

# 炭酸化したセメント系材料の溶出抵抗性に関する解析的考察

鹿島技術研究所 正会員 古澤靖彦 横関康祐 渡邊賢三

## 1. はじめに

放射性廃棄物処分施設に適用されたセメント系材料の溶出による劣化を想定して、セメント硬化体成分の細孔溶液への溶解および硬化体内の拡散による成分移動を組み合わせた溶出劣化予測モデルを構築している【1】。本報告では、中国で5000年前に水硬性セメントを用いて構築されたと推定される古代コンクリートの劣化予測を通じてモデルの検証を試みた結果について報告する。

## 2. 溶出による劣化進行の機構と予測モデル

溶出による劣化は、①セメント硬化体成分（Ca）の細孔溶液への溶解、②外部環境との濃度差に起因する成分の硬化体中の移動（拡散）、③外部環境への成分放散、のように段階的に進行すると理解され、筆者らは下式を基本式とする溶出予測モデルを構築・提案している。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{ex}(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{1}{q} \frac{\partial C_p}{\partial t} - \frac{v}{q} \frac{\partial C}{\partial x}$$
$$q = q_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}} (1 - V_c) (C_{p0} - C_p)$$

ここで  $C$ : 細孔溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度 (mmol/L),  $D_{ex}(C)$ : 細孔溶液中の拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $x$ : 表面からの深さ (mm),  $C_p$ : ペースト中の固相 Ca 濃度 (mol/L),  $v$ : ダルシー流速 (m/s),  $\theta$ : 空隙比 ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ),  $\theta_0$ : 初期空隙比 ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ),  $t$ : 溶出開始後の経過時間 (sec),  $C_p$ : ペースト中の固相 Ca 濃度 (mol/L),  $C_{p0}$ : ペースト中の初期固相 Ca 濃度 (mol/L),

$v$ : ダルシー流速 (m/s),  $M_{CH}$ :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の分子量 (74g/mol),  $d_{CH}$ :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の密度 (g/L),  $V_c$ : セメントの容積比 ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,  $=1/(\text{dc} \times W/C + 1)$ ),  $d_{CH}$ : セメント密度, を表す。右辺第2項は硬化体中の固相から液相への成分溶解を示すもので、図-1のように固液相間で溶解平衡が成立していることを前提としている。すなわちこのモデルでは、固相から液相への成分溶解量（固相の成分組成に強く依存）、および液相での成分移動速度（空隙量、すなわち配合に強く依存）が溶出による劣化速度を決定する重要な要因となる。

## 3. 中国古代コンクリートの性状

1980年代に中国の甘粛省秦安県の大地湾で約5000年前の大型住居跡が出土し、その床面は水硬性のセメント系の材料を用いたコンクリートで築造されたと推測された【2】。コンクリートの出土位置は表土から1m程度の浅い地中で、雨水などの影響を受けて長期にわたって溶出が進行する環境にあったにもかかわらず、5000年を経た現在でも十分な力学的健全性（圧縮強度  $12\text{N}/\text{mm}^2$  以上）が確保されていた。また、このコンクリートのセメント成分はほぼ全面的に炭酸化しており、当時の住居構築法（壁部は藁などの植物の上を粘土で覆って構築され、粘土の乾燥を促すために内部で焚き火を行った）から、床面コンクリートは初期に高温・高  $\text{CO}_2$  濃度下で強制的に炭酸化されたことが推察された。セメントの主要水和物である C-S-H および  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は、炭酸化によって溶解度が小さい炭酸カルシウムに変化する。つまり、この古代コンクリートの健全性が保持されていた理由の一つとして、前述した劣化速度決定要因のうち、固相から液相への成分溶解量が小さかったことが考えられた。そこで、セメントの成分組成の難溶化（炭酸カルシウムへの変化）を想定した解析モデルによって、溶出抵抗性の相違を検討することを試みた。

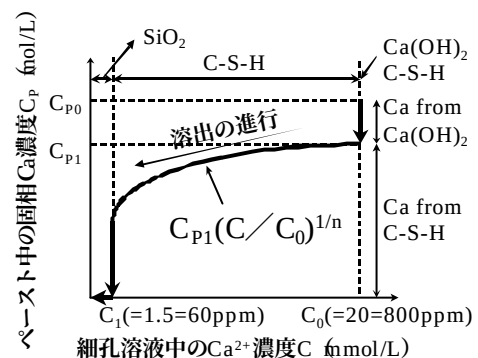


図-1 固液溶解平衡関係

キーワード: 溶出, カルシウム, 炭酸化, 放射性廃棄物処分

〒182-0036 東京都調布市飛田給 2-19-1 Tel 0424-89-7071 Fax 0424-89-7073

#### 4. 炭酸化を受けたセメント系材料の溶出速度の予測

炭酸カルシウムの溶解度は、大気と気液平衡関係にある量  $\text{CO}_2$  が溶存する水に対しては常温で  $0.30\text{mmol/L}$  程度と算出される。これは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度約  $20\text{mmol/L}$ 、および図－1に示した C-S-H の溶解度（固相の Ca 濃度に依存して変化）の最小値約  $1.5\text{mmol/L}$  に比較しても極めて小さい。ここでは、

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  は完全に炭酸化して C-S-H が部分的に炭酸化した場合を想定し、C-S-H の炭酸化率をパラメーターとした解析を実施した。つまり、固相に C-S-H と炭酸カルシウムが混在する系で C-S-H からの溶解が先行することになり、図－2に示すように固液相間の溶解平衡関係が C-S-H の炭酸化率に応じて変化する条件を与えた。その他の入力条件は表－1に示す。劣化速度を決定するもう一方の重要な要因である拡散係数は全ケースを通じて一定とした。

結果を図－3に示す。ここでは、炭酸化を受けていない場合についても参考として結果を示した。これより C-S-H の炭酸化率の増加に伴い完全劣化領域（接触水付近で固相 Ca 濃度が 0 となる深さ）が低下し、炭酸化率 100% のケースでは劣化深さが  $9.7\text{mm}$  となって炭酸化を受けていない場合の劣化深さ  $35.6\text{mm}$  の  $1/3$  程度以下にまで低下する結果となった。つまり、炭酸化による溶解度の低下によって溶出抵抗性が十分高まり、炭酸化した古代コンクリートが 5000 年を経過してもごく表面部のみが劣化していたのみにとどまっていたことが予測され、本解析モデルによって古代コンクリートの長期にわたる健全性が確保された事実を再現できることが確認された。

#### 5. おわりに

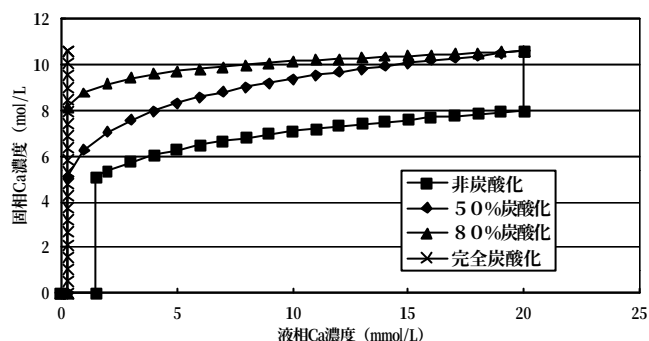
古代コンクリートの炭酸化による溶出抵抗性向上のシミュレーションを通じて、溶出劣化予測手法の検証を実施した。現在、筆者らは中国現地から採取した古代セメントの再現試験および溶出促進試験を実施中であり、これらの結果を反映してより精度の高い検証を実施する予定である。

#### 【参考文献】

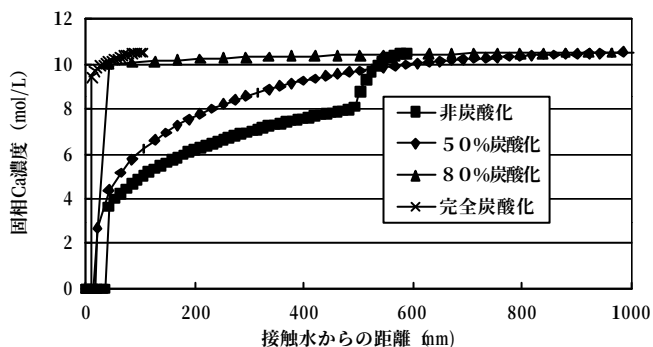
- [1] 横関ら：長期間水と接したセメント系材料のカルシウム溶出に関する解析的評価モデル，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 21，No. 21，pp.961-966，1999.6
- [2] 李最雄：世界最古のコンクリート，日経サイエンス，pp.74-84，1987.7

表－1 解析入力データ

| 解析プログラム入力条件                                        | 記号               | 入力値                 |                          |
|----------------------------------------------------|------------------|---------------------|--------------------------|
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の密度 (g/L)                 | $d_{\text{CH}}$  | 2230                | 文献値                      |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分子量                      | $M_{\text{CH}}$  | 74                  | 理論値                      |
| ペースト中のセメントの容積比 ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )         | $V_c$            | 0.693               | $d_c=3.15$ , $W/C=0.717$ |
| ペーストの初期空隙比 ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )             | $\theta_0$       | 0.686               | 実測値換算 (内部)               |
| 細孔溶液中の初期Ca濃度 (mmol/L)                              | $C_0$            | 20                  | 文献値                      |
| 細孔溶液中のC-S-H溶出後Ca濃度 ( $\text{CaCO}_3$ 溶解度) (mmol/L) | $C_1$            | 0.3                 | 化学便覧より算定                 |
| 内部拡散係数 1 ( $\text{m}^2/\text{s}$ , $C > C_1$ )     | $D_{\text{in}}$  | $2 \times 10^{-10}$ | 文献【1】                    |
| 表面拡散係数 2 ( $\text{m}^2/\text{s}$ , $C < C_1$ )     | $D_{\text{out}}$ | $2 \times 10^{-9}$  | 文献【1】                    |
| 固相中の初期Ca濃度 (mol/L)                                 | $C_{p0}$         | 10.6                | 文献【1】                    |
| 境界Ca濃度 (mmol/L)                                    | $C_{\text{out}}$ | 0                   | 軟水接触を想定                  |
| ダルシー流速 (m/s)                                       | $v$              | 0                   | 拡散場を想定                   |



図－2 炭酸化率の相違による溶解平衡の変化



図－3 5000年後の溶出劣化予測結果