論文　硫酸および硝酸によるコンクリートの化学的腐食進行速度に関する実験

田中　斉[*1]・桝田 佳寛[*2]・鹿毛 忠継[*3]

要旨：硫酸と硝酸の溶液にコンクリート供試体を浸漬して，コンクリートの化学的腐食速度について調べた。その結果，硫酸と硝酸とでは劣化の進行過程に差異がみられた。硫酸浸漬の場合，表層に生成物が付着して質量の増加がみられ，やがて質量減少に転じる。硝酸浸漬の場合，最初から表層部の軟化と質量減少が継続する。酸劣化外力の指標とした水素イオン濃度の積算値に基づいて中性化の進行をみると，化学的腐食の進行速度を把握することが可能である。また，中性化の進行は，化学的腐食の劣化評価の指標として有効と判断される。

キーワード：コンクリート，化学的腐食，硫酸溶液，硝酸溶液，質量変化，中性化，腐食速度

1. はじめに

コンクリートの化学的腐食は，下水処理施設，化学工場，食品工場などの特殊な用途のコンクリート構造物および酸性土壌や温泉地などの特殊な環境に建つコンクリート構造物に発生するものである。コンクリートの化学的腐食に関する調査研究[1),2),3),4)]の事例は，中性化や塩害による鉄筋腐食あるいはアルカリ骨材反応による劣化に比べて少ない。耐久的であるコンクリートも化学的腐食作用には不安定であり，著しい損傷や崩壊にいたる場合がある。

コンクリートの化学的腐食は，その主要構成材であるセメント硬化体の化学変化に伴うものとされ対策の難しさがあり，さらに，通常有効とされる水セメント比を低く抑えて高品質とする耐久性の向上対策に対し，高濃度の酸性液に浸漬した場合には，逆に水セメント比の低い方が腐食進行が著しいとする報告[1),2),3)]もあり，化学的腐食について充分に明らかにされてはいない。コンクリートの化学的腐食の対策として，表面被覆，腐食代の確保，ポリマー含浸，結合材料の選定，水セメント比の低減などが挙げられ，いずれの対策をとる場合においても，コンクリートの化学的腐食進行[5)]の予測方法を確立することが重要である。

本研究では，普通ポルトランドセメントを用いて水セメント比を変化させたコンクリートを，一般的な強酸である硫酸および硝酸に浸漬した場合の表面劣化，質量変化および中性化の進行についての既報[1)]の実験結果に対して，その化学的腐食進行速度について考察をしたものである。

2. 実験の概要

2.1 使用した酸性溶液

コンクリートの化学的腐食の中で強酸による劣化を対象として，pH が 1.5，2.2 および 3.0 の硫酸，ならびに pH が 1.5 および 2.2 の硝酸を用いて酸性溶液への浸漬によるコンクリート試験体の劣化進行を調べた。

2.2 使用したコンクリート

表－1 に示す普通ポルトランドセメントおよび骨材を用いて，**表－2** に示す調合のコンクリートを対象に実験を行った。なお，骨材は酸によって劣化しないことを事前に確認したものを用いた。

水セメント比を 30 ,40 ,60％の 3 水準とし，目標スランプを水セメント比が 30％では 23cm，それ以外では 18cm とした。コンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度を**表－2** に示す。

2.3 浸漬実験の要領

JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法(案)」[6)] に準拠して，浸漬試験を行った。

表－1　使用材料の品質

区分	種類	品質
セメント	普通ポルトランドセメント	密度：3.16(g/cm^3) 比表面積：3,280(cm^2/g) 圧縮強さ(7日)：44.4(N/mm^2) (28日)：61.7(N/mm^2)
粗骨材	砕石2005 (八王子産)	絶乾密度：2.67(g/cm^3) 吸水率：0.61(％) 粗粒率：6.58
細骨材	山砂 (君津産)	絶乾密度：2.53(g/cm^3) 吸水率：2.23(％) 粗粒率：2.64
水	上水道水	

*1 飛島建設（株）技術研究所　（正会員）
*2 宇都宮大学工学部建設学科 教授・工博（正会員）
*3 (独)建築研究所　建築生産研究グループ 博士(学術)（正会員）

表－2　コンクリートの調合および品質

水セメント比 (%)	単位水量 (kg/m^3)	細骨材率 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度(標準養生) (N/mm^2)	
					4週	56週
30	163	45.0	24.5＊(48.0)	3.6	78.5	92.1
40	168	42.0	19.5	4.6	55.5	68.5
60	167	44.0	16.0	5.0	32.1	37.9

注）＊:( )内はスランプフロー値を示す。

写真－1　酸性劣化試験水槽

(1) 供試体

材齢 4 週まで標準養生したφ100×200mm の円柱供試体を用い，初期値を測定して酸性溶液へ浸漬した。

(2) 試験槽および供試体の設置

試験槽は，**写真－1** に示す容量 500 リットルの水槽を用いて，試験槽内の酸性溶液を毎分 35 リットルの流量で循環させて槽内の酸性溶液の濃度を均一に保った。供試体は 30mm 以上の間隔を空けて設置するとともに，試験材齢毎に，供試体位置のローテーションを行った。また，少なくとも供試体の体積の 2.5 倍以上の酸性溶液の量を確保し，供試体の隅々まで充分に酸性溶液を接触させた。

(3) 酸性溶液の管理

供試体を浸漬すると試験槽中の酸性溶液の pH が変化するため，毎日 pH を測定し，濃度が 50～100 倍の同種の酸性溶液を加えて，pH の調整を行った。pH の調整は，浸漬開始より pH が安定した 9 箇月頃までは毎日行い，その後は数日おきに行った。また，浸漬期間 13，26，39 および 52 週には，酸性溶液の全交換を行った。酸性溶液の温度は 20±3℃とした。

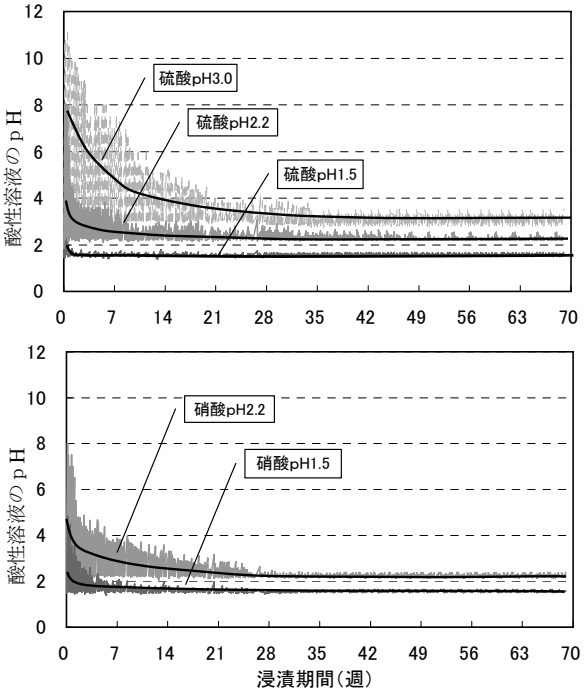
図－1 に各試験槽の pH 測定値を示す。浸漬初期には pH の上昇と下降を繰り返したが，浸漬期間の経過に伴い徐々に安定した。この傾向は，pH が 3.0 の場合に顕著にみられ，pH が 2.2 および 1.5 では，早い段階でほぼ目標の pH となった。pH は，硫酸または硝酸の投入による調整後は急激に上昇し，その後は緩慢に上昇する傾向にあり，この pH 変化を表す曲線を$\sqrt{t}$則に従うとみなして，各日の pH の平均値をその日の代表 pH と扱うこととした。すなわち，各日の pH の上昇高さの 2／3 を各日の代表 pH とした。この代表 pH を**図－1** に実線で示した。

(4) 供試体の扱い

浸漬期間 4,8,13,26,39,52,69 週に供試体を次の 2 通りの方法で洗浄処理して各種測定を行った。

洗浄なし：供試体の表面に軽く水を流すのみで，付着した反応生成物や露出した骨材などは除去しない。

洗浄あり：剛性のあるブラシを用いて水洗いしながら付着した反応生成物や緩んだ露出骨材を除去した。ただし，ブラシで除去できない固い付着物はそのままとした。



図－1　酸性溶液の pH の推移

表面観察および質量変化の測定には 3 本の供試体を用いて，試験期間を通して同一の供試体を継続して測定した。また，中性化の測定には，試験材齢ごとに 2 本ずつ用い，切断して測定に供した。なお，各種測定中は供試体が乾燥しないように，供試体表面を湿潤に保った。

2.4 評価項目と測定方法

酸性溶液への浸漬による化学的腐食の評価項目として，表面の劣化状況，質量変化および中性化進行を調べた。

(1) 表面の劣化状況

浸漬期間 4,8,13,26,39,52,69 週に同一の供試体 3 本を対象に，表面の劣化状況の観察および記録を行った。

(2) 質量変化

浸漬期間 4,8,13,26,39,52,69 週に同一の供試体 3 本を対象に，式(1)により各々の質量変化率を算定し，その平均値を求めた。

$$\text{質量変化率}(\%) = \frac{Ws - Wn}{Ws} \times 100 \qquad (1)$$

ここに　Ws：浸漬前の供試体の質量(g)
Wn：浸漬による供試体の質量(g)

(3) 中性化の進行

本実験では，コンクリートのアルカリ性が酸性溶液と反応して中性となる現象を中性化と扱うものとした。浸漬期間 13, 26, 39, 52, 69 週に 2 本の供試体を用いて，高さの 1/2 の位置の切断面にフェノールフタレインを噴霧して，3 方向の未中性化域の直径を測定し，式(2)により中性化深さを算定し，その平均値を求めた。

$$\text{中性化深さ(mm)} = \frac{d_s - d_n}{2} \qquad (2)$$

ここに　ds：浸漬前の供試体の直径(mm)
dn：浸漬による供試体の未中性化域の直径(mm)

(4) 劣化外力の指標

pH の関係式である式（3）により，毎日の代表 pH から水素イオン濃度を算定して，これを浸漬期間まで累計して，水素イオン濃度の積算値（g ｲｵﾝ/l･日）を求めた。

$$pH = \log \frac{1}{C_H} \qquad (3)$$

ここに　C_H ：水素イオン濃度（gｲｵﾝ/l）

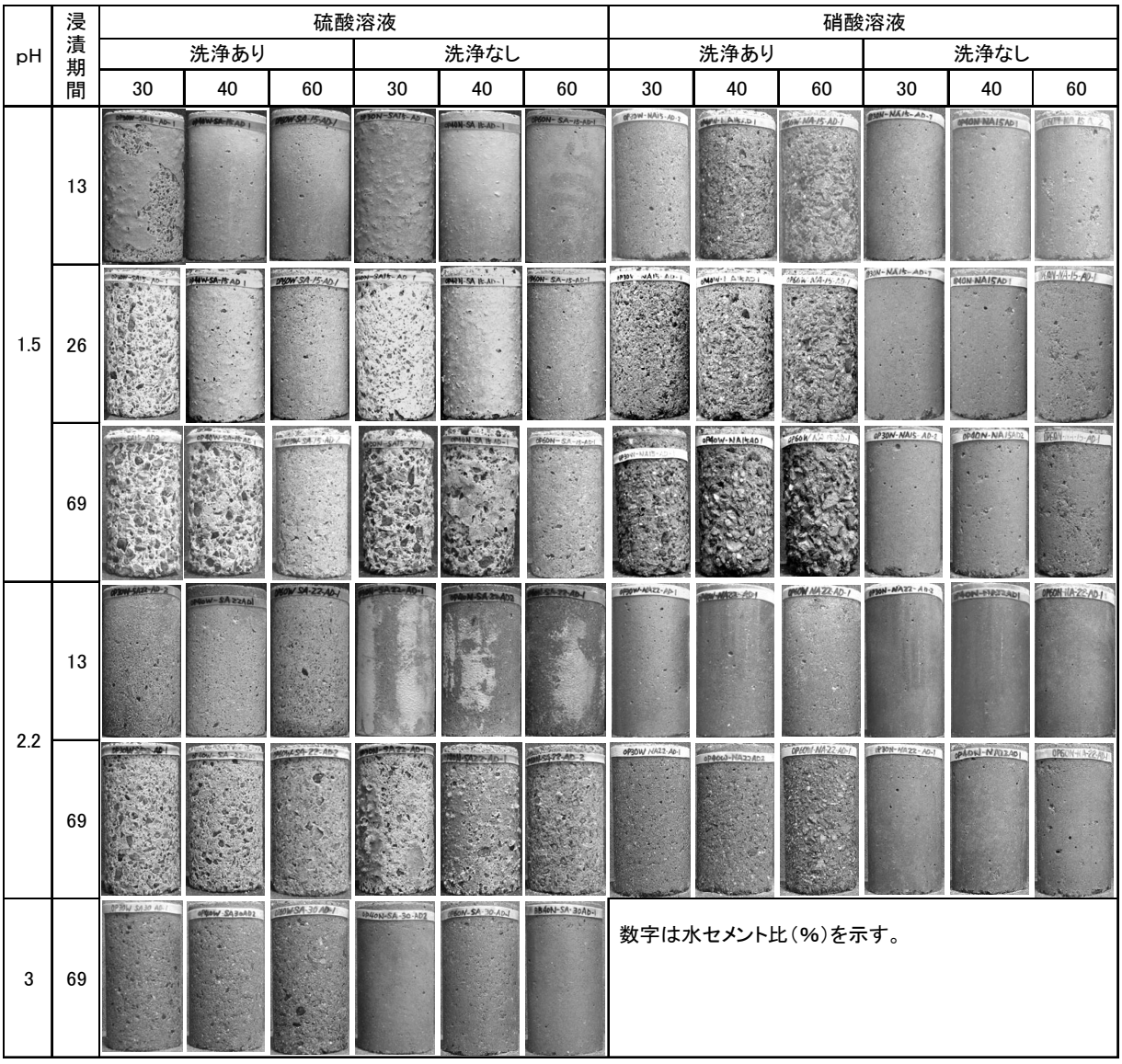
表－3　水素イオン濃度の積算値（g ｲｵﾝ/l･日）

浸漬期間		硫酸溶液			硝酸溶液	
日	週	pH1.5	pH2.2	pH3.0	pH1.5	pH2.2
91	13	2.02	0.26	0.01	1.48	0.13
182	26	3.91	0.63	0.03	3.35	0.42
273	39	5.82	0.96	0.07	5.30	0.82
364	52	8.69	1.54	0.16	8.18	1.39
483	69	12.46	2.29	0.28	11.94	2.14

試験槽毎の浸漬期間に応じる水素イオン濃度の積算値（g ｲｵﾝ/l･日）を**表－3** に示す。この水素イオン濃度の積算値は，各々の試験槽の pH と浸漬期間を反映したもので，後で述べる試験結果の考察では，酸性溶液への浸漬による劣化外力指標として扱っている。

3. 表面劣化状況

酸性溶液に浸漬した供試体表面の劣化状況を**写真－2** に示す。



写真－2　酸性劣化供試体の表面状態

3.1 硫酸による劣化

硫酸による場合，洗浄のあり・なしによる劣化の差は，洗浄ありの方がやや劣化が大きいものの，硝酸の場合に比べて，その差は小さい。コンクリートを硫酸に浸漬すると，セメント中の水酸化カルシウムと硫酸が反応して溶解度の低い二水石膏が生じ，その後二水石膏はセメント中のカルシウムアルミネート（C_3A）と反応してエトリンガイトを生成して膨張の生じることが報告[5)]されており，今回の実験でも同様の劣化過程が生じていたものと考えられる。硫酸に浸漬した当初には，供試体の表面に固い二水石膏が生じブラシによる洗浄では除去できないが，エトリンガイトの生成による膨張に移行すると，ブラシ洗浄によらなくとも自然に剥離に至ったものと思われる。その結果，洗浄のあり・なしにかかわらず表面に剥離が生じ，洗浄のあり・なしによって目視の劣化状況にあまり差異が生じなかったものと考えられる。

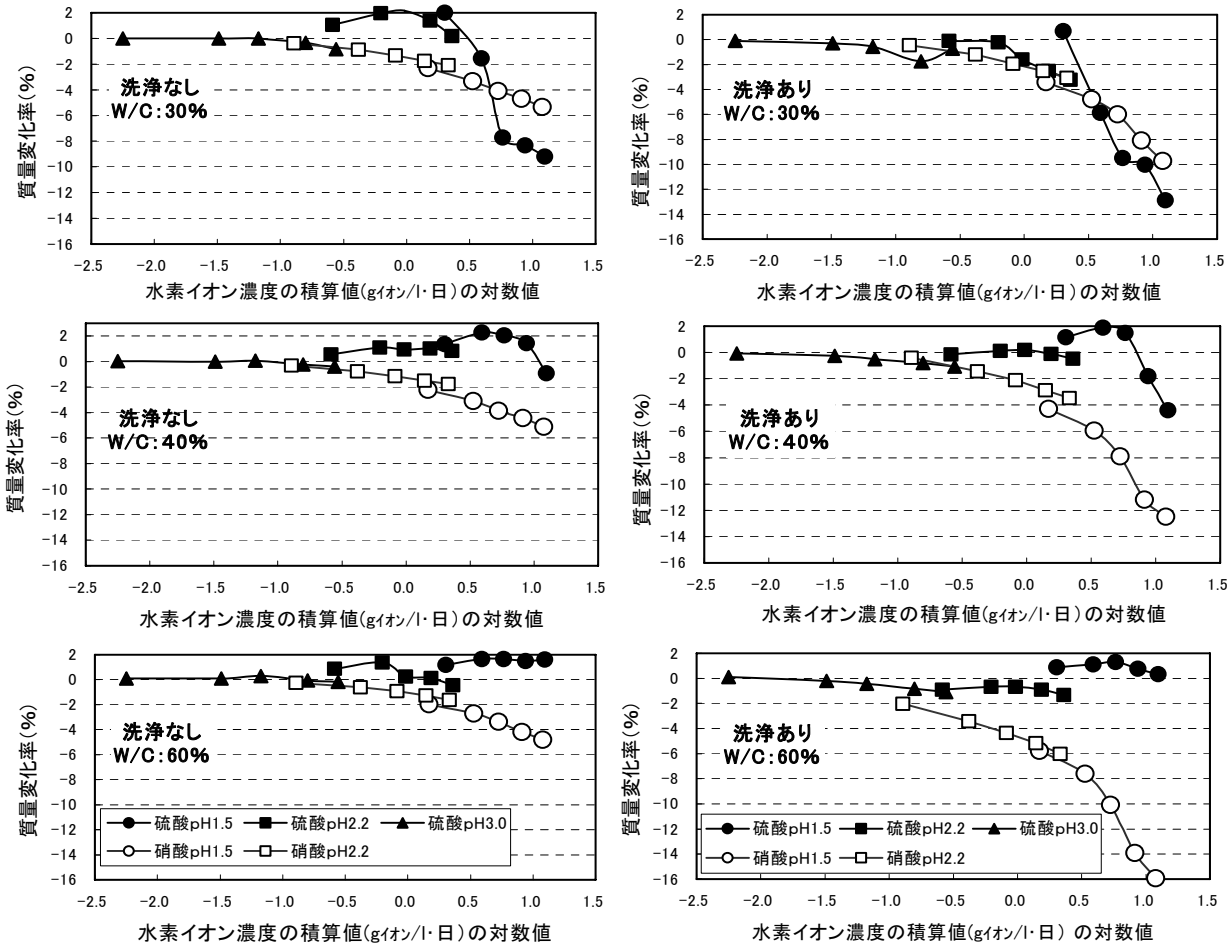
pH が 1.5 の場合は，水セメント比が 30%，40%で劣化が進み，浸漬期間 69 週で粗骨材の全面露出あるいは粗骨材の欠落にまでいたっている。pH が 2.2 の場合は，浸漬期間 69 週で細骨材の全面露出および粗骨材の部分露出が生じている。pH が 3.0 の場合は，浸漬期間 69 週において細骨材が露出する程度で，水セメント比によらず，劣化は軽微であった。

一般に酸の濃度がそれ程高くない範囲において，水セメント比の低いほど耐酸性に優れるとする見解と反する結果であった。藏重ら[2),3)]は，高濃度の硫酸では水セメント比が低いほど激しく劣化することを報告しており，本実験によっても，藏重らと同様に高濃度の硫酸の場合，水セメントが低いほど激しく劣化していた。

3.2 硝酸による劣化

硝酸による劣化は，硫酸の場合と違って，洗浄のあり・なしによって差異がみられる。洗浄なしの場合は，骨材が露出するような劣化はみられないが，洗浄ありの場合は，細骨材の露出から粗骨材の欠落までの劣化が生じている。

硝酸に浸漬した場合は，外観上は反応生成物の付着はみられないが，供試体の表面が軟質化し，洗浄ありでは軟質化した劣化層が除去されるために，浸漬期間の経過に伴って細骨材，粗骨材の露出および粗骨材の欠落へと進行する。しかし，洗浄なしの場合は，軟質化した劣化層がそのまま残されるために，洗浄のあり・なしによって表面の劣化状況に差が生じたものと考えられる。硝酸に浸漬した場合の反応によって生じる硝酸カルシウムは溶解性が高く[5)]，硝酸カルシウムの溶出によってコン



図－2　質量変化率と水素イオン濃度の積算値の対数値の関係

クリート表面の軟質化が進み，軟質化した劣化層が洗浄によって容易に除去されたものと考えられる。

4. 質量変化率の推移

硫酸および硝酸に浸漬した質量変化率の推移を**図－2**に示す。**図－2** の X 軸は，水素イオン濃度の積算値の対数値であり，供試体に作用した酸浸漬による劣化外力指標にあたるものである。**図－2** に示すように，硫酸と硝酸に浸漬した場合では，質量変化の異なる傾向にある。

4.1 硫酸浸漬の場合

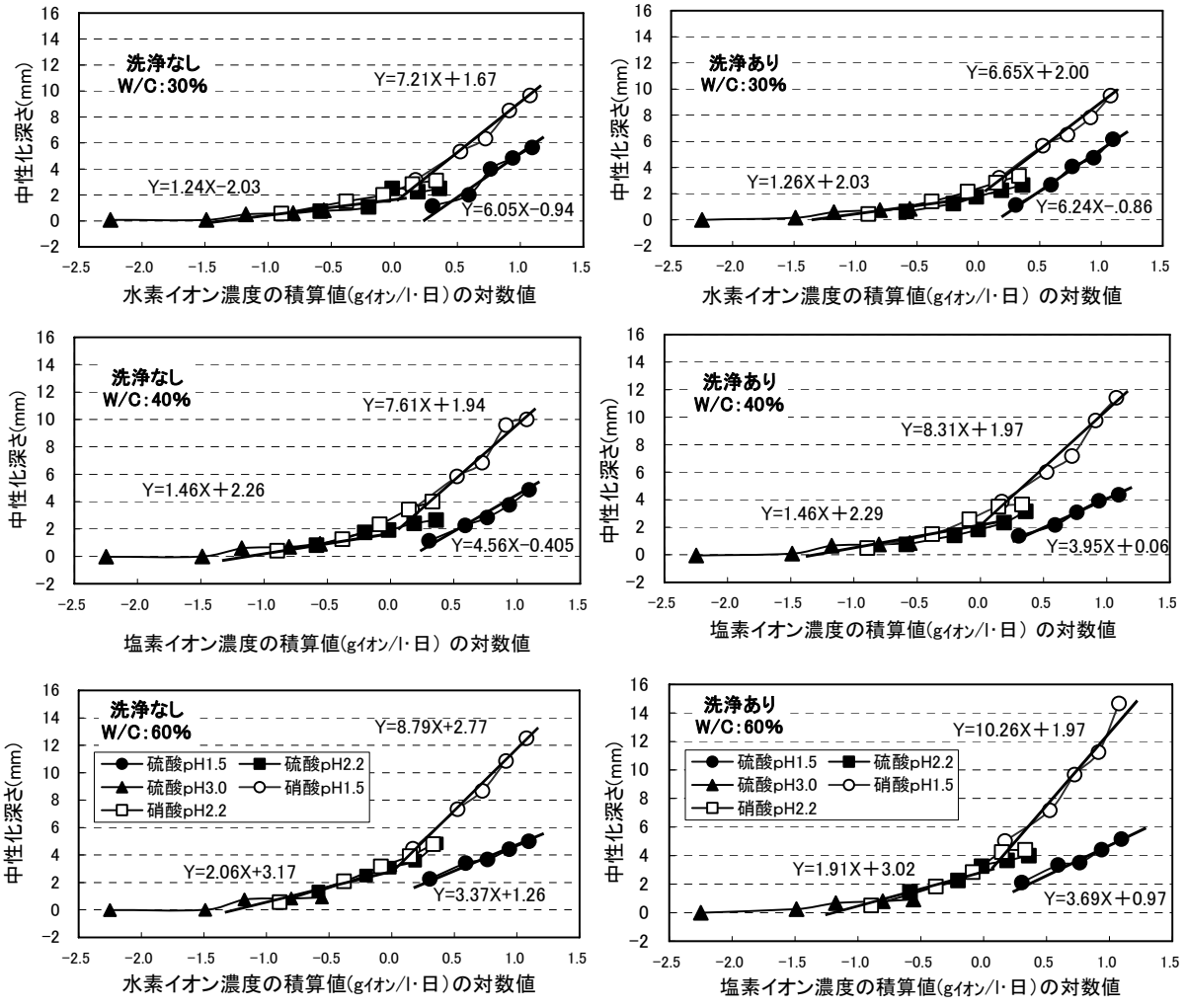
pH2.2 あるいは pH1.5 と劣化作用の大きな場合に質量増加が生じている。水セメント比 60%では徐々に質量増加が継続しているが，40%では質量増加のピークを迎え，質量減少に転じている。30%では質量増加のピークを早期に迎え大きな質量減少に至っている。これらは，前述した硫酸浸漬による劣化進行過程によるもので，二水石膏の積層とその後エトリンガイトとなり膨張･剥離する劣化が生じたことによると考えられる。

水セメント比が小さく高品質となるコンクリートほど質量増加が早期に生じ，その後の質量減少も大きく，表面劣化でみられた傾向と同様に，水セメント比の低いほど耐酸性に優れるとする従来の知見と反するものとなった。また，洗浄のあり・なしをみると，洗浄処理によって質量増加の抑制や質量減少の助長が生じている程度で大きな影響はない。

4.2 硝酸浸漬の場合

硝酸溶液の pH に従い連続的に徐々に質量減少が生じている。洗浄なしの場合，水セメント比によって質量減少に大きな差異はない。洗浄なしの表面観察では骨材が露出するような劣化はみられないが，質量減少は生じており，セメント成分の溶解により質量減少が発生しているものと考えられる。洗浄ありの場合，洗浄なしに比較質量減少が 1.5～2.5 倍大きく，洗浄処理によって軟質化した劣化層が除去されたものと考えられる。

質量減少は，水セメント比 30%，40%および 60%の順に大きくなり，水セメント比の低いほど耐酸性に優れるとする従来の知見と一致する結果であった。酸の種類によって，酸性劣化による質量変化は異なる傾向を示すものといえる。



図－3　中性化深さと水素イオン濃度の積算値の対数値の関係

5. 中性化の進行

硫酸および硝酸に浸漬した中性化の進行を**図－3** に示す。**図－3** の X 軸は，水素イオンの濃度の積算値の対数値であり，前述のように供試体に作用した酸浸漬による劣化外力指標にあたるものである。

図－3 に示すように，水素イオン濃度の積算値の小さい場合には，中性化の進行も少なく硫酸と硝酸による違いはほとんどみられない。ただし，pH が小さく水素イオン濃度の積算値の大きい場合には，中性化の進行も大きくなり，硫酸に比べて硝酸の方が大きいものであった。また，洗浄のあり･なしでは，洗浄ありがやや中性化進行の大きい傾向である。質量変化に比べて中性化の進行の方が酸性液の種類による劣化の影響が小さい。

図－3 の傾向から，酸性による劣化作用の弱い pH2.2 と 3.0 のグループと劣化作用の強い硫酸 pH1.5 グループおよび硝酸 pH1.5 グループの 3 つグループに分けて，直線回帰を求めた。これらの回帰係数を比較すると，水素イオン濃度の積算値，水セメント比の違いおよび酸性溶液の種類によって一定の関係にある。水素イオン濃度の積算値の小さい pH2.2 と 3.0 のグループでは回帰係数は 1.24～2.06 範囲にあり，水セメント比の低いほどより傾きが小さい。

また，水素イオン濃度の積算値の大きな pH1.5 の硝酸のグループでは， pH2.2 と 3.0 のグループから中性化の進行が連続しているものの，水素イオン濃度の積算値の対数値が 0 となる付近より，回帰係数が 6.65～10.26 と大きくなり，水セメント比 60%が最も中性化進行の大きいものであった。pH1.5 の硫酸のグループでは，中性化進行がやや小さく硝酸グループよりも右下に回帰線がずれて，回帰係数が 3.69～6.24 の範囲にある。この理由として，硫酸では表層に反応物が付着する劣化過程を生じるため，この反応物が中性化の進行を抑制したものと想定される。また，硫酸では，水セメント比 30%の回帰係数が大きく，目視観察や質量変化の傾向と一致している。

今回のように回帰係数を比較することで，コンクリートの酸性劣化の進行度を表すことが可能であることが分かった。また，中性化の進行は，酸性液の種類や表層付着物の発生の有無およびそれらの除去作用の有無の影響を受けにくいために，表面観察や質量変化に比べて，酸性劣化による指標として有効と判断される。

6. 結論

コンクリートの化学的腐食と速度の評価を目的に，濃度を変えた硫酸および硝酸の溶液にコンクリート供試体を浸漬し，浸漬期間の経過に伴う表面劣化，質量変化および中性化の進行について実験的検討を行い，以下の結論を得た。

(1) 硫酸と硝酸の酸種類によって反応による生成物の種類や性質が異なり，劣化の進行過程に影響を及ぼす。

(2)硫酸に浸漬した場合，まず二水石膏とみられる反応生成物が供試体の表面に付着し，その後セメント成分と反応してエトリンガイトを生成して，その膨張により脆弱化して，剥離・剥落が進行して骨材の露出や欠落に至る。この過程により，浸漬期間の経過に伴って生成物が付着して質量の増加がみられ，その後ピークを迎え，やがて質量減少に転じる。

(3)硝酸に浸漬した場合の反応生成物は可溶性であり，溶液中に溶出して表面部が軟化して，洗浄によって骨材露出や欠落などの著しい劣化がみられる。一方，洗浄なしでは目視による劣化はみられないが，質量減少が生じている。

(4)硫酸による場合，水セメント比 30%に劣化の大きな傾向があり，水セメント比が低いほど化学抵抗性に優れるとするこれまでの知見に反するものであった。硝酸の場合，水セメント比が低いほど化学抵抗性に優れるとする知見と一致するものであった。

(5)水素イオン濃度の積算値の対数値が 0 以下となる劣化作用の弱い範囲では，中性化の進行は緩慢であるが，0 以上の劣化作用の強い範囲では中性化の進行が大きい。水素イオン濃度の積算値を酸浸漬の劣化外力指標と扱い，それと中性化の進行との関係により化学的腐食の進行度を表すことが可能と考える。

(6)硫酸や硝酸等の種類によって，反応生成物有無や劣化過程が異なるため，洗浄作用のあり・なしによって質量変化に影響を及ぼすため，それらの影響を受けにくい中性化の進行が，化学的腐食による劣化状態の評価指標として有効と判断される。

参考文献

1)田中,桝田,津崎,加藤;「コンクリートの酸性劣化の進行に関する研究」日本建築学会 2003 年度大会学術講演梗概集,A-1, pp.557-558, 2003.9

2)藏重勲,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(1)」,生産研究 52 巻 10 号, pp.59-62 ,2000.10

3)藏重勲,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(2)-浸食および中性化の進行-」,生産研究 53 巻 3 号, pp.50-69, 2001.3

4)菅原高志,桝田佳寛,中村成春;「円心成型した高強度コンクリートの耐酸性に関する研究」コンクリート工学年次論文集,Vol.24, pp.621-626, No.1,2002

5)水上国男;「コンクリート構造物の耐久性シリーズ･化学的腐食」技報堂出版㈱,1986

6)JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法)」コンクリート工学,vol.23,No.3, pp.59-62 , 1985