

## 論文 水中へのセメント系材料のカルシウム溶出に関する実験的評価

渡邊賢三\*1・横関康祐\*1・小関喜久夫\*2・大門正機\*3

**要旨:**セメント系材料の溶出による劣化促進試験の妥当性について検討した。促進方法の異なる3種の試験を行い、固相・液相の各種の分析・測定を通じて、①長期劣化を予測する手法に要求される物理化学的現象を把握し、②実構造物に生じる劣化の機構を大きく損なわずに促進が可能であることを明らかにした。

**キーワード:**セメント系材料, カルシウム, 溶出, 拡散, 放射性廃棄物処分場

## 1. はじめに

セメント系材料中の水和物が周囲の水に溶解して組織が疎となる「溶出」劣化は、その進行速度が遅いため、通常の構造物で問題視されることは少ない。しかし、極めて長期の安定性を評価する必要がある放射性廃棄物処分施設などでは、この種の劣化の進行を評価することも重要な課題となる。数百年以上の長期を対象とした挙動の評価は、最終的には解析的・予測的手法に頼らざるを得ないが、実証的な手法による検討も、①予測手法の入力要因としてより正確な物理化学的現象を把握する、②実際の劣化の進行を再現・検証する、等の点で重要である。

本研究では、長期挙動を評価するための有力な実証的手法である促進劣化試験について、上記の観点から妥当性を検討した結果を述べる。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試体作製

供試体は表-1 表-2 に示す材料、配合で作製して封緘養生し、材齢 42 日にて後述する形状に整形した。表-2 には材齢 91 日まで封緘養生した各種モルタルの水和物定量分析値を示した。この値を各促進試験後の固相分析結果と比較する標準値とする。

## 2.2 促進試験法と機構

実構造物で生じる溶出劣化の機構は、概ね下記のように理解されている<sup>1)</sup>。

- ① 溶解成分の主体はカルシウム (Ca)
- ② 水和生成物のうち、溶解度の最も大きい  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解が先行。引き続きカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) から  $\text{Ca}^{2+}$  が溶解
- ③ 劣化進行の律速段階は  $\text{Ca}^{2+}$  のコンクリート中での移動

移動機構は、構造物の設置環境・条件などによって、水流による輸送 (移流) となるか、あるいは駆動が Ca 濃度差の拡散となる。また、いずれの機構であっても移動律速であれば、結果的に劣化は固相表面から層状に進行する。

本研究では、「浸漬法」「溶解法」「透過セル法」の3種の促進試験を実施した。これらの試験方法の概要および特徴を表-3 に示す。また、各試験における測定項目の一覧を表-4 に示す。このように、劣化の進行を接触水に溶出した各種イオン (特に  $\text{Ca}^{2+}$ ) 濃度の分析 (液相分析) および供試体側の成分組成の変化の測定、各種物性の測定 (固相分析・測定) を通じて評価した。

## (1) 浸漬法

\*1 鹿島技術研究所 土木技術研究部 研究員 (正会員)

\*2 鹿島技術研究所 環境技術研究部 M.S. 上席研究員 (正会員)

\*3 東京工業大学 工学部 無機材料工学科 教授 工博 (正会員)

表-1 使用材料

材 料	種 別	摘 要				
		比重	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
セメント	普通ポルトランドセメント (OPC)	3.15	3,270	64.2	21.1	4.8
	早強ポルトランドセメント (HPC)	3.14	4,490	65.3	21.2	4.5
	低熱ポルトランドセメント (LPC)	3.22	3,500	63.8	26.6	2.6
	耐硫酸塩ポルトランドセメント (SRPC)	3.18	3,180	64.3	22.1	4.1
混和材	高炉スラグ (BS)	2.91	4,090	41.6	33.6	14.9
	フライアッシュ (FA)	2.24	3,590	2.9	62.3	24.1
	シリカフェウム (SF)	2.20	200,000	0.2	92.2	0.5
細骨材	新潟産砕砂 (S)	比重=2.60, 吸水率=1.84%, 実積率=66.3%, F.M.=2.54				
混和剤	AE 減水剤	リグニンスルホン酸系				
	AE 助剤	アルキルアリルスルホン酸化合物系, 陰イオン界面活性剤				
	消泡剤	ポリアルキレングリコール誘導体				

表-2 配合および水和物組成比

No	Binder	W/P	S/P	Air	P		S	主要水和物の組成比(%)				15g中の重量			
					C	AD		Ca(OH) <sub>2</sub>	CSH	付着水	*	**			
													(kg /m <sup>3</sup> )		(g)
1	OPC	40	2	7	250	626	0	1251	20	64	2.3	5	0.75	1.13	
2		55			313	568		1136	21	63	2.1	5	0.74	1.06	
3		70			364	521		1041	22	61	1.9	5	0.74	1.18	
4		HPC			312	568		1136	21	65	2.1	5	0.74	1.10	
5		LPC			314	571		1141	22	59	2.0	4	0.78	1.03	
6		SRPC			313	569		1139	21	59	2.1	5	0.74	1.06	
7		O+BS			310	253		310	1127	11	74	1.8	6	0.39	0.65
8		O+FA			308	448		112	1119	16	65	2.4	4	0.57	0.80
9		O+SF			310	507		56	1127	12	71	1.8	5	0.43	0.89

\* : 試料15g中にCa(OH)<sub>2</sub>の形態で含有されるCa質量計算値 (g)

\*\* : 溶解法で15gの試料から溶出した累積カルシウム量 (g) (作用水66L時)

供試体を 40×40×40mm のサイズに整形してイオン交換水に浸漬し、所定材齢で固相分析を行い、劣化の進行を把握した。なお浸漬法の供試体重量/作用水重量比(以下、接触率)は 1/50 とし、作用水に濃度分布が生じないように緩やかに連続的に攪拌した。作用水は 3 ヶ月毎に交換した。本論文では初めての交換材齢である浸漬 3 ヶ月における検討結果を示す。Ca の移動機構は拡散で、供試体の比表面積が小さく、かつ作用水を頻りに交換しない本試験は、接触水との境界条件が緩やかであり、劣化促進速度は極めて小さいと予測される。

## (2) 溶解法

溶解法は、供試体を破砕後、1.2~2.5mm に粒度調整し、接触率 1/200 (15g/3000g) の割合でイオン交換水に浸漬し、試料が動かない程度に緩やかに連続的に攪拌した。イオン交換水は 1 週間に 1 回交換し、そのつど液相のイオン濃度、pH を測定して劣化の進行を把握した。

Ca<sup>2+</sup>の移動機構は拡散が保持されるが、作用水との接触面積(比表面積)の増加、作用水質の頻繁な交換によって固液相間の濃度差の大きい期間が延長されるなど境界条件が厳しくなるため、促進程度は大きい。

## (3) 透過セル法

透過セル法ではφ100×200mm 中央部からカットしたφ100×15mm の円盤状供試体にイオン交換水を 5N/mm<sup>2</sup> の水圧にて透水させ、透水量の経時変化、供試体を通じた液相の各種イオン濃度分析、固相の組成分析を通じて、劣化の進行を把握した。透過セル法は供試体にイオン交換水を高圧にて強制的に透水させるため、固相の劣化開始面(供給側の上部接水面)とは逆方向への Ca 移動となり、その機構は移流となる。

## 3. 実験結果

### 3.1 浸漬法

図-1 に供試体表面から 1~5mm まで 1mm

間隔に測定した EDS による固相の成分組成測定結果を、Ca と Si のモル比 (Ca/Si) に換算し深さ 5mm の Ca/Si を 1.0 とした結果を示す。溶出劣化では、初期には固相から液相への Ca イオンの溶解が卓越することが知られているので、固相の Ca/Si モル比が劣化の進行を示す有効な評価指標となる。試験

の結果、Ca/Si モル比は深さ 1mm 付近で低下している傾向が見られるが、全体を通じて明確な劣化現象は確認できず、配合の影響も明確には現れなかった。

図-2,図-3 にポロシティの測定結果を示す。これは表面から深さ 5mm の範囲 (表面近傍) と深さ 20mm 付近 (内部) から採取した代表試料について実施したもので、ここに示す試験前とは前述の封緘養生 91 日の標準供試体に対する測定値である。全細孔量はほとんどの配合において試験前、表面近傍、内部の順に小さくなる傾向となった。この原因として、まず材齢 91 日まで封緘養生した標準供試体に比較して、材齢 49 日で水中に浸漬した促進試験用供試体の方が水和反応が進行し、緻密化したためと推測される。これは、図-3 に示す標準供試体で観察される大径側のピーク 1 が、促進試験に供したものでは細孔径全体が小さい側にシフトして消失していることからもうかがえる。また、促進試験供試体で観察されるピーク 2 は表面部で大きい。これは溶解度が大きく初期に溶出する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の占める細孔の領域がこの範囲にあって、この溶解が表面近傍で卓越したためとも推察されるが、劣化の極初期段階で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の中でも溶解速度の大きい比較的微細なものが溶解している段階に過ぎない可能性も

表-3 試験概要

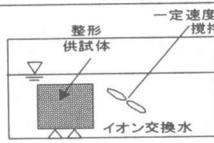
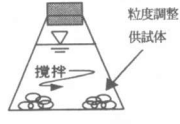
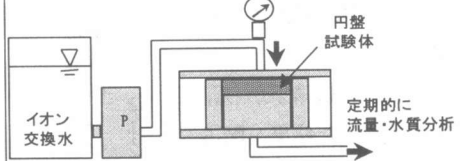
試験種類	試験概念	特徴
浸漬試験		劣化機構; $\text{Ca}^{2+}$ 固相内拡散律速。 促進要因; 接触水の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度低下  促進速度; 小
溶解試験		劣化機構; $\text{Ca}^{2+}$ 固相内拡散律速。 促進要因; 接触水 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度低下, 接触面積増加  促進速度; 中~大
透過セル法		劣化機構; 水流による移流 促進要因; 接触水の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度低下, 高圧による移流速度増加  促進速度; 中~大

表-4 分析項目

分析項目	実験法			機器
	浸漬	溶解	セル	
液相				
pH	○	○	○	ガラス電極法
イオン濃度	○	○	○	イオンクロマト 原子吸光
固相				
組成分析	○		○	EDS
細孔量・分布	○		○	水銀圧入法
ピッカーズ 硬度			○	JIS B 7734 微小硬度計
透水係数			○	アウトプット法

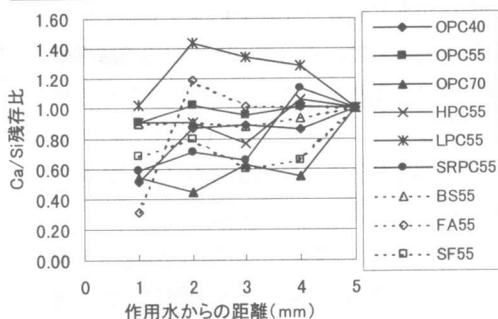


図-1 成分組成分析結果 (浸漬法)

あり、より長期の試験・観察の継続が必要である。

### 3.2 溶解法

図-4 に作用水量と累積 Ca 溶出量の関係を示す。試験開始当初の Ca 溶出速度が大きく、その後徐々に減速して累積 Ca 量が収束する傾向が観察される。なお作用水交換時の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度は試験開始直後で約 300~500ppm であったが総作用水量が 15L を越えると 100ppm を下回る結果となった。15g の試料に 66L の水を作

用させた時点の累積溶出 Ca 量と、表-2 に示した水和物組成比から 15g の試料が  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の形態で含有する Ca 量を算出して表-2 に併記した。前述した機構のように、水和生成物からの  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出は溶解度の大きい順に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H の順で生じる。今回のすべてのケースで、累積溶出 Ca 量が  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の形態で含有する Ca 量を超過する結果となり、作用水量 66L の時点で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  からのカルシウムの溶出が終了し、C-S-H からのカルシウム溶出が生じている段階にあると推測される。

固相側の Ca/Si モル比（液相分析結果から算出）と液相の pH の関係を検討した結果を図-5 に示す。既往の研究結果<sup>2)~3)</sup>と同じく、Ca/Si モル比の低下に伴い pH も低下する傾向となった。またポルトランドセメントに関して、図には W/C の差のみを示すが、セメント種に関しても大きな差は観察されない結果となった。なお、既往の研究で報告されるポルトランドセメント系クリンカーに対する溶解試験で得られた pH と Ca/Si モル比の関係よりも、今回得られた関係が高 Ca/Si モル比側にシフトしていた。この理由としては、作用水と固相間の溶解平衡を待たずに作用水を定期的に交換したためと思われる。また全てのケースで pH10 付近に変曲点が観察され、この結果からも C-S-H からの溶出が生じていることが示唆された。

この他、図-5 の関係から混和材の有無・種類によって pH~Ca/Si モル比関係が大きく異なることが明らかである。C-S-H からの溶解が開始された以降の pH と固相の Ca/Si モル比の関係は、今後構築すべき溶出劣化を解析的に予測する手法の重要な入力要因となる。この関係に影響を与える要因として容易に考えられるのが、水和生成物の質・量の相違である。表-2 に、この相違の指標となる標準試料の水和物組成比を示しているが、ポルトランドセメント間では大きな差が観察されず、混和材種類によって水和物の組成・質が変化することがわかる。今回の試験では、固-液間の溶解平衡に至って

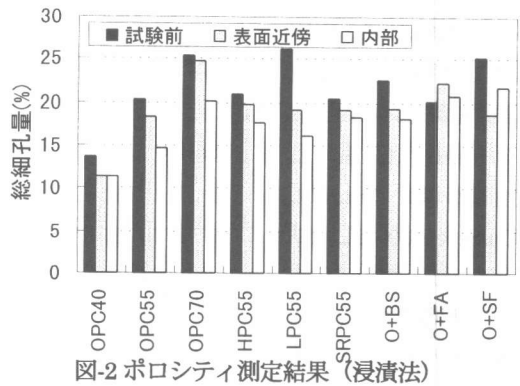


図-2 ポロシティ測定結果 (浸漬法)

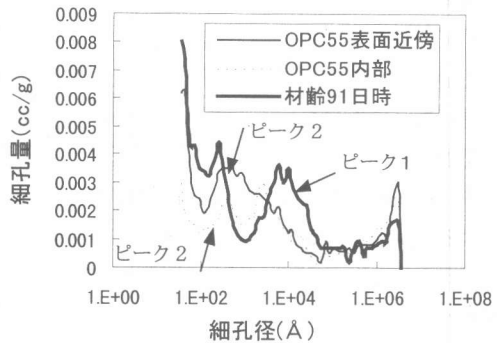


図-3 細孔分布測定結果 (浸漬法)

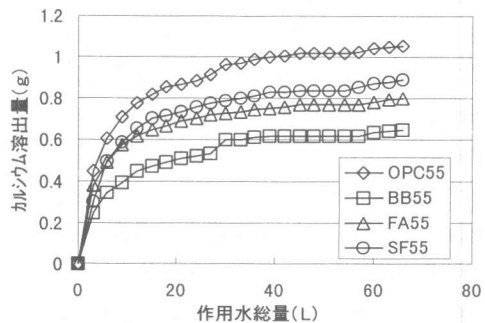


図-4 作用水量と累積 Ca 量 (溶解法)

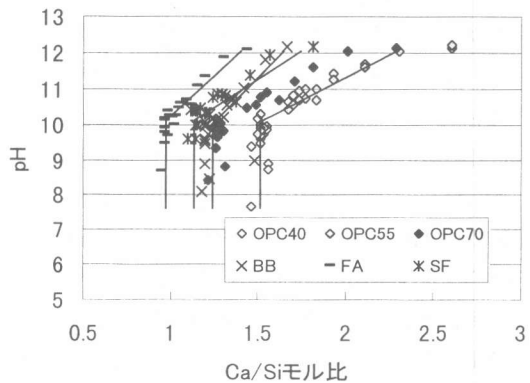


図-5 Ca/Si モル比と pH の関係 (溶解法)

はいないものの、混合セメントの C-S-H 溶解時における pH~Ca/Si モル比関係が得られ、これが水和物組成・質の異なるポルトランドセメント群で観察される関係とは明らかに異なることが判明したことは新たな知見である。

### 3.3 透過セル法

今回は配合 1, 2, 3 (OPC, W/C=40,55,70%) について試験を実施した。透過セル法における透水量の測定結果を透水係数に換算した結果、多少のばらつきはあるが、一般的に報告されるように W/C の低下に伴い  $10^{-8} \sim 10^{-11}$  cm/sec の範囲で低下する傾向となった。

また図-6 に透水試験後の供試体について接水側から深さ方向に 1mm 間隔で EDS によって組成分析を行った結果を Ca/Si モル比に換算して示す。なお、最深部 (15mm) には標準試料のペースト部の分析結果を示している。全深さで測定が可能であった W/C40% のケースでは、接水面から離れるほど Ca/Si モル比が大きくなる傾向となった。なお、W/C55%, 70% のケースでは接水面近傍の組織の劣化が極端に進んでいたため、EDS に測定する際の供試体の乾燥過程でその部分が剥落して測定不能となった。

図-7 にはビッカース硬度の測定結果を、接水面と逆の排出側での測定値を 1 とした硬度比に換算して示す。接水面に近いほど硬度比が低下しており、Ca イオン溶出による接水面近傍の変質が、物性値の低下としても検出されたことが示される。

図-8 には透水後のポロシティ測定結果を示す。供試体上部 (供給接水面側)、中間部、下部 (排水側) に 5mm 間隔 3 段階に分けて測定した結果、全細孔量は上部>中間部>下部の順となり、平均細孔半径も上部ほど大きくなる結果となった。この結果も、Ca イオンの溶出による接水面近傍の劣化の進行を示すものである。

図-9 に EDS の測定結果をモルタル中の Ca 濃度に換算して配合・深さ別に示す。なお、最深部 (15mm) には配合から計算される固相の

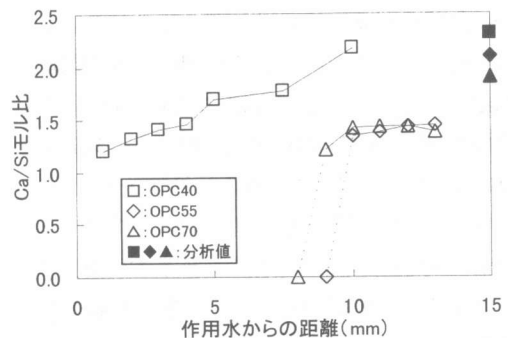


図-6 組成分析結果 (透過セル法)

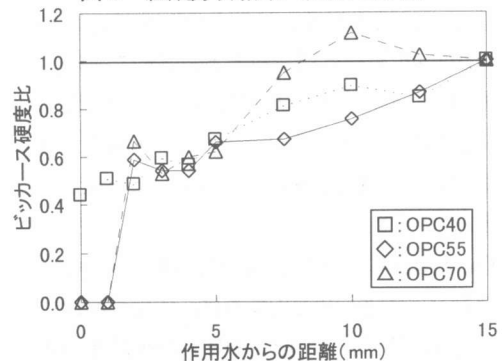


図-7 ビッカース硬度測定結果 (透過セル法)

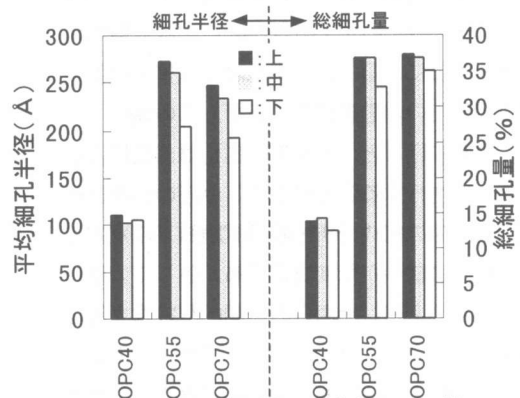


図-8 ポロシティ測定結果 (透過セル法)

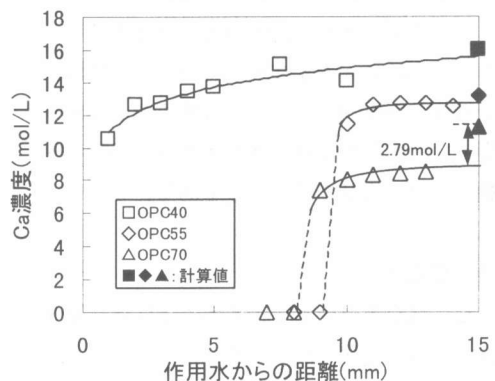


図-9 Ca 濃度分布 (透過セル法)

Ca 全量濃度算出値を示している。これより W/C40%, 55%のケースでは, 測定値を深部側に延長した推定値と, 配合から計算される Ca 濃度がほぼ一致するが, W/C70%のケースのみ推定値と計算値に差のあることがわかる。計算値は, さらに  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の形態で存在する Ca と C-S-H やその他の形で存在する Ca 濃度に分割できる。W/C70%のケースでは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の形態で存在する固相 Ca 濃度は 2.86mol/L と算出され, 前述の推定値と全量計算値との差 (2.79mol/L) にほぼ一致する。このことは, 最も劣化が進みやすい W/C70%のケースでは, 最深部においてもすでに  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  がほぼ全量消失するまで溶出が進行していることを示している。

Ca の溶出による劣化が, 材料固相中の  $\text{Ca}^{2+}$  の移動律速で進行するとすれば, 劣化が進行しつつある固相部は, ① $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の残存部, ②C-S-H の溶解部 (C-S-H は変質しながらも残存), ③C-S-H の完全溶解部, に明確に層別化できることになる。また本試験では移流速度の増加が劣化の促進要因であるが, この速度が大きくなりすぎると, 固相部の劣化は部位によらず均一に進行することになる。今回の促進試験では, 固相の組成分析・物性試験結果の双方とも固相内に緩やかな変質の分布が生じていることを示し, 上述した両者の中間的な状態で劣化が進行していることを示唆している。このことは, 本試験での促進要因が実構造物で想定される「移動律速での劣化進行」の機構を大きくは損っておらず, 劣化進行の再現・検証手法として有望であることを示すものである。今後は, 移流速度の影響を定量的に評価するなどして, 本促進試験結果を実構造物の劣化進行予測手法の構築に反映させてゆく予定である。

#### 4. まとめ

方法の異なる 3 種の Ca 溶出劣化促進試験を実施し, 以下を明らかとした。

1) 浸漬法の促進速度は極めて小さく, 試験

材齢 3 ヶ月程度では劣化・変質がごく表面部に観察されるにとどまっている。

- 2) 溶解法によって, 各種セメント系材料の「pH~固相 Ca/Si モル比関係」が得られ, 解析的な予測手法の入力要因として有用である。
- 3) 透過セル法の劣化形態は実構造物で想定される移動律速機構を大きく損なわず, 劣化進行の再現・検証手法として有望である。

今後は各劣化試験を継続し, 解析的な手法<sup>4)</sup>と併せて, 実構造物における Ca 溶出による長期的な劣化を予測する手法の構築に反映させてゆく所存である。

#### 謝辞

本論文を執筆するにあたって, 東京工業大学大即教授, 宮里助手, 帝京科学大学 浅賀教授, 新潟大学 久田助教授のご指導を頂いた。各位に紙面を借りて感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1) 古澤靖彦: カルシウムの溶出によるコンクリート劣化とモデル化に関する研究動向, コンクリート工学, Vol35, No.12, pp 29-32, 1997.12
- 2) 坂本浩幸, 芳賀和子: セメント化学的挙動と長期安定性, 放射性廃棄物研究, Vol.3, No.2, pp81-89, 1997.3
- 3) Atkinson, M. et al: Cement Hydrate Phases Solubility at 25 °C, Cement Concrete Res., 22, pp241-246, 1992
- 4) 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, 1999 投稿中