

論文 セメントペーストと酸との反応特性

上田 洋*¹・高田 潤*²・立松 英信*³

要旨：セメントペーストを酸に浸漬した場合、反応のフロント部に酸度によりFe、Al、Mgの濃縮層が生成することを見いだした。本報告は、これらの濃縮層について基礎的な検討を行い、濃縮層の生成とpHとの関連性を明らかにし、これらの濃縮層が酸の強さを示す一つの指標とできることを示したものである。また、これらの結果を酸性霧の影響を受けたと考えられる実構造物に適用した結果についても考察する。

キーワード：セメントペースト、酸劣化、濃縮層、酸性霧

1. はじめに

近年、コンクリートの耐久性が議論される中で、酸による劣化が問題となっている。強塩基性のセメントペーストは酸と中和反応をおこし、弱酸では二酸化炭素による炭酸化、酸性が強くなると、酸性霧・雨水による劣化や下水管にみられる劣化などを生ずる。本研究は、セメントペーストと酸との反応について基礎的な検討をおこなったものであり、セメントペーストを酸性溶液に浸漬した場合の反応生成物の特徴について、主としてX線的手法により調べた。特に反応のフロント部に生成するFe、Al、Mgの濃縮層に着目し、その生成理由について考察するとともに、酸性霧の影響を受けたと考えられる実構造物にこれらの結果を適用した。

2. 実験

セメントには普通ポルトランドセメントを用い、4cm×4cm×16cmの供試体をw/c=0.55で打設したのち、24時間後に脱型して14日間養生を行った。また浸漬する酸性溶液には2規定のHCl、HNO₃およびH₂SO₄(ともにpH1以下)を使用した。セメントペーストを酸に浸漬した場合、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)などとの中和反応が進行して浸漬液のpHが上昇するので、適宜新しい溶液を加えることによってpHの上昇を抑制した。

分析には粉末X線回折分析装置(XRD)およびエネルギー分散型X線分析装置(EDXA)を使用し、浸漬2箇月後および3箇月後に測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 実験結果

セメントペーストをHCl溶液に浸漬すると表面は劣化し白色となるが、内部は本来のセメントペーストの色をしている。この白色表面部と内部との境界は肉眼的にも明瞭であり、境界部には茶色の層が生成していた。また、内部のセメントペースト組織を残す部分においても表面側に淡灰色に変色した領域が認められた。

* 1 (財) 鉄道総合技術研究所立松研究室研究員、理修(正会員)

* 2 (財) 鉄道総合技術研究所立松研究室副主任研究員(正会員)

* 3 (財) 鉄道総合技術研究所立松研究室室長、工博(正会員)

図-1に、白色表面部、内部の淡灰色変色域および非変色域におけるXRD分析結果を示す。白色表面部ではセッコウ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)が生成しセメントペースト組織が崩壊しているほか、内部の変色域においても非変色域と比べ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在が認められず、劣化が進行している。

次にHCl溶液に2箇月浸漬したセメントペーストについて、表面部と内部との境界付近におけるEDXA分析結果を図-2に示す。図の左側が表面部で右側が内部である。 CaO 量は内部では60%を越えているが境界部および表面部では少なくなっており、これは表面部においてCaが酸の浸食により溶出しているためであると考えられる。また表面部の CaO 量は22~26%であり、境界部における15%よりは多いが、この部分は SO_3 も多いことから、XRD分析の結果ともあわせるとセッコウが生成している箇所である。なお、この箇所は SiO_2 量が非常に多く、シリカゲルの生成が推測される。

境界部を詳しく分析するとFeの濃縮層がみられるが、これは H_2SO_4 による下水管劣化で認められたFe層[1]と同一であると考えられる。またFe層の他にAlの濃縮層、さらに、わずかではあるがMgの濃縮層が認められ、これらの濃縮層は3箇月浸漬した結果(図-3)ではより明かである。今後Fe層の呼称にあわせてAlの濃縮層をAl層、Mgの濃縮層をMg層と呼ぶこととする。なお、これらの濃縮層は表面側からFe層、Al層、Mg層の順に存在し、 HNO_3 、 H_2SO_4 に浸漬した場合にも生成した。

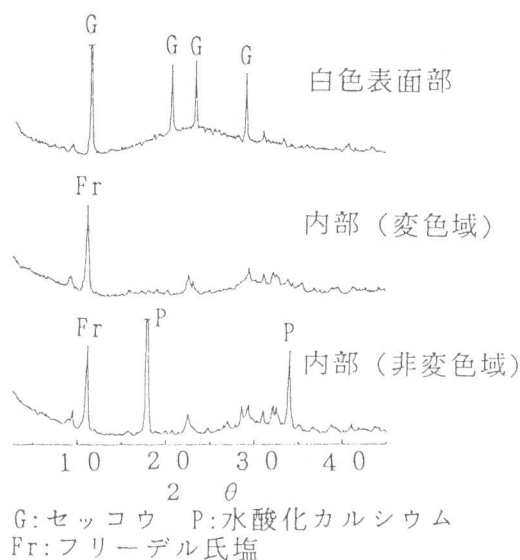


図-1 粉末X線回折分析結果

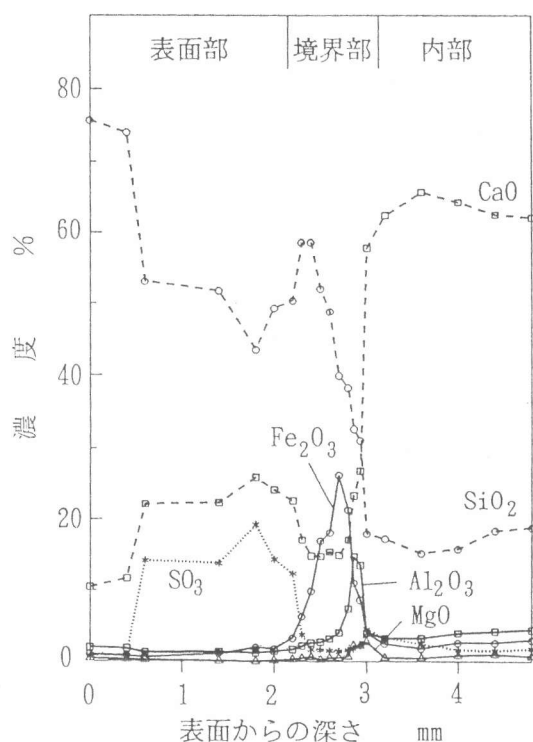


図-2 HCl溶液2箇月浸漬結果

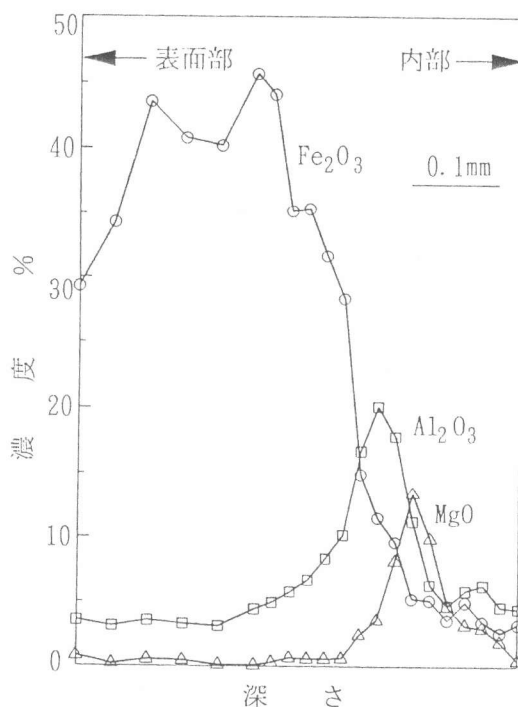


図-3 HCl溶液3箇月浸漬結果
(境界部付近の拡大)

3. 2 考察

境界部において表面側からFe層、Al層、Mg層が順に生成する理由について考察する。セメントペーストは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの存在によってもともと塩基性に保たれており、外部から酸が作用した場合には中和反応が進行し、セメントペースト中の塩基が消費された箇所から酸性となる。HCl 溶液に浸漬した供試体にフェノールフタレイン溶液を噴霧すると、呈色部と非呈色部との境界は表面部と内部との境界と一致する。したがって表面部は HCl に浸食され酸性、内部は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在により塩基性となっており、境界付近の微小領域において pH が大きく変化しているものと考えられる。Fe、Al、Mg は強酸性条件下ではイオンとして存在しており、pH が高くなる箇所、すなわち表面部と内部との境界付近に沈着する。

沈着している化合物を水酸化物とすると Al、Mg は酸の作用により以下の式に従ってイオンに解離する。



Fe のイオン解離は、以下の 2 つの式が考えられる。



Fe^{3+} はヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) と反応して濃青色の沈殿を生じ、 Fe^{2+} はヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウム ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) と反応してやはり濃青色の沈殿を生ずる。HCl 溶液に浸漬した供試体に $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液を噴霧すると劣化した白色表面部が濃青色に呈色し、表面部において Fe^{3+} の存在が確認された。内部が呈色しなかったのは内部ではイオン解離していないためであろう。一方、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液では表面部、内部ともにほとんど呈色しなかった。したがって Fe は主に 3 価にイオン解離すると考え、式 (3) に従うものと考えられる。

一般に、



の反応において、系の標準自由エネルギー変化を ΔG とすると、

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6)$$

$$K = [\text{M}^{n+}] / [\text{H}^+]^n [\text{M}(\text{OH})_n] \quad (7)$$

の関係がある。ただし、R: 気体定数、T: 絶対温度である。よって、

$$\begin{aligned} \log([\text{M}^{n+}] / [\text{M}(\text{OH})_n]) &= -\Delta G / 2.303RT + n \log[\text{H}^+] \\ &= -\Delta G / 2.303RT - npH \end{aligned} \quad (8)$$

となり、イオン濃度はpHに依存する。

式(1)～式(3)の反応について式(8)に従って計算した結果を図-4に示す。この図から各イオンの沈着するpHは、Feが概ね1～2、Alが2.5～3.5、Mgが8～9であり、Fe、Al、Mgの順に沈着するpHが高くなる。

すなわち、HCl溶液に浸漬したセメントペーストにおいて表面側から順にFe層、Al層、Mg層が生成したのは、

①表面部(酸性)から内部(塩基性)にかけてpHが変化していること

②Fe、Al、Mgの沈着するpHがそれぞれ異なり、 $Fe < Al < Mg$ となっていること

によるものであり、各部のpHは白色表面部が概ね1～2以下、Fe層が1～2、Al層が2.5～3.5、Mg層が8～9程度になっていると考えられる。

以上の結果は逆に考えれば、酸により劣化したと考えられるコンクリートにおいて濃縮層の生成が認められた場合、生成した濃縮層の成分組成を調べることによってコンクリートが晒されていた環境(pH)を推定することができるものと思われる。

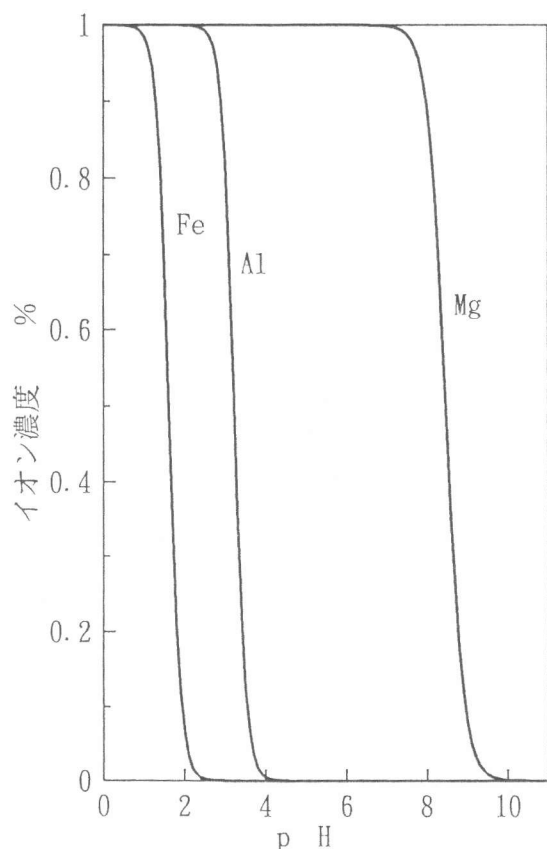


図-4 溶液のpHとイオン濃度



図-5 強酸により劣化したセメントペーストの構造

4. 実構造物への適用例

4. 1 調査構造物と立地環境

調査を実施したのは群馬県の赤城山鳥居峠に立地するコンクリート建造物で、以前はケーブルカーの駅として使用されていたものである。この場所は南東方向（東京方向）が谷となっており関東平野に面している。従って、関東地方の汚染された大気が海風により運ばれ、上昇気流となって谷を上り鳥居峠付近で酸性霧となるものと考えられている[2]。ここでは酸性霧調査のためのpHの測定が行われており、表-1に示す通り強い酸性となっている。

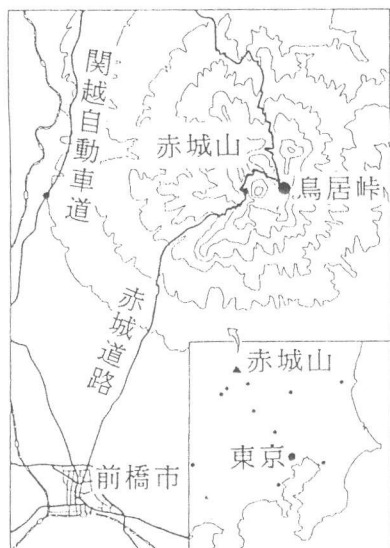


図-6 赤城山鳥居峠位置図

表-1 赤城山における酸性霧のpH[2]

測定年月	pH
1984.10	2.90-5.17
1985.9	3.28-4.87
1986.9-10	3.20-4.22

4. 2 調査構造物の劣化の特徴

このコンクリートは表面付近が薄いクリーム色に変色し、劣化が顕著である。表面付近の変色部は粉末X線回折分析の結果、カルサイト(CaCO_3)の生成が確認された。酸性雨によって劣化したコンクリートは炭酸化の影響も受けており[3]、酸性霧においても同様であると考えられる。また、この変色域と内側の健全部との境界では一部に灰色の層が認められる。

この灰色の層付近におけるセメントペースト部のEDXA分析結果を図-7に示す。図の左側が変色域で右側が健全部である。この図から境界付近にはMgの濃縮層(Mg層)がみられ、このMg層の位置は目視観察における灰色の層と一致する。なお、酸への浸漬でみられたFe層、Al層はここでは明確には認められなかった。また、Mg層が存在する箇所においてはCaOが少なくなっているが、CaOとMgOとを加えた値はほぼ一定である。このことか

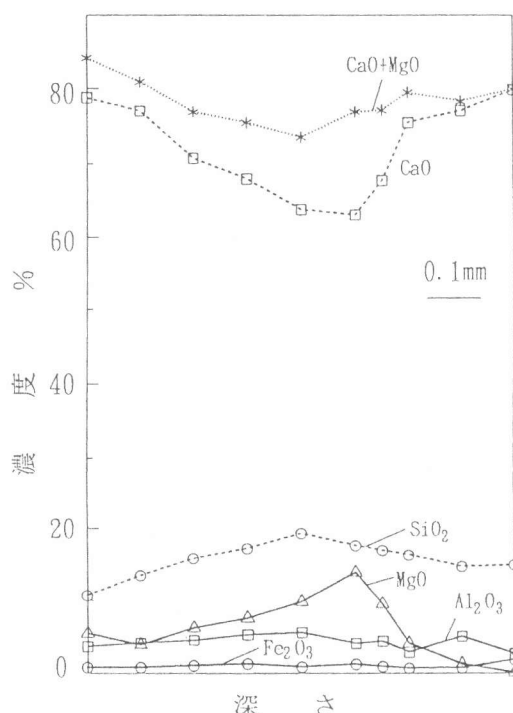


図-7 酸性霧劣化コンクリートの分析結果

ら、Mg層においてはMgがCaの一部を置換している可能性が考えられる。

Mg層が現れ、Fe層、Al層が明確に認められなかったことから、このコンクリートがおかれていた環境は以下のように推定される。すなわち、Mgは溶出するが、Fe、Alは溶出しない程度のpH環境下（pH 8～9よりは低いが、pH 2.5～3.5よりは高い）に長期間晒されていたためにMgのみ溶出して濃縮層を生成したと考えられる。この結果は、表-1における赤城山での酸性霧のpH測定値と一致する。通常、炭酸化を生じただけであればMg層は生成しないと考えられるので、Mg層の存在は当該コンクリートが単に炭酸化を受けただけではなく、酸性雨・酸性霧などのより強い酸の影響も受けていたことを立証している。

5. 結論

以上の結果をまとめると次の通りである。

(1) 強酸により劣化したセメントペーストでは、白色表面部、境界部、内部の淡灰色変色域および非変色域に分けられ、それらの境界は肉眼的にもはっきりと認められる。白色表面部ではセッコウ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)が生成してセメントペースト組織が崩壊し、内部においても淡灰色変色域では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在が認められない。

(2) 境界部では表面側からFe、Al、Mgの順に濃縮層（Fe層、Al層、Mg層）が生成する。これは

①表面（酸性）から内部（塩基性）にかけてpHが変化していること

②Fe、Al、MgはあるpH以上の領域で沈着し、その値はFeがpH 1～2、AlがpH 2.5～3.5、MgがpH 8～9程度とそれぞれ異なって、 $\text{Fe} < \text{Al} < \text{Mg}$ となっていること

によるものと考えられる。このことから境界部に濃縮層が生成した場合、その層の成分組成を調べることにより、コンクリートがおかれていた環境（pH）を推定することができる。

(3) 酸性霧によって劣化したと考えられる赤城山鳥居峠に立地したコンクリートからはMg層が認められるが、Fe層およびAl層は認められない。これはpHが3～5程度の環境下にあったため、Mgは溶出するがFe、Alは溶出しないことによる。この結果は、当該コンクリートが単に炭酸化を受けただけではなく、より強い酸の影響も受けていたことを立証している。

今後は、これらの酸劣化の現象および酸性雨・酸性霧による劣化についてさらに研究を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 野中資博ほか：コンクリート微生物腐食におけるFe層の存在とその意義、第29回下水道研究発表会講演集、pp. 231-233、1992
- 2) 村野健太郎：酸性雨と酸性霧、裳華房、p. 133、1993
- 3) 小林一輔・宇野祐一：酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する考察、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 13、No. 1、pp. 615-620、1991