

# 論文 作用する硫酸の濃度がセメント硬化体の相組成変化に及ぼす影響

宮本 慎太郎<sup>\*1</sup>・細川 佳史<sup>\*2</sup>・皆川 浩<sup>\*3</sup>・久田 真<sup>\*4</sup>

**要旨**：本研究では、硫酸がセメント硬化体に作用したときの相組成変化の濃度依存性を整理する目的で、pH=2.0, pH=0.5 の2水準の硫酸を普通ポルトランドセメント (OPC) と OPC に高炉スラグ微粉末および Gypsum, 石灰石微粉末を添加した結合材 (SRC) にて作製したセメントペースト供試体に作用させて、劣化した供試体の相組成を XRD/リートベルト法により定量化した。その結果、供試体に pH=2.0 硫酸が作用すると、Ettringite の生成が支配的であるのに対し、pH=0.5 硫酸が作用すると、Gypsum 生成が支配的であることを示した。SRC 供試体は Ettringite 生成を抑制することができたが、Gypsum 生成を抑制するには至らなかった。  
**キーワード**：化学的侵食、エトリンサイト、水酸化カルシウム、二水石膏、相組成、濃度依存性

## 1. はじめに

硫酸がセメント硬化体に作用すると、両者の反応に伴って Gypsum (以下、Gyp) が反応面に析出することが報告されている<sup>1)</sup>。Gyp はセメント水和物中に含まれる水酸化カルシウム (以下、CH) と硫酸が反応することで生成される水和物である<sup>2)</sup>。したがって、セメント硬化体に硫酸が作用すると、理論的にも Gyp が反応面に析出することは妥当であるし、実際に pH0.3 (硫酸 mass%換算で約 5.0%) 程度の高濃度硫酸がセメント硬化体に作用するケースでは、反応面で Gyp の析出が確認されている<sup>2)</sup>。しかしながら、pH の高い硫酸がセメント硬化体に作用するケースでは、酸の作用面において Gyp 析出時に確認される様な白色を示さず、茶褐色に呈色して劣化が進行する劣化形態をとることが知られている<sup>3)</sup>。このような劣化形態の場合、目視のみで Gyp の生成を確認することは困難であり、Gyp の特定には詳細な化学分析や理論解析的アプローチによる推測が必要となる。

ここで、Gyp の析出がセメント硬化体の劣化進行に及ぼす影響について整理する。著者ら<sup>4)</sup>は、難溶性の塩である Gyp は、一度反応面に析出すると Gyp 自身の膨張に伴う剥離が生じるまでは反応面に付着し続けるため、酸のセメント硬化体への作用を抑制することを報告している。また、新見ら<sup>5)</sup>は反応面に析出した Gyp が流水に

より洗い流された場合には、洗い流されなかった場合と比較して劣化速度が促進されることを示している。

これらの既往の研究に基づく、セメント硬化体の硫酸劣化に対する劣化予測を行うとき、その劣化速度は劣化表面に析出する Gyp の有無に大きく依存すると言える。そのため、硫酸劣化に関する劣化予測を行う上で Gyp の生成を議論することは非常に重要であると言える。

本研究では、前述した学術的背景を踏まえて、普通ポルトランドセメントペースト (OPC) と OPC に高炉スラグ微粉末および Gyp, 石灰石微粉末を添加した粉体 (SRC) にて作製したセメントペースト供試体に硫酸が作用したときの Gyp をはじめとした水和物の生成について、その硫酸濃度依存性を実験的に整理することを目的とした。

## 2. 実験概要と諸条件

### 2.1 実験概要

#### (1) 使用材料と配合

結合材は、試験用普通ポルトランドセメント (以下、N : 密度 3.16 g/cm<sup>3</sup>) を使用して、水セメント比 (以下、W/C) が 65% のセメントペーストを作製した。セメントペーストの種類は、N のみで作製した OPC と N と高炉スラグ微粉末 (以下、GGBS : 密度 2.92 g/cm<sup>3</sup>)、石灰石

表-1 N および GGBS の化学組成

	lg.loss	ブレン	化学組成(%)												
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl	Total
N	0.42	3480	21.492	5.299	2.66	64.66	1.44	2.044	0.232	0.436	0.278	0.223	0.085	0.002	98.851
GGBS	0.19	4500	34.3	15.18	0.47	42.78	5.92	0.08	0.16	0.26	0.52	<0.01	0.46	0	100.13

表-2 示方配合

配合名	W/C (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )					混和剤 (W×%)		
		W	C	GGBS	LS	Gyp	増粘剤A剤	増粘剤B剤	消泡剤(100倍希釈)
OPC	65	672	1034	0	0	0	2	2	0.5
SRC	65	657	427	427	94.9	62.1	2	2	0.5

\*1 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻 修 (工) (正会員)

\*2 太平洋セメント中央研究所 セメント・コンクリート研究部セメント化学チーム主任研究員 博 (工) (正会員)

\*3 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻准教授 博 (工) (正会員)

\*4 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻教授 博 (工) (正会員)

微粉末(以下, LS:密度 2.71g/cm<sup>3</sup>), Gyp(密度 2.32g/cm<sup>3</sup>)を N : GGBS : LS=45:45:10 に対して SO<sub>3</sub>=4% となるように Gyp で SO<sub>3</sub> 量を調整した SRC の 2 水準を作製した。なお, 材料分離抵抗性を統一する目的で, 練り混ぜ直後のフロー値が 220±20 の範囲に収まるように 2 液混合型増粘剤(主成分:アルキルアリルスルホン酸塩及びアルキルアンモニウム塩)を単位水量に対して 2% ずつ置換した。N および高炉スラグ微粉末の化学組成を表-1に, 供試体の配合を表-2 にそれぞれ示す。

### (2) 供試体作製

本研究では, JISR5201 に準拠してセメントペーストを練り混ぜ, 40x40x160mm の寸法の 3 連型枠を使用してセメント硬化体を作製した。なお, 増粘剤の添加時期については, まず増粘剤 A 剤および消泡剤をあらかじめ練混ぜ水に添加してセメントペーストを練混ぜ, 1 回目の掻き落としが終了した後に増粘剤 B 剤を添加した。なお, 本研究で用いた増粘剤は疎水基を有しているため, 固形のグリース等は離型剤として用いず, ケロシンを型枠に薄く噴霧した。脱型は打込み後約 24 時間で行い, 28 日間の封緘養生を施した。その後, 浸せき面以外の 5 面にエポキシ樹脂を塗布した。なお, 本研究では硫酸への浸せき面は打設側面とした。その後, 硫酸浸せき試験開始時の急激な吸水の影響を可能な限り小さくする目的で, 供試体を 1 週間イオン交換水に浸せきし, 供試体に吸水処理を施した。この一連の工程が終了した後, 硫酸浸せき試験を実施した。

### (3) 溶液水準と浸せき条件

本研究で浸せき試験に用いた硫酸濃度は硫酸濃度 96% の試薬を用いて pH=2.0 と pH=0.5 の 2 水準に調整した。なお, 硫酸の電離については, 硫酸から硫酸水素イオンへの電離は完全に生じ, 硫酸イオンへの電離は電離定数  $K=1.02 \times 10^{-2}$  mol/L に従って電離するとした。そして, セメント硬化体に作用する硫酸イオンおよび水素イオンの濃度変化を可能な限り小さくする目的で, セメント硬化体と硫酸の固液比(体積比)をセメント硬化体:硫酸=1:9 に設定し, さらに週に 1 回の頻度で溶液交換を行った。なお, 供試体浸せき前後における pH の実測値は理論値 pH=2.0 硫酸の場合が, 浸せき前において pH=1.98~2.02, 浸せき後において pH=2.14~2.35 であり, 理論値 pH=0.5 硫酸の場合が, 浸せき前において pH=0.52~0.54, 浸せき後において pH=0.64~0.73 であった。また, 供試体の浸せき面は流水の影響を含まない静水中に横向きに設置し, 10 週間の硫酸浸せき試験を実施した。

## 2.2 分析項目

本研究では, 浸せき後の供試体を 2 mm 間隔毎に切断し, XRD/リートベルト法および TG-DTA を行い, 浸せき面から深さ方向における水和物の溶解・変質などの化

表-3 各乾燥状態における水和物の組成と体積

水和物	乾燥条件	H <sub>2</sub> O/CaO	分子量 (g/mol)
C <sub>x</sub> SH (x=1.7)	15 %RH 20 °C	1.18	191
	1000 °C	0.0	155
CH	15 %RH 20 °C	1.0	74.1
	1000 °C	0.0	38
Ettringite	15 %RH 20 °C	5.3	1251
	1000 °C	0.0	678
Monosulfate	15 %RH 20 °C	2.9	622
	1000 °C	0.0	406
Monocarbonate	15 %RH 20 °C	2.9	581.1
	1000 °C	0.0	388.8
Hemicarbonate	15 %RH 20 °C	3.1	568.1
	1000 °C	0.0	361.1

学的挙動の定量評価を行った。また, SRC の水和反応率の測定は選択溶解法にて行った。以下に本研究で実施した分析の概要を示す。

### (1) XRD/リートベルト法

10 週間硫酸に浸せきした供試体は, 劣化表面から深さ方向へ 2 mm 間隔毎にダイヤモンドカッターを用いて湿式で切断した。なお, 湿式で用いた溶媒は水道水である。また, カッターの切断幅の影響を小さくする目的で, 切断の際に生じる切粉も切断した試験片と共に回収した。

回収した試料はステンレス製乳鉢により 5mm 角程度に粗砕し, アスピレーターによる減圧下でアセトンを用いて 15 分間の水和停止を 2 回行った。その後 11 %RH に調整したデシケーターにより 7 日間乾燥処理を施し, 乾燥させた試料をメノウ乳鉢により粉砕した。

粉末 X 線回折の測定は, X 線源 Cu-K $\alpha$ , 管電圧 50kV, 管電流 250mA, 走査範囲  $2\theta=5\sim 65^\circ$ , ステップ幅:0.02°, スキャンスピード:2°/min. の条件で行い, リートベルト解析ソフトは TOPAS3(BrukerAXS)を使用した。定量に際しては, C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, MgO, CaO, Calcite, Gyp, bassanite, Ca(OH)<sub>2</sub>(以下, CH), Ettringite (以下, Ett), Monosulfate (以下, Ms), Monocarbonate (以下, Mc), Hemicarbonate (以下, Hc) の各セメント鉱物および水和生成物, 内部標準試料として分析試料に混合した  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(分析試料に 10mass% 添加)を定量対象とした。定量に用いた各鉱物の結晶, C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF に関する結晶構造パラメータは NIST Technical Report<sup>6)</sup>と同様であり, MgO, Calcite, Gyp, bassanite, CH, Ett, Ms, Mc,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関しては ICSD Database<sup>7)</sup>と同様である。Hc に関しては確立した構造モデルが存在しないため, 合成試料から設定した Hoshino らのパラメータ<sup>8)</sup>を使用した。なお, 非晶質量については内部標準  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量値から式(1)<sup>9)</sup>を用いて算出した。

$$A = \frac{100 \times (S_R - S)}{S_R \times (100 - S) / 100} \quad (1)$$

ここに, A: 非晶質量(%), S<sub>R</sub>:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量値(%), S:

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加率（本研究では 10mass%）。

セメント鉱物の反応率や水和物の相組成の評価に関して、五十嵐ら<sup>10)</sup>や松下ら<sup>11)</sup>が示している乾燥条件に応じた相組成の仮定および Lothenbach ら<sup>12)</sup>が示している各水和物の体積値を用いることで、すべての水和物を無水物に換算して相組成を評価した。本研究で採用した値を表-3 に示す。

(2) TG-DTA

試料の水和停止処理から試料の粉砕処理までは XRD / リートベルト法の測定試料作製と同様である。粉砕した試料は熱重量- 示差熱重量分析(TG-DTA)により 40-1050 °Cの範囲で強熱減量 (Ig.loss) を測定した。結合水量については、OPC の場合は 105-650 °Cの範囲、SRC の場合は 105-850 °Cの範囲における試料の質量減少量から算出した。

(3) 選択溶解法

試料の水和停止処理から試料の粉砕処理までは XRD / リートベルト法の測定試料作製と同様である。粉砕した SRC は粉砕した試料をサリチル酸 10g, アセトン 140 ml, メタノール 60ml を混合した溶液に 2g 加え、マグネチックスターラーで 1 時間攪拌した後 24 時間静置した。その後不溶残分を吸引ろ過により採取し、850 °Cの電気炉で 15 分間強熱し、ろ紙を灰化させ不溶残分量を測定した。同一材齢の OPC についても同様の試験を行い、OPC の不溶残分量を差し引く補正を行った。

3 実験結果と考察

3.1 pH=2.0 硫酸の作用による供試体の変質状況

図-1, 図-2に OPC, SRCに pH=2.0硫酸が作用したときの劣化表面から深さ方向への空間的な変質状況を示す。図-1は XRD / リートベルト法から得られた結果をセメントペースト 1000cm<sup>3</sup>で換算した各水和物のモル数で示しており、図-2は XRD / リートベルト法によって水和物の定量評価したものをセメントペースト 1000cm<sup>3</sup>に体積換算した結果である。体積換算を行うにあたり SRCについては高炉スラグ微粉末の水和反応率が必要となるが、本研究では選択溶解法にて求めた高炉スラグ微粉末の水和反応率 37.6% を用いた。なお、これらの相組成の妥当性を検証するために、結合水量の検証を実施した。XRD / リートベルト法から得られた相組成をもとに算出した結合水量と TG-DTA から得られた結合水量の比較を図-3 に示す。また、OPC, SRCの硫酸浸せき試験後の劣化状況を写真-1 に示す。

(1) OPC に pH=2.0 硫酸が作用した場合

まず、OPC の変質状況に着目すると、図-1より、硫酸の作用表面から奥側 4mm まで Ett が増加しており、一方で CH と Afm 相 (Ms) が減少していることが確認できる。

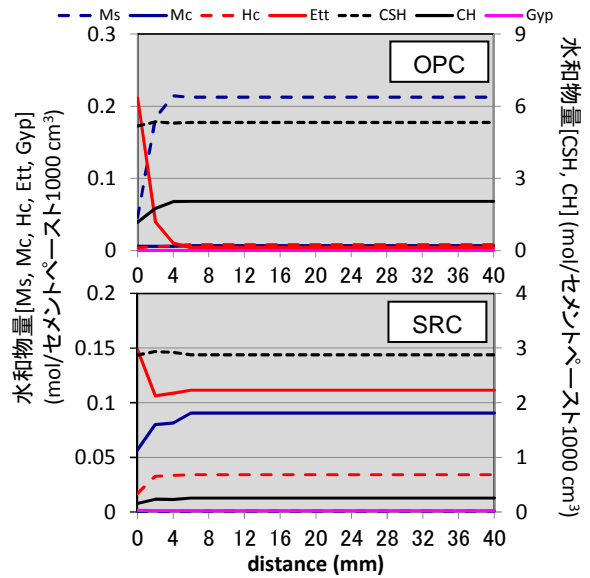


図-1 相組成の空間的物質質量変化 (pH=2.0 硫酸)

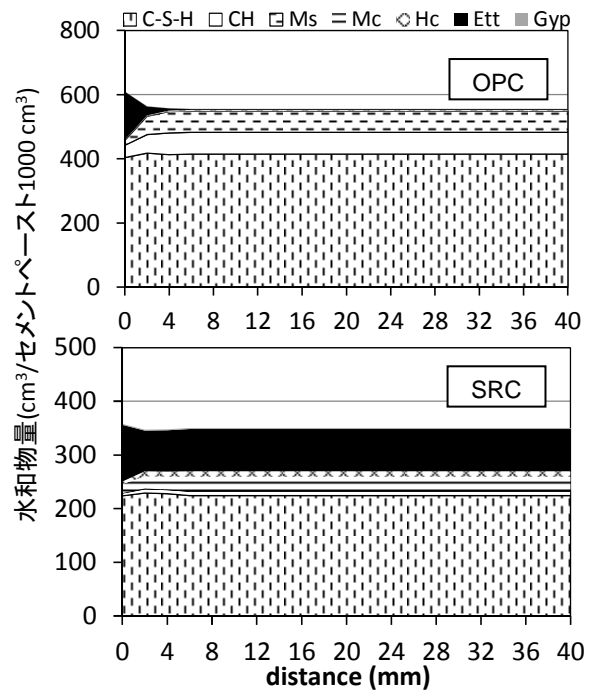


図-2 相組成の空間的体積変化 (pH=2.0 硫酸)

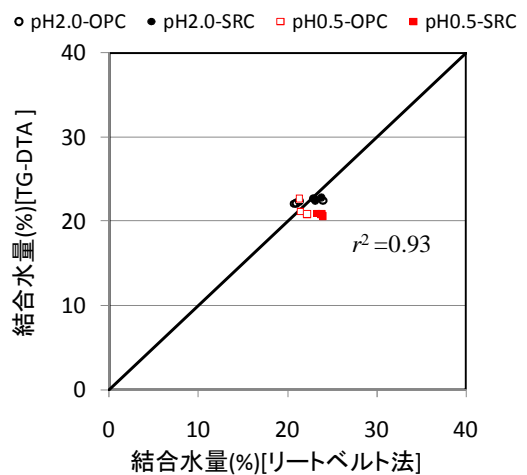


図-3 結合水量の比較

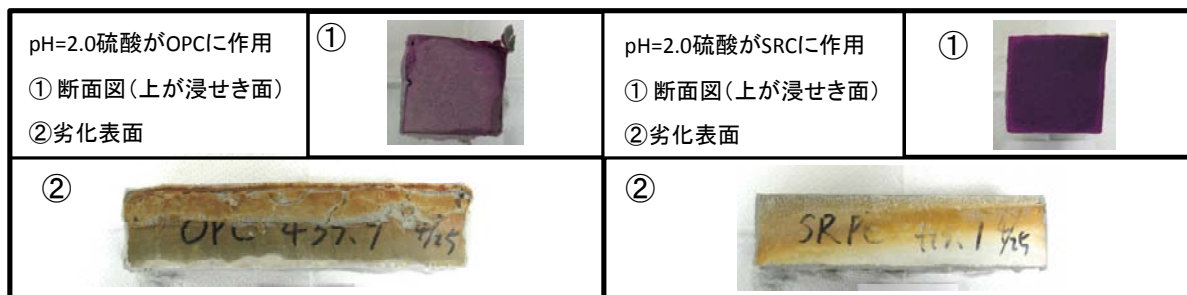


写真-1 供試体の劣化状況 (pH=2.0 硫酸)

特に硫酸の作用表面から奥側2 mm までは健全領域と比較してEttのモル量が0.20mol 増加しており、Afm相 (Ms) が0.17 mol, CHが0.87 mol 減少している。その結果、図-2より、体積の大きいEttの大量生成に伴って硫酸作用表面から奥側2 mm の範囲において水和物の体積が約53.6cm<sup>3</sup>膨張していることが確認できる。写真-1を確認すると、劣化表面において供試体の破壊が生じていることが確認できるため、この破壊はEtt生成に伴う膨張破壊であると推測できる。

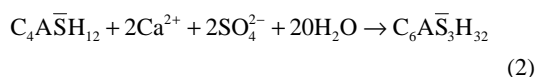
### (2)SRC に pH=2.0 硫酸が作用した場合

次にSRCに着目すると、図-1より、硫酸の作用表面から奥側2 mm において健全領域と比較してEttのモル量が0.04mol 増加しており、一方でAfm相 (Mc,Hc) が0.05mol, CHが0.1 mol 減少している。この各値はOPCにおけるEttおよびAfm相 (Mc,Hc), CHの増減量と比較すると半分以下と非常に少ない。この様に、各水和物間において各種イオンの授受がOPCと比較して非常に少ないため、図-2のように、SRCの場合には硫酸作用表面から奥側2 mmの範囲においても水和物の体積膨張は約8.1 cm<sup>3</sup>に留まったと言える。そのため、写真-1を確認しても、OPCとは異なり劣化表面における破壊は生じていない。

### (3)pH=2.0 硫酸の作用による劣化メカニズムの整理

pH=2.0硫酸がOPC, SRCに作用した場合、OPC, SRC両方において劣化表面から奥側2~4mm の範囲でEttの増加およびAfm相 (Ms), CHの減少が確認された。特にこれらの水和物の増減はOPCの場合において顕著であった。また、OPC, SRC両方の場合においてGypの生成は確認できず、Ettの生成が優先的であった。

次に、Ettの生成について検討する。Afm相 (Ms) は硫酸の作用により式(2)に従ってEttに変質する<sup>13)</sup>。



式(2)より、Ett生成にはカルシウムイオンの供給が必要であることがわかる。ここでOPCに着目すると、前述のとおり劣化表面から奥側2 mm の範囲においてCHが0.87 mol減少している。このCHの減少量は、Ettの生成量0.20 molと比較すると約4.4倍と非常に大きく、固相中の約43% ものCHが減少している。また、この範囲において

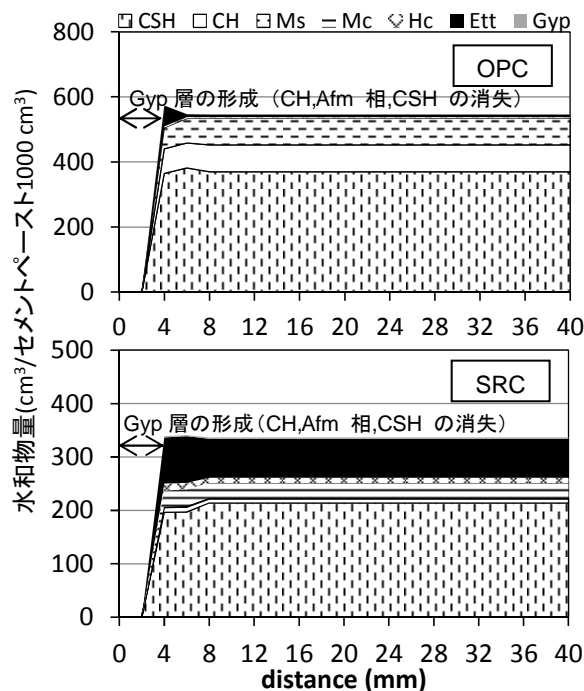


図-4 相組成の空間的体積変化 (pH=0.5 硫酸)

Ett以外の、例えばGyp等の新たな水和物の生成が行われていないこと踏まえると、この範囲における固相中のCHは、硫酸の作用によりイオン化し、細孔中にCaをリリースした可能性が高い。この固相中のCHから細孔中にリリースされたCaと、液相から細孔中に浸入してきたSO<sub>4</sub>の影響により、Ettの化学的な生成環境が整い、Ettの生成が促進したことが推測できる。また、Ettはある程度pHが低下した場合でも比較的安定しているが、酸性環境下では不安定になり溶解することが知られており<sup>13)</sup>、前述のとおり、pH=2.0硫酸の浸せき後のpHに着目しても水素イオン活量の大きな減少は確認されなかったことを踏まえると、OPC,SRC の劣化表面近傍の空隙水はpH=2.0硫酸の作用を10週程度の期間受けてもアルカリ雰囲気を維持していることが推測される。

一方で、SRCは練混ぜ段階でGypおよびLSを添加しているため、健全領域においてもSRCの固相中にはOPCと比較するとCH,Afm相 (Ms) が微量しか存在しておらず、その代わりとしてEttとAfm相 (Mc,Hc) が比較的多く存在している。ただし、Afm相 (Mc,Hc) の量がOPCに含



写真-2 供試体の劣化状況 (pH=0.5 硫酸)

まれるAfm相 (Ms) の量と比較すると60%程度と少ないため、液相からのSO<sub>4</sub>の浸入を受けても、新たなEttの生成がOPCと比較して少なかったと考えられる。また、硫酸の作用に伴うCHのイオン化についても、SRCの固相中には健全領域においても微量のCHしか存在していないため、固相中のCHから細孔中にリリースされるCaは非常に少ない。そのため、Ett生成に必要なCaがAFm相 (Mc, Hc) に十分に供給されないため、Ettの生成が速やかに進行しなかったことが推測される。これらの理由により、pH2.0硫酸がSRCに作用したときのEttの生成量がOPCの場合のそれと比較して非常に小さくなり、膨張を抑制したものと推測できる。

### 3.2pH=0.5 硫酸の作用による供試体の変質状況

本研究では、pH=2.0硫酸の作用によるOPC、SRCの劣化メカニズムと比較を行うため、pH=0.5硫酸への浸せき試験も同時に実施し、劣化表面から深さ方向へのXRD/リートベルト法による変質状況の定量化を試みた。OPC、SRCにpH=0.5硫酸が作用したときの劣化表面から深さ方向への空間的な変質状況を図-4に示す。図-4は、図-2と同様にXRD/リートベルト法によって水和物の定量評価したものをセメントペースト1000 cm<sup>3</sup>に体積換算した結果である。また、OPC、SRCの10週浸せき後の劣化状況を写真-2に示す。なお、劣化の著しい白色に変色した範囲では配向の影響等を受けて高精度のリートベルト解析が困難であったため、結晶の同定ソフトEVA(BrukerAXS)により、各水和物の同定を行った。その結果、白色に変色した範囲ではGypのみが同定され、その他の水和物は同定されなかった。

#### (1)OPC に pH=0.5 硫酸が作用した場合

前述のとおり、リートベルト法が適用できなかった白色に変色した範囲では、大量のGypのみが同定された。したがって、この範囲ではGypを主成分とした固相(以下、Gyp層)を形成していることが推測できる。次に図-4より、Gyp層の奥側0~2mm、つまり図-4における劣化表面から2~4mmの範囲では、Ettの生成に伴って水和物の体積が約27.2 cm<sup>3</sup>膨張していることが確認できる。また、写真-2を確認すると、Gyp層の奥側で破壊が生じ

ていることが確認できる。

#### (2)SRC に pH=0.5 硫酸が作用した場合

図-4より、SRCの場合にも、白色に変色した範囲では、OPCの場合と同様に大量のGypが同定された。したがって、この範囲ではOPCの場合と同様にGyp層が形成されていることが推測できる。次に図-4より、Gyp層の奥側0~2mmの範囲では、OPCの場合とは異なりEttの生成に伴う膨張は確認できない。写真-2からもOPCの場合とは異なりGyp層の奥側において破壊が確認されなかった。

#### (3)pH=0.5 硫酸の作用による劣化メカニズムの整理

pH=0.5硫酸がOPC、SRCに作用すると、どちらの場合においても劣化表面において大量のGypの生成が確認された。このGyp層には、その他の結晶が確認されなかったことからCHの他にAFm相 (Ms,Mc,Hc) やEttもGypに変質したと推測できる。CSHについては非晶質であるため、本研究では存在の有無の確認はできなかったが、杉山ら<sup>14)</sup>は、セメント硬化体に硫酸が作用すると、セメント種類にもよるが劣化表面においてGypとシリカゲル、アルミナゲル等が生成されることを元素マッピングにより確認していることから、CSHのGypへの変質に伴って細孔中にリリースされたSiO<sub>2</sub>、そしてAFm相 (Ms,Mc,Hc)・EttのGypへの変質に伴って細孔中にリリースされたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がそれぞれシリカゲル、アルミナゲルを形成するものと推測できる。

また、写真-2よりOPCではGyp層の奥側で破壊が生じているが、これは図-4よりGyp層の奥側0~2mmにおいてEttの生成に伴う膨張が確認されたため、Ett生成に伴う膨張破壊である可能性が示唆される。そして、その発生メカニズムは前節で述べたとおり固相中のCHからの細孔中へのCaのリリースおよび液相からのSO<sub>4</sub>の侵入に起因するAFm相 (Ms) のEttへの変質によるものであると推測できる。したがって、前述のとおりSRCは健全領域においても固相に含まれるCH、AFm相 (Mc,Hc) がOPCと比較すると少量しか存在していないため、Ett生成の環境が整わずEttの生成が速やかに行われなかったため、Gyp層の奥側での膨張破壊が生じなかったと推測できる。

表-4 本研究で得られた知見

供試体	pH=2.0硫酸	pH=0.5硫酸
OPC	硫酸の作用表面近傍においてEttが生成し、Ett生成に伴う膨張により劣化が進行する。	硫酸の作用表面近傍において、Gypを主成分とする相（Gyp相）が生成される。そして、Gyp相の奥側では、pH=2.0硫酸が作用した場合と同様にEttの生成が行われる。
SRC	Ettの生成量はセメントペースト供試体が含有するAFm相およびCHの量の影響を受けるため、AFm相・CH量が少ないSRCはOPCと比較してEtt生成を抑制することができる。	Gypの生成はAFm相やCHの量に依存せずに進行するため、Ettの生成を抑制することができたSRCの場合においても、Gypの生成を抑制するには至らなかった。

#### 4 まとめ

本研究では、pH=2.0とpH=0.5の2水準の硫酸を普通ポルトランドセメントペースト（OPC）とOPCに高炉スラグ微粉末およびGypsum、石灰石微粉末を添加した結合材（SRC）で作製したセメントペースト供試体に作用させ、その相組成変化を整理した。その結果、劣化供試体の相組成変化はpHの高低に依存し、また、同pHでも水和物の生成量はセメント種類に依存することを示した。本研究で得られた知見を表-4に示す。

#### 謝辞

本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費の助成を受けたものである。また、本研究の実験は太平洋セメント中央研究所で行われたものであり、水和物の定量解析等について太平洋セメント中央研究所セメント化学チームの小川彰一氏をはじめとして、森寛晃氏、北澤健資氏、久我龍一郎氏、扇嘉史氏らの助力を得た。また、実験を遂行するにあたり吉山大介氏（豊清工業株式会社）の助力を得た。付記して深甚なる謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸侵食によるセメント硬化体の侵食メカニズム, セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.458-464, 2001
- 2) コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状, 土木学会, pp.34-39, 2003
- 3) 上田洋, 牛島栄, 出頭圭三: 酸性水の作用を受けたコンクリートの特性および劣化予測, 土木学会論文集E, Vol.63, No.1, 27-41, 2007
- 4) 宮本慎太郎, 榎本悠, 皆川浩, 久田真: 酸性水溶液の作用による反応生成物がセメント硬化体の劣化に及ぼす影響に関する考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.671-676, 2010
- 5) 新見龍男, 河合研至, 佐古明弘: 硫酸劣化を受けるセメント硬化体の変状に流水作用が及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 27, No. 1, pp.

- 721-726, 2005
- 6) P. Stutzman and S. Leigh: NIST Technical Note 1441-Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, pp.34-43, 2002
- 7) Fachinformationzentrum Karlsruhe and National Institute of Standards and Technology, Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, 2006
- 8) S. Hoshino, K. Yamada, and H. Hirao: XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 4, No. 3, pp. 357-367, 2006
- 9) R. C. Jones, C. J. Babcock and W. B. Knowlton: Estimation of the Total Amorphous Content of Hawaii Soils by Reitveld Method, Soil Science Society of America Journal, Vol.64, pp.1100-1108, 2000
- 10) 五十嵐豪, 丸山一平, 高松信之, 山田一夫: 高温履歴を受けるセメント硬化体中の普通ポルトランドセメントの水和反応と硬化体の物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.715-720, 2009
- 11) 松下哲郎ら: リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量解析, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 73, No.623, pp.1-8, 2008
- 12) Barbara Lothenbach etc.: Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, Cement Concrete Research, No.38, pp.1-8, 2008
- 13) Taylor: CEMENT CHEMISTRY SECOND EDITION, Thomas Telford, pp.368-371, 1997
- 14) 杉山友明, 田原和人, 盛岡実, 坂井悦郎, 高炉スラグを混和したアルミナセメント硬化体の耐硫酸性, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.362-369, 2009