

論文 塩化ナトリウム水溶液に浸漬させた普通ポルトランドセメント硬化体の溶脱挙動

井元 晴丈^{*1}・蔵重 勲^{*2}・廣永 道彦^{*3}・横関 康祐^{*4}

要旨：海水濃度に調製した塩化ナトリウム水溶液中に4年間浸漬させた普通ポルトランドセメントペースト硬化体の溶脱挙動について、純水中に浸漬させた場合と比較・検討を行った。水酸化カルシウムの溶脱は、純水の場合よりも塩化ナトリウム水溶液の場合の方が深く進行することが明らかとなった。水酸化カルシウムが殆んど溶脱した領域ではC-S-HからのCaの溶脱によると推測されるC-S-Hの形態の変化が観測された。溶脱に伴い直径0.1~0.2 μm の空隙量が増大し、水酸化カルシウムの溶脱とC-S-Hの形態の変化により生じていることが推測された。

キーワード：塩化ナトリウム，溶脱，水酸化カルシウム，C-S-H，細孔径分布

1. はじめに

放射性廃棄物処分施設に供するセメント系材料には、周辺環境に対する長期の安全性を確保するため耐久性が求められている。処分施設は地下深部に建設予定であり、地下水の作用によるセメント硬化体の長期的溶脱挙動を把握することが不可欠である¹⁾。環境条件によっては地下水成分が大きく異なる²⁾ため、従来検討されている純水中の溶脱現象に加え、溶存イオンの影響を含めた研究が必要になる。

本研究では、処分環境で作用する可能性のある海水の成分の中から、塩化ナトリウムを対象として4年間の長期浸漬試験を実施した。既往の研究では、海水や凍結防止剤を対象に硬化体の変質を検討した例がいくつか見られるが³⁾、長期的な劣化予測や材料設計に有用な知見は未だ十分ではない。本論ではその基礎的検討として、塩水および純水浸漬によるセメント硬化体の物理的・化学的な変質挙動を調査した結果を報告し、塩化ナトリウムが溶脱に及ぼす影響について考察した。

2. 実験概要

2.1 浸漬実験

(1) ペースト硬化体の調整

普通ポルトランドセメント（OPC）を水セメント比0.40（質量比）、20℃でブリーディングが生じなくなるまで練り混ぜ40×40×160mmの型枠で1日湿空養生した後60℃で27日間水中養生した。得られた硬化体は一辺が40mmの立方体になるように切断して浸漬試料とした。表1に使用したOPCの化学組成を示した。

(2) 浸漬試験

浸漬溶液は、純水および純水に塩化ナトリウムをCl質量換算で10000および20000ppmの濃度に調製したものをを用いた。それぞれ淡水系の地下水および海水系地下水を想定している。浸漬水量は硬化体の質量に対して50倍とした。浸漬水は溶脱を促進させるために3ヶ月ごとに交換した。以下、各浸漬試料について、純水に浸漬させた試料を「淡水」と、10000ppmの塩化ナトリウム溶液の場合を「半塩」と、20000ppmの場合を「塩水」と表記する。

*1 (財)電力中央研究所 地球工学研究所バックエンド研究センター 博士(工学) (正会員)

*2 (財)電力中央研究所 地球工学研究所バックエンド研究センター 博士(工学) (正会員)

*3 (財)電力中央研究所 地球工学研究所バックエンド研究センター (正会員)

*4 鹿島建設(株) 技術研究所 材料・LCEグループ (正会員)

表－1 使用した普通ポルトランドセメントの物性値および化学分析値

密度 g/cm ³	化学組成値 /mass%												
	insol.	L.O.I.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
3.15	0.1	2.0	20.8	4.9	2.9	64.8	1.2	2.0	0.37	0.44	0.23	0.11	0.09

(3) 分析用試料の調製

各濃度の溶液に浸漬させた硬化体をダイヤモンドカッターにより切断した。なお、カッターの冷却溶媒としてケロシンを使用した。ここで、「淡水」では表面から約 3mm 程度まで、「半塩」および「塩水」では約 10mm 程度まで硬化体切断面の色が変化している境界があった。よって、分析領域を表面から 0～3mm, 3～6mm, 6～10mm および 10～20mm とした。切断した試料片は大量のアセトン中でアスピレータ減圧下で脱気を行い冷却溶媒を完全に置換させた。

2.2 分析方法

(1) 定性分析

2.1 (3)で調製した試料を粉碎後、アスピレータ乾燥 (20℃, 24 時間) を施したものについて、粉末 X 線回折 (XRD, 50kV, 250mA) により浸漬試料の水和物の同定を行った。

(2) 硬化体の CaO 量, SiO₂ 量および塩化物量の分析と水酸化カルシウム量の定量

水酸化カルシウム(CH)量は、示差熱重量計 (TG-DTA) の 405-515℃の減量から求めた。化学組成値を、JIS R5204-2002 に準じて測定した。塩化物量は、電子線マイクロアナライザ (EPMA) によって測定した。なお、塩化物量は Ca に対する質量比の平均として求め、CaO 値により補正を行った。

ここで、浸漬試料においては溶脱や二次鉱物の生成に伴い硬化体体積あたりの質量が変化することが考えられる。ここでは水銀法で求めた硬化体のかさ密度⁴⁾から硬化体単位体積あたりの質量として各成分値を求めた。なお、C-S-H などのセメント水和水物は、乾燥条件により結合水量が変動することから、硬化体の相組成を議論するにあたって無水物換算での整理が適当であると考えられる。ここでは結合水量が変動しない CH についても無水物換算で示した。

(3) 細孔径分布, 空隙量

浸漬試料の細孔径分布ならびに積算空隙量の測定は、水銀圧入法により行った。なお、試料は 105℃で 24 時間乾燥させたものを用いた。

(4) 組織観察

浸漬試料の微細組織観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) で行った。なお、試料は 105℃で 24 時間乾燥させたものを用いた。

3. 結果と考察

3.1 定性分析

表－2 に浸漬試料の粉末 XRD により同定した水和水相ならびに未反応セメントを示した。いずれの溶液あるいは深さにおいても、未反応セメント鉱物として、C₄AF および C₂S が残っていることが確認された。水和水生成物は、エトリンガイト(Aft), モノカーボネート (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O, Mc), C₃AH₆, CH, カルシウムシリケート水和水(C-S-H)のピークがいずれの溶液に浸漬させた場合にも確認された。また、「半塩」および「塩水」の場合でフリーデル氏塩 (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·10H₂O, F 塩)が確認された。また、浸漬試料においても炭酸カルシウムのピークが存在し、硬化体が若干炭酸化されていることが確認された。

ここで、「淡水」の 10～20mm の化学組成値を表－3 に示したが、使用セメントの化学組成値 (表－1) と同等な値を示している。また、この部分のかさ密度は 1.70g/cm³ であり、空隙量(23.2%) を未反応水量と仮定した場合、硬化体単位体積当りの未反応水量は 0.232g/cm³ となる。ここで、強熱減量値(1000℃, =19.0%)により求められる硬化体の単位体積あたりの結合水量(0.322g/cm³) と未反応水量の和と、強熱減量により求まる硬化体単位体積あたりのセメント量(1.37 g/cm³) の比は、0.40 となり、水セメント比と同等である。

表－２ 粉末 XRD により同定した硬化体の構成化合物

浸漬溶液	表面からの距離(mm)	水和物相						CaCO ₃	未反応セメント	
		AFt	AFm 相		C ₃ AH ₆	CH	C-S-H		C ₄ AF	C ₂ S
			Mc	F 塩						
淡水	0～3	○	△	×	○	△	○	◎	△	△
	3～6	○	△	×	○	◎	○	○	△	△
	6～10	○	△	×	○	◎	○	○	△	△
	10～20	○	△	×	○	◎	○	○	△	△
半塩	0～3	○	△	○	○	△	○	◎	△	△
	3～6	○	△	○	○	△	○	○	△	△
	6～10	○	△	○	○	△	○	○	△	△
	10～20	○	△	○	○	◎	○	○	△	△
塩水	0～3	○	△	○	○	△	○	◎	△	△
	3～6	○	△	○	○	△	○	○	△	△
	6～10	○	△	○	○	○	○	○	△	△
	10～20	○	△	○	○	◎	○	○	△	△

×:検出されず △:わずかに検出 ○:検出 ◎:強いピークで検出

表－３ 淡水 10～20mm の化学分析値 (mass%, 1000℃強熱減量により補正)

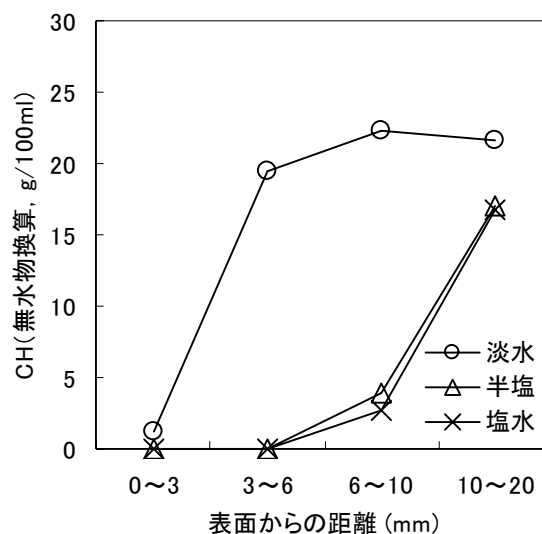
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
20.8	5.1	2.9	65.6	1.5	2.5	0.04	0.07	0.27	0.24	0.12

このことから、この部分では、水和物の溶脱が殆んど生じていないことが推察される。以上より、ここでは、「淡水」の 10～20mm の領域を溶脱の生じていない健全部とした。

3.2 CH の溶脱挙動

図－１に各種溶液に浸漬させた硬化体の CH 量を示した。「淡水」では、0～3mm では CH がほとんど存在しない。それより硬化体の内部の 3～20mm では、表面に近いものほど僅かに CH 量が低下してはいるが、殆んど CH の溶脱が生じていない領域であるといえる。

一方、「半塩」および「塩水」では、0～10mm まで CH が殆んど存在していない。なお、表－２に示した XRD 定性分析により、0～6mm で CH のピークがわずかに確認されているが、TG-DTA では TG の減量ならびに DTA の吸熱は確認されなかった。これは、溶脱部分にも CH は存在するが量が極僅かであるために検出されなかったと考えた。また、「半塩」および「塩水」の 10～20mm の位置での CH 量は、「淡水」に比べて低い値を示している。このことから、「半塩」および「塩水」の 10～20mm においては若干 CH の溶脱が生じていると考えられる。以上より、CH の溶脱



図－１ 硬化体の CH 量分布

は純水の場合よりも塩化ナトリウム水溶液の場合の方が深く進行すると言える。

3.3 C-S-H の溶脱挙動

図－２に各種溶液に浸漬させた硬化体の全 SiO₂ 量ならびに CaO 量を示した。ここで、CaO 量は硬化体体積あたりとして求めた値と図－２に示した CH 量の差として、CH 以外の CaO 量(以下 CaO_{ex} 量と表記)として表している。

SiO₂ 量は、各分析範囲において、いずれの溶液の場合でも同等な値を示し、また、3～20mm

の SiO₂ 量は、いずれの分析範囲においても同等の値を示している。しかし、0～3mm の SiO₂ 量は、硬化体内部である 3～20mm に比べ若干低い値を示している。SiO₂ は表面から 3mm までは溶脱を生じているが、それより硬化体内部においては、溶脱は進行していない。

CaO_{ex} 量は、いずれの浸漬溶液において 0～3mm で著しく低下している。この分析範囲では、既に示したように、SiO₂ の溶脱も生じており、この CaO_{ex} 量の著しい低下は、C-S-H 自体の溶脱によるものであると推察される。「淡水」の 3～20mm の CaO_{ex} 量は、分析範囲によってほとんど変化していない。しかし、「半塩」と「塩水」では、3～10mm で、それより硬化体内部である 10～20mm に比べて低い値を示している。3～20mm では、SiO₂ 量の低下は見られないことから、「半塩」および「塩水」の 3～10mm で、C-S-H の Ca が溶脱して C/S の低い C-S-H を形成していることが推察された。

3.4 空隙構造と微細組織

図-3 に各種溶液に浸漬させた硬化体の空隙量を示した。「淡水」の 3～20mm では、空隙量は変化していない。これは既に示したように CH 量や SiO₂ 量、CaO_{ex} 量がこの分析範囲においてほとんど変化が見られないことと対応していると思われる。また、0～3mm については、空隙量は 50%程度を示しており、C-S-H ならびに CH の溶脱が生じていることと関連していると思われる。

一方、「半塩」と「塩水」では、空隙量はいずれの場合も表面に近いほど高くなる傾向を示しているが、3～10mm の分析範囲では空隙量の変化はあまり見られない。このことと、既に述べた CH と C-S-H の溶脱挙動とあわせて考えると、次に示す 3 つの領域として空隙量変化を整理できる。

- (1) 10～20mm の若干 CH が溶脱しているが健全部とかわらない領域
- (2) 3～10mm の CH の溶脱と C-S-H の Ca の溶脱が生じていると推測される、空隙量が健全部

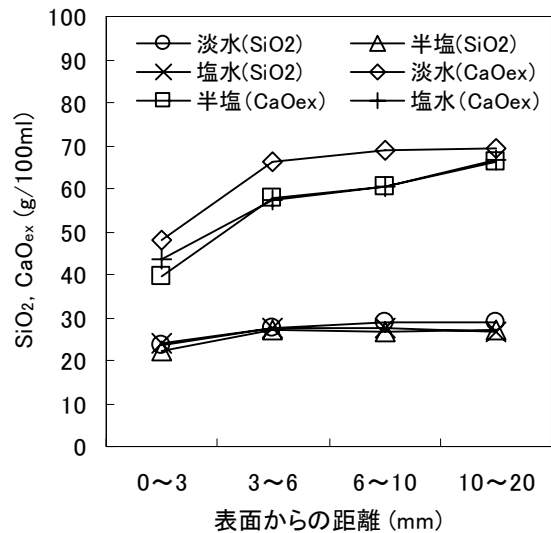


図-2 硬化体の SiO₂ 量と CH 量を差分した CaO 量

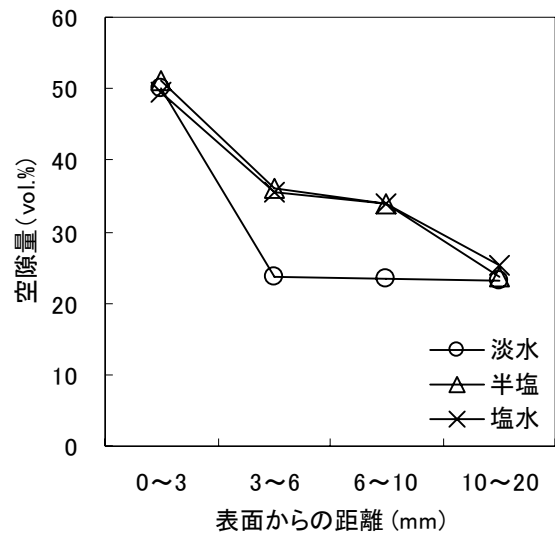


図-3 空隙量

より十数%増加している領域

- (3) 0～3mm の CH と C-S-H が溶脱していると推測される空隙量が 50%程度の領域

図-4 に細孔径分布を示した。「淡水」の 3～20mm と、「半塩」、「塩水」の 10～20mm では、細孔構造は同一の傾向を示している。空隙量も同等であることから空隙構造としては健全部と評価できる領域であると言える。空隙率が各溶液で同等であった 0～3mm においても細孔径分布の傾向は同等であり、空隙構造としての健全部に比べて 0.01～1 μm 程度の空隙が増加している。一方、「半塩」および「塩水」の 3～10mm

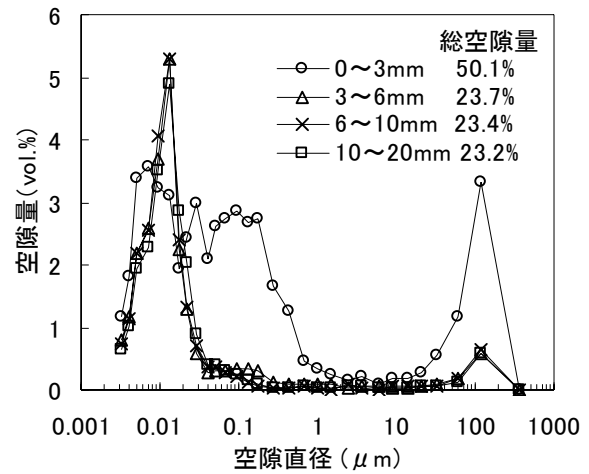
では、健全部に比べ $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の空隙が増加している。図-5に「塩水」に浸漬させた場合の $3\sim 6\text{mm}$ と $10\sim 20\text{mm}$ の SEM 像を示した。 $10\sim 20\text{mm}$ で左側に見える結晶は CH でゲル状のものがいわゆる type III の C-S-H である。一方、 $3\sim 6\text{mm}$ では、CH は SEM では確認できず、また、C-S-H の形態は type II へと変化している。これは、C-S-H の Ca が溶脱して低い C/S の C-S-H が形成されたことによると推察される。なお、Cl が C-S-H に固定化されたことにより C-S-H の形態が変化している可能性もあり⁵⁾、詳細については今後の検討が必要ある。なお、 $6\sim 10\text{mm}$ についても C-S-H は $3\sim 6\text{mm}$ と同様の形態を示していた。

以上のように、「半塩」および「塩水」の $3\sim 10\text{mm}$ で健全部に比べ $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の空隙が増加しているのは、CH の溶脱と C-S-H の形態の変化によるものであると推察された。

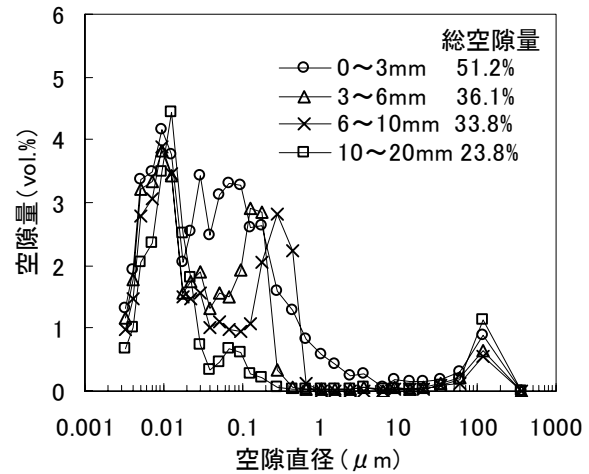
3.5 塩化物イオンによる溶脱促進メカニズム

図-6に「半塩」ならびに「塩水」の Cl 量を示した。Cl 量は $0\sim 3\text{mm}$ よりも硬化体内部で高い値を示し $6\sim 10\text{mm}$ で極大を示している。なお、Cl 量に及ぼす浸漬溶液の Cl 濃度の影響は、検討した濃度の範囲において明確な差は見られなかった。 $0\sim 3\text{mm}$ で Cl 量が低いことについては、C-S-H などの塩化物イオンを固定化すると言われていた水和物が溶脱していることによると推測される。また、 $6\sim 10\text{mm}$ で Cl 量が極大を示していることについては、上述の $0\sim 3\text{mm}$ で Cl を固定化する水和物が溶脱し表面部の Cl 量が減少していることによるのか、あるいは Cl の濃縮が起こっているか、今後詳細な検討が必要であると思われる。

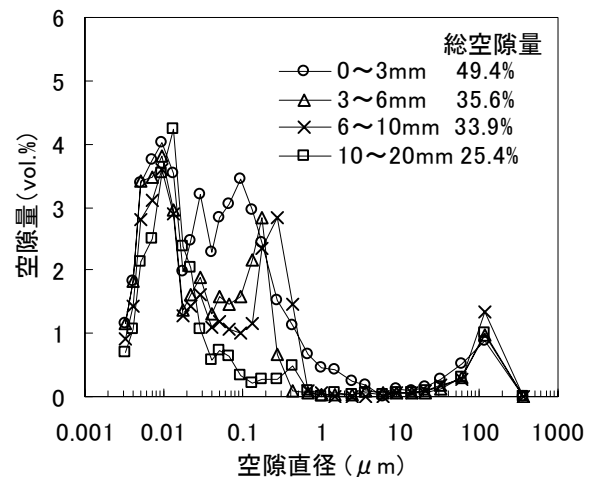
ここで、塩化ナトリウム溶液に浸漬させた場合、CH の溶脱がより深く生じている現象については、塩化ナトリウム溶液中では CH の溶解度が増加するという報告⁶⁾があり、また、さらに溶脱した部分が空隙となることで、イオンの拡散が容易となりナトリウムイオンや塩化物イオンの拡散が促進されることが考えられる。このような



a) 「淡水」



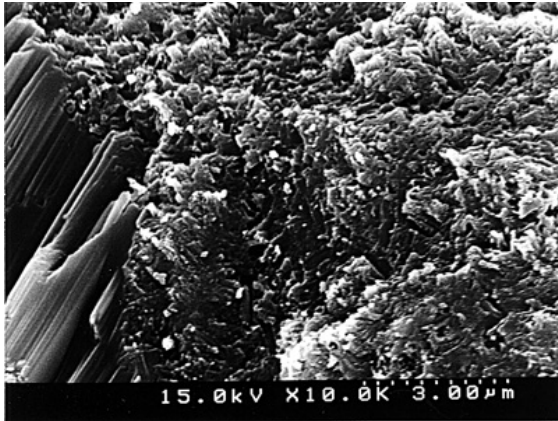
b) 「半塩」



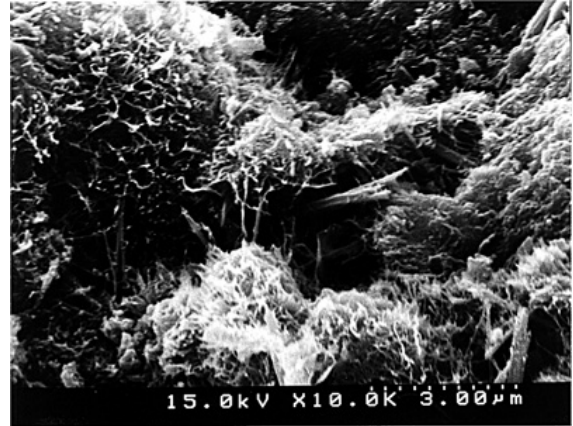
c) 「塩水」

図-4 細孔径分布

過程により、「淡水」の場合よりも「半塩」あるいは「塩水」の場合で、CH の溶脱がより深く生



a) 10~20mm



b) 3~6mm

図-5 「塩水」の表面から3~6mmと10~20mmの位置のSEM像

じていると考えられる。

4. まとめ

塩水および純水浸漬によるセメント硬化体の物理的・化学的な変質挙動を調査した結果、以下に示す知見を得た。

- 1) 水酸化カルシウムの溶脱は、純水の場合よりも塩化ナトリウム水溶液の方が深く進行する。しかし、Cl濃度が10000ppmと20000ppmの場合での明確な差はない。
- 2) 塩化ナトリウム水溶液に浸漬させた場合の表面から3~10mmの水酸化カルシウムが残んど溶脱した領域ではC-S-HからのCaの溶脱によると推測されるC-S-Hの形態の変化が観測された。この分析範囲において、水銀圧入法によって測定した細孔径分布では、直径0.1~0.2 μ mの空隙が増大した。

謝辞

EPMA分析を実施するにあたり(株)間組の佐々木肇氏、福留和人氏に多大なる協力をいただいた。付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 廣永道彦：放射性廃棄物処分の将来展望とコンクリート技術，コンクリート工学，Vol.37，No.3，pp.3-10，1999.3
- 2) 核燃料サイクル機構：わが国における高レベ

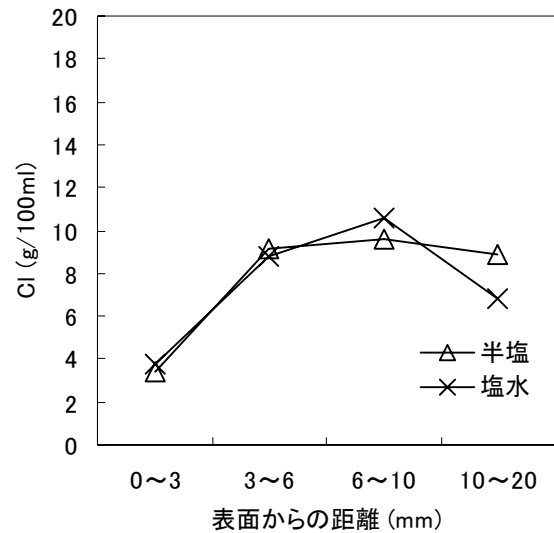


図-6 硬化体のCl量

- ル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層処分研究開発第2次取りまとめ-, 2000
- 3) たとえば，土木学会化学侵食・溶脱研究小委員会編：コンクリート技術シリーズ53 コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状，土木学会，2003
 - 4) セメント硬化体研究委員会報告書，セメント協会，2001，pp.278-279
 - 5) 井元晴丈ほか：塩化カリウムを添加したエアライトの水和反応と強度発現，材料，Vol.50，No.8，pp.807-811，2001.8
 - 6) Duerden, S. et.al.: Chemistry and performance of blended cement and backfills for use in radioactive waste disposal, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.465, pp.287-294, 1997.