

論文 セメント硬化体の H_2SO_4 劣化に及ぼす NaCl の影響吉田 夏樹^{*1}・中山 健一^{*2}

要旨：大阪市内の沿岸部地域では、下水管路に海水が浸入し、コンクリートの H_2SO_4 劣化を促進させる可能性が懸念された。本研究では、海水の主要成分である NaCl を 0.1 mol/L H_2SO_4 に添加し、セメント硬化体を浸せきさせた。 NaCl の添加量が多くなるにつれて、硬化体の劣化度合いは大きくなった。 Cl を 2%添加した条件では、 Ca の溶脱が促進されて侵食速度が速くなり、硬化体表面で二水石膏が隆起するように生成して剥離した。 NaCl 添加で Cl の浸透深さも大きくなり、二水石膏層などに Cl の浸透は抑制されないことが分かった。 NaCl の作用は H_2SO_4 劣化を促進させ、欠損した表面から Cl が浸透して鋼材腐食も早める可能性がある。

キーワード：下水管路, H_2SO_4 , NaCl , HCl , 二水石膏, エトリンガイト, フリーデル氏塩

1. はじめに

下水管路では、下水から発生する H_2S ガスと気中部の壁面に生息する微生物の作用により H_2SO_4 が生成し、気中部のコンクリートに H_2SO_4 劣化が生じる¹⁾。本劣化現象に関し、貝戸らは、大阪市が 1982～2011 年に実施した下水管路の点検データ（目視データ、管路の変形、クラック、目地不良等を独自に点数評価したもの）を用いて統計的劣化予測を行い、大阪市内沿岸部の劣化速度が相対的に速い傾向にあることを報告している²⁾。沿岸部における建設環境の特徴として、軟弱地盤の不等沈下による管路のひび割れ、変形などが懸念される³⁾一方で、コンクリート材料の観点からは、下水管路の継ぎ目などから浸入する海水由来の地下水の影響が懸念される。下水管路では、コンクリートの H_2SO_4 または硫酸塩劣化が問題視されてきた¹⁾⁴⁾が、著者らは、 Cl が多く含まれる海水が作用すると、 H_2SO_4 に HCl の作用が加わって、コンクリートの劣化を早める可能性があると考えた。

H_2SO_4 による劣化では、セメント水和物との反応により表層に二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の層が形成される⁴⁾⁵⁾。二水石膏は溶解性が低くて保護層となり、劣化は表層に限定される⁶⁾。ただし、二水石膏層は脆弱であり⁴⁾、二水石膏層より深部で生成するエトリンガイト ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) の膨張による劣化や管路内の流水等による侵食作用などにより新鮮な面が露出すると、劣化の進行は促進される⁷⁾。

HCl による劣化では、 H_2SO_4 劣化とは異なり、溶解性の高い塩 (CaCl_2) が生成するため、劣化速度は速いことが報告されている⁸⁾。参考として、 0°C における $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水への溶解度は $279.3 \text{ g}/100 \text{ g}$ であり、二水石膏は $0.22 \text{ g}/100 \text{ g}$ である⁹⁾。表層で Ca が溶脱するとセメントペーストマトリックスは結合性を失い、空隙が増加する⁸⁾。表層には Si , Al , Fe を含むゲルの層が形成され、

これより深部ではフリーデル氏塩が生成する⁸⁾。

下水が流れる実環境を想定した例として、様々な種類の塩や金属硫酸塩 (Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , NaCl , KH_2PO_4 , Glucose) の混合溶液と、 $\text{pH}2$ の H_2SO_4 溶液を用いてサイクル試験を行った結果が報告されている⁹⁾が、 H_2SO_4 に海水が作用した場合のコンクリートの劣化機構に着目し、微視的な特徴を分析した例は見当たらない。下水管路において信頼性の高いコンクリート構造物を構築するには、微視的な劣化メカニズムを明らかにしたうえで、高耐久な材料設計を行うことや、劣化進行の将来予測を行う必要がある。

そこで本研究では、 H_2SO_4 劣化に及ぼす海水の影響に着目し、実験的検討を行った。はじめに、著者らが 2016 年に報告した下水管路の調査結果¹⁰⁾を再整理し、コンクリート表面の水分に含まれる Cl 濃度とコンクリートの劣化状況を改めて確認した。次に、海水の主要成分である NaCl を 0.1 mol/L H_2SO_4 に混合し、セメント硬化体を浸せきさせた実験結果を報告する。

2. 大阪市内の下水管路調査結果の再整理

2.1 概要

既報において著者らは、大阪市内の下水管路の分析調査を行った¹⁰⁾。既報で示したコンクリート表面水の pH と SO_4^{2-} 濃度のデータに加え、本論では Cl 濃度のデータを再整理する。また、下水管路内の目視データからコンクリートの劣化状況を把握し、コンクリートが置かれる環境条件を推察する。

2.2 分析結果

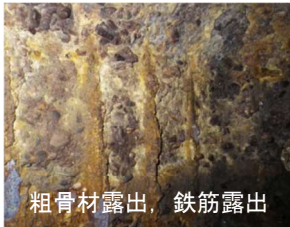
調査した 37 箇所のうち、沿岸部に位置する 2 箇所のコンクリート表面水分の分析データを表-1 に示す。調査時に壁面は乾燥していたため、抽出水（コンクリート表面の付着物に蒸留水を加えて抽出した水分（付着物：蒸

*1 (一財) 日本建築総合試験所 試験研究センター建材部材料試験室 室長 博士 (工学) (正会員)

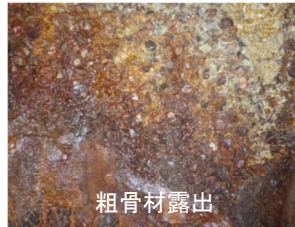
*2 (一財) 日本建築総合試験所 試験研究センター建材部材料試験室

表-1 コンクリート表面水分の分析データ

調査箇所	供用年数	採取水種別 ¹⁰⁾	水分分析結果		
			pH	SO ₄ ²⁻ (%)	Cl ⁻ (%)
沿岸部-1	8	抽出水	3.1	0.17	0.01
		人工水滴	4.9	0.07	0.11
沿岸部-2	21	抽出水	2.8	0.10	0.02
		人工水滴	6.3	0.13	0.25



沿岸部-1



沿岸部-2

写真-1 下水管路内壁面の劣化状況

留水=1:5 (pH 測定), 1:10 (成分分析))¹⁰⁾ または人工水滴 (現場壁面に蒸留水を噴霧してできた水滴)¹⁰⁾ を採取して分析した。両手法は表面水を直接採取したものではないが、劣化環境を推察する参考データとなる。人工水滴の Cl 濃度は 0.11~0.25 % であり (海水の約 1/20~1/10), 塩分を比較的多く含む環境と判断できる。抽出水の pH は 2.8~3.1 の酸性を示し, H₂S が発生する環境であることを勘案すると, 酸性環境は H₂SO₄ に由来すると判断できる。また, SO₄²⁻濃度は, 土木学会のコンクリート標準示方書に示される劣化環境の目安 (0.2 %) に近い値であり, H₂SO₄ の発生を裏付けている。なお, 調査した残りの 35 箇所は, 大阪駅から難波駅までの内陸地域であり, Cl 濃度は 0.01 %未満であった。

下水管路内壁面の劣化状況を写真-1 に示す。コンクリート表面の断面欠損が顕著であり, 粗骨材や腐食した鉄筋が露出している。供用年数が比較的短いにも関わらず鋼材腐食が進んでいることから, H₂SO₄ 劣化に加えて塩害の特徴が現れていると推察される。

以上より, 本研究の背景で懸念したように, H₂SO₄ に加えて, 海水が作用したと推察される環境が, 大阪市の沿岸部に存在することが明らかである。

3. セメント硬化体を用いた実験方法

3.1 試験体の作製および養生条件

実験には, 骨材の影響を受けず分析が容易なセメント

硬化体を用いた。普通ポルトランドセメントの物理試験および化学分析結果を表-2 に示す。水セメント比を 50 % として練り混ぜたのちに, 4×4×16 cm の型枠に打ち込んだ。20 °C で 24 時間の湿空養生を行ったのちに脱型し, 材齢 25 日まで 20 °C で水中養生を行ったものを 4×4×8 cm の寸法に切断した。次に, 約 24 時間気中に静置して表面を乾燥させ, 切断面を浸せき試験時の暴露面として, その他の 5 面にエポキシ樹脂を塗布した。エポキシ樹脂は耐硫酸性を有することが確認されたもの (日本ジコウ社製) を用いた。樹脂を塗布したのち, 材齢 28 日まで気中に静置したものを浸せき実験に供した。

3.2 試験体の浸せき方法および分析方法

(1) 浸せき方法

浸せきに用いた溶液は, H₂SO₄, H₂SO₄ に NaCl を添加した溶液, HCl である。

H₂SO₄ について, 0.1 mol/L H₂SO₄ (NaCl 無添加) と, 0.1 mol/L H₂SO₄ に Cl 濃度が 0.2 % (2.2 節の分析結果と同等) および 2 % (海水と同等) となるように NaCl を内割で添加したものの 3 水準とした。また, 前述のとおり, SO₄²⁻と Cl が共存すると, H₂SO₄ と HCl の複合作用が生じるものと推察し, 比較用として, 0.2 mol/L HCl を使用した (H⁺の濃度を H₂SO₄ と同一の条件とした)。

20 °C の環境下において, 各溶液 2,000 mL に, それぞれ試験体 6 体 (暴露面の合計面積は 9,600 mm²) を, 暴露面が上になるように 28 日間浸せきさせた。ガラス電極 pH 計で実測した溶液の pH を 1.0 付近に保つため, 適宜, 溶液の交換を行った。浸せき開始時の圧縮強度は, 53.7 N/mm² (3 試験体の平均値) であった。以降, 各溶液に浸せきさせた試験体を, それぞれ H₂SO₄, H₂SO₄+0.2%Cl, H₂SO₄+2%Cl, HCl と表記する。

(2) 外観観察および質量変化測定

任意の浸せき期間で試験体を取り出し, 外観の観察および質量の測定を行った。

(3) EPMA による分析

浸せき実験後の試験体のうち 1 体を用い, 中央で切断して真空乾燥を行った。断面を観察面として鏡面研磨を行い, カーボンを蒸着させ, EPMA (電子線マイクロアナライザ) により各種元素の面分析および反射電子像の観察を行った。面分析方法は, JSCE-G 574-2013 (EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法) に従い, 必要に応じて, 附属書 1 に示される比例法によって X 線

表-2 普通ポルトランドセメントの物理試験および化学分析結果

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (%)											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	LOI
3.16	3420	20.9	5.4	2.9	65.2	1.5	0.5	0.3	0.3	0.1	0.1	2.1	0.6

強度を濃度に変換した。詳細な分析条件は、分析結果の図中に示す。

(4) XRD および FT-IR による分析

浸せき実験後の試験体のうち 1 体を用い、ダイヤモンド焼付け研磨盤（粒度#80）で暴露面から深さ方向へ研削し、一定の深さ毎に粉末を採取した。採取した粉末は、N₂ガスを封入したデシケータ内（20℃, 11%RHに調整）で 7 日以上静置した。当該試料について、XRD（粉末 X 線回折装置）および FT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計、ATR 法）により構成物質を分析した。

(5) イオンクロマトグラフによる分析

浸せき実験に用いた溶液を採取し、イオンクロマトグラフにより Ca²⁺濃度を測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 外観観察および質量変化測定結果

各溶液に 28 日間浸せきさせた試験体について、暴露面の外観を写真-2 に、質量変化測定結果を図-1 に示す。

外観について、H₂SO₄ シリーズは、NaCl の添加量が多くなるにつれて、外観の劣化度合いが大きくなった。H₂SO₄ の表面は均一に白色化する一方で、H₂SO₄+0.2%Cl は、表層の白色物が部分的に剥離した。H₂SO₄+2%Cl は、白色物が隆起するように生成し、剥離した。比較用の HCl は、既往文献⁸⁾のとおり、表層が白色化して収縮し、指

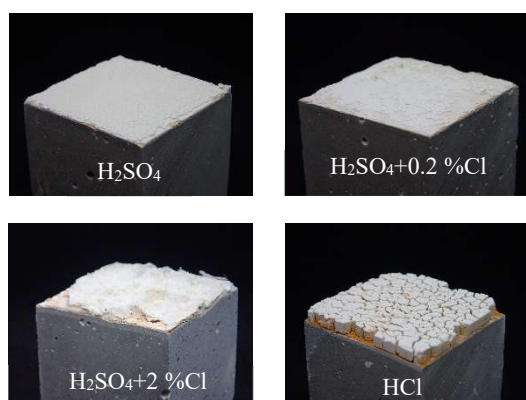


写真-2 浸せき実験後の各試験体の外観

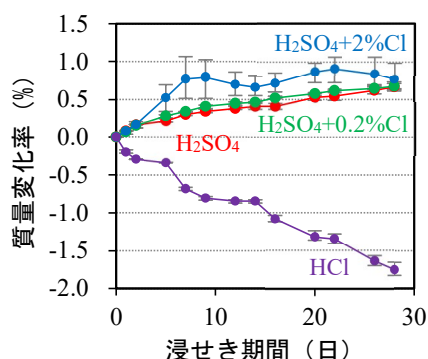


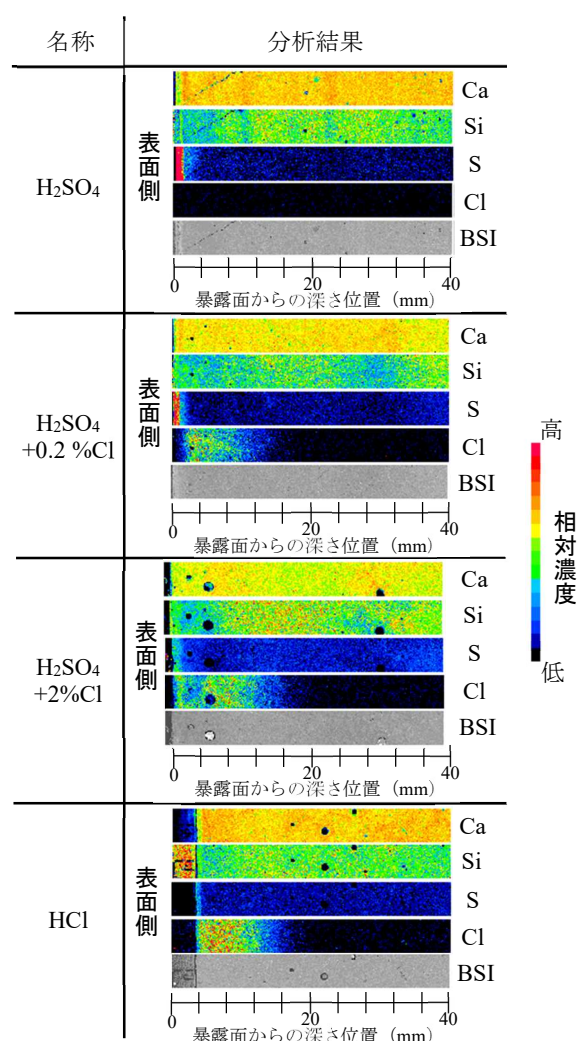
図-1 浸せき期間における質量変化測定結果

で軽く触れると剥がれ落ちる状況であり、H₂SO₄ シリーズとは異なる劣化形態を示した。

質量変化について、H₂SO₄ シリーズは質量が増加し、HCl は減少した。H₂SO₄ シリーズは SO₄²⁻とセメント水和物の反応による二水石膏やエトリンガイトの生成が Ca²⁺等の溶出を上回り、HCl は Ca²⁺等の溶出がフリーデル氏塩等の生成を上回ったためと考えられる。本論で着目する NaCl の影響について、H₂SO₄+0.2%Cl は無添加より僅かに質量増加が大きく、H₂SO₄+2%Cl は大きく質量が増加したのちに、質量の増減が繰り返された。H₂SO₄+2%Cl の挙動については、4.5 節で改めて考察する。

4.2 EPMA による各種元素の面分析結果

各試験体の断面を対象とし、表面から深さ 4cm までの範囲について Ca, Si, S, Cl, BSI（反射電子像）の面分析を行った結果を図-2 に示す。H₂SO₄+0.2%Cl および H₂SO₄+2%Cl は、剥離した表層を含めて分析したが、剥離部が不明瞭なため、残存部の表面を深さ 0mm 位置と



電圧: 15 kV, 電流: 50 nA, 測定時間: 40.0 msec/pixel, ピクセル数: 400×100, ピクセル寸法: 100 μm, 走査: ステージスキャン

図-2 EPMA による各種元素の面分析結果

してデータを示した。

S の分布状況について、 H_2SO_4 と $\text{H}_2\text{SO}_4+0.2\%\text{Cl}$ の傾向は類似し、S 濃度が高い表層約 1 mm の領域は、二水石膏が主体の層と推察される。なお、 $\text{H}_2\text{SO}_4+0.2\%\text{Cl}$ の方が二水石膏層はやや薄く、また、S はまばらに分布していた。二水石膏層より 1~2mm 程度内部までは S の浸透が認められた。 $\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ は、二水石膏層はほぼ剥離しており、残存部表面からは約 2mm 深さまで S の浸透が認められた。難溶性の二水石膏層の形成により SO_4^{2-} の浸透が抑制されることが報告されている⁹⁾が、二水石膏層が剥離した $\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ においても S の浸透状況に有意差はなく、エトリンガイトなどとして固定化されることで S が容易に浸透しないものと推察された。

Cl の分布状況について、 $\text{H}_2\text{SO}_4+0.2\%\text{Cl}$ と $\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ は、深さ約 12~16 mm まで浸透し、濃度の高い 2%Cl の方がより深くまで浸透していた。Cl⁻ の浸透は、難溶性の二水石膏層の形成により抑制されないものと考えられる。

S 濃度が高い領域の下層に Cl 濃度が高い領域が形成される特徴は、海水の作用を受けたセメント硬化体組織の特徴に類似する¹¹⁾。S 濃度が高い領域では二水石膏やエトリンガイトの生成が優先的に生じ、下層の Cl 濃度が高い領域ではフリーデル氏塩が生成することが明らかにされている¹¹⁾。また、海水の作用を受けて表層に難溶性の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が形成されても、Cl⁻ の浸透は抑制されないことが報告されており¹²⁾、二水石膏層により浸透が抑制されない本論の結論は、既往の知見と類似する結果である。

H_2SO_4 シリーズと HCl の違いについて、HCl では既往文献⁸⁾のとおり、表層で Ca が完全に溶解する特徴が認められ、表層の脆弱層は 3~4 mm と最も厚かった。

4.3 XRD および FT-IR による分析結果

図-3 に深さ方向に採取した試料の XRD 分析結果を、図-4 に表層白色物の FT-IR 分析結果を示す。

H_2SO_4 シリーズの表層白色物について、XRD による分析結果（試料採取位置：0~1 mm）から、いずれも二水石膏が主体であった。FT-IR による分析結果においても同様に、二水石膏に由来するピークのみが検出された。一方の HCl の表層白色物は、XRD ではシャープなピークは検出されず、FT-IR において SiO_2 ゲルの Si-O 伸縮振動によるブロードなピーク ($1,020\sim1,070\text{ cm}^{-1}$)¹³⁾が検出された。なお、 $\text{H}_2\text{SO}_4+0.2\%\text{Cl}$ および $\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ において、 SiO_2 ゲルのピークは明瞭に検出されなかった。

また、既往の知見¹¹⁾のとおり、EPMA で S が検出された範囲においてエトリンガイトの生成が認められ、Cl⁻ の浸透範囲においてフリーデル氏塩の生成が認められた。

4.4 表層の電子像観察および微小部の分析結果

反射電子像により表層を観察した結果を写真-3 に示す。写真-3 に示した「 SiO_2 ゲル」と「二水石膏」は、

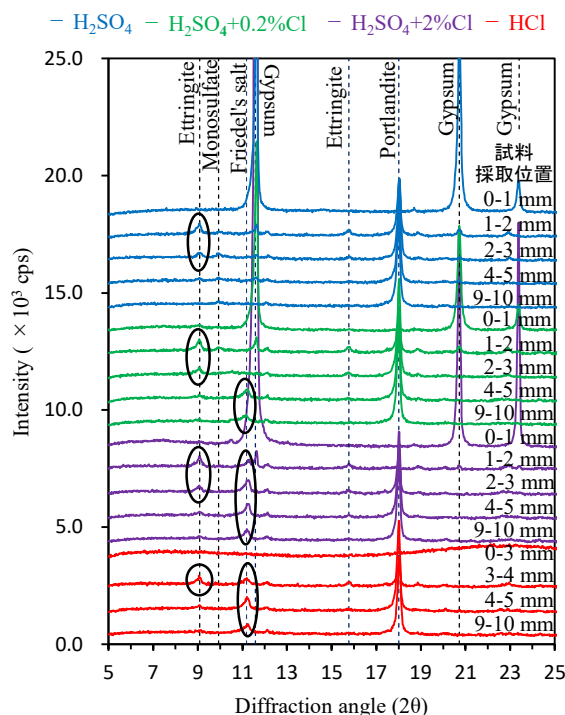


図-3 深さ方向に採取した試料の XRD 分析結果

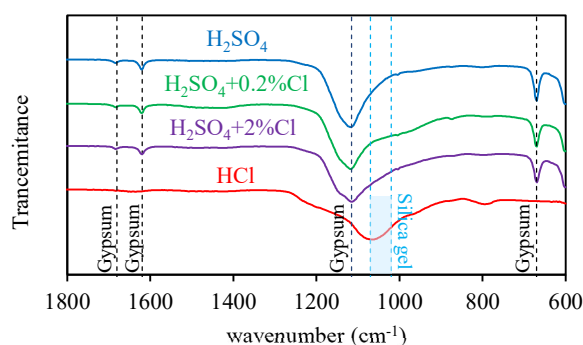


図-4 表層白色物の FT-IR 分析結果

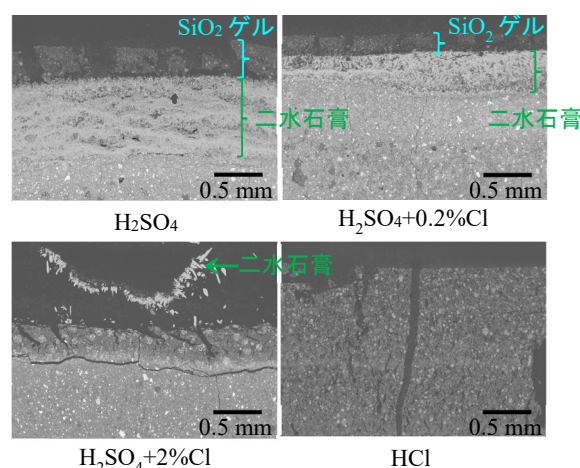


写真-3 表層の反射電子像観察結果

EPMA, XRD および FT-IR による分析結果から判断したものである。

H_2SO_4 は、最表面に厚さ 0.5 mm 程度の SiO_2 ゲルの層が形成され、その下層に厚さ 1 mm 程度の二水石膏層が

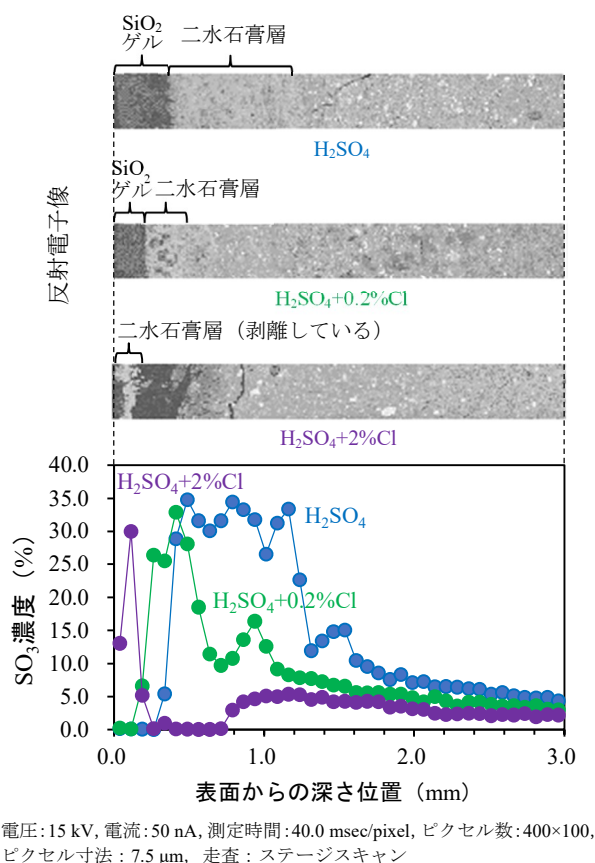


図-5 表層部における SO_3 の濃度分布プロファイル

形成された。SiO₂ゲル層は、二水石膏が溶脱して残存したものと推察される。二水石膏層は脈をなすように形成され、さらに下層とは密に付着しているように見える。

$\text{H}_2\text{SO}_4+0.2\%\text{Cl}$ では二水石膏の層が薄くなり、 $\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ では二水石膏層が剥離している様子が観察された。浸せき溶液に NaCl を添加すると二水石膏層の形成に影響を及ぼすことは明らかである。

次に H_2SO_4 シリーズについて、表面から深さ 3 mm までの範囲で S を面分析し、 SO_3 の濃度分布プロファイルを描いた結果を図-5 に示す。これより、NaCl 添加量が多くなるほど、 SO_3 の固定量が少なくなっていることが分かる。これは、 $\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ の反射電子像から明らかなように、NaCl 添加の条件では、EPMA による分析対象範囲から二水石膏層が剥離しているためである。4.1 節の図-1 に示した質量変化測定結果から、NaCl 添加量が多くなるにつれて質量増加率が大きくなることは明らかであり、つまり、図-5 は、NaCl 添加量の増加により剥離した二水石膏層が増えたことを示すデータである。

4.5 イオンクロマトグラフによる浸せき溶液の分析結果

図-6 に浸せき期間中の溶液の pH 変化を、図-7 に溶液交換前にイオンクロマトグラフで測定した Ca^{2+} 濃度を示す。

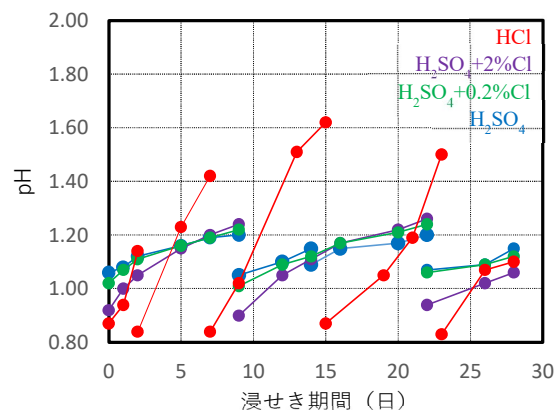


図-6 浸せき期間中の溶液の pH 変化

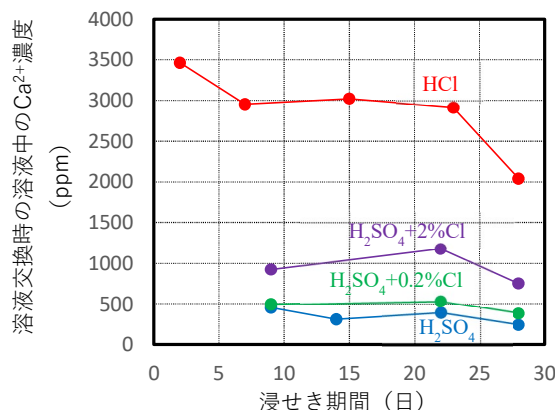


図-7 溶液交換前にイオンクロマトグラフで測定した Ca^{2+} 濃度

浸せき溶液の pH 変化は HCl が最も大きく、溶液中の Ca^{2+} 濃度も HCl が最大であった。 H_2SO_4 シリーズでは、NaCl 添加量が多くなるにつれ、溶液中の Ca^{2+} 濃度は高くなり、 $\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ では、 H_2SO_4 の約 2 倍の濃度となった。これは、 SO_4^{2-} に Cl^- が共存することで HCl の作用が加わり、Ca の溶解度が高まったためと推察される。Pavlik は、 H_2SO_4 と HCl の混合溶液にセメント硬化体を浸せきさせると、HCl 混合率の増加により侵食深さが大きくなることを報告しており⁶⁾、同様の結果と考えられる。

$\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ では、 Ca^{2+} の溶解が促進され侵食速度が速くなるものと推察され、二水石膏の生成と剥離・溶解が繰り返され、一部の剥離した二水石膏層は試験体表面から脱落するため、図-1 に示したように質量増減が繰り返されたものと推察される。

4.6 セメント硬化体の H_2SO_4 劣化に及ぼす NaCl の影響に関する整理と今後の課題

H_2SO_4 に NaCl を添加した溶液にセメント硬化体を浸せきさせると、NaCl の添加量が多くなるにつれて、外観の劣化度合いが大きくなる。 $\text{H}_2\text{SO}_4+2\%\text{Cl}$ では、二水石膏を主成分とする層が隆起するように生成し、剥離する。NaCl 添加量が多くなると HCl の作用が加わり、 Ca^{2+} の溶

解が促進されて侵食速度が速くなる。二水石膏層より内部へのSの浸透は1~2 mm程度である。二水石膏層だけではなく、エトリンガイトなどに固定されることにより、 SO_4^{2-} は深くまで浸透しづらくなるものと推察された。

NaCl添加量が多くなると、Cl⁻の浸透深さも大きくなる。Cl⁻の浸透は、二水石膏層の形成などに抑制されない結果となった。

本実験結果から、下水管路において、これまでは H_2SO_4 および硫酸塩による劣化が問題視されてきたが、海水が混合すると、HClによる劣化作用が加わるものと推察された。海水の混合が H_2SO_4 劣化による断面欠損を促進するとともに、欠損した表面からCl⁻が浸透することにより鋼材腐食を早めるものと推察される。これらのメカニズムが作用し、2.2節の写真-1に示した「沿岸部-1」では、供用わずか8年にも関わらず、粗骨材と鉄筋の露出が顕著に現れていると考えられる。

今後は、長期の浸せき試験によりメカニズムをより詳細に検討すること、数値計算により将来予測を行う手法を確立すること、実環境において海水の影響に関するデータを蓄積することなどを課題として、取り組みたいと考えている。

5. まとめ

NaClを添加した0.1 mol/L H_2SO_4 にセメント硬化体を浸せきさせた結果から、以下の知見を得た。

- (1) H_2SO_4 へのNaClの添加量が多くなるにつれて、セメント硬化体の外観の劣化度合いが大きくなった。Cl⁻を2%添加した条件では、二水石膏が隆起するように生成して剥離した。
- (2) NaClを添加した条件では、Cl⁻が試験体の深くまで浸透した。Cl⁻の浸透は、難溶性の二水石膏層の形成により抑制されない結果となった。
- (3) NaCl添加量が多くなるにつれ、浸せき溶液中の Ca^{2+} 濃度は高くなった。試験体表面の Ca^{2+} の溶解が促進され侵食速度が速くなるとともに、二水石膏の生成と剥離・溶解が繰り返されると推察される。
- (4) 実環境では、海水の混合によりHClの作用が加わり、 H_2SO_4 劣化と Ca^{2+} 溶脱による断面欠損が促進され、欠損した表面からCl⁻が浸透することにより鋼材腐食を早めるものと推察された。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP22K04276 の助成を受けたものです。また、現地調査は、大阪市建設局との共同研究「大阪市下水道管路施設を対象とした劣化予測手法の研究」の一環として実施したものです。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 田崎和江, 野中資博, 森忠洋, 野田修司: 微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究 (2) モルタルの微生物腐食実験, 粘土科学, Vol.30, No.3, pp.178-186, 1990
- 2) 貝戸清之ほか: 下水道管渠の空間的劣化異質性に着目した重点管理区域スクリーニングと改築更新施策, 土木学会論文集 F4, Vol.77, No.1, pp.115-134, 2021
- 3) 松宮洋介: 下水道管きよのストックマネジメント, 第2回下水道管路に起因する道路陥没, 管路更生, No.13, pp.26-35, 2010
- 4) 吉田夏樹, 中山健一: H_2SO_4 および Na_2SO_4 の作用によるコンクリートの化学的侵食, 土木学会論文集 E2, Vol.71, No.2, pp.97-106, 2015
- 5) Fattuhi, N.I. and Hughes, B.P.: The performance of cement paste and concrete subjected to sulphuric acid attack, Cement and Concrete Research, Vol. 18, pp.545-553, 1988
- 6) Pavlik, V.: Acid attack on hardened cement paste by acids forming low soluble calcium salts, Materials Science and Engineering, Vol. 549, 012020, 2019
- 7) Israel, D., Macphée, D.E., Lachowski, E.E.: Acid attack on pore-reduced cements, Journal of Materials Science, Vol.32, pp.4109-4116, 1997
- 8) Chandra, S.: Hydrochloric acid attack on cement mortar – an analytical study, Cement and Concrete Research, Vol.18, pp.193-203, 1988
- 9) Girardi, F. and Maggio, R.D.: Resistance of concrete mixtures to cyclic sulfuric acid exposure and mixed sulfates: Effect of the type of aggregate, Cement & Concrete Composites, Vol.33, pp.276-285, 2011
- 10) 吉田夏樹, 中山健一, 山中明彦, 鎌田敏郎: 表面水の成分に基づく下水管路の劣化機構に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.777-782, 2016
- 11) Jakobsen, U.H., Weerdt, K.D., Geiker, M.R.: Elemental Zonation in Marine Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.85, pp.12-27, 2016
- 12) Weerdt, K.D., Lothenbach, B., Geiker, M.R.: Comparing Chloride Ingress from Seawater and NaCl Solution in Portland Cement Mortar, Cement and Concrete Research, Vol.115, pp.80-89, 2019
- 13) S. Steiner et al.: Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite, Cement and Concrete Research, Vol. 135, 106116, 2020