

論文 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

吉田 夏樹*1・中山 健一*2

要旨: コンクリートの硫酸劣化および硫酸塩劣化のメカニズムは区別して検討される傾向にあるが、実環境を考慮すると包括的な検討が必要と考える。本論文では、pH および SO_4^{2-} 濃度の異なる溶液にペースト供試体を浸漬させた結果から、硫酸の酸性度 (pH) および SO_4^{2-} 濃度を指標とした劣化メカニズムの概念を新たに提案する。 SO_4^{2-} 濃度が低いと、劣化は無いまたは穏やかであり、pH2~3の強酸性でも同様である。pH3以上で SO_4^{2-} 濃度が高くなると、エトリンタイトの生成による劣化が主体となる。pH2~3以下で SO_4^{2-} 濃度が高くなると、二水セッコウを主体とする脆弱な層が生成し、硫酸と硫酸塩の作用で相乗的に劣化が激しくなる。

キーワード: 硫酸, 硫酸塩, pH, 硫酸イオン, 二水セッコウ, エトリンタイト

1. はじめに

コンクリートが接する環境中に SO_4^{2-} を含む溶液がある場合、コンクリートを化学的に侵食する可能性がある。日本国内で、 SO_4^{2-} を含む溶液により化学的侵食が生じた実例は、土壌、温泉水、改良地盤、下水などの環境下で報告されている^{1),2),3)}。

SO_4^{2-} を含んだ溶液の作用によるコンクリートの化学的侵食のメカニズムは、 H^+ が共存する酸性度の高い溶液では硫酸の作用が主体となり、 Na^+ , K^+ などが主として共存すると SO_4^{2-} による侵食が支配的となる。一般的に、前者は硫酸劣化、後者は硫酸塩劣化と呼ばれ、区別して議論される傾向にある。劣化メカニズムを検討した既往の研究では、前者は硫酸の酸性度 (pH) の影響に、後者は SO_4^{2-} 濃度や硫酸塩の種類の影響に主眼が置かれる場合が多い。

しかし、実際の環境を想定した場合、これらを明確に区別すべきではないと考える。例えば、土壌中の SO_4^{2-} は、硫化物の酸化や、火山性温泉地であれば噴気に含まれる 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、周囲の鉱物などによって中和されて、硫酸塩を含むようになる。つまり、硫酸の生成量と溶解している硫酸塩量の多様なバランスにより、pH と SO_4^{2-} 濃度の関係は多様に変化する可能性が考えられる。

このような環境に接するコンクリートの化学的侵食を考える場合、pH と SO_4^{2-} 濃度の影響を同時に考慮した検討が必要と考えられる。その成果は、耐硫酸・硫酸塩性の評価、調査・診断手法の確立、劣化進行の予測、補修計画などに重要な概念を与えるものと考えられる。

本論文では、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

整理したうえで、浸漬実験により硫酸および硫酸塩によるコンクリートの化学的侵食のメカニズムを包括的に検討した結果を報告する。

2. 環境中の溶液の pH と SO_4^{2-} 濃度の関係

環境分析データの文献調査を行った結果を示す。

温泉水については、含有成分の研究が数多く行われており、データが蓄積されている。図-1 は、温泉水の pH と SO_4^{2-} 濃度の関係をグラフにプロットしたものである^{4),5),6),7)}。図内の実線は、純粋な硫酸に含まれる SO_4^{2-} の理論濃度を示している。温泉水の pH は pH1~10の範囲に広く分布しており、pH7 付近の集合は硫酸塩を主として含む温泉水と考えられる。pH3 以下の強酸性の領域について見てみると、硫酸の理論濃度より高い SO_4^{2-} 濃度の温

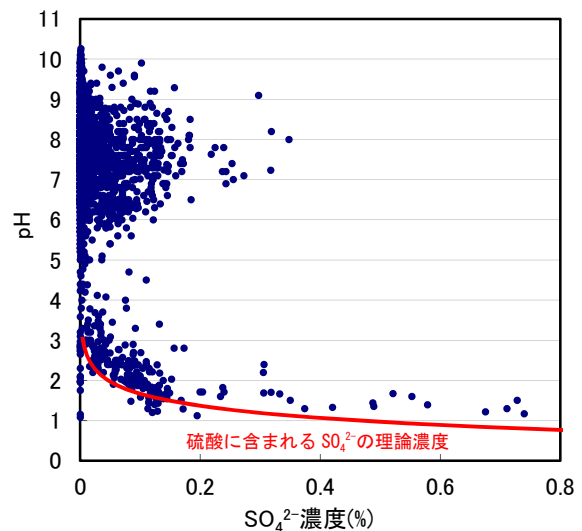


図-1 温泉水の pH と SO_4^{2-} 濃度の関係

*1 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 主査 工博 (正会員)

*2 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室

泉水が多く存在し、pH1～2の間では、相対的に高いSO₄²⁻濃度の温泉水が散在している。懸念されたように、硫酸塩が溶解することで、SO₄²⁻濃度が高まっているものと考えられる。

下水について、下水道や下水処理施設で生じる化学的侵食は、下水から発生する高濃度のH₂Sが微生物によって酸化されて生成した硫酸の作用に起因しており、気中のH₂S濃度が測定される場合が多い。稀ではあるが、下水処理施設内の結露水が分析されたデータがあり、pH1.2でSO₄²⁻濃度は硫酸の理論濃度を上回る1.3%と非常に高い値が報告されている⁸⁾。

河川水について、温泉水の流入が主因となって常時pH3以下の河川が存在することが報告されており⁹⁾、SO₄²⁻を含有するものと推定されるが、SO₄²⁻濃度との関係は分からなかった。

土壌について、国内には潜在的な硫酸塩地盤が広く分布しており、硫酸塩土壌のSO₄²⁻濃度は土の質量に対して0.6～3.0%であることが報告されているが¹⁰⁾、溶液中のpH（特に強酸性の領域）とSO₄²⁻濃度の関係は分からなかった。

文献調査の結果、コンクリートが接する環境の分析が十分に行われているとは言い難く、様々な環境の詳しいデータは得られなかったが、温泉水のデータが示すように、pHとSO₄²⁻濃度の関係は多様であり、強酸性の領域では、硫酸塩の溶解により硫酸の理論濃度より高いSO₄²⁻濃度の環境が存在することが分かった。

3. ペースト供試体の浸漬実験

3.1 供試体の作製

供試体の配合について、セメントには普通ポルトランドセメントを用い、水セメント比50%で練り混ぜた。約1時間毎に攪拌を繰り返してブリーディングが見られなくなったのちに4×4×16cmの型枠を用いて成型した。なお、セメント組織を分析しやすくするため、ペースト供試体を用いることにした。

作製したペースト供試体は、24時間後に脱型し、材齢14日まで20℃の水中で養生したのちに2×2×4cmの大きさに切断した。2×4cmの切断面1面を開放面とし、他の5面をエポキシ樹脂でシールしたものを試験に供した。なお、同一配合にて作製したφ5×10cmの円柱供試体の14日養生後の圧縮強度は、38.5N/mm²であった。

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ある。pH1, 2, 3の溶液は、蒸留水(pH6)に硫酸を加えてpHを調整した。pH6の2種の溶液は、

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

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、加えた硫酸とNa₂SO₄の量から算出した値である。

なお、5%Na₂SO₄溶液は、耐硫酸塩性試験方法の規格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環境基準値(SO₄²⁻:0.2%)をおよそ想定した濃度である。

浸漬方法について、常時コンクリートが溶液に接している環境を想定し、供試体の全面が溶液に接するように浸漬させた。溶液との反応で生成した物質が浸漬容器の底に沈まないように、開放面を上向きに設置し、溶液は2週毎に交換した。なお、硫酸塩劣化には多様なメカニズムが報告されているが^{11),12)}、本研究ではエトリンタイトの生成による劣化現象を検討対象とし、MgSO₄の作用やソーマサイト生成による劣化現象は対象としない。以降、各供試体は、表-2に示す略称により表記する。

3.3 分析方法

6ヶ月間の浸漬実験後の供試体について、目視観察、EPMA(電子線マイクロアナリシス)、粉末X線回折分析(XRD)、熱重量-示差熱分析(TG-DTA)を行った。

4. 実験結果

4.1 目視観察結果

6ヶ月間の浸漬実験後の目視観察結果を表-3 および 4 に、特徴的な劣化現象の拡大写真を写真-1 に示す。

供試体に現れた劣化現象は、①表層が白色または褐色に変色して膨張する現象と、②ひび割れが生じる現象の2つに分類できる。これは、硫酸または硫酸塩による化学的侵食に特徴的な現象で、①は二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を主成分とする層 (以降、二水セッコウ層と表記) の生成、②はエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) の生成に起因するひび割れと判断される¹²⁾。

①の現象は pH1 の両条件、pH2_高に見られ、特に pH1_高では表層が著しく膨張した。②の現象は、pH3_高、pH6_高の特に角に現れた。それ以外の供試体では、変色が見られるもの (pH2_中、pH2_低) はあるが、膨張やひび割れなどの劣化現象は見られなかった。

pH および SO_4^{2-} 濃度の影響について、pH が低くなるほど、同一 pH では SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど、外観上の劣化現象が大きくなる傾向にあった。

4.2 供試体の分析結果

(1) 供試体の侵食度合いの分析結果

SO_4^{2-} の浸透深さを主な指標として、供試体の侵食度合いを分析した結果を示す。各供試体の中央部の断面について、EPMA により測定した SO_3/CaO の面分析データを表-5 に、面分析データから作成した SO_3 の濃度分布プロフィールを図-2 に示す。

pH1 の両条件は、侵食度合いが大きい。 SO_3/CaO が1付近 (緑～黄色) の領域は二水セッコウ層であり、この層を XRD で分析すると二水セッコウが唯一の結晶相で、TG-DTA により含有量は約 80% と分析された。なお、pH1_高の二水セッコウ層は、pH1_中より4倍程度厚い。

pH2 の溶液に浸漬させた3体について、pH2_低はあまり侵食されていないが、pH2_中は pH6_高と同程度の侵食度合いであり、pH2_高は SO_3/CaO の面分析データより二水セッコウの薄い層が生成していると判断できる。

このように、pH2 以下の環境下では、pH が低くなるほど、また、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど、侵食度合いが相乗的に大きくなることが分かった。

pH3 および pH6 の溶液に浸漬させた供試体について、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど侵食度合いは大きくなるが、二水セッコウ層は見られない。pH の影響について、pH2 以下ほど顕著ではないが、pH3_高の侵食度が比較的大きく、幾らか pH の影響が見られた。

(2) ひび割れ箇所の組成像観察および元素分析結果

目視観察により、pH3_高、pH6_高の供試体の角にひび割れが見られたのに加えて、EPMA により断面の組成像を観察すると、二水セッコウ層が形成された pH1 の両条

表-3 6ヶ月間の浸漬実験後の供試体の外観

pH	浸漬溶液の SO_4^{2-} 濃度 (%)		
	低濃度	中濃度	高濃度
6			
3			
2			
1			

表-4 目視観察結果

pH	浸漬溶液の SO_4^{2-} 濃度 (%)		
	低濃度	中濃度	高濃度
6		変化なし	角にひび割れ
3	変化なし	変化なし	角にひび割れ
2	端部が褐色に変色	褐色に変色	褐色に変色、表層の脆弱化と僅かな膨張
1		白・褐色に変色、表層の脆弱化と膨張	白色に変色、表層の脆弱化と著しい膨張

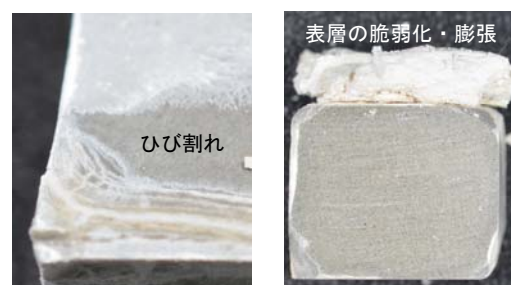


写真-1 特徴的な劣化現象の拡大写真

件、pH2_高の供試体では、二水セッコウ層より内部に微細なひび割れが見られた。

各供試体を代表し、pH6_高の隅角部と、pH1_高の二水セッコウ層より内部のひび割れ箇所について、組成像観察と元素分析を行った結果を写真-2 および 3、表-6 および 7 に示す。分析位置の化学組成のモル比から、エトリンガイト ($\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 6 : 1 : 3$) が生成してひび割れが生じているものと推定された。

表-5 EPMA 面分析結果 (SO₃/CaO)

pH	浸漬溶液の SO ₄ ²⁻ 濃度 (%)		
	低濃度	中濃度	高濃度
6	上側が表面 表示範囲: 4×4mm	0 深さ位置(mm) 4	0 4
3	0 深さ位置(mm) 4	0 4	0 4
2	0 深さ位置(mm) 4	0 4	0 4
1	2 SO ₃ /CaO 1 0	0 深さ位置(mm) 4	0 4 8 0~4mm 部分は省略

【測定条件】 加速電圧: 15kV, 照射電流: 1×10⁻⁷A, ビーム径: 5μm, ピクセルサイズ: 10μm, ピクセル数: 400×800 (4×8mm, pH1_高のみ), 400×400 (4×4mm, pH1_高以外)

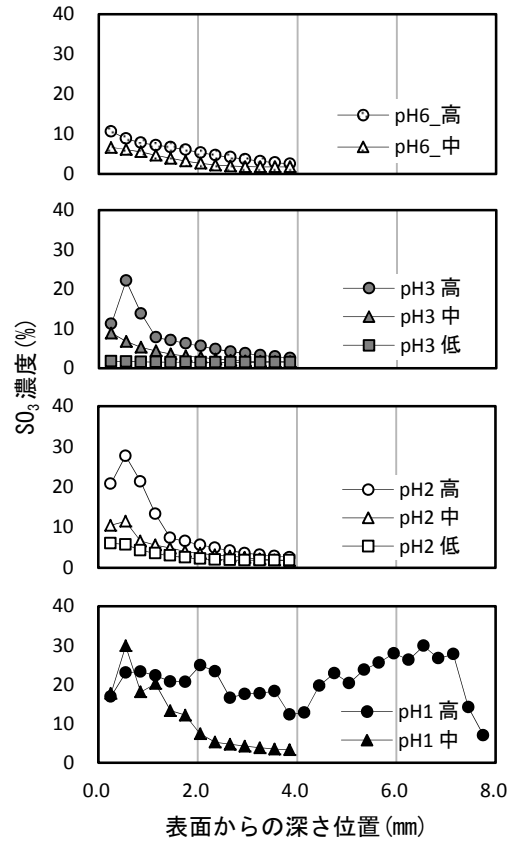


図-2 SO₃の濃度分布プロファイル

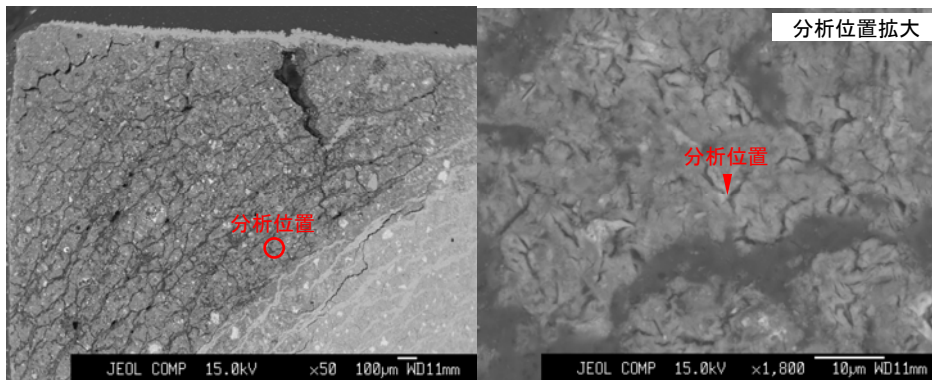


写真-2 ひび割れ部分の組成像 (pH6_高の隅角部の断面)

表-6 分析結果 (pH6_高)

検出元素	含有率 (%)	モル比
CaO	48.5	5.9
Al ₂ O ₃	14.8	1.0
SO ₃	29.9	2.6
SiO ₂	6.8	0.8

加速電圧: 15kV, 照射電流: 2×10⁻⁸A, ビーム径: <1μm

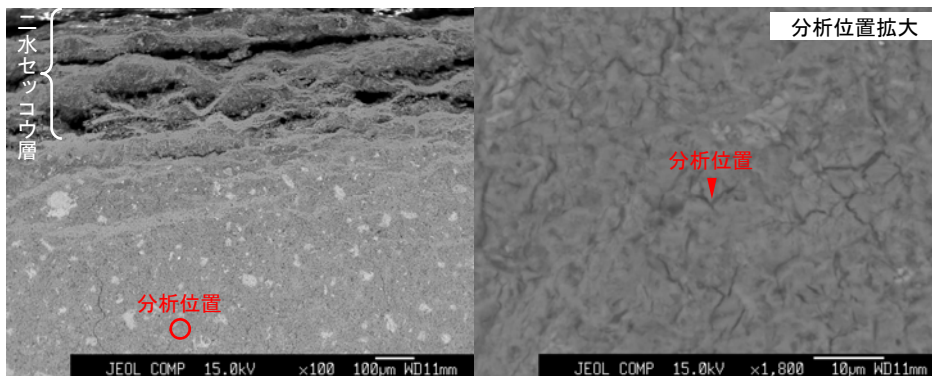


写真-3 ひび割れ部分の組成像 (pH1_高の断面)

表-7 分析結果 (pH1_高)

検出元素	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

加速電圧: 15kV, 照射電流: 2×10⁻⁸A, ビーム径: <1μm

5. 考察

5.1 二水セッコウ層とエトリンタイトの生成について

脆弱化、ひび割れ、はく離の要因となる二水セッコウ層とエトリンタイトの生成に対し、溶液の pH および SO_4^{2-} 濃度が与える影響を考察する。

(1) 二水セッコウ層の生成に与える影響

pH1 の環境下で二水セッコウ層の生成が顕著に見られ、pH2 の条件でも、 SO_4^{2-} 濃度が高くなると二水セッコウ層が形成されることが明らかとなった。pH と SO_4^{2-} 濃度の影響を以下のように考察する。

二水セッコウ層では、二水セッコウが唯一の結晶相であり含有量が約 80% と非常に高いことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) などの全ての Ca 化合物が硫酸と反応して二水セッコウが生成しているものと考えられる。特にセメント水和物の大部分を占める C-S-H との反応には注目すべきである (式(1))。

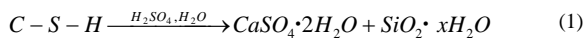
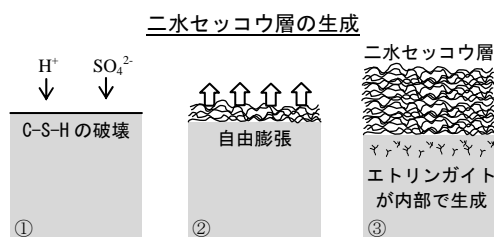
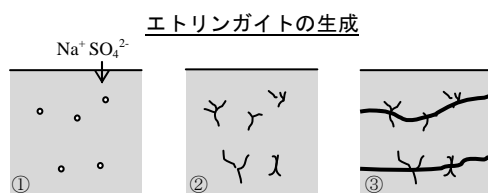


図-3 上図に劣化メカニズムを模式的に示す。組織全体の体積膨張を伴う劣化形態から考えると、C-S-H の骨格構造が破壊され、拘束力を失った組織の中で二水セッコウが自由に結晶成長しているものと推定される。実験結果から、この C-S-H の破壊は pH2~3 より低くなるほど顕著に現れると推定され、劣化が大きくなる。また、二水セッコウの生成には SO_4^{2-} の供給が不可欠であり、 SO_4^{2-} 濃度が高いほど劣化が大きくなると考えられる。

なお、二水セッコウ層は非常に脆く、流水などで容易に崩れてしまう。外観が茶色く見える部分は、いわゆる鉄錆に由来すると考えられ、pH1~2 で Fe が沈着すること¹³⁾が要因と考えられる。



- ①：硫酸により C-S-H の骨格が破壊される。
- ②：拘束力を失った組織の中で二水セッコウが自由に成長する。
- ③：脆弱な二水セッコウ層が形成される。



- ①：拘束された組織の中でエトリンタイトが成長する。
- ②：ペーストに微細なひび割れが発生する。
- ③：組織を横断するひび割れになる。

図-3 二水セッコウ層およびエトリンタイトの生成による組織の劣化メカニズム

(2) エトリンタイトの生成に与える影響

エトリンタイトの生成によるひび割れが見られたのは SO_4^{2-} 濃度が高濃度の条件 (pH1_中を含む) であり、 SO_4^{2-} 濃度の影響が支配的と考えられる。

図-3 下図に劣化メカニズムを模式的に示す。二水セッコウ層の劣化現象とは異なり、C-S-H などに拘束された組織の中でエトリンタイトの結晶成長が進むため、劣化はひび割れとなって現れ、初期のひび割れは微細でランダムな方向に生じ、これが繋がる組織を横断するひび割れになるものと推定される。また、二水セッコウ層より内部で生成するエトリンタイトによるひび割れは、コンクリート表層のはく離を導く要因になる。エトリンタイトが細孔中で結晶成長するには SO_4^{2-} の供給が不可欠であり、 SO_4^{2-} 濃度が高いほど劣化が大きくなる。

なお、pH3_高、pH6_高では、角にひび割れが生じたが、これはシールの隙間から SO_4^{2-} が幾らか浸透し、2面に接する角で SO_4^{2-} 濃度が高まったこと、角は拘束力が低くひび割れが生じやすいことが要因と推定される。

5.2 硫酸および硫酸塩による化学的侵食のメカニズム

これまでは硫酸劣化と硫酸塩劣化は別々に議論される傾向にあった (図-4 上図)。本論文では、溶液の pH (硫酸酸性度) および SO_4^{2-} 濃度を指標として、包括的な劣化メカニズムの概念を新たに提案する。

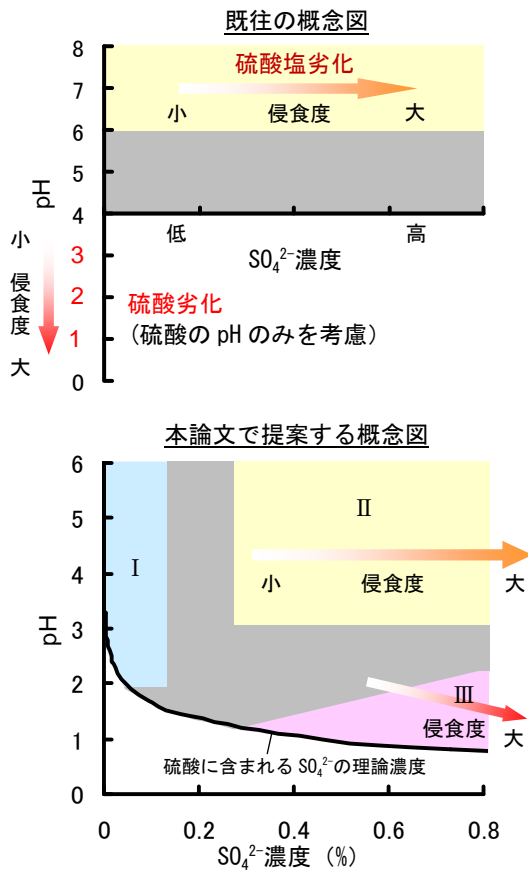
実験結果から、pH および SO_4^{2-} 濃度と劣化現象の関係は図-4 下図のように整理でき、3種の劣化形態に区分できる。境界条件は明確ではなく、グレーの領域で示した。

区分 I について、溶液の SO_4^{2-} 濃度が低い場合、劣化は見られない、または穏やかである。pH2~3 の強酸性でも同様に、pH2~3 の純粋な硫酸は SO_4^{2-} 濃度がかなり低い水準であり、二水セッコウまたはエトリンタイトが結晶化するに十分な SO_4^{2-} が供給されないためと考えられる。

区分 II について、pH3 以上で SO_4^{2-} 濃度が高い場合、 SO_4^{2-} (硫酸塩) の作用が主となり、エトリンタイトの生成によるひび割れが主な劣化現象となる。低 pH の影響は幾らか見られるものの、顕著ではない。

区分 III について、pH2~3 以下で SO_4^{2-} 濃度が高い場合、コンクリートの表層では硫酸による侵食で脆弱な二水セッコウ層が形成されて膨張し、二水セッコウ層より内部ではエトリンタイトが生成してひび割れが生じる。脆弱な二水セッコウ層の流失などによる断面欠損と、エトリンタイトの生成によるはく離の双方が劣化現象として現れる。pH が低く、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど、硫酸と硫酸塩の作用で劣化現象は相乗的に大きくなる。

この概念図から明らかなように、実環境における硫酸および硫酸塩による化学的侵食を評価する前提として、詳しい環境分析は不可欠である。pH と SO_4^{2-} 濃度の影響は、同時に考慮しなくてはならない。また、環境条件に



I : 劣化は無いまたは穏やか
 II : SO_4^{2-} (硫酸塩) の作用による劣化
 III : 硫酸および SO_4^{2-} の作用による劣化

図-4 硫酸および硫酸塩による化学的侵食

よっては水分蒸発や滞留などに伴い成分が高濃度化する恐れがあり¹⁾、この影響も考慮すべきと考える。

6. まとめ

本研究では、硫酸および硫酸塩によるコンクリートの化学的侵食のメカニズムを包括的に検討し、以下に示す結論を得た。

- SO_4^{2-} 濃度が低いと、劣化は無いまたは穏やかであり、pH2~3の強酸性の硫酸溶液中でも同様である。
- pH3以上で SO_4^{2-} 濃度が高くなると、硫酸塩の作用が主となり、エトリングタイトの生成によるひび割れが劣化現象の主体となる。
- pH2~3以下で SO_4^{2-} 濃度が高くなると、脆弱な二水セッコウ層が形成され、二水セッコウ層より内部ではエトリングタイトが生成してひび割れが生じる。pHが低く、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど、硫酸と硫酸塩の作用で相乗的に劣化が激しくなる。

参考文献

- 1) 吉田夏樹, 松浪良夫, 永山勝, 坂井悦郎: 硫酸塩を含む土壌に建築された住宅基礎コンクリートの劣化, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.270-275, 2007
- 2) 土木学会: コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状, コンクリート技術シリーズ No.53, 2003.6
- 3) 土木学会: コンクリート-地盤境界問題研究小委員会(332) 第2期報告書-コンクリートと地盤の境界問題の統一的評価に向けた課題分析-, コンクリート技術シリーズ 91, pp.118-121, 2010
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 中本至, 谷戸喜彦: 下水処理場におけるコンクリートの劣化に関する調査研究, 土木学会論文集, No.453, VI-10, pp.111~120, 1989.3
- 9) 武藤速夫: 石炭乳中和法による酸性河川の水質改善について, 土木学会論文報告集, No.275, pp.41~52, 1978.7
- 10) 松下博通, 佐川康貴, 佐藤俊幸: 地盤調査結果に基づくコンクリートの硫酸塩劣化地盤の分類, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.4, pp.507~519, 2010.12
- 11) 吉田夏樹: コンクリート構造物における硫酸塩劣化の現状-ソーマサイト生成による新たな劣化問題-, GBRC, No.114, pp.32-38, 2003.10
- 12) J. Skalny, J. Marchand, I. Odler: Sulfate attack on concrete, Spon Press, 2002
- 13) 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