論文　吹付けコンクリートの溶解特性に関する検討

山川　剛*1・取違　剛*2・横関　康祐*3・広中良和*4

要旨：吹付けコンクリートの溶解特性を明らかにすることを目的に，吹付けコンクリートを模擬したセメントペーストの溶解試験を実施した。その結果，カルシウムサルフォアルミネートを主成分とする急結剤を用いたセメントペーストはエトリンガイトの組成割合が大きいこと，水が作用すると $Ca(OH)_2$ やモノサルフェートが溶解する一方で,エトリンガイトがさらに生成されること,エトリンガイトの生成反応に Ca^{2+} や SO_4^{2-}, Al^{3+} が消費され，これらのイオンは溶出しにくいことを明らかにした。

キーワード：吹付けコンクリート，急結剤，溶出，エトリンガイト，モノサルフェート

1. はじめに

セメント系材料中の水和生成物は周囲の水に溶解してイオンを溶出するが，その進行は遅いため，通常の構造物で問題視されることは少ない。一方で，極めて長期の安定性を評価する必要のある放射性廃棄物処分施設では，セメント系材料から溶出する高アルカリ成分によって，近接するベントナイト中の鉱物の溶解 [1)]や岩盤の空隙構造の変化 [2)]が生じることが明らかにされており，溶出挙動を適切に評価することが重要である。ここで，放射性廃棄物処分施設の地下空間の支保材料である吹付けコンクリートは周辺岩盤と接する材料であるため，処分施設に用いられるセメント系材料の中では，地下水との接触による変質が比較的生じやすい材料であると考えられる。特に，急結性，強度発現性に優れ，大断面のトンネルや大深度地下空間の支保材料として利用される高強度吹付けコンクリートはカルシウムサルフォアルミネートを主成分としており，硫酸イオンが吹付けコンクリート自体や周囲のセメント系材料の化学的変質に影響を与えることが懸念される。

セメント系材料の化学的変質について，一般に溶解成分の主体はカルシウムであると理解されている [3)]。前述したとおり，セメント系材料の溶解による化学的変質は長期間を要するが，実証的手法として，細かく砕いたセメント系材料を用いた溶解試験を行うことで，溶解挙動を数ケ月で評価することが可能である [4)]。

そこで本検討では，カルシウムサルフォアルミネートを主成分とする急結剤を用いたセメントペーストの溶解試験を行い，浸漬後の残渣（固相）の鉱物組成や浸漬水（液相）のイオン濃度を分析することで，吹付けコンクリートの溶解特性を評価した。

2. 試験方法

2.1 使用材料と配合

使用材料およびペースト配合を**表－1** および**表－2** に示す。急結剤はカルシウムサルフォアルミネートを主成分とするものである。配合は，一般的な高強度吹付けコンクリートの配合からセメントペースト部分を抜き出したものであり，その設計基準強度は 36N/mm^2 である。

2.2 使用材料の化学組成とその分析手法

本検討ではセメント系材料の化学的変質に着目するため，使用材料であるセメントと急結剤の化学組成を分析した。それぞれガラスビード法により試料調整を行い，セメントはセメント類検量線を用いて，硫酸イオンを多く含有する急結剤では石膏検量線を用いて，蛍光 X 線を用いた定量分析を行った。急結剤では，石膏検量線の定量対象元素が Ca，S，Na，K，P に限られるため， SiO_2, Al_2O_3，Fe_2O_3 は石膏の化学分析方法を準用して，TiO_2, insol.はセメントの化学分析方法を準用して，含有量を分析した。なお，石膏検量線の定量分析結果は，上記の元素に加えて，Si，Al，Fe，Mg，Ti，Mn の含有率の影響を受けるが，このうち，Al_2O_3 の含有率が石膏検量線による

表－1　使用材料

材料	記号	摘要
水	W	イオン交換水
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント，密度 3.16g/cm^3
急結剤	AC	急結剤（カルシウムサルフォアルミネート系），密度 2.80 g/cm^3
高性能減水剤	SP	高性能減水剤（ポリエチレングリコール系）

表－2　ペースト配合

W/C (%)	単位量（kg/m^3）			
	W	OPC	SP（内割り）	AC（外割り）
45	540	1202	13	120

*1 鹿島建設(株)技術研究所　土木材料グループ　研究員　工修　(正会員)
*2 鹿島建設(株)技術研究所　土木材料グループ　主任研究員　工修　(正会員)
*3 鹿島建設(株)土木管理本部　プロジェクト推進部　担当部長　博士（工学）　(正会員)
*4 (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター　基準規格・L1 プロジェクト　プロジェクト・リーダー　工修

表－3　セメントと急結剤の化学組成

材料	分析手法	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	MnO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	ig.loss	insol
OPC	蛍光X線分析	63.61	2.40	2.02	0.19	0.33	0.22	0.08	20.65	5.18	2.94	0.28	2.13	-
急結剤	蛍光X線分析	42.09	-	27.94	2.24	0.08	0.04	-	-	-	-	-	1.74	-
	化学分析	-	-	-	-	-	-	-	1.74	22.90	0.23	0.58	-	0.50
OPC+急結剤	-	61.65	2.18	4.38	0.38	0.31	0.20	0.07	18.93	6.79	2.69	0.31	2.09	0.05

定量分析の適用範囲（0~10.7%）を超えており，急結剤の蛍光X線分析結果は誤差を含む可能性がある。このため，急結剤の化学組成割合の合計は若干100%を上回る。

セメントおよび急結剤の化学組成を**表－3** に示す。急結剤はカルシウムサルフォアルミネートを主成分としているため，SO_3 や Al_2O_3 を多く含有している点が特徴的である。なお，「OPC+急結剤」の化学組成はセメントと急結剤の混合比率（10 : 1）に基づいて算出したものである。

2.3 セメントペースト供試体の作製方法

本検討で用いた急結剤は湿式吹付け方式で使用されるもので，ベースとなるセメントペーストに急結剤を添加すると，直ちに流動性が失われる性質を持つ。そのため，急結剤の添加後に，ミキサーで撹拌できる時間は 10 秒程度が限界であり，練り上がったセメントペーストを型枠に流し込むことや，突き棒で突き固めて型枠に充填することが困難であった。そこで本試験では，ベースとなるセメントペーストを JIS R 5102 付属書 C に準拠して作製した後に，急結剤を添加して 10 秒間撹拌して練混ぜを完了とした。またセメントペーストが型枠内に充填されるように，テーブルバイブレータでφ50×100mm の型枠に振動を与えた状態で，突き棒を用いてセメントペーストを型枠に詰め込み，充填した。練混ぜは 20℃環境で行い，40℃，60%RH の恒温恒湿室で封緘養生した。

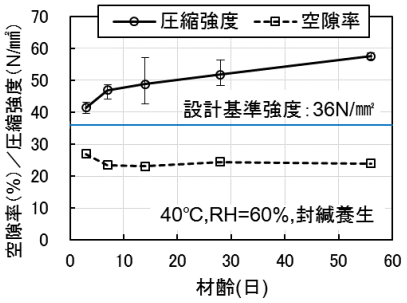
2.4 供試体の養生期間

養生期間は供試体の圧縮強度と空隙率から判断した。圧縮強度は JSCE G 505 に準拠して，空隙率は 0.003～300μm の細孔径分布を水銀圧入法によって測定した。

圧縮強度と空隙率の測定結果を**図－1** に示す。圧縮強度は 3 本の供試体の平均値を示しているが，強度にバラつきが見られたため，その最大値と最小値をエラーバーで示している。材齢に応じて圧縮強度は増加し，材齢 56 日では設計基準強度を大きく上回っている。また，空隙率は材齢 7 日目以降同等の値となっている。細孔径分布にも差が見られなかったことから，セメントペースト中の水和反応は十分に進行し，鉱物組成は安定していると判断し，養生期間は 56 日とした。

2.5 試料の調整と浸漬

養生終了後に，大気中の CO_2 との反応を防ぐために，N_2 ガスを流入したグローブボックス内で 10 本の供試体，合計約 3.9kg のセメントペーストの全量を破砕し，1.2～2.5mm の大きさに粒度調整した。



図－1　セメントペーストの圧縮強度と空隙率

表－4　試験ケース

液固比	浸漬期間（日）	試料重量(g)	浸漬水重量(g)	分析対象
1	70	100	100	液相のみ
5	70	100	500	液相のみ
7	70	100	700	液相のみ
10	14,28,56,196	50	500	液相，固相
20	70	25	500	液相のみ
100	14,28,56,196	20	2000	液相，固相
1000	70	2	2000	液相のみ
2000	70	1	2000	液相のみ
3000	70	0.5	1500	液相のみ

本検討では，作用水量によって鉱物の溶解特性が変化する可能性があるため，浸漬水の重量と浸漬する試料の重量の比である液固比をパラメータとして溶解試験を実施した。試験ケースを**表－4** に示す。液固比を 10，100 と設定したケースでは，固相と液相が平衡状態に達するまでに要する期間と，それまでに生じる化学変化を明らかにすることを目的として，14，28，56，196 日間の浸漬を行った後に固液分離を行い，固相の鉱物組成割合と液相のイオン濃度を分析した。詳細は後述するが，液固比が 10，100 のケースの分析結果から，56 日間の浸漬で固相と液相は平衡状態に達すると判断して，液固比が 1，5，7，20，1000，2000，3000 のケースでは，浸漬期間を 70 日とした。

次に浸漬した試料の固液分離の方法を示す。Ar ガスを流入したグローブボックス内において，孔径 0.45μm のメンブレンフィルターを用いて，浸漬した試料を減圧濾過した。残渣である固相はポリ容器に回収して，アセトンを加えて 24 時間浸漬し，水和停止させた。再度，孔径 0.45μm のメンブレンフィルターを用いて減圧濾過した後，N_2 ガスを流入したグローブボックス内において 1 週間，残渣である固相を静置した。このとき，グローブボックス内の酸素濃度を測定し，空気と N_2 ガスが置換されていることを確認した。固層をディスクミルで微粉砕し

表－5　分析項目

試料		手法	項目
養生終了時固相		粉末 X 線回折(リートベルト法)	エーライト，ビーライト，アルミネート，フェライト，エトリンガイト，モノサルフェート，$Ca(OH)_2$，非晶質
溶解試験	固相		
	液相	イオン分析	pH，Cl^-，SO_4^{2-}，Na^+，K^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Fe^{2+}，Al^{3+}，全 S，イオン状 Si，全 Si，CO_3^{2-}

た後，α-Al_2O_3 を内割りで 10mass%添加し，十分に均一になるようにメノウ乳鉢で混合し，測定試料とした。

2.6 浸漬後残渣と浸漬水の分析方法

固液分離後の固相と液相の分析項目を**表－5** に示す。固相のリートベルト法による解析では，解析ソフトに TOPAS（Bruker AXS）を用いて，星野ら [5]の手法に準拠し，鉱物組成割合の定量分析を行った。液相は JIS K 0101，JIS K 0102（イオン状 Si，全 Si），下水試験方法（全 S）に準拠してイオン濃度を分析した。

3. 溶解試験の結果

3.1 平衡状態に達するまでの化学変化

(1) 養生終了時（浸漬前）の鉱物組成割合

鉱物組成割合の経時変化を**表－6** に示す。養生終了時点の鉱物組成割合に着目すると，非晶質のほか，$Ca(OH)_2$ やエトリンガイト，モノサルフェートが生成されている。一般に，普通ポルトランドセメントでは，生成されるエトリンガイトはモノサルフェートに転移してほとんど残存しないことから，養生終了時に生成されているエトリンガイトは急結剤の水和過程で生成されたものと考えられる。非晶質は C-S-H や C-A-S-H から構成されると考えられるが詳細分析は実施できていない。また，エーライトやビーライトが未反応状態で残存していることが分かる。

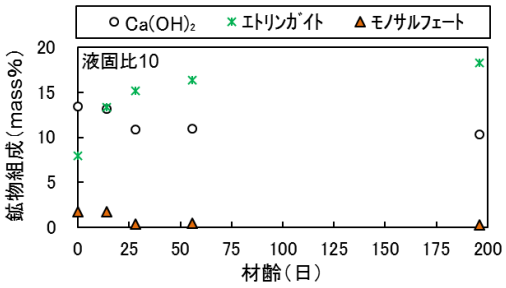
(2) 固相の鉱物組成割合の経時変化

次に鉱物組成割合の経時変化に着目する。明確な鉱物組成割合の変化が認められた $Ca(OH)_2$，エトリンガイト，モノサルフェートの経時変化を**図－2** および**図－3** に示す。$Ca(OH)_2$ は養生終了時点で約 13%生成されているが，液固比 10 では約 11%まで減少し，その後一定となっている。一方，液固比 100 では，経時的に組成割合は低下して，材齢 56 日には約 3%，196 日には約 1%となり，ほぼ全量溶解している。また，モノサルフェートは養生終了時点で約 2%生成されているが，いずれの液固比でも，材齢 28 日にはほぼ全量が溶解している。一方でエトリンガイトは，いずれの液固比においても，浸漬後に組成割合は約 8%から約 18%まで増加している。

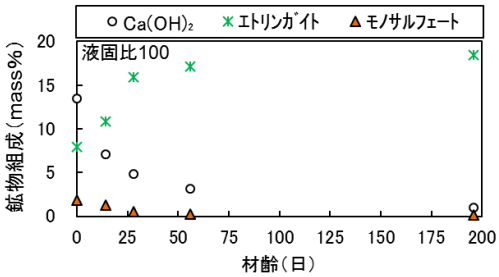
非晶質の化学分析は実施できていないため定性的な評価に留まるものの，エトリンガイト（$3CaO・Al_2O_3・3CaSO_4・32H_2O$）の化学組成から考えて，$Ca(OH)_2$ や未反応鉱物から溶出する Ca^{2+}，モノサルフェート（3CaO・

表－6　鉱物組成の経時変化

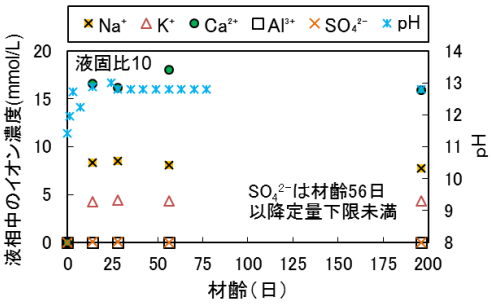
試料	浸漬期間(日)	鉱物組成割合（mass%）							
		エーライト	ビーライト	アルミネート	フェライト	エトリンガイト	モノサルフェート	$Ca(OH)_2$	非晶質
養生終了時	0	5.86	2.70	0.22	4.26	7.97	1.80	13.43	63.75
液固比10	14	4.50	3.19	0.00	2.44	13.29	1.79	13.17	61.62
	28	3.31	2.45	0.04	2.20	15.18	0.38	10.88	65.56
	56	3.62	2.30	0.00	2.26	16.34	0.48	10.97	64.03
	196	1.98	1.47	0.00	2.61	18.26	0.27	10.31	65.1
液固比100	14	4.42	3.65	0.05	2.73	10.86	1.23	7.07	69.99
	28	3.89	3.14	0.07	2.46	15.92	0.55	4.87	69.12
	56	3.62	2.84	0.00	2.41	17.10	0.29	3.13	70.62
	196	1.57	2.04	0.00	1.92	18.42	0.18	0.99	72.1



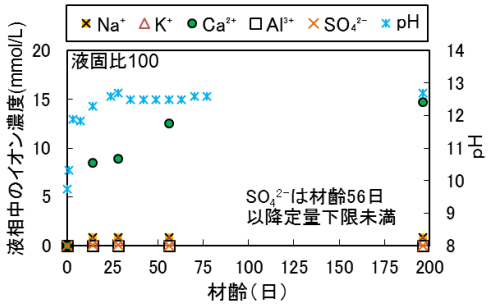
図－2　鉱物組成割合の推移（液固比 10）



図－3　鉱物組成割合の推移（液固比 100）



図－4　イオン濃度の推移（液固比 10）



図－5　イオン濃度の推移（液固比 100）

$Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$）から溶出する Ca^{2+}や Al^{3+}, SO_4^{2-}, 非晶質の C-A-S-H から溶出する Ca^{2+}や Al^{3+}，非晶質に取り込まれている SO_4^{2-}などからエトリンガイトが生成していると考えられる。

(3) 液相のイオン濃度の経時変化

次に，液相のイオン濃度の経時変化に着目すると，主に Na^+，K^+，Ca^{2+}が検出されている。これらのイオンと，急結剤の主成分であるカルシウムサルフォアルミネートを構成するイオンである Al^{3+}と SO_4^{2-}，pH の経時変化を**図－4** および**図－5** に示す。浸漬材齢 28 日目から 56 日目までの変化に着目すると，pH は液固比 10 のときに 12.8 程度，液固比 100 のときに 12.5 程度で一定となっている他，各種イオン濃度の変化も小さくなっており，固相と液相はほぼ平衡状態に達していると考えられる。

各イオンに着目すると，Na^+や K^+は液固比 10 のときには 5 から 10mmol/L 程度であるが，液固比 100 のときには，濃度はほぼゼロになっている。一方で，液固比が 10 と 100 のときの Ca^{2+}の濃度は同程度である。これらの液固比では，$Ca(OH)_2$ の溶解が進行している一方で，非晶質の割合は大きく低下していないことから，溶解鉱物の主体は $Ca(OH)_2$ であり，作用水量に応じた量の Ca^2 が溶出していると考えられる。また，Al^{3+}や SO_4^{2-}は微量しか検出されておらず，これらのイオンはエトリンガイトの生成反応に消費されたと考えられる。

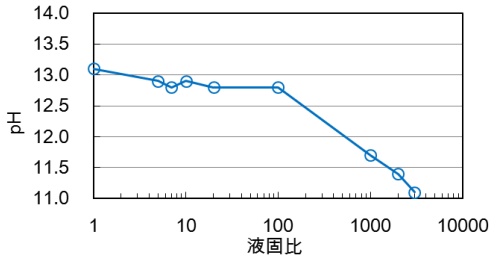
3.2 作用水量（液固比）に応じたイオンの溶出特性

前述したとおり，液個比 10，100 では浸漬 196 日目，液固比 10，100 以外のケースでは浸漬 70 日目に固液分離を行い，浸漬水の pH やイオン濃度を分析した。**図－6** に液固比と pH の関係を示す。液固比が大きいほど pH は小さく，液固比が 3000 のときには 11.1 まで低下する。

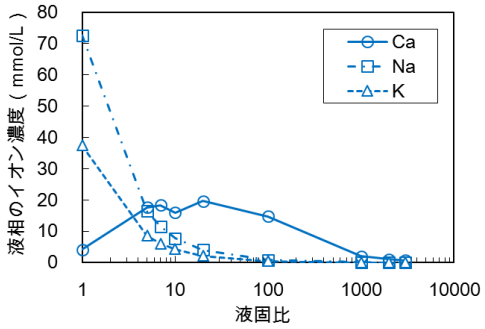
次に，Na^+，K^+，Ca^{2+}の液固比とイオン濃度の関係を**図－7** に，これを単位量のペーストから溶出する Na^+，K^+の物質量（mmol/kg）に換算したものを**図－8** に示す。**図－7** より，Na^+や K^+は液固比が小さいほど液相のイオン濃度が高濃度であるが，これは**図－8** より，液固比の増加に対して，溶出するイオンの増加量が小さいためである。Na や K は溶解度が高いため，小さい液固比のときに多くが溶解するが，液固比の増加に応じて，C-S-H などの非晶質中に取り込まれた少量の Na や K も溶解しているものと考えられる。

一方で Ca^{2+}は液固比が 1 のときには濃度は低く，5 から 100 で比較的高濃度である。これは著者 [6]が示すとおり，液固比 1 のときには Na^+や K^+が液相に高濃度で存在するために Ca^{2+}の溶出が制限されるが，液固比が 5 から 100 の間は $Ca(OH)_2$ の溶解が支配的であり，液相の Ca^{2+}は比較的高濃度になる，さらに液固比が大きくなると，$Ca(OH)_2$ が完全に溶解し，溶解度の低い C-S-H の溶解が支配的となるために，液相の Ca^{2+}濃度が維持されず，低下することを表していると考えられる。

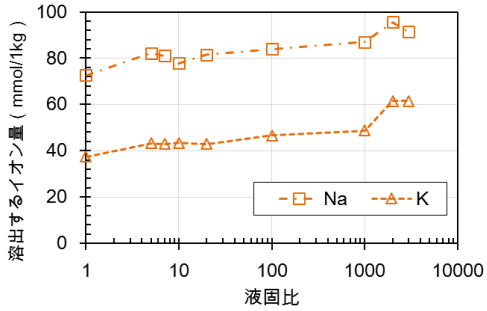
次に，液固比と液相中の SO_4^{2-}，Al^{3+}，全 Si の濃度の関係を**図－9** に示す。SO_4^{2-}や Al^{3+}はほとんど溶出していない一方で，Si は液固比が低いときはほとんど溶出しないが，液固比が 100 を超えると液相の濃度が上昇する



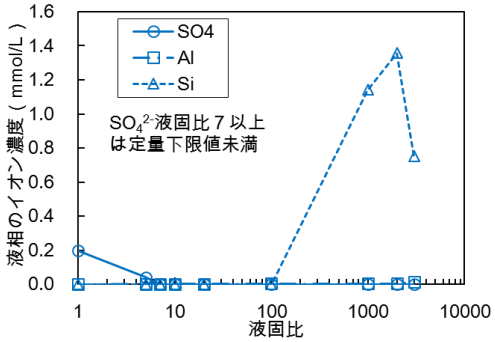
図－6 液固比と pH の関係



図－7 液固比と液相中のイオン濃度の関係（Ca^{2+}，Na^+，K^+）



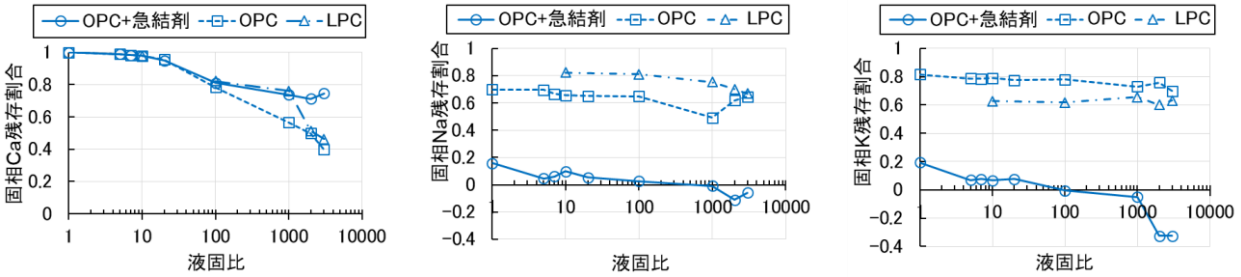
図－8 液固比と単位量のペーストから溶出するイオン量の関係（Na^+，K^+）



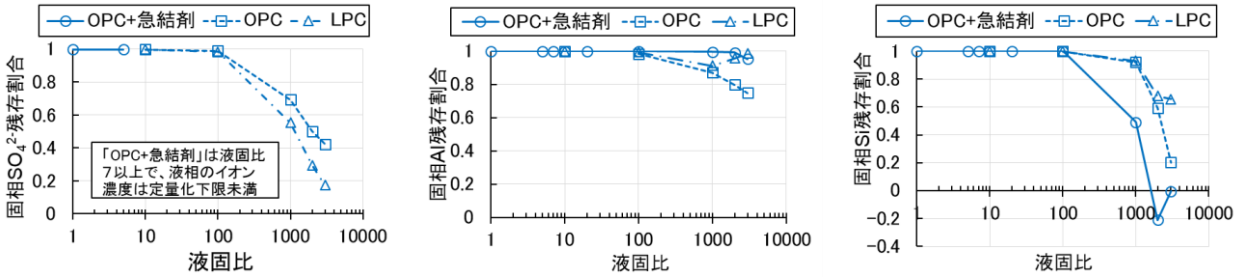
図－9 液固比と液相中のイオン濃度の関係（SO_4^{2-}，Al^{3+}，全 Si）

表－7　セメントペーストの鉱物含有量

配合	W/C	単位量			鉱物含有量（mmol/kg-paste）					
		W	C	急結剤	Na	K	Ca	Al	Si	SO4
OPC+急結剤	45	540	1202	120	86	46	7817	945	2240	388
OPC[6)]	55	636	1155	0	48	74	7472	663	2284	163
LPC[6)]	40	563	1407	0	33	17	8038	193	3104	189



図－10　液固比と固相残存割合（左：Ca，中央：Na，右：K）



図－11　液固比と固相残存割合（左：SO_4^{2-}，中央：Al，右：Si）

ことが分かる。液固比が 100 を超えたときに，C-S-H や C-A-S-H などの非晶質の溶解や変質が生じていると考えられる。

4. 吹付けコンクリートの溶解特性

4.1 固相残存割合

吹付けコンクリートを模擬したセメントペーストに水が作用したときに液相に溶出するイオンや，固相の鉱物組成の変化について，液固比と「固相残存割合」の関係に着目して整理する。

ここで，ある元素の固相残存割合は，浸漬前の固相に存在する元素量 A と，溶解試験後に液相に溶出したイオン量 B から，固相残存割合 C＝（A-B）/A，として算出した。

液固比と各元素の固相残存割合の関係を**図－10** と**図－11** に示す。比較対象として著者が実施した普通ポルトランドセメント（OPC）および低熱ポルトランドセメント（LPC）のセメントペーストによる溶解試験[6)]で取得されたデータを併記している。著者の溶解試験に供された「OPC」および「LPC」，本研究で用いた「OPC+急結剤」のセメントペーストの配合や浸漬前の鉱物の含有量を**表－7** に示す。なお，著者の溶解試験は，本検討と同じく 1.2～2.5mm に粒度調整した試料を用いて，浸漬期間を 3 ヶ月として実施したものである。

また，Na，K，Si の固相残存割合が液固比の大きい領域で 0 を下回っているが，この原因としては，急結剤の蛍光 X 線分析による成分値が検量線範囲を超えているために，急結剤の化学組成分析結果が誤差を含む可能性があることや，**表－4** に示すように，液固比が大きいケースでは固相の重量を少量にせざるを得ないため，分析の誤差が拡大しやすいことが考えられる。

4.2 各種イオンの溶出挙動

吹付けコンクリートを模擬したセメントペーストからのイオンの溶出挙動に着目する。

(1) Ca^{2+}の溶出

液固比と固相 Ca 残存割合の関係に着目して「OPC+急結剤」と「OPC」，「LPC」を比較すると，**図－10** より液固比が 20 以下の領域では固相 Ca 残存割合に大きな差がないこと，液固比が 20 から 1000 の領域では「OPC」よりも固相 Ca 残存割合が大きく，「LPC」と同程度であること，液固比が 2000 を超える領域では「LPC」よりも大きいことが分かる。このことから，カルシウムサルフォアルミネートを主成分とする急結剤を用いたセメントペーストは，比較的 Ca^{2+}の溶出が進みにくいと考えられる。液固比が 3000 のときにも 80%程度の Ca が固相に残存していることから，Ca の多くがエトリンガイトや C-A-H などの溶解しにくい鉱物として存在していると考えられる。

(2) Na^{+}，K^{+}の溶出

液固比と Na，K の固相残存割合の関係に着目すると，

図－10 より「OPC」や「LPC」の Na や K は，60%から 80%程度が固相に残存する一方で,「OPC+急結剤」は 80%以上が液相に溶出していることが分かる。液固比によって固相残存割合に大きな差はなく,「OPC+急結剤」では，Na^+や K^+は作用水量が少ない段階で，ほぼ全量が溶出すると考えられる。

(3) SO_4^{2-}，Al^{3+}，Si の溶出

SO_4^{2-}に着目すると，図－11 より，「OPC」や「LPC」では液固比が 100 を上回ると固相残存割合が低下して，液固比が 3000 のときには 20%から 40%まで低下する一方で，「OPC+急結剤」では，液固比 7 以上でイオン濃度は定量下限値未満である。イオン濃度を定量できた液固比 1 や 5 のときの固相残存割合が約 1.0 であることを踏まえると，液固比に関わらず，SO_4^{2-}はほとんど液相に存在しないといえる。エトリンガイトの生成割合が増加していることを考えると，SO_4^{2-}は液相に溶出してきても，直ちにエトリンガイトの生成反応に消費されていると推察される。

Al^{3+}に着目すると，「OPC」では液固比が 100 を上回ると固相残存割合が低下して，液固比が 3000 のときには 80%程度になるものの，「OPC+急結剤」では液固比が増加しても，固相残存割合はほとんど低下しないことが分かる。SO_4^{2-}と同様に，エトリンガイトの生成反応に消費され，固相に存在していると考えられる。

一方で，Si は「OPC」や「LPC」に比較して固相残存割合が低下しており，溶出しやすいことが分かる。OPC では，Si は主に C-S-H や C-A-S-H として存在し，液固比が大きい領域で溶解して Ca^{2+}や Si を溶出するが，前述したとおり，急結剤を用いたセメントペーストでは，Ca^{2+}は溶出しにくく，Si は溶出しやすい。OPC とは，非晶質として存在する C-S-H や C-A-S-H の組成が変化していると考えられるが，本試験では非晶質の分析や，液固比が 1000 以上の領域の鉱物組成を分析できておらず，今後，詳細な分析が必要である。

5. まとめ

本研究では，吹付けコンクリートの溶解特性を明らかにすることを目的に，カルシウムサルフォアルミネートを主成分とする急結剤を添加したセメントペーストを用いた浸漬試験を実施した。本研究で得られた知見を以下に示す。

(1) カルシウムサルフォアルミネートを主成分とする急結剤を用いたセメントペーストに水が作用すると，$Ca(OH)_2$やモノサルフェートが溶解する一方で，エトリンガイトが生成される。

(2) 急結剤を用いたセメント系材料は，少量の水が作用した段階で，Na^+や K^+をほぼ全量溶出する。

(3) 急結剤を用いたセメント系材料は，OPC や LPC に比較して，Ca^{2+}を溶出しにくい。

(4) 急結剤を用いたセメント系材料は，Al^{3+}や SO_4^{2-}を溶出しにくい。

(5) 急結剤を用いたセメント系材料は，「OPC」や「LPC」に比較して，Si を溶出しやすい。非晶質として存在する C-S-H や C-A-S-H の組成が変化していると考えられる。

本検討の結果から，吹付けコンクリートはエトリンガイトの組成割合が元々大きく，また，水が作用するとエトリンガイトがさらに生成されることから，溶解しにくい性質を有すると考えられる。一方で，エトリンガイト生成時の膨張は，セメント系材料の硬化体組織の破壊の原因になることもある。今後，吹付けコンクリートの化学的変質が，吹付けコンクリートや他のセメント系材料の物理的な変質に及ぼす影響を評価することが必要になると考えられる。

なお，本報告は経済産業省資源エネルギー庁からの委託による「平成 29 年度　低レベル放射性廃棄物の処分に関する技術開発事業　地下空洞型処分施設機能確認試験」の成果の一部である。

参考文献

1) 小田治恵，佐々木良一・David Savage, Randolph C.Arthur, 本田明：緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ，JNC TN8400 2005-020, 2005.9

2) Gaboreau, S., Pret, D., Tinseau, E., Claret, F., Pellegrini, D. and Stammose, D.: 15 years of in situ cement–argillite interaction from Tournemire URL: Characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evolution, Applied Geochemistry, Vol.26, pp.2159-2171, Dec.2011

3) 古澤靖彦：カルシウムの溶出によるコンクリート劣化とモデル化に関する研究動向，コンクリート工学論文集，Vol.35，No.12，pp.29-32，1997.12

4) 渡邉賢三，横関康祐，小関喜久夫，大門正機：水中へのセメント系材料のカルシウム溶出に関する実験的評価，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.2，pp967-972，1999.6

5) 星野清一，平尾宙，山田一夫：非晶質混和材を含むセメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用，セメント・コンクリート論文集，No.59，pp.14-21，2006.2

6) 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，東京工業大学学位論文，2004.9