が平衡になる過程での固相組成と液相組成の関係は図-2中の点線のように推測される。本研究で用いたエーライト硬化体のCS比は2.8であり、浸漬試験において徐々にCaが浸漬液に溶脱することによりCS比は低下する。液相のCa濃度は図-1に示したように浸漬時間の増加とともに増加し、固相と液相が平衡となったところで濃度変化がなくなると考えられ、それが既往文献データと一致すると考えた。本試験では各資料の酸化物質量当たりの浸漬水量を1000倍と一定としたので、平衡状態となった場合には全ての試料で固相と液相の関係は一致するはずである。W/P40%の試料で

は固相と液相の関係が他の試料とは大きく異なり、既往文献データと一致していないことから、浸漬時間 91 日では固相組成と浸漬水は平衡状態となっておらず、溶解成分の溶脱が継続していると考えられた。

全ての W/P の試料において XRD により小さなエーライトのピークが確認されており、浸漬試験中にも水和が進行していると推測される。平衡状態に達していると予測される W/P40%以外の試料の固相組成と液相組成の相関は既往データと一致していることから、本実験条件では液相組成に与える未水和鉱物の影響は小さいと判断している。

(2) 水和物相の変化

XRD により結晶相を同定した結果を表4 に示す。出発試料は水和物相としてポルトランドライト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と C-S-H ゲルが確認された。浸漬試験後試料は浸漬時間が長くなるにしたがって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折ピークが小さくなった。W/P が大きな試料ほど短い浸漬時間で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折ピークが小さくなり、W/P80 と 100% の試料では浸漬後 56 日間で確認できなくなった。DTA/TG による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量結果を図 - 3 に示す。浸漬時間が長くなるにしたがって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は減少しており、減少の傾向は XRD における回折ピークの大きさの変化の傾向と一致していた。W/P80% と 100% の試料では浸漬時間 56 日で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は確認できなくなり、完全に溶出したと考えた。

また、空気中の炭酸ガスと反応して生成したと考えられるカルサイト (CaCO_3) が確認された試料もあった。浸漬試験は Ar ガス置換したグローブボックス中で実施したが、分析試料は大気中で試料調整したため、カルサイトが生成したと考えている。

表4 XRD による結晶相の同定結果

試料	浸漬期間 (日)	ポルトランドライト $\text{Ca}(\text{OH})_2$	C-S-H ゲル	カルサイト CaCO_3	エーライト $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
W/P 40%	出発試料	+++	+	-	+
	7	+++	+	+	+
	28	++	+	+	+
	56	++	+	+	+
	91	++	+	+	+
W/P 60%	出発試料	+++	+	-	+
	7	+++	+	+	+
	28	++	+	-	+
	56	+	+	-	+
	91	+	+	-	+
W/P 80%	出発試料	+++	+	-	+
	7	+++	+	+	+
	28	+	+	+	+
	56	-	+	-	+
	91	-	+	-	+
W/P 100%	出発試料	+++	+	-	+
	7	+++	+	-	+
	28	+	+	-	+
	56	-	+	-	+
	91	-	+	-	+

ピーク強度 +++: 強い ++: 普通 +: 弱い -: 確認できない

(3) 空隙構造の変化

a) かさ密度の変化

浸漬時間と試料のかさ密度の関係を図 - 4 に示す。浸漬時間の増加に伴って、かさ密度は小さくなっていくことから、時間経過に伴い溶脱が進行していることがわかった。W/P80, 100% の試料では浸漬時間 56 日以降ではほとんど変化が無く、溶脱による質量減少は 56 日ま

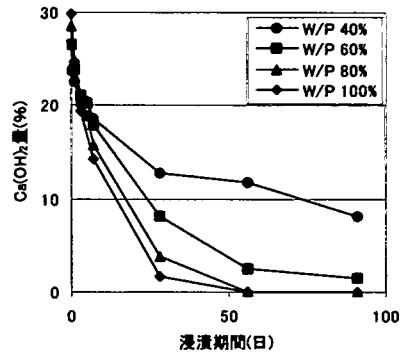


図 - 3 浸漬期間と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係

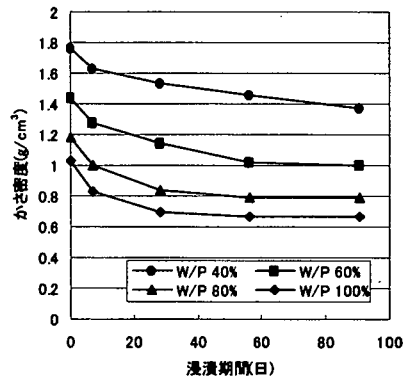


図 - 4 浸漬期間とかさ密度の関係

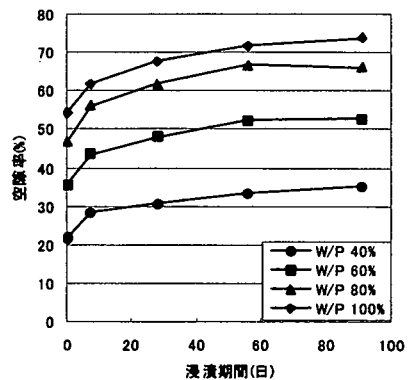


図 - 5 浸漬期間と空隙量の関係

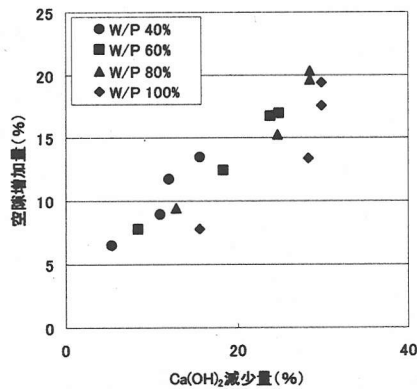


図 - 6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量と空隙増加量の関係

でほとんど終了していると判断した。W/P40, 60%の試料では浸漬時間の増加とともにかさ密度は減少していた。

b) 空隙構造の変化

浸漬時間と空隙率の関係を図 - 5 に示す。浸漬時間が増加するに伴い空隙量は増加したが、浸漬時間 56 日以降の空隙量の変化は小さかった。図 - 6 に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少量と空隙の増加量の相関を示す。両者には比較的良好な相関が見られ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解に伴い空隙量が増加していることがわかる。

出発試料と浸漬時間 91 日の試料の空隙径分布を図 - 7 に示す。W/P40% の出発試料は約 $0.02 \mu\text{m}$ 程度の径の空隙が多く存在していた。W/P60% 以上では硬化前に再度混練する作業を行ったために比較的大きな空隙が試料内に存在しており、W/P が大きくなるにしたがって多く存在する空隙の径が大きくなり、空隙量も増加していた。浸漬試験後試料では W/P に関わらず出発試料で確認された空隙よりもさらに大きな径の空隙と $0.1 \mu\text{m}$ 以下の径の空隙が増加している様子が観察された。エーライト硬化体は主に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H ゲルによって構成されており、それぞれの水和物により作られる空隙は異なる。Daimon ら²²⁾は、C-S-H ゲル内部の空隙を細かく定義している。C-S-H ゲルは内部に層状構造を持つゲル粒子からなり、ゲル粒子間の空隙が直径 $32 \sim 200 \text{nm}$ となると考えている。この空隙を“inter gel particle pore”と呼んでいる。さらに小さい直径 $1.2 \sim 3.2 \text{nm}$ の“inter-crystallite pore”と呼ぶ空隙がゲル粒子内に存在し、C-S-H ゲルによる空隙は 200nm 以下の空隙であると考えられている。このような知見をもとに出発試料に比較して浸漬試験後の試料で増加していた $0.1 \mu\text{m}$ 以下の空隙は C-S-H ゲルの変化によるものと考えた。また、セメント硬化体において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶は数 μm 以上の大きな結晶として観察されることが多い。出発試料で確認された空隙よりも大き

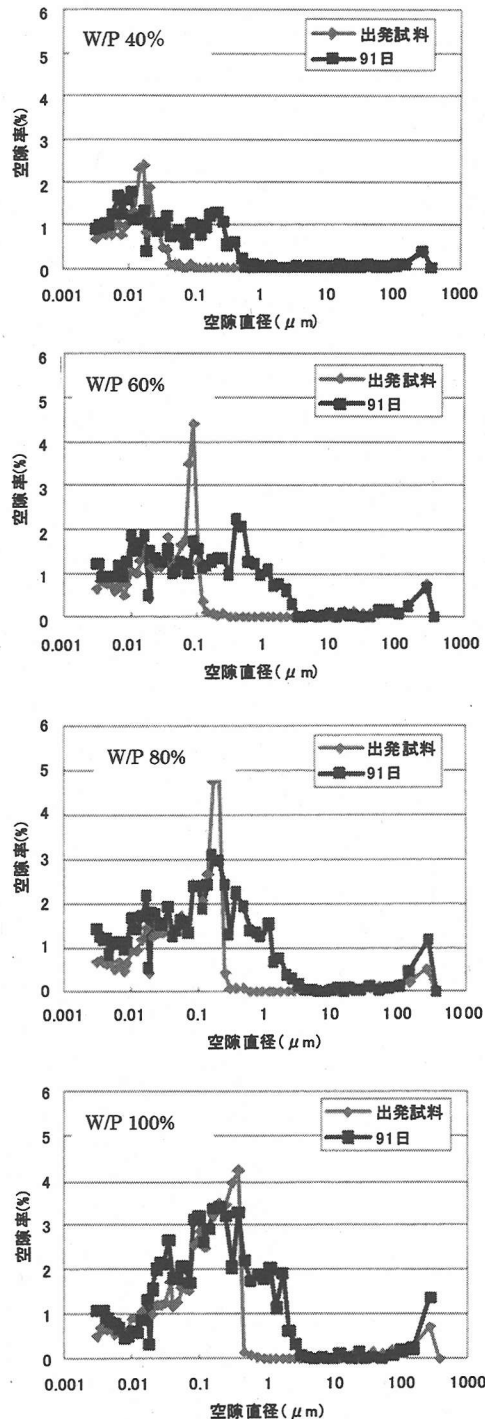


図 - 7 空隙径分布の変化

な径の空隙の増加は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解によるものと予測した。

Ca(OH)₂ の定量結果から Ca(OH)₂ の溶解に伴う空隙増加量を計算した結果と出発試料に比べて浸漬試験後試料で増加した空隙量の測定値を図-8に示した。Ca(OH)₂ の溶解に伴う空隙増加量 (V_p) は式(1)を用いて計算した。

$$V_p(\%) = [(D_i \times P_i / m) - (D_L \times P_L / m)] \times M \times 100 \quad (1)$$

ここで、D_iは出発試料のかさ密度 (g/cm³)、P_iは出発試料中の Ca(OH)₂ の質量含有率、D_Lは浸漬後試料のかさ密度 (g/cm³)、P_Lは浸漬後試料中の Ca(OH)₂ の質量含有率、mは Ca(OH)₂ の分子量 (74)、Mは Ca(OH)₂ のモル体積 (33.0cm³/mol : Ca(OH)₂ の密度 (文献値²³⁾ : 2.24g/cm³) より算出) を示す。各試料のかさ密度は水銀圧入法による測定値を使用し、Ca(OH)₂ の含有量は DTA/TG による定量結果を使用した。

計算から求めた Ca(OH)₂ 溶解に伴う空隙増加量と実験値は良く一致しており、浸漬試験による空隙量の増加は Ca(OH)₂ の溶解によるものであることがわかった。しかし、特に W/P が大きな試料において計算値より実験値のほうが大きい傾向がある。図-2に示したように W/P80、100%の試料では固相の C/S 比は Ca(OH)₂ が完全に溶出した組成となっており、これらの試料では C-S-H ゲルも溶解していると判断された。

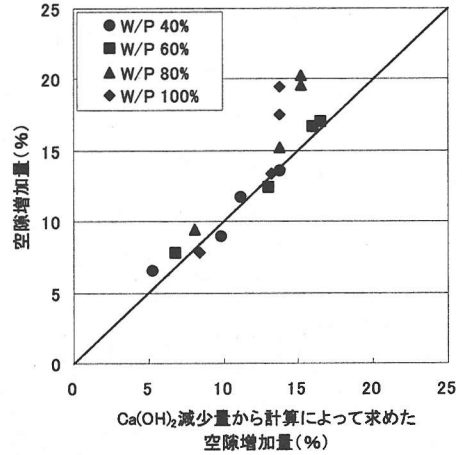


図-8 空隙増加量の計算値と実験値の比較

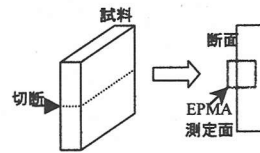


図-9 EPMA 測定面

表-5 試料断面の CaO/SiO₂ モル比分布

試料	出発試料	浸漬期間 (日)						
		7	28	56	91			
W/P 40%								
	W/P 60%							
		W/P 80%						
			W/P 100%					
				3.00				
2.50								
2.00								
1.75								
1.50								
1.25								
1.00								
0.50								
0.00								

(4) 固相内の元素分布の変化

a) 固相断面の CaO/SiO₂ 比の変化

EPMA で測定した試料断面の元素分布の変化を

CaO/SiO₂ モル比 (以下, C/S 比) で表し, 表 - 5 に示す. 測定面を図 - 9 に示した. 全ての配合において出発試料の組成が全体的に均一であるのに対して, 浸漬試験後試料はイオン交換水接触面から Ca が溶脱するために, 表層部分の C/S 比が著しく低下していた. 浸漬初期の試料の内部は出発試料とほぼ同じ組成となっており, 試料内部は健全部分, 表層部分は変質部分と明確に区別することができた. 変質部分では Ca(OH)₂ の結晶の存在を示す高い C/S 比の領域が観察されなかったことから, Ca(OH)₂ は溶出してしまっていると考えた. 本研究では, ここで観察された健全部分と変質部分の境界線を Ca(OH)₂ 溶解フロント (以下, CH 溶解フロント) と呼ぶこととした. 断面の C/S モル比をグラフにしたものを図 - 10 に示す. 試料内部から表層に向かって C/S モル比が急激に低下する部分が CH 溶解フロントである. CH 溶解フロントは浸漬時間とともに内部へ移動しており, W/P の大きな試料ほどその進行速度は速く, 100% の試料では浸漬 28 日あたりから不鮮明となり, 56 日で完全に確認できなくなった. W/P80% の試料においても 56 日で CH 溶解フロントが確認できなくなり, 全体的に均一に C/S 比が低下している状態が観測された.

前述の空隙構造の測定結果において, かさ密度や空隙量の変化が激しかった浸漬時間と CH 溶解フロントが存在する期間は一致しており, 空隙構造の大きな変化は Ca(OH)₂ の溶出によるものであると判断された.

b) CH 溶解フロントの移動

各試料の CH 溶解フロントの表層からの距離と浸漬時間の平方根の関係を図 - 11 に示す. 浸漬時間の平方根と CH 溶解フロント深さの変化を直線近似したグラフも示した. CH 溶解フロントの表層からの距離と浸漬時間の平方根は非常に良い直線となることから, Ca(OH)₂ の溶脱成分である Ca の移動は拡散によるものであると推察できた. W/P が大きくなるほどグラフの傾きは大きくなっており, 硬化体の空隙量の変化が CH 溶解フロントの進行速度に大きく影響をおよぼすことがわかった. 空隙量が大きな試料ほど溶脱成分の拡散による移動が早いために, Ca(OH)₂ の溶解も早くなったと考えた.

浸漬時間の増加に伴い硬化体の空隙量は増加することが確認されている. 一般的に空隙量と拡散速度は正の相関があると考えられることから, 溶脱に伴う空隙量の増加による影響を受けた場合, 浸漬時間の増加に伴い溶脱成分の拡散速度は大きくなり, CH 溶解フロントの内部への移動は早くなると考えられる. 一方で, 本研究の試験条件では浸漬液の交換を行わないことから, 溶脱によ

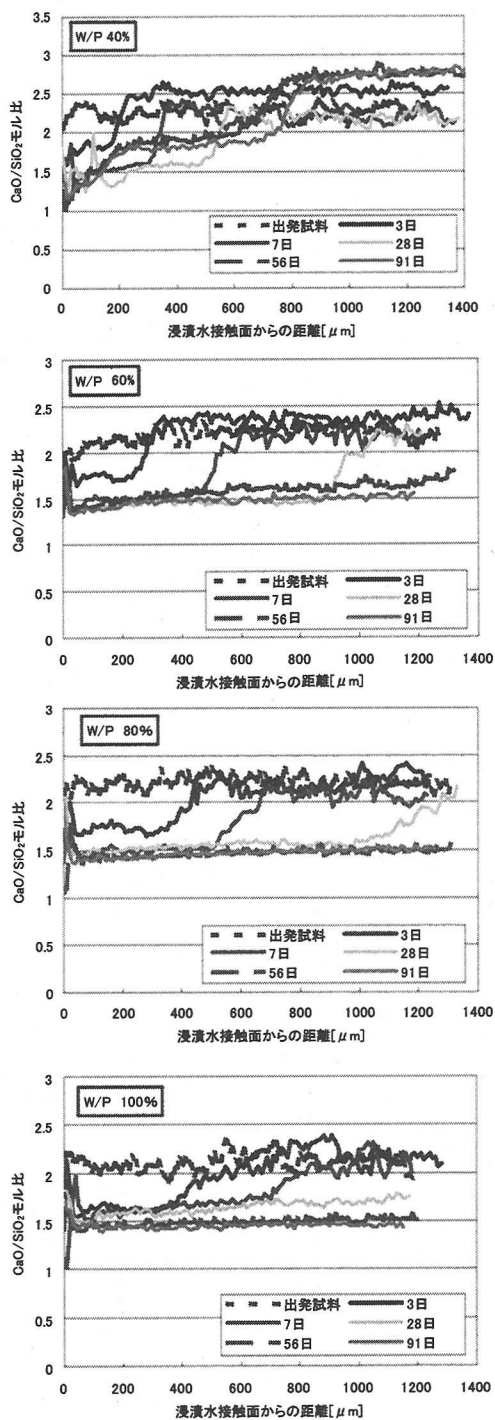


図 - 10 試料断面の CaO/SiO₂ モル比測定結果

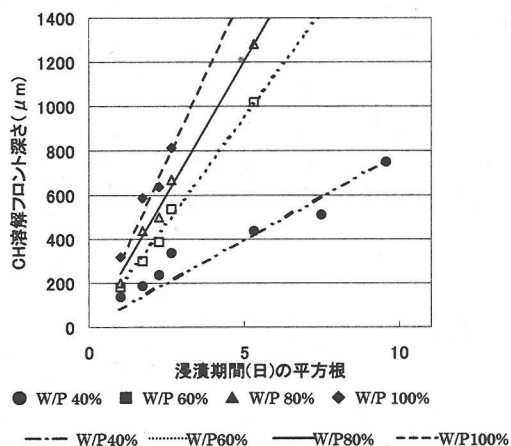


図 - 11 CH 溶解フロント深さと浸漬期間の平方根の関係

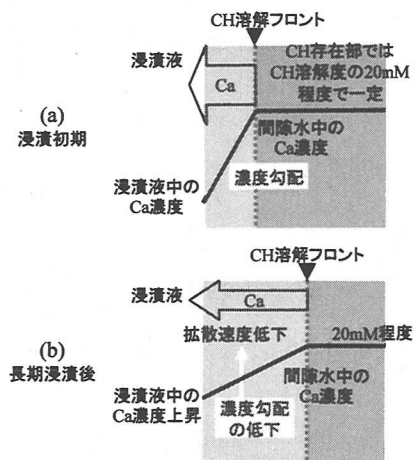


図 - 12 濃度勾配の変化の影響による Ca イオンの拡散速度変化の模式図

り浸漬液の Ca 濃度が上昇するため、浸漬時間の増加に伴い固相の間隙水の濃度勾配が小さくすると推測される。図 - 12 に浸漬時間の増加に伴う固相間隙水中の Ca の濃度勾配の変化を表した模式図を示す。固相内の健全部には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在するため、健全部分の間隙水の Ca 濃度は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和濃度になっていると予測される。変質部の間隙水の Ca 濃度は表層と CH 溶解フロントの間で図 - 12 の模式図(a)に示すような勾配を持つと考えられる。この濃度勾配により間隙水中に溶脱した Ca イオンは表層に拡散する。浸漬時間が長くなると模式図(b)に示すように、浸漬液の Ca 濃度が上昇するとともに CH 溶解フロントは試料内部に移動するため濃度勾配が小さくなり Ca の表層への移動速度は小さくすると予測

される。本試験条件では空隙の増加に伴う移動速度の増加と濃度勾配の低下に伴う移動速度の減少の両方の要因が作用したと推測された。拡散方程式を基本として、これらの要因を考慮したモデルを構築することによって、溶脱成分の拡散現象に関してさらに詳細な評価が可能であると考えている。

4. まとめ

配合を変化させ空隙量を調整したエーライト硬化体を作成し、イオン交換水に一定期間浸漬したのち、硬化体の変質を詳細に分析した結果、以下のことがわかった。

- (1)浸漬時間が長くなるにしたがって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は溶解し、長期間浸漬した試料では存在が確認されなくなった。空隙量が大きな試料ほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少が早かった。
- (2)空隙量の変化と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解量には良い相関があった。
- (3)CH溶解フロントは浸漬時間が長くなるとともに試料の中心部分に移動しており、浸漬初期において溶解フロントの移動距離と時間の平方根は直線関係にあることから、溶脱したCaの移動は拡散によるものと判断した。
- (4)空隙量が大きな試料ほどCH溶解フロントの進行速度が早いことがわかった。

参考文献

- 1) 田中 知, 長崎晋也, 大江俊昭, 広永道彦, 杉山大輔, 松本潤子, 三原守弘, 林 勝, 今村光孝, 芳賀和子, 藤田英樹, 加藤忠男, 石崎寛治郎, 天野 恕: 放射性廃棄物処分システムにおいてセメントに期待される役割 (II), 日本原子力学会誌, Vol.42, No.3, pp.178-190, 2000.
- 2) Atkinson, A., Everit, N.M. and Guppy, R.M.: Evolution of pH in a radwaste repository, AERER 12594, United Kingdom Atomic Energy Authority, 1987.
- 3) Atkinson, A., Everit, N. M. and Guppy, R.M.: Evolution of pH in a radwaste repository, AERE 12939, United Kingdom Atomic Energy Authority, 1988.
- 4) Atkinson, A. and Guppy, R.M.: Evolution of pH in a radwaste repository, AERE R 12961, United Kingdom Atomic Energy Authority, 1988.
- 5) Bemer, U.R.: Modelling the Incongruent Dissolution of Hydrated Cement Minerals, Radiochemica Acta, 44/35, pp.387-393, 1988.
- 6) Faucon, P., Adenot, F., Jacquinet, J. F., Cabrillac, R. and Jorda, M.: Contribution of Nuclear Magnetic Resonance Techniques to the Study of Cement Paste Water Degradation, Proc. of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, 3,

Gothenburg, Sweden, 3v003, 1997.

- 7) Faucon, P., Adenot, F., Cabrillac, R. and Jorda, M. et al. : Deterioration Mechanisms of a Cement Paste Under Water Attack, Concrete Under severe Conditions 2 (Proceedings of second International Conference on Concrete Under Severe Conditions CONSEC'98) (O.E.Gjorv, K.Sakai, N.Banthia ed.), Vol.1, Tromsø, Norway, pp.123-132, 1998.
- 8) Buil, M., Revertegat, E. and Oliver, J. : A model of the attack of pure water or undersaturated lime solutions on cement, ASTM STP 1123, pp.227-241, 1992.
- 9) 横関康祐, 渡邊賢三, 古澤靖彦, 大即信明 : 長期間水と接したセメント系材料のカルシウム溶出に関する解析的評価モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.961-966, 1999.
- 10) 豊原尚実, 芳賀和子, 金子昌章, 中田耕太郎, 上田博章, 野際久生 : セメント硬化体の溶解に伴う変質に関する研究(2) - 水和物の溶解によるセメント変質モデルの開発 -, 原子力学会誌, Vol.1, No.2, pp.134-143, 2002.
- 11) 芳賀和子, 柴田真仁, 岡田能彦, 広永道彦, 田中知, 長崎晋也 : $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和物の溶解過程とC-S-Hのシリケートアニオン構造変化, 原子力学会バックエンド研究, Vol.5, No.2, pp.43-50, 1999.
- 12) 芳賀和子, 広永道彦, 田中知, 内川浩 : 溶解過程におけるC₂Sペースト硬化体の反応と組成および構造の変化, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.36-43, 1999.
- 13) 芳賀和子, 柴田真仁, 深谷泰文, 小林康利, 小澤孝 : 遠心力を利用したセメント試料の通水変質試験, 原子力バックエンド研究, Vol.6, No.2, pp.167-173, 2000.
- 14) Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagasaki, S. : Silicate Anion Structural Change in Calcium Silicate Hydrate Gel on Dissolution of Hydrated Cement, Journal of Nuclear Science, Vol.5, pp.540-547, 2002.
- 15) Haga, K., Sutou, S., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagasaki, S. : Change in Pore Structure and Composition of Hardened Cement Paste during the Process of Dissolution, (Cern. & Conc. Res.投稿中)
- 16) Greenberg, S.A. and Chang, T.N. : Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°C, The Journal of Physical Chemistry, 69(1), pp.182-188, 1965.
- 17) Fujii, K. and Kondo, W. : Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C, J.Chem.Soc.Dalton Trans., 2, pp.645, 1981.
- 18) Flint, E.P. and Wells, L.S. : Study of the system $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates, J.Research NBS, 12, pp.751, 1934.
- 19) Roller, P.S. and Ervin Jr, G. : The system calcium oxide-silica-water at 30°C. The association of silicate ion in dilute alkaline solution, J. Am. Chem. Soc., 62, pp.461, 1940.
- 20) Taylor, H. F. W. : Hydrated calcium silicates, part I. Compound formation at ordinary temperatures, J.Chem. Soc. London, 276, pp.3682, 1950.
- 21) Kalousek, G. L. : Application of differential thermal analysis in a study of the system lime-silica-water, Proc. 3rd Int. Symp. on Chemistry of cements, London, pp.296, 1952.
- 22) Daimon, M., Abo-El-Enain, S. A., Hosaka, G., Goto, S. and Kondo, R. : Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate, J.Am.Ceram.Soc., Vol.60, No.3-4, pp.110-114, 1977.
- 23) Taylor, H. F. W. : Cement Chemistry 2nd edition, Thomas Telford Services Ltd., ACADEMIC PRESS INC. (LONDON), London, pp.116, 1997.

(2002.12.19受付)

STUDY ON THE LEACHING BEHAVIOR OF Ca FROM THE ALITE HYDRATE

Kazuko HAGA, Shunkichi SUTOU, Michihiko HIRONAGA,
Satoru TANAKA and Shinya NAGASAKI

In order to evaluate the effect of the porosity on the dissolution, alite hydrate slabs of varying porosity were leached in water. It was confirmed that the larger porosity samples were progressed of dissolution rapidly, and the increase of the porosity was correlated with the decrease of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. With the observation of the leached samples, a clear difference between the altered part and the unaltered part was shown by EPMA. The border was termed as the ' $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH)-dissolution front'. The linear relationship was found between the thickness of altered zone and the square root of time. It was confirmed that the movement of Ca ion was caused by diffusion and the rate of alteration was dependent on the porosity.