

論文 MgSO_4 および Na_2SO_4 溶液に浸漬させた各種モルタルの劣化現象

吉田 夏樹^{*1}・中山 健一^{*2}

要旨： 湿潤および乾湿繰返し環境下において、 MgSO_4 および Na_2SO_4 溶液に浸漬させた各種モルタル供試体の劣化現象を検討した。湿潤環境下で Na_2SO_4 の作用に弱い配合では、 MgSO_4 でも同様に、エトリンガイトの生成に起因する劣化を生じた。また、 MgSO_4 では、 Mg^{2+} の作用により、表層に M-S-H、ブルーサイト、ジブサムを主体とする脆弱層の生成が確認され、 Na_2SO_4 の作用に強い配合でも同劣化は生じた。ただし、 Mg^{2+} の影響範囲は、 SO_4^{2-} と比較して浅かった。乾湿繰返し環境下では、湿潤環境下での耐硫酸塩性の有無に係らず、 Na_2SO_4 ではスケーリングが生じ、 MgSO_4 ではスケーリングが生じなかった。

キーワード： 硫酸塩劣化, MgSO_4 , Na_2SO_4 , M-S-H, ブルーサイト, ジブサム, エトリンガイト, EPMA

1. はじめに

コンクリートが化学的に侵食される現象の一つに、硫酸塩劣化 (Sulfate attack) がある。 SO_4^{2-} とカルシウムアルミネート水和物が反応してエトリンガイトが生成し、有害な膨張・ひび割れを導く現象が典型的な硫酸塩劣化として知られているが、その他にも、硫酸塩 (カチオン) の種類、温度条件、湿潤・乾燥条件などによって複数の劣化メカニズムが報告されている^{1),2),3)}。本研究では、常時溶液に接する環境下と、乾湿の影響を受ける環境下における MgSO_4 の作用に着目し、コンクリートに生じうる劣化現象について、 Na_2SO_4 の作用と比較して検討する。

既往の研究により、常時溶液に接する環境下で MgSO_4 が作用する場合、 SO_4^{2-} に加えて、 Mg^{2+} の作用が劣化現象に深く関与することが分かっている^{4),5),6),7),8),9)}。劣化機構の概要について、 MgSO_4 がコンクリートに作用すると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ブルーサイト) と $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ジブサム) を生成し、ブルーサイトとジブサムの二重層が形成されることが報告されている。ブルーサイトの溶解度は低く、緻密な組織を形成することから、ブルーサイトの層は物質の浸透を抑制すると考える研究が多い。 SO_4^{2-} は、これらの層より深く浸透してエトリンガイトがペースト中で生成し、有害な膨張が生じて層が剥がれる、または、層にひび割れが生じることにより劣化は進行すると推察されている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がブルーサイトとジブサムを生成する反応に消費されると、続いて Mg^{2+} またはブルーサイトが C-S-H ゲルと反応し、M-S-H (けい酸マグネシウム水和物) ゲルが生成する。M-S-H ゲルは接着性を持たず、セメントペーストマトリックスを脆弱化させるものと考えられている。また、混和材使用の影響について、シリカフェーム、フライアッシュ、

高炉スラグ微粉末、メタカオリンなどのポゾランを混和させると、 MgSO_4 への抵抗性は低くなるとする報告が多く^{10),11),12),13),14)}、その理由として、バッファーとなる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がポゾラン反応により減少して C-S-H と Mg^{2+} から M-S-H が生成する反応が主体となることや、ポゾラン反応により生成した 2 次的 C-S-H (低 CaO/SiO_2) が Mg^{2+} の侵食に弱いことなどが挙げられている。

次に、乾湿の影響を受ける環境下では、主体となる劣化機構が異なり、 Na_2SO_4 が作用すると、コンクリート表層の細孔中で Na_2SO_4 が結晶化して成長し、その圧力でスケーリングが生じることが知られている (塩類風化や物理的劣化と呼ばれる)¹⁵⁾。一方で、 MgSO_4 が作用した場合はスケーリングが生じないとする報告がなされているが、詳しい原因は分かっていない¹⁶⁾。

日本国内の実環境下において、 MgSO_4 の作用は、海洋環境下で問題視される¹⁷⁾ほか、土壌環境下でも懸念される¹⁸⁾。そこで本研究では、劣化対策やコンクリートの診断手法に有用な基礎的データを得ることを目的とし、4 種類のモルタル供試体を MgSO_4 溶液と Na_2SO_4 溶液 (比較用) に浸漬させた。既往の研究において、常時溶液に接する環境下 (全面浸漬) の検討は多いが、供試体の暴露期間が 6 ヶ月～1 年程度のものが主体で、劣化状態や生成物 (M-S-H など) の同定が必ずしも明瞭ではなかったことから、本研究では、約 4.4 年間に渡って供試体を浸漬させた。また、これまで検討が少なかった乾湿の影響を受ける環境下で、供試体に MgSO_4 を作用させた。分析には、近年広く普及し、診断手法として有用な WDS (波長分散型 X 線分光器) を備えた EPMA (電子線マイクロアナライザ) を用い、溶液の浸透状況や生成物などを詳しく分析し、考察を行った。

*1 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 主査 工博 (正会員)

*2 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室

2. モルタル供試体の浸漬実験

2.1 材料、配合および供試体の作製方法

材料は、普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm³, 比表面積:3380cm²/g), フライアッシュ(密度:2.25g/cm³, 比表面積:3200cm²/g), 高炉スラグ微粉末(密度:2.91g/cm³, 比表面積:6020cm²/g), 耐硫酸塩混和材¹⁹⁾(密度:2.44g/cm³, 比表面積:4080cm²/g) および JIS 標準砂を用いた。なお、耐硫酸塩混和材は、石こう、フライアッシュおよび石灰石微粉末を混合したもので、初期に予めエトリンガイトの生成量を増加させる効果と、長期に水酸化カルシウムの生成量を減少させる効果により、エトリンガイト生成による劣化への抵抗性を付与する混和材である。普通ポルトランドセメント、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、耐硫酸塩混和材の化学組成を表-1 に示す。配合条件について、砂の体積を 47%, 水結合材比 (W/C) を 55% とした。結合材は、普通ポルトランドセメントと、フライアッシュを 30%, 高炉スラグ微粉末を 40%, 耐硫酸塩混和材を 25%, それぞれ普通ポルトランドセメントに対して内割りで置換した材料の計 4 種類を用いた。以降、各配合の供試体は、順に OPC, FA, BFS, SR と呼ぶ。練り混ぜ時には、約 1 時間毎に攪拌を繰り返し、ブリーディングが見られなくなってから 4×4×16cm の角柱に成型した。材齢 1 日で脱型し、28 日間の水中養生を行った後、試験に供した。

2.2 浸漬方法

5%MgSO₄ と 5%Na₂SO₄ 溶液を用い、常時溶液に接する環境(湿潤環境と表記する)を想定した全面浸漬試験と、乾湿を受ける環境(乾湿繰返し環境と表記する)を想定した部分浸漬試験を行った(図-1)。

全面浸漬試験について、20±1℃の環境下で、各供試体の全面が溶液に接するように、1600 日間(約 4.4 年間)浸漬させた。なお、溶液の交換は行わない条件とした。

部分浸漬試験について、恒温槽内で供試体の下部を溶液に浸漬させた¹⁵⁾。恒温槽内の雰囲気は、プログラムにより 5℃と 40℃を 24 時間毎に繰り返す条件とした。供試体の溶液面より上部において、溶液の毛管上昇と乾燥が繰り返され、乾湿の影響が付与される。浸漬期間は、91 日間(13 週間)とし、7 日毎に溶液を交換した。

2.3 分析方法

浸漬実験後の供試体について、目視観察、EPMA による組成像観察と元素分析を行い、化学的变化を捉えた。EPMA に用いた試料は、浸漬試験後の各供試体から切り出し、真空乾燥(約 7.0×10⁻²Pa)後に樹脂を含浸させて硬化させ、分析面を鏡面状態になるまで研磨した。

3. 実験結果

3.1 目視観察結果

表-2 に、浸漬試験後の各供試体の外観を示す。

全面浸漬させた供試体について、Na₂SO₄ 溶液に浸漬させた供試体を観察すると、OPC と BFS が著しく劣化した(OPC は溶液中で崩壊)。一方、FA および SR は形状を維持しており、SO₄²⁻の作用による典型的な硫酸塩劣化への抵抗性を有することが分かった。これと比較して MgSO₄ に浸漬させた供試体では、OPC は崩壊には至らないものの劣化度は相対的に大きく、BFS は表層が剥がれ落ち、FA と SR は表層が白く変色して脆弱化した。これより、Na₂SO₄ の作用に強い FA や SR の配合条件においても、MgSO₄ が作用すると劣化することが確認された。

部分浸漬させた供試体について、Na₂SO₄ に浸漬させた供試体は、いずれも 13 週という短い浸漬期間にも係らず、溶液面より上部が著しく劣化した。反対に、MgSO₄ に浸漬させた供試体は、いずれも溶液面より上部に全く劣化は見られなかった。このように、全面浸漬における耐硫酸塩性の有無に係らず、部分浸漬においては、Na₂SO₄ 溶液ではそれぞれが同様に劣化し、MgSO₄ 溶液では劣化が見られないことが確認された。

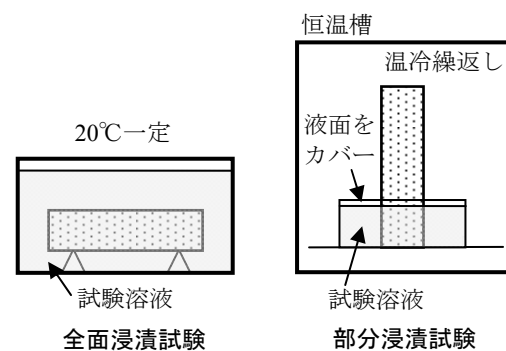


図-1 浸漬試験方法

表-1 使用材料の化学組成 (%)

材料	Ig.loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
opc	1.74	21.5	3.0	5.1	64.3	1.0	1.8	0.2	0.4
fa	1.79	56.8	5.5	27.0	3.8	1.5	0.7	0.9	1.5
bfs	0.0	32.6	0.2	14.2	43.4	5.5	3.1	0.3	0.3
sr	7.22	41.8	-	18.1	19.9	-	8.0	-	-

opc : 普通ポルトランドセメント, fa : フライアッシュ, bfs : 高炉スラグ微粉末, sr : 耐硫酸塩混和材

表-2 浸漬試験後の各供試体の外観

浸漬溶液	浸漬条件							
	全面浸漬（4.4 年間）				部分浸漬（13 週間）			
	OPC	FA	BFS	SR	OPC	FA	BFS	SR
MgSO ₄								
Na ₂ SO ₄	溶液中 で崩壊							

3.2 EPMA による供試体の分析結果

(1) 溶液成分の浸透状況の分析（全面浸漬）

全面浸漬をさせた供試体について、Na₂SO₄ 溶液で崩壊した OPC を除き、供試体の長さ方向に垂直な断面の面分析を行った結果を表-3 にまとめる。Mg または Na と、S を分析対象とし、断面積の約 1/4（断面の右上端部の約 2×2cm 範囲）を分析範囲とした。

MgSO₄ および Na₂SO₄ 溶液の浸透状況について、カチオン（Mg²⁺、Na⁺）より、SO₄²⁻の方が深く浸透することが確認できた。SO₄²⁻の浸透深さを配合間で比較すると、OPC（Na₂SO₄ では崩壊）と BFS が相対的に深く、FA と SR は同等であった。空隙構造や SO₄²⁻との反応量が影響していると推察される。また、MgSO₄ 溶液（SO₄²⁻: 4.0%）と Na₂SO₄ 溶液（SO₄²⁻: 3.4%）の間で浸透深さを比較すると、両者間には顕著な差は見られないことが分かった。

次に、MgSO₄ 溶液の浸透状況を詳しく見ると、固有な劣化を導く Mg²⁺の浸透深さは、混和材を使用した FA、BFS、SR と比較し、OPC が最も浅いことが分かった。既往の報告を考慮すると、Mg²⁺の作用によるセメント水和物の化学的変化の違いが関係しているものと推察されるが、これは次章で考察する。

(2) 溶液成分の浸透状況の分析（部分浸漬）

部分浸漬をさせた供試体について、各供試体を代表して OPC の全断面を分析した結果を図-2 に示す。Mg または Na と、S を分析対象とした。

Na₂SO₄ 溶液では、供試体の最上部まで Na⁺および SO₄²⁻の浸透が見られた。一方、MgSO₄ 溶液では、供試体上部への Mg²⁺および SO₄²⁻の浸透は溶液面付近に限られていた。外観の状況から、他の配合でも同様の傾向と思われる。目視観察において、MgSO₄ で劣化が見られない要因は、溶液浸透の難しさが影響していると考えられた。

表-3 全面浸漬供試体断面の EPMA 面分析結果

供試体	浸漬溶液			
	MgSO ₄		Na ₂ SO ₄	
	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
OPC			崩壊	
FA				
BFS				
SR				
【凡例】 低 相対濃度 高				

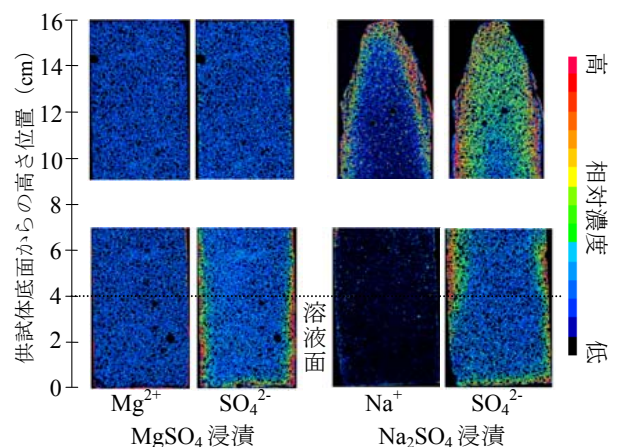


図-2 部分浸漬供試体（OPC）の EPMA 面分析結果

(3) 組成像の観察および元素分析（全面浸漬）

全面浸漬をさせた供試体について、断面の組織を観察した結果を示す。まず、 MgSO_4 や Na_2SO_4 に侵食された後の生成物が、組成像でどのように観察されるのかを理解するため、各供試体を代表し、 MgSO_4 溶液に浸漬させた OPC を分析した。

OPC 表層では、約 4.4 年の浸漬期間を経て、 MgSO_4 で変質した組織が明瞭に表れていた。図-3 に示すように、表層の脆弱層周辺を A～D の範囲に区切り、それぞれ 3～4 ヶ所の元素分析を行った。表-4 に、この系の代表的な 5 成分の分析結果をモル比で示す。A-1, A-2 は Ca が主成分であり、既往の報告⁷⁾からアラゴナイトと推察された。同様に、B-1, C-1, C-2, D-1, D-2 はブルーサイト、A-3, D-3, D-4 は M-S-H ゲルと判断され、B-2, C-3

はジブサム、B-3 はエトリンガイトを主体とする生成物と判断された。特定された各生成物の外観の特徴を拡大し、図-4 に示す。ブルーサイトは相対的に暗い色、ジブサムは明るい色の結晶の脈として観察された。M-S-H は、相対的に暗い色のゲル状の脈で、試料の真空乾燥による脱水が一因と思われるひび割れを内包していた。エトリンガイトは、ペースト組織に散在する微小なひび割れ部分に生成していた。

以上を踏まえ、各供試体に見られた特徴を整理する。 MgSO_4 溶液に浸漬させた供試体について、 Mg^{2+} が浸透している範囲は、いずれも脆弱層と一致した。OPC の脆弱層では、ブルーサイトと M-S-H ゲルの脈が折り重なるように生成し、その下層にジブサムの層が生成していた（図-3, 4）。一方、相対的に OPC より Mg^{2+} が深く浸透

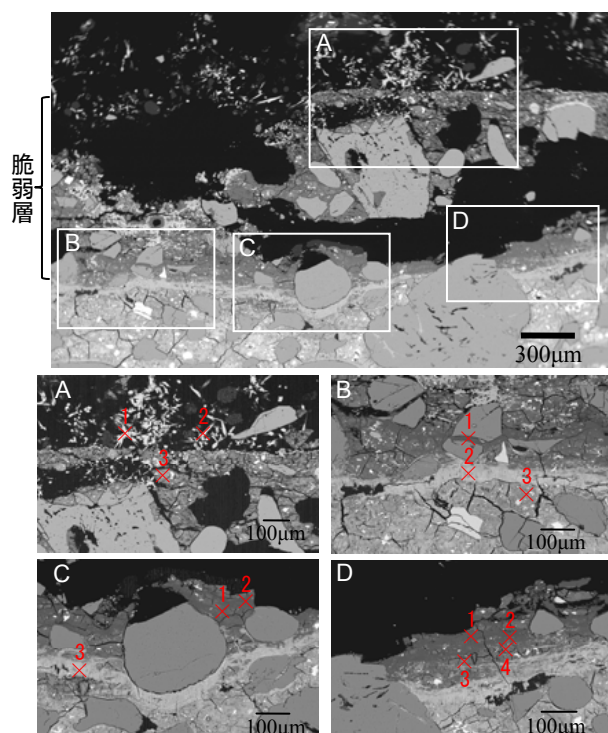


図-3 MgSO_4 溶液に浸漬させた OPC 断面の組成像

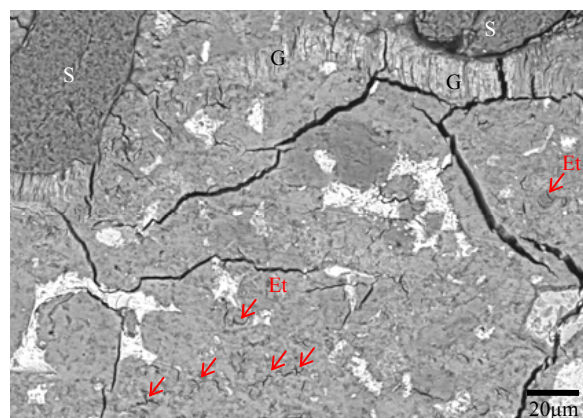
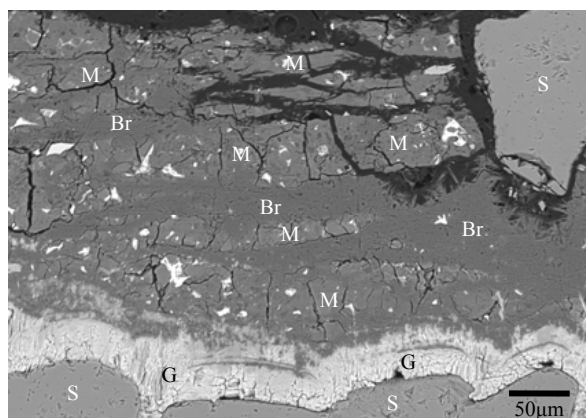
表-4 元素分析結果

位置	点	元素分析結果*					物質
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	
A	1	0.01	-	-	0.01	1.00	アラゴナイト
	2	0.01	-	-	0.02	1.00	アラゴナイト
	3	1.00	0.03	1.14	0.06	0.01	M-S-H
B	1	1.00	-	0.01	0.01	-	ブルーサイト
	2	-	-	-	1.46	1.00	ジブサムほか
	3	0.11	1.00	0.68	3.01	4.94	エトリンガイトほか
C	1	1.00	0.01	0.09	0.02	-	ブルーサイト
	2	1.00	-	0.01	0.02	-	ブルーサイト
	3	-	0.01	0.21	1.05	1.00	ジブサムほか
D	1	1.00	-	0.02	0.01	-	ブルーサイト
	2	1.00	-	-	0.02	-	ブルーサイト
	3	1.00	0.01	0.88	0.08	0.03	M-S-H
	4	1.00	0.03	0.64	0.06	0.02	M-S-H

*元素分析結果は、モル比で示す。

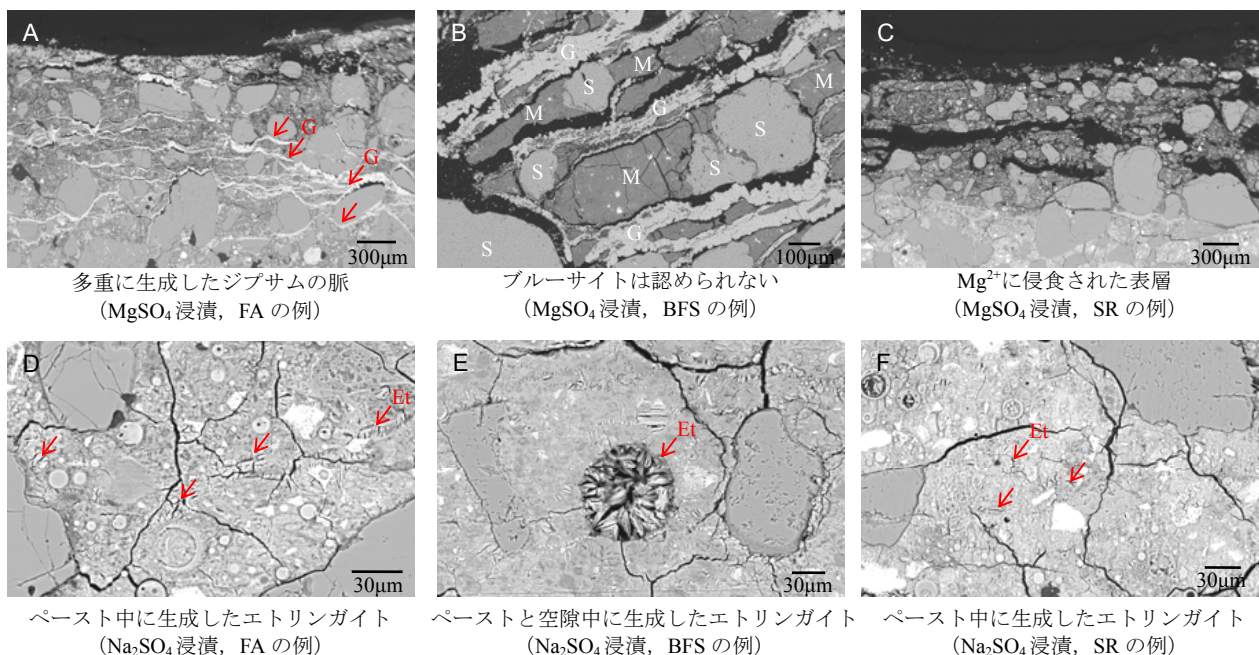
【測定条件】

加速電圧：15kV，照射電流： 2.0×10^{-8} A，ビーム径：1μm 未満



Br：ブルーサイト，G：ジブサム，M：M-S-H ゲル，Et：エトリンガイト，S：骨材

図-4 観察された生成物の組成像（OPC）



G : ジプサム, M : M-S-H ゲル, Et : エトリンガイト, S : 骨材

図-5 観察された生成物の組成像 (FA, BFS, SR)

した FA, BFS, SR では、幾つかの既往の文献^{4),6),10),12)}が指摘するようにブルーサイトの生成は明瞭には確認できず、主に M-S-H ゲルが生成していた (図-5 の B)。また、FA および BFS では、ジプサムの脈が脆弱層内に多重に生成していた (図-5 の A, B)。なお、いずれの供試体においても、Mg²⁺ の浸透範囲を越えて SO₄²⁻ が浸透している部分では、エトリンガイトの生成が認められた。

Na₂SO₄ 溶液に浸漬させた供試体について、いずれも SO₄²⁻ の浸透範囲でエトリンガイトの生成が認められ、ジプサムの生成は明瞭には見られなかった (図-5 の D~F)。

(4) 組成像の観察 (MgSO₄ 溶液部分浸漬)

MgSO₄ 溶液に部分浸漬させた供試体について、OPC を代表試料とし、溶液面付近の組成像を観察した結果を図-6 に示す。Mg²⁺ の浸透が見られた極めて表層において、Mg 化合物 (ブルーサイトや M-S-H ゲル) が観察された。外観の状況から、他の配合でも同様の結果と思われる。

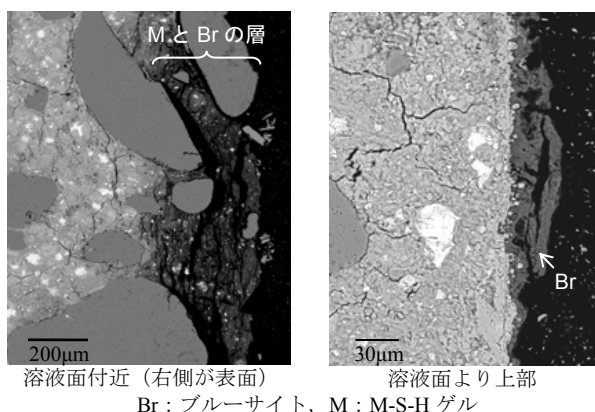


図-6 MgSO₄ 溶液に部分浸漬させた OPC の組成像

4. 考察

MgSO₄ の作用によるモルタル供試体の劣化現象について、Na₂SO₄ の作用と比較して考察する。

Na₂SO₄ 溶液に全面浸漬させた結果から、いずれもエトリンガイトの生成が認められたが、供試体の外観から、OPC と BFS は抵抗性が低く、FA と SR は抵抗性が高いと判断された。BFS は高炉スラグ微粉末中の Al₂O₃ がエトリンガイトの生成に寄与することから²⁰⁾、抵抗性が低いと思われる。これに対して、MgSO₄ 溶液に浸漬させると、Mg²⁺ の作用により、いずれも表層が脆弱化した。脆弱層には、いずれも M-S-H の生成が認められ、ブルーサイトの生成は OPC にのみ明瞭に見られた。ブルーサイトは溶解度が低く、保護層として働くことが報告されており、Mg²⁺ の浸透は OPC が相対的に浅く、脆弱層は薄かった。一方で、SO₄²⁻ の浸透深さは Na₂SO₄ 溶液と比較して顕著な差は見られず、全体的な劣化の程度は、SO₄²⁻ の作用に弱い OPC と BFS が相対的に大きかった。

つまり、典型的な SO₄²⁻ の作用に弱い OPC や BFS は、MgSO₄ が作用した場合においても、Mg²⁺ の浸透範囲を越えた SO₄²⁻ の浸透範囲で、エトリンガイトの生成に起因する同様な劣化現象が生じる。一方、典型的な SO₄²⁻ の作用に強い混和材を使用した配合でも、Mg²⁺ の浸透範囲で劣化現象が生じ、さらに、その影響範囲は OPC より大きい。ただし、Mg²⁺ が作用する範囲は SO₄²⁻ より浅く、条件によっては、SO₄²⁻ の作用に強い混和材を使用した配合の方が全体的な SO₄²⁻ 浸透深さは浅いことが分かった。

次に、部分浸漬させた供試体では、物理的劣化が懸念

される。全面浸漬における耐硫酸塩性の有無に係らず、 Na_2SO_4 溶液ではそれぞれが同様に劣化し（ただし、W/C の条件による¹⁵⁾）、 MgSO_4 溶液では劣化しなかった。EPMA 面分析の結果から、 MgSO_4 溶液はほぼ毛管上昇していないことが確認され、組成型から、溶液面付近の表層にはブルーサイトや M-S-H ゲルが観察された。セメント水和物との反応により Mg 化合物が生成し、細孔中で MgSO_4 の結晶化に要する Mg^{2+} が消費されることが、物理的劣化を生じさせない一つの要因と推察された。

5. まとめ

本研究では、湿潤および乾湿繰返し環境下において、 MgSO_4 および Na_2SO_4 溶液に浸漬させたモルタル供試体の劣化現象を検討し、以下に示す結論を得た。

- ・ MgSO_4 や Na_2SO_4 の作用により劣化した組織の分析に、EPMA は有用であった。
- ・ 湿潤環境下において Na_2SO_4 の作用に弱い配合では、 MgSO_4 の作用でも同様に、エトリンガイトの生成に起因する劣化が生じる。
- ・ 湿潤環境下において Na_2SO_4 の作用に強い混和材を用いた配合でも、 MgSO_4 が作用すると、 Mg^{2+} に侵食される。ただし、 Mg^{2+} の影響範囲は、 SO_4^{2-} より浅い。
- ・ 乾湿繰返し環境下では、湿潤環境下での耐硫酸塩性の有無に係らず、 Na_2SO_4 ではスケーリングが生じる可能性があり、 MgSO_4 ではスケーリングが生じない。
- ・ 乾湿繰返し環境下において、 MgSO_4 によるスケーリングが生じない原因は、Mg 化合物が生成し、 Mg^{2+} が消費されることが一因と推察された。

参考文献

- 1) Mehta, P.K.: Sulfate attack on concrete: separating myths from reality, Concrete international, Vol.22, No.8, pp.57-61, 2000
- 2) Collepardi, M.: A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete, Cem. Concr. Compos., Vol.25, pp.401-407, 2003
- 3) Neville, A.: The confused world of sulfate attack on concrete, Cem. Concr. Res., Vol.34, pp.1275-1296, 2004
- 4) Cohen, M.D. and Bentur, A.: Durability of Portland cement-silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions, ACI Mater. J., No.85, pp.148-157, 1988
- 5) Cohen, M.D. and Mather, B.: Sulfate attack on concrete – research needs, ACI Mater. J., No.88, pp.62-69, 1991
- 6) Bonen, D. and Cohen, M.D.: Magnesium sulfate attack on Portland cement paste- I. Microstructural Analysis, Cem. Concr. Res., Vol.22, pp.169-180, 1992
- 7) Gollop, R.S. and Taylor, H.F.W.: Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. ordinary Portland cement paste, Cem. Concr. Res., Vol.22, pp.1027-1038, 1992
- 8) Bonen, D. and Cohen, M.D.: Magnesium sulfate attack on Portland cement paste- II. Chemical and mineralogical analyses, Cem. Concr. Res., Vol.22, pp.707-718, 1992
- 9) Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J.: Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms, Cem. Concr. Res., pp.341-346, 2003
- 10) Al-Amoudi, Maslehuddin, M., Saadi, M.: Effect of magnesium sulfate and sodium sulfate on the durability performance of plain and blended cements, ACI Mater. J., No. 92, pp.15-24, 1995
- 11) Bonen, D.: A microstructural study of the effect produced by magnesium sulfate on plain and silica fume-bearing Portland cement mortars, Cem. Concr. Res., Vol.23, pp.541-553, 1993
- 12) Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J.: Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 1: Summary of experimental results, Cem. Concr. Res., Vol.32, pp.915-921, 2002
- 13) Lee, S.T., Moon, H.Y., Swamy, R.N.: Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss, Cem. Concr. Compos., Vol.27, pp.65-76, 2005
- 14) Lee, S.T. et al.: Effect of solution concentrations and replacement levels of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solutions, Cem. Concr. Res., Vol.35, pp.1314-1323, 2005
- 15) 吉田夏樹ほか：モルタルの塩類風化に及ぼす細孔構造および引張強度の影響，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.398-405，2010
- 16) Aye, T. and Oguchi, C.T.: Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks, Concr. Build. Mater., Vol.25, pp.2988-2996, 2011
- 17) 山路徹ほか：海洋環境におけるコンクリートの劣化性状および劣化指標に関する検討，土木学会論文集 E，Vol.66，No.1，pp.21-37，2010
- 18) Yoshida, N. et al.: Salt weathering of residential concrete foundations exposed to sulfate-bearing ground, J. Adv. Concr. Technol., Vol.8, No.2, pp.121-134, 2010
- 19) 大脇英司，平尾宙，二戸信和：硫酸塩侵食に抵抗できるコンクリートの開発，大成建設技術センター報，Vol.40，pp.1-4，2007
- 20) 近藤連一：耐海水セメント，コンクリート・ジャーナル，Vol.10，No.8，pp.28-31，1972