H₂SO₄およびNa₂SO₄の作用による コンクリートの化学的侵食

吉田 夏樹¹・中山 健一²

¹正会員 一般財団法人日本建築総合試験所 材料部 (〒565-0873 大阪府吹田市藤白台5-8-1)

E-mail: n-yoshida@gbrc.or.jp

²非会員 一般財団法人日本建築総合試験所 材料部 (〒565-0873 大阪府吹田市藤白台5-8-1)

E-mail: nakayama@gbrc.or.jp

本研究では、硫酸および硫酸塩が混在する環境を想定し、コンクリートの硫酸劣化および硫酸塩劣化の侵食現象を包括的に検討し、整理した。pH（硫酸酸性度）およびSO₄²⁻濃度を調整した溶液に供試体を浸漬させ、化学的および物理的变化を分析した結果、作用する溶液のpHおよびSO₄²⁻濃度を指標として、侵食形態を3種に区分して整理することができた。SO₄²⁻濃度が低いと、pH2～3の硫酸でも侵食は相対的に穏やかであった。高SO₄²⁻濃度の条件では、エトリンガイトの生成によりひび割れが発生した。pH2～3以下、高SO₄²⁻濃度の条件では二水セッコウの脆弱層が生成して表層の断面欠損が生じた。各条件の侵食速度を数値化して比較すると、酸とSO₄²⁻の同時作用により侵食は相乗的に大きくなることが明確となった。

Key Words : sulfuric acid, sodium sulfate, pH, sulfate ion, gypsum, ettringite

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（H₂SO₄）および硫酸塩（Na₂SO₄, CaSO₄など）がある。日本国内における被害の実例は、硫酸や硫酸塩を含む土壌、温泉水、改良地盤、下水などに接する構造物で報告されている^{1),2),3),4)}。

硫酸および硫酸塩の作用によるコンクリートの侵食現象は、それぞれ硫酸劣化（Sulfuric acid attack）および硫酸塩劣化（Sulfate attack）と呼ばれる。硫酸が強酸性の液体であるのに対し、一部を除く硫酸塩の液性はほぼ中性であるため、酸が作用するか否かにおいてはコンクリートの侵食機構は異なるが、互いにSO₄²⁻がセメントペーストマトリックスに作用する点で類似している。このように明確な類似点が見い出せる一方で、両者は別々に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）の影響に^{5),6),7),8),9),10)}、硫酸塩劣化はSO₄²⁻濃度や硫酸塩の種類の影響に着目して検討されることが多く^{11),12),13),14),15),16),17),18)}、両者の関係は明らかではなかった。

しかし、例えば、実環境における土壌中のSO₄²⁻は、黄鉄鉱（FeS₂）に代表される硫化物の酸化や、火山性の噴気に含まれるSO₂やH₂S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

起こして硫酸塩を含むようになる。つまり、硫酸と硫酸塩は混ざり合い、SO₄²⁻と陽イオン（H⁺, Na⁺, Ca²⁺など）とのバランスにより、溶液のpHとSO₄²⁻濃度の関係は多様に変化する可能性が考えられる。

このような着眼点から文献調査を行い、例として、国内の温泉水の分析データ^{19),20),21),22)}をまとめた結果を図-1に示す。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、

図-1 温泉水のpHとSO₄²⁻濃度の関係

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以下の酸性域では、硫酸に含まれる SO_4^{2-} 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も相当に存在することが分かる。

本論文では、硫酸および硫酸塩が混在する環境下における化学的侵食の検討を進めるにあたり、同環境下でコンクリートに生じうる化学的侵食の基礎的な概念を提示することを目的として、pHおよび SO_4^{2-} 濃度を調整した溶液に、ペーストおよびモルタル供試体を浸漬させ、化学的および物理的変化の両視点から侵食現象を検討した結果を述べる。

なお、硫酸塩劣化には、様々な劣化メカニズムが報告されている^{11), 12), 13), 14)}が、本研究では、湿潤環境下における SO_4^{2-} の作用によ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。共存する陽イオン（特に Mg^{2+} ）の作用^{15), 16), 17), 18)}、ソーマサイトの生成²³⁾、乾湿繰返し環境下におけるテナルダイトやミラバライトの物理的作用による劣化現象^{1), 24)}については検討対象としない。

2. 実験方法

(1) 供試体の作製

化学的侵食による化学的変化を捉えることを目的として、分析が容易に行えるペースト供試体を作製し、物理的変化を捉えることを目的として、モルタル供試体を作製した。前者は化学分析に、後者は質量減少率および長さ変化率の測定に用いた。

ペースト供試体は、セメントに普通ポルトランドセメントを用い、水セメント比0.5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、 $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ の型枠に成型した。24時間後に脱型し、 20°C の水中で材齢14日まで養生したのち、 $2 \times 2 \times 4 \text{ cm}$ の大きさにダイヤモンドカッターで切断し、切断面の $2 \times 4 \text{ cm}$ 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、普通ポルトランドセメントとJIS R5201に示す標準砂を水：セメント：砂=0.5：1：3（質量比）で練り混ぜ、 $\phi 5 \times 10 \text{ cm}$ （質量減少率測定用）および $25 \times 25 \times 285 \text{ mm}$ （長さ変化率測定用）に成型し、ペースト供試体と同一条件で養生した。長さ変化率測定用のモルタルバーの作製は、耐硫酸塩性試験方法の規格ASTM C1012に準拠し、ASTM C490に示す型枠を用いた。なお、モルタル供試体は被覆しない条件とした。

(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 SO_4^{2-} 濃度の組み合

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_2SO_4)	3.4 (5% Na_2SO_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

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 H_2SO_4 を加えてpHを調整した。pH6の2種の溶液は、蒸留水に Na_2SO_4 を0.5%と5%溶解させたものである。

SO_4^{2-} 濃度について、pH1, 2, 3の溶液は、pH6の溶液と SO_4^{2-} 濃度が同じになるように Na_2SO_4 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 SO_4^{2-} 濃度は、加えた H_2SO_4 と Na_2SO_4 の量から算出した値である。

5% Na_2SO_4 溶液は、ASTM C1012に示される浸漬溶液の濃度であり、0.5% Na_2SO_4 溶液の SO_4^{2-} 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（ SO_4^{2-} ：0.2%）をおよそ想定した濃度である。なお、図-1では温泉水のデータを示したが、現状ではその他の環境のデータが不足していることから不明な点が多く、例えば下水道関連施設ではさらに厳しい環境が予想される。本実験条件は、図-1に示した温泉水のみを想定したものではないことに注意されたい。

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。

(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。

EPMA用の分析試料は、供試体を樹脂で包埋した後に切断し、断面を鏡面研磨したものとした。分析条件は、加速電圧：15kV、照射電流： 1×10^{-7} A、ビーム径： $5 \mu\text{m}$ 、ピクセルサイズ： $10 \mu\text{m}$ とし、硫黄元素について、開放面から幅40×深さ40mm（pH1_高は深さ80mm）範囲の面分析を行った。面分析データについて、土木学会規準 JSCE G574に基づき、濃度分布プロファイルを作成した。

XRDの分析条件は、管電圧：40kV、管電流：40mA、スキャン速度：2.0deg/min、測定範囲：20°～70°とし、TG-DTAの分析条件は、昇温速度：10°C/min、雰囲気：大気中とした。

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。

質量減少率および長さ変化率の測定について、2週ごとに溶液から各供試体を取り出し、質量測定または長さ測定を行った。なお、浸漬試験は静水中で行うが、各浸漬溶液の侵食強さを相対的に比較しやすくすることを考慮し、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、ウェスで表面の水分を拭き取ったのちに測定を行った。また、長さ測定はASTM C1012に示される方法に準拠して行った。

3. 実験結果

(1) 外観観察結果

浸漬後の外観について、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。

写真から明らかなように、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る。

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いが、 SO_4^{2-} 濃度が高濃度の条件では、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。褐色化について、pH1～2程度においてFeが表面に沈着することが報告されており⁹⁾⁷⁾、これが要因と考えられる。

pH1について、表層が白色に変色し、脆弱化して膨張した。膨張している様子は、ペースト供試体に現れている。モルタル供試体では、表層の生成物は測定前の洗浄により剥がれ落ちた。特にpH1_高は侵食が激しく、モルタル供試体については測定の継続が困難なほど侵食が進行したため、6ヶ月（26週）で浸漬試験を終了させた。

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 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど大きくなる傾向を示した。特に、 SO_4^{2-} 濃度が高濃度でpHが低くなる条件では、外観上の劣化が著しく進み、 SO_4^{2-} と酸が同時

表-3 浸漬試験後の供試体の外観観察結果（ペースト供試体：26週浸漬、モルタル供試体：52週浸漬（pH1_高は26週））

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週浸漬) 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	角部が褐色に変色 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

に作用した際の影響の大きさが明確に現れた。

(2) ペースト供試体の化学的変化の分析結果

ペースト供試体を分析し、コンクリートに生じる化学的変化を捉える。まず、EPMAにより測定した硫黄の面分析データから、 SO_3 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。

図-2より、侵食度合いはpHが低くなるほど大きくなり、同一pHでは SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど大きくなるのが分かる。これは外観観察で見られた傾向と同じであり、侵食度合いが定量的に比較できた。

次に、最も激しく侵食されたpH1_高を代表例として、さらに詳しく生成物の分析を行った結果を示す。

写真-1は、pH1_高の断面を示している。供試体頂部（開放面）の表層は白く変色して膨張し、指で触ると容易に碎けるほど脆弱化していた。この脆弱層をXRDとTG-DTAで分析した結果を図-3および図-4に示す。脆弱層の主体は二水セッコウであり、その含有率は約80%であった。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、図-5に示すようなひび割れが見られ、この部分をEPMAにより点分析すると、エトリンガイト（ $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 6 : 1 : 3$ ）が生成していると判断された。ひび割れは、エト

リンガイトの生成に起因して生じたものと推察される。

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。また、実験結果を相対的に比較することを目的として、図-2の結果から SO_3 量が5%（初期濃度の約2倍）以上含まれる領域を、本論文内では侵食深さと判定し、ペースト供試体の見掛けの侵食速度係数を式(1)により求めた結果を表-5に示す。

$$y = at \quad (1)$$

ここに、 y ：コンクリートの侵食深さ（mm）

t ：浸漬期間（年）

a ：見掛けの侵食速度係数（mm/年）

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

図-2 EPMA面分析により描いた SO_3 濃度分布プロファイル

写真-1 pH1_高の断面の外観

検出された成分	含有率(%)	モル比
CaO	51.9	6.4
Al_2O_3	14.8	1.0
SO_3	27.7	2.4
SiO_2	5.5	0.6

図-5 pH1_高に見られたひび割れ位置のEPMA点分析結果

なお、後述するモルタル供試体の質量減少がほぼ直線的に生じたことを考慮し、本検討の条件では、侵食は時間に比例して進行するものと仮定して求めた。

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、二水セッコウ層とエトリンガイトの生成に起因し、表-5を重ねると、 SO_4^{2-} と酸の作用により化学的変化が強く表れるため、侵食速度は顕著に速くなることが分かる。なお、pH3およびpH6の溶液に浸漬させた供試体では、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど侵食度合いは大きくなるが、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、二水セッコウ層は形成されなかった。

(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。なお、全体として、質量変化はほぼ直線的に生じる傾向にあった。

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、pH1_中およびpH2_高は、30週程度が経過した頃から、

図-6 モルタル供試体の質量減少率の測定結果

図-7 モルタル供試体の長さ変化率（膨張率）の測定結果

表-4 ペースト供試体に生じた化学的変化

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： SO_4^{2-} 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-6 モルタル供試体に生じた物理的変化

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。
*：劣化が激しく供試体が崩壊し、長期の測定は行えなかった。

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

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

急激に膨張する傾向を示した。また、これらに次いで膨張が見られたpH2_中, pH3_高, pH6_高においても、30週以降に膨張する傾向が見られた。なお、pH1_高は侵食が著しく、6ヶ月(26週)で浸漬試験を終えている。

質量減少率と長さ変化率の測定結果を比較すると、両者は経時的に異なる挙動を示すことが分かった。

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、各条件の侵食度を相対的に比較するため、直線的な変化が見られた質量減少率のグラフを直線近似し、近似直線の傾きを求めた結果を表-7にまとめる。この傾きを本論文では、質量減少速度係数と呼ぶことにする。この値は、本実験内で、各条件の侵食強さを相対的に比較する目的で求めたものであり、耐久設計などに普遍的に利用できる値ではないことに注意されたい。なお、条件によって僅かな質量増加が見られる要因は、侵食による質量減少が進まない一方で、浸透成分とペースト成分との反応により物質生成が進んでいるためと推察される。

質量減少速度係数を比較すると、ペースト供試体の化学的变化と同様に、pHが低く SO_4^{2-} 濃度が高いほど物理的变化は相乗的に大きくなることが明らかである。

4. 考察

(1) pHおよび SO_4^{2-} 濃度を指標とした侵食機構の整理

表-4と表-6を照らし合わせると、化学的变化と物理的变化の間には相関関係が見られ、また、硫酸劣化と硫酸塩劣化の関係は、作用する溶液のpHと SO_4^{2-} 濃度を指標として結び付けられることが分かる。

SO_4^{2-} 濃度の影響に着目すると、濃度が高くなるとエトリンガイトが生成し(化学的变化)、エトリンガイトの結晶成長に起因する膨張(物理的变化)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。冒頭で述べたように、硫酸塩劣化の検討はpHが中性の硫酸塩溶液で行われてきたが、pH1~pH6の範囲で SO_4^{2-} 濃度の影響を考慮した本実験結果から、強酸性のpH3においても硫酸劣化より硫酸塩劣化の特徴の方が強く現れることが分かった。なお、長さ変化は直ちには現れず、本配合条件では30週程度が経過した頃から急激に膨張する傾向を示した。

一方、pHの影響に着目すると、その影響が顕著に現れるのは、pH2~3以下の環境下であった。典型的な硫酸劣化では、侵食の影響が大きい表層部に二水セッコウ層が、その直下には二次的に生成したエトリンガイトの層が形成され、未侵食部分との境界には鉄の沈着層が形成される^{25), 26)}。一般的に、硫酸劣化の検討は、pHを調整した純粋な H_2SO_4 溶液で行われてきたが、 SO_4^{2-} の影響を

同時に考慮した本実験結果から、例えばpH2の環境下においても、 SO_4^{2-} 濃度が高くなることにより、本実験条件の期間内で典型的な硫酸劣化の特徴である二水セッコウ層が形成されることが明らかとなった。また、pH2やpH3の純粋な H_2SO_4 溶液では、侵食に強く関わる SO_4^{2-} の濃度は非常に低い水準にあるため、侵食度合いが相対的に穏やかであることが、 SO_4^{2-} の影響を比較した本実験結果から、明確に示すことができた。さらに、pH2~3以下の領域では、同一pHでも SO_4^{2-} 濃度が高くなると、侵食速度が相乗的に大きくなることを示すことができた。以上より、実環境においては、pHだけではなく、混在する SO_4^{2-} の影響を考慮することは極めて重要と言える。

なお、典型的な硫酸劣化が生じた場合、脆弱な二水セッコウ層が欠損することにより質量減少が大きくなるものと考えられる。質量減少は、例えば二水セッコウ層の生成しないpH3_高においても生じ、これはエトリンガイトの生成による組織の剥落や成分の溶出に伴うものと推察されるが、二水セッコウ層の欠損による質量減少は相対的に大きく、二水セッコウ層が形成される条件ではより大きな損傷に繋がることが分かる。また、pH1の両条件では、二水セッコウ層の形成は浸漬開始直後から進行し、外観上の著しい膨張および二水セッコウ層の欠損による質量減少を伴うが(図-6)、浸漬30週程までは長さ変化は停滞し(図-7)、本実験で用いた長さ変化測定方法によって二水セッコウ層の膨張は捉えられなかった。この要因は後ほど考察する。

このように、 H_2SO_4 および Na_2SO_4 溶液に浸漬させた供試体の化学的侵食は、pHおよび SO_4^{2-} 濃度を指標に整理することができ、物理的变化(脆弱化、ひび割れ、はく離など)は、いずれも硫酸塩鉱物であるエトリンガイトの生成および二水セッコウ層の形成による化学的变化に起因する。以下に、劣化現象を特徴づけるエトリンガイトの生成および二水セッコウ層の形成機構についてさらに整理しておく。

a) エトリンガイトによるひび割れの生成

有害な膨張を引き起こすエトリンガイトが生成するには、溶液中の SO_4^{2-} 濃度の影響が支配的と考えられる。想定されるエトリンガイトによるひび割れの生成機構を図-8に示す。

セメントペーストマトリックス中に SO_4^{2-} が浸透すると、カルシウムアルミネート水和物と反応し、セメントペーストマトリックスの細孔(主に毛細管空隙)中でエトリンガイトが結晶化する^{27), 28)}。その後、細孔中でエトリンガイトが結晶成長することにより、膨張とひび割れが生じるものと報告されている^{27), 28)}。

ここでは、本実験結果から、二水セッコウ層の劣化現象と比較したい。エトリンガイトの生成による劣化では、二水セッコウ層のように組織の脆弱化を伴わずにひび割

図-8 想定されるエトリンガイトによるひび割れの生成機構

れが生じている点異なる。これは、C-S-Hなどで拘束された細孔中でエトリンガイトが結晶成長するため、成長による圧力が拘束力を上回った際に、劣化現象はひび割れとなって現れるものと思われる。組織の膨張が急激に生じるまで時間を要する原因は明らかではないが、十分な結晶成長と、それに要する十分な SO_4^{2-} の供給（過飽和度）が必要なことが原因と推察する。

図-5のように、初期のひび割れは微細でランダムな方向に生じた。これが繋がると組織を横断するひび割れになるものと推察される。また、作用する溶液のpHが低く、 SO_4^{2-} 濃度が高い条件では、二水セッコウ層より深い位置でエトリンガイトの生成に起因するひび割れが観察され（図-5）、このようなひび割れは、二水セッコウ層を含むコンクリート表層のはく離を導く一因になるものと考えられる。

SO_4^{2-} が同一濃度であっても、pHが低くなるほど膨張量が大きくなるのは、二水セッコウ層の形成により組織が破壊され、 SO_4^{2-} の浸透が促されてエトリンガイトの成

図-9 想定される二水セッコウ層の形成機構

長が進行しやすくなることなどが要因として推察される。

b) 二水セッコウ層の形成

二水セッコウ層の形成は、pH2以下、高 SO_4^{2-} 濃度の条件で見られ、特に酸の作用の影響が大きいものと考えられる。二水セッコウ層の形成機構を図-9に示す。

既往の研究においては、 H_2SO_4 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との化学反応を対象として硫酸劣化が検討されることが多いが、劣化機構を考える際には、その他の水和物との反応にも注目すべきことが指摘されており⁹⁾、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)、カルシウムアルミネート水和物などのCa化合物は、 H_2SO_4 と反応して二水セッコウなどを生成することが明らかにされている²⁹⁾。

本実験結果において、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率が約80%と非常に高い結果が得られたことや、二水セッコウ層では組織が白色化して脆弱化し、エトリンガイトと比較しても著しい体積膨張を伴う侵食形態を考えると、やはり $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の水和物との反応に注目すべきと考える。例えば、セメ

ント水和物の大部分を占めるC-S-Hとの反応は、以下の
ように表される (式(2)) .

前述したエトリングライトによる膨張と比較すると、脆弱化を伴う点が異なり、脆弱化の要因は、 H_2SO_4 の作用によりC-S-Hなどの水和物が分解されることが影響しているものと推察する。著しい膨張が生じる原因は、C-S-Hなどの水和物による拘束力を失って脆弱化した組織の中で、これらの水和物から脱離した Ca^{2+} と、溶液から供給された SO_4^{2-} を起源として、二水セッコウが著しく結晶成長しているためと推察する。

実験結果から、侵食機構において重要と考えられるC-S-Hの分解は、作用する溶液のpHが2~3より低くなるほど顕著に現れるものと推察される。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-} 濃度が高いほど侵食が大きくなると考えられる。

なお、二水セッコウ層の膨張は、ASTM C1012の長さ測定方法では捉えることができなかった。これは、二水セッコウ層が極めて脆弱であり、供試体内部の健全部との接着性が極めて低いためと考えられ、供試体の表面で二水セッコウ層が生成する期間には、供試体のプラグ間 (H_2SO_4 の侵食を受けていない健全部分) の長さ変化に影響を与えることができないためと考えられる。また、供試体内部まで二水セッコウ層の形成が進むと、プラグを含めて供試体が崩壊してしまった。今後、二水セッコウ層の膨張を捉えるためには、以上を踏まえた測定方法を検討する必要がある。

(2) H_2SO_4 および Na_2SO_4 による化学的侵食機構の整理

作用する溶液の SO_4^{2-} 濃度および pH (硫酸酸性度) を指標として、 H_2SO_4 および Na_2SO_4 による化学的侵食機構を整理し、図-10に示す。

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 SO_4^{2-} 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、 SO_4^{2-} 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、化学的および物理的変化の両視点から整理し、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、pHおよび SO_4^{2-} 濃度と侵食現象の関係は、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次元的な議論ができる。

- I: 侵食は相対的に穏やか
- II: SO_4^{2-} (硫酸塩) の作用による侵食
- III: 硫酸および SO_4^{2-} の作用による侵食

図-10 H_2SO_4 および Na_2SO_4 の作用による化学的侵食機構

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、劣化現象を導くエトリング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、エトリング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、エトリング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。 H_2SO_4 の作用によりコンクリート表層の C-S-H が破壊され、脆弱な二水セッコウ層が形成されて著しく膨張する。二水セッコウ層より深部ではエトリング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、エトリング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。本実験結果から、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ことが明らかとなった。

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極めて重要と分かった。この際に、環境条件によっては水分蒸発や滞留などに伴って成分が高濃度化する恐れがある¹⁾ことを認識しておくべきと考える。また、コンクリートの耐硫酸性や耐硫酸塩性を評価するには、実環境を想定した溶液を用い、長さ変化、質量変化、化学分析を組合せて評価することが理想的と考える。

5. まとめ

本研究では、作用する溶液のpHおよび SO_4^{2-} 濃度の影響を同時に考慮して、 H_2SO_4 および Na_2SO_4 によるコンクリートの化学的侵食機構を化学的および物理的变化の両視点から包括的に検討し、以下に示す結論を得た。

- (1) 作用する溶液のpHおよび SO_4^{2-} 濃度を指標として、 H_2SO_4 および Na_2SO_4 による化学的侵食機構は3種の領域で整理できることを示した。
- (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った。 SO_4^{2-} 濃度の影響を考慮した本実験結果から、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ことが明確に示された。

- (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生成は、本実験条件の範囲内では確認されなかった。エトリング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グイトが表層のはく離を導き、質量減少が生じた。

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: コンクリートー地盤境界問題研究小委員会(332) 第2期報告書ー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ー, コンクリート技術シリーズ 91, pp.118-121, 2010.
- 4) 土木学会: セメント系構築物と周辺地盤の化学的相互作用研究小委員会 (345 委員会) 成果報告書およびシンポジウム講演概要集, コンクリート技術シリーズ 103, 2014.7.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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)ー硬化体中のセメント水和物の影響ー, 生産研究, 53 巻, 11・12 号, pp.635-638, 2001.11.
- 10) 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.
- 11) Cohen, M. D. and Mather, B. : Sulfate attack on concrete -

- research needs, *ACI Materials Journal*, Vol. 88, pp. 62-69, 1991.
- 12) Mehta, P. K.: Sulfate attack on concrete: separating myths from reality, *Concrete International*, Vol. 22, No. 8, pp. 57-61, 2000.
 - 13) Collepardi, M.: A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, pp. 401-407, 2003.
 - 14) Neville, A.: The confused world of sulfate attack on concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 1275-1296, 2004.8.
 - 15) 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.
 - 16) 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.
 - 17) 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.
 - 18) 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.
 - 19) 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.
 - 20) 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.
 - 21) 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.
 - 22) 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.
 - 23) 吉田夏樹, 山田一夫: ソーマサイト生成硫酸塩劣化-劣化機構の整理とリスクの評価方法のレビュー, コンクリート工学, Vol.43, No.6, pp.20-27, 2005.
 - 24) Yoshida, N., Matsunami, Y., Nagayama, M. and Sakai, E.: Salt weathering of residential concrete foundations exposed to sulfate-bearing ground, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 8, No. 2, pp. 121-134, 2010.
 - 25) 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.
 - 26) 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.
 - 27) Yu, C., Sun, W. and Scrivener, K.: Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*, Vol. 43, pp. 105-111, 2013.1.
 - 28) Mullauer, W., Beddoe, R. E. and Heinz, D.: Sulfate attack expansion mechanisms, *Cement and Concrete Research*, Vol. 52, pp. 208-215, 2013.10.
 - 29) 坂井悦郎, 中谷清一, 真下昌章, 大門正機: セメント系水和物と硫酸との反応および膨張コンクリートの耐酸性, *Gypsum & Lime*, No.249, pp.23-29, 1994.

(2014. 3. 20 受付)

CONCRETE DETERIORATION DUE TO SULFURIC ACID AND SODIUM SULFATE ATTACK

Natsuki YOSHIDA and Kenichi NAKAYAMA

In this paper, we discuss a deterioration phenomenon of concrete due to sulfuric acid and sodium sulfate attack in environments which contain sulfuric acid and sulfate simultaneously. Specimens were immersed to some kinds of solutions which have different pH and SO_4^{2-} concentration, and chemical and physical changes of specimens were analyzed. As the result of analyses, we identified that the feature of deterioration can be classified into 3 categories by using the pH value and the SO_4^{2-} concentration of the solutions. If the SO_4^{2-} concentration is low, the deterioration of concrete was mild even in the pure sulfuric acid solution of pH2-3. In the case of pH of more than 3 and high SO_4^{2-} , cracks were generated by ettringite formations. In the case of pH of less than 2-3 and high SO_4^{2-} , vulnerable gypsum layer was formed, and partial loss became greater. When deterioration velocity and weight loss velocity of the specimens were compared, it became clear that the deterioration became intense synergistically by the simultaneous action of sulfuric acid and SO_4^{2-} .