

# 論文 硫酸酸性条件下におけるセメントおよびジオポリマー硬化体の力学的および化学的变化に及ぼす塩化ナトリウムの影響

吉田 夏樹\*1・中山 健一\*2・新井 真\*3

**要旨:** 本研究では、海水が浸入した下水管路を想定し、海水の主成分である NaCl を約 pH2 の 0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に添加して、セメントおよびジオポリマー硬化体を浸せきさせた。セメント硬化体では、pH2 以上の硫酸酸性条件下において NaCl の作用により劣化は促進され、H<sup>+</sup>および Cl<sup>-</sup>の作用により Ca<sup>2+</sup>の溶出が促された表層では、圧縮強さが低下した。それ以深の Cl<sup>-</sup>浸透域では圧縮強さは高くなり、生成物が空隙を埋めるためと推察された。ジオポリマー硬化体について、フライアッシュの 30%を高炉スラグ微粉末で置換した配合では、表層部のひび割れが進展した領域で圧縮強さが低下したが、NaCl の影響は認められなかった。

**キーワード:** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, セメント, ジオポリマー, 二水石膏, エトリンガイト, フリーデル氏塩

## 1. はじめに

下水道関連施設においては、微生物の働きにより気相部のコンクリート表面で H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が生成し、コンクリートを化学的に侵食する<sup>1)2)3)</sup>。既報において著者らは、大阪市内の下水管路の劣化状況を調査した結果から、沿岸部のコンクリート製管路の劣化が相対的に早く進行することを報告した<sup>4)5)</sup>。沿岸部では、供用わずか 8 年の時点で粗骨材および鉄筋の露出が顕在化する例が認められた。

沿岸部のコンクリート劣化が早く進行する一因として、著者らは、管路内に流入する海水の影響に着目し、実験的検討を行った<sup>5)</sup>。0.1 mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (理論 pH は 0.7) に、海水の主要成分である NaCl を溶解させ、セメントペースト硬化体 (以降、OPC 硬化体と表記) を浸せきさせた結果、NaCl の添加量が多くなるほど二水石膏の生成が抑制され、Ca<sup>2+</sup>の溶出量が大きくなり、硬化体の侵食速度が速くなることを報告した<sup>5)</sup>。一方で、大阪市内の下水管路のコンクリート表面水は pH2 以上の場合が多く<sup>4)</sup>、既報<sup>5)</sup>の実験条件より高い pH の硫酸酸性下における NaCl の影響については、不明な点が残された。

また近年、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> によるコンクリートの侵食に抵抗できる材料として、ジオポリマー<sup>6)</sup>が期待されている。著者らは、ジオポリマーペースト硬化体 (以降、GP 硬化体と表記) と OPC 硬化体を 0.1 mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に浸せきさせ、化学的および力学的変化を検討した結果、GP 硬化体の表層には脆弱な非晶質シリカ層が形成されるが、それより深い位置では健全部と同等のひずみ分布を示し、力学的性質の低下は認められないことを報告した<sup>7)</sup>。なお、NaCl の影響については、データが得られていない。

そこで本研究では、pH2 以上の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液による OPC および GP 硬化体の化学的侵食に及ぼす NaCl の影

響を検討することを目的として、NaCl を Cl 濃度で 2% 添加した 0.01 mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に、OPC 硬化体および GP 硬化体を 6 ヶ月間浸せきさせた。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験体の作製および養生条件

実験には、OPC 硬化体および GP 硬化体を用いた。GP 硬化体は、活性フィラーとして、フライアッシュ (FA) の 30% (体積率) を高炉スラグ微粉末 (GGBS) に置換したものと、FA のみを使用したものを作製した。OPC、GGBS、FA の物理試験および化学分析結果を表-1 に、配合条件を表-2 に示す。以降、各試験体は表-2 に示す名称 (OPC100, GGBS30, FA100) で表記する。なお、Ca 量の比較的多い GGBS30 では C-A-S-H ゲルが生成し、Ca 量の少ない FA100 では N-A-S-H ゲルが GP 水和物の主体となる (C は CaO, N は Na<sub>2</sub>O, A は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S は SiO<sub>2</sub>, H は H<sub>2</sub>O の略記)<sup>8)</sup>。OPC はブリーディングが見られなくなるまで 1 時間毎に練混ぜを繰り返したのちに、40×40×160 mm の型枠に打ち込んだ。GP は JIS R5201 に示す方法に準じて練混ぜを行い、型枠へ打ち込んだのちに、FA の反応を促進させるために高温養生 (60 °C で 24 時間の封緘養生) を行った。これ以降の養生条件について、OPC100 は、20 °C で 24 時間の湿空養生を行ったのちに脱型し、20 °C で水中養生を行った。GP 硬化体は、脱型後に 20 °C で封緘養生を行った。いずれの試験体も材齢 25 日で半分に切断して約 40×40×80 mm の寸法に成形したのち、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ものを用い、樹脂を塗布したのち、材齢 28 日まで 20 °C

\*1 大阪大学大学院 工学研究科 NEXCO 西日本高速道路学共同研究講座特任准教授 博士 (工学) (正会員)

\*2 (一財) 日本建築総合試験所 試験研究センター材料部材料試験室室長代理

\*3 (一財) 日本建築総合試験所 試験研究センター構造部耐震耐久性調査室研究員 (正会員)

表-1 OPC, GGBS, FA の物理試験および化学分析結果

種類	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	化学成分 (%)											
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	LOI
OPC	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
GGBS	2.90	4530	29.6	13.4	0.3	46.4	6.1	0.4	0.2	0.6	0.0	0.2	2.0	0.3
FA	2.24	3170	51.7	26.1	6.3	5.1	1.6	1.2	1.2	1.4	0.5	0.1	1.2	3.0

表-2 各試験体の配合条件

試験体名称	粉体 (kg/m <sup>3</sup> )			蒸留水 (kg/m <sup>3</sup> )	アルカリ刺激剤				水/粉体 (体積比)
	FA	GGBS	OPC		7mol NaOH (kg/m <sup>3</sup> )	JIS3 号水ガラス (kg/m <sup>3</sup> )	AL/W モル比	Si/AL モル比	
OPC100	-	-	1223	612	-	-	-	-	1.58
GGBS30	850	477	-	-	398	216	0.15	0.30	0.66
FA100	1217	-	-	-	398	216	0.15	0.30	0.66

の気中に静置したものを浸せき試験に供した。なお、養生後の各硬化体の圧縮強さは、OPC100 が 53.7 N/mm<sup>2</sup>、GGBS30 が 70.3 N/mm<sup>2</sup>、FA100 が 18.1 N/mm<sup>2</sup> であった。

## 2.2 試験体の浸せき方法および試験方法

### (1) 浸せき方法

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液の濃度は 0.01 mol/L (理論 pH は 1.7) とし、Cl 濃度が 0% (無添加) および 2% (海水と同等) となるように NaCl を内割で溶解させた。以上より、本実験は試験体 3 種類、溶液 2 種類の計 6 水準で行った。

浸せき期間中に試験体から溶出した成分を分析するため、水準ごとに分けて浸せき試験を行った。20 °C 環境において、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 mm<sup>2</sup>) を、暴露面が上を向くように設置し、6 ヶ月間 (184 または 185 日間) 浸せきさせた。浸せき溶液の pH を約 2~4 に保つことを目標に、ガラス電極 pH 計で pH を測定しながら、1 週以上の間隔で溶液交換を行った。pH の推移を図-1 に示す。OPC100 は、特に 2%Cl 条件で pH2~4 に保つことは困難であったが、GP 硬化体は、ほぼ目標の範囲に保つことができた。pH 推移の特徴については、3.4 節で考察する。

### (2) 外観観察および長さ変化測定

浸せき期間中に試験体を取り出し、外観観察および長さ変化測定を行った。長さ測定は、暴露面および反対の端面の中心点間の長さ変化を、ピン形状 (先端球面) の測定子の付いたノギスを用いて測定した。測定後、試験体を再度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に浸せきさせた。

### (3) 圧縮強さ試験

浸せき試験後の試験体について、暴露面の脆弱層 (後述する二水石膏または非晶質シリカ層) を研磨して除去し、研磨面から深さ 0~10mm、13~23mm、26~36mm の位置から厚さ 10mm の試験片を切り出して試験体とした。既往の文献<sup>8)</sup>を参考に、圧縮試験機の上下の加圧板表面に厚さ 0.6mm のフッ素樹脂テープを貼付し、試験体端面の拘束を低減した状態で圧縮試験を行った。載荷速度は

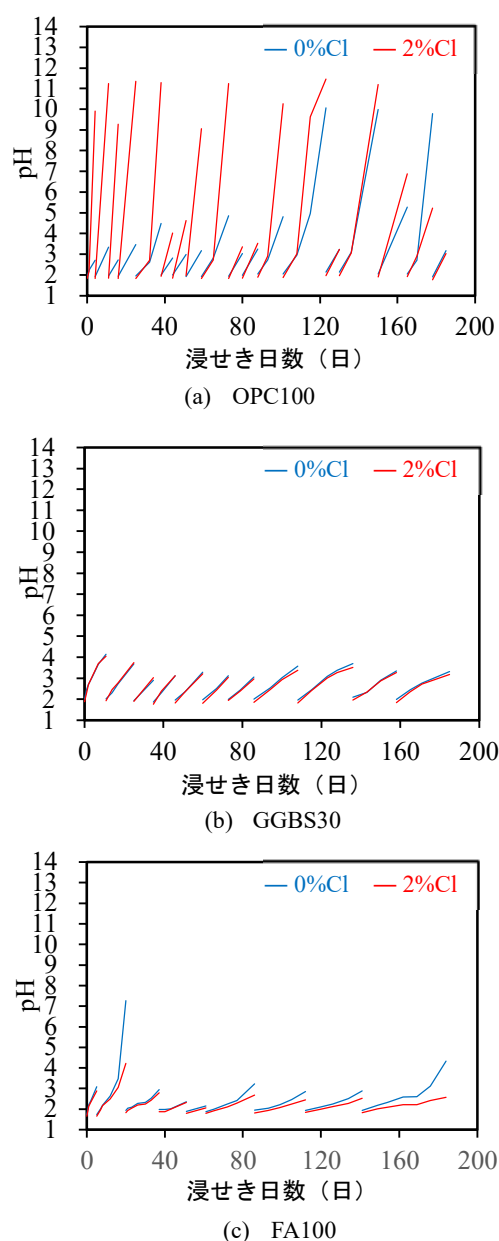


図-1 浸せき溶液の pH の推移

0.6 N/mm<sup>2</sup>/sec とした。なお、圧縮強さが 59.2 N/mm<sup>2</sup> の OPC 硬化体 (40×40×80mm) を用いた事前の検討により、高さとの比 (h/w) が 2.0 の OPC 硬化体の圧縮強さ (59.2 N/mm<sup>2</sup>) と、h/w が 0.25 (40×40×10mm) の試験体の圧縮強さ ( $f_{c0.25}$ (N/mm<sup>2</sup>)) の比 ( $f_{c0.25}/59.2$ ) は、テープ無しの場合 1.85、貼付した場合は 1.02 となる結果が得られ、フッ素樹脂テープによる拘束力の低減効果をj確認している。

#### (4) 電子線マイクロアナライザおよび粉末 X 線回折による分析

浸せき試験後の試験体について、断面を分析面とし、EPMA (電子線マイクロアナライザ) により各種元素の面分析を行った。面分析方法は、土木学会規準 (JSCE-G 574-2013) に従った。また、暴露面から深さ方向へ研削して粉末を採取し、XRD 法 (粉末 X 線回折法) により構成物質を分析した。管球 Cu、管電圧 40kV、管電流 15mA の条件とした。

#### (5) イオン電極法による溶液中の Ca<sup>2+</sup>濃度分析

浸せき溶液の交換時に溶液の一部を採取し、Ca<sup>2+</sup>選択

性電極を用いたイオン電極法により Ca<sup>2+</sup>濃度を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 外観観察および長さ変化測定結果

図-2 に 6 ヶ月間の浸せき試験後における各試験体暴露面の外観を示す。OPC100 は、表層が褐色および白色に変色して脆弱化した。GGBS30 も同様に、表層の数 mm が白色に変色して脆弱化し、指で触ると容易に剥離する状態となった。FA100 は、表層の数 mm の色がやや濃く変色したが、OPC100 および GGBS30 のような、明瞭な脆弱化は生じなかった。

図-3 に長さ変化の測定結果を示す。浸せき 6 ヶ月の OPC100 の長さ変化が約-0.48mm (-0.6%) と最も大きく、次いで、GGBS30 の長さ変化が約-0.08mm (-0.1%) となった。この長さ変化は、ノギス先端の測定子が押しつぶした脆弱部 (後述する二水石膏または非晶質シリカ層が主体) の厚さを示すものと考えられる。一方で、FA100 の長さ変化は正の値となり、やや膨張傾向を示した。なお、各試験体で 0%Cl と 2%Cl の長さ変化の傾向は類似した。

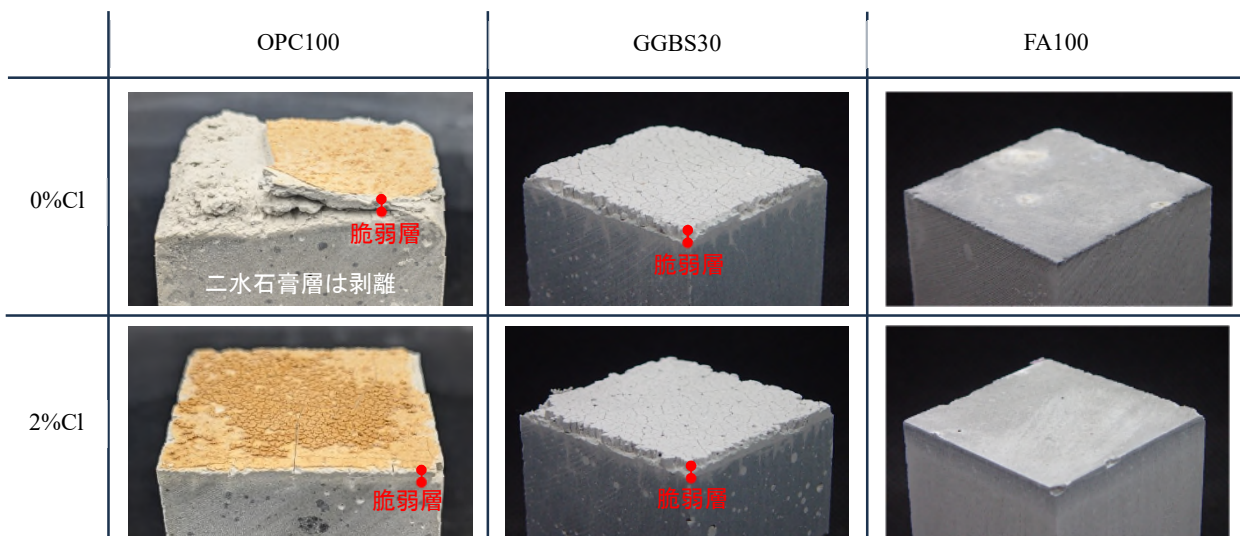


図-2 6 ヶ月間の浸せき試験後の各試験体暴露面 (上面) の外観

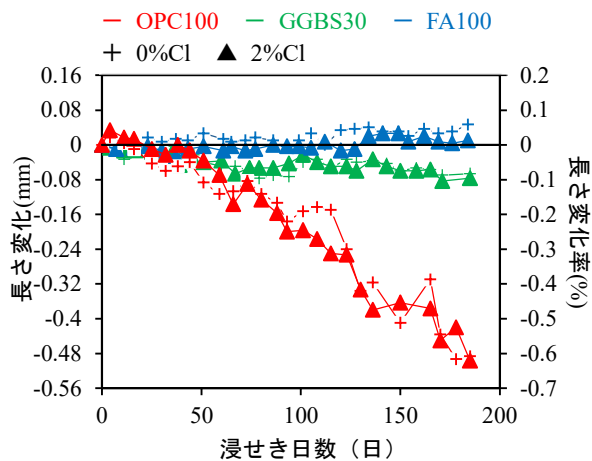


図-3 長さ変化測定結果

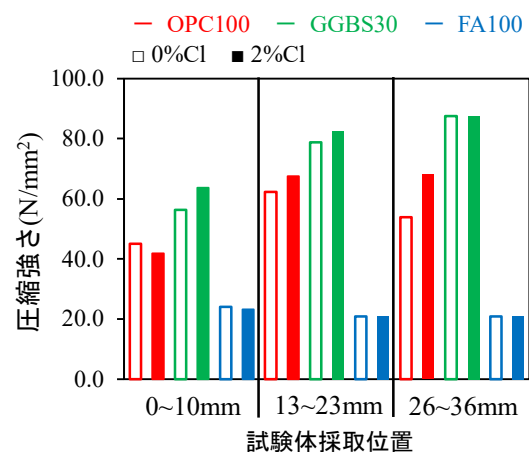


図-4 圧縮強さ試験結果

### 3.2 圧縮強さ試験結果

図-4に圧縮強さの試験結果を示す。なお、0mm位置は、表層の脆弱層を除去した研磨面の位置である。

OPC100およびGGBS30について、0~10mmの圧縮強さは、それ以深より2割程度低下した。また、NaCl添加の影響に着目すると、OPC100の0~10mm位置では、2%Clの圧縮強さが0%Clより低くなった。GGBS30では、この傾向は認められなかった。10mm以深の試験片では、いずれも0%Clと2%Clの圧縮強さは、同等もしくは2%Clの方が相対的に高い結果となった。

FA100について、上記とは反対に、0~10mm位置の圧縮強さは、それ以深の試験片より相対的に高くなった。なお、NaCl添加による相違点はほぼ認められず、0%Clと2%Clの圧縮強さはほぼ同等であった。

これらの力学的特性の違いが生じる要因は、各試験体の分析結果と照合し、3.5節で考察する。

### 3.3 EPMAおよびXRDによる分析結果

図-5にEPMAにより各種元素の面分析を行った結果を、図-6にXRDにより各試料を分析した結果を示す。EPMA分析結果は、各試験体で分布が特徴的な元素を選択して示した。

OPC100について、EPMAの結果(図-5)で表層1mm未満のSiのみが分布する領域は、H<sup>+</sup>の作用によりCaやAlが溶出し、非晶質シリカのみが析出した領域(以降、非晶質シリカ層と呼ぶ)と考えられる<sup>9)</sup>。最表層の他の生成物について、非晶質シリカ層を含む0~1mm位置のXRDでは、0%Clと2%ClのXRDパターンに相違点が認められた(図-6(a))。0%Clでは、二水石膏およびエトリンガイトのピークが顕著に現れたのに対して、2%Clで

は二水石膏は検出されず、エトリンガイトのピークも相対的に低くなった。これに関連し、OPC100のEPMAの結果(図-5)から、Sの浸透深さは0%Clおよび2%Clともに約5mmであり明らかな違いは認められない一方で、2%ClにおけるClの浸透深さは約40mmに達している。2%Clの2mm以深のXRDパターン(図-6(a))に着目すると、2mm以深ではフリーデル氏塩(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O)が、20-22mm位置ではKuzel氏塩(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.5CaSO<sub>4</sub>·0.5CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O)が生成していた。これらはモノサルフェート層間のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCl<sup>-</sup>のイオン交換で生成したものと考えられ、放出されたSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はエトリンガイトなどの硫酸塩鉱物の生成に寄与しているものと推察される。NaCl添加により、硫酸塩鉱物と比較して、塩化鉱物が安定的に生成する実験結果となった。また、2%Clでは、Caの溶出深さが0%Clより大きく、約4mmに及んでいる。この領域は、Caの溶脱により粗な組織を形成しているものと推察される。

GGBS30について、EPMAの結果(図-5)から、0%Clおよび2%Clともに表層約2mmに非晶質シリカ層が認められた。C-A-S-HからCaやAlが溶出して非晶質シリカが析出したものと推察される。なお、非晶質シリカ層より下層にひび割れが進展し、ひび割れ周囲に非晶質シリカが生成していた(図-2に示すGGBS30の側面に観察される)。約pH1のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を用いた既報<sup>7)</sup>においては、二水石膏が空隙を埋めるように点在していたが、本実験条件では二水石膏の生成は認められなかった。XRDパターン(図-6(b))においても、二水石膏やエトリンガイトは認められず、FAの結晶相である石英およびムライトが同定された。GGBS30はCa量が少なく、また

【分析条件】電圧：15 kV，照射電流：100 nA，測定時間：50.0 msec/pixel，ピクセル寸法：100 μm，走査：ステージスキャン

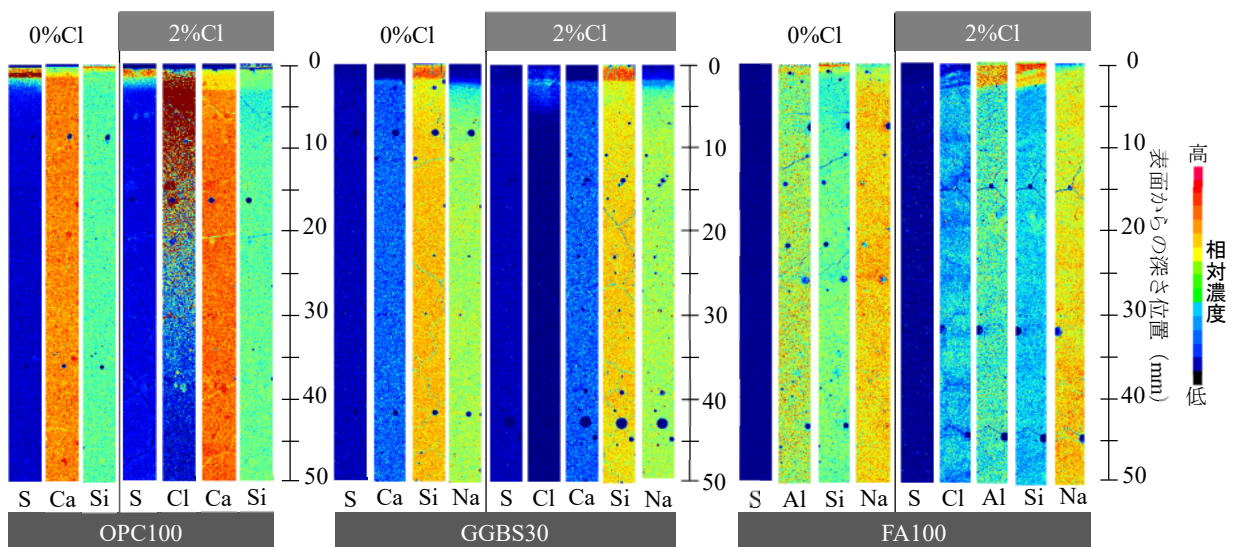
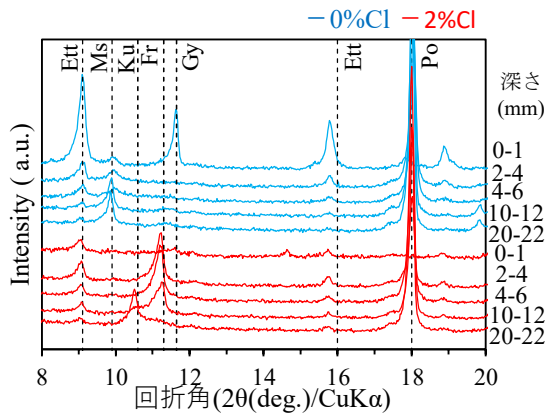
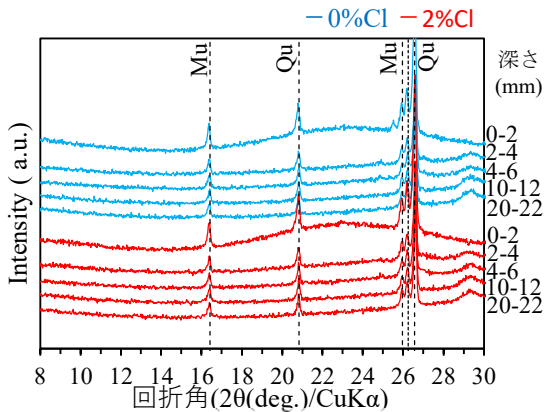


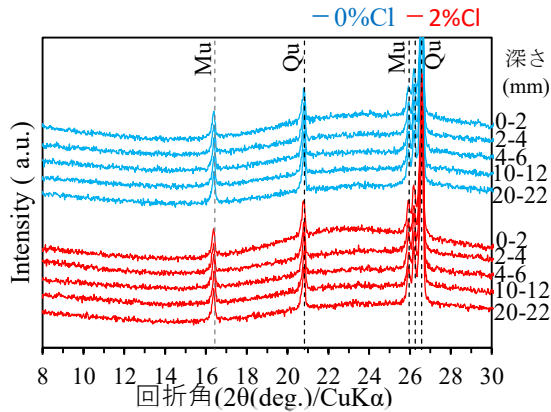
図-5 EPMAによる各種元素の面分析結果



(a) OPC100



(b) GGBS30



(c) FA100

図-6 各試料のXRDパターン (Ett: エトリンガイ  
ト, Ms: モノサルフェート, Ku: Kuzel 氏塩,  
Fr: フリーデル氏塩, Gy: 二水石膏, Po: ポル  
トランドイト, Mu: ムライト, Ou: 石英)

本実験条件では溶液の  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が低いことから、二水石膏は析出しなかったと推察される。さらに、2%Cl においては塩化鉱物も析出せず、生成物に 0%Cl との相違点は認められなかった。

FA100 について、EPMA の結果 (図-5) から、OPC100 および GGBS30 とは異なり、明瞭な非晶質シリカ層は認められなかった。ただし、極表層の領域では Na 濃度がやや低下し、Al および Si 濃度が相対的に高くなった。

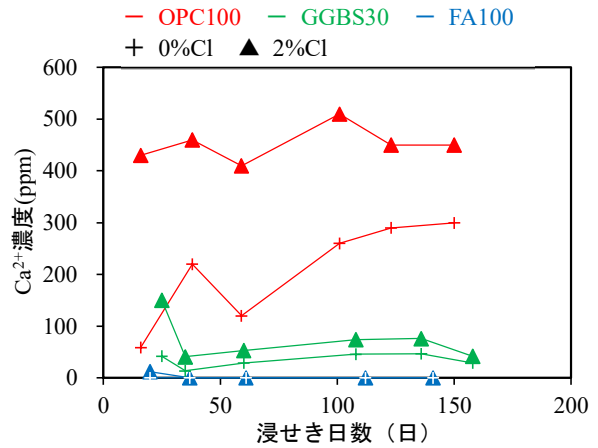


図-7 浸せき溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度測定結果

N-A-S-H の  $\text{Na}^+$  と  $\text{H}^+$  がイオン交換したと考えられる<sup>10),11)</sup>。なお、2%Cl の方が Al および Si の濃縮域は大きく、 $\text{H}^+$  の作用がやや深くまで及んだと推察されるが、作用機構の詳細については、不明な点が残された。

### 3.4 イオン電極法による溶液中の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度分析結果

図-7 に、浸せき溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の推移を示す。測定は任意の溶液交換時に実施した。なお、試験体の種類 (OPC100, GGBS30, FA100) によって溶液の交換頻度は異なる (図-1 参照)。

OPC100 について、 $\text{Ca}^{2+}$ の溶出量は最も大きく、2%Cl では、さらに大きくなった。 $\text{H}^+$ の作用により  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  や C-S-H から  $\text{Ca}^{2+}$ が溶出すると、0%Cl では難溶性の二水石膏を析出するが、NaCl を加えると二水石膏は析出せず (図-6(a))、また、溶解度が高い  $\text{CaCl}_2$  も析出しないため<sup>5)</sup>、 $\text{Ca}^{2+}$ の溶出量が大きくなるものと推察される。図-1(a) に示した pH の変動と  $\text{Ca}^{2+}$ の溶出量は対応しており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  や OH 基を有する C-S-H の溶解によって  $\text{Ca}^{2+}$  と共に OH が溶出し、特に溶出量の大きい 2%Cl では、浸せき溶液の pH 上昇は大きくなったと考えられる。

GGBS30 について、C-A-S-H からの  $\text{Ca}^{2+}$ の溶出量は、OPC100 より小さい。組織が緻密なこと、GP 水和物の Ca 量が低いことが要因として考えられる。また、2%Cl の方が  $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量がやや大きい結果となったが、図-1(b) に示した pH 推移には顕著な差は認められなかった。

FA100 について、Ca 含有量は非常に低く、 $\text{Ca}^{2+}$ の溶出はほぼ認められなかった。また、N-A-S-H の溶解による非晶質シリカ層の形成も顕著ではなく (図-5)、図-1(c) に示した pH 変動はほぼ pH2~pH4 の範囲に抑えられた。

### 3.5 力学的変化および化学的変化の関係

OPC100 について、脆弱層を除いたのちの 0~10mm 位置で圧縮強さは低下し、2%Cl の方が圧縮強さの低下は大きくなった (3.2 節)。これは、NaCl を添加すると保護層として働く二水石膏<sup>5)</sup>は生成せず (3.3 節)、また、溶解度の高い  $\text{CaCl}_2$  も析出しないため  $\text{Ca}^{2+}$ の溶出が促され

(3.4節), 粗な組織が形成されたためと推察される。この結果は, 約 pH1 の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を用いた既報の研究結果<sup>9)</sup>と一致し, pH2 以上の環境下でも NaCl により劣化は促進されることが分かった。また, 10mm 以深で 2%Cl の圧縮強さが相対的に高い (3.2節) のは, フリーデル氏塩の生成とともにエトリングライトが生成し, 空隙を埋めたためと推察された。

GGBS30 について, 0~10mm 位置の圧縮強さは低下した (3.2節)。圧縮強さの低下は, 非晶質シリカ層より下層に進化したひび割れおよびひび割れ周囲に生成した非晶質シリカに起因するもの (3.3節) と推察される。NaCl 添加による力学的および化学的变化への負の影響は認められず, Ca 量が少ないことや, Cl<sup>-</sup>の作用により生成物に変化が生じないことが要因と推察された (3.3節, 3.4節)。

FA100 について, 0~10mm 位置の圧縮強さは高くなった (3.2節)。既往の文献<sup>10),11)</sup>では, N-A-S-H における H<sup>+</sup>とのイオン交換による Na<sup>+</sup>の溶脱は材料強さに影響しないことが報告されているが, 本研究では, 圧縮強さが増進する結果となった。10mm 厚の試験片を使用した本研究の圧縮強さ試験は, より局所的な強さを捉えており, H<sup>+</sup>に置換された組織が強さの増進に寄与していることを示唆しているが, 詳細についてはさらなる検討を要する。なお, GGBS30 と同様に NaCl 添加による負の影響は認められず, 0%Cl と 2%Cl の析出物に大きな相違点が認められないこと (3.3節) が一因と考えられる。

沿岸部の下水管路を想定すると, 硫酸酸性条件下において, NaCl の作用により OPC コンクリートの硫酸劣化が促進される。一方で, GP コンクリートは NaCl の影響を受けず, 内陸部と同様の材料設計および劣化予測が適用できるものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では, NaCl を添加した 0.01 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液に OPC および GP 硬化体を浸せきさせ, 次の結論を得た。

- (1) OPC100 では, 既報の pH1 条件に加えて, pH2 以上の硫酸酸性条件下においても, NaCl の作用により硫酸劣化は促進された。
- (2) OPC100 について, Cl<sup>-</sup>の作用により Ca<sup>2+</sup>の溶出が促進された表層では, 圧縮強さがさらに低下した。それ以深の Cl<sup>-</sup>浸透領域では圧縮強さが高くなり, エトリングライトが空隙を埋めたためと推察された。
- (3) GGBS30 について, 非晶質シリカ層より下層にひび割れが進展し, 当該領域の圧縮強さは低下した。ただし, NaCl 添加による負の影響は認められなかった。
- (4) FA100 について, N-A-S-H の Na<sup>+</sup>と H<sup>+</sup>のイオン交換が生じた表層部では, 圧縮強さは大きくなった。なお, NaCl 添加による負の影響は認められなかった。

#### 謝辞

本研究は, JSPS 科研費 JP22K04276 の助成を受け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) Parker, CD.: The corrosion of concrete -I. the isolation of a species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulfide. *Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science*, Vol.23, pp.81-90, 1945
- 2) Mori, T. et al.: Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes. *Water Research*, Vol. 26, pp.29-37, 1992
- 3) O'Connell, M., McNally, C., Richardson, M.G.: Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, Issue 7, pp.479-485, 2010
- 4) 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
- 5) 吉田夏樹, 中山健一: セメント硬化体の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 劣化に及ぼす NaCl の影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.45, No.1, pp.610-615, 2023
- 6) 一宮一夫, 池田攻, 上原元樹: 低炭素材料としてのジオポリマーの普及・活用, *コンクリート工学*, Vol.59, No.9, pp.794-800, 2021
- 7) 吉田夏樹, 中山健一, 丹羽大地: 硫酸の作用を受けたジオポリマーおよびセメント硬化体の化学的および力学的変化の関係, *コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集*, Vol.23, pp.13-18, 2023
- 8) 小坂義夫, 谷川恭雄, 太田福男: 各種の減摩材を用いた場合の圧縮供試体端面の応力分布について, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.2, pp.121-124, 1980
- 9) Grengg, C. et al.: Deterioration mechanism of alkali-activate materials in sulfuric acid and the influence of Cu: A micro-to-nano structural, elemental and stable isotopic multi-proxy study, *Cement and Concrete Research*, Vol.142, 106373, 2021
- 10) Ariffin, M.A.M et al.: Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymers concrete, *Construction and Building Materials*, Vol.43, pp.80-86, 2013
- 11) Sturm, P. et al.: Sulfuric acid resistance of one-part alkali-activated mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.109, pp.54-63, 2018