

# 論文 ベントナイトおよび周辺地盤との連成によるセメント系複合材料からのカルシウム溶脱解析

臼井 達哉<sup>\*1</sup>・石田 哲也<sup>\*2</sup>・半井 健一郎<sup>\*3</sup>・咲村 隆人<sup>\*4</sup>

**要旨**：本研究では、地盤およびベントナイト間隙におけるカルシウムイオンの固定化・吸着および拡散現象をモデル化し、セメント系水和物のカルシウム平衡・移動モデルとの連成解析システムを提案した。実験および解析の両面からの検討により、セメント系材料に接する地盤およびベントナイトの特性によって、溶脱速度・量が大きく変化することが明らかになった。長期のセメント系水和物の安定性を議論する際には、境界条件の与え方が解析結果に大きく影響することもあわせて示した。

**キーワード**：カルシウムイオン, 溶脱, 吸着, 固定化, ベントナイト, 屈曲度, 収斂度

## 1. はじめに

近年、放射性廃棄物最終処分において、人工・天然バリアによる多重バリアを使用した処分方法の検討が行われている<sup>1)</sup>。放射性廃棄物には半減期の長い物質が含まれるために、数千年から数万年オーダーという長期間にわたる安定性が要求される。この中で、人工バリア材としてセメント系材料及び緩衝材の使用が検討されており、その長期耐久性評価においてセメント系材料の成分であるカルシウム溶出評価が重要となる。セメント系材料と天然バリア材(周辺岩盤など)との緩衝材としては、低透水性、膨潤性、および核種吸着性が要求されており、このような条件を満足し得る材料として、天然に産するベントナイトが注目されている。その中でも膨潤性に富むナトリウム型ベントナイトが、有力な候補として挙げられている。しかし、ベントナイトの交換性ナトリウムイオンがカルシウムイオンに交換されること(カルシウム化)により、膨潤性能が著しく低下し、品質が劣化することが確認されている<sup>2)</sup>。

本研究では、地盤材料間隙およびベントナイト層間を場とするカルシウムイオンの固定化・吸着および拡散現象をモデル化し、セメント系材料の細孔組織内部における物質移動・平衡モデルと統合する解析システムを提案した。取り巻くベントナイト・地盤

の特性とセメント系材料との相互作用を考慮した長期カルシウム溶脱溶出劣化現象の予測手法を提案するものである。

## 2. 水分・イオン移動に関するモデル化

### 2.1 カルシウム溶出・吸着現象に関するモデル化

#### (1) カルシウムの質量保存則

セメント系材料、地盤材料およびベントナイトを包含する支配方程式として、系内の総カルシウム量に関する以下の質量保存則を適用した<sup>3)</sup>。ここでの総カルシウム量とは、カルシウムイオンと固定化カルシウムの和である。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \cdot S \cdot C_{ion}) + \frac{\partial C_{bound}}{\partial t} - \text{div} J_{ion} = 0 \quad (1)$$

ここで、 $\phi$ : 空隙率 [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ],  $S$ : 空隙の飽和度,  $C_{ion}$ : 液相中のカルシウムイオン濃度 [ $\text{mmol/l}$ ],  $C_{bound}$ : 固定化カルシウム量 [ $\text{mmol}/\text{m}^3$ ],  $J_{ion}$ : カルシウムイオンの流束 [ $\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ ]である。固定化カルシウム量  $C_{bound}$  は、材料の特性に応じて式(2)で表すこととした。

$$C_{bound} = \begin{cases} C_{solid} & (\text{セメント系材料}) \\ 0 & (\text{地盤材料}) \\ C_{exch} + C_{abs} & (\text{ベントナイト}) \end{cases} \quad (2)$$

ここで、 $C_{solid}$ : 固相中のカルシウム量 [ $\text{mmol}/\text{m}^3$ ],

\*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 修士課程 (正会員)

\*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 助教授 博士(工学) (正会員)

\*3 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 助手 修士(工学) (正会員)

\*4 東京大学 工学部社会基盤学科 (非会員)

$C_{exch}$  : イオン交換による固定化カルシウム量 [mmol/m<sup>3</sup>],  $C_{abs}$  : 吸着カルシウム量 [mmol/m<sup>3</sup>] である。セメント系材料においては、固相カルシウム量のみを考慮した。地盤材料では固相カルシウム量は少なく、また電気的な吸着能力の低いものを対象としているために、固定化カルシウム量をゼロとした。一方、ベントナイトでは、主成分であるモンモリロナイト層間中に存在するナトリウムイオンとのイオン交換によるカルシウム固定化と、負に帯電したモンモリロナイトに正電荷を持つカルシウムイオンが電気的に吸着されることの両者を考慮する必要がある。ベントナイト内部に存在するカルシウムイオンと固定化カルシウムの平衡関係は、3章において議論する。

解析モデルにおける空隙は、イオンの移動経路となるものを対象とした。セメント硬化体の場合、約 0.3nm のトバモライト層間内ではイオンの移動は無いと仮定し、毛細管空隙およびゲル空隙を対象としてイオン移動の経路となる有効空隙率を算出した<sup>3)</sup>。地盤材料では土粒子間の空隙率が相当する<sup>3)</sup>。一方、本研究の対象である密なベントナイトでは、主成分であるモンモリロナイトの膨潤によって内部の粗大空隙が充填されるため、モンモリロナイトの層間のみを考慮すればよいと仮定される。ベントナイトの空隙率 $\phi$ は、既往の研究におけるベントナイトの膨潤モデル<sup>4)</sup>を参考に式(3)により求めた。

$$\phi = \frac{e_0 + \varepsilon_{s,max}(e_0 + 1)}{e_0 + \varepsilon_{s,max}(e_0 + 1) + 1} \quad (3)$$

ここで、 $e_0$  : ベントナイト混合砂の初期空隙比、 $\varepsilon_{s,max}$  : ベントナイト混合砂の最大膨潤率である。

## (2) カルシウムイオン移動モデル

カルシウムイオンの流束は、拡散と移流の両者を考慮した式(4)で表現した<sup>3)5)</sup>。

$$J_{ion} = -\left(\frac{\phi \cdot S}{\Omega} \cdot \delta \cdot D_{ion}\right) \cdot \nabla C_{ion} + \phi \cdot S \cdot \mathbf{u} \cdot C_{ion} \quad (4)$$

ここで、 $\Omega$  : 屈曲度、 $\delta$  : 収斂度、 $D_{ion}$  : 溶液中のカルシウムイオンの自己拡散係数 [m<sup>2</sup>/sec],  $\nabla^T = [\partial/\partial x \ \partial/\partial y \ \partial/\partial z]$  : ナブラ演算子、 $\mathbf{u}^T = [u^x \ u^y \ u^z]$  : 間隙水とともに移動するカルシウムイオンの速度ベクトル [m/sec] である。溶液中のカルシウムイオンの自己拡散係数は、Einstein の理論式から求められる

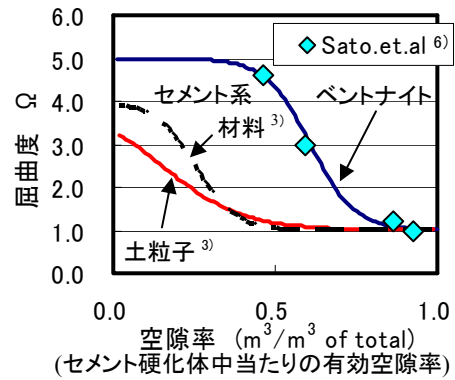


図-1 空隙率と屈曲度の関係

<sup>3)</sup>。多孔質材料であるセメント系材料、地盤および板状結晶構造であるベントナイト中のイオン移動は空隙の幾何構造の影響を受ける。幾何学的因子には、拡散移行経路の屈曲の度合い、間隙径の大小の変化、および間隙壁面の電荷による影響が考えられる。本研究では、屈曲度(tortuosity)と収斂度(constrictivity)の2つのパラメータにより、空隙幾何構造の影響を表現することとした。セメント系材料および地盤材料においては、既往の研究成果<sup>3)</sup>により既に定式化されており、ここでは板状結晶構造であるベントナイトに着目する。

はじめに、屈曲度について検討を行う。空隙の屈曲に起因する見かけの拡散係数の低下を表現するパラメータである。セメント系材料および地盤材料については、既往の研究成果により空隙率の関数として定義している<sup>3)</sup>。これは、セメント硬化体における水セメント比等の配合や溶出劣化による空隙構造変化、地盤材料における締固め密度変化の影響を考慮したものである。ここで定式化を行うベントナイトにおいても、締固め密度(乾燥密度)によって屈曲度が大きく異なることが報告されている<sup>6)</sup>。本研究では、ベントナイト間隙の屈曲度についても空隙率の関数として、次式(5)により表現することとした(図-1)。

$$\Omega = 2.0 \tanh(-7.32 \cdot \phi + 4.51) + 2.5 \quad (5)$$

空隙率が大きくなるにつれて屈曲の程度が小さくなり、最終的には屈曲の影響がない1.0となる。また、十分に密な状態におけるベントナイトの屈曲度が4.6程度であるという既往の研究成果<sup>6)</sup>から、それ以上に密な状態においても、屈曲度は大きく上昇しないと推測される。従って本研究では第一次近似として、図-1に示す関数形で表すこととした。ベントナ

イトの空隙構造はモンモリロナイトの規則的な板状結晶構造であり、空隙の細長比が 500 と大きいことから、粒子間空隙構造を有するセメント硬化体や地盤材料よりも、大きな値となっている(図-1)。

次に、収斂度について検討を行う。収斂度は、物質の移動経路となる空隙の断面寸法変化と壁面電荷とイオンの相互作用という 2 種類の影響を表現するパラメータである。地盤については、空隙断面径がイオン半径と比べて十分に大きいために電氣的相互作用の影響は小さいと考え、空隙断面の寸法変化のみを考慮して、0.8 程度の値が設定されている<sup>3)</sup>(表-1)。セメント系材料では、ナノ～マイクロスケールの寸法が大きく異なる空隙が相互に複雑に連結し、細孔空隙壁面は正の電荷に帯電している。空隙寸法の変化と電氣的相互作用の相乗効果により収斂度は 0.01 程度の小さな値となる<sup>3)</sup>(表-1)。これに対し、ベントナイト材料では、空隙構造としてモンモリロナイトの規則的な板状結晶構造のみを考慮すれば良く、移動経路となる層間距離の変化は小さい。一方で、モンモリロナイト壁面が負の電荷に帯電しているために、正の電荷であるカルシウムイオンを吸着する。この電氣的相互作用により、拡散が低減されることになる。そこで本研究では、拡散二重層理論に基づきベントナイトの収斂度を計算した既往の研究結果<sup>6)</sup>に対し、平均層間距離の関数とした近似式(6)によって収斂度を定義した(図-2)。

$$\delta = 0.5 \tanh\{(2200 \log(d/7.0) - 0.70)\} + 0.5 \quad (6)$$

ここで  $d$ : 平均層間距離(m)である。ただし既往の研究<sup>6)</sup>では水溶液中のマイナスイオンに着目し、イオンと壁面の反発による影響を考慮している。ここで着目する吸着とは逆の現象であるが、第一次近似として、吸着および反発の影響による収斂が同程度と仮定した。平均層間距離は、式(7)で求められる<sup>4)</sup>。

$$d = \varepsilon_{sv}(2t + d_0) + d_0 \quad (7)$$

$$\varepsilon_{sv} = [e_0 + \varepsilon_{s, \max}(e_0 + 1)] \left[ 1 + \left( \frac{1}{C_m} - 1 \right) \frac{\rho_m}{\rho_{nm}} + \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \frac{1}{C_m} \frac{\rho_m}{\rho_{sand}} \right]$$

ここで、 $\varepsilon_{sv}$ : モンモリロナイトの膨潤率(%),  $t$ : モンモリロナイトの layer の厚さ(m),  $r_0$ : 乾燥状態でのモ

表-1 収斂度を与える影響因子

	寸法変化	電荷	オーダー
セメント系材料 <sup>3)</sup>	○	○	10 <sup>-2</sup>
地盤 <sup>3)</sup>	○	×	10 <sup>-1</sup>
ベントナイト	×	○	10 <sup>-1</sup>

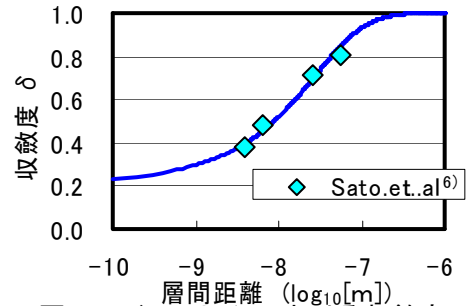


図-2 ベントナイトにおける収斂度

ンモリロナイトの層間距離(m),  $\varepsilon_{s, \max}$ : ベントナイト混合砂の最大膨潤率,  $\rho_m$ : モンモリロナイトの密度(kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_{nm}$ : モンモリロナイト以外の鉱物(土粒子)密度(kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_{sand}$ : 砂の土粒子密度(kg/m<sup>3</sup>),  $C_m$ : ベントナイトのモンモリロナイトの含有率,  $\alpha$ : ベントナイト重量配合率である。

## 2.2 水分移動に関するモデル化

ベントナイト層間を流れる水分に対して、Darcy の法則に基づく移動モデルを提案する。セメント系材料および地盤における透水係数は、空隙の形状を円管と仮定し、すでにモデル化が行われている<sup>3)</sup>。同様に本研究では、板状結晶構造であるベントナイトの透水係数を空隙形状を平行平板間と仮定し、次式(8)によるモデル化を行った。

$$k = \frac{\phi}{12\Omega^2} \cdot d^2 \cdot \frac{g\rho_l}{\eta} \quad (8)$$

ここで、 $k$ : ベントナイトの透水係数[m/sec],  $\phi$ : 空隙率[m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>],  $d$ : 層間距離[m],  $g$ : 重力加速度(=9.8 [m/sec<sup>2</sup>]),  $\rho_l$ : 水の密度(=1000[kg/m<sup>3</sup>]),  $\eta$ : 粘性係数[kg/sec·m]である。なお、ベントナイト層間といった微細空間では、水分の粘性が見かけ上増加することが知られている。そのため本研究では、既往の研究<sup>7)</sup>をもとに、バルク状態で存在する水分の 80 倍の粘性係数とした。本提案式から計算された透水係数は、小峰ら算出した推定式<sup>4)</sup>と概ね整合している(図-3)。すなわち、式(7)よりベントナイト中の層間距離を推定し、式(8)に与えることで、透水係数を算定することが可能になった。

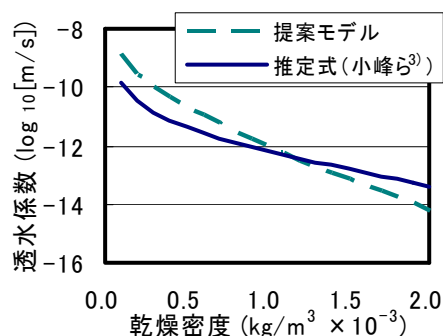


図-3 ベントナイトの透水係数の評価

### 3. ベントナイト中のカルシウムイオン固定化

ここでは、カルシウムイオンと固定化カルシウムとの平衡関係を定式化する。セメント系材料においては、固相カルシウムのみを固定化カルシウムとして取り扱っている。固液平衡関係は、Buil の提案式<sup>8)</sup>を修正した式により表現されている<sup>3)</sup>。地盤材料では固定化カルシウム量は十分に小さいと考え、考慮していない。一方ベントナイトの場合には、固定化カルシウムとして、イオン交換による固定化と吸着による固定化を考慮する必要があると考えられる。セメント系材料から溶出してきたカルシウムイオンは、ベントナイト内部に存在するナトリウムイオンとイオン交換することで、内部に固定化される。加えて、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは負の電荷に帯電しており、結晶表面に陽イオンであるカルシウムイオンを吸着する。本研究では、ベントナイト層間内部におけるカルシウムの固液平衡関係を、次節の実験に基づいて推定することとした。

#### 3.1 実験概要と方法

試料は、ナトリウム型ベントナイトであるクニゲルV1を用いた。温度20℃一定条件下で、濃度の異なる水酸化カルシウム溶液1.0[l]にベントナイト試料を10[g]入れ、密閉容器内で平衡状態となるまで一ヶ月程度攪拌させた。溶液中のカルシウムイオン濃度、およびナトリウムイオン濃度を高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分析装置により測定した。水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの沈殿はなかったことから、溶液中の全カルシウム量からカルシウムイオン量を差し引いたものを固定化カルシウムとした。また、交換性陽イオンであるナトリウムイオンの放出量をもとに、荷電量とのバランスから放出ナトリウム量の1/2をイオン交換されたカルシウム量とした。

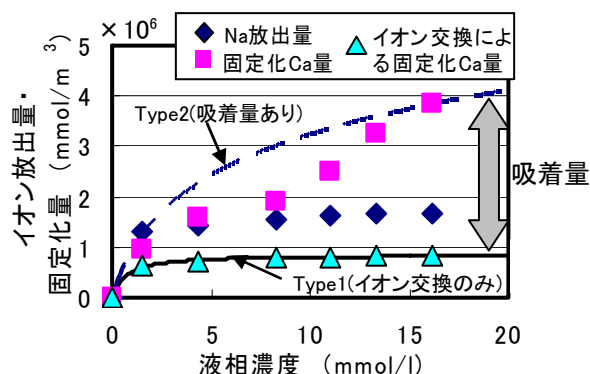


図-4 ベントナイトのイオン放出・固定化量

### 3.2 実験結果

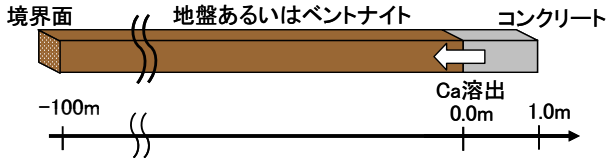
実験結果を図-4に示す。ナトリウムイオン濃度から推定したイオン交換カルシウム量は、既往の研究成果<sup>2)</sup>とほぼ一致している。吸着量は、固定化カルシウム量とベントナイトのイオン交換による固定化カルシウム量の差である。今回の実験では、イオン交換による固定化カルシウム量と比較して吸着カルシウム量が大きく、特に液相濃度が増加するほど顕著になることが分かる。その要因として、水酸化カルシウム溶液中にベントナイトを攪拌するという実験条件のため、ベントナイトの層間が自由膨潤となり過度に吸着したと考えられる。実際の施工では、高い密度で締め固められ膨潤量が制限されるため、今回の実験より少ない吸着量となるものと思われる。吸着量の違いによって固液平衡関係が大きく変化するため、セメント系材料のカルシウム溶出に大きな影響を与えることも予想される。そこで次節では、吸着量の違いによるベントナイトの固液平衡関係の変化が、セメント系材料のカルシウム溶出現象に与える影響について感度解析を行うことにする。

### 4. 感度解析

セメント系材料のカルシウム溶出現象は、それに接する地盤・ベントナイト内部の空隙構造(2.1節)、ベントナイト吸着カルシウム量(3.2節)により大きく変化することが考えられる。本研究では、各々の要因について感度解析により検討することとした。表-2に解析に使用したコンクリートの配合、図-5に解析要素および境界条件を示す。解析条件として、地盤あるいはベントナイトの端面のみを境界面とした。また、動水勾配による水の移動は考慮していない。

表-2 解析用試験体の配合表

W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
	W	C	S	G
45	172	382	900	1000



初期条件: 温度20°C, 水分飽和度100%  
Ca濃度 0.0mmol/l(地盤・ベントナイト部)  
境界条件: 温度20°C, 水分飽和度100%,  
Ca濃度 0.0mmol/l

図-5 解析要素および境界条件

#### 4.1 空隙率に関する感度解析

セメント系材料と接する周辺要素の空隙が増加することで、イオンの移動経路は増大し、結果として溶出速度・量も増加すると考えられる。地盤の空隙構造は、空隙量およびピーク空隙径を与えることで、統計的に確率密度関数で表される<sup>3)</sup>(図-6)。ここで、セメント系材料の空隙構造は水和等の影響を考慮して自動的に算定される。本解析では、空隙径を砂地盤を想定して100 $\mu$ mとし、空隙率20%(TypeA)、および50%(TypeB)を与えることで、一般的な砂地盤、ならびに緩い砂地盤を再現し、カルシウム溶出現象への影響を検討した。その結果、周辺要素が高い空隙率を有するTypeBの場合、劣化深さが大きくなっており、著しく溶出速度・量も増加していることがわかる(図-7, 図-8)。劣化深さとは、暴露面から固相カルシウム量が低下し始めた面までの距離と定義する。また、暴露面とは、コンクリート部と地盤あるいはベントナイト部の接触面を示す。

#### 4.2 カルシウム吸着量に関する感度解析

ベントナイト内部におけるイオン吸着量の変化が、セメント硬化体からのカルシウム溶出現象へ与える影響について検討した。ベントナイトとセメント系材料を一体化させた解析は行われているが<sup>9)</sup>、イオン交換によるイオン交換カルシウムのみが考慮され、その吸着量を考慮した解析は少ない。そこで、Type1としてイオン交換のみを考慮した固液平衡モデル、またType2としてイオン交換および吸着を考慮した固液平衡モデル、Type3としてイオン交換も

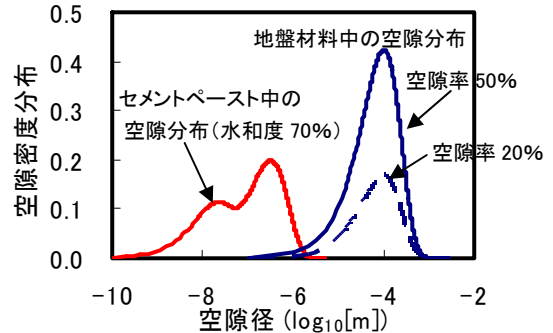


図-6 マルチスケール空隙モデル<sup>3)</sup>

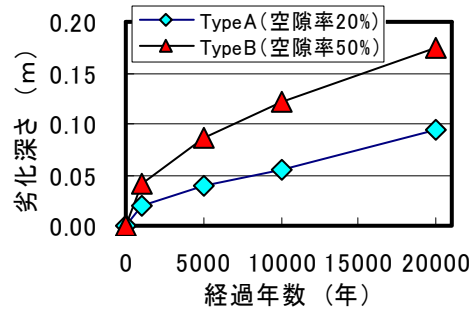


図-7 周辺地盤の特性による劣化深さの変化

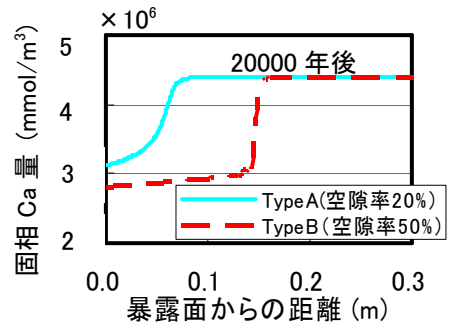


図-8 溶出深さに与える周辺地盤特性の影響

吸着もない仮想ベントナイトにおけるモデルを使用し、感度解析を行った(図-4)。ベントナイトの乾燥密度は、実施工で想定される1600[kg/m<sup>3</sup>]とし、式(3)から空隙率を48.5%、式(7)から層間距離を1.94nmと計算した。解析の結果、ベントナイトのカルシウム固定化能力を考慮したType1, Type2は、固定化を考慮していないType3と比較して溶出速度・量が大きくなった(図-9)。これは、固定化量が大きいほど液相のカルシウム濃度が低下し、境界面における濃度勾配が大きくなることが要因であり(図-10)、ベントナイトのようにイオンを固定化する材料と接することによって、劣化の進行速度が上昇する可能性が示された(図-11)。一方で、Type1, Type2の間には、顕著な差が確認されなかった。これは、イオン交換による固定化能力により、常に液相カルシウム濃度が低く保たれおり、今回設定した固液平

衡モデル(図-4)からは吸着の効果が顕著には現れなかったためである。なお、本研究では、密に締められているベントナイトを対象としているため、ベントナイトのCa型化による膨潤量の低下に伴う粗大空隙の発生は考慮していない。さらにベントナイトのイオン交換により放出される $\text{Na}^+$ の影響による $\text{Ca}^{2+}$ の移動速度や溶解度の変化、ベントナイトの吸着に伴うイオン移動径路空隙率の低下を適切に表現されていない可能性もある。以上の点は、今後さらに詳細な検討をしていく必要があると考えられる。

## 5. まとめ

地盤およびベントナイトにおける空隙構造、拡散現象、およびイオン吸着を考慮した固液平衡関係をモデル化し、セメント系材料におけるカルシウム平衡・移動モデルと一体化させた連成解析システムを構築した。感度解析の結果、セメント系水和物の長期溶脱劣化を議論する際には境界条件の与え方が結果に大きく影響することが示された。セメント系材料からベントナイトへの溶出現象においては、ベントナイトの固定化能力によりセメント系材料に接したベントナイト間隙の液相カルシウム濃度が著しく低下し、セメント系材料の溶出劣化速度が加速する可能性が示された。

## 参考文献

- 1) 広永道彦:放射線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, 1999.3
- 2) 前田宗弘ほか:カルシウム型化およびカルシウム型ベントナイトの基本特性—膨潤圧, 透水係数, 一軸圧縮強度および弾性係数—, 動燃公開資料, PNC TN8410 98-021, 1998
- 3) 半井健一郎ほか:セメント系複合材料—自然地盤連成系を対象とする多相物理化学モデル, 土木学会論文集 投稿中
- 4) 小峰秀雄:各種ベントナイトの透水係数に対するモンモリロナイト結晶層間層流モデルに基づく理論評価式の適応性, 土木学会第59回年次学術講演会講演概要集, pp. 8-9, 2004

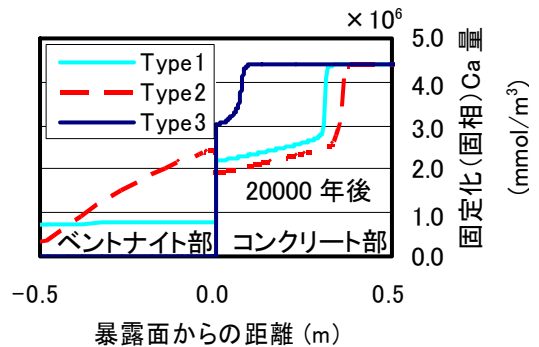


図-9 溶出劣化現象に及ぼす吸着量の影響

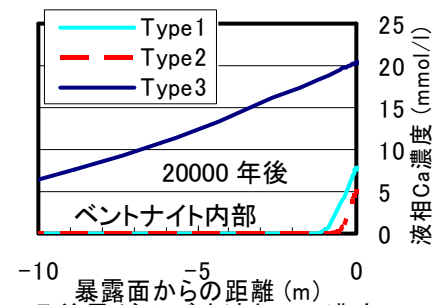


図-10 吸着量が及ぼす液相Ca濃度への影響

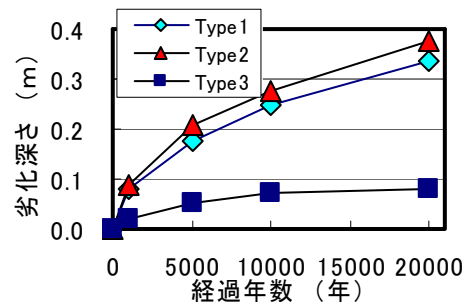


図-11 吸着量の違いによる劣化深さの変化

- 5) 石田哲也:微細構造を有する固体変形・損傷と物質・エネルギー生成・移動に関する連成解析システム, 東京大学博士論文, 1999
- 6) Sato, H. *et al.*: Diffusion Behavior for Se and Zr in Sodium-Bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Vol. 353, pp. 269-276, 1995
- 7) 佐藤邦明ほか:吸着効果を受ける微速浸透流に関する実験的研究, 土木学会論文集第195号, pp. 67-75, 1971
- 8) Buil, M. *et al.*: A model of the attack of pure water or undersaturated lime solutions on cement, ASTM STP 1123, pp227-241, 1992
- 9) 横関康祐:コンクリートからの成分溶出を対象とした千年レベルの長期耐久性設計に関する研究, 東京工業大学博士論文, pp. 225-224, 2004