

# 弱酸性および強酸性の硫酸によるコンクリートの劣化メカニズムに関する研究

伊藤 雅文

## 1. 研究の背景および目的

コンクリート構造物の自然環境下における劣化のうち、水和反応によって生成したセメントペースト硬化体は酸に溶けることから、酸性環境下における劣化を適切に把握することはコンクリート構造物の耐久性を考慮するうえで極めて重要である。建築物では、強酸性硫酸酸性地盤に接することは少ないとは言え、温泉余土などを含む比較的高濃度の硫酸酸性地盤に晒される可能性は十分にある。建築物では、pH4~5 程度の硫酸酸性地盤に設置されるものが比較的多く存在すると考えられるが、コンクリートの硫酸劣化のメカニズムに関しては、強酸性および弱酸性のどちらの場合においても未だ明確に解明されていない。

そこで、本研究は弱酸性および強酸性環境下におけるコンクリートの劣化メカニズムを明らかにすることを目的として実施したものである。本報では、弱酸性および強酸性の硫酸溶液に 55 週浸漬したモルタルの試験体と、それに対する比較用として、弱酸性硫酸環境下に長期暴露したコンクリートの試験体を対象に蛍光 X 線分析を行い、試験体表面における主要な元素の濃度分布を計測した。これらの分析結果をもとに、また既往の研究をふまえながら弱酸性および強酸性の硫酸によるコンクリートの劣化メカニズムについて検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および調合

#### (a) 硫酸浸漬モルタル

使用材料を表 1 に示す。セメントには、普通ポルトランドセメントを用いた。細骨材にはセメント強さ試験用の標準砂を用いた。モルタルの調合を表 2 に示す。試験体は、水セメント比 (W/C) を 65%とした。

#### (b) 暴露コンクリート

使用材料を表 3 に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを、化学混和剤は高性能 AE 減水剤を使用した。コンクリートの調合を表 4 に示す。試験体は水セメント比を 65%とした。

### 2.2 実験項目

本報では、硫酸溶液浸漬 55 週の試験体、および弱酸性環境暴露試験体について実施した XRF 分析の結果を報告する。

表 1 硫酸浸漬モルタルの使用材料

材料	記号	品質
セメント	C	普通ポルトランドセメント,密度3.15g/cm <sup>3</sup>
細骨材	S	標準砂,密度2.64g/cm <sup>3</sup>
化学混和剤	SP	高性能減水剤(TC-403)

表 2 硫酸浸漬モルタルの調合

W/C(%)	単用量(kg/m <sup>3</sup> )		
	W	C	S
65	185	285	855

## 3. 実験結果

図 1 に XRF 分析による硫酸溶液の浸透面からの各元素の濃度分布を、図 2 に暴露試験体表面からの各元素の濃度分布をそれぞれ示す。図中の S 元素の左端部分に試験体の表面位置を赤線で、また、pH1 溶液浸漬モルタルでは変色層の境界位置 (以降、変色深さ) を、pH4 溶液浸漬モルタルでは試験体表面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した際の非呈色域の長さを劣化深さとして、それぞれの位置を黄色の線で示している。なお、これまでの検討<sup>1)</sup>や既往の研究<sup>2)</sup>から、変色域と非呈色域は一致することから、以降は pH1 溶液浸漬モルタルでは変色深さと劣化深さは同じ位置になるものとして検討を行う。

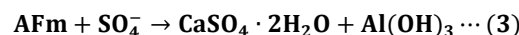
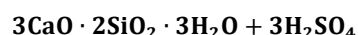


表 3 暴露コンクリートの使用材料

材料	記号	品質
セメント	C	普通ポルトランドセメント,密度:3.16g/cm <sup>3</sup>
細骨材	S	海砂,表乾密度:2.57g/cm <sup>3</sup>
粗骨材	G	安山岩,表乾密度:2.75g/cm <sup>3</sup>
化学混和剤	SP	W/P=20%,高性能減水剤:標準形(1種)

表 4 暴露コンクリートの調合

W/C(%)	単用量(kg/m <sup>3</sup> )				
	W	C	S	G	SP(%)
65	185	285	837	974	0.5

まず、式(1)および(2)に示すように、健全なコンクリートに硫酸イオンが作用した場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  およびカルシウムシリケート水和物（以下、CSH）からは二水せっこう（以下、gypsum）が生成するとともに、CSHからは二酸化ケイ素が分解される。また、モノサルフェート（以下、AFm）にさらに硫酸イオンが作用すると、gypsum と  $\text{Al}(\text{OH})_3$  に分解される<sup>3)</sup>。簡略化した式を(3)に示す。さらに、gypsum は難溶であるが pH の高い塩基域に動くと、不溶性のエトリンガイト（以下、AFt）等の形で固定化される<sup>4)</sup>。

以下に、それぞれの条件の元素分析結果から得た各元素の特徴を示す。

### 1) pH1 溶液浸漬モルタル

変色深さの位置と S 元素の侵入域の境界はほぼ一致している。モルタルの表層では外部から作用した硫酸イオンのほとんどが消費され、式(1)、(2)、(3)に示す通り、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CSH および AFm から gypsum が生成し、内部に移動した gypsum は AFt 等で固定化される。これにより劣化部の境界面が形成されると考えられる。

また、S 元素の侵入域で Ca 元素の溶脱がみられる。硫酸の侵入により、生成した gypsum は pH が低いために軟化して溶け出し、表層部の組織が崩壊することで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  や CSH などの Ca 元素を含む水和生成物も溶解したと考えられる。難溶の gypsum は境界内部にも一部侵入するが内部の Ca 元素の元の量に比べると少ないため分析結果に明瞭な濃集層がみられなかったと考えられる。

Fe および Al 元素の濃集層は S 元素の侵入域の境界

に分布している。上田ら<sup>3)</sup>によると、強酸の硫酸による劣化において、変色域から内部に向かって、Fe、Al の濃集層が生成し、Fe 層は pH1~2、Al 層は pH2.5~3.5 の位置に沈着することを指摘している。本実験で得られた結果も同じ傾向を示しており、Fe 層と Al 層の間隔がほとんどないことから、劣化境界付近の pH 勾配が著しく大きくなっていると考えられる。

### 2) pH4 溶液浸透モルタル

劣化深さの位置よりも内部に S 元素が侵入していることがわかる。これは、中性化域では硫黄化合物のほとんどは gypsum として存在しており<sup>3)</sup>、一部は溶解して劣化境界内側に移動したと考えられる。健全部では pH が高いので強酸の場合と同様に不溶性の AFt 等の形で固定化される。

S 元素の濃集が見られない表層部に Ca 元素の溶脱が見られる。試験体から白色に変色した層はみられなかったため、gypsum の生成ではなく、中和反応により生成した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が溶け出して起きたものと考えられる。

また、試験体表面から Ca 元素が溶脱している部分には Fe、Al が濃集していた。先に述べたように、これらの濃集層の生成と pH の関係から考察すると、pH4 程度では Fe および Al 層は存在しないことになる。しかし、表層部は茶色に変色しており、目視観察の結果とは一致していた。

### 3) 弱酸性土壌暴露コンクリート

図2からは多少分かり辛いですが、全体として弱酸浸漬モルタルと同じ濃度分布を示した。同じ弱酸環境であ

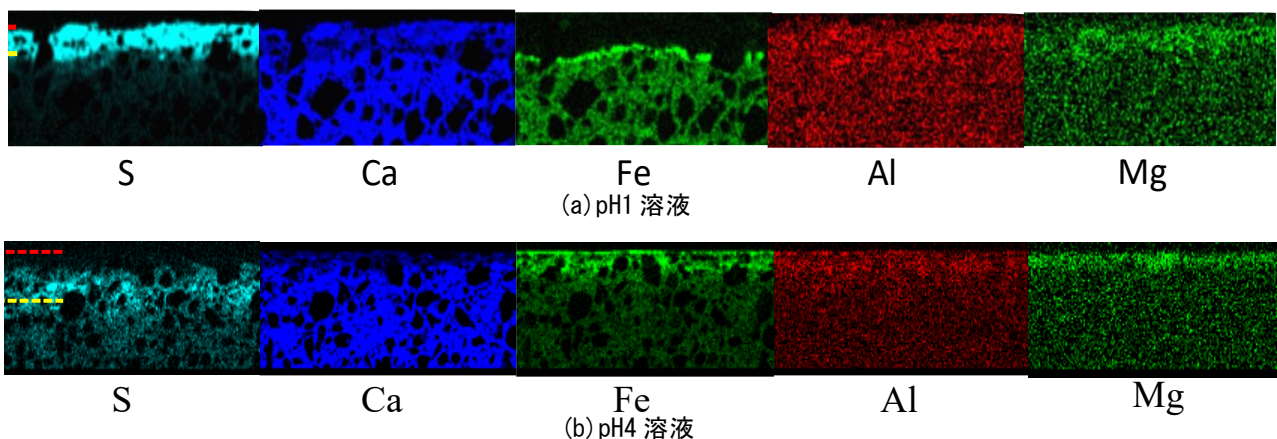


図1 XRFによる試験体中の元素の濃度分布（上面が硫酸浸透面）

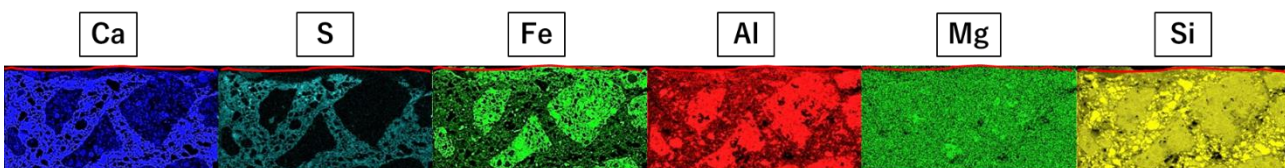


図2 コンクリート表面の各元素の濃度分布

っても、硫酸浸漬と土壌暴露、また、モルタルとコンクリート(粗骨材の影響)といったような条件の違いが、元素の濃度分布に与える影響は少なかったといえる。

#### 4. コンクリートの硫酸劣化メカニズムの検討

以上を踏まえ、試験体表面の元素分析から分析検討した、弱酸および強酸の硫酸環境にさらされたコンクリートの劣化のメカニズムを以下に提案する。

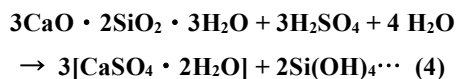
##### 4.1 強酸性の硫酸による劣化メカニズム

##### 4.1. (1) 水和生成物の分解による組織の脆弱化と劣化層の形成

強酸性の硫酸に晒されたコンクリートは、

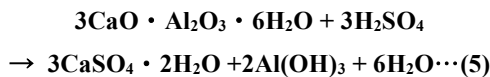
4.1. (1-1) 接触面付近において外部から侵入した硫酸と、以下の反応を生じる。

(1-1a) CSH が反応し、gypsum と Si(OH)<sub>4</sub>(silicagel)が生成する。また、CSH の分解により組織が脆弱化する。

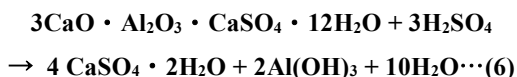


ここで生成した gypsum は水に難溶であり、水の流れが無い場合は多くがその場に留まる一方で、外部から硫酸は供給され続けるため、反応フロントは内部に移動し次第に劣化層が形成される。(反応フロント=劣化層と健全部の境界)

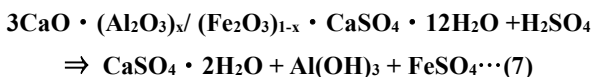
(1-1b) CAH が反応し、gypsum と Al(OH)<sub>3</sub>(gibbsite)が生成する。また、CAH の分解により、組織が脆弱化し、劣化層が形成される。



(1-1c1) AFm が反応し、gypsum と gibbsite が生成する。また、AFm の分解により、組織が脆弱化する。

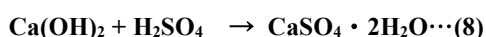


(1-1c2) AFm'(仮称)が反応し、gypsum と gibbsite が生成され、同時に FeSO<sub>4</sub> の生成が推察される。また、AFm'の分解により、組織が脆弱化する。



(⇒は、量的関係を省略した化学式とし、以下同様)

1-1d) CH が反応し、gypsum が生成する。また、CH の減少により pH が低下する。

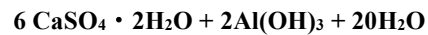


この反応は外部から侵入した CO<sub>2</sub> (→H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) とセメント硬化体中の CH の反応、および、CH の単純な溶出よりも優先される。

##### 4.1. (2) 濃集層の形成と移動

4.1. (2-1) 生成した劣化層において、

(2-1a) gypsum は水に難溶であるため多くは劣化層に残るが、ごく一部は溶解し、劣化層外に溶出、または健全部に移動する。同様に gibbsite も多くは劣化層に残るが、ごく一部は溶解し移動する。健全部に侵入した場合、gypsum は高 pH 環境では存在できないため、gibbsite とともに AFt に変化し境界のすぐ内側で再度固定される。



ここで、AFt や AFt' は水に不溶であるため、Al 元素の濃集層が境界内側に生成される。また、図 1(a) より、S 元素も同じ場所に存在しているが、その外側の劣化層に大量に存在しているため、明瞭な濃集層の確認はできなかった。一方、Fe 元素の形態は未確認であるが、Fe(OH)<sub>2</sub> や Fe(OH)<sub>3</sub> と比較して溶解度の高い FeSO<sub>4</sub> の可能性が高いと推察される。FeSO<sub>4</sub> は溶解度の高さから、水分中を Fe イオンとして容易に移動可能であるため、劣化層に残っていないと考えられる。また、境界を越えて健全層に侵入した Fe 元素は AFt'(仮称)として固定化され、濃集層を形成すると考える。さらに硫酸が侵入することにより、濃集層部分の pH は低下し、AFt や AFt' は分解し、その内側で新たに濃集層を形成する。これを繰り返し、反応フロントが内部に移動するにつれて濃集層も移動する。

以上のように強酸の場合は、内部に生成した AFt や AFt' のほとんどは分解されるため、表層部における進行の速い溶解反応による組織の崩壊とそれに伴う劣化層の形成と侵食が、劣化の大部分を占めると考えられる。

##### 4.2 弱酸性の場合

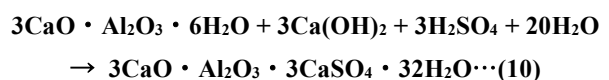
##### 4.2. (1) 劣化初期における AFt の形成と、これによる一時的な組織の緻密化

弱酸性硫酸地盤に曝露されたコンクリートは、

4.2. (1-1) 接触面よりも内部において、外部から侵入した硫酸と以下の反応を生じる。

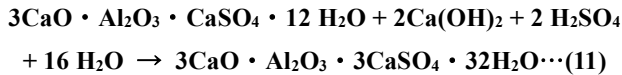
(1-1a) セメント硬化体中の CSH は直ちには反応しない。

(1-1b) CAH、CH が反応し、AFt が生成する。また、CAH、CH の減少により pH が低下する。さらに、AFt が空隙中に生成することで一時的に組織が緻密化する。

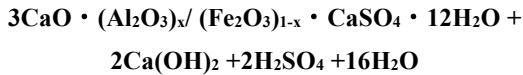


(1-1c1) AFm、CH が反応し、AFt が生成する。また、CH の減少により pH が低下する。さらに、AFt が空隙

中に生成することで一時的に組織が緻密化する。

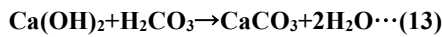


(1-1c2) AFm', CH が反応し、AFt' が生成する。また、CH の減少により pH が低下する。さらに、AFt' が空隙中に生成することで一時的に組織が緻密化する。



$\Rightarrow 3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x / (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \cdots (12)$   
(1-1d1) CH が gypsum を生成する反応は高 pH では生じず、(1-1b)や(1-1c)の反応が生じる。

(1-1d2) 外部から侵入した CO<sub>2</sub> (→H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) と CH が反応し、CC が生成する。また、CH の減少により pH が低下する。さらに、CC が生成することで一時的に組織が緻密化する。



(1-1d3) CH が単純に溶出する。CH の減少により Ca 元素の減少とともに pH が低下する。

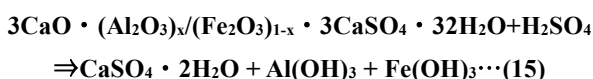
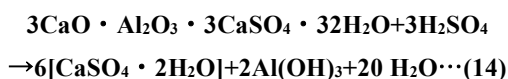
この段階で、pH の低下は徐々に生じているが、まだ pH>11.5 となっており、CSH や AFt は安定な状態である<sup>6)</sup>。CH の多くは硬化体中に AFt や CC として固定化されるので、初期の Ca の溶出深さは S の侵入深さよりも浅い。また、(1-1)の反応は拡散律動的であり、溶解律動的に反応が生じる強酸性の場合と比較して非常に遅い。

#### 4. 2. (2) 劣化後期における CSH や AFt の崩壊と、これによる組織の脆弱化と劣化層の形成

外部からの硫酸の侵入がさらに続き、徐々に pH が下がり、以下の反応を生じる。

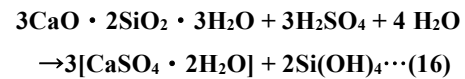
4. 2. (2-1) pH<11.5 になると CSH は不安定になり、その一部は崩壊する<sup>6)</sup>。これによって組織は脆弱化し、劣化層が形成される。

4. 2. (2-2) pH<10.6 になると、AFt、AFt' が崩壊し、gypsum、gibbsite、Fe(OH)<sub>3</sub> が生成する<sup>6)</sup>。また、gypsum、gibbsite、Fe(OH)<sub>3</sub> は難溶であり、多くは劣化層に留まるが、比較的溶解度の高い gypsum は次第に外部に溶出し、Ca、S 元素が減少する。また、これにより劣化層から S 元素が消失する。gypsum の一部は劣化層よりも内部に侵入し、再度 AFt や AFt' となって固定化される。これにより、Al、Fe の濃集層が形成される。



4. 2(2-3) pH<10 になると、CSH が崩壊し、gypsum と

silicagel が生成し<sup>6)</sup>、組織が脆弱化する。またこの段階で、表層部では pH が 8 を下回り始め、フェノールフタレインで変色しなくなる。



以上のように弱酸の場合は、劣化初期では接触面より内部において AFt、AFt'、CC の生成により一時的に組織が緻密になるが、劣化後期では硫酸の侵入が続くことにより、健全部の pH が徐々に低下する。これによる、CSH、AFt、AFt' の分解による組織の崩壊と、AFt、AFt' の再構築、内部へのさらなる侵入の繰り返しによる反応フロントの進行が、弱酸劣化の主な要因と考えられる。

#### 5. まとめ

本研究では、弱酸性および強酸性の硫酸におけるコンクリートの劣化メカニズムを明らかにすることを目的として、XGT 等の機器分析を用い、微小構造の面から分析検討を行い、硫酸に晒されたコンクリートの劣化のメカニズムを、強酸および弱酸それぞれの場合において検討した。以下に得られた知見を示す。

- 1) 強酸の硫酸の場合における劣化は、表層部における溶解律速的な反応による組織の崩壊が主なプロセスであり、弱酸の場合の反応は拡散律速的であり、劣化初期では接触面より内部において一時的に組織が緻密になるものの、pH が徐々に低下することで生じる組織の崩壊と AFt、AFt' の硬化体深部における膨張破壊が、主なプロセスであると考えられる。
- 2) 硫酸に晒されたコンクリートの劣化に伴う元素の濃集、化合物の分解、生成等を強酸および弱酸それぞれの場合で根拠を示しつつ体系的に検討したものは既往の研究には見受けられず、本論はコンクリートの耐硫酸性の分野の発展に大いに貢献できると思われる。

#### 参考文献

- 1) 伊藤是清ほか：混和材を大量混合したコンクリートの弱酸性環境における耐硫酸性に関する研究 その 3 硫酸溶液浸漬 55 週までの実験結果 1, 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国) A-1, 材料施工, pp.95-96, 2017.8
- 2) 上田洋ほか：セメントペーストと酸との反応特性、コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, pp.991-996, 1995
- 3) 上田洋ほか：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, 1996.6
- 4) 小山智幸ほか：弱酸性の硫酸酸性地盤に接するコンクリートの劣化モデルに関する一考察、都市・建築学研究 九州大学大学院人間環境学研究院紀要, 第 10 号, pp.91.101, 2006.7
- 5) C&C エンサイクロペディア p241