

論文 C₃A-二水石こう水和物と硫酸の反応性に関する基礎的検討新見 龍男^{*1}・加藤 弘義^{*2}・河合 研至^{*3}

要旨：セメントの主要鉱物である C₃A は化学抵抗性に大きく影響を及ぼすとされている。そこで、C₃A-二水石こう水和物の酸に対する反応性を把握することを目的として、試薬合成した C₃A と試薬二水石こうを混合して水和させた C₃A-二水石こう水和物を用いて硫酸による攪拌試験を行い、溶液中のイオン濃度および反応前後の組成物の変化から水和物の反応性の評価を行った。その結果、Al³⁺の溶出が顕著であること、モノサルフェート水和物は硫酸との反応により分解されること、硫酸濃度に関わらずモノサルフェート水和物以外の水和物が大部分は反応せずに残存していることが推察された。

キーワード：C₃A-二水石こう水和物、硫酸、溶出、モノサルフェート水和物

1. はじめに

近年、下水道関連施設において硫酸によるコンクリートの劣化が深刻な問題となっている。セメント硬化体の硫酸劣化は、セメントの水和によって生成された水酸化カルシウムと硫酸が反応して二水石こうが生成され、硬化体が結合力を失い腐食部が脱離、欠損することにより起こるとされている¹⁾。

ポルトランドセメント系の材料は水和生成物が酸に対して不安定であることから、硫酸に対する耐久性が著しく低い。そのため、セメント硬化体の耐硫酸性を向上するためにこれまでに様々な研究が行われてきた。耐硫酸性材料としては、アルミナセメントをベースとした材料²⁾や、ポゾラン反応性を有する混和材の混合³⁾などが挙げられ、いずれも硫酸と反応する硬化体中の水酸化カルシウムに着目した検討となっている。

筆者らはこれまで、セメント水和物の大部分を占める C-S-H に着目した検討を行ってきた^{4), 5)}。セメント主要鉱物であるエーライトを合成してエーライト水和物を作成し、粉末試料による硫酸攪拌試験を実施した結果、C-S-H からの SiO₂ 成分の溶出が大きいことや、C-S-H は大部分が硫酸と反応することを推測した。また、Ca/Si 比の異なる合成 C-S-H 粉末を用いた硫酸攪拌試験を行った結果、合成 C-S-H の挙動はエーライト水和物の場合と同様の傾向であることが推測された。

一方、セメント中の主要鉱物のうち C₃A は化学抵抗性に大きな影響を及ぼすとされている。例えばセメント硬化体の硫酸塩劣化では、C₃A と二水石こうの水和物であるモノサルフェート水和物（以降、AFm）が硫酸イオンと反応し、硬化体内部にエトリンガイトが生成されることによる膨張圧により劣化に至る⁶⁾。また、DEF では、高温養生によりエトリンガイトが分解して生成された

AFm が遊離 SO₄²⁻ と反応してエトリンガイトが生成され、内部からの膨張圧により劣化に至るとされている⁷⁾。

C₃A と二水石こうの水和物に着目した硫酸劣化の研究に関しては、硫酸との反応によりエトリンガイトや二水石こうが生成される^{8), 9)}との報告はあるものの、水和物の成分の溶出挙動は検討されておらず、水和物の反応量についても報告されていない。

そこで本研究では、セメントの水和生成物を対象として、試薬合成した試製 C₃A と二水石こうとの混合粉末を水和した C₃A-二水石こう水和物を用いて硫酸溶液による攪拌試験を行い、水和物の反応の程度や硫酸濃度に対する影響について基礎的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

C₃A 水和物の作成には、試薬合成した C₃A と二水石こうを所定の割合で混合した粉末を使用した。

C₃A は、試薬 CaCO₃ および Al₂O₃ を所定の割合で混合し、電気炉により 1350℃ で焼成し、粉碎混合を繰り返して合成した。得られた C₃A の粉末度は Blaine 法で 3320cm²/g であった。また、二水石こうは特級試薬を用いた。

本研究での二水石こうの添加量は、通常のポルトランドセメント中に含まれている C₃A と二水石こうの混合割合を参考とし、C₃A 1mol に対して 2/3mol とした¹⁰⁾。

2.2 C₃A-二水石こう水和物の作製

合成 C₃A と二水石こうの混合粉末を質量比で水粉体比 = 0.5 で練り混ぜ、得られたペーストをスチロール瓶にいれ密栓して材齢 28 日まで保存した。養生温度は 20℃ とした。材齢 28 日経過後の C₃A 水和物はふるい目 90 μm を通過するまで粉碎した。

*1 (株) トクヤマ セメント開発 Gr. 工修 (正会員)

*2 (株) トクヤマ セメント開発 Gr. リーダー 工博 (正会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科 社会基盤環境工学専攻 教授 工博 (正会員)

2.3 C₃A-二水石こう水和物の初期分析

水和後のC₃A水和物に含有される組成物を、前処理を行わなかった試料を用いてX線回折分析により測定した。また、C₃Aおよび二水石こうの反応率については、アセトンによる水和停止および真空ポンプにて0.01MPa以下で真空乾燥を行った試料を用い、X線回折分析の内部標準法により未反応量を定量し計算により求めた。内部標準法物質には酸化アルミニウム（特級試薬）を使用し、試料に10%内割混合した。C₃Aの測定角度は2θが32.8～33.80°、二水石こうの測定角度は2θが20.2～21.20°とし、付属の解析ソフトで回折ピークを測定して得られたピーク面積により反応率を算出した¹⁰⁾。なお、反応率を算出する際は強熱減量による補正を行った。強熱減量はTG-DTAにより算出した。前記と同様のアセトンによる水和停止・真空乾燥処理を行った試料を用い、20～1000℃まで強熱した際の減量を用いて算出した。

2.4 C₃A-二水石こう水和物の攪拌試験

攪拌試験に使用する硫酸溶液の液固比は、水和物の成分の溶出を考慮して攪拌後も酸性を維持する条件とし、予備実験で確認を行い決定した。表-1に、攪拌試験を行った硫酸濃度と液固比を示す。

攪拌試験は、ビーカーに各濃度について所定量の硫酸溶液を入れ、2.2で作製したC₃A-二水石こう水和物の粉末1gを加えてスターラーで攪拌することにより行った。攪拌期間は24時間とした。

攪拌後、5C110mmのろ紙を用いてろ過を行った。ろ過後のサンプルは直ちにアスピレーターに入れ、0.02MPaで真空乾燥を行い、乾燥後にX線回折分析により組成物の確認を行った。ろ液はろ過直後にpHの測定を行った。また、ICPによりCa²⁺、Al³⁺、SO₄²⁻の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 C₃A-二水石こう水和物の初期分析結果

図-1に、材齢28日におけるC₃A-二水石こう水和物のX線回折分析結果を示す。水和生成物として2θ=10°付近に高いピークを示すモノサルフェート（AFm(12H₂O)）が確認された。2θ=9°のピークについては、その他の

表-1 硫酸濃度と液固比

硫酸濃度 (mol/L)	0.05	0.1	0.2
液固比	200	100	100

表-2 C₃A-二水石こう水和物の反応率および組成物の推定値

反応率 (%)		C ₃ A-二水石こう水和物中の組成物 (%)			
C ₃ A	二水石こう	AFm	C-A(-H)	未反応 C ₃ A	合計
90.6	100	75.1	17.9	7.0	100.0

ピークも含めて解析ソフトのCa₄Al₂O₆(SO₄)・14H₂Oのピークと一致したことから、AFm(14H₂O)が生成されていると考えられた。なお、同ピーク付近にはエトリンサイト（AFt）のピークも存在するとされているが、解析ソフトにおいて一致しないこと、2θ=9°以外のAFtのピークも確認されなかったことから、本検討においてC₃A-二水石こう水和物中にAFtは生成されなかったと考えられる。また、未反応のC₃Aのピークが確認されたが、未反応の二水石こうは確認されなかった。表-2にC₃Aおよび二水石こうの反応率を示す。C₃Aの反応率は90.6%であり、大部分が反応していることが推測された。二水石こうの反応率については、X線回折分析においてピークが確認されなかったことから100%とした。

3.2 C₃A-二水石こう水和物の組成推定

3.1で得られた結果を基に、C₃A-二水石こう水和物の組成推定を行った。なお、組成物の推定についてはリートベルト法で定量する方法も考えられたが、AFm(14H₂O)に関するピークが解析ソフトのデータベースになかったために採用しなかった。

C₃A-二水石こう水和物の組成は酸化物換算で表記することとし、結合水は強熱減量として補正した。C₃Aと二水石こうはモル比1:1で反応してAFmが生成されることとし、反応した二水石こうは全てAFmへの反応に使用されると仮定した。なお、実際的水和物ではAFm(12H₂O)とAFm(14H₂O)の生成が確認されたが、固形分表記ではいずれも3CaO・Al₂O₃・CaSO₄として同一に扱った。反応したC₃Aのうち二水石こうと結合しなかった部分はカルシウムアルミネート系的水和物が生成されると仮定してC-A-Hで表記し、C-A-Hを酸化物換算で示す場合はC-A(-H)で表記することとした。表-2に、材齢28日におけるC₃A-二水石こう水和物中の組成物の推定値を併せて示す。

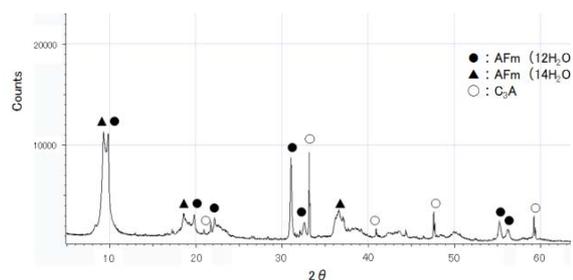


図-1 C₃A-二水石こう水和物の組成物

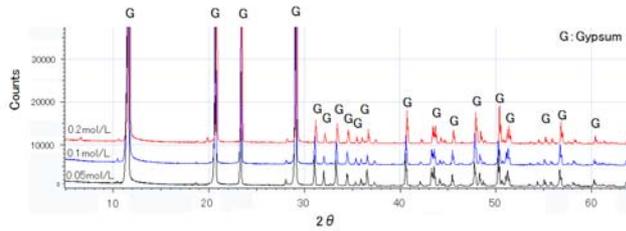


図-2 攪拌後の試料の組成物

3.3 攪拌試験結果

図-2に、攪拌試験後の試料のX線回折分析結果を示す。攪拌前はAFmが確認されたが、攪拌後は二水石膏のみが確認されたことから、AFmは硫酸との反応により分解されたと考えられる。

図-3に、各濃度で24時間攪拌後の溶液のpHおよび各種イオンの溶出量および消費量を示す。いずれの濃度においても攪拌24時間後の溶液のpHは酸性域を示していた。CaO溶出量は0.05mol/Lが最も多かったが、これは液固比の影響であると考えられる。同液固比である0.1mol/Lと0.2mol/Lでは、濃度の高い0.2mol/Lのほうが溶出量は多かった。Al₂O₃の溶出はCaOより顕著であり、硫酸濃度が高いほど若干ではあるが多くなる傾向を示した。SO₄²⁻消費量も硫酸濃度が高いほど多くなる傾向を示した。その増加量は0.05~0.1mol/Lでは著しく、0.1~0.2mol/Lでは僅かであった。

3.4 攪拌後の試料の組成物の推定

(1) 組成物の算出方法

3.3の結果から攪拌後の試料の組成物の推定を行い、反応前後の組成の比較を行った。組成物の推定は式(1)~(11)により行った。なお、AFmについては、3CaO・Al₂O₃・CaSO₄中の3CaO・Al₂O₃成分が硫酸と反応し、CaSO₄成分は反応に伴う結合や溶出に寄与しないと仮定した。組成物はCaO換算、Al₂O₃換算、SO₃換算で算出し、結合水は強熱減量として補正して固形分の値として表記した。また、組成物量はC₃A-二水石膏水和物に含有されるCaO、Al₂O₃、SO₃の総量に対する百分率として示した。

図-4に、組成物推定におけるC₃A-二水石膏水和物と硫酸との反応の概要図を示す。水和物中の各成分と硫酸との反応による二水石膏の生成、CaOやAl₂O₃の溶出、各成分の変質を表している。

図-5にAl₂O₃量に関する攪拌前後の組成変化の概念図を示す。液相中に存在したAl₂O₃は、C₃A-二水石膏水和物と硫酸との反応により分解されて溶出されたものとし、既往の研究¹¹⁾およびX線回折分析の結果からC₃A、水和物の順で反応すると仮定した。未反応C₃A中のAl₂O₃はC₃A粉末を単独で行った攪拌試験の結果(図-6)を基に一部が溶出するとし、未反応C₃Aから溶出するAl₂O₃量(Al₂O₃/EI-C₃A)を式(1)により算出した。残存するAl₂O₃

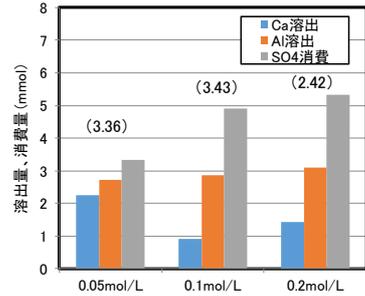


図-3 攪拌後の溶液中のpHおよび各イオン濃度 (カッコ内は攪拌後のpH)

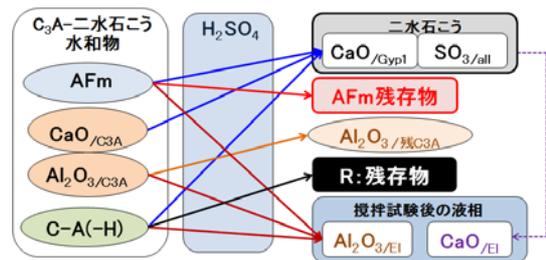


図-4 組成物推定方法の概要図

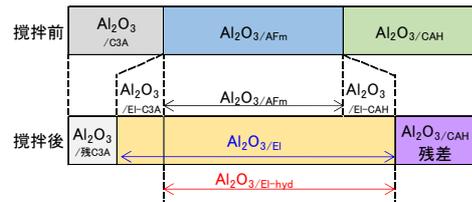


図-5 Al₂O₃に関する攪拌前後の組成変化の概念図

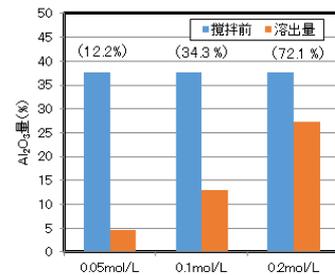


図-6 未反応C₃AからのAl₂O₃の溶出量 (カッコ内は溶出率)

量(Al₂O₃/残C₃A)は式(2)により算出した。水和物から溶出したAl₂O₃量(Al₂O₃/EI-hyd)は、Al₂O₃/EIから式(1)で算出したAl₂O₃/EI-C₃Aを差し引くことにより、式(3)により算出した。

図-7にAFm中のAl₂O₃含有量(Al₂O₃/AFm)および式(3)で算出したAl₂O₃/EI-hydを示す。Al₂O₃/EI-hydはAl₂O₃/AFmより多かった。また、図-1より攪拌後の試料にはAFmのピークが確認されなかったことから、AFmは全て分解され、C-A-Hも一部が分解されたと考えられる。そのため、水和物中のAl₂O₃はAFm、C-A-Hの順で溶出するものと仮定し、C-A-Hから分解されたAl₂O₃量(Al₂O₃/CAH)を

式(4)により算出した。

C₃A-二水石こう水和物のCaOについてもAl₂O₃と同様にC₃A, 水和物の順で硫酸と反応すると仮定した。図-8に、反応に影響するCaOに関する攪拌前後の組成変化の概念図を示す。AFm中の3CaO・Al₂O₃成分のCaOが全て二水石こうに変質した場合をCase 1, 一部残存する場合をCase 2とした。

攪拌後の試料に結合しているSO₃は硫酸溶液より供給されたものとして、ICPにより測定した攪拌前後のSO₄²⁻量の差分から結合しているSO₃量(SO_{3/all})を算出し、この値から試料中に含まれる二水石こうのCaO量(CaO_{Gyp1})を式(5)により算出した。また、攪拌後の液相中に存在するCaO量(CaO_{EI})は、硫酸との反応により生成された二水石こうから溶出したものと仮定した。CaO_{Gyp1}とCaO_{EI}の和を、硫酸と反応した総CaO量(CaO_{Reaction})を式(6)で算出した。

AFmから二水石こうに変化したCaO量(CaO_{Gyp-AFm})の算出は、Case 1とCase 2で場合分けして算出した。CaO_{Reaction}がAFm中の3CaO・Al₂O₃成分のCaO量(CaO_{AFm})とC₃A中のCaO量(CaO_{C3A})の和より多いCase1では、全CaO_{C3A}, 全CaO_{AFm}およびC-A-Hの一部のCaOが二水石こうに変化したと仮定した。図-9に、C₃A-二水石こう水和物中のCaO_{C3A}およびCaO_{EI}を示す。CaO_{EI}はCaO_{C3A}より多かったことから、硫酸との反応で二水石こうとなったC₃A中のCaOは全て溶出し、その後AFm中のCaOの一部が溶出したと仮定した。C₃Aから溶出したCaO量をCaO_{EI-C3A}(=CaO_{C3A}), AFmから溶出したCaO量をCaO_{EI-AFm}とし、CaO_{EI-AFm}は式(7)により算出した。CaO_{Gyp-AFm}については、CaO_{AFm}とCaO_{C3A}の和からCaO_{EI}を差し引くことで式(8)により算出した。C-A-Hから二水石こうに変化したCaO量(CaO_{Gyp-CAH})は、CaO_{Reaction}からCaO_{Gyp-AFm}とCaO_{EI}を差し引くことにより、式(9)により算出した。

CaO_{Reaction}がCaO_{AFm}とCaO_{C3A}の和より少ないCase2では、CaO_{Gyp-AFm}=CaO_{Gyp1}とし、CaO_{CAH}は未反応のまま残存すると仮定した。

攪拌後のAFmについて、AFmから二水石こうに変質したCaO量, 溶出したCaO量およびAl₂O₃量を差し引いたものをAFm残存物として式(10)で算出した。なお、AFm残存物は初期AFmに含有されているCaSO₄成分を含んだ値となっている。

硫酸との反応後のC₃A-二水石こう水和物について、溶出したCaO量およびAl₂O₃量, AFm残存物, 式(6)で算出したCaO量, 未反応C₃A中の残存Al₂O₃, C-A-Hが反応する場合はその反応分を差し引いたものを残存物Rとして式(11)により算出した。

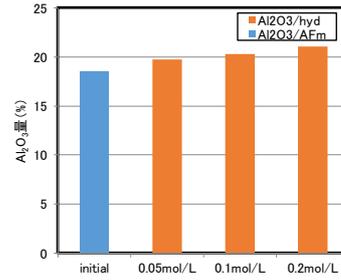


図-7 C₃A-二水石こう水和物中の未反応C₃Aからの溶出を除いたAl₂O₃溶出量の推定値

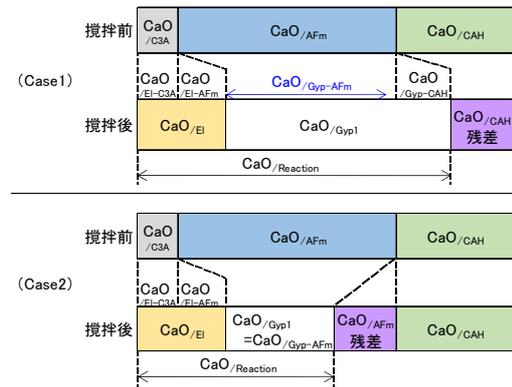


図-8 反応に影響するCaOに関する攪拌前後の組成変化の概念図

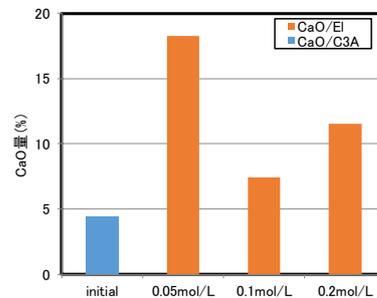


図-9 未反応C₃A中のCaO量および液相中へのCaO溶出量の推定値

$$Al_2O_{3/EI-C3A} = Al_2O_{3/C3A} * R_{EI-C3A} / 100 \quad (1)$$

$$Al_2O_{3/残C3A} = Al_2O_{3/C3A} - Al_2O_{3/EI-C3A} \quad (2)$$

$$Al_2O_{3/EI-hyd} = Al_2O_{3/EI} - Al_2O_{3/EI-C3A} \quad (3)$$

$$Al_2O_{3/EI-CAH} = Al_2O_{3/EI-hyd} - Al_2O_{3/AFm} \quad (4)$$

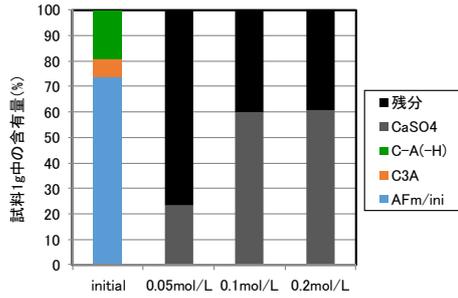


図-10 試料の固形分 1g 中に含有される組成物量 (結合した SO₃ を含む)

$$CaO_{/Gyp1} = SO_{3/all} * CaO_m / SO_{3m} \quad (5)$$

$$CaO_{/Reaction} = CaO_{/Gyp1} + CaO_{/El} \quad (6)$$

$$CaO_{/El-AFm} = CaO_{/El} - CaO_{/El-C3A} \quad (7)$$

$$CaO_{/Gyp-AFm} = CaO_{/C3A} + CaO_{/AFm} - CaO_{/El} \quad (8)$$

$$CaO_{/Gyp-CAH} = CaO_{/Reaction} - CaO_{/Gyp-AFm} - CaO_{/El} \quad (9)$$

$$AFm\text{残存物} = AFm_{/ini} - CaO_{/Gyp-AFm} - CaO_{/El-AFm} - Al_2O_{3/AFm} \quad (10)$$

$$R = 100 - CaO_{/El} - Al_2O_{3/El} - AFm\text{残存物} - CaO_{/Gyp1} - CaO_{/Gyp-CAH} \quad (11)$$

ここに、

Al₂O_{3/El-C3A}: C₃A-二水石こう水和物中の未反応 C₃A から溶出する Al₂O₃ 量 (%)

Al₂O_{3/C3A}: C₃A-二水石こう水和物中の未反応 C₃A に含有される Al₂O₃ 量 (%)

R_{El-C3A}: 未反応 C₃A 中の Al₂O₃ の溶出率 (%)

Al₂O_{3/残 C3A}: C₃A-二水石こう水和物中の未反応 C₃A に残存する Al₂O₃ 量 (%)

Al₂O_{3/El-hyd}: C₃A-二水石こう水和物中の水和物から溶出した Al₂O₃ 量 (%)

Al₂O_{3/El}: C₃A-二水石こう水和物から溶出した総 Al₂O₃ 量 (%)

Al₂O_{3/El-CAH}: C-A-H から溶出した Al₂O₃ 量 (%)

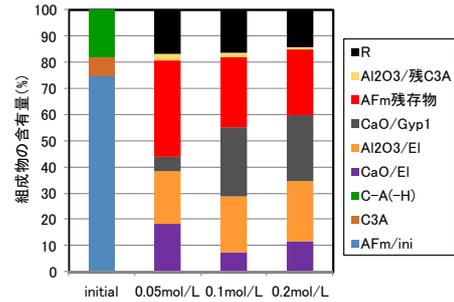


図-11 C₃A-二水石こう水和物を構成する酸化物の攪拌前後の変化

Al₂O_{3/AFm}: AFm 中の Al₂O₃ 量 (%)

CaO_{/Gyp1}: 攪拌後の試料に存在する二水石こう中の CaO 量 (%)

SO_{3/all}: ICP の結果を基に算出した攪拌後の試料に結合している SO₃ 量 (%)

CaO_m: CaO の分子量 (g/mol)

SO_{3m}: SO₃ の分子量 (g/mol)

CaO_{/Reaction}: 硫酸と反応した総 CaO 量 (%)

CaO_{/El}: 液相中に溶出した CaO 量 (%)

CaO_{/El-AFm}: AFm から液相に溶出した CaO 量 (%)

CaO_{/El-C3A}: 未反応 C₃A から液相に溶出した CaO 量 (%)

CaO_{/Gyp-AFm}: AFm から二水石こうになった CaO 量 (%)

CaO_{/C3A}: 未反応 C₃A 中の CaO 量 (%)

CaO_{/AFm}: AFm 中の CaO 量 (%)

CaO_{/Gyp-CAH}: C-A-H から二水石こうになった CaO 量 (%)

AFm 残存物: 初期 AFm 量から二水石こうに変化した成分や液相中への溶出を除いた量 (%)

AFm_{ini}: C₃A-二水石こう水和物中の AFm 量 (%)

R: 反応後の残存物

(2)攪拌後の組成物の算出結果

図-10 に、攪拌前後における C₃A-二水石こう水和物の固形分 1g 中に含有される組成物量の推定結果を示す。なお、攪拌後の数値は結合した SO₃ を含んだ値である。0.05mol で攪拌した場合は固形分中の 20%強を、0.1mol/L および 0.2mol/L で攪拌した場合は固形分の 60%程度を硫酸との反応で生成された二水石こう (CaSO₄) が占めていることが推測された。

図-11 に、C₃A-二水石こう水和物を構成する酸化物の攪拌前後の変化を示す。いずれの濃度においても Al₂O₃ の溶出が顕著であった。CaO 溶出量は、0.05mol/L の方が他の濃度より多かったが、これは液固比の影響である

と考えられる。なお、 CaO_{Et} と CaO_{GypI} の和を二水石こうに変化した CaO 量とした場合、 CaO 変化量は硫酸濃度の低い順から約 24%、約 34%、約 37%となり、濃度が高いほど反応した CaO 量が多いことが推察できる。

AFm 残存物に関して、0.1mol/L では AFm 中の反応成分 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) の約 97%が、0.2mol/L では 100%が二水石こうに変化または溶出していることが算出され、残存物は概ね AFm 中の CaSO_4 成分であることが推察された。一方、0.05mol/L では他の濃度より多い量の AFm 残存物が算出された。図-7 より AFm 中の Al_2O_3 は全量溶出していると推測されたことから、AFm 残存物は内在する CaSO_4 成分の他に CaO を含んだものとなっている。 CaSO_4 成分は石こうとして残存することが考えられるが、 CaO がどのような状態で試料中に存在しているかは不明である。一方、X 線回折分析の結果より結晶質は二水石こう以外は確認されなかったことから、何らかの形で非晶質成分に取り込まれていることも考えられる。しかしながら、その詳細については今後の検討が必要である。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{残} \text{C}_3\text{A}$ についても、X 線回折分析により存在が確認できなかったことから、何らかの非晶質物として残存していることが推測される。

反応後の組成物について、いずれも残存物 R は 20%程度であることが算出され、 C_3A -二水石こう水和物は大部分が変質したことが推察された。一方、X 線回折分析の結果から、いずれの濃度においても AFm は確認されず全て分解されていると推測されたこと、残存物 R の量は初期 C-A(H)と同程度であることから、硫酸濃度に関わらず AFm 以外の水和物が一部は反応するものの、大部分は反応せずに残存していると考えられる。なお、C-A-H には Ca/Al 比が 2~4 程度の非晶質ゲル¹²⁾や $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゲル¹³⁾が混在していると考えられること、硫酸との反応後の AFm 残存物中の CaO や残存 C_3A 中の Al_2O_3 等により組成が変化することも考えられるが、本検討で推測された非晶質成分の組成や挙動に関しては不明な点が多い。そのため、推定結果の妥当性を含め詳細な検討が必要であり、その確認方法も今後の課題として挙げられる。

4. まとめ

- (1) C_3A -二水石こう水和物を用いて硫酸攪拌試験を行った結果、 Al^{3+} の溶出が顕著であった。
- (2) C_3A -二水石こう水和物中のモノサルフェート水和物は、硫酸との反応により全て分解されることが推察された。
- (3) C_3A -二水石こう水和物中のモノサルフェート水和物以外の水和物は、硫酸濃度が 0.05~0.2mol/L の範囲では大部分が残存していることが推察された。

参考文献

- 1) 日本下水道事業団：下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術及び防食技術の評価に関する報告書—硫酸によるコンクリート腐食の機構と総合的対策の方針—, 2001
- 2) 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
- 3) 河合 研至, 佐古 明弘, 松井 康彦, 久保田 賢：耐酸性セメント系材料の硫酸抵抗メカニズムに関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.344-356, 2007
- 4) 新見 龍男, 坪根 圭佑, 加藤 弘義, 河合 研至：エーライト水和物と硫酸の反応性に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, pp.633-638, 2018
- 5) 新見 龍男, 坪根 圭佑, 加藤 弘義, 河合 研至：Ca/Si 比の異なる合成 C-S-H と硫酸の反応性に関する基礎的検討, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.73, pp.181-182, 2018
- 6) 社団法人セメント協会：コンクリートの耐久性 第2版, 2009
- 7) 川端 雄一郎, 松下 博通：高温蒸気養生を行ったコンクリートにおける DEF 膨張に関する研究, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol.67, No.4, pp.549-563, 2011
- 8) 坂井 悦郎, 中谷 清一, 真下 昌章, 大門 正機：セメント系水和物と硫酸との反応および膨張コンクリートの耐酸性, 石膏と石灰, pp.115-121, 1994
- 9) 三浦 泰人, 佐藤 靖彦, 中村 光：硫酸劣化したモルタルのセメント水和組織の変質と準微視的力学的性質との関係, コンクリート工学論文集, 第26巻, pp.1-9, 2015
- 10) 姜 珍圭, 坂井 悦郎, 李 琮揆, 盛岡 実, 大門 正機： $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 水和反応に及ぼす各種セッコウの影響, Inorganic Materials, Vol.6, pp.99-104, 1999
- 11) 河合 研至, 森田 寛之, 村田 元太郎, 大亀 寛：簡易試験法を用いたセメント系材料の耐硫酸性評価, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.368-375, 2011
- 12) 山崎 準紀, 高橋 眞兵, 名和 豊春：アルミネート層の水和反応に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.69-75, 2011
- 13) 坂井 悦郎：カルシウムアルミネートの水和とその利用：Journal of Society of Inorganic Materials, Japan, 14, pp.184-190, 2007