論文　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

宮本　慎太郎[*1]・榎本　悠[*1]・皆川　浩[*2]・久田　真[*2]

要旨：本研究では希塩酸や希硝酸，希硫酸といった酸性溶液が作用したときのセメント硬化体の質量減少率について検討した。その結果，希塩酸や希硝酸，希硫酸がセメント硬化体に単独で作用した場合には，質量減少率は反応に伴い生じるカルシウム塩の皮膜の性質に大きく依存することが明らかとなった。一方，希硫酸を含む強酸の混合溶液がセメント硬化体に作用する場合，希硫酸のモル濃度がおおよそ 0.20 mol/L より大きくなると，希硫酸が単独で作用した場合の質量減少率と同程度になり，希硫酸のモル濃度が 0.20 mol/L を下回った場合には希硫酸が単独で作用したときの質量減少率から乖離することが明らかとなった。

キーワード：化学的侵食，酸性溶液，混合比率，質量減少率，自由エネルギー変化量

1. はじめに

コンクリートは強アルカリ性の物質であるので，酸性溶液が作用すると，その溶液種類および濃度により程度に大小はあるが，変質することが明らかになっている。自然環境においてコンクリート構造物が酸性水に曝される環境条件は酸性河川や酸性雨，あるいは温泉施設や下水道関連施設のコンクリート構造物については酸による劣化の報告が数多い。これらの地域では重大な損傷につながるコンクリートの劣化が生じる可能性があり，化学的侵食の劣化メカニズムの解明や適切な劣化予測モデルの確立は重要な課題である。以上を踏まえ，本研究では希塩酸と希硝酸，希硫酸といった自然界に多く存在する酸性溶液を対象とし，それらをセメント硬化体に作用させて劣化メカニズムの相異を観察し，酸性水溶液が作用する環境下におけるセメント硬化体の化学的侵食の劣化の進行に関するメカニズムを理論的に解釈することを試みた。

化学的侵食の研究に関しては，自然界に最も多く存在する硫酸についての研究に主眼が置かれており，希硫酸がコンクリートに作用した場合の劣化メカニズムの解明や劣化予測モデルの構築に関する研究は数多く存在している．例えば蔵重ら[1)]はpHが1を下回るような比較的高濃度の希硫酸がコンクリートに作用した場合には，一般的に耐久性が優れていると言われている水セメント比 （以下，W/C）が低いセメント硬化体の方が劣化の進行が速いという結論を示している。一方で，寺林ら[2)]や上田ら[3)]は，pHが1よりも大きい非常に希薄な希硫酸がコンクリートに作用した場合にはW/Cが高いセメント硬化体の方が劣化の進行は速いという結論を示している。これらの結果から希硫酸のみがセメント硬化体に作用した場合，単純な化学反応のみで劣化メカニズムを整理することは困難であるということは容易に理解できる。単純な化学反応のみでは整理できない最も大きな原因を本研究では反応に伴い生じるカルシウム塩がセメント硬化体表面に皮膜を形成する現象であると仮定し，生成される反応生成物の違いが劣化の進行に及ぼす影響に関して整理を行う。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では，結合材として普通ポルトランドセメント(密度3.17 g/cm^3，比表面積3320 cm^2/g)を使用した。結合材の諸性質を**表 - 1** に示す。また，本研究では，モルタル供試体を使用して検討を行い，細骨材として宮城県大和町鶴巣産の山砂（表乾密度2.62 g/cm^3，吸水率1.06 %）

表 - 1　結合材の諸性質

結合材種類	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)	強熱減量 (%)
普通ポルトランドセメント	3.17	3320	1.68

表－2　示方配合

供試体名	水セメント比 (%)	砂セメント比	目標空気量 (%)	単位量 (kg/m^3)			
				水 *W*	セメント *C*	細骨材 *S*	増粘剤
55P	55	0.0	5	632	1150	0	0.025
55M	55	2.5	5	302	550	1374	0.012

*1 東北大学大学院　工学研究科土木工学専攻　(正会員)
*2 東北大学大学院　工学研究科土木工学専攻　博（工）　(正会員)

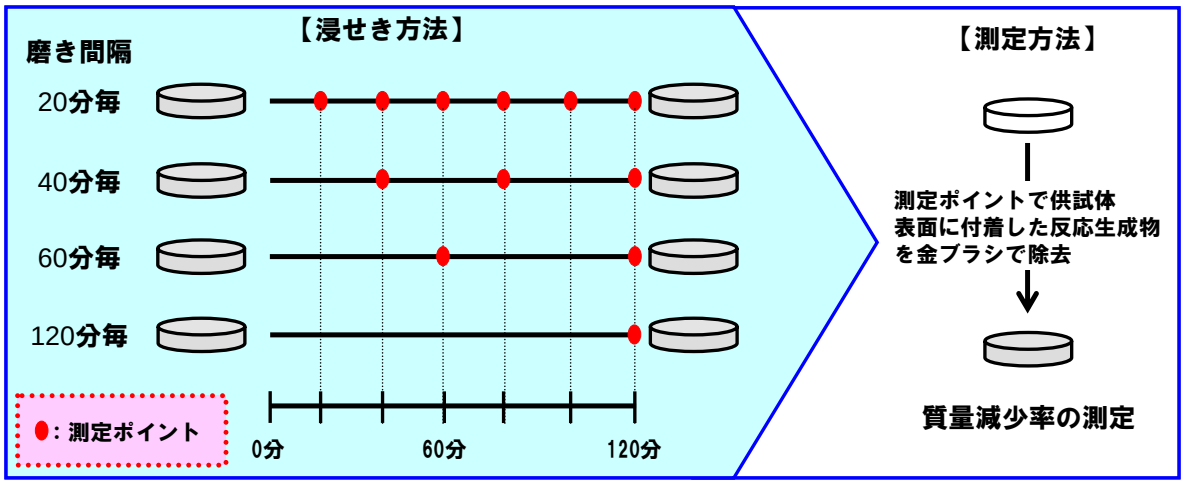

図 - 1 本研究における浸せき方法および測定の手順

を使用した。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，増粘材（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）を適宜使用した。

2.2 配合

本研究では，W/C を55 %，砂セメント比（以下，S/C）を0.0および2.5とする2水準の配合を使用した。供試体の配合および記号を**表 - 2** に示す。

2.3 供試体の作製

本研究では，JIS R 5201 に準拠してモルタルを練り混ぜ，ϕ50×100 mm の寸法の円柱供試体を作製した。脱型は打設後約24 時間で行い，その後，モルタルカッターを用いてϕ 50×10mmずつに切断し，この切断した供試体を試験に使用した。

2.4 浸せき条件

本研究では，酸性溶液の水素イオン濃度$[H^+]$を 0.50 mol/L に調製して試験を行なった。したがって，希硫酸を用いて試験を行なう場合には硫酸水素イオンから硫酸イオンへ電離する時の電離定数を $K=1.02\times10^{-2}$ mol/L として$[H_2SO_4]$=0.49 mol/L（電離度α=0.02）を用いることで$[H^+]$≒0.50 mol/L に調整した。また，本研究で用いた酸性溶液は希塩酸，希硝酸，希硫酸，希塩酸＋希硫酸，希硝酸＋希硫酸の 5 種類であり，混合溶液においても$[H^+]$=0.50 mol/L に調整した溶液を使用した。なお，反応に伴う$[H^+]$量の減少を極力小さくする目的で，固液比を1:150 程度とした。また浸せき時間は 120 分間とした。

本研究では，前述したとおり 120 分間の短期浸せき試験を行ない，浸せき終了後に供試体表面に付着している反応生成物の皮膜を磨き落とし，その後に質量減少率を測定した。なお，本研究で示す質量減少率は 120 分間反応に使用されたセメント硬化体の質量を示す指標であると定義する。また，この試験では反応に伴い反応表面に生じる反応生成物の皮膜の影響を確認するために特定の時間毎に供試体表面に付着した反応生成物をステンレス製のブラシで磨き落とした．ここで特定の時間とは 20 分毎，40 分毎，60 分毎，そして浸せき期間中に一度も反応生成物の皮膜を磨き落とさない 120 分毎の 4 水準であり，これらの水準で質量減少率の差を比較し，反応生成物の影響を検討した。以上の浸せき方法および手順を**図 - 1** に示す。

2.5 測定項目

本研究では質量減少率を用いて検討を行なった。質量減少率の算出には式(1)を用いた。

$$R=\frac{W_0-W_1}{W_0}\times100\quad(\%)\qquad(1)$$

ここで，R：質量減少率(%)，W_0：浸せき試験前における初期の供試体質量(g)，W_1：浸せき試験後の供試体質量(g) である。

なお，質量計の精度に関しては 0.01 g まで測定できるものを使用した。また，本研究で使用した供試体の形状に関しては 2.3 節でϕ50×10 mm と示したが，厳密には切断時の誤差でϕ50×10～12 mm である。したがって，厚さの誤差に関する先行実験をϕ50×10～15 mm の供試体を用いて行ったが，質量減少率に差は生じなかったため，本研究において，切断時における厚さのばらつきの影響は無視できるとした。また，吸水による質量の変化を無視する目的で，浸せき前の質量測定時に供試体を飽水状態にして質量を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 単体溶液が作用したときの質量減少率に関する考察

3.1.1 溶液種類の違いとのカルシウム塩の皮膜の影響

本項では希塩酸，希硝酸，希硫酸の 3 つの単体溶液がセメント硬化体に作用した場合の質量減少率を計測し，カルシウム塩の皮膜が質量減少率に及ぼす影響を考察する。

図 - 2，**図 - 3**，**図 - 4** にそれぞれ希塩酸，希硝酸，希硫酸を用いた場合の磨き間隔と質量減少率の関係を示

す。図 - 2 および図 - 3 から希塩酸と希硝酸がセメント硬化体に作用した場合には，細骨材の有無によらず磨き間隔が 20 分毎の場合の質量減少率が 20 %を超え，磨き間隔が長くなるのに伴い徐々に質量減少率が小さくなっていく現象が確認できる。一方で，図 - 4 より希硫酸がセメント硬化体に作用した場合にはどの磨き間隔の場合においても希塩酸や希硝酸がセメント硬化体に作用した場合と比較して質量減少率は非常に小さいことが確認できる。

希塩酸と希硝酸，希硫酸がセメント硬化体と反応する場合の化学反応式を式(2)，式(3)，式(4)および式(5)に示す.

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O \quad (2)$$

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O \quad (3)$$

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O \quad (4)$$

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (5)$$

なお，上記の式は全て中和反応における自発的な不可逆反応であるため，上記のカルシウム塩は一方的に生成され続け，セメント硬化体表面にカルシウム塩の皮膜を形成すると考えられる。

ここで酸性溶液がセメント硬化体に作用した場合の劣化メカニズムを簡単に整理する。まず中和反応において最も大きな影響を与える要因は酸性の強さを示す pH，すなわち水素イオン濃度であると考えられる。したがって，セメント硬化体と酸性溶液の中和反応が生じるとき，化学反応が生じる反応表面において pH が同じ場合には反応速度は酸の種類によらず一定であると考えられる。浸透現象に関しては，8 週間の浸せき試験を行った場合，反応表面から最大で 4 mm 程度までしかセメント硬化体中へ硫酸イオンは浸透しておらず，その浸透量もわずかであることが伊藤ら[4] の研究で示されている。そのため本研究で行った短期浸せき試験において使用した溶液が非常に高濃度の水素イオン量であることと浸せき時間が非常に短いことを考慮すると，イオンのセメント硬化体深部への拡散浸透が質量減少率に及ぼす影響は反応表面における化学反応が質量減少率に及ぼす影響と比較して非常に小さいと考えられる。したがって図 - 2 ～図 - 4 で確認できる酸性溶液種類による質量減少率の差は，反応表面に形成されるカルシウム塩の皮膜の水溶性などの性質によって作用する酸の強さが異なるために生じると考えられる。

次に酸性溶液とセメント硬化体の反応によって生成される反応生成物の違いについて整理する。式(2)～式(4)に示したとおり，希塩酸や希硝酸，希硫酸がセメント硬化体に作用した場合にはカルシウム塩としてそれぞれ塩化カルシウム，硝酸カルシウム,硫酸カルシウムが生じる。これらのカルシウム塩のうち，塩化カルシウム

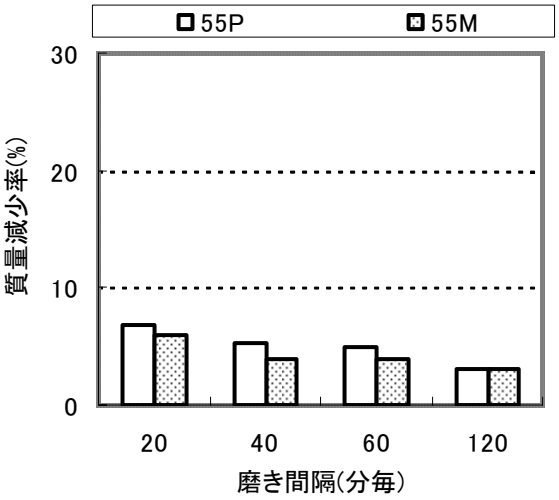

図 - 4 磨き間隔と質量減少率の関係（希硫酸）

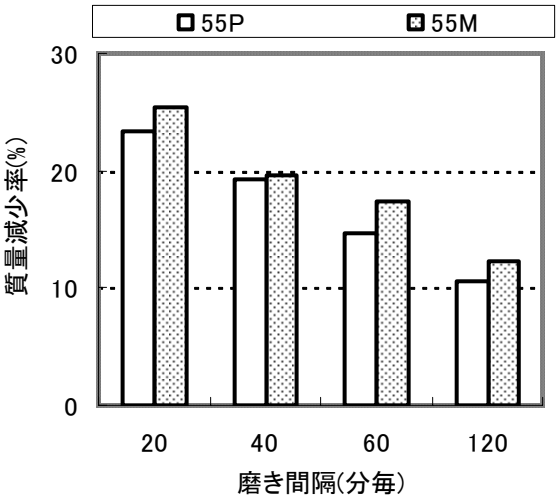

図 - 3 磨き間隔と質量減少率の関係（希硝酸）

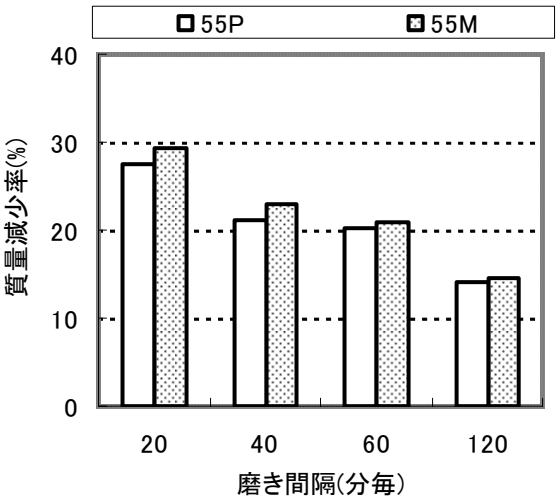

図 - 2 磨き間隔と質量減少率の関係（希塩酸）

と硝酸カルシウムは非常に潮解性が高く水に溶けやすい性質を有している。これらの性質を踏まえると，希塩酸や希硝酸によって生成されるカルシウム塩は，表面に皮膜を形成するが，その性質は非常に脆弱であり，カルシウム塩の持つ高い潮解性により反応表面へ容易にセメント硬化体と反応する水素イオンおよび共役塩基となる塩化物イオンや硝酸イオンの侵入を許す。したがっ

表 - 3 酸性溶液毎のカルシウム塩の水溶性と劣化への影響

溶液種類	生成される カルシウム塩の皮膜	カルシウム塩の水溶性	劣化の進行程度
希塩酸	塩化カルシウム	潮解性が高く水に易溶 →水溶液が容易に浸透する。	非常に速やかに進行する
希硝酸	硝酸カルシウム	潮解性が高く水に易溶 →水溶液が容易に浸透する。	非常に速やかに進行する
希硫酸	硫酸カルシウム	潮解性はなく水に難溶 →水溶液の浸透を抑制する。	硫酸カルシウムの皮膜が 反応を妨げるため劣化の進行は緩やか

て，反応生成物の皮膜がセメント硬化体表面に形成されたとしてもその効果はさほど大きくなく，反応の進行が継続して生じると考えられる。

一方で，硫酸カルシウムは水に難溶であり，そして非常に化学反応に対して安定した性質を有している。この性質を踏まえると，希硫酸がセメント硬化体に作用した場合には，水に溶け難く非常に安定している硫酸カルシウムの皮膜がセメント硬化体表面に付着することで，水素イオンおよび共役塩基である硫酸イオンがセメント硬化体表面に作用することを大きく抑制し，反応の進行を妨げる効果があると考えられる。このことが理由となり，希硫酸がセメント硬化体に作用した場合には，速やかにセメント硬化体の表面に硫酸カルシウムの皮膜が形成されるため，劣化の進行が磨き間隔が短い場合においても他の強酸と比較して質量減少率が小さくなったと考えられる。なお，以上の考察を**表 - 3** にまとめる。

3.1.2 細骨材の有無が質量減少率に及ぼす影響

次に細骨材の有無が質量減少率に及ぼす影響について考察する。**図 - 2** および**図 - 3** より，希塩酸あるいは希硝酸が作用した場合には55Mの方が55Pと比較して質量減少の進行が速いことが確認できる。一方で**図 - 4** より希硫酸が作用した場合には55Pの方が55Mと比較して質量減少の進行が速いことが確認できる。この現象に関する考察を以下に示す。

図 - 2～**図 - 4** より，希塩酸や希硝酸が作用した場合には希硫酸が作用した場合と比較して質量減少率が非常に大きいことがわかる。質量減少率が大きいということは，すなわちセメント硬化体中のセメント水和物の溶解量が大きいことを意味している。したがって，希塩酸あるいは希硝酸がセメント硬化体に作用した場合には，セメント水和物の溶解量が大きく，また，表層部に反応生成物が沈殿しないために，供試体は容易に侵食され，供試体の侵食深さが細骨材径を超えると細骨材の剥落が生じる。そのため 55M の方が 55P と比較して質量減少率が大きくなったと考えられる。一方で希硫酸がセメント硬化体に作用した場合には，セメント水和物の溶解量が小さく，供試体の侵食される深さが細骨材径まで至らないため細骨材の剥落は生じない。そのため 55P の方が 55M と比較して質量減少率が大きくなったと考えられる。

表－4　標準生成自由エネルギー（25 ℃）

物質名	ΔG_f (kJ/mol)
H_2O	−237.2
$CaCl_2$	−748.1
$Ca(NO_3)_2$	−743.2
$CaSO_4$	−1321.86
$Ca(OH)_2$	−898.56
HCl	−95.3
HNO_3	−80.79
H_2SO_4	−690.1

3.2 混合溶液がセメント硬化体に作用した場合の質量減少率に関する考察

3.1 節で説明した単体溶液がセメント硬化体に作用した場合の反応生成物が質量減少率に与える影響を踏まえ，本項では強酸を用いた混合溶液がセメント硬化体に作用した場合の質量減少率を測定し，反応生成物が質量減少率に及ぼす影響を考察する。

図 - 5 に希塩酸と希硫酸の混合溶液がセメント硬化体に作用した場合の混合比率と質量減少率比の関係を，**図 - 6** に希硝酸と希硫酸の混合溶液がセメント硬化体に作用した場合の混合比率と質量減少率比の関係を示す。なお，**図 - 5**，**図 - 6** に示されている質量減少率比は以下の式(6)で定義したものである。

$$r = \frac{R_{mixture\ acid}}{R_{sulfuric\ acid}} \tag{6}$$

ここで，r：質量減少率比，$R_{mixture\ acid}$：混合溶液の質量減少率(%)，$R_{sulfuric\ acid}$：希硫酸が作用したときの質量減少率(%)である。

図 - 5 および**図 - 6** より，本研究では混合比率が $[H_2SO_4]/([HCl]\ \text{or}\ [HNO_3]) \geqq 0.6$～$0.7$ 程度の質量減少率は

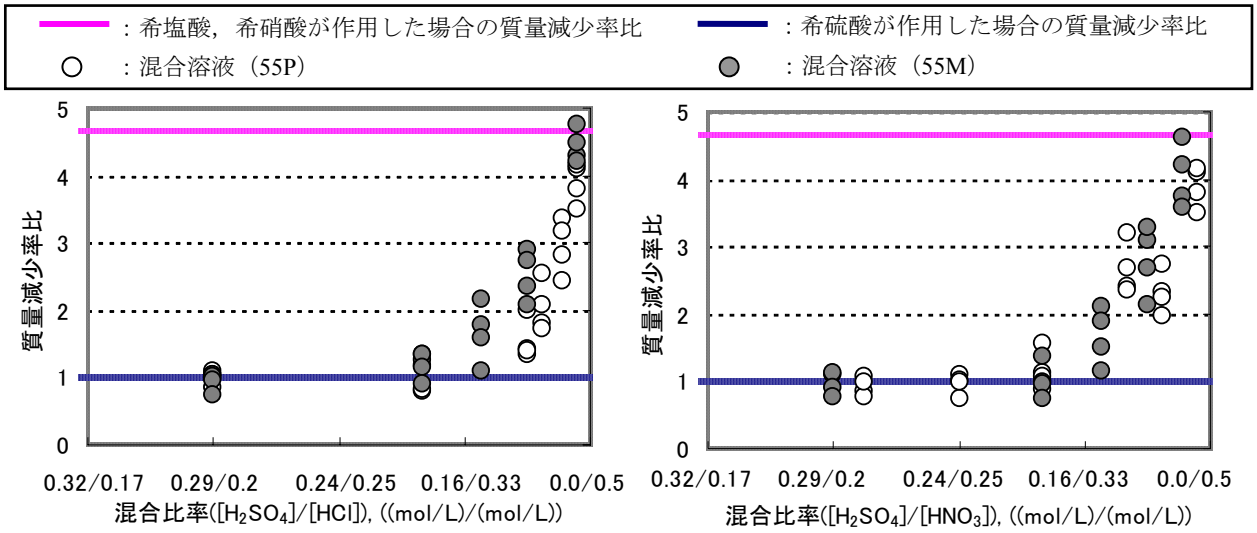

図 - 5 混合溶液が作用したときの質量減少率比と混比率の関係（希塩酸＋希硫酸）

図 - 6 混合溶液が作用したときの質量減少率比と混比率の関係（希硝酸＋希硫酸）

混合溶液であっても希硫酸をセメント硬化体に作用させた場合の質量減少率と同程度になり，$[H_2SO_4]/([HCl]$ or $[HNO_3])<0.6$～0.7 になると，徐々に希硫酸以外に混合している希塩酸や希硝酸の質量減少率に近づいていくことが確認できる。このことに関する考察を以下に示す。

酸性溶液がセメント硬化体に作用したときにセメント硬化体表面に形成されるカルシウム塩の皮膜がセメント硬化体の劣化の進行に大きく影響を及ぼすと考えられる。したがって，本研究で確認された$[H_2SO_4]/([HCl]$ or $[HNO_3])\geqq 0.6$～0.7 の範囲においては，セメント硬化体表面には硫酸カルシウムの皮膜が形成され，酸性溶液のセメント硬化体表面への作用を抑制し，供試体の質量減少を抑制したと予想できる。このことをギブスの標準生成自由エネルギー変化量を用いて説明する。

ギブスの自由エネルギー変化量とは，反応のしやすさを定量的に説明する指標であり，自由エネルギー変化量 ΔG は以下の式(7)で表される。

$$\Delta G = \Sigma \Delta G_i\,(\text{product}) - \Sigma \Delta G_i\,(\text{reactant}) \qquad (7)$$

このΔG ついて，反応が自発的に生じるためには$\Delta G<0$ でなければならず，この条件を満たしていなければ反応は自発的に生じることはない。

まずは式(7)を用いて式(2)から式(4)に示した反応が自発的に生じる反応であるのかどうかを確認する。なお，本研究で用いた標準生成自由エネルギーについては**表 - 4**[5] に示す。なお，本論文でのギブスエネルギーの値は標準環境温度である 25 ℃の場合のギブスエネルギー値を用いた。

$$\Delta G(HCl)=\{-748.1+2\times(-237.2)\}-\{-898.56+2\times(-95.3)\}$$
$$=-133.34\ \text{kJ/mol} \qquad (8)$$

$$\Delta G(HNO_3)=\{-743.2+2\times(-237.2)\}-\{-898.56+2\times(-80.79)\}$$
$$=-157.46\ \text{kJ/mol} \qquad (9)$$

$$\Delta G(H_2SO_4)=\{-1321.86+2\times(-237.2)\}-\{-898.56+(-690.1)\}$$
$$=-207.6\ \text{kJ/mol} \qquad (10)$$

以上，式(8)から式(10)より，前項の化学反応式は自発的に進行することが数値的に示された。

ここで，式(11)および式(12)の化学反応が生じるものと仮定して，ギブスの自由エネルギー変化量を用いた検討を行なう。

$$CaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HCl \qquad (11)$$

$$Ca(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HNO_3 \qquad (12)$$

式(11)について，

$$\Delta G=\{-1321.86+2\times(-95.3)\}-\{-748.1+(-690.1)\}$$
$$=-74.26\ \text{kJ/mol} \qquad (13)$$

式(12 について，

$$\Delta G=\{-1321.86+2\times(-80.79)\}-\{-743.2+(-690.1)\}$$
$$=-50.14\ \text{kJ/mol} \qquad (14)$$

以上，式(13)および式(14)より式(11)および式(12)に示した化学反応式は自発的に進行することが数値的に明らかとなった。なお，式(11)および式(12)の逆反応に関しては自由エネルギー変化量が$\Delta G>0$ となるため，自発的に化学反応が進行することはない。したがって，希塩酸と希硫酸の混合溶液あるいは希硝酸と希硫酸の混合溶液がセメント硬化体に作用する場合，例えば希塩酸や希硝酸がセメント硬化体と先に反応したとしても，その後反応して生成されたカルシウム塩がさらに希硫酸と反応することで反応生成物としては硫酸カルシウムが優先的に生じると考えられる。したがって，$[H_2SO_4]/([HCl]$ or $[HNO_3])\geqq 0.6$～0.7 において混合溶液がセメント硬化体に作用した場合の質量減少率と希硫酸が作用した場合の質量減少率とが同程度になったと考えられる。

次に$[H_2SO_4]/([HCl]$ or $[HNO_3])<0.6$～0.7 において，徐々に希硫酸以外に混合している希塩酸や希硝酸の質

量減少率に近づいていく現象の説明を以下に示す。

上記におけるギブスの標準生成自由エネルギー変化量を用いた考察により，希塩酸と希硫酸あるいは希硝酸と希硫酸の混合溶液がセメント硬化体に作用した場合，反応に伴い生じるカルシウム塩として硫酸カルシウムが優先的に生成されると考えられるが，一方で混合溶液に含まれる硫酸イオンが微量である場合には，優先的に硫酸カルシウムが生成されても，セメント硬化体の表面に形成されたカルシウム塩の皮膜における硫酸カルシウムの割合も微量であるため，水素イオンおよび共役塩基の作用を大きく抑制する効果を発揮するまでには至らないと考えられる。つまり，硫酸イオンがある量よりも小さくなると，硫酸カルシウムの生成量が少なくなり，水溶性の高い塩化カルシウムあるいは硝酸カルシウムの生成量が相対的に多くなる。このため，混合溶液中の希硝酸あるいは希塩酸の混合比率が多くなるほど，混合溶液が作用したときの質量減少率はある時点から急激に増加傾向を示したと考えられる。そして最終的には希塩酸と希硫酸の混合溶液であれば希塩酸の，希硝酸と希硫酸の混合溶液であれば希硝酸の質量減少率と同程度になると考えられる。

以上をまとめると，希塩酸と希硫酸，希硝酸と希硫酸の混合溶液がセメント硬化体に作用した場合，反応に伴い生じるカルシウム塩は優先的に硫酸カルシウムが生成されると考えられる。そしてその混合溶液中に十分量の硫酸イオンが存在している場合には，セメント硬化体表面に形成させるカルシウム塩の皮膜中に多量の硫酸カルシウムが存在する。その結果，セメント硬化体表面に形成させるカルシウム塩の皮膜は酸とセメント硬化体との反応を十分に抑制するため，混合溶液が作用した場合の質量減少率と希硫酸が作用した場合の質量減少率とが同程度になったと考えられる。一方，混合溶液中に十分量の硫酸イオンが存在していない場合には，硫酸イオン量が少なくなるほど，その質量減少率は希硫酸が作用した場合の質量減少率の値から乖離していき，最終的にはもう一方（希塩酸あるいは希硝酸）の質量減少量と同程度になると考えられる。

また，上記の十分量の硫酸イオン量というのは，本研究では式(15)を解くと$[SO_4^{2-}]$=0.18～0.21 mol/L 程度以上であると考えられる。

$$[H_2SO_4] = (0.6 \text{ or } 0.7) \times \{[HCl] \text{ or } [HNO_3]\}$$
$$= (0.6 \text{ or } 0.7) \times \{0.5-[H_2SO_4]\} \quad (15)$$

つまり$[H^+]$=0.50 mol/L の希塩酸と希硫酸あるいは希硝酸と希硫酸の混合溶液が作用した場合，混合溶液に硫酸イオン量が 0.18～0.21 mol/L 以上含まれている場合，質量減少率は希硫酸が作用した場合の質量減少率と同程度になり，硫酸イオン量が 0.18～0.21 mol/L を下回ると徐々に希硫酸が作用した場合の質量減少率の値から乖離していき，最終的にはもう一方の希塩酸あるいは希硝酸が作用したときの質量減少量と同程度になる。

4. 結論

(1) $[H^+]$=0.5 mol/L の希塩酸や希硝酸，希硫酸が単独でセメント硬化体に作用した場合，その質量減少率は大きく異なる。

(2) 酸性溶液の劣化，特に強酸が単独でセメント硬化体に作用した場合の質量減少率の進行を考えた場合，質量減少率の進行は反応に伴い生成されるカルシウム塩の皮膜の性質に大きく依存することが考えられる。例えば塩化カルシウムや硝酸カルシウムの皮膜が形成される場合，質量減少率は大きくなる傾向を示す。一方で硫酸カルシウムの皮膜が形成される場合，質量減少率は小さくなる傾向を示す。

(3) 希塩酸＋希硫酸あるいは希硝酸＋希硫酸の混合溶液がセメント硬化体に作用した場合，混合溶液中に含まれる希硫酸のモル濃度が$[H_2SO_4]/([HCl]$ or $[HNO_3])$≧0.6～0.7 の条件を満たす場合には，その質量減少率は希硫酸の質量減少率と同程度になる。

(4) 希塩酸＋希硫酸あるいは希硝酸＋希硫酸の混合溶液がセメント硬化体に作用した場合，混合溶液中に含まれる希硫酸のモル濃度が$[H_2SO_4]/([HCl]$ or $[HNO_3])$＜0.6～0.7 の条件を満たす場合には，希硫酸の混合比率が小さくなるほど，その質量減少率は希硫酸が作用した場合の質量減少率から乖離していき，最終的には混合している他の希塩酸あるいは希硝酸が作用した場合の質量減少率と同程度まで大きくなる。

参考文献

1) 蔵重勲，魚本健人：硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.1，pp.241-246，2000

2) 寺林明日美，納口恭太朗，皆川浩，久田真：セメント硬化体の硫酸による劣化に硫酸濃度が与える影響についての研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.921-926，2007

3) 上田洋ら：酸の影響を受けたセメントペーストの劣化メカニズム，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.879-884，1996

4) 伊藤真利子，宮本慎太郎，皆川浩，久田真：硫酸侵食による鉄筋コンクリートの劣化に関する基礎的研究, Vol.31, No.1, pp.877-882, 2009

5) 日本化学会編, 化学便覧基礎編Ⅱ改訂 5 版, 丸善(株), pp291~300,2004