

セメント硬化体中から溶出する Ca および Si の特性†

稲本 隼也* 木村 定雄** 大嶋 俊一***

Characteristics of Ca and Si Eluted from Hardened Cement Paste into Soaking Water

by

Shunya INAMOTO*, Sadao KIMURA** and Syunichi OSHIMA***

The construction methods for mountain tunnels can be broadly classified into sheet pile and NATM. In the sheet pile method, the arch and the sidewall are constructed separately, which results in horizontal joints and transverse joints. These joints and joints tend to become discontinuous surfaces, and cracking and leakage often become apparent as the service life lengthens. Calcium leaching is a phenomenon in which calcium leaches out of the hardened cement and the area becomes brittle. However, this phenomenon has not been studied extensively because it takes a long time to develop. On the other hand, the Ca/Si molar ratio of calcium silicate hydrate, one of the hydration products of cement, is said to affect the strength of hardened cement. In this study, we hypothesized that calcium leaches out and propagates cracks when cracks with water leakage occur. We have continuously measured the amount of calcium leached into the water by immersing cement paste samples in ion-exchanged water over a long period of time. This study examines the relationship between the dissolution of calcium silicate hydrate and mechanical properties by analyzing the soaking water and samples used for soaking.

Key words:

Calcium leaching, C-S-H, Ca/Si molar ratio, Hardened cement, Mountain tunnel

1 はじめに

山岳トンネルの施工法は、矢板工法と NATM に大別される。中でも、矢板工法はアーチ部と側壁部を分けて施工することから、水平打ち継目および横断目地がある。これらの継目および目地は覆工の不連続面となりやすく、供用年数の長期化に伴い、ひび割れや漏水が顕在化することが多い。1980 年頃に上越新幹線中山トンネル¹⁾において、初めて NATM が採用されるまで矢板工法が主な施工法であったことから、矢板工法で施工された山岳トンネルの供用年数は長期化している。

他方、カルシウム (Ca) 溶出はセメント硬化体中から降雨などによって Ca が溶出し、その部分が脆弱化する現象とされている。初期の Ca 溶出はセメント水和生成物の中で溶解度が高い Ca(OH)₂ の溶解によるものである。また、セメント硬化体の強度はけい酸カルシウム水和物 (C-S-H) の Ca/Si モル比が影響する²⁾とされ、長期的には Ca(OH)₂ とともに C-S-H が溶解し、その部分が脆弱化する。この現象は、古くは 1920 年頃にスウェーデンにおいて、ダム の堤体の劣化現象として報告されている³⁾。日本における事例では、1922 年に竣工した大河津分水堰⁴⁾などが挙げられる。また、1894 年に建設された地下式給水所施設では、地盤に触れている床版コンクリートの Ca/Si モル比が低下していたことが報告されている⁵⁾。ここで、Ca 溶出による C-S-H の溶解に関する既往の研究をみると、久田

ら⁶⁾はモルタル硬化体を対象に、電気的手法を用いて Ca を促進して溶出させる実験を行い、Ca 溶出量とモルタル硬化体の空隙量およびビッカース硬さとの関係を示している。その中で、通電期間の増加に伴い Ca が、ほぼ線形にモルタル硬化体から溶出すること、Ca の溶出によって溶出面付近からビッカース硬さが低下することを示している。大即ら⁷⁾は拡散試験と電気化学的促進試験を組み合わせた手法を用いて検討し、暴露面から 0-4mm の領域では拡散換算期間が 0-3 年で、ビッカース硬さが著しく低下することを示している。斎藤ら⁸⁾はモルタル硬化体を用いて、約 66 ヶ月にわたって促進しない手法である拡散試験を実施し、電位勾配を与えた促進試験との比較を行っている。その結果、Ca 溶出量は与える電位勾配が大きくなるほど多く、変質状態は電位勾配を与えた方が C-S-H の変質が進行していることを示している。これらの知見は、Ca 溶出の進行速度が緩慢であり、長期間にわたって Ca 溶出が進行することから、電気的手法を用いた促進実験によるものである。したがって、促進実験から得られた知見が実現象と同じであるか検証する必要があると考えられる。しかしながら、長期間にわたって浸漬した試料を用いて溶出した Ca およびケイ素 (Si) 量、試料内部の Ca/Si モル比、水和物量、ビッカース硬さについて詳細に分析した事例は見あたらない。そこで、筆者らは漏水を伴うひび割れが発生した際に、Ca 溶出が主因となり、ひび割れが進

† 原稿受理 令和7年3月10日 Received Mar.10, 2025 ©2026 The Society of Materials Science, Japan

* 金沢工業大学 工学研究科環境土木工学専攻 〒924-0838 石川県白山市
Civil and Environmental Eng. Kanazawa Inst. of Tech., Hakusanishi, Ishikawa 924-0838.

** 金沢工業大学 工学部環境土木工学科 〒924-0838 石川県白山市
Civil and Environmental Eng. Kanazawa Inst. of Tech., Hakusanishi, Ishikawa 924-0838.

*** 金沢工業大学 バイオ・化学部応用化学科 〒924-0838 石川県白山市
Applied Chemistry. Kanazawa Inst. of Tech., Hakusanishi, Ishikawa 924-0838.

Table 1 Sample Type.

Case Name	Time to soak (days)	W/C (%)	Unit weight (kg/m ³)				
			W	C	VT	T	Ad
A _{3day}	3	50	602	1,225	6.1	3.1	1.0
A _{7day}	7						
A _{28day}	28						
B _{3day}	3	50	612	1,225	—	—	—

Table 2 Chemical Component of Ordinary Portland Cement.⁹⁾

Chemical Component	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Test Results (%)	2.18	20.21	5.13	2.97	64.87
Chemical Component	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
Test Results (%)	1.19	2.05	0.22	0.41	0.023

展するという仮説を立て、浸漬水中に溶出した Ca 量を定量的に測定する手法としてキレート滴定を提案し、約 5 年間にわたって、セメントペースト試料からイオン交換水中に溶出した Ca 量を測定してきている⁹⁾。

本稿は、約 3~5 年間にわたってイオン交換水中に浸漬したセメントペースト試料から溶出する Ca (溶出側の分析) および試料に残存する Ca (残存側の分析) を定量的に分析することで、C-S-H の溶解を検証し、C-S-H の溶解による力学性能の指標 (ビッカース硬さ) の低下との関係性を論じるものである。

2 Ca溶出の分析手法

2・1 試料の概要

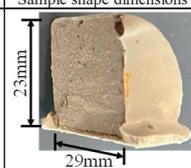
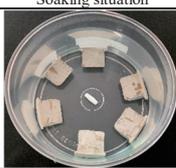
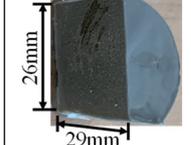
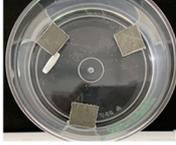
分析に用いる試料の配合と普通セメントの化学成分を Table 1 と Table 2⁹⁾ に示す。試料をイオン交換水に浸漬して、セメントから浸漬水中に溶出する Ca 量および Si 量を定量的に測定するため、試料は普通ポルトランドセメントのペーストとし、練混ぜ水はイオン交換水とした。

Table 1 中の A_{3day}, A_{7day} および A_{28day} は、試料を打設してから浸漬水に浸漬するまでの期間を要因として、各々 3 日、7 日および 28 日としたケースである。3 日と 7 日とするケースは、トンネル覆工の型枠の脱型に要する期間が変動することを想定している。28 日とするケースは、セメントの水和反応が概ね進行した期間を想定している。B_{3day} は主として残存側の分析をするケースである。なお、試料の浸漬までは封緘養生(20°C)を施した。また、ブリーディングを抑止するために添加した特殊増粘剤 VT, 消泡剤 T, 流動性調整剤 Ad に Ca は含まれていない。

2・2 浸漬の条件

試料の形状寸法および浸漬の外観を Table 3 に示す。試料は、塩ビ管を型枠として、長さ方向に切り欠きを設けてセメントペーストを打設し、直径 φ30mm の円柱状に作製し、封緘養生後、長さ 130mm ずつ切断して、φ30mm×130mm とした個々の試料の全面をエポキシ樹脂で被覆、その後、ストレートエッジを用いて割裂した割裂面をひび割れ面に模擬した。ひび割れ面を Ca 等の溶出面として 1 リットルのイオン交換水に浸漬し、定期的にマグネチックスターラーを用いて攪拌することでイオン交

Table 3 Shape dimensions of the sample.

Case Name	Soaking period	Sample shape dimensions	Soaking situation
A _{3day} A _{7day} A _{28day}	5.1 years		
B _{3day}	2.9 years		

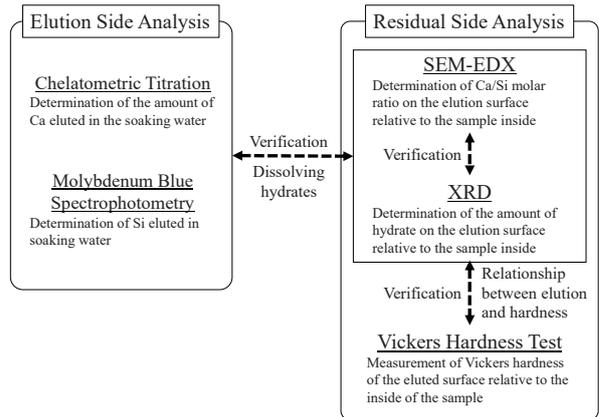


Fig. 1 Analytical methods for calcium elution.

Table 4 Sample types and experimental items.

Case Name	Elution Side Analysis	Residual Side Analysis
A _{3day}	Chelatometric Titration (Calcium elution)	SEM-EDX (Ca/Si molar ratio) XRD (hydrate) Vickers Hardness Test (Vickers Hardness)
A _{28day}	Molybdenum Blue Spectrophotometry (Silicon elution)	
A _{7day}		
B _{3day}	—	

換水の状態を一樣とした。浸漬水は月に 1 回の頻度で、Ca 溶出量の測定し、浸漬水を全量交換して、Ca 溶出量の測定を繰り返した。なお、Table 3 中の試料の色の違いは撮影環境の違いによるものである。

2・3 実験項目

本実験は長期にわたってイオン交換水中に浸漬したセメントペースト試料のひび割れ面から溶出する Ca (試料側の分析) および試料に残存する Ca (残存側の分析) を定量的に測定することで、Ca 溶出に伴う C-S-H の溶解を検証し、加えて、C-S-H の溶解による力学性能の低下との関係性を明らかにする。これらの測定と分析手法を Fig. 1 に示す。各試料を用いた実験項目を Table 4 に示す。A_{3day}, A_{7day} および A_{28day} のケースでは溶出側の分析を実施し、B_{3day} および A_{7day} のケースでは浸漬期間が各々約 3 年と 5 年と異なる場合の残存側の分析を実施した。

溶出側の分析では、試料から浸漬水中に溶出した Ca 量および Si 量を把握することで、C-S-H の溶解を確認した。Ca 溶出量はキレート滴定、また、Si 溶出量はモリブデン青法で測定した。残存側の分析では、浸漬した試料から分

析試料を採取して、SEM-EDX および XRD によって C-S-H の溶解を確認し、またビッカース硬さを測定して力学性能の低下を確認した。各種測定条件を Table 5 に示す。

3 溶出側の分析

3・1 試料から溶出したCa量

(1) キレート滴定による測定

試料の溶出面からイオン交換水中に溶出したCa量はキレート滴定による手法で測定した。キレート滴定による手法は、滴定液(EDTA溶液)を浸漬水に滴下して、試料から浸漬水中に溶出したCa量を定量的に測定する手法である。イオン交換水中に溶出したCa量は、文献¹⁰⁾の方法によって算出した。

(2) 測定結果と考察

$A_{3\text{day}}$, $A_{7\text{day}}$ および $A_{28\text{day}}$ のCa溶出量の経時変化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 中の曲線は \sqrt{t} 則を仮定した近似曲線である。また、Fig. 3 は式(1)を用いて、算出したCa溶出速度を示したものである。Fig. 3 中の曲線は、Fig. 2 で得られた近似曲線を微分した近似曲線である。

$$\Delta V_t = \frac{Ca_{i+1} - Ca_i}{t_{i+1} - t_i} \quad (1)$$

ここで、

ΔV_t : Ca 溶出速度 (mg/mm²/year)

$Ca_{i+1} - Ca_i$: 時刻 t_i から t_{i+1} で溶出したCa量 (mg/mm²)

$t_{i+1} - t_i$: i から $i+1$ までの期間 (year) である。

次に、Fig. 2 および Fig. 3 をみると、浸漬開始から約1年までは、試料の打設から浸漬水に浸漬させるまでの期間の影響があるものの、Ca溶出速度が著しく低下する傾向はほぼ同じである。これは溶出面付近の溶解度が高いCa(OH)₂の溶解が主であるものと考えられる。一方、浸漬開始後1年以降、Ca溶出速度は、ほぼ一定となっている。これは溶出面付近のC-S-Hおよび試料内部のCa(OH)₂の溶解によるものと考えられる。これらのことから、試料の打設から浸漬までの期間の違いがCaの溶出傾向に及ぼす影響は長期的には小さく、初期の水和反応率が異なる場合においても長期的なCa溶出量には影響しないといえる。

3・2 試料から溶出したSi量

(1) モリブデン青法による測定¹⁰⁾

試料の溶出面からイオン交換水中に溶出したSi量はモリブデン青法を用いて測定した。モリブデン青法による手法は、Si濃度が既知のケイ素標準原液を希釈することで検量線を求め、濃度が未知の浸漬水の吸光度を測定することで、浸漬水中のSi濃度を算出する手法である。

(2) 測定結果と考察

$A_{3\text{day}}$, $A_{7\text{day}}$ および $A_{28\text{day}}$ のSi溶出量の経時変化を Fig. 4 に示す。Si溶出量の測定は、浸漬開始から初期の期間は溶解度が高いCa(OH)₂の溶解が主であり、C-S-Hの溶解は微

Table 5 Conditions for various experiments.

Experiment	Terms
Chelatometric Titration	<ul style="list-style-type: none"> Equipment : 10ml capacity burette Sample water volume : 50ml
Molybdenum Blue Spectrophotometry	<ul style="list-style-type: none"> Dilute soaking water five times with Milli-Q Concentration of standard solution for calibration curve : 0ppm, 0.05ppm, 0.1ppm, 0.25ppm, 0.5ppm, 1.0ppm
SEM-EDX	<ul style="list-style-type: none"> Acceleration voltage : 20kV Measurement magnification : 950x Target Elements : O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr
XRD	<ul style="list-style-type: none"> Target : Cu Voltage : 40kV Electric current : 15mA Scanning range : 3°~60° Scanning speed : 5.0°/min Step : 0.01° Mixing ratio of ZnO : 0.1 times the mass of the sample
Vickers Hardness Test	<ul style="list-style-type: none"> Test Force : 0.25N Loading time : 10 seconds Number of measurements : 15 times

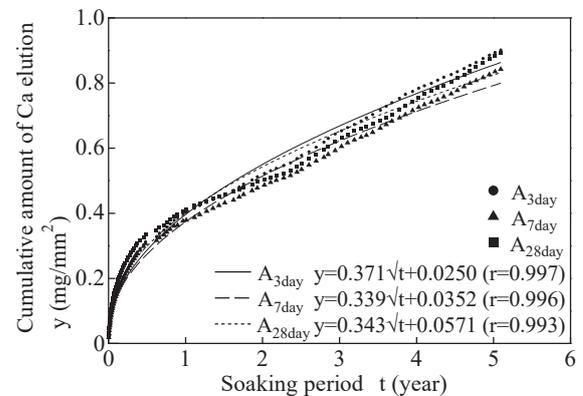


Fig. 2 Change over time in cumulative Ca elution (A).

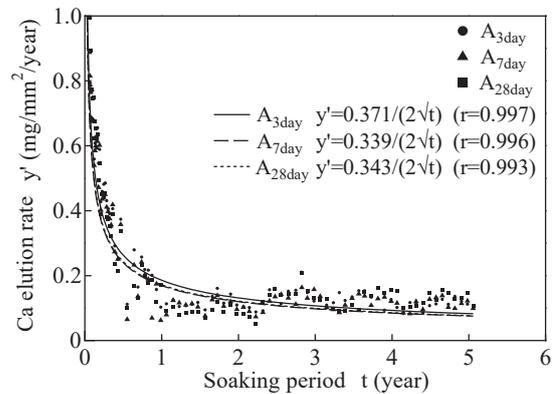


Fig. 3 Change over time in Ca elution rate (A, enlarged figure).

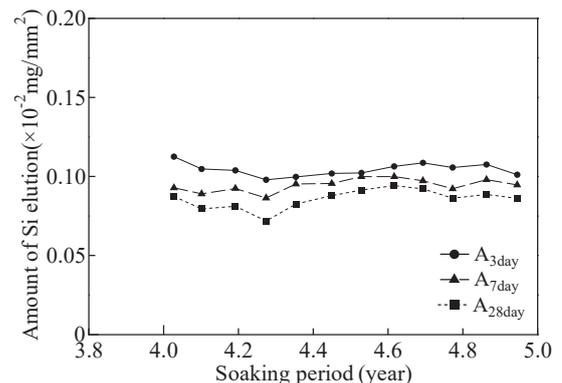


Fig. 4 Change over time of Si elution (A).

少であると考え、Ca 溶出速度が安定している浸漬開始から4年から開始した。Fig. 4をみると、4年以降の経年によるSi 溶出量は、すべてのケースでほぼ一定となっている。とくに、Si 溶出量の差が最も大きい測定値であるA_{3day}とA_{28day}の差は $2.6 \times 10^{-4} \text{mg/mm}^2$ となっている。浸漬に用いた全試料の当初Si含有量は $5.85 \times 10^3 \text{mg/mm}^2$ であり、測定値の差はその0.02%となる。したがって、打設から浸漬までの期間が異なってもSi 溶出量の差は小さく同程度になると考えられる。

3・3 C-S-Hの溶解に関する考察

浸漬期間が4年以降のA_{3day}, A_{7day}およびA_{28day}のCa 溶出量とSi 溶出量をFig. 5に示す。Ca 溶出量はSi 溶出量と比較して多く、溶出量をモル比で表すと、最小で約1.5、また最大では10となる。ここで、使用したセメント中に含まれるC-S-HのCa/Siモル比を1.7と仮定¹¹⁾し、式(2)を用いて、Ca 溶出量に占めるC-S-Hの溶解によるCa 溶出量を算出した。ここで、算出したCa 溶出量はC-S-Hが溶解した際にCaおよびSiがすべて溶出するものとし、測定されたSi 溶出量を用いてC-S-Hの溶解によるCa 溶出量を算出している。ここで、C-S-Hの溶解に伴うCa/Siモル比の低下はないものとする。

$$\text{Ca}' = \text{Ca}_{\text{at}} \times \frac{1.7\text{Si}}{\text{Si}_{\text{at}}} \quad (2)$$

ここで、

Ca' : Si 溶出量から算出したCa 溶出量 (g)

Ca_{at} : Caの原子量 (g/mol)

Si : Si 溶出量 (g)

Si_{at} : Siの原子量 (g/mol)

である。

以上、C-S-Hの溶解によるCa 溶出量は、Fig. 5中に示すように測定されたCa 溶出量の少なくとも約30%を占める。ここで、水和反応により生成されるCa量は、C-S-Hの溶出傾向を分析する上で、重要な要因と考えられる。そこで、セメントに含まれるCaOの質量割合およびボーグの式を用いて、C₃SとC₂Sの質量割合を求めると、C₃Sが65.9%、C₂Sが8.34%となる。次に、C₃SとC₂Sが完全に水和したと仮定して、水和反応の化学式¹²⁾より、水和反応によって生成されるC-S-HおよびCa(OH)₂に各々含まれるCa量を算出する。すなわち、セメントの使用量(20.7g)およびC₃Sの質量割合より、C₃Sに含まれるCaの物質量は0.179molとなる。次に、式(3)に示す水和反応の化学式の係数より、C₃Sから生成されるC-S-H中のCaの物質量は0.101molとなる。ここで、浸漬に用いた試料の個数を考慮すると、浸漬に用いた試料中のC₃Sから生成されるC-S-Hに含まれるCaの質量は、 $1.21 \times 10^4 \text{mg}$ となる。同様に、C₃Sから生成されるCa(OH)₂、C₂Sから生成されるC-S-HおよびCa(OH)₂に各々含まれるCaの質量を求める。その上で、試料中のC₃SとC₂Sに含まれるCaの合計量に

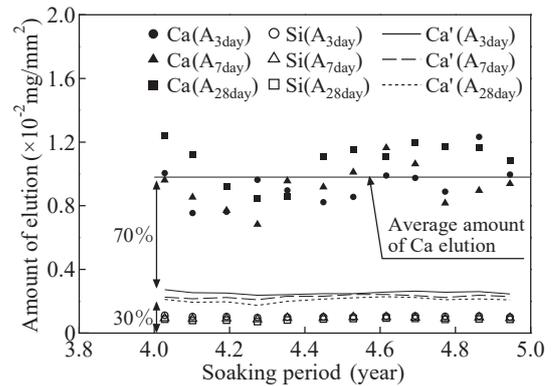
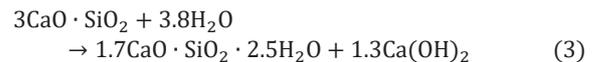


Fig. 5 Comparison of elution amount.

対して、C₃SとC₂Sの水和反応から生成されるC-S-H中に含まれるCa量の割合を求める。ここで、C₃AやC₄AFは、生成したCa(OH)₂と反応し、Ca(OH)₂を消費する¹²⁾ため、C₃SやC₂Sから生成される試料中のCa(OH)₂量は、上記の計算値よりもさらに少なくなると考えられることから、計算上は考慮しないものとした。なお、C₃SとC₂Sの質量割合は普通セメントの値と異なると考えられるものの、市販されている普通セメントのばらつきの範疇であることを確認している¹³⁾。



試料中のC₃S、C₂Sに含まれるCa量に対して、約60%はC-S-Hであり、40%はCa(OH)₂である。これらのことを合わせ考えると、Ca 溶出量の大部分は溶解度が高いCa(OH)₂からの溶出であるものの、C-S-Hも溶解していると考えられる。また、Fig. 5中で、浸漬4年から5年のCa 溶出量およびSi 溶出量がほぼ一定であることから、長期的なC-S-Hの溶解の予測手法として活用できる可能性がある。

4 残存側の分析

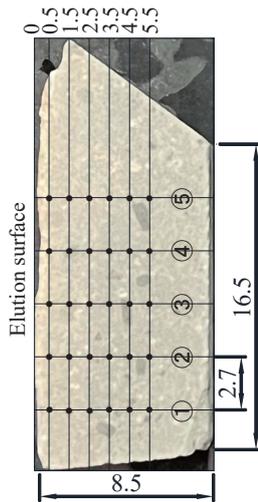
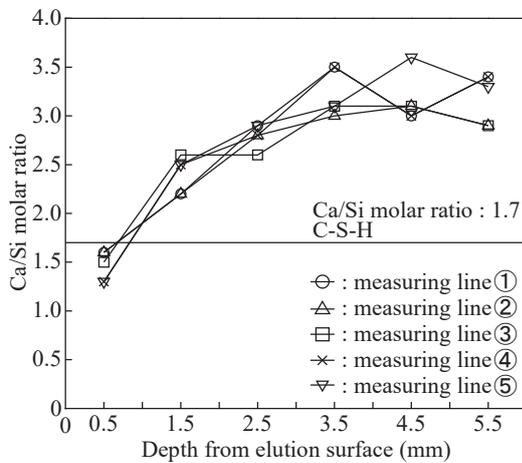
4・1 測定面の成形

残存側の分析では長期間にわたって浸漬した試料を溶出面および内部のCa/Siモル比、水和物量、ピッカース硬さにより分析した。Ca 溶出に伴うC-S-Hの溶解を検証するため、試料内部のCa/Siモル比をSEM-EDX、水和物量をXRDにより測定した。また、C-S-Hの溶解による力学性能の低下をピッカース硬さ試験により測定した。なお、各々の分析に用いる試料は、ISOMET LOW SPEED SAWを用いて切断して成形した。

4・2 Ca/Siモル比の変化

(1) SEM-EDXによる測定位置

約3年と5年にわたってイオン交換水に浸漬した試料であるB_{3day}とA_{7day}の試料を用いてCa/Siモル比を測定した。Fig. 6はSEM-EDXの測定位置を示したものである。溶出面からの深さが0.5mm, 1.5mm, 2.5mm, 3.5mm, 4.5mm, 5.5mmとなる位置で測定した。なお、A_{7day}は、溶出面か

Fig. 6 Measurement position (B_{3day}).Fig. 7 Ca/Si molar ratio inside the sample (B_{3day}).

らの深さが 6.5mm も測定した。測定条件は Table 5 に示したとおりである。

(2) 測定結果と考察

SEM-EDX を用いた手法では、対象とした元素の原子数比が得られる。そこで、式(4)を用いて得られた各元素の原子数比から Ca/Si モル比を算出した。浸漬期間が異なる B_{3day} および A_{7day} の溶出面からの深さと Ca/Si モル比との関係を各々 Fig. 7 および Fig. 8 に示す。

$$\text{Ca/Si} = \frac{\text{Ca}_{\text{at}\%}}{\text{Si}_{\text{at}\%}} \quad (4)$$

ここで、

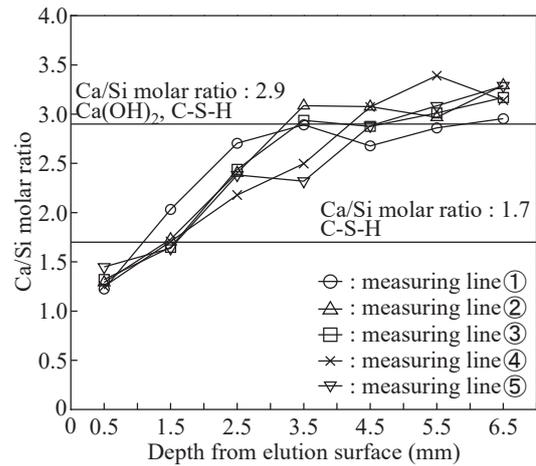
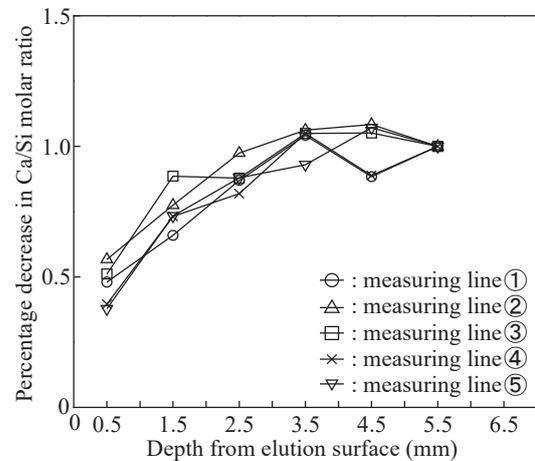
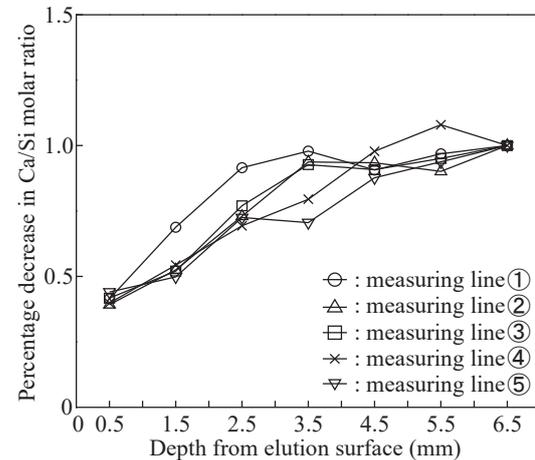
Ca/Si : 測定位置における Ca/Si モル比

Ca_{at%} : 測定位置における Ca の原子数濃度 (%)

Si_{at%} : 測定位置における Si の原子数濃度 (%)

である。

溶出面から深さ方向の Ca/Si モル比は、溶出面に近づくにつれて低下する傾向を示した。これは、Ca および Si の溶出が溶出面付近から内部に進行するためである。このことから、試料内部の Ca/Si モル比は、浸漬期間が約 3 年

Fig. 8 Ca/Si molar ratio inside the sample (A_{7day}).Fig. 9 Range of decrease in Ca/Si molar ratio (B_{3day}).Fig. 10 Range of decrease in Ca/Si molar ratio (A_{7day}).

では溶出面から 2.5mm 以浅 (B_{3day})、約 5 年では 3.5mm 以浅 (A_{7day}) で Ca/Si モル比が低下すると考えられる。次に、溶出面から浅層部の Ca/Si モル比の低下割合を分析するため、B_{3day} では深さが 5.5mm、A_{7day} では 6.5mm の Ca/Si モル比を 1 とし、これより溶出面に近い浅層部の Ca/Si モル比の低下割合を算出した。Fig. 9 および Fig. 10 はその結果を示したものである。Ca/Si モル比は約 3 年間浸漬した試料では溶出面からの深さが 5.5mm と比較して

1.5mm で約 70%, 0.5mm で約 40%となる。また, 約 5 年間浸漬した試料では溶出面からの深さが 6.5mm と比較して 2.5mm で約 70%, 0.5mm で約 40%となる。このため, 浸漬期間が長くなることで, 試料内部の C-S-H の溶解が進行していると考えられる。

ここで, 水和反応により生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H 中の Ca/Si モル比は, 3・3 で算出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H 中に含まれる Ca 量と試料に含有する Si 量を用いて算出すると, その値は 2.9 となる。これは, Fig. 8 中の $A_{7\text{day}}$ の溶出面から 3.5mm 以深と同程度の値である。また, 溶出面付近をみると, 両ケースともに前述したセメント中に含まれる C-S-H の Ca/Si モル比である 1.7 より低い値を示している。これらのことから, 大部分は溶解度が高い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解であるものの, C-S-H も溶解している可能性がある。

4・3 水和物量の変化

(1) XRDによる測定位置

約 3 年と 5 年にわたってイオン交換水に浸漬した試料中の水和物量は, XRD を用いて測定した。ICDD の PDF と既往の文献¹⁴⁾を参考にして, 水和物を同定した。水和物量の変化を分析するため, $B_{3\text{day}}$ は溶出面から 0~2mm, 2~4mm, 4~6.5mm の深さで切断し, $A_{7\text{day}}$ は 0~2mm, 2~4mm, 4~6mm の深さで切断した。切断した試料は, 60°C で 7 日間の乾燥処理した後に, 粉碎機により粉碎した。その後, 粉末試料に内標準物質として酸化亜鉛 (ZnO) をメノウ乳鉢により混合した。測定条件は Table 5 に示すとおりである。

(2) 水和物の同定結果と考察

$A_{7\text{day}}$ の溶出面から 0~2mm および 4~6mm の回折結果を各々 Fig. 11 および Fig. 12 に示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H は ZnO に対する各水和物のピークとなる回折強度の比から算出した。Ca/Si モル比が低下していない深さでは溶解が進行していないと仮定し, $B_{3\text{day}}$ では 4~6.5mm とし, $A_{7\text{day}}$ では 4~6mm における回折強度比を 1 とし, 各水和物の増減を算出した。Fig. 13 はその結果を示したものである。なお, Fig. 11 および Fig. 12 中の SiO_2 の回折線は試料をメノウ乳鉢により混合した際に混入したものと考えられる。また, 回折強度比の算出に用いた各水和物の回折角度と回折強度の関係を Table 6 および Table 7 に示す。ここで, 本稿では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の $2\theta = 18^\circ$ の回折線を用いた結果を示しており, $2\theta = 34^\circ$ の回折線を用いた場合も同様の傾向が得られた。Fig. 13 中の溶出面からの深さは, 0~2mm は 1mm, 2~4mm は 3mm, 4~6mm は 5mm, 4~6.5mm は 5.25mm として示している。Fig. 13 をみると, 浸漬期間が約 3 年である $B_{3\text{day}}$ では, 溶出面から 1mm の深さの回折強度比が, 3mm や 5.25mm の値と比較して, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が約 90%, また, C-S-H が約 3%低下している。

約 5 年浸漬した $A_{7\text{day}}$ では, $B_{3\text{day}}$ と同様の傾向がある。とくに, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H の回折強度比は, 溶出面から 3mm の深さの値が 5mm の値と比較して, 各々約 40%と約 10%低下している。

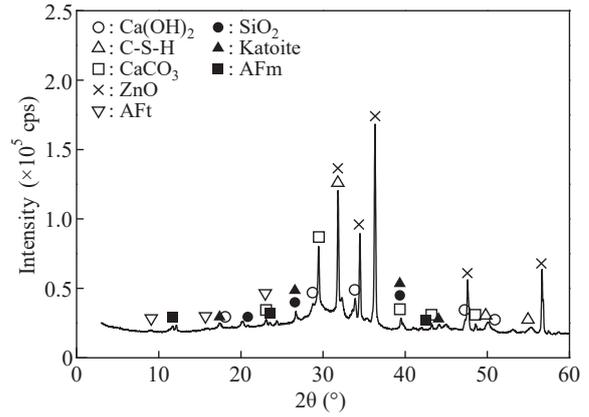


Fig. 11 Example of diffraction diagram for $A_{7\text{day}}$ (0~2mm from elution surface).

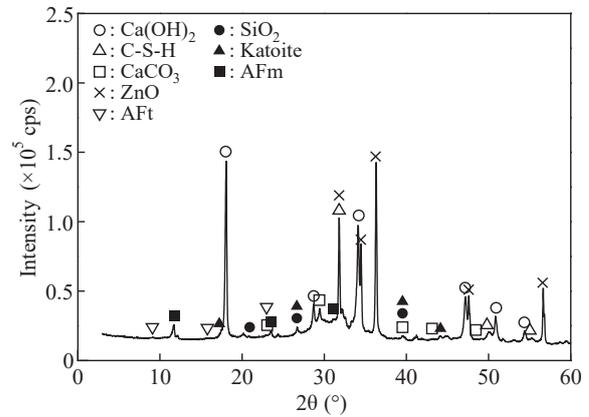


Fig. 12 Example of diffraction diagram for $A_{7\text{day}}$ (4~6mm from elution surface).

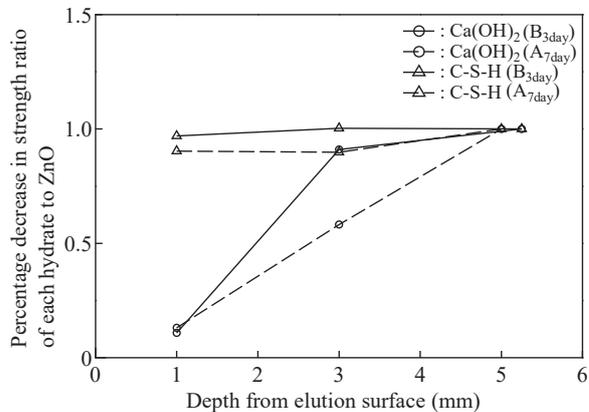


Fig. 13 Change in intensity ratio of elution surface to sample inside.

Table 6 Relationship between angle and peak intensity for each hydrate ($B_{3\text{day}}$).

	0~2mm		2~4mm		4~6.5mm	
	2θ(°)	Intensity	2θ(°)	Intensity	2θ(°)	Intensity
Ca(OH) ₂	18.120	22041	18.050	151477	18.130	162352
C-S-H	49.790	23956	49.870	20362	50.110	19801
ZnO	36.300	164927	36.290	135464	36.370	132169

Table 7 Relationship between angle and peak intensity for each hydrate ($A_{7\text{day}}$).

	0~2mm		2~4mm		4~6mm	
	2θ(°)	Intensity	2θ(°)	Intensity	2θ(°)	Intensity
Ca(OH) ₂	18.070	22224	18.070	86475	18.060	143687
C-S-H	49.730	22265	49.840	19409	50.040	20896
ZnO	36.320	168451	36.320	147641	36.300	142838

以上より、A_{7day}の結果から、0~2mmにおけるCa(OH)₂およびC-S-Hがすべて溶解しない段階で、2~4mmのCa(OH)₂およびC-S-Hが溶解していると判断できる。すなわち、0~2mmのC-S-Hの溶解によって、溶出面付近のみならず、それより内部のC-S-Hの溶解も同時に進行する可能性があることを示唆している。

4・4 C-S-Hの溶解に関する考察

試料内部のCa/Siモル比は、溶出面に近づくにつれて低下する傾向がある。B_{3day}の試料は溶出面からの深さが2.5mm以浅においてCa/Siモル比が低下すると共に、溶出面から1mmの深さにおけるCa(OH)₂およびC-S-Hの回折強度比が3mmと5.25mmの値と比較して、Ca(OH)₂が約90%、また、C-S-Hが約3%低下している。また、A_{7day}の試料では、溶出面からの深さが3.5mm以浅においてCa/Siモル比が低下すると共に、溶出面から3mmの深さの回折強度比が5mmの値と比較してCa(OH)₂が約40%、また、C-S-Hが約10%低下している。さらに、A_{7day}の結果から、0~2mmにおけるCa(OH)₂およびC-S-Hがすべて溶解しない段階で、2~4mmのCa(OH)₂およびC-S-Hが溶解している。ここで、SEM-EDXから得られたCa/Siモル比とXRDから得られた水和物のピークとなる回折強度比の増減から算出したCa/Siモル比を比較した。Fig. 14はその結果を示したものである。なお、XRDから得られた水和物のピークとなる回折強度比の増減から算出したCa/Siモル比は、溶出面から厚さ2mm層中のCa(OH)₂とC-S-Hの含有量とFig. 13の試料内部に対する各水和物の回折強度比の低下割合を用いて算出した。これをみると、SEM-EDXとXRDから得られたCa/Siモル比とが概ね一致している。このことから、Ca/Siモル比の低下に関わる水和物は大部分が溶出面付近の溶解度が高いCa(OH)₂であるものの、C-S-Hの溶解も寄与しているといえる。この傾向は、0~2mmのC-S-Hの溶解によって、溶出面付近のみならず、それより内部のC-S-Hの溶解が同時に進行する可能性があることを示唆するものである。

4・5 C-S-Hの溶解による試料の力学性能の変化

(1) ビッカース硬さの測定位置

ビッカース硬さ試験による手法は、四角錐ピラミッド圧子を分析面に押し込んだ時の荷重と圧子を押し込んだ圧痕の表面積からビッカース硬さを測定する手法である。C-S-Hの溶解による力学性能の低下との関係性を明らかにするため、B_{3day}およびA_{7day}を用いて、溶出面からの深さが0~2mm、2~4mm、4~6mm、6~8mmの位置でビッカース硬さを測定した。測定条件はTable 5に示すとおりである。

(2) 測定結果と考察

B_{3day}およびA_{7day}のビッカース硬さの測定結果をFig. 15に示す。ここで、溶出面からの深さは、0~2mmを1mm、2~4mmを3mm、4~6mmを5mm、6~8mmを7mmとして表記している。また、各々の深さにおけるビッカース硬さのばらつきを把握するために、15回の測定値の変動係数を算出した。なお、B_{3day}では0~2mmの範囲の変動係数が18.3%と高い値を示したことから、測定結果の密度関数の

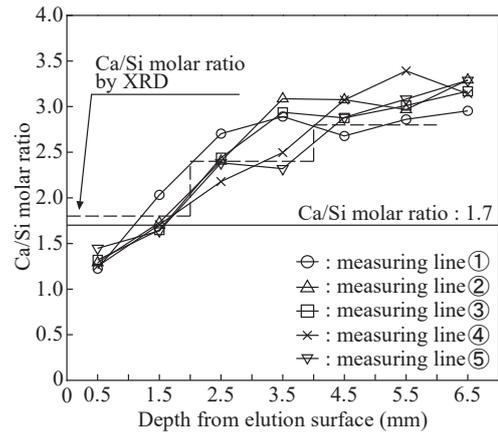


Fig. 14 Comparison of Ca/Si molar ratios.

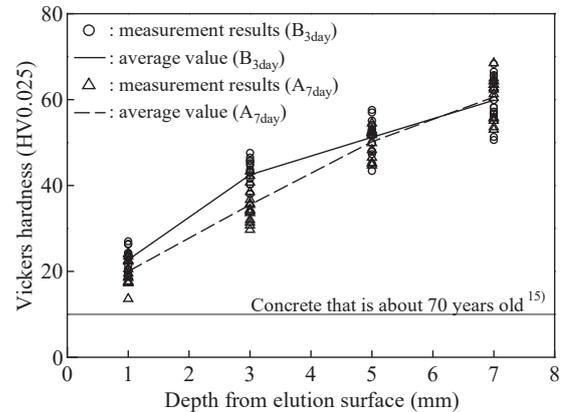


Fig. 15 Vickers hardness of the sample in depth.

上限および下限5%以外の測定値を除外した。Fig. 15をみると、B_{3day}およびA_{7day}のビッカース硬さは、試料内部から溶出面に近づくにつれて低下する。とくに、B_{3day}では、C-S-Hが溶解している溶出面から1mmの深さのビッカース硬さが、C-S-Hが溶解していない3mm以深と比較して低下している。また、A_{7day}では、C-S-Hが溶解している溶出面から3mmのビッカース硬さが、C-S-Hが溶解していない5mm以深のビッカース硬さと比較して大きく低下している。約5年にわたって浸漬したA_{7day}の溶出面からの深さが0~2mmのビッカース硬さは20HVとなっている。ここで、既往の研究によると、大河津分水から採取した常時水中で約70年経過したコンクリートコアのビッカース硬さを測定しており、0~10cmにおけるビッカース硬さが約10HVとなっていた¹⁵⁾ことが報告されている。これらのことを合わせ考えると、約5年にわたって浸漬した試料においても溶出面付近では約70年経過したコンクリートに近い強度低下を起こす可能性がある。

5 溶出側および残存側のC-S-Hに関する考察のまとめ

溶出側の分析結果からC-S-Hの溶解によるCa溶出量は、測定されたCa溶出量の少なくとも約30%であることがわかった。C-S-H中のCa量はC₃SおよびC₂Sに含まれるCa量の約60%を占めることから、Ca溶出量の大部分は溶解度が高いCa(OH)₂の溶解によるものの、C-S-Hも溶解していると考えられる。

残存側の分析結果から、浸漬期間の長期化に伴い、試料内部の溶解が進行し、約5年では溶出面から4mmまでの深さでC-S-Hが溶解していることがわかった。すなわち、溶出側のCa溶出は、Ca(OH)₂とともに、C-S-Hから溶出したCaが含まれていることを確認した。また、XRDの結果からも、Ca溶出量の大部分は溶解度が高いCa(OH)₂からの溶出であるものの、C-S-Hも溶解していることを確認した。これは、0~2mmのC-S-Hの溶解によって、溶出面付近のみならず、それより内部のC-S-Hの溶解が同時に進行することを示している。また、C-S-Hの溶解に伴い、力学性能が低下することがわかった。約5年にわたって浸漬した試料では、溶出面からの深さが0~2mmのビッカース硬さは20HVとなり、約70年経過したコンクリートの0~10cmにおけるビッカース硬さに近い値となった。すなわち、約5年にもかかわらず、浸漬によりC-S-Hの溶解に伴う力学性能の低下が進行することは明らかである。

6 まとめ

本研究は、3~5年間にわたってイオン交換水に浸漬したセメントペースト試料を用いて、溶出側および残存側の分析結果からC-S-Hの溶解を検証するとともに、C-S-Hの溶解に伴う力学性能の低下を明らかにした。得られた主な知見を挙げると以下のとおりである。

(1) 溶出側の分析から得られた知見

- ①浸漬開始から約1年間の溶出速度は溶出面付近の溶解度が高いCa(OH)₂の溶解の影響が主である。
- ②浸漬開始後1年以降は、Ca溶出速度が、ほぼ一定となっている。これは溶出面付近のC-S-Hおよび試料内部のCa(OH)₂の溶解によるものであると考えられる。
- ③Ca溶出量はSi溶出量と比較して多く、大部分はCa(OH)₂から約70%溶出し、C-S-Hから少なくとも約30%溶出する。

(2) 残存側の分析から得られた知見

- ①浸漬期間が約3年の試料では溶出面から2.5mm以浅でCa/Siモル比が低下し、約5年では3.5mm以浅で低下する。浸漬期間が長くなると、Ca/Siモル比は低下する。
- ②浸漬期間が約3年の試料では、溶出面から1mmの深さの回折強度比が、深さ3mmおよび5.25mmのそれらの値と比較して、Ca(OH)₂が約90%、また、C-S-Hが約3%低下する。
- ③約5年浸漬した試料では、溶出面から3mmの深さの回折強度比が5mmの値と比較して、Ca(OH)₂が約40%、また、C-S-Hが約10%低下する。
- ④約3年浸漬した試料では、0~2mmのビッカース硬さが2~4mm以深と比較して低下する。また、約5年浸漬した試料では、2~4mmのビッカース硬さが、4~6mm以深のビッカース硬さと比較して低下する。

本分析から得られた知見によると、前述のとおり、浸漬4年から5年のCaおよびSi溶出量がほぼ一定であること

から、長期のC-S-Hの溶解の予測法として活用できる可能性がある。

参考文献

- 1) Japan Society of Civil Engineers. Tunnel library 13 the boundary region between the urban natm and the shield tunneling 2003;9-15.
- 2) Japan Concrete Institute. Konnkuri-to shinndann gijyutu'15 [kisoheinn] 2015;54-55.
- 3) Japan Society of Civil Engineers. Konnkuri-to gijyutu shiri-zu 53 konnkuri-to no kagakutekishinnyoku・youdatu nikannsuru kennkyuu no gennjyou 2003;73-75.
- 4) Iwanami M. 90nenn kyoyousareta tika konnkuri-to niokeru jibann tono sessyokumenn fukinn deno bunnseki to hyouka. Proceedings of The Japan Concrete Institute 2013;35:1471-1476.
- 5) Yokozeki K, Nakasone J, Kakizaki K, Watanabe K. A study on durability of 100-year-old underground concrete structure. Proceedings of The Japan Concrete Institute 1998;20:251-256.
- 6) Hisada M, Ooi S, Yokozeki K, Koseki K. Influences of mineral admixtures and mixture proportions on leaching calcium from mortar. Proceedings of The Japan Concrete Institute 1999;21:955-960.
- 7) Otsuki N, Minagawa H, Miyazato S, Nishida T. Fundamental study on prediction of concrete deterioration caused by ca leaching for 100 years. Japanese Journal of JSCE 2001;51:41-49.
- 8) Saito H, Tajima T, Nakane S. Comparison between Diffusion Test and Electrochemical Acceleration Test for Leaching Deterioration of Cement Hydration Product. Japanese Journal of JSCE 1997;19:1009-1014.
- 9) Fusho H, Kimura S, Oshima S. Analysis of phenomenon on calcium leaching out of tunnel lining concrete due to water leakage. Proceedings of the Symposium on Underground Space 2020;25:18-26.
- 10) The Japan Society for Analytical Chemistry Hokkaido Branch. Mizu no bunnseki 2007;211-216, 262-263, Kagakudojin.
- 11) Fujii K. Status and nature of bound water, including estimation of the bound water in hardened cement paste. Cement & Concrete 1986;469:2-9.
- 12) Takahashi S. The hydration of cements and the pore structure of hardened cement pastes. Concrete journal 2009;47:32-35.
- 13) Ohno M, Niijima S, Kurokawa D, Hirao H. A study on the control of hydration reactivity of belite - Strength improvement of high belite cement containing abundant MgO - . Cement Science and Concrete Technology 2016;70:61-68.
- 14) Yamamoto T, Hironaga M, Haga K, Niwase K. Applicability of accelerated leaching experimental methods for long-term estimation on performance of cementitious engineered barrier material. Proceedings of the Concrete Research and Technology 2005;16:23-35.
- 15) Hisada M. Ookoooudubunnsui kara saisyushita konnkuri-to no bussei. Proceedings 26th of The JUCC Congress on Cement and Concrete 1990;23-28.