

3CaO·SiO₂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[†]

芳賀和子¹ 柴田真仁¹ 岡田能彦² 廣永道彦³ 田中 知⁴ 長崎晋也⁴

セメント系材料が地下水に溶解し、放射性廃棄物処分施設の環境を高アルカリ性に保つことによって、多くの放射性核種の溶解度を低くすることができる。本研究では、セメント系材料の高アルカリ性環境の保持機能を長期間にわたって評価するために、セメント構成鉱物のひとつである C₃S (C₃S:3CaO·SiO₂) を合成し、その水和物の溶解に伴う液相と固相の変化を評価した。

溶解試験は浸漬水の C₃S の水和物に対する比 (液固比) を 10~2000(wt/wt)まで変化させる方法で実施した。C₃S の水和物とイオン交換水を容器に入れ密封し、所定期間経過後、固液分離した。分離後、液相の pH, Ca, Si 濃度を測定するとともに、固相に対しては XRD, DTA/TG, ²⁹Si-NMR による分析を実施した。

液相の pH と Ca 濃度は浸漬時間が長くなると一定値に収束し、その値は Greenberg ら[1]のカルシウムシリケート水和物の溶解度データと良く一致した。液相の Ca 濃度と固相の XRD と DTA/TG 測定結果から、液固比 10(wt/wt)と 100(wt/wt)の試料では Ca(OH)₂ が溶解していること、液固比 500(wt/wt)以上の試料では Ca(OH)₂ の溶解と共に C-S-H が溶解していることがわかった。また、NMR 測定結果から液固比 500(wt/wt)以上の試料では C-S-H のシリケートアニオン鎖が長くなっていることがわかった。溶解した C₃S の水和物が再結合したものと考えられる。C-S-H 構造の変化とこれに伴う比表面積の変化は溶解挙動や核種の吸着に影響を及ぼすことが想定され、本研究は処分施設の長期安全評価の高度化に有効であると考えられる。

Keywords: 溶解, セメント, C₃S, C-S-H, ²⁹Si-NMR, シリケートアニオン

The high pH condition of aqueous solutions in the radioactive waste repository, which keeps the solubility of many radionuclides low, can be achieved by dissolution of cementitious materials. In order to clarify the mechanism to maintain this high pH for long time, we investigated the dissolution phenomena of synthesized C₃S(C₃S:3CaO·SiO₂) hydrate.

In the present research, leaching test was conducted by changing the ratio of mass of C₃S hydrate to mass of leaching water (Liquid/solid ratio) from 10~2000(wt/wt). C₃S hydrate were contacted with deionized water and set in the sealed bottle. After the lapse of the pre-determined time, the solid was separated from the solution. The value of pH and concentrations of Ca and Si in the aqueous phase were measured. The solid phase was characterized by using XRD, DTA/TG and ²⁹Si-NMR.

It was found that the pH and Ca concentration in the aqueous phase were converged into a constant value, which was in agreement with these reported by Greenberg et al.[1], with the leaching time. From the results of XRD and DTA/TG analysis on the solid phase and the Ca concentration in the aqueous phase, it was confirmed that Ca(OH)₂ was preferentially dissolved when the liquid/solid ratio was 10 or 100(wt/wt), and C-S-H as well as Ca(OH)₂ was dissolved when the liquid/solid ratio was 500(wt/wt) or more. NMR results showed that structure of silicate anion of the C-S-H became longer when the liquid/solid ratio was 500(wt/wt) or more. This indicates that leaching of C₃S hydrate therefore results in polymerization of C-S-H. This research will contribute to improve the evaluating method for the long-term performance of the repository, because the change of C-S-H structure effects the dissolution and sorption of radionuclides.

Keywords: solubility, cement, C₃S, C-S-H, ²⁹Si-NMR, silicate anion

1 はじめに

セメントは低レベル放射性廃棄物処分システムばかりでなく、TRU 廃棄物処分システムにおいても重要な人工バリア構成要素であると考えられている。しかし、長期間にわたる力学的強度や核種閉じ込め性能の変化は解明されているとは言い難く、長期的な性能予測を不確実なものとしている。セメントは地下水に接触することによって溶解し変質していくため、この溶解による変質がセメント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。また、セメントの溶解に支配される間隙水の化学的特性 (pH, Eh, 元素濃度等) は廃棄体やベントナイト、母岩といった周辺環境にも影響を与えると

考えられ、このような観点からもセメントの溶解現象を解明するという事は重要な課題の一つである。

セメントの溶解現象に関する研究は数多く実施されており、Atkinson らや Berner らはセメントの溶解現象をモデル化し、長期的な液相組成の変化を予測している[2-5]。また、Faucon らは溶解によるセメント水和物の変質を研究しており、表層からの溶出現象と内部からの拡散現象の競合反応によってセメント水和物は溶解していくこと、溶解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[6,7]。したがって、長期間にわたるセメントのバリア機能を評価するにあたってはセメント水和物自体の長期的な変質挙動を明確にする必要がある。筆者らは溶解の進行に伴うセメント水和物自体の変化を解明することは、溶解度の評価や化学的耐久性評価およびセメントの変質のモデル化研究において最も重要であると考え、セメント水和物の溶解試験を実施してきた[8,9]。

無機鉱物の構造解析には、従来より X 線回折法 (以下、XRD) による結晶構造の解析が実施されてきた。しかし、セメント水和物の主要水和物であるカルシウムシリケート水和物 (xCaO·ySiO₂·zH₂O: 以下 C-S-H) は結晶性が低いため、X 線回折試験では十分な構造解析を実施すること

[†] (SiO₄)⁴⁻ structure change in C-S-H on dissolution processes of tricalcium silicate hydrate, by Kazuko Haga (a24169@ux.taiheiyu-cement.co.jp), Masahito Shibata, Yoshihiko Okada, Michihiko Hironaga, Satoru Tanaka and Shinya Nagasaki

1 (株)オーテック OTEC Co.,Ltd. 〒360-0825 熊谷市月見町 2-1-1
 2 太平洋セメント(株) 研究本部 Chichibu Onoda Cement Co., Ltd Central Research Laboratory 〒285-8655 佐倉市大作 2-4-2
 3 (財)電力中央研究所 Central Research Institute of Electric Power Industry 〒270-1194 我孫子市我孫子 1646
 4 東京大学 大学院工学系研究科システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems Science The University of Tokyo 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

が困難であった。そのため、トリメチルシラン処理後、各種クロマト分析（以下、TMS法）によって一つの分子を構成しているシリケートアニオンの数を測定する方法が実施され、XRDや赤外分光分析（以下、IR）と組み合わせて構造解析が行われていた。しかし、トリメチルシラン処理は操作が煩雑であり熟練を要する方法であるという問題点があった。近年、固体高分解能核磁気共鳴分析（以下、固体NMR）の発達に伴い、XRDやIRと組み合わせてカルシウムシリケート水和物の構造解析が実施されるようになってきた。最近ではParryらによるセメントの水和に伴うシリケートアニオンの変化の解析と物理特性を関連付けた研究[10]が注目されている。

セメントの主要水和物であるC-S-Hの構造変化は溶解挙動、核種吸着挙動、物理特性にも影響を及ぼす可能性があり、セメントの人工バリアとしての機能を長期的に評価するためにC-S-Hの構造解析は重要な研究課題であるが、溶解による構造変化に関する研究はあまり実施されていない。本研究では、固体NMRを用いてC-S-Hの溶解に伴う構造変化を解析することを目的とし、溶解の進行とそれに伴うシリケートアニオン構造の変化を追跡した。

2 実験

セメント水和物の溶解試験方法としては、従来より浸漬水を交換することによってセメント水和物の溶解を進行させる方法が実施されている。水和物の溶解平衡計算からセメントの変質を予測した結果と実験結果の比較検討を実施しようと考えた場合、固液が十分に平衡に達する条件での溶解試験結果が必要であるが、浸漬水を交換する方法では、固相と液相の平衡状態の確認が難しく、平衡に達する前に液を交換することもあり、溶解現象を正確に把握しているとは言い難い。本研究では、セメント水和物と浸漬水の比（液固比）を変化させることによって、溶解量を制御する前報[9]の方法によって溶解試験を実施した。

2.1 試験試料

セメントは数多くの元素によって構成されており、それらが環境条件によって異なる水和物を生成し、現象を複雑化する。したがって、本研究では、実験を単純化するため、セメントの構成鉱物の一つであるエーライトに近似する組成を有するケイ酸三カルシウム（以下、 $C_3S:3CaO \cdot SiO_2$ ）を合成し、これを用いて水和物を調製し試験試料として用いた。 C_3S は水和によって $Ca(OH)_2$ とC-S-Hのみを生成する。

C_3S は水酸化カルシウム（和光純薬社製、試薬特級）と二酸化けい素（和光純薬社製、試薬特級）を混合し、1000℃

で仮焼後、1550℃で数度焼成することによって合成した。 C_3S への反応における未反応物質であるF-CaO量は0.68%であった。合成した C_3S は普通ポルトランドセメントと同等の粉末度（ブレン比表面積約3000 cm²/g）に粉碎した。合成した C_3S の化学組成をTable 1に示す。 C_3S はイオン交換水を用い、水/粉体比0.7で混練し、20℃において28日以上密封養生した。養生した水和 C_3S は粉碎し、真空乾燥した後、0.125~0.250 mmに粒度調整して試験試料とした。

2.2 溶解試験方法

液固比が液相/固相量の重量比で10, 100, 500, 1000, 2000 (wt/wt)となるように試料とイオン交換水をポリエチレン製容器に入れて密封し、所定期間20℃の恒温室中に静置した。試料は選択した浸漬期間の数と同数用意し、浸漬水の交換は行わなかった。所定期間経過後、遠心分離器を用いて固液分離を行った。分離条件は3500rpm, 10分間とした。溶解試験の手順をFig.1に示す。

Table 1 Chemical composition of C_3S used in the experiments

C_3S	Chemical Composition (wt%)	
	SiO ₂	CaO
	26.8	71.9

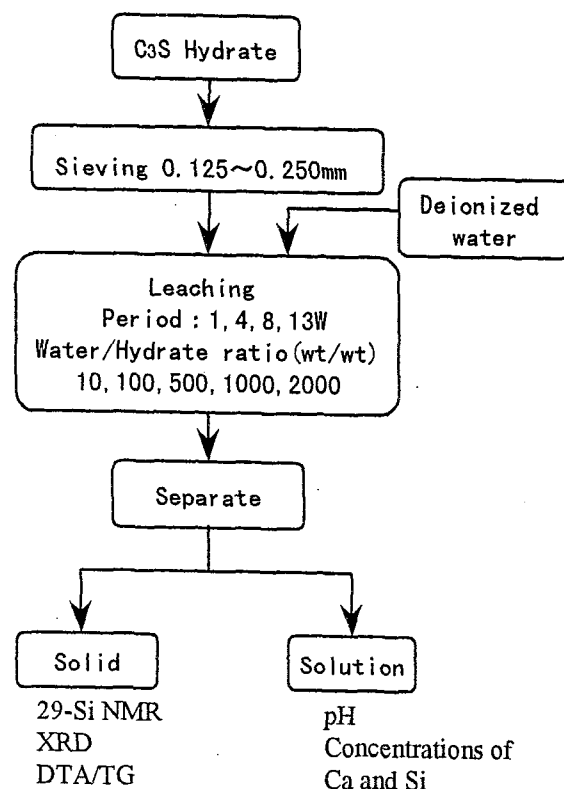


Fig.1 Experimental procedure of changing water/paste ratio method

2.3 分析方法

2.3.1 液相分析

浸漬水のpHはガラス電極(ホリバ社製, F21)を用いて測定した。また, 浸漬水中のCa, Si濃度は誘導結合プラズマ発光分光光度計(セイコー電子工業製, SPS-1200VR)により測定した。

2.3.2 結晶相の同定およびCaCO₃とCa(OH)₂の定量

固相試料は真空乾燥後, めのう乳鉢で粉碎して測定試料とした。粉碎過程で試料は若干炭酸化しているものと考えられる。結晶相の同定はX線回折(XRD; 理学電機製, RINT-2050)により行い, Ca(OH)₂とCaCO₃の定量は熱分析(DTA/TG; セイコー電子工業製, TAS-200)により実施した。

2.3.3 ²⁹Si-NMRによるシリケートアニオンの測定

シリケートアニオンの測定には, 固体高分解能核磁気共鳴装置(²⁹Si-NMR; 日本電子(株)製, GX-270NMR)を用いた。測定では内部標準としてシリコンゴムを使用した。測定核共鳴周波数 53.6695MHz, MASGHD法(Magic Angle Spinning Gate ¹H Decupl 法)により測定した。

3 結果および考察

本試験に供した試料はC₃Sを20℃, 28日間以上養生した水和硬化体であり, 溶解試験の出発試料を構成する物質は主としてCa(OH)₂とC-S-Hで, そのほかに一部未反応で残存しているC₃Sが存在する。したがって, 本試験結果は, Ca(OH)₂やC-S-Hの溶解現象と一部未水和鉱物の水和反応が重複したものである。また, 試験実施中の炭酸化の影響は避け難く, CaCO₃の生成も認められた。それゆえ, 本実験における溶解平衡は見かけの平衡である可能性は残る。

3.1 液相組成

3.1.1 浸漬期間と液相組成の関係

試料の浸漬期間と液相のpH値, CaとSi濃度の関係をFig.2に示す。浸漬期間が長くなるにしたがい, 液固比の大きい試料を除き, pHおよびCa濃度は増加し, 一定値に収束する傾向を示す。これは, 溶解が進行し, 液相と固相が平衡状態に近づきつつあることによるものと考えられる。液固比が大きな試料では, 浸漬期間13週でCa濃度が低下した。これは, 浸漬期間が長くなることによって沈殿や析出等が生じ, 液相濃度が変化したこと, 空気中の炭酸ガスと液相中のCaイオンが反応しCaCO₃として沈殿したことなどが, その原因と推測される。また, 液固比が大きな試料では, 溶解量が多くなるため一定値に収束するまでの浸漬期間が長くなった。液固比が大きな試料ほど溶出するCa量は多く, 固相のCa/Siモル比は小さくなる。このような固相の組成の変化が溶解速度に影響を与えた可能性[6]も原因の一つとして考えられる。

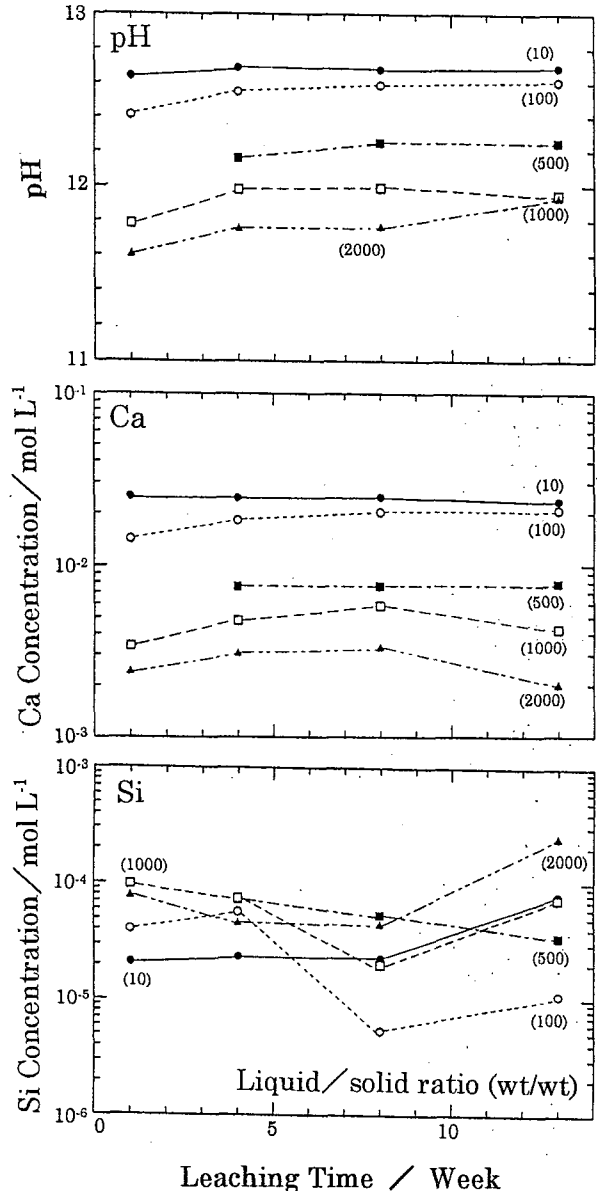


Fig.2 Leaching time dependence of pH and Ca and Si concentrations in water contacted with C₃S hydrate

また, 液相中のSi濃度については一定の傾向が見られなかった。本試験範囲では液相に溶出しているSi濃度が非常に小さく, ICP発光分析用に調製した液相試料の濃度は数mg/L以下であり, 本研究で使用した装置での実測による精度が1mg/Lであることから, 十分な測定精度が得られなかったことが, その一因であると考えられる。

3.1.2 固相のCa/Siモル比と液相組成の関係

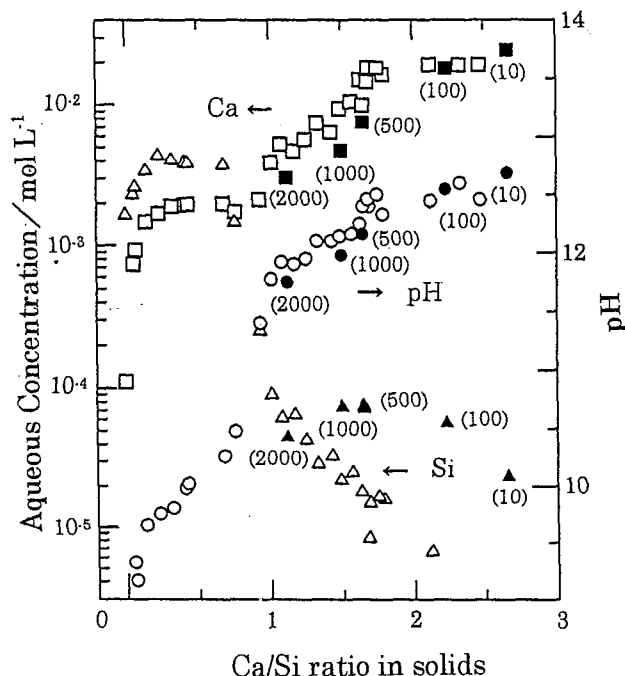
浸漬期間4週の固相のCa/Siモル比と液相組成の関係をFig.3に示す。固相のCa/Si比は液相へのCaとSiの溶出量から計算によって求めた。試料の炭酸化によって生じるCaCO₃は溶解度が非常に小さく, 液相組成に影響をおよぼさないと考えられる。そこで, 後述する熱分析に

よる CaCO_3 の定量結果 (Table 3) を用いて固相の Ca 量から CaCO_3 となった分の Ca 量を削除するという補正を実施した。また, Fig.3 には Greenberg らによるカルシウムシリケート水和物の溶解度データ [1] も併記した。

pH と Ca 濃度の結果は Greenberg らの値と良く一致しており, 浸漬期間 4 週において C_3S の水和物と浸漬水が平衡に近い状態にあると考えられる。Si 濃度は Greenberg らの値とは一致しなかったが, 前述したように測定精度に関連するものと思われる。

3.1.3 液固比と液相の pH および Ca の関係

浸漬期間 4 週の値を見かけの (未水和鉱物も残存するため) 平衡状態と考えて, この時の液固比と pH 値および Ca 濃度との関係を Fig.4 に示す。pH 値および Ca は液固比 100 (wt/wt) 以下では緩やかに減少し, 液固比 100 (wt/wt) を超えたところから, 液固比の増加とともに急激に減少する。これは液固比 100 (wt/wt) を超えたところで溶出機構あるいは溶解している固相が変化したことを示唆していると考えられる。熱分析から定量した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度から計算すると, 液固比 100 程度以下では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度で飽和する。また, 液固比 500 以上では飽和になるだけの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在しないので液固比の増加とともに Ca 濃度は低下すると考えられる。これは Fig.4 の実験結果とも良く一致することから, 本研究に



○ ● : pH □ ■ : Ca Concentration
 △ ▲ : Si Concentration.
 Open symbols represent the data by Greenberg et al.[1]. Closed symbols represent the data in this work.

Fig.3 The composition of the aqueous phase for the system of C_3S hydrate and water. (Leaching time : 4 weeks)

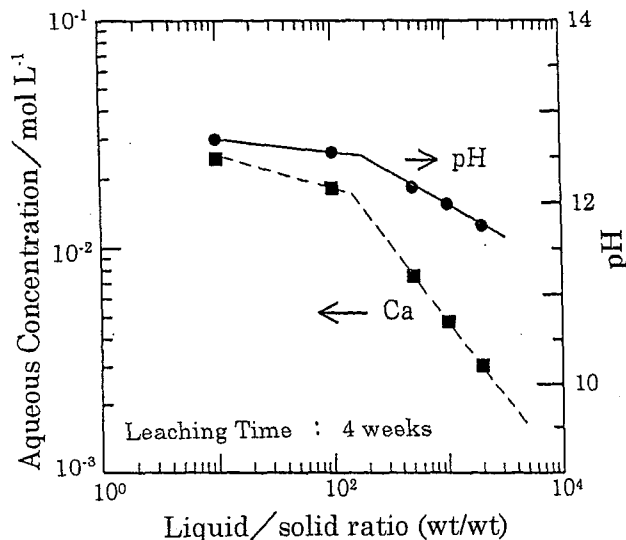


Fig.4 Liquid/solid ratio dependence of pH and Ca concentration in aqueous phase

おける試験条件では水和物中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に関しては浸漬期間 4 週で平衡が成り立っていると判断できた。溶解固相の変化については, 固相解析結果部分であわせて考察した。

3.2 固相解析

3.2.1 X線回折法による結晶相の同定

溶解試験試料の XRD による結晶相同定結果を Table 2 に示す。出発試料は結晶相として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と未水和鉱物である C_3S のピークが確認された。 C_3S を水和させたときに生成する C-S-H は結晶度が低いため, 本研究では XRD によって精度の高い測定をすることは困難であった。溶解試験によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピーク強度は弱くなり, 液固比 500 (wt/wt) 以上の試料では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは確認できなくなった。したがって, 液固比 500 (wt/wt) 以上の試験後の試料中の水和物は C-S-H のみであると考えられる。また, 全ての試料において未水和鉱物である C_3S の小さなピークが確認される一方, 一部の試料では空気中の炭酸ガスとの反応によって生成したと思われる CaCO_3 が認められた。

3.2.2 DTA/TG 測定による $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 の定量

溶解試験試料の DTA/TG による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の定量結果を Table 3 に示す。液固比 100 (wt/wt) までの試験後試料では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在したが, 液固比 500 (wt/wt) 以上の試験後試料では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは確認できず, 一部の試料で CaCO_3 が確認された。浸漬期間 13 週の試料においては CaCO_3 の生成量は多くなっており, 浸漬期間が長くなるほど空気中の二酸化炭素と反応することによる炭酸化が進行していることを示す。これは, 炭酸化の影響を防ぐように試験容器はシーリングテープを用い密封したが, グローブボックス等の環境制御を行わなかった

Table 2 The Crystal-phase in the solid phase identified by XRD.

Leaching Period Liquid/Solid ratio(wt/wt)	4 weeks					13 weeks					Initial Sample
	10	100	500	1000	2000	10	100	500	1000	2000	
Ca(OH) ₂	◎	○	—	—	—	◎	○	—	—	—	◎
CaCO ₃	—	—	△	—	—	—	—	△	△	△	—
C ₃ S	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

XRD Intensity ◎ : Strong ○ : Medium △ : Weak — : ND

Table 3 Quantification of Ca(OH)₂ and CaCO₃ by DTA/TG

Leaching period Liquid/Solid ratio(wt/wt)	4 weeks					13 weeks					Initial Sample
	10	100	500	1000	2000	10	100	500	1000	2000	
Ca(OH) ₂	52.5	39.7	—	—	—	43.45	32.5	—	—	—	21.5
CaCO ₃	6.4	6.1	8.23	—	—	—	1.2	12.6	7.3	19.1	—

wt%

ため、微量ずつ周辺の空気が容器内に混入し、浸漬期間が長い試料ほどその影響が現れたと考えている。これらの結果は前述の XRD による結晶相同定結果とほぼ同様である。浸漬期間 13 週、液固比 2000 (wt/wt) の試料においては 19% (セメント重量換算) の CaCO₃ が存在しており、この場合の液相の Ca 濃度低下の一因であると考えられる。また、低液固比の場合、溶解試験出発試料に比べて試験後の試料のほうが Ca(OH)₂ 量が多い。これは出発試料の水和が十分でなく、浸漬期間中に水和が進行し Ca(OH)₂ が生成したことによると考えられる。

3.2.3 NMR スペクトルの解析

C-S-H はセメントの主要な水和物の一つであり、結晶度が低く従来より行われていた粉末 XRD による解析のみでは構造を明らかにすることは困難であるが、TMS 法等と組み合わせることにより、構造解析が実施されてきた。C-S-H はトバモライトやジェーナイトに似た層構造を持つと考えられている。Fig.5 に Taylor が示した構造モデルを示す[11]。また、C-S-H の構造模式図を Fig.6 に示す[12]。C-S-H はトバモライトの基本構造と同様な CaO_x 層よりなる層構造を持ち、鎖状構造を示すシリケートアニオン (SiO₄²⁻ の四面体) の縮合体が CaO_x 層間に存在していると考えられている。一般的にセメント水和物中の C-S-H は CaO と SiO₂ が不定比な化合物であり、化学式で表現できないため C-S-H と総称している。構造的には非晶質に近く、明確にされていない。近年、²⁹Si-固体 NMR を用いた C-S-H の構造解析が実施されるようになり、トバモライトのシリケートアニオンの構造は二重鎖構造であるというモデルや C-S-H のシリケートアニオンの構造が Ca/Si 比や共存する他の元素によって変化すること等が報告されている[12-14]。本研究では、²⁹Si-固体 NMR を用いて C-S-H の溶解に伴うシリケートアニオンの変化を追跡した。

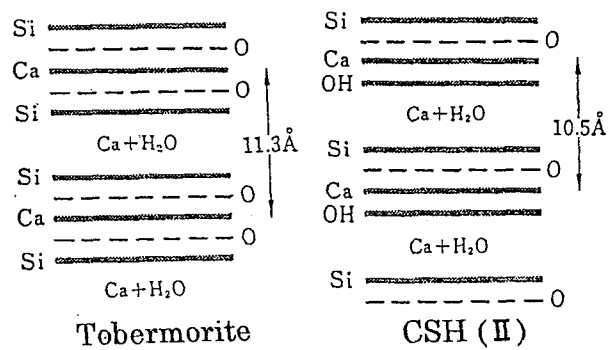


Fig.5 Diagrammatic representation of sequence of layers in tobermorite and of suggested sequence for C-S-H(II)[11]

(1) スペクトルの帰属

²⁹Si 固体 NMR では、シリケートアニオンの構造を示すスペクトルとして Q₀ (SiO₂ 単量体) が^{-65~-74 ppm}, Q₁ (端鎖) が^{-75~-85 ppm}, Q₂ (鎖中) が^{-85~-92 ppm}, Q₃ (鎖の分岐) が^{-93~-102 ppm}, Q₄ (網状) が^{-107~-115 ppm} の範囲で出現することが確認されている[12]。それぞれの構造モデルを Table 4 に示す。前述したようにセメント水和物である C-S-H は Q₁ と Q₂ のスペクトルが観察される。

(2) C-S-H のシリケートアニオン構造

C₃S の水和物の溶解試験前後の NMR スペクトルを Fig.7 に示す。未水和の合成 C₃S では SiO₂ 単量体を示す Q₀ のピークのみが確認されており、水和によって C-S-H が生成し、シリケートアニオンの鎖状構造を示す Q₁ と Q₂ のスペクトルが確認された。しかし、溶解試験前後のいずれの試料においても Q₀ のスペクトルが確認されており、XRD の結果と同様に未水和の C₃S 鉱物が残存していることを示す。Fig.7 に Q₂/Q₁ 比もあわせて示した。鎖状構造の場合、端鎖である Q₁ と鎖中である Q₂ の比をとることによってシリケートアニオンの鎖の長さが推測でき

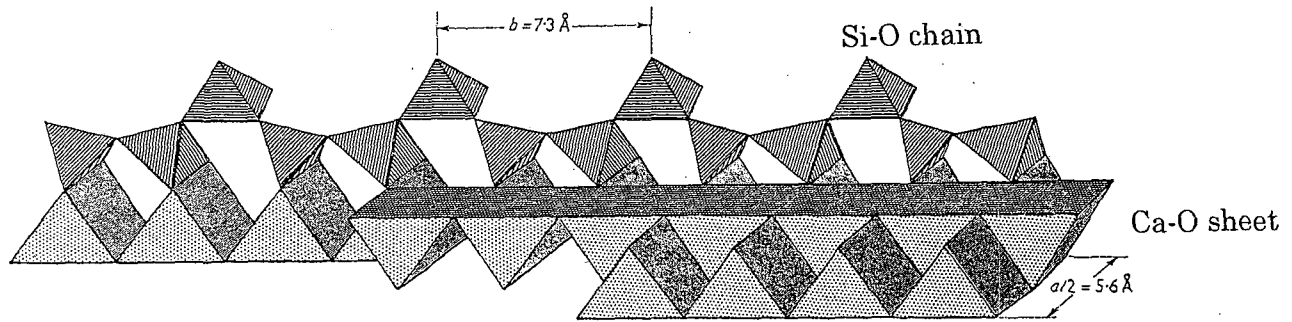


Fig.6 The structure of 11.3Å tobermorite[6].

Table 4 Silicate anion structure and ²⁹Si-NMR chemical shift of calcium silicate hydrate

Index	Formation
Q ₀	Monomer Q ₀
Q ₁	Dimer Q ₁ -Q ₁
Q ₂	Chain Q ₁ -Q ₂ -Q ₁
Q ₃	Sheet Q ₁ Q ₁ -Q ₃ -Q ₁
Q ₄	Three dimensional Q ₁ Q ₁ -Q ₄ -Q ₁ Q ₁

Q=(SiO₄)⁴⁻ tetrahedron

る。Q₂/Q₁ 比はスペクトルの強度比を示す数値であり Q₂/Q₁ の値が大きくなるにしたがってシリケートアニオンの鎖の長さが長くなることを示す。溶解試験の出発試料では Q₂/Q₁ 比が約 0.5 であるため、シリケートアニオンの平均縮合度は 3 であり、液固比 2000 (wt/wt) の試料では Q₂/Q₁ 比が約 1 であるため平均縮合度は 4 であると評価できる。

(3) 固相の Ca/Si 比とシリケートアニオン鎖長の関係

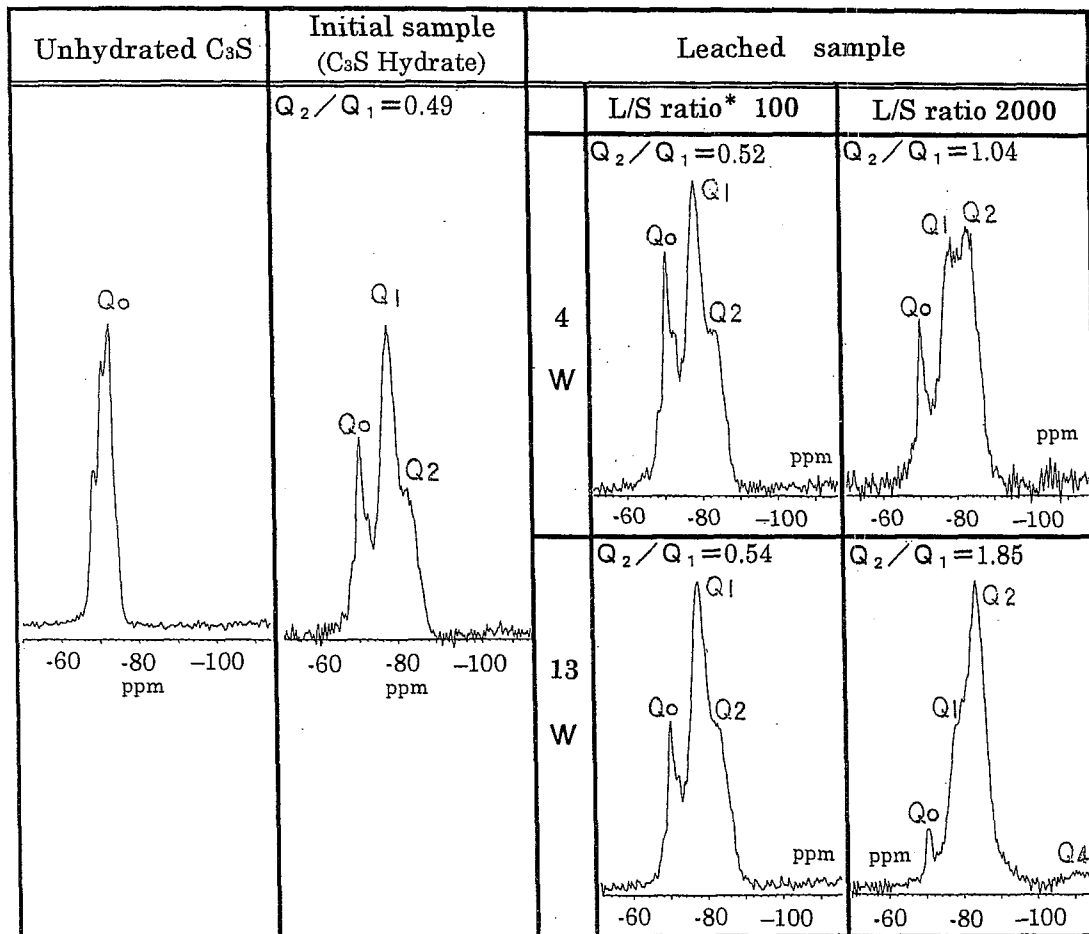
固相の Ca/Si 比と Q₂/Q₁ 比の関係を Fig.8 に示す。岡田らによって報告されている水熱合成によって得られたカルシウムシリケート水和物の Ca/Si モル比と Q₂/Q₁ 比の関係[12]も併せて示した。C-S-H では Ca/Si 比が小さく Ca イオンが少ないものほど Q₂/Q₁ は大きくなり、シリケートアニオンの鎖長は大きくなる傾向が見られた。したがってこれらの結果から、Ca/Si モル比 2 以下のカルシウムシリケート水和物では Ca/Si モル比と Q₂/Q₁ の値で示されるシリケートアニオン鎖長には相関があることがわかる。

本試験では、溶解の進行によって固相の Ca/Si 比は小さくなっており、前記の先行研究結果と併せ考えると溶解の進行により C-S-H のシリケートアニオン鎖長が長くなっているものと推定される。Faucon らは流水による C₃S の水和物の変質試験を実施しており、本研究と同様に、変質部分の C-S-H のシリケートアニオン鎖長が未変質部分のシリケートアニオン鎖長に比べて長くなっていることを NMR によって確認し報告している[6]。

Fig.8 に示したように、XRD や DTA/TG 測定によって Ca(OH)₂ の存在が確認された液固比 100(wt/wt)以下の試料では Q₂/Q₁ の値は出発試料と同じ値を示し、液固比 500(wt/wt)以上の試料では Q₂/Q₁ の値が大きくなった。その理由は、液固比 100 (wt/wt) 以下の試料では溶解するのは Ca(OH)₂ のみであり、C-S-H の構造に変化は現れないが、液固比 500 (wt/wt) 以上では液相組成が Ca(OH)₂ の飽和溶解度以下となるため Ca(OH)₂ と C-S-H の溶解が同時に進行し、C-S-H のシリケートアニオン構造が変化したためと考えられる。C-S-H の Ca が溶出することによって C-S-H のシリケートアニオンはシラノール化し、脱水縮合することによって C-S-H の鎖構造が長くなったものと推定される。この結果は XRD, DTA/TG による測定結果ともよく一致する。

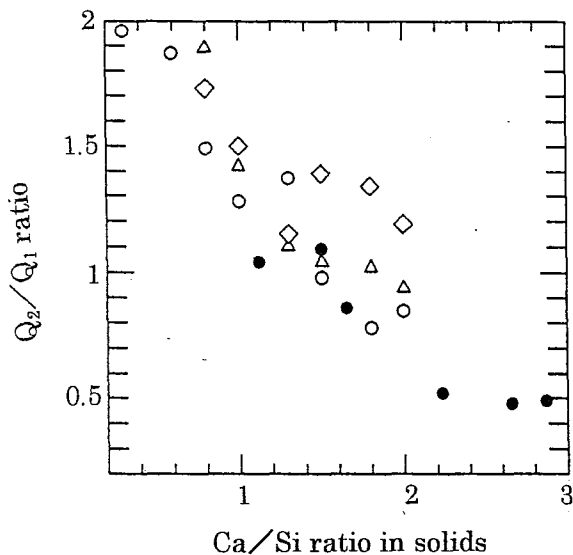
(4) 浸漬期間とシリケートアニオン鎖長の関係

Fig.7 に示した浸漬期間 13 週の試料の NMR スペクトルから、液固比が 2000 (wt/wt) の試料では浸漬期間の増加によってシリケートアニオン鎖長が長くなっている傾向が見られた。しかし、液固比 100 (wt/wt) の試料ではシリケートアニオンの鎖の長さは浸漬時間の影響を受けなかった。これは、液固比が 100 (wt/wt) の試料では C-S-H の溶解が生じていないためであると考えられる。液固比 2000 (wt/wt) の試料では炭酸化の影響が大きく炭酸カルシウムが多量に生成していることから、大気中から取り込まれた炭酸イオンによって Ca の溶出が促進され、シリケートアニオンの縮合が促進されたことが考えられる。しかし、時間経過による縮合の進行も考えられることから、時間



* L/S ratio : Liquid/Solid ratio (wt/wt)

Fig.7 ²⁹Si-NMR spectra for C₃S hydrate before and after leaching



○ ◇ △ : Q₂/Q₁ ratio for calcium silicate hydrate prepared at 120°C(○), 150°C(△), 180°C(◇) by Okada et al.[10].
 ● : Q₂/Q₁ ratio in this work.

Fig.8 Relation between Ca/Si mole ratio in solid and Q₂/Q₁ ratio.

経過によるC-S-H構造の変化については、今後、詳細に検討していく必要があると考えられる。

C-S-Hの溶解による構造の変化は溶解挙動評価だけでなく、核種吸着挙動評価においても重要であると考えられ、今後、OPC水和物についても詳細な検討を行っていく必要があると考えられた。

4 結論

液固比を変化させ溶解量を変化させることによって、液相と固相の溶解による変化を評価した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 浸漬期間4週程度で液相と固相は見かけ上、平衡になっていると考えられ、その時の組成はGreenbergらのカルシウムシリケート水和物の溶解度データと良く一致していた。
- (2) C₃Sの水和物ではCa(OH)₂が最初に溶出し、Ca(OH)₂溶出後にC-S-Hが溶解し始め、C-S-Hの溶解が開始する液固比は100(wt/wt)を超えた辺りであることが

明らかになった。

- (3) ^{29}Si -NMR による C-S-H のシリケートアニオンの構造解析結果から、液固比 100 (wt/wt) 以下の試料では C-S-H の溶解が起きていないため、シリケートアニオン構造に変化は見られなかったが、液固比 500 (wt/wt) 以上の試料では Ca の溶出による脱水縮合反応でシリケートアニオン鎖長が長くなったことが確認できた。この結果は(2)項の結果と一致し、液固比 500 以上の試料では C-S-H が溶解することによって C-S-H のシリケートアニオン構造が変化していることがわかった。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、金沢工業大学 内川浩教授には数多くの御指導、御助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表するものである。

参考文献

- [1] Greenberg, S.A., Chang, T.N.: Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. *Journal. Phy. Chem.*, **69**, 182-188 (1965).
- [2] Atkinson, A., Everit, N.M., Guppy, R.M.: Evolution of pH in a radwaste repository. AERE R 12594, United Kingdom Atomic Energy Authority (1987).
- [3] Atkinson, A., Everit, N.M., Guppy, R.M.: Evolution of pH in a radwaste repository. AERE 12939, United Kingdom Atomic Energy Authority (1988).
- [4] Atkinson, A., Guppy, R.M.: Evolution of pH in a radwaste repository. AERE R 12961, United Kingdom Atomic Energy Authority (1988).
- [5] Berner, U.R.: Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals. *Radiochem. Acta*, **44/45**, 387-393 (1988).
- [6] Faucon, P., Adenot, F., Facquinot, J., Virlet, J., Cabrillac, R., 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, Göteborg, Sweden, June 2-6, (1997).
- [7] Faucon, P., Adenot, F., Cabrillac, R., Jord, M.: 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* (Gjorv O.E., Sakai K., Banthia N. ed.), Vol.1, Tromso, Norway, June 21-24, 1998, pp123-132 (1998).
- [8] 芳賀和子, 坂本浩幸, 石崎寛治郎, 天野恕, 広永道彦, 田中知: 放射性廃棄物処理処分におけるセメント系材料の溶解特性. 秩父小野田研究報告 **133**, pp194-203 (1997).
- [9] 芳賀和子, 坂本浩幸, 柴田真仁, 石崎寛治郎, 広永道彦, 田中知. 日本原子力学会 1997 春の年会, 東京, 3月24~26日, L31(1997).
- [10] Parry-Jones, G., Al-Tayyib, A.J., Al-Dulaijan, S.U.: ^{29}Si MAS-NMR Hydration and compressive strength study in Cement Paste. *Cem. and Con. Res.*, **19**, 228-234 (1989).
- [11] Taylor, H.F.W.: The Chemistry of Cements vol.1, *ACADEMIC PRESS INC*, pp202 (1964).
- [12] Taylor, H.F.W.: The Chemistry of Cements vol.1, *ACADEMIC PRESS INC*, pp188 (1964).
- [13] Okada, Y., Ishida, H., Mitsuda, T.: ^{29}Si NMR spectroscopy of silicate anions in hydrothermally formed C-S-H. *J.Am.Ceram.Soc.*, **76**, 765-68 (1994).
- [14] 岡田能彦, 柴崎英夫, 一家惟俊: ^{29}Si -NMR によるセメント及びセメント水和物中の $(\text{SiO}_4)^+$ の挙動. セメント・コンクリート論文集, No.43, pp24-29(1989).
- [15] 岡田能彦: ケイ酸カルシウム水和物の構造解析の変遷 (主にセメントに関連した C-S-H). *Gypsum & Lime*, No.236, 31-42 (1992).