

1. はじめに

セメント系材料の溶出現象はセメント硬化体と接触水との間の成分濃度差に起因する移動（拡散）によって進行する。よって、カルシウム（以下 Ca）で飽和した溶液にセメント硬化体を接触させても、硬化体からの Ca 溶出は生じないが、純水に接触させた場合は比較的速い速度で溶出が進行するなど境界条件の影響を強く受けることが予測される。本研究では拡散、固液平衡および空隙増加を考慮した溶出劣化予測プログラムを用い、境界条件を変化させた際の影響について解析的検討を加えた。

2. 溶出劣化評価プログラム

本検討で用いた解析プログラムを以下に示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ex}(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{1}{q} \frac{\partial C_p}{\partial t} - \frac{v}{q} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$q = q_0 + \frac{M_{CH}}{d_{CH}} (1 - V_c) (C_{P0} - C_p) \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{No.1: } C_{out} &= C_0 \quad (\text{const.}) \\ \text{No.2: } C_{out} &= C_0 + C_1 \sqrt{t} \\ \text{No.3: } C_{out} &= C_0 (1 - \exp[-C_2 \times t]) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

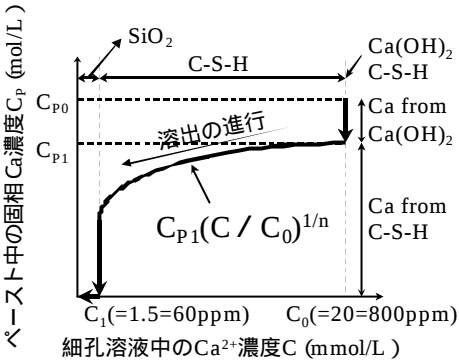


図.1 溶解平衡曲線

ここで C : 細孔溶液中の Ca^{2+} 濃度 (mmol/L), $D_{ex}(C)$: 細孔溶液中の拡散係数 (m^2/s), x : 表面からの深さ (mm), θ : 空隙比 (m^3/m^3), θ_0 : 初期空隙比 (m^3/m^3), 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 (m^3/m^3 , $=1/(d_c \times W/C + 1)$), d_c : セメント密度, W/C : 水セメント比, C_0 : 細孔溶液中の初期 Ca^{2+} 濃度 (mmol/L) C_1, C_2 : 境界条件を表現する係数, t : 溶出開始後の経過時間 (sec) を表す。本プログラムは式 (2) の関係で空隙比が増加する条件下において、式 (1) の質量保存則を満足するとして Ca^{2+} 濃度変化を求めるものである。なお固相と液相の Ca 濃度平衡は図.1 より、境界条件は式 (3) に示す 3 式から導き検討した。

3. 解析条件

解析に用いた各係数を表.1 に示す。セメント硬化体の物性値, Ca^{2+} 濃度あるいは拡散係数は文献【1】, 100 年間淡水と接触したモルタルのデータを用いた。なお拡散場を想定し, ダルシー流速を 0 とし, かつ単純化のため Ca^{2+} イオン以外の多種イオンの影響は考慮せずに解析した。また図.2 に示すように、式 (3) の関係を境界条件として与えた。

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	
		100年モルタル	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の密度 (g/L)	d_{CH}	2230	文献値
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分子量	M_{CH}	74	理論値
ペースト中のセメントの容積比 (m^3/m^3)	V_c	0.693	$d_c=3.15, W/C=0.717$
ペーストの初期空隙比 (m^3/m^3)	θ_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 (mmol/L)	C_1	1.5	文献値
内部拡散係数 1 ($\text{m}^2/\text{s}, C > C_1$)	D_{in}	2×10^{-10}	文献【1】
表面拡散係数 2 ($\text{m}^2/\text{s}, C < C_1$)	D_{out}	1×10^{-9}	文献【1】
固相中の初期 Ca 濃度 (mol/L)	C_{P0}	10.6	文献【1】
固相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出後 Ca 濃度 (mol/L)	C_{P1}	8	文献【1】
境界 Ca 濃度 (mmol/L)		式3より	パラメータ
固液平衡に関する乗率 (-)	n	3	文献値
ダルシー流速 (m/s)	v	0	拡散律速

キーワード: 境界条件, 溶出, カルシウム, 高レベル放射性廃棄物, 数値解析

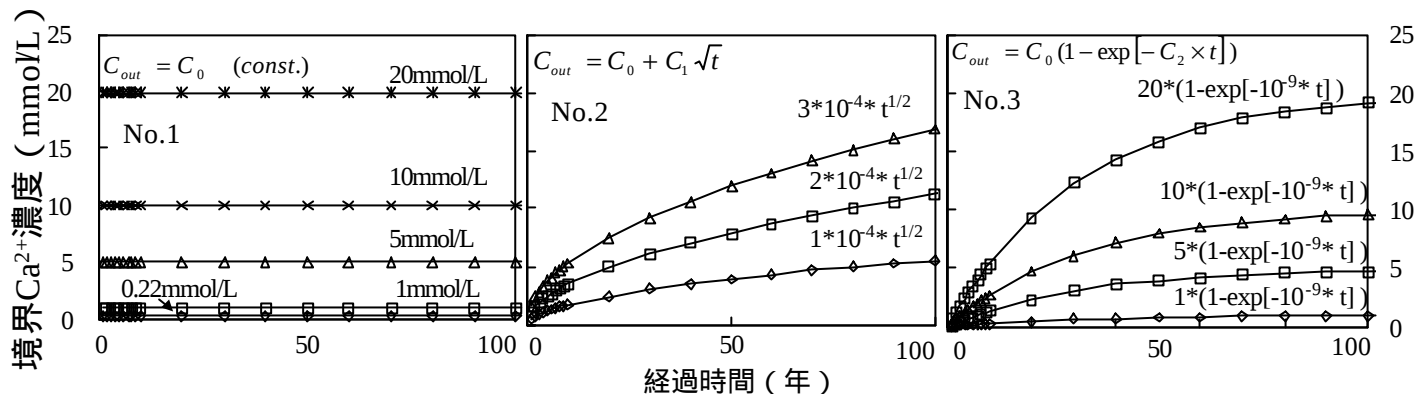


図.2 境界条件 境界 Ca^{2+} 濃度の時間推移

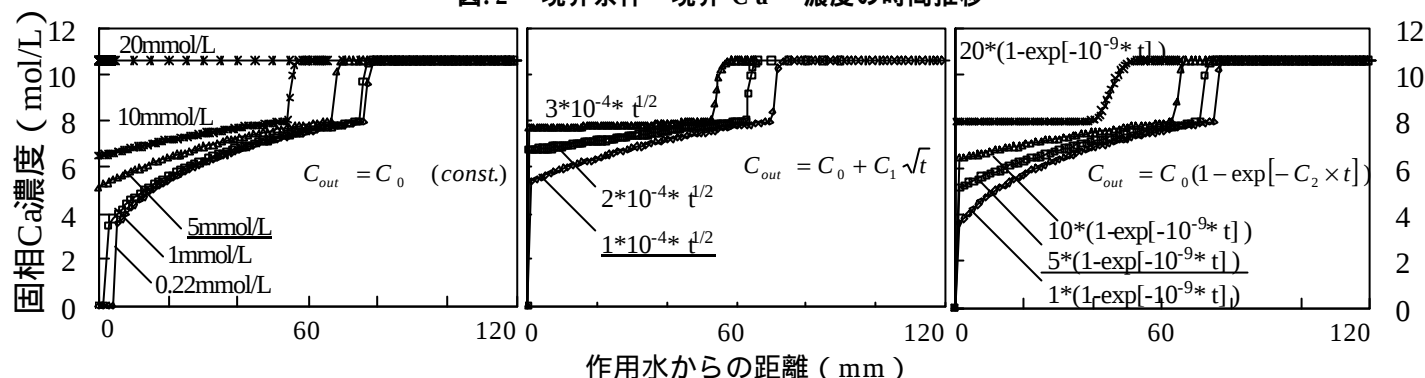


図.3 解析結果 100 年後の固相 Ca 濃度の分布

No.1 は、例えば、セメント硬化体の周辺に一定速度の水流が存在し、周辺 Ca^{2+} 濃度が一定に保持されるケース、No.2 はセメント硬化体からの Ca 溶出が拡散則に律速され、硬化体から溶出した Ca は周辺に滞留するような、周囲 Ca^{2+} 濃度が時間の平方根で増加するとしたケース、No.3 は有限領域において、 Ca^{2+} 濃度が一定値まで指数関数で増加するケースを想定した。なお解析対象期間は 100 年とし、100 年間で境界 Ca^{2+} 濃度が、 Ca^{2+} の純水への飽和濃度である 20mmol/L を越えない条件を与えた。

4. 解析結果

図.3 に 100 年後の固相 Ca^{2+} 濃度の解析結果を示す。境界 Ca^{2+} 濃度を一定値とした解析結果 No.1 より、境界 Ca^{2+} 濃度の増大によって Ca 溶出領域が減少する妥当な結果を得た。また境界 Ca^{2+} 濃度によらず固相 Ca 濃度分布の形状が似ていることから、境界 Ca^{2+} 濃度が Ca 溶出速度に大きく影響を及ぼすことを解析的に確認することができた。No.2 の境界 Ca^{2+} 濃度を時間の平方根によって増加させた場合も、No.3 の一定値まで指数関数で増加させた場合も No.1 と同様境界 Ca^{2+} 濃度の増大によって溶出領域が減少する結果となった。また No.1 の境界 Ca^{2+} 濃度 5mmol/L のケース、No.2 の 100 年で約 5mmol/L に増加するケース、No.3 の 100 年で 5mmol/L に安定するケースとを比較すると、作用水表面近傍を除いてほぼ同様な溶出領域が生じる結果となった。以上より、100 年を対象としたとき、境界 Ca^{2+} 濃度の推移も溶出領域にわずかながら影響を及ぼすものの、最終的に到達する境界 Ca^{2+} 濃度の影響が卓越することが確認された。

5. まとめ

セメント系材料の溶出に及ぼす境界条件の影響を解析的に検討した結果、境界 Ca^{2+} 濃度が Ca 溶出速度に大きく影響することを確認した。今後は、境界条件を任意に設定したセメント硬化体の溶出実験することで、本解析プログラムの検証試験を行う予定である。また、本解析では Ca 濃度のみを境界条件として検討しているが、今後は溶解度の相違から生じる多種イオンの影響を考慮した溶出解析プログラムの構築を行う予定である。

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.2，pp961-966，1999

謝辞 本論文を執筆するにあたって、東京工業大学 大門教授、大即教授、坂井助教授、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。