

論文 各種金属塩溶液への浸漬試験を通じたモルタルの酸劣化特性

上田 洋^{*1}・岸 利治^{*2}

要旨：酸の作用を受けたコンクリートにおける変質を，酸の pH，陽イオンの作用程度などを通じて明らかにするために，モルタル供試体を用いて各種の pH を有する金属塩化物溶液への浸漬試験を行った。その結果，モルタル深さ方向の変色状態が用いる金属塩の種類によって異なり，変色域における陽イオンの浸透，総細孔容積および Ca の溶出状況に違いがあること，これらの現象はそれぞれの金属種が沈着する pH が異なることに起因することを明らかにした。また，酸の作用によるモルタル内部の挙動は，モルタル内部における細孔溶液の pH 変化として説明できることを明らかにした。

キーワード：コンクリート，化学的侵食，酸，金属塩，pH

1. はじめに

酸の作用によるコンクリートの侵食は，下水管の微生物腐食がよく知られており¹⁾，筆者らはトンネル覆工コンクリートの劣化についても報告している²⁾。酸の作用を受けたコンクリートでは，侵食を受けた表層と内側の領域との境界付近に，細孔溶液の pH に応じて各種の金属種が濃縮を生じる³⁾。また， 0.025mol/dm^3 の硝酸もしくは硫酸に 1 年以上にわたって浸漬すると，セメントペーストの外郭部分に淡灰色の領域が形成されることが報告されており⁴⁾，侵食によって顕著な軟化を受ける領域の内側においても変質を生じることが推定される。これらの現象を理解するには，酸の作用を受けたコンクリートについて，内部の変質を含めた挙動を明らかにすることが必要である。特に，作用する酸の pH はコンクリートの劣化に大きな影響を与える。

しかしながら，コンクリートを酸に浸漬する実験では，コンクリートからの OH⁻ の溶出によって溶液の pH が変化するため，特に弱酸を長期間にわたって作用させることは一般に難しい。その一方で，金属塩は水溶液中で加水分解して金属塩の種類に応じた種々の pH の溶液を生成し，これらは緩衝作用を有することから pH 変化を生じにくいと考えられる。また，種々の金属塩を用いることにより，陽イオンの影響を知ることができる。そこで，本研究ではモルタル供試体を各種の金属塩溶液に浸漬する実験を行い，酸の作用によるモルタル供試体の変化を知ることによって，酸の作用を受けたコンクリートの挙動を明らかにすることを試みた。

2. 実験概要

モルタル供試体は， $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱とし，水セメント比を 0.5，砂セメント比を 2.0 の配合とした。作製したモルタルのフロー値は 225mm であった。

この供試体を打設から 24 時間後に脱型し，材齢 14 日まで標準水中養生を行った後に浸漬試験に供した。浸漬液には，表-1 に示すように各種の金属塩溶液および比較用として金属塩無添加溶液を用いた。金属塩の種類は，溶液の pH 等を考慮して定めることとし，このために通常のコンクリートにはなじみの薄い Mn や Sn も採用した。浸漬液には，塩化物を用いた。硫酸塩を用いなかったのは，硫酸塩では $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等の生成によりモルタルの破壊を生じることが懸念されたことによる。したがって，本試験においては外部からの SO_4^{2-} の作用による膨張挙動は検討の対象外としている。

金属塩を含む浸漬液では，表-1 に示す試薬 50g をそれぞれ純水 0.500dm^3 に添加した溶液とした。なお，試薬によっては完全に溶解せず，容器の底部に沈殿を生じたものもある。溶液の pH は，金属塩無添加および NaCl， MgCl_2 ，KCl， CaCl_2 の各溶液が pH5.4～6.2 の範囲にあり，他の溶液はこれよりも pH が小さく，特に SnCl_2 溶液では pH1.0， FeCl_3 では pH1.5 の強酸性を示した。これらの溶液に作製した供試体を 1 本ずつ浸漬し，34 ヶ月間静置し

表-1 浸漬試験に用いた試薬の種類と溶液の pH

浸漬液	使用した試薬	p H		
		浸漬37日	浸漬47日	浸漬34ヵ月
金属塩無添加	(なし)	11.4	12.2	11.7
NaCl	NaCl	11.7	12.7	12.6
MgCl_2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.7	9.7	11.8
AlCl_3	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.2	3.5	10.5
KCl	KCl	12.0	13.0	12.9
CaCl_2	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.4	12.3	11.9
MnCl_2	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.3	7.8	7.8
FeCl_3	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.5	1.5	11.3
SnCl_2	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.1	1.4	11.5

*溶液は浸漬初期の変動の影響を避けるために，浸漬から32日目に一度交換し，その後は無交換とした。

*1 (財) 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 (コンクリート材料) 研究室長 博(工) (正会員)

*2 東京大学生産技術研究所 教授 博(工) (正会員)

た。溶液は浸漬初期の変動の影響を避けるために、浸漬から 32 日目に一度交換し、その後は試験終了まで同一の溶液を使用した。

表-1 には、溶液の pH を合わせて示している。金属塩の種類によっては、溶液中で加水分解して酸性となり、その程度は金属種によって異なるため溶液の pH もそれぞれ異なる。今回の実験では、金属塩無添加溶液、NaCl 溶液、KCl 溶液および CaCl₂ 溶液が浸漬初期から塩基性を示した。MgCl₂ および MnCl₂ 溶液は弱塩基性ではあるものの、金属塩無添加溶液よりも低い pH を示した。AlCl₃ 溶液、FeCl₃ 溶液、SnCl₂ 溶液はいずれも酸性を示し、その程度は AlCl₃ 溶液が最も弱く、SnCl₂ 溶液が最も強かった。なお、浸漬から 34 ヶ月後には多くの溶液が塩基性となった。

3. 実験結果および考察

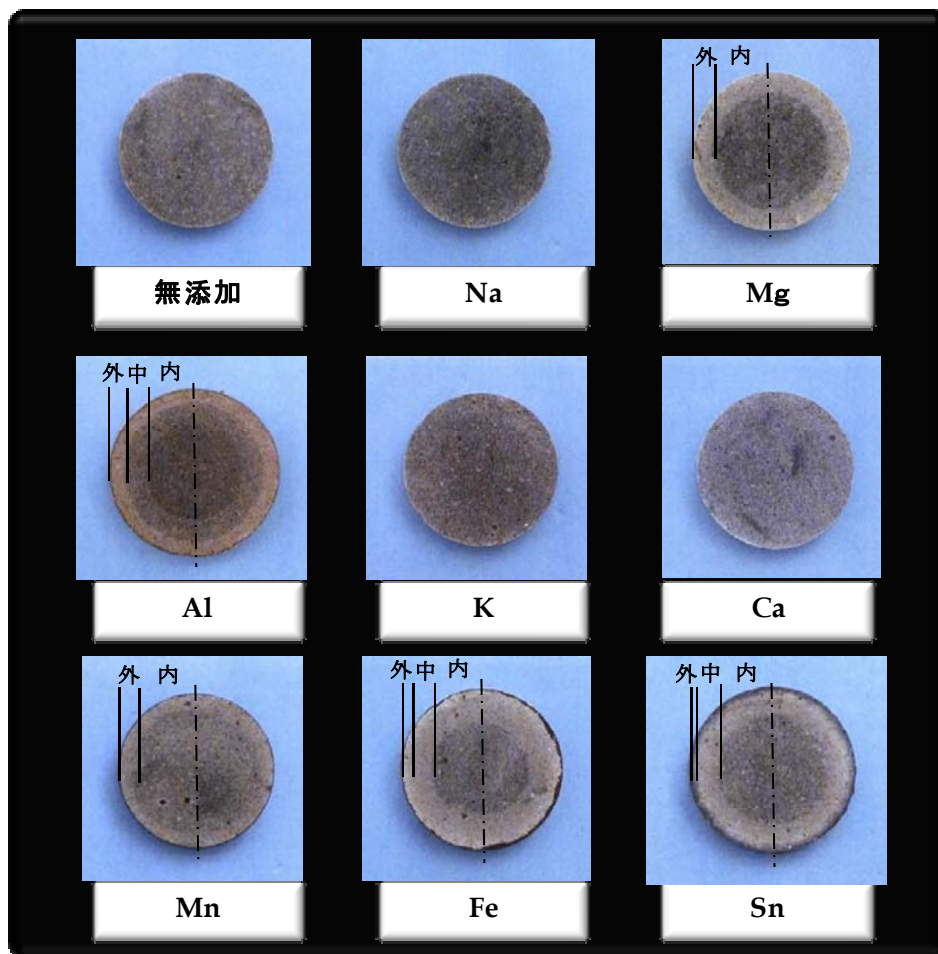
3.1 供試体切断面の状況

写真-1 に、浸漬から 34 ヶ月を経過した供試体の切断面を示す。金属塩無添加および NaCl、KCl、CaCl₂ の各

溶液に浸漬した供試体では目立った特徴はみられないが、MgCl₂ および MnCl₂ 溶液に浸漬した供試体では表面から深さ 5～7mm 付近までの部分（以後「外側」と呼ぶ）に変色がみられ、変色のみられない内側と 2 色に分かれている。AlCl₃、FeCl₃ および SnCl₂ 溶液に浸漬した供試体では、表面から深さ 3～4mm 付近までの外側部分に変色がみられるほか、深さ 3～4mm 付近から深さ 9～11mm 付近までの領域（以後、「中央」と呼ぶ）には表面付近とは異なる変色域がみられ、変色のみられない内側と合わせて 3 色に分かれている点に特徴がある。各溶液にみられるこれらの特徴は、浸漬溶液の pH と関連づけることができる。すなわち、当初から高い塩基性を示す溶液（金属塩無添加、NaCl、KCl、CaCl₂）に浸漬した供試体では変色がみられず、弱塩基性を示す溶液（MgCl₂、MnCl₂）に浸漬した供試体では 2 色に分かれており、酸性を示す溶液に浸漬した供試体（AlCl₃、FeCl₃、SnCl₂）では 3 色に分かれていることがわかる。

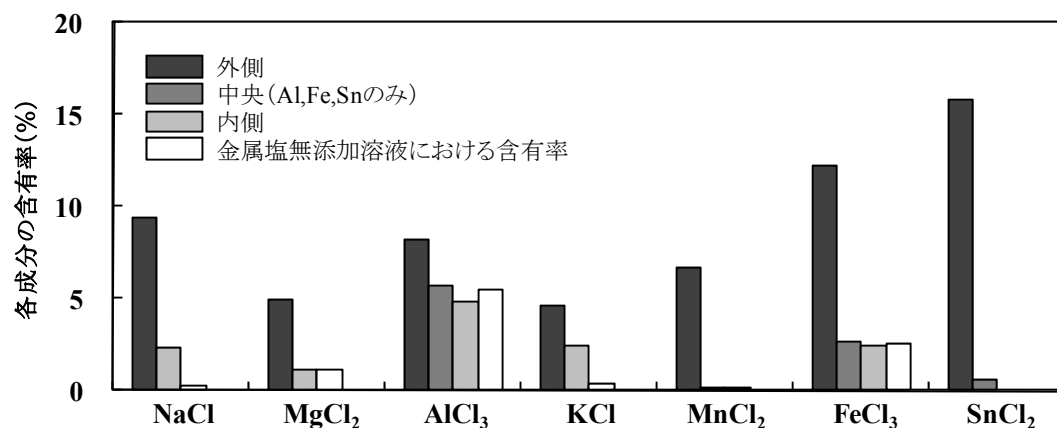
3.2 各成分の含有率に関する検討

図-1 に、浸漬から 34 ヶ月を経過した供試体における

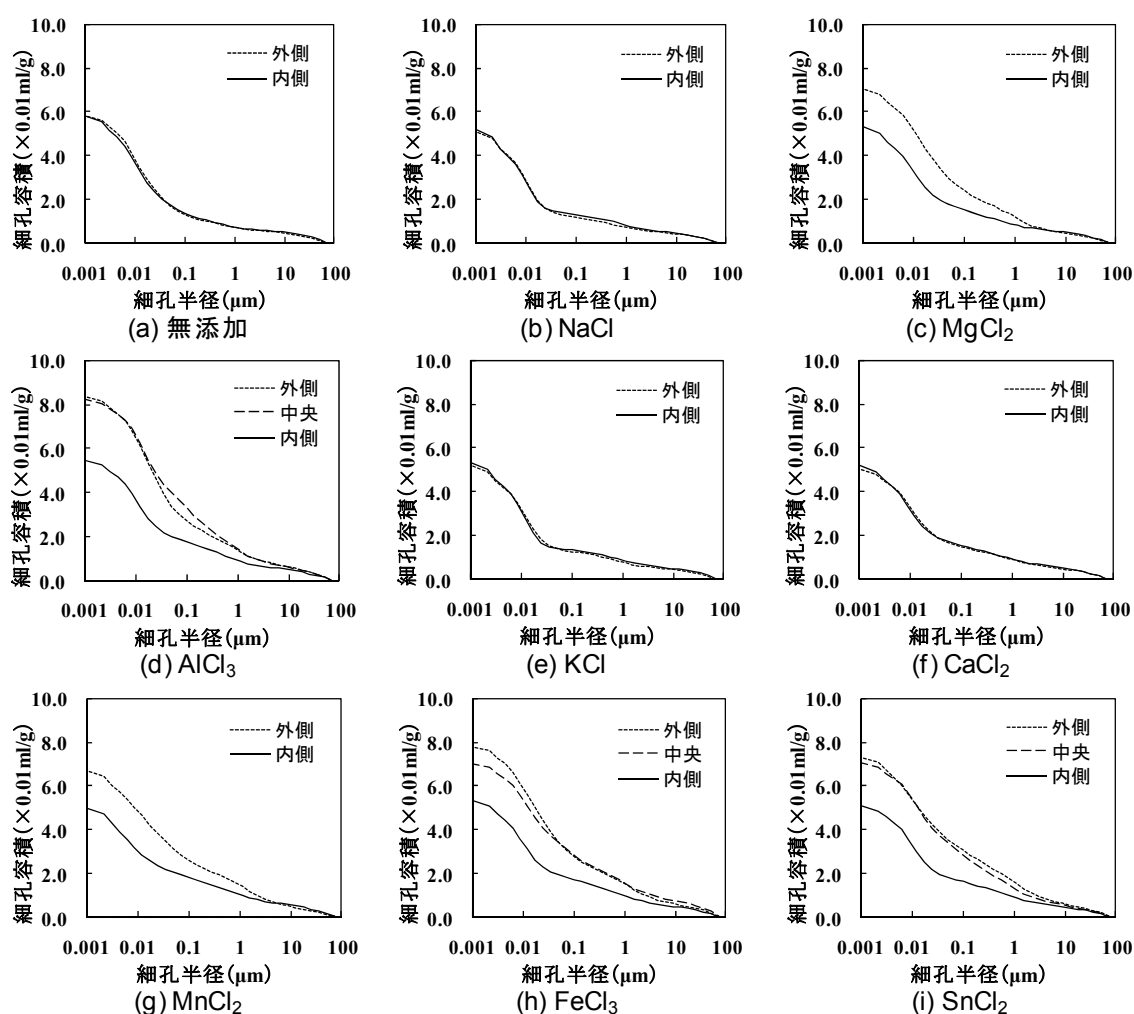


外:外側, 中:中央, 内:内側をそれぞれ示す。

写真-1 金属塩溶液に浸漬したモルタルの断面



図－1 金属塩溶液に 34 ヲ月間浸漬したモルタルの各成分含有率



図－2 金属塩溶液に34ヵ月間浸漬したモルタルの細孔容積（累積）

各成分の含有率について、蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いて測定した結果を示す。各供試体の測定結果は左から順に、外側の変色域 (変色域のみられない NaCl および KCl 溶液に浸漬したモルタルは、表面から深さ 10mm までを対象とした)、中央の変色域 (変色が 3 段階でみられる AlCl₃, FeCl₃, SnCl₂ 溶液に浸漬したモルタルのみ)、

内側の非変色域 (変色域のみられないモルタルは深さ 10mm 以深を対象とした)、金属塩無添加溶液に浸漬した供試体における各成分の含有率をそれぞれ示す。対象とした成分は、NaCl 溶液では Na₂O 量, MgCl₂ 溶液では MgO 量, AlCl₃ 溶液では Al₂O₃ 量, KCl 溶液では K₂O 量, MnCl₂ 溶液では MnO 量, FeCl₃ 溶液では Fe₂O₃ 量, SnCl₂

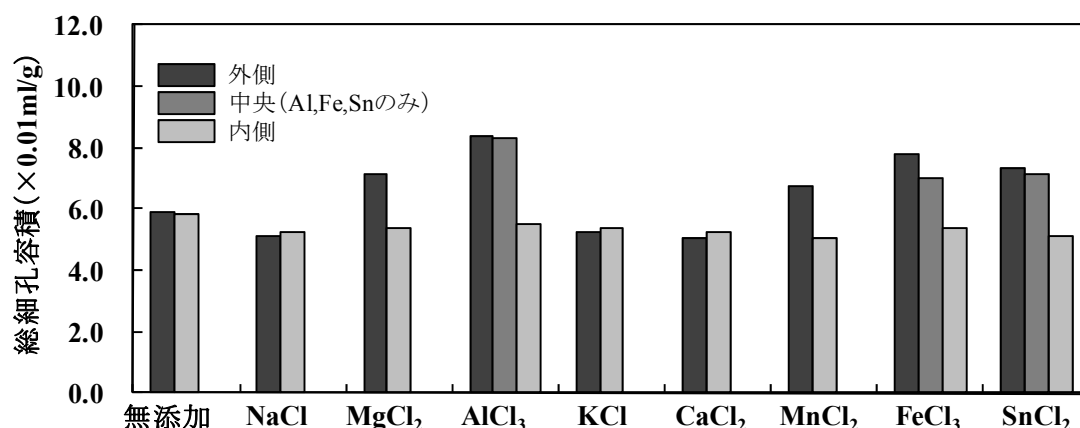


図-3 金属塩溶液に 34 カ月間浸漬したモルタルの総細孔容積

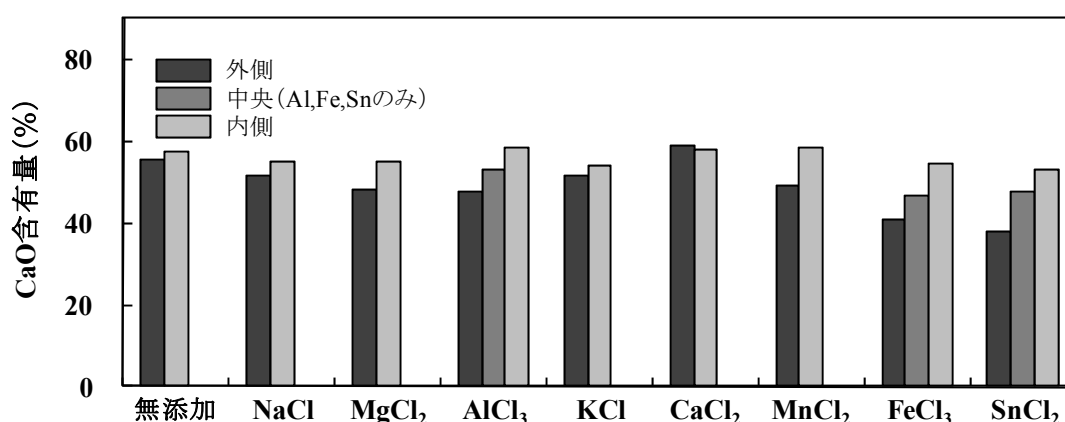


図-4 金属塩溶液に 34 カ月間浸漬したモルタルの CaO 含有率

溶液では SnO 量とした。いずれも外側からモルタル内部へ浸透していることから、外側の含有率が内側の含有率よりも高い。

金属種ごとにみると、Na と K は内側における含有率が金属塩無添加の含有率よりも高いことから、深さ 10mm 以深の内側域にまでこれらのイオンが浸透していることがわかる。供試体断面が 2 色に分かれた Mg と Mn は、内側の含有率が金属塩無添加の含有率とほぼ同じであることから、Na や K とは異なり内側域への浸透がほとんどみられない。供試体断面が 3 色に分かれた Al, Fe, Sn では、外側の含有率は高いものの、中央の含有率はいずれも内側および金属塩無添加の含有率とほぼ同じであり、AlCl₃, FeCl₃ および SnCl₂ の各溶液におけるこれらの陽イオンのモルタルへの浸透は外側域に留まっていることがわかる。

すなわち、供試体断面が 2 色および 3 色に分かれたモルタルでは、外側域が陽イオンの浸透域であり、内側(中央を含む)には陽イオンがほとんど浸透しないといえる。

3.3 細孔容積に関する検討

図-2 に、浸漬から 34 カ月を経過した供試体における

モルタルの細孔容積(累積)を測定した結果を示す。また、図-3 には総細孔容積を比較した結果を示す。各供試体の測定結果は左から順に、外側の変色域(変色域のみられない金属塩無添加および NaCl, KCl, CaCl₂ 溶液に浸漬したモルタルは、表面から深さ 10mm までを対象とした)、中央の変色域(変色が 3 段階でみられる AlCl₃, FeCl₃, SnCl₂ 溶液に浸漬したモルタルのみ)、内側の非変色域(変色域のみられないモルタルは深さ 10mm 以深を対象とした)をそれぞれ示す。供試体断面に変色のみられない金属塩無添加, Na, K, Ca では、表面から深さ 10mm までの領域と深さ 10mm 以深の領域において細孔の分布性状および総細孔容積には特に違いがみられず、総細孔容積はいずれも金属塩無添加の溶液に浸漬したモルタルの測定値に近い。ただし、試料のごく表面において細孔容積が増加している可能性は否定できない。これに対し、供試体断面が 2 色に分かれた Mg と Mn は、いずれも外側の総細孔容積が内側と比べて多い。内側の総細孔容積は、金属塩無添加の溶液に浸漬したモルタルの測定値とほぼ同じであることから、外側域では浸漬液の影響によってセメントペースト組織が疎になったことがわかる。

供試体断面が 3 色に分かれた Al, Fe, Sn でも同様に外側の総細孔容積が内側と比べて多い。これらの供試体でも、内側の総細孔容積は金属塩無添加の溶液に浸漬したモルタルの測定値とほぼ同じであることから、外側域では浸漬液の影響によってセメントペースト組織が疎になったことがいえる。また、中央の総細孔容積も内側と比べて多く、この領域もセメントペースト組織が疎になったことがいえる。興味深いことに、浸漬液に含まれる陽イオンの浸透は外側域のみに留まっていたのに対し、総細孔容積の増加は外側域のみならず中央にまで及んでいる。

3.4 CaO 含有率に関する検討

図-4 に、浸漬から 34 ヶ月経過した供試体における CaO の含有率を XRF にて測定した結果を示す。各供試体の測定結果は左から順に、外側の変色域（変色域のみられない金属塩無添加および NaCl, KCl, CaCl₂ 溶液に浸漬したモルタルは、表面から深さ 10mm までを対象とした）、中央の変色域（変色が 3 段階でみられる AlCl₃, FeCl₃, SnCl₂ 溶液に浸漬したモルタルのみ）、内側の非変色域（変色域のみられないモルタルは深さ 10mm 以深を対象とした）をそれぞれ示す。金属塩無添加, Na, K では表面から深さ 10mm までの領域における CaO 含有率が深さ 10mm 以深よりもわずかに少ない。これは、表層の Ca が浸漬液中に溶出したことによると考える。Ca では、浸漬液から Ca が供給されることもあって深さによる違いは少なく、むしろ表面側がわずかに多くなっている。供試体断面が 2 色に分かれた Mg と Mn では、外側に含まれる CaO 含有率が内側よりも少なく、外側域において Ca の溶出が認められる。供試体断面が 3 色に分かれた Al, Fe, Sn では、いずれも内側から中央、外側にいくにしたがって CaO 含有率が少なくなっており、外側および中央において Ca の溶出が認められ、その程度は外側で多いことがわかる。CaO の少ない領域は、いずれも XRD 分析により Ca(OH)₂ のピークが確認されず、Ca の溶出を生じていると推定される。

前述のように、Pavlik は 0.025mol/dm³ の硝酸もしくは硫酸に 1 年以上にわたって浸漬すると、セメントペーストの外郭部分に淡灰色の領域が形成されることを報告しており、これをコア層と呼んでいる²⁾。コア層の厚さは時間の経過とともに大きくなり、コア層と酸の影響を受けていないセメントペーストとの違いは小さいものの、コア層では CaO が約 10% (7~25%) 低下している点が重要な違いであると述べている。本研究において得られた変色域も、このコア層と同じ現象を示していると考えられる。

3.5 金属塩の種類と劣化形態の特徴

図-5 は、以上の分析結果を模式化したものである。

(1) Na,K		←表面	(変色みられず)	内側
浸漬液の陽イオン		浸透		浸透せず
総細孔容積		増加?		増加せず
Caの溶出		溶出あり		溶出せず

(2) Mg, Mn		外側変色域	内側
浸漬液の陽イオン		浸透	浸透せず
総細孔容積		増加	増加せず
Caの溶出		溶出あり	溶出せず

(3) Al, Fe, Sn		外側変色域	中央変色域	内側
浸漬液の陽イオン		浸透		浸透せず
総細孔容積		増加		増加せず
Caの溶出		溶出あり		溶出せず

図-5 金属塩溶液に浸漬したモルタル断面の特徴

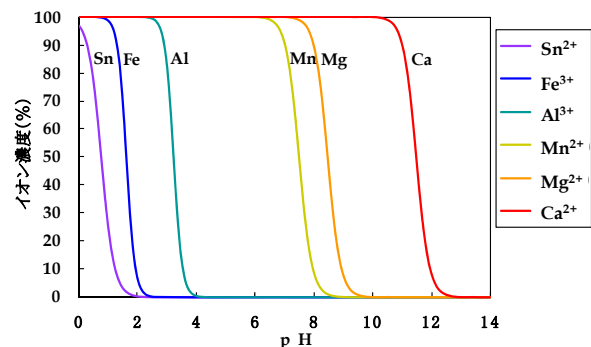
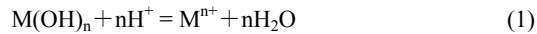


図-6 各金属種におけるイオン濃度と pH との関係

それぞれの供試体の性状は、溶液の pH で異なる。溶液が浸漬初期から塩基性になった金属塩無添加溶液、NaCl 溶液および KCl 溶液にそれぞれ浸漬した供試体では、陽イオンがモルタル内部へ浸透している。しかしながら、供試体の変色は生じておらず、細孔容積の増加もみられない。溶液が弱塩基性であった MgCl₂ 溶液および MnCl₂ 溶液にそれぞれ浸漬した供試体では、表層と内側との境界が目視でも明瞭に観察される。陽イオンは変色域に浸透しており、その領域では Ca の溶出と細孔容積の増加がみられる。すなわち、陽イオンの浸透域と Ca の溶出および細孔容積の増加を生じている領域はほぼ等しい。溶液が酸性になった AlCl₃ 溶液、FeCl₃ 溶液および SnCl₂ 溶液に浸漬した供試体では、目視では 3 色に分かれて観察される。陽イオンの浸透は外側の変色域のみで、中央の変色域には浸透がみられない。しかしながら、Ca の溶出は外側の変色域にとどまらず中央の変色域でも生じており、外側および中央の変色域において細孔容積の増加がみられる。したがって、溶液が酸性になった試験体では、陽イオンの浸透よりも深くまで Ca の溶出と細孔容積の増加を生じていることがわかる。

3.6 劣化形態と pH との関係

図-6 に、いくつかの金属種について、式(1)の化学平衡を仮定し、式(2)³⁾を用いてイオン濃度と pH との関係を算出した結果を示す。



$$\log ([M^{n+}] / [M(OH)_n]) \\ = -\Delta G / 2.303RT + n \log [H^+] \quad (2)$$

ここに、M：金属元素、 ΔG ：系の標準自由エネルギー、R：気体定数、T：絶対温度である。

溶液が酸性を呈した $AlCl_3$ 溶液、 $FeCl_3$ 溶液および $SnCl_2$ 溶液では、溶出した Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sn^{2+} は図-6 に示したように pH2~4 以上では沈殿を生じるので、中央の変色域に浸透しないのは、中央の変色域における pH はこれらのイオンが沈殿を生じる pH よりも高いことが推定される。その一方で、中央の変色域では内側の未変色域よりも pH が低いために、Ca の溶出と細孔容積の増加を生じたと推定される。Ca についても式(2)が適用できると仮定すれば、中央の変色域における Ca の溶出は細孔溶液の pH と関連づけられる。すなわち、中央の変色域は Al、Fe、Sn が溶出せずかつ Ca が溶出しやすい pH であったと推定される。この考えによれば、Ca の溶出も濃縮の理論と同様に取り扱うことができる。筆者らは、酸の作用を受けたモルタルからの各成分の溶出や濃縮には時間のかかることを既に報告している⁵⁾。このことは、Pavlik の実験において 1 年以上の長期にわたって浸漬した時にコア層の生成がみられたこととも合致する。

$MgCl_2$ 溶液および $MnCl_2$ 溶液では、 Mg^{2+} および Mn^{2+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sn^{2+} よりも沈殿を生じる pH が高いので供試体内部へ浸透しやすく、これらのイオンが浸透しない領域では Ca の溶出が生じにくい pH を保持しているため、中央の変色域は発生せず、陽イオンの浸透域と Ca の溶出および細孔容積の増加を生じる領域とがほぼ等しくなると推定される。 $NaCl$ および KCl 溶液では、 Na^+ および K^+ は通常の細孔溶液の pH では沈着しないので、供試体内部へ浸透し、そのために変色域を生じなかったと推定される。なお、浸漬試験中に溶液の pH が上昇したものもあるが、例えば $FeCl_3$ 溶液に浸漬したモルタルでは、pH の上昇に伴ってモルタルへの Fe の浸透が抑制され、侵食に伴う細孔容積の増加や Ca の溶出も抑制されるので、全体として見ればモルタルの変質が抑制されることが考えられる。換言すれば、モルタルに認められる変質は、

pH が小さい値を示していた時に生じた変質がそのまま残っているものといえる。

以上のことから、金属塩溶液に浸漬したモルタルにみられたこれらの現象は、細孔溶液の pH 分布に起因して生じたものであり、酸の作用を受けたコンクリートにみられた濃縮層と同じ理論で説明できる。また、Ca の溶出も酸の作用による金属種の溶出と本質的には同じ現象であり、統一的に説明できると考える。

4. まとめ

本研究によって得られた成果をまとめて以下に示す。

- (1) 各種の金属塩溶液に 34 ヶ月間浸漬したモルタルでは、金属塩の種類に応じて深さ方向の変色状態が異なり、深さ方向に変色がみられないもの、2 色の変色がみられるもの、3 色の変色がみられるものに分類されることを明らかにした。
- (2) これらの変色域では、陽イオンの浸透、総細孔容積および Ca の溶出状況に違いがあり、これらの現象はそれぞれの金属種が沈着する pH が異なることに起因することを明らかにした。
- (3) 酸の作用によるモルタル内部の挙動は、モルタル内部における細孔溶液の pH 変化として説明できることを示した。

参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会化学的侵食・溶脱研究小委員会：コンクリート技術シリーズ 53，コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状，土木学会 (2003)
- 2) 上田洋，松田芳範，西尾壮平，佐々木孝彦：トンネル覆工コンクリートの劣化について，コンクリート工学年次論文集，26(1)，759-764 (2004)
- 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，17(1)，991-996 (1995)
- 4) Pavlik, V. : Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids PART 2 : Formation and Chemical Composition of the Corrosion Products Layer, Cem.Concr.Res., 24(8), 1495-1508 (1994b)
- 5) 上田洋，来海豊，工藤輝大：酸性雨など弱酸に対するセメントペースト・モルタル表層部の抵抗性評価，セメント・コンクリート論文集，51，636-641 (1997)