

論文 酸の影響を受けたセメントペーストの劣化メカニズム

上田 洋^{*1}、高田 潤^{*2}、立松 英信^{*3}

要旨：セメントペーストを異なる種類の酸性溶液にそれぞれ浸漬し、劣化メカニズムの違いについて調べた。その結果、塩酸、硝酸に浸漬した供試体では、ペースト組織を残す領域にまで酸による影響がみられるのに対し、硫酸に浸漬した供試体では、内部への酸の浸透はほとんどみられないことが明らかになった。さらにこれら各部のpHとの関係についても考察した。

キーワード：セメントペースト、酸劣化、濃縮層、pH

1. はじめに

近年、コンクリートの耐久性の中で、酸による劣化が問題となっている。強酸では、例えば下水管にみられるような劣化をひきおこし、弱酸では、二酸化炭素による炭酸化や酸性雨による影響が考えられる。このような酸によるコンクリートの劣化に対し適切な対策を講じるには、セメントペーストと酸との基礎的な反応メカニズムについて研究する必要がある。この分野ではS.ChandraやV.Pavlikらによって、塩酸、硝酸、酢酸などによる劣化についての検討がなされ、興味深い結果が得られている[1,2]。筆者らも、酸に浸漬したセメントペーストに関する研究を続けており、強酸に浸漬した供試体では表面側の劣化部と内部との間にFe,A1,Mgの濃縮層が生成し、それらの層の種類から供試体中のpHを推定できることなどを既に報告した[3]。本研究では、代表的な酸である塩酸、硝酸、硫酸を用いて、酸の種類が異なった場合における劣化メカニズムの違いについて考察した。

2. 実験の概要

供試体作成にあたっては普通ポルトランドセメントを用い、W/C=0.55で打設して24時間後に脱型した。その後14日間水中養生を行い、各種酸性溶液に浸漬して分析を行った。なお、供試体の大きさは40mm×40mm×60mmで、酸性溶液には2規定の塩酸、硝酸、硫酸各溶液を用い、1日1回溶液を交換した。

分析はX線回折分析、エネルギー分散型X線分析(EDS)を用いて行った。

3. 実験結果

セメントペーストを強酸性溶液に浸漬すると、表面は白色となり、白色部分では強度が極度に低下する。この白色表面部とセメントペースト本来の灰色を呈した内部との境界は明瞭で、境界部には茶色の層が認められる。茶色の層は塩酸、硝酸に浸漬した供試体でははっきりと確認されるが、硫酸に浸漬した供試体では明瞭ではなかった。また塩酸、硝酸に浸漬した供試体では境界部の内側に淡灰色に変色した領域が認められる一方、硫酸では認められなかった(図1)。表面が白色を呈

*1 (財) 鉄道総合技術研究所材料技術開発推進部技師、理修(正会員)

*2 (財) 鉄道総合技術研究所材料技術開発推進部主任技師(正会員)

*3 (財) 鉄道総合技術研究所基礎研究部部長、工博(正会員)

するのはセッコウ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、シリカゲルの生成によるものであり、茶色の層はFeが濃縮することによるものであるとされている（例えば、[2]）。この茶色の層は時間の経過とともに内部へ進行し、その速度は酸の種類によって異なる[4]。また、淡灰色変色域は硝酸、酢酸浸漬において生成し、“core layer”という名称で報告されている[2]。

今回、酸の種類が異なることによって、これら濃縮層の性状や淡灰色変色域の有無に違いがみられることが明らかとなった。以下これらの点を中心に、主に境界部から内側の領域についての分析結果を述べる。

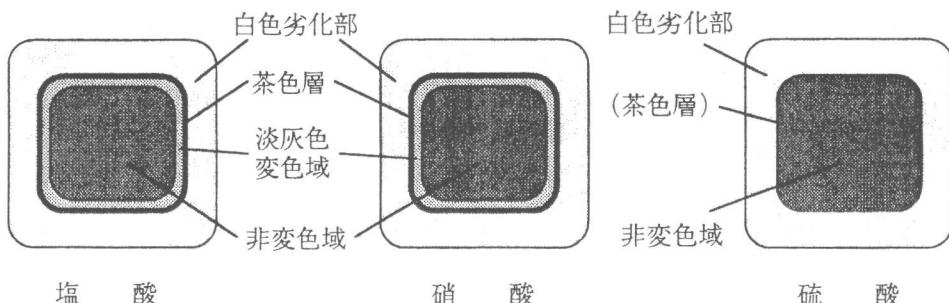


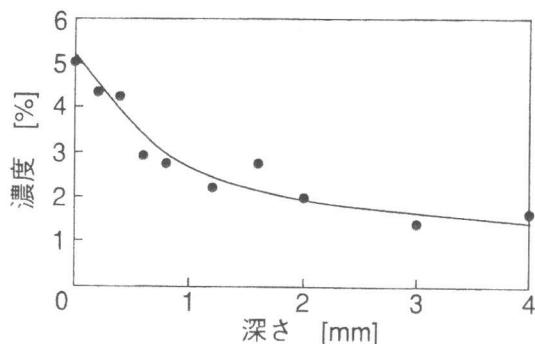
図-1 酸により劣化したコンクリートの断面図

3. 1 酸性溶液浸漬供試体における陰イオンの浸透深さの分析 (EDS分析)

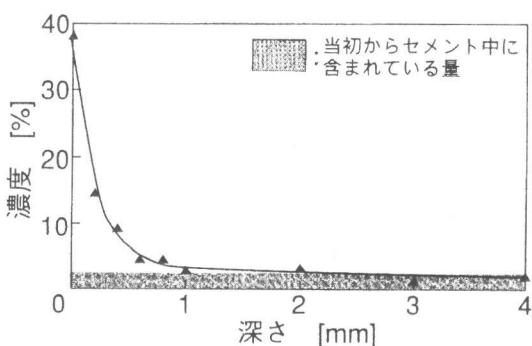
酸性溶液に浸漬した供試体について、酸による劣化が顕著な箇所は白色となるので目視でもすぐに判断できる。しかし灰色を呈した内部においては、酸の影響をどの程度受けているのかは明らかではない。ここでは酸性溶液に浸漬した供試体中の陰イオン (Cl^- 、 SO_4^{2-}) の浸透を調べた。

図2には塩酸および硫酸に7日間浸漬した供試体における Cl^- 、 SO_4^{2-} それぞれの浸透深さを示す。なお、この図では境界部茶色層の内側を0mmとして、内部へ向かって測定している。この図から、 Cl^- は境界部から内側へ浸透している。すなわち灰色を呈した見かけ上は健全な箇所においても、 HCl の（少なくとも Cl^- の）影響を受けているものと判断される。一方、 SO_4^{2-} は内部で2~3%程度存在するが、これは当初からセメント中に含有されているものであり、外部からの浸透はほとんどないものと思われる。

なお硝酸中のNについては、軽元素であるためEDS分析はできなかった。



(a) 塩酸浸漬供試体中の Cl^- 濃度



(b) 硫酸浸漬供試体中の SO_4^{2-} 濃度

図-2 陰イオンの浸透深さ分析結果

3. 2 粉末X線回折分析

境界部の内側における生成物などの分布を調べるために、酸性溶液に浸漬した供試体の粉末X線回折分析を行った。試料は、浸漬後の供試体から白色に変色した表面部分を除いたのち、境界部から内部方向に0~1mm、1~2mm、2~4mm、4~6mmの領域をそれぞれ削りとて分析用とした。なお、この分析はmmオーダーでの傾向を調べるために、各溶液に28日間浸漬した供試体を用いた。

結果を図3~5に示す。塩酸に浸漬した供試体では、フリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の生成が認められ、これはClが浸透したためである。フリーデル氏塩の回折強度は深さ4~6mmにおいても強く、この領域にまでClが浸透している。一方、硫酸に浸漬した供試体ではエトリンガイトの回折ピークがわずかにみられるが、これは当初からペースト中に存在していたものであると考えられ、外部からのSの浸透による生成物はほとんどない。

硝酸に浸漬した供試体では、フリーデル氏塩のClが NO_3^- に置換された構造を持つ生成物 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が認められた。この生成物は塩酸中のフリーデル氏塩と同様に、4~6mmにおいても回折強度が強い。硝酸の浸透状況はEDS分析からは明らかにできなかったが、この結果から硝酸中のNも塩酸中のClと同様に、境界部の奥にまで浸透していることが明らかとなった。

塩酸に浸漬した供試体では、淡灰色変色域にあたる境界部の内側0~1mmにおいて水酸化カルシウムが消失している。硫酸の場合には、境界部の内側0~1mmにおいても水酸化カルシウムの消失はみられず、これは硫酸に浸漬した供試体では淡灰色変色域がみられないことと関係しているものと思われる。

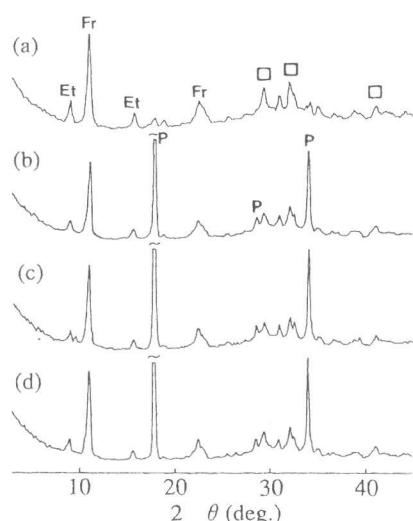


図-3 粉末X線回折分析結果（塩酸浸漬）

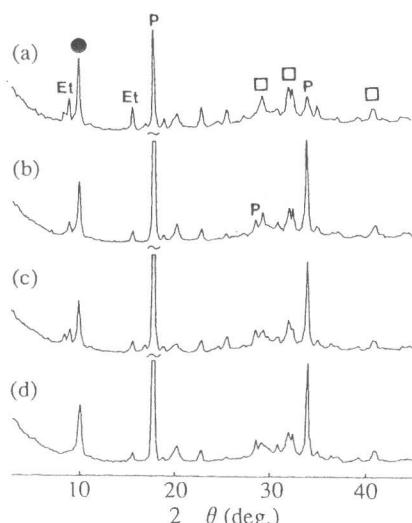


図-4 粉末X線回折分析結果
(硝酸浸漬)

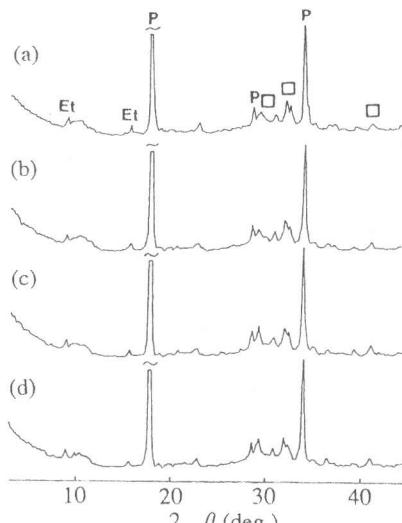


図-5 粉末X線回折分析結果
(硫酸浸漬)

P : 水酸化カルシウム
Et : エトリンガイト
Fr : フリーデル氏塩
● : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
□ : 未水和粒子

(a) : 0-1mm
(b) : 1-2mm
(c) : 2-4mm
(d) : 4-6mm

3. 3 濃縮層の分析

塩酸、硝酸、硫酸の各溶液に7日間浸漬した供試体について、EDS分析により表面側から深さ方向に成分分析を行った。このうち硝酸および硫酸に浸漬した供試体についての結果を図6および図7に示す。図は境界部の茶色層付近を拡大しており、左が表面側、右が内側である。どちらの供試体においても、既に報告したように[3]、表面側から順にFe, Al, Mgの濃縮がみられる。なお、塩酸に浸漬したものについては、硝酸浸漬のものとほぼ同じであった。

これらの図から明らかなことは、硫酸に浸漬した供試体では、塩酸、硝酸浸漬の供試体と比べ、Fe層からMg層までの距離が極めて短いことである。硫酸に浸漬した供試体では目視観察において茶色層が明瞭ではないが、これは濃縮層が存在しないのではなく、その幅が非常に狭かったためにはつきりしなかったものと考えられる。

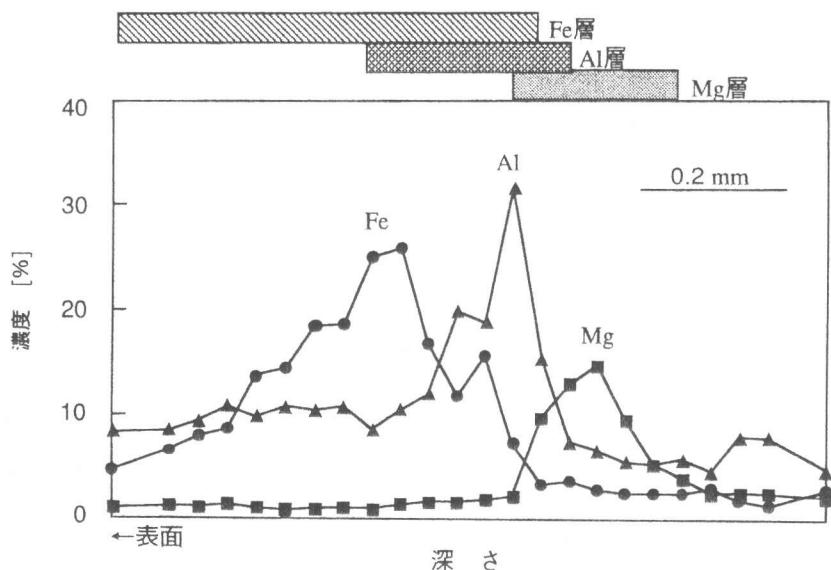


図-6 濃縮層の分析（硝酸浸漬）

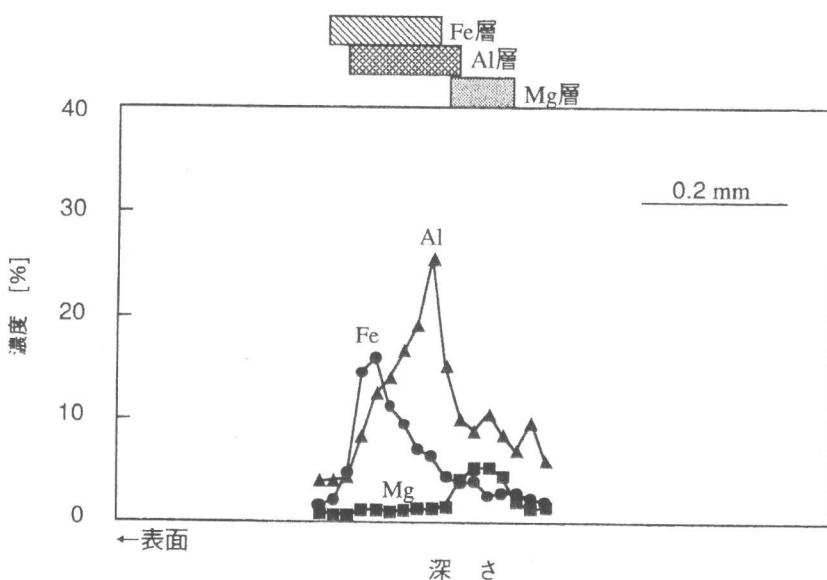


図-7 濃縮層の分析（硫酸浸漬）

4. 考察

酸性溶液に浸漬した供試体では、表面側の劣化部と内部との境界に表面側からFe, Al, Mgの濃縮層が生成し、その間の距離は塩酸、硝酸と比べて、硫酸の場合は極めて短いことが明らかとなった。Fe, Al, Mgなどの濃縮層が生成する領域はpHと密接に関係しており、その領域はFeでpH 1～2、AlでpH 2.5～3.5[3]（pH 2～4という報告もある[1]）、MgでpH 8～9付近である[3]。従って、硫酸浸漬において濃縮層間の距離が短いということは、pH 2付近からpH 9付近までの幅が狭い、言い換えるれば距離に対するpH勾配が大きいということを意味している。塩酸、硝酸浸漬の場合は濃縮層間の距離が長いので、相対的にpH勾配が緩やかであると考えられる。これらを模式的に示したものを見図8および図9に示す。

図は左が表面側であり、縦軸はpHを表わしている。どちらの図においても表面側のシリカゲル・セッコウ層ではpHが低く、逆にペースト内部では高くなっている。しかし、そのpH勾配は両者で異なり、硫酸浸漬の方が傾きがより大きい。また、塩酸、硝酸に浸漬した供試体では酸に含まれるCl⁻、NO₃⁻などの陰イオンが非変色域にまで浸透しているほか、水酸化カルシウムの消失が淡灰色変色域にまで達している。今回の試験は酸性溶液中の浸漬試験であり、試験中は炭酸化の影響をほとんど受けている。従って、水酸化カルシウムの消失は、浸漬液に含まれる酸と中和反応を生じたためであると考えられる。すなわち、塩酸、硝酸浸漬にみられる淡灰色変色域ではH⁺の影響を強く受けている。

一方、硫酸浸漬の場合、非変色域ではSO₄²⁻がほとんど浸透しておらず、水酸化カルシウムも残存していることから、境界部の内側ではH⁺の影響をあまり受けず、そのため淡灰色変色域が生じなかつたものと推測される。

すなわち、酸によって劣化したセメント・コンクリートにおいて茶色の濃縮層が認められた場合、それが硫酸によるものであれば境

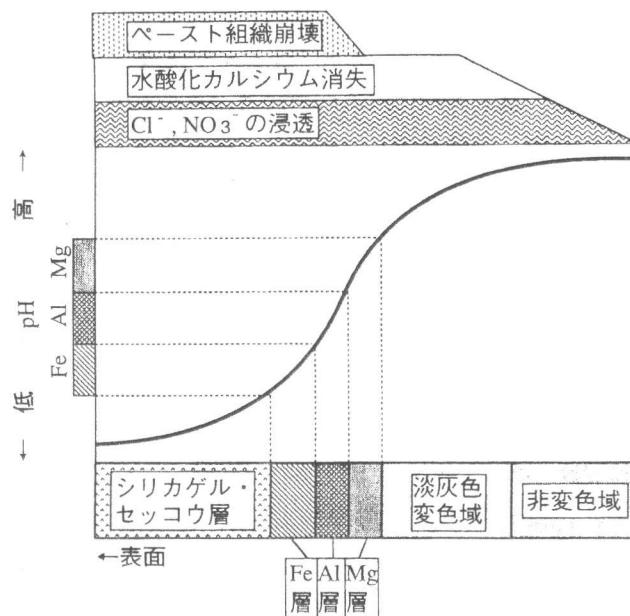


図-8 塩酸、硝酸により劣化したペーストの模式図

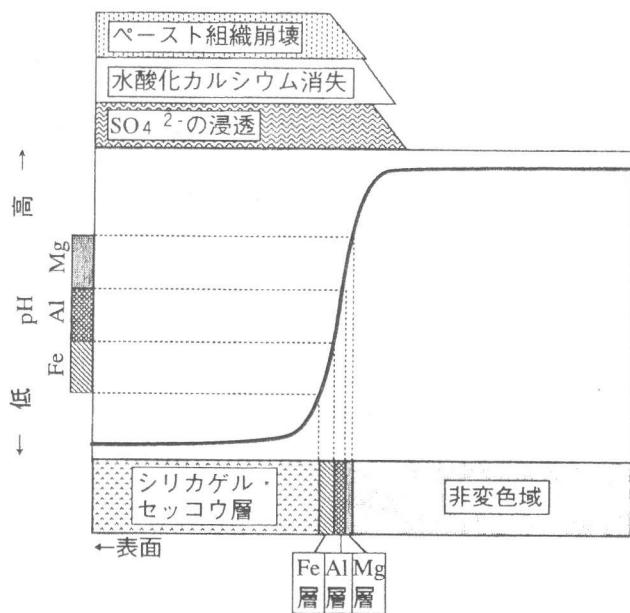


図-9 硫酸により劣化したペーストの模式図

界部の内側は比較的健全であるのに対して、塩酸、硝酸によるものであった場合には境界部の内側でも酸の影響を強く受けているものと考えられる。

5. 結論

セメントペーストを塩酸、硝酸、硫酸それぞれに浸漬した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 塩酸、硝酸に浸漬した供試体では境界部の内側に淡灰色変色域が存在するが、硫酸浸漬ではみられない。淡灰色変色域は H^+ との中和反応により水酸化カルシウムが消失している領域であることから、塩酸、硝酸では境界部の内側でも H^+ の影響を強く受けていると考えられる。

(2) 塩酸浸漬における Cl^- は境界部にある茶色層の内側にまで浸透がみられるが、硫酸浸漬における SO_4^{2-} は境界部の内側へはほとんど浸透していない。硝酸浸漬における NO_3^- は粉末X線回折分析の結果、塩酸同様に内部への浸透がみられることが明らかとなった。

(3) 塩酸、硝酸浸漬した供試体と硫酸浸漬した供試体とでは、境界部におけるpH勾配が異なり、硫酸浸漬した供試体の方が傾きが大きい。

すなわち、酸によって劣化したセメント・コンクリートにおいて茶色の濃縮層が認められた場合、それが硫酸によるものであれば境界部の内側はほぼ健全であるのに対して、塩酸、硝酸によるものであった場合には境界部の内側でも酸の影響を強く受けているものと考えられる。

6. 参考文献

- [1]S.Chandra : Hydrochloric Acid Attack on Cement Mortar - an Analytical Study,Cem.Concr.Res.,18(2),193-203,1988
- [2]V.Pavlik : Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part 2: Formation and Chemical Composition of the Corrosion Products Layer,Cem.Concr.Res.Vol.24(8),1495-1508,1994
- [3]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.1,1991-996,1995
- [4]V.Pavlik : Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part 1: Calculation of Corrosion Depth,Cem.Concr.Res.Vol.24(3),551-562,1994