

硫酸および硫酸塩の作用による コンクリートの劣化現象

Deterioration of Concrete due to sulfate and sulfuric acid attack

吉田 夏樹*1、中山 健一*2

1. はじめに

コンクリートを化学的に侵食する物質に、硫酸(H_2SO_4)と硫酸塩(Na_2SO_4 、 CaSO_4 など)がある。硫酸が強酸性であるのに対し、一部を除く硫酸塩の液性はほぼ中性であるため、「酸の作用」と「塩の作用」に分けて考えることもできる。

筆者らは、2003年の本誌(GBRC、Vol.28、No.4)¹⁾において、これらの作用によるコンクリートの劣化現象を概説して以降、特に「硫酸塩の作用」に着目し、現象の理解、調査・診断、補修などに有用な基礎的データを得るために研究を継続してきた。本報告では、研究の範囲を「硫酸塩の作用」から「硫酸の作用」にまで拡大して検討を行った結果を報告する。なお、本報告の内容は、コンクリート工学年次論文集²⁾ および土木学会論文集³⁾に掲載された内容を概説するものである。

硫酸の作用を加えて検討を進めるにあたり、筆者らには以前より疑問点があった。硫酸と硫酸塩の作用は、互いに SO_4^{2-} が作用する観点からは類似しているにもかかわらず、既往の研究では、両者は別々に研究・議論される傾向にあり、侵食機構が検討される際には、硫酸劣化は硫酸の酸性度(pH)の影響(例えば4)~9)に、硫酸塩劣化は SO_4^{2-} 濃度や硫酸塩の種類の影響^{10)~17)}に着目して検討されることが多かった。

しかし、例えば、実環境における土壌中の SO_4^{2-} は、黄鉄鉱(FeS_2)に代表される硫化物の酸化や、火山性の噴気に含まれる SO_2 や H_2S の溶解や酸化によって生成した硫酸を起源とする場合が多く、土壌中の物質と化学反応を起こして硫酸塩を生成する。このような状況下では、

生成する硫酸と硫酸塩とのバランスにより、様々なpHと SO_4^{2-} 濃度の環境が生まれるものと想像された。なお、この想定は、温泉施設や下水関連施設など、これまで特に硫酸の作用が懸念されてきた施設でも同様である。

このような環境下では、硫酸劣化と硫酸塩劣化の双方が生じる可能性が考えられた。その場合、硫酸と硫酸塩による劣化メカニズムの境界条件や、劣化メカニズムに応じたコンクリートの侵食度合いや侵食速度の違いを明らかにすることは、コンクリート構造物の耐久性を考えるうえで重要な検討課題と思われた。

本研究では、第一に既往の環境分析データの文献調査を行い、国内の環境中に存在する溶液のpHと SO_4^{2-} 濃度の関係を整理し、筆者らの想定が実環境で存在するの可否を確認した。そのうえで、劣化機構の境界条件などを明らかにすることを目的とし、供試体を硫酸および硫酸塩で調整した10種類の溶液に浸漬させた。

なお、硫酸塩劣化には様々な劣化メカニズムがあるが¹⁾、本研究では、常時溶液に接する湿潤環境下における典型的な硫酸塩劣化を研究の対象とし、硫酸塩溶液には一般的な耐硫酸塩性試験に用いられる Na_2SO_4 を選択した。

*1 YOSHIDA Natsuki : (一財)日本建築総合試験所 博士(工学)

*2 NAKAYAMA Kenichi : (一財)日本建築総合試験所

2. 環境中の溶液のpHとSO₄²⁻濃度の文献調査

環境分析データの文献調査を行った結果を示す。ここでは、含有成分の研究が数多く行われている温泉水を代表例として、図-1にpHとSO₄²⁻濃度の関係をプロットした^{18),19),20),21)}。図の実線は、純粋な硫酸に含まれるSO₄²⁻の理論濃度を示す。この図より、pH6～9の中性域において、硫酸塩を単独で含むと思われる環境が多く見られる一方で、pH3以下の酸性域になると、懸念されたように、硫酸に含まれるSO₄²⁻の理論濃度を超えるような、硫酸と硫酸塩が混在していると判断できる環境が相当に存在することが分かった。

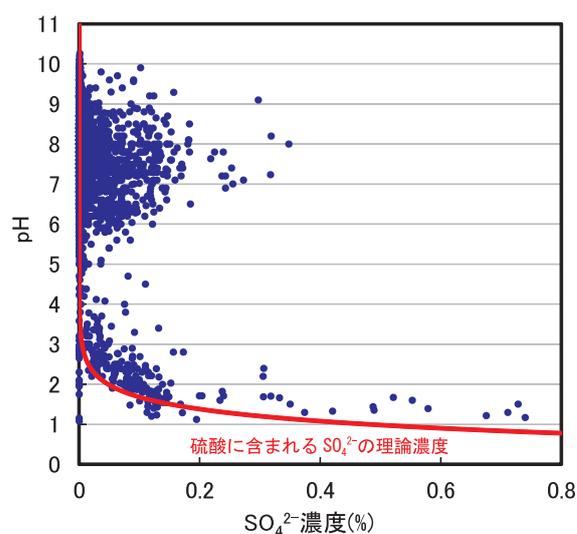


図-1 温泉水のpHとSO₄²⁻濃度の関係

3. 実験方法

3.1 供試体の作製

実験には、ペースト供試体とモルタル供試体を用いた。

ペースト供試体は、水セメント比を0.5、寸法を2×2×4cmとし、2×4cmの1面を開放面として、他の5面をエポキシ樹脂で被覆した。

モルタル供試体は、水：セメント：砂=0.5：1：3(質量比)で練り混ぜ、φ5×10cm(質量減少率測定用)および25×25×285mm(長さ変化率測定用、ASTM C1012に示される型枠)の供試体を作製した。

3.2 浸漬溶液の調整および浸漬方法

浸漬溶液は、表-1に示すようにpHとSO₄²⁻濃度の組み合わせから、10種類の溶液を調整した。

pHは1、2、3、6の4水準とした。pHの値はpH計で測定した実測値で、pH1、2、3の溶液は、蒸留水(pH6)にH₂SO₄を加えてpHを調整した。pH6の2種の溶液は、蒸留水にNa₂SO₄を0.5%と5%溶解させたものである。

SO₄²⁻濃度について、pH1、2、3の溶液は、pH6の溶液とSO₄²⁻濃度が同じになるようにNa₂SO₄を加えて調整したものと、無調整のものを用意した。表-1のSO₄²⁻濃度は、加えたH₂SO₄とNa₂SO₄の量から算出した値である。

5%Na₂SO₄溶液は、ASTM C1012に示される浸漬溶液の濃度であり、0.5%Na₂SO₄溶液のSO₄²⁻濃度(0.34%)は、土木学会コンクリート標準示方書が示す劣化環境の目安(SO₄²⁻:0.2%)をおよそ想定した濃度である。

浸漬方法は、コンクリートが常時溶液に接する環境を想定し、ペーストは6ヵ月間、モルタルは1年間の全面浸漬を行った。供試体と溶液の体積比は1：4とし、2週ごとに溶液の交換を行った。以降、各溶液に浸漬させた供試体は、表-2に示す名称で表記する。

表-1 浸漬溶液の種類

pH	SO ₄ ²⁻ 濃度 (%)		
	低濃度	中濃度	高濃度
6	—	0.34 (0.5%Na ₂ SO ₄)	3.4 (5%Na ₂ SO ₄)
3	0.004 (無調整)	0.34	3.4
2	0.06 (無調整)	0.34	3.4
1	—	0.72 (無調整)	3.4

表-2 各溶液に浸漬させた供試体の略称

pH	浸漬溶液のSO ₄ ²⁻ 濃度		
	低濃度	中濃度	高濃度
6	—	pH6_中	pH6_高
3	pH3_低	pH3_中	pH3_高
2	pH2_低	pH2_中	pH2_高
1	—	pH1_中	pH1_高

3.3 分析方法

ペースト供試体について、浸漬試験後に目視観察、電子線マイクロアナライザ(EPMA)、粉末X線回折(XRD)および熱重量-示差熱(TG-DTA)分析により生成物を分析した。

モルタル供試体について、浸漬期間中に質量減少率および長さ変化率の測定を行い、浸漬試験後に目視観察を

行った。なお、質量の測定は、測定前に水道水の流水で表面の生成物などを洗浄する条件とし、ウエスで表面の水分を拭き取ったのちに測定を行った。

4. 実験結果

4.1 外観観察結果

6ヶ月(26週)浸漬後のペースト供試体と、1年(52週)浸漬後のモルタル供試体(質量減少率測定用)の外観観察結果を表-3に示す。ペースト供試体とモルタル供試体の外観変化の特徴は類似していた。

pH6およびpH3の溶液に浸漬させた供試体は、pHの違いによる影響はほとんど見られなかった。SO₄²⁻濃度が高濃度になると、両端の角部分に欠けが見られた。

pH2について、pH2_高では表層の白色化および脆弱化が見られた。pH2_中およびpH2_低にはこの現象は見られなかったが、表面が褐色に変色した。

pH1について、表層が白色に変色し、脆弱化して膨張した。特にpH1_高は侵食が激しく、モルタル供試体は6ヶ月(26週)で試験が継続できなくなった。

総じて、外観の変化は、pHが低くなるほど大きくなり、同一pHではSO₄²⁻濃度が高くなるほど大きくなる傾向を示した。

4.2 ペースト供試体の化学的変化の分析結果

EPMAにより測定した硫黄の面分析データから、SO₃の濃度分布プロファイルを描いた結果を図-2に示す。本実験では、硫黄の浸透深さを「侵食度合い」として、各条件を比較する。

外観の変状と同じく、侵食度合いはpHが低くなるほど大きくなり、同一pHではSO₄²⁻濃度が高くなるほど大きくなることが定量的に示された。

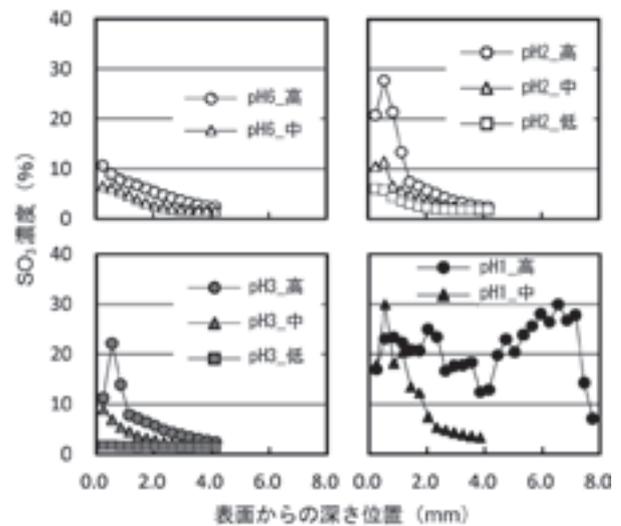


図-2 SO₃濃度分布プロファイル

表-3 浸漬試験後の供試体の外観観察結果

pH	SO ₄ ²⁻ 濃度			pH	SO ₄ ²⁻ 濃度		
	低濃度	中濃度	高濃度		低濃度	中濃度	高濃度
6	上段：ペースト供試体 26週浸漬 2×2×4cm			2			
	中段：モルタル供試体 52週浸漬 (pH1_高は26週) φ5×10cm						
	下段：目視観察結果	変化なし	角部の欠け		褐色に変色	褐色に変色	褐色、白色に変色 表層の脆弱化と膨張
3				1			
	角部が弱く褐色に変色	角部が褐色に変色	褐色に変色 角部の欠け		褐色、白色に変色 表層の脆弱化と膨張	白色に変色、著しい 膨張ののち断面欠損	

写真-1は、最も激しく侵食されたpH1_高の断面である。供試体頂部(開放面)の表層は白く変色して膨張し、指で触ると容易に砕けるほど脆弱化していた。この層をXRDとTG-DTAで分析すると、主体は二水セッコウで、含有率は約80%であった(図-3、図-4)。以降、この脆弱層を二水セッコウ層と呼ぶ。

また、pH1_高の二水セッコウ層より深部には、エトリンガイト($\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 6 : 1 : 3$)が生成していた(図-5)。微細なひび割れは、エトリンガイトの生成に起因するものと推察された。

このような方法で、各供試体を分析した結果を表-4にまとめる。さらに、図-2から、見掛けの侵食速度係数を求めた結果を表-5に示す。

表-4より、pHが低くなるほど、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど侵食度が大きくなるのは、二水セッコウとエトリンガイトの生成に起因しており、表-5を重ねると、 SO_4^{2-} と酸の作用が強い条件で、侵食速度は顕著に速くなることが分かる。なお、pH3は強酸性の条件であるが、供試体に生じる化学的変化はエトリンガイトの生成が主体であり、pH6と同様に二水セッコウ層は形成されなかった。

4.3 モルタル供試体の物理的変化の測定結果

モルタル供試体について、質量減少率の測定結果を図-6に、長さ変化率(膨張率)の測定結果を図-7に示す。

質量減少率について、pH3以上の条件では、pH6_高とpH3_高で質量減少が僅かに生じたが、pH6_中、pH3_中、pH3_低の条件では、質量変化がほぼ生じなかった。pH2以下の条件では、同一pHでは SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど質量減少が大きくなり、pH2とpH1を比較すると、pH1では質量減少が顕著に大きくなった。

長さ変化率について、pH2以下で SO_4^{2-} 濃度が高くなると顕著に膨張する傾向を示した。経時的な挙動について、30週程度が経過した頃から膨張する傾向が見られた。エトリンガイトの膨張挙動が関係するものと推察されるが、更なる検討を要する。なお、pH1_高は侵食が著しく、6ヶ月(26週)で浸漬試験を終えた。

以上より、質量減少率と膨張率により評価したモルタル供試体の物理的変化は、表-6のように整理できる。

また、質量減少率のグラフを直線近似し、直線の傾きを求めた結果を表-7にまとめる。この傾きを質量減少速度係数と呼ぶことにする。質量減少速度係数を比較すると、pHが低く SO_4^{2-} 濃度が高いほど物理的変化は相乗的に大きくなることが明らかである。

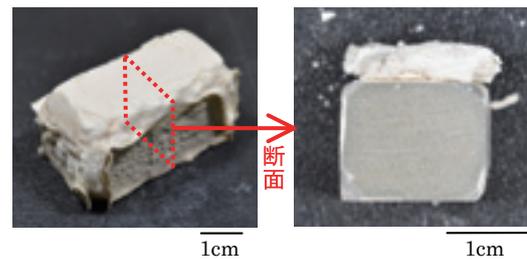


写真-1 pH1_高の断面の外観

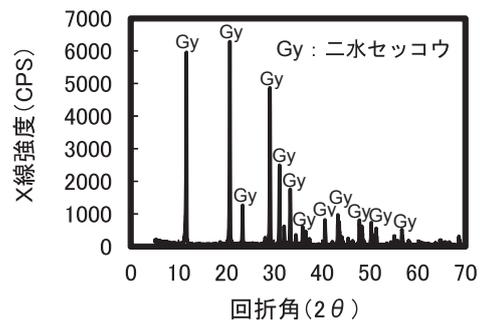


図-3 pH1_高に見られた脆弱層のXRD結果

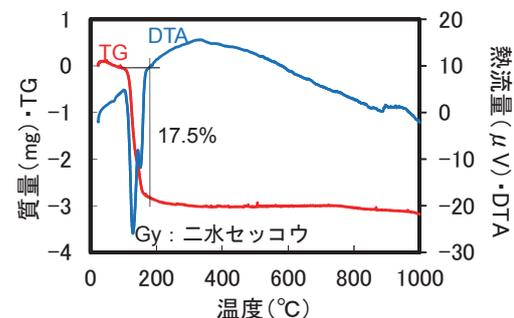
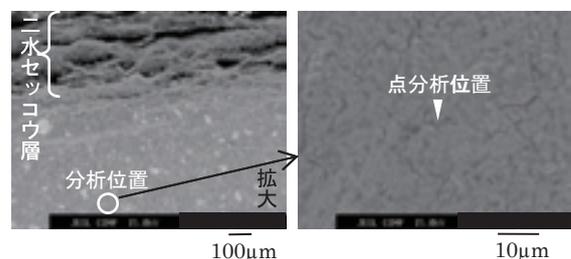


図-4 pH1_高に見られた脆弱層のTG-DTA結果



検出された成分	含有率(%)	モル比
CaO	51.9	6.4
Al ₂ O ₃	14.8	1.0
SO ₃	27.7	2.4
SiO ₂	5.5	0.6

図-5 pH1_高のEPMA点分析結果

表-4 ペースト供試体に生じた化学的变化

pH	SO ₄ ²⁻ 濃度		
	低濃度	中濃度	高濃度
6		未劣化	Ett
3	未劣化	未劣化	Ett
2	未劣化	Ett	Gyp, Ett
1		Gyp, Ett	Gyp, Ett

【凡例】
 未劣化：SO₄²⁻の浸透は見られたが劣化には至らなかった。
 Ett：エトリンガイトの生成と、それに伴うひび割れが見られた。
 Gyp：表層に二水石膏を主体とした脆弱層が見られた。

表-5 ペースト供試体の見掛けの侵食速度係数

pH	見掛けの侵食速度係数 (mm/年)		
	低濃度	中濃度	高濃度
6		1.6	4.2
3	侵食されず	1.4	4.3
2	1.0	2.4	4.4
1		4.7	16.0

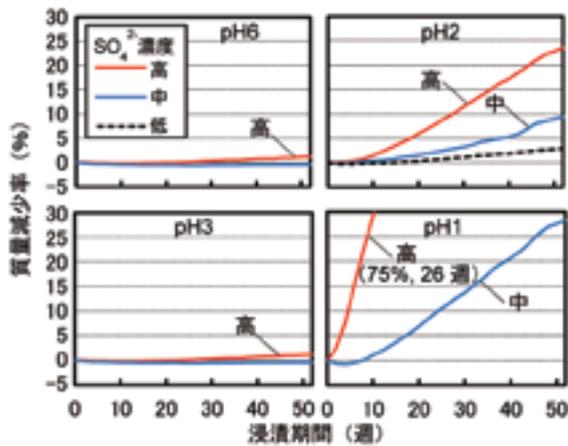


図-6 モルタル供試体の質量減少率の測定結果

表-6 モルタル供試体に生じた物理的变化

pH	SO ₄ ²⁻ 濃度		
	低濃度	中濃度	高濃度
6		A	C
3	A	A	C
2	B	D	D
1		D	(D) *

【凡例】
 A：変化は現れなかった。C：僅かな膨張と質量減少が生じた。
 B：僅かな質量減少が生じた。D：膨張と質量減少が生じた。
 *：供試体が崩壊し、長期の測定は行えなかった。

表-7 モルタル供試体の質量減少速度係数

pH	質量減少速度係数 (%/週)		
	低濃度	中濃度	高濃度
6		-0.01	0.04
3	-0.02	-0.01	0.10
2	0.11	0.29	0.93
1		1.18	6.11

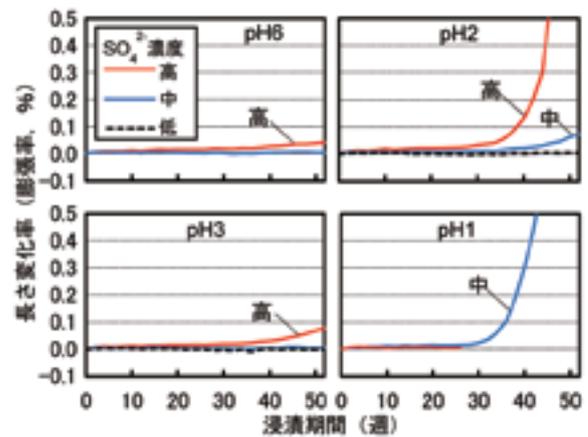


図-7 モルタル供試体の長さ変化率の測定結果

5. pHとSO₄²⁻濃度を指標とした侵食機構の考察

表-4と表-6を照らし合わせると、硫酸劣化と硫酸塩劣化の関係は、作用する溶液のpHとSO₄²⁻濃度を指標として結び付けられることが分かる。

SO₄²⁻濃度に着目すると、濃度が高くなるとエトリンガイトが生成し、膨張が生じることが分かる。これは、典型的な硫酸塩劣化の特徴である。強酸性のpH3においても、硫酸塩劣化の特徴の方が強く現れることが分かった。

一方、pHに着目すると、pH2～3以下の環境下で影

響が顕著に現れた。典型的な硫酸劣化では、表層部に二水セッコウ層、その直下にはエトリンガイトの層、両者の境界には鉄の沈着層が形成される^{22),23)}。

以上の結果を図-8に整理する。冒頭で述べたように、これまで硫酸劣化の侵食機構はpHの影響に、硫酸塩劣化の侵食機構はSO₄²⁻濃度や硫酸塩の種類の影響に注目されて検討される傾向にあった。これをグラフ中で示すと、2つの線上で侵食機構が別々に論じられていたことになる。

これに対し本研究では、SO₄²⁻濃度およびpHの影響を

同時に考慮し、グラフの面内に議論を展開させて、硫酸劣化および硫酸塩劣化を包括的に検討した。その結果、図中に示すI～IIIの3種の領域で整理できることが分かった。ただし、本実験の範囲では境界条件は明確ではなく、グレーの領域で示している。また、見掛けの侵食速度係数および質量減少速度係数をz軸に表すと、侵食速度を加えた3次元的な比較ができる。

区分Iについて、作用する溶液の SO_4^{2-} 濃度が低い場合、侵食は相対的に穏やかである。これはpH2～3の強酸性の H_2SO_4 でも同様で、これらの純粋な H_2SO_4 溶液は SO_4^{2-} 濃度がかなり低い水準であるため、エトリンガイトや二水セッコウが結晶化しにくいことが一因と考えられた。

区分IIについて、pH3以上で SO_4^{2-} 濃度が高い場合、典型的な硫酸塩劣化が生じる。 SO_4^{2-} （硫酸塩）の作用が主となり、エトリンガイトの生成によるひび割れが主な劣化現象となる。二水セッコウ層の形成は見られない。なお、エトリンガイトの生成による有害な膨張が生じるまでは時間を要する。

区分IIIについて、pH2～3以下で SO_4^{2-} 濃度が高い場合、典型的な硫酸劣化が生じる。脆弱な二水セッコウ層の流失などによる断面欠損と、エトリンガイトの生成による離れの双方が劣化現象として現れる。同一pHにおいても、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど、酸および SO_4^{2-} の作用で侵食速度は相乗的に速くなる。

本研究の結果から、硫酸または SO_4^{2-} の作用が疑われる環境下においてコンクリートの化学的侵食を検討する際には、外部環境を化学的に評価し、pHおよび SO_4^{2-} 濃度の双方のデータに基づいた検討を進めることが重要と言える。

6. まとめ

硫酸および硫酸塩の作用によるコンクリートの劣化現象について、ペーストおよびモルタル供試体を用いて実験的検討を行った結果、以下の結論が得られた。

- (1) 作用する溶液のpHおよび SO_4^{2-} 濃度を指標として、硫酸および硫酸塩による化学的侵食機構は3種の領域で整理できる。
- (2) SO_4^{2-} 濃度が低い条件では、侵食は相対的に穏やかである。強酸性のpH2～3の領域であっても、純粋な H_2SO_4 では SO_4^{2-} 濃度が低い水準にあるため、侵食が穏やかである。
- (3) pH3以上で SO_4^{2-} 濃度が高くなると、 SO_4^{2-} の作用により典型的な硫酸塩劣化が生じた。強酸性のpH3においても、硫酸劣化に特徴的な二水セッコウ層の

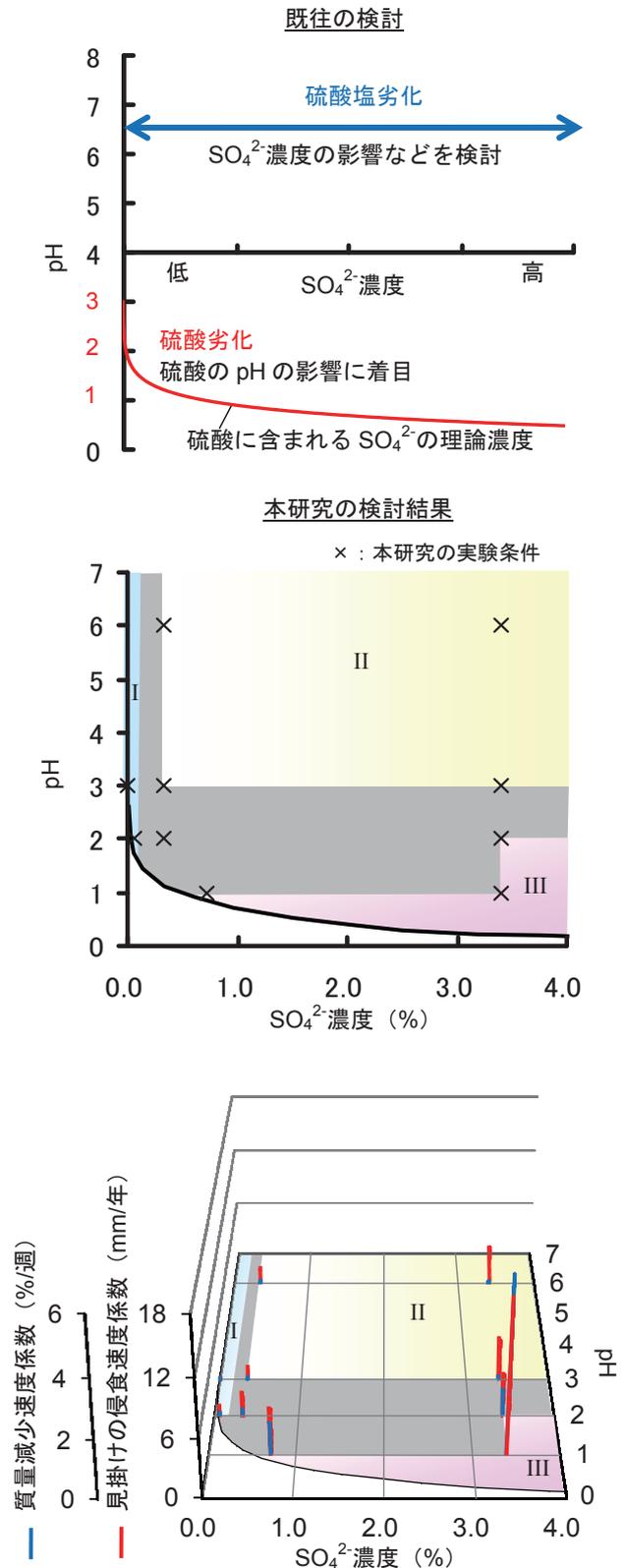


図-8 硫酸および硫酸塩の作用による化学的侵食機構

生成は確認されなかった。エトリンガイトの結晶成長が組織の膨張を導き、ひび割れが生じた。

- (4) pH2 ~ 3以下で SO_4^{2-} 濃度が高くなると、典型的な硫酸劣化が生じた。pH2の純粋な H_2SO_4 溶液では、侵食は相対的に穏やかであったが、 SO_4^{2-} 濃度が高くなると硫酸劣化に特徴的な二水セッコウ層が生成することが明らかとなった。同一pHでは、 SO_4^{2-} 濃度が高くなる程、劣化現象が相乗的に大きくなることが明らかとなった。脆弱な二水セッコウ層が形成され、この層の欠損や、層より内部で生成するエトリンガイトが表層のはく離を導き、質量減少が生じた。

【参考文献】

- 吉田夏樹：コンクリート構造物における硫酸塩劣化の現象 - ソーマサイト生成による新たな劣化問題 -, GBRC, Vol.28, No.4, pp.32-38, 2003
- 吉田夏樹, 中山健一：硫酸および硫酸塩によるコンクリートの化学的侵食に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.715-720, 2013
- 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, 2015.4
- 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, 1988.7.
- 上田洋, 高田潤, 立松英信：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.
- 上田洋, 高田潤, 立松英信：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.
- Allahverdi, A. and Skvára, F.: Acidic corrosion of hydrated cement based materials Part 2. - Kinetics of the phenomenon and mathematical models, Ceramics - Silikáty, Vol. 44, No. 4, pp. 152-160, 2000.
- 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 (4) - 硬化体中のセメント水和物の影響 -, 生産研究, 53巻, 11・12号, pp.635-638, 2001.11.
- 蔵重勲, 魚本健人：硫酸の作用を受けるセメント硬化体の劣化予測手法に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vo.24, No.1, pp.615-620, 2002.
- Cohen, M. D. and Mather, B.: Sulfate attack on concrete -research needs, ACI Materials Journal, Vol. 88, pp. 62-69, 1991.
- Mehta, P. K.: Sulfate attack on concrete: separating myths from reality, Concrete International, Vol. 22, No. 8, pp. 57-61, 2000.
- Colleparidi, M.: A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete, Cement and Concrete Composites, Vol. 25, pp. 401-407, 2003.
- Neville, A.: The confused world of sulfate attack on concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 34, pp. 1275-1296, 2004.8.
- Bonen, D. and Cohen, M. D.: Magnesium sulfate attack on Portland cement paste- I. Microstructural Analysis, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 169-180, 1992.1.
- Bonen, D. and Cohen, M. D.: Magnesium sulfate attack on Portland cement paste- II. Chemical and mineralogical analyses, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 707-718, 1992.7.
- Gollop, R. S. and Taylor, H. F. W.: Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. ordinary Portland cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 1027-1038, 1992.11.
- Santhanam, M., Cohen, M. D. and Olek, J.: Mechanism of sulfate attack: A fresh look Part 1: Summary of experimental results, Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 915-921, 2002.6.
- 浅森浩一, 梅田浩司, 石丸恒存, 小松亮：温泉地化学データベースの作成 (データ集), 核燃料サイクル開発機構公開資料 (JNC TN7450 2002-003), 2003.3.
- 後藤達夫：日本の主要なpH1台の火山性強酸性温泉の化学的見地からの考察その1, 水, Vol.50, No.11, pp.61-66, 2008.9.
- 後藤達夫：日本の主要なpH1台の火山性強酸性温泉の化学的見地からの考察その2, 水, Vol.50, No.12, pp.87-91, 2008.10.
- 岩崎岩次：玉川温泉の地球化学的研究, 温泉科学, Vol.14, No.2, pp.27-37, 1963.10.
- 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.
- Allahverdi, A. and Skvára, F.: Acidic corrosion of hydrated cement based materials Part 1. - Mechanism of the phenomenon, Ceramics - Silikáty, Vol. 44, No. 3, pp. 114-120, 2000.

【執筆者】



*1 吉田夏樹
(YOSHIDA Natsuki)



*2 中山健一
(NAKAYAMA Kenichi)