

## 弱酸性の硫酸酸性地盤に接するコンクリートの劣化モデルに関する一考察

小山, 智幸  
九州大学大学院人間環境学研究院都市・建築学部門

松藤, 泰典  
北九州市立大学国際環境工学部

原田, 志津夫  
都城工業高等専門学校建築学科

米澤, 敏男  
株式会社竹中工務店技術研究所

他

<https://doi.org/10.15017/19082>

---

出版情報：都市・建築学研究. 10, pp.91-101, 2006-07-15. Faculty of Human-Environment Studies, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

## 弱酸性の硫酸酸性地盤に接するコンクリートの劣化モデルに関する一考察

### Degradation Model of Concrete Exposed in Weak Sulfuric Acidity Soil

小山智幸\*<sup>1</sup>, 松藤泰典\*<sup>2</sup>, 原田志津男\*<sup>3</sup>, 米澤敏男\*<sup>4</sup>, 田中恭一\*<sup>5</sup>, 前田悦孝\*<sup>6</sup>

Tomoyuki KOYAMA, Yasunori MATSUFUJI, Shizuo HARADA,  
Toshio YONEZAWA, Kyouichi TANAKA and Yoshitaka MAEDA

This research examined the durability performance of high strength and high quality concrete in the sulfuric acid acidity soil where the pH value was about 4 ~ 5. The outdoor exposure test was carried out in Kirishima Hot Spring zone for ten years. Although the corrosion was observed at only 1~2mm from surface, but the sulfuric acid ion invaded in deeper layer steadily. On the basis of these results, the degradation model was shown.

**Keywords :** *Sulfuric Acidity Soil, Weak Acidity, Degradation Model, Concrete*  
硫酸酸性地盤, 弱酸性, 劣化モデル, コンクリート

#### 1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の耐久性を阻害する要因の一つとして、コンクリートが、薬品使用ならびに酸性地盤などの酸性環境下に置かれる場合が考えられる。従来からコンクリート構造物の耐酸性の問題は、下水道施設および温泉地帯における道路橋など主として土木構造物における重要な問題として取り上げられてきており、これまで、多くの研究者により、pH 4を下回る高濃度の硫酸の侵食作用をうけるコンクリートの耐久性に関して実験検討が行われてきた<sup>1)~5)</sup>。その結果、強酸性の硫酸酸性環境にさらされるコンクリートは、水セメント比を低減するなどの高強度高品質化を図っても、腐食抵抗性を高めることは困難であることが明らかになっている。

一方、建築物においても、自然環境下では、温泉余土などを含む比較的高濃度の硫酸酸性地盤にさらさ

れる可能性は十分にある。ただし、建築物では、このような場合であっても、土木構造物のように強酸性の硫酸酸性地盤に接することは少なく、既往の研究調査等<sup>6)</sup>でみられるように、pH 4~5程度の硫酸酸性地盤に設置されるものが比較的多く存在すると考えられる。しかしながら、pH 4~5の硫酸酸性地盤もカルシウム成分を主体とするコンクリートにとっては厳しい腐食環境であると位置づけられているにもかかわらず<sup>7)</sup>、実際のpH 4~5の硫酸酸性地盤での暴露試験例はほとんど見受けられない。さらに近年開発された高性能AE減水剤や高炉スラグ微粉末、シリカフュームなどの鉱物質微粉末を用いた高強度高品質コンクリートの硫酸酸性地盤での暴露試験例は筆者等が知る限り皆無である。また、これまでの硫酸酸性地盤における暴露試験では、高濃度の酸にさらされるコンクリートは断面欠損などのマクロな劣化現象を早期に発生するため、各仕様のコンクリートの耐久性を質量減少率や中性化深さなどの巨視的な試験方法により評価したものがほとんどであった。そこで、本研究ではpH 4~5の硫酸酸性地盤における高品質コンクリートの耐久性を明らかにすることを目的として鹿児島県霧島温泉郷硫黄谷温泉地帯の硫酸酸性地盤で暴露試験を10年以上に亘り実施し、

- \* 1 都市・建築学部門
- \* 2 北九州市立大学国際環境工学部
- \* 3 都城工業高等専門学校建築学科
- \* 4 株式会社竹中工務店技術研究所
- \* 5 株式会社フローリック
- \* 6 新日鐵高炉セメント株式会社

各種高品質コンクリートの暴露性状に関してEPMA等の機器分析を用い微小構造の面からも分析検討を行った。

本論文は、これらの分析結果をもとに、また既往の研究もふまえながら硫酸酸性地盤に接するコンクリートの劣化モデルに関する提案を行うものである。

## 2. 種々の酸性環境におけるコンクリートの劣化

### 2. 1 強酸性の硫酸、塩酸、硝酸による劣化の共通点と相違点

上田らは、強酸性の塩酸、硝酸、硫酸にさらされるコンクリートの劣化では、断面において表面付近に白色に変色した部分がみられること、また白色部分とその内部との境界に茶色の層がみられ、フェノールフタレイン溶液を噴霧したときの呈色部・非呈色部の境界と一致することを示した<sup>7)8)</sup>。表面付近の白色に変色した部分では、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (石こう) が生成し<sup>11)2)7)</sup>、セメントペースト組織が崩壊、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (水酸化カルシウム) もみられない。また  $\text{SiO}_2$  量が多く、シリカゲルの生成が推測される。これらの生成に伴い組織の強度は極端に低下する<sup>7)8)</sup>。

境界の茶色の層には、外側から内側に向かって、Fe (茶色)、Al (白色)、Mg (濃灰色) の濃縮層が生成している。Fe層は pH 1 ~ 2, Al層は pH 2.5 ~ 3.5 (文献4) では 2 ~ 4), Mg層は pH 8 ~ 9 の位置に生成するのでその部分の pH が予測できる。同様に表面部の白色に変色した部分の pH は 1 ~ 2 以下と予測できる。これらの濃縮層は硫酸による劣化では幅が小さい (硝酸の 0.8mm 程度に対し、0.3mm 程度) ため不明瞭な場合がある<sup>7)8)</sup>。すなわち硫酸ではコンクリート内部の pH が急変する層の幅が狭く、pH 勾配が大きい。

塩酸と硝酸による劣化では、茶色の層の内側にも淡灰色の変色域がみられ<sup>7)8)</sup> (core layer<sup>10)</sup>)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が消失または減少している。この淡灰色の変色域には、塩酸による劣化の場合には  $\text{Cl}^-$  が、硝酸の場合には  $\text{NO}_3^-$  が侵入しており、その深さはいずれの場合も 28 日間浸漬で少なくとも境界層から 6mm 以深となっている。一方、硫酸による劣化の場合にはこのような変色域はみられず、 $\text{SO}_4^{2-}$  は殆ど浸透しない<sup>7)8)</sup>。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の減少もみられない。したがって、硫酸による劣化の場合には低 pH の場合でも境界層内部は健全である。ただし他の文献では、pH 1 を下回る硫酸の場合に境界層の内側で  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (エトリンガイト) が検出された例もある<sup>9)</sup>。同様に文献13)でも pH 1 ~ 2 の硫酸にさらされるコンクリートの劣化境界内部にエトリンガイトが検出されている。

## 2. 2 コンクリートの品質と強酸性領域における硫酸劣化

強酸性の硫酸による劣化においては、一般的な範囲での材料による対策は効果がないとされる。例えば、混合セメントや耐硫酸塩ポルトランドセメントを用いても、普通ポルトランドセメントを用いた場合との差は小さい<sup>9)</sup>。一方、浅上等は石灰石粉を混和材とした場合に耐硫酸性が向上することを見出している<sup>11)</sup>。混和剤では、ナフタレンスルホン酸塩系 ( $-\text{SO}_3\text{M}$  基をもつ) の減水剤を用いると、ポリカルボン酸系 ( $-\text{COOM}$  基をもつ) の場合よりも劣化深さが小さくなるとの報告もある<sup>11)</sup>。

調査に関しては、水セメント比が低ければ劣化が低減できるとは必ずしもいえず<sup>9)</sup>、水セメント比が小さいほど侵食速度は大きくなるとの報告もある<sup>19)</sup>。強酸性領域におけるコンクリートの劣化は化学的な現象が支配的であり、劣化を抑制するには化学反応面からの対策により多少の効果があるが、低水セメント比による組織の緻密化など物理的な対策のみでは抑制が難しいことがうかがえる。

### 2. 3 実環境での暴露実験報告例

佐治らは雲仙の噴気および温泉水に暴露した場合の耐蝕性に関して報告している<sup>13)</sup>。噴気 (噴出位置で約 100 °C) 中に普通ポルトランドセメントを用いたペーストやモルタルを暴露した場合、水セメント比よりも細骨材セメント比あるいは単位セメント量の影響が大きい、腐食が進行しても強度は高い値を示す、いずれにしても腐食は免れないなどの結果を得た。また各種のセメントを用いた試験体を温泉水 (pH 2.0, 40 ~ 50 °C 程度) に浸漬した場合、多少の差異はあるものの腐食は免れないなどの結果を得た<sup>13)</sup>。徳光らは、塚原温泉 (pH 1.5, 12 ~ 75 °C)、明ばん温泉 (pH 2.3, 42 ~ 72 °C)、堀田温泉 (pH 6.5, 31 ~ 64 °C) の主として硫酸による酸性の温泉水に種々のコンクリートを暴露した。pH の低い塚原温泉と明ばん温泉で 1 年間で 6 ~ 9mm の侵食がみられ、流水のため表面の白色部分は流出し、1mm 程度の中性化した部分が残る場合があった。堀田温泉では殆ど劣化はみられなかった<sup>3)</sup>。調査の違いによる劣化の違いはみられず、コンクリートの緻密化は有効な対策とはならない。一方、残存部分の圧縮強度や動弾性係数の低下はみられず、むしろ向上した<sup>3)</sup>。同様に、pH 2 ~ 4, 50 ~ 97 °C,  $\text{H}_2\text{S}$  ガス濃度 0.1 ~ 0.6mg/m<sup>3</sup> の土壤に暴露を行った結果では、土中部と気中部には殆ど侵食がみられず、両者の境界部の劣化が顕著に進行し、白色の石こうが析出した。また温泉水による劣化と比較して、中性化部分の割合が大きく、また、高強度化による劣化の抑制効果が幾

分みられた<sup>3)</sup>。この場合も残存部分の圧縮強度の低下は生じなかった。これらの成果をもとに作成された九州横断自動車道(湯布院~大分間)温泉地帯におけるコンクリート構造物の設計施工指針(案)では、劣化は pH にほぼ比例するものと位置づけられた<sup>14)</sup>。

## 2. 4 強酸性領域における硫酸劣化のメカニズムに関する報告例

野中ら<sup>11)</sup>は、低 pH 領域では腐食生成物として主に石こうが検出されるが、劣化環境の pH (コンクリート内部の pH ではなく) が 3 になるとエトリンガイトが検出されることを指摘している。文献 15) では、硫酸溶液の pH レベルによる腐食生成物の違いを以下のように分類している。

### ① pH < 2 : 表面からの溶解腐食

腐食生成物は  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のみ

( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  が生成しても、低 pH のため分解し  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  になる)

### ② pH 2~4 : 腐食生成物は、表面で $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、内部で $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

(表面の  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  は分解、内部では残る)

### ③ pH 4~5 : (記述なし)

### ④ pH 5~7 : 表面に $\text{CaCO}_3$ 、内部に $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (表面の $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ は炭酸化で分解し $\text{CaCO}_3$ になる)

一方、劣化環境の pH ではなく、より直接的にコンクリート内部において、エトリンガイトが分解する pH を示した例として、中本らは pH 8~9<sup>16)</sup> としている。また、E.J.Reardon<sup>17)</sup> は、細孔溶液を想定した水溶液の化学平衡シミュレーションにより、硫酸の影響による細孔溶液中の pH と反応生成物について以下の知見を得ている。

### ① pH 12.5 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解に伴う $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ の析出

### ② pH 12.5 から 12.0 : $\text{C}_4\text{AH}_9$ (カルシウムアルミネート) の溶解

### ③ pH 11.6~10.6 : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の析出

### ④ pH 10.6 以下 : $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 溶出に伴う

$\text{Al}(\text{OH})_3$  (ギブサイト) と  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の析出

### ⑤ pH 8.8 以下の場合 : CSH の溶解に伴う $\text{SiO}_2$ (非晶質シリカ) の析出

中本ら<sup>16)</sup>も、コンクリート内部の pH と検出される化合物の関係として上記とほぼ対応した結果を得

ている。これによるとエトリンガイトは pH が 9 以上の領域で存在する。

## 2. 5 弱酸性領域におけるコンクリートの硫酸劣化

pH 3~4 の弱酸性領域における硫酸溶液浸漬試験では、浸漬後 13 週までの範囲では劣化は殆どみられない<sup>9)</sup>。同様に pH 3.0 の硫酸溶液に 50 日間浸漬 (4 日浸漬後 3 日乾燥の繰り返し) しても侵食は殆ど見られない<sup>9)</sup>。弱酸性領域の硫酸腐食に関する実験は、強酸性領域における実験と並行して行われた上記記述が散見される程度であり、強酸領域と比較して資料が少ない。ただし数ヶ月の実験では劣化が顕著にはみられないものの、建築物が供用される数十年の間には、本研究の結果や実際の構造物を観察しても、看過できない劣化が生じることは明らかであり、この領域における具体的な対策方法を確立するためにも劣化のメカニズムに関して明らかにする必要がある。本研究で行った弱酸性硫酸酸性地盤におけるコンクリートの暴露実験の概要を次に示す。

## 3. 実験概要

### 3. 1 暴露試験場

本研究では、鹿児島県始良郡牧園町にある霧島屋久国立公園内の霧島温泉郷硫黄谷温泉地帯において高品質コンクリートの暴露試験を実施した。現地は、霧島火山帯の標高 600m 付近に点在する温泉地帯の一つで、県道小林えびの高原牧園線沿いに位置する。暴露試験場の周囲一帯は、1980 年頃から地熱による填気ガスの活動が活発になり、熱水、熱気が噴出し、路面の沈下陥没や路肩法面の滑落のほか、噴出ガスが視界を遮る等の交通障害が発生していた。このため、災害防止対策として、噴気抜きボーリング、水抜きボーリング・押え石張工の防災工事が実施された場所である。現在でも防災工事の際、設置されたサイレンサーおよび湧水からイオウ成分を含んだ多量の熱を帯びたガスが大気中に噴出している。

### 3. 2 暴露試験体の使用材料および調査

#### 3. 2. 1 試験体の使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント (記号: OPC, 密度  $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ , 比表面積  $3320\text{cm}^2/\text{g}$ ), 細骨材は大井川産川砂 (絶乾密度  $2.57\text{g}/\text{cm}^3$ , 吸水率 1.64%), 粗骨材は青梅産碎石 (絶乾密度  $2.64\text{g}/\text{cm}^3$ , 吸水率 0.80%) を使用した。混和材は高炉スラグ微粉末 (記号: BFS, 密度  $2.91\text{g}/\text{cm}^3$ , 比表面積  $8430\text{cm}^2/\text{g}$ ), シリカフューム (記号: SF, 密度  $2.24\text{g}/\text{cm}^3$ , 比表面積  $2.6 \times 10^5\text{cm}^2/\text{g}$ ,  $\text{SiO}_2$  含有量 97.7%) およびフライアッシュを原料とする活性超微粉末フライアッシュフューム (記号: FF, 密度  $2.54\text{g}/\text{cm}^3$ , 比表面積  $5.0 \times 10^5\text{cm}^2/\text{g}$ ,  $\text{SiO}_2$  含有量 66.6%) を用いた。フライア

フレッシュフュームとは、フライアッシュを超高温処理することにより得られる活性超微粉末であり、非晶質シリカを多量に含み、かつ、シリカフューム以上に細かい粒子径を有しているため、シリカフューム同様、コンクリートの高強度高品質化に寄与することができる工業製品である<sup>18)-20)</sup>。また、一部の調合で耐久性向上混和剤（記号：HBG，成分：グリコールエーテル誘導体・アミノアルコール誘導体）を使用した。耐久性向上混和剤は、硬化体組織を緻密化し、中性化抑制効果および乾燥収縮低減効果を有する化学混和剤である<sup>21)</sup>。また、水結合材比50%の調合のコンクリートには一般用高性能 AE 減水剤（主成分：アミノスルホン塩）および AE 助剤を、水結合材比30%の調合には超高強度用高性能 AE 減水剤（主成分：アミノスルホン塩）および AE 助剤をそれぞれ使用した。

### 3. 2. 2 暴露試験体の調合および作製方法

試験体の調合および性状を表1および表2にそれぞれ示す。水結合材比は50%と30%の2種類設定した。なお、水結合材比50%のコンクリート（調合 No.2）は、日本建築学会建築工事標準仕様書・同解説 JASS5（1986年版）の高耐久性コンクリートの仕様準じた調合である<sup>22)</sup>。

表1 試験体の調合

調合No.	記号	材料	単位水量 (kg/m <sup>3</sup> )	水結合材比 (%)	細骨材率 (%)	備考
1	モルタル	OPC	289	50	—	
2	OPC50	OPC			46	
3	OPC50+HBG	OPC HBG	175	50	48	HBG外割 10kg/m <sup>3</sup>
4	OPC30+HBG	OPC HBG	160	30	43	HBG外割 10kg/m <sup>3</sup>
5	OPC30+BFS	OPC BFS				BFS置換率 内割50%
6	OPC30+SF	OPC SF				SF置換率 内割10%
7	OPC30+FF	OPC FF				FF置換率 内割10%
8	OPC30	OPC				

OPC : 普通ポルトランドセメント  
 BFS : 高炉スラグ微粉末(8000cm<sup>2</sup>/g)  
 SF : シリカフューム  
 FF : フライアッシュフューム  
 HBG : 耐久性向上混和剤 (グリコールエーテル誘導体・アミノアルコール誘導体)

表2 フレッシュコンクリートの性状および

暴露開始直前（材齢1年2ヶ月）の圧縮強度

調合No.	記号	材料	スランパ (cm)		空気量 (%)		単位容積質量 (kg/L)		圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
			1バッチ	2バッチ	1バッチ	2バッチ	1バッチ	2バッチ	
1	モルタル	OPC	—	—	1.3	1.3	2.218	2.218	59.0
2	OPC50	OPC	19.5	19.0	4.4	4.3	2.311	2.306	57.8
3	OPC50+HBG	OPC HBG	19.0	20.0	1.1	1.0	2.363	2.366	58.9
4	OPC30+HBG	OPC HBG	21.5	22.0	1.4	1.3	2.412	2.417	89.3
5	OPC30+BFS	OPC BFS	23.0	22.5	2.6	2.5	2.375	2.379	115.7
6	OPC30+SF	OPC SF	20.5	20.5	3.3	3.6	2.371	2.380	105.7
7	OPC30+FF	OPC FF	21.5	21.5	3.5	3.4	2.364	2.370	106.3
8	OPC30	OPC	22.5	23.0	3.4	3.9	2.380	2.388	103.0

試験体は1991年5月に作製した。試験体には、100×100×400mm角柱試験体を用いた。試験体は1年2ヶ月間の標準養生後、1992年7月から暴露試験に供した。これは暴露試験開始後、初期の劣化の程度が水和反応の進行による影響を受けないように配慮したものである。表2中に暴露開始直前の圧縮強度を併記している。暴露開始直前の試験体の圧縮強度は、水セメント比50%の系で60N/mm<sup>2</sup>程度、水結合材比30%の系で100～115N/mm<sup>2</sup>程度であり、いずれの試験体も高強度高品質なコンクリートである。

### 3. 3 試験体の暴露方法

試験体の暴露は、1992年7月22日から開始した。試験体の暴露条件を図1に示す。地盤中には、試験体の長手方向を水平にした状態で深さ300mmの位置に全埋設した。また、本実験のブランク試験体に供する目的でビニールで封緘状態にしたものを暴露試験場の高さ1mの台上と20℃恒温室に設置した。なお、本論文では弱酸性の硫酸酸性土壌に埋設した「全埋設」の結果を中心に述べる。

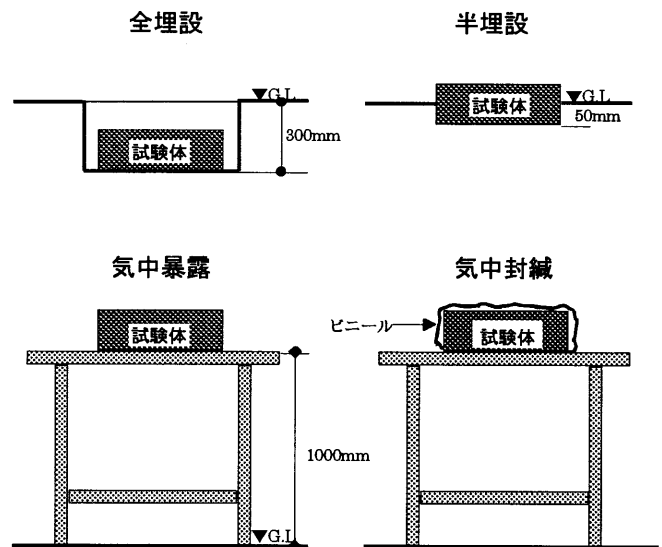


図1 試験体の暴露方法

### 3. 4 暴露試験場の環境

全埋設試験体を設置した地盤の土壌分析試験結果を表3に示す。なお、試料には、暴露開始後2年4ヶ月（2.3年）および10年に全埋設試験体を設置した地盤の6ヶ所から採取したものを供した。暴露開始後2年4ヶ月における暴露地盤の土壌分析結果では、試験体を全埋設した地盤のpHは2.0～4.2であった。試験体を全埋設した地盤では、局所的には、pH3を下回る高い酸性濃度を示す地盤が存在していた。また、地盤温度も大きければつきを示し、夏場の測定では30～50℃の範囲にあった。一方、暴露開始

表3 地盤の土質分析結果

試料採取位置	試料採取年月日	暴露試験開始後	pH	含水率 (%)	硫酸イオン (wt-%)	全硫黄 (wt-%)	水溶性ナトリウム (mg/kg)	備考
A	1994/10/26	2.3年	4.00	30.30	0.630	1.66	100	全埋設
	2002/8/23	10年	5.66	25.84	0.007	0.43	0.011	
B	1994/10/26	2.3年	2.00	47.40	2.960	3.12	200	
	2002/8/23	10年	4.89	26.52	0.006	0.38	<0.001	
C	1994/10/24	2.3年	2.80	54.30	0.410	0.62	100	
	2002/8/23	10年	3.79	29.51	0.010	0.41	0.001	
D	1994/10/24	2.3年	4.20	33.50	0.280	0.54	100	
	2002/8/23	10年	4.38	27.19	0.004	0.39	<0.001	
E	1994/10/24	2.3年	3.90	44.70	0.260	0.45	100	
	2002/8/23	10年	4.22	26.99	0.004	0.34	<0.001	
F	1994/10/24	2.3年	3.70	38.70	0.430	0.94	200	
	2002/8/23	10年	4.97	28.73	0.005	0.41	<0.001	
G	1994/10/24	2.3年	4.50	15.60	0.040	0.10	<100	半埋設
	2002/8/23	10年	5.78	25.16	0.006	0.22	0.002	

硫酸イオン：土質工学会基準「土の水溶性成分試験方法」  
 全硫黄：赤外線吸収試験方法  
 水溶性ナトリウム：土質工学会基準「土の水溶性成分試験方法」

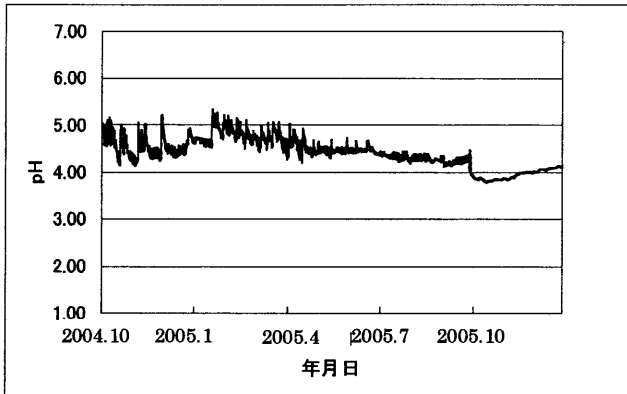


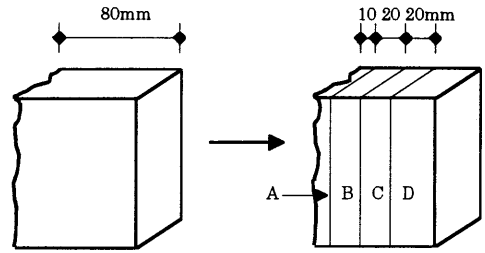
図2 地盤のpHの経時変化の例

後 10 年における土壌分析結果では、いずれの位置も酸性濃度は低下し、pH は増加傾向を示し、温度は 30 °C 前後に安定していた。10 年間の暴露期間で、暴露試験開始当初、局所的に高い酸性濃度を示した箇所も pH 4 程度になっていた。また、試験体を設置した地盤の pH の経時変化の一例として、2004 年 10 月（暴露 12 年目）～ 2005 年 10 月（同 13 年目）までの観測結果を図2に示す。同地盤の pH は一定ではなく、比較的大きく変動しているが、年間を通してほぼ pH 4 ～ 5 の範囲内に収まっている。したがって、本暴露試験における地盤の pH はほぼ 4 ～ 5 の範囲にあったと判断できる。なお、いずれの土壌試料からも硫酸イオンは検出されたが、ナトリウムイオン等はほとんど検出されていない。したがって、本暴露地盤は硫酸塩がほとんど存在しない硫酸酸性地盤である。

### 3. 5 分析試料の採取方法

本実験では、暴露試験体の微小構造の変化を検討するため、試験体断面内の中性化深さの測定、微小硬度の測定、EPMA によるイオウ元素およびカルシウム元素の面分析、粉末 X 線回折分析および水銀圧入試験による細孔量測定を行った。各測定に供した試料は暴露現場で角柱試験体の一部を幅約 80mm の長さで割裂採取し、実験室で切断整形したものを用いた。各分析に用いた試料の採取要領は図3に示す通りである。

また上記以外に、長さ変化率や相対動弾性係数の測定を行った。



現場採取試料

実験室で切断

A: SEM, 示差熱分析, 粉末 X 線回折分析用

B: EPMA 面分析用

C: 微小硬度分析用

\* 試料片 B,C の測定は B,C の境界面で実施

図3 各分析試料の採取位置

## 3. 6 実験項目

### 3. 6. 1 EPMAによる面分析

EPMA により暴露開始後 1.4 年, 3.0 年, 5.0 年, 7.0 年および 10 年における暴露試験体断面内のイオウ元素並びに 5.0 年, 7.0 年および 10 年におけるカルシウム元素の面分析を行った。EPMA 分析用の試料には、試験体を約 85mm × 85mm × 20mm の板状に切断し、鏡面研磨の後、炭素（一部金）蒸着したものをを用いた。EPMA の面分析は加速電圧 20 kV, 試料電流 0.3 μA で 50 μm φ のビームを照射し、ステップサイズ 0.167mm で縦横それぞれ 512 ポイントずつスキャンさせて行った。本研究では、試験体断面内の 0.167 mm 間隔の格子点上において求められたイオウ元素およびカルシウム元素の X 線強度より、以下の方法により、試験体内のイオウ成分の侵入位置およびカルシウム成分の溶出領域を推定した。

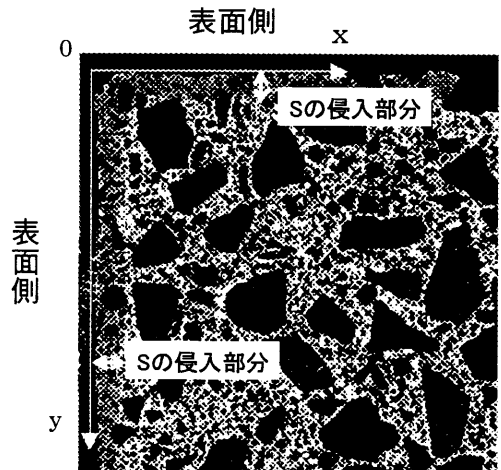


図4 イオウ(s)のマップ画像の一例 (OPC全埋設, 暴露開始後10年)

(1) 図4に示すようなマップ画像を参照し、粗骨材部分の当該元素の X 線強度を削除した後、表面からの各深さ位置(x)における当該元素の母平均 X 線強度および標本分散を求めた。その際、y方向からの元素移動を考慮する必要がある部分は母集団からとり除いた。

(2) 試験体中心部は地盤からの硫酸の影響を受けていないものとみなし、中心部ほぼ 20 mm 四方におけるイオウ元素およびカルシウム元素の平均 X 線強度を求め、これを各試験体のセメント硬化体が潜在的に有するイオウおよびカルシウムの X 線強度とみなした。

(3) 各深さ位置(x)における平均 X 線強度に関して有意水準  $\alpha = 0.05$  の母平均片側検定を行い、各深さ位置における母平均が中心部の母集団に属さない部分を推定し、この最前線の位置をイオウ、すなわち、硫酸イオンの侵入先端位置およびカルシウムの溶出開始位置とみなした。

### 3. 6. 2 粉末X線回折分析, 水銀圧入試験

試験体表層部における腐食生成物の同定および細孔構造の変化を観察することを目的とし、粉末 X 線回折分析試験および水銀圧入試験をそれぞれ実施した。粉末 X 線回折および水銀圧入試験の試料は試験体表面から 5mm までの範囲を採取し測定した。

### 3. 6. 3 微小硬度

試験体の表層部セメント硬化体の機械的性能評価を行うことを目的として、以下の方法により微小硬度測定を行った。微小硬度は、各試験体の表面から 1.0, 3.0, 5.0mm 位置でペースト部分のピッカース硬さを測定することにより求めた。ピッカース硬さは、対角線  $136^\circ$  のダイヤモンド正四角錘圧子を試験面に所定荷重 ( $2.45 \times 10^4 \text{N}$ ) で 30 秒間加圧することにより求めた。硬度の測定は測定位置を顕微鏡で観察しながら骨材を避けて行った。ただし、試験面下部に骨材粒子が存在し、測定値がばらつく可能性があるため、本実験では測定をそれぞれの位置で15点ずつ行い、各位置の微小硬度は平均値  $\pm 20\%$  以内の平均値を採用した。ピッカース硬さの算定式は式(1)に示す通りである。

$$HV = 0.102 \frac{F}{S} = 0.102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{d^2} = 0.189 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

ここに、HV：ピッカース硬さ

F：試験荷重 (N)

S：くぼみの表面積 ( $\text{mm}^2$ )

d：くぼみの対角線長さの平均 (mm)

$\theta$ ：ダイヤモンド圧子の対面度 (度)

### 3. 6. 4 中性化深さ

暴露開始後 1.4 年, 2.3 年, 5 年, 7 年, 10 年において暴露試験場で角柱試験体を割裂し、直ちに 1% フェノールフタレインエタノール溶液を噴霧し中性化深さを測定した。試験体一断面に対し、表面からの中性化深さを 20 箇所測定し、その平均値を中性化深さとした。

### 3. 6. 5 長さ変化率

ASTM C 341-67 に準じ、角柱試験体の長さ変化率をコンタクトストレングージ法により測定した。

### 3. 6. 6 相対動弾性係数

100 × 100 × 400mm の角柱試験体を用い、JIS A 1127 たわみ振動法により相対動弾性係数を暴露開始後 12 年まで測定した。なお、長さ変化率および相対動弾性係数の測定は現地で行ったが、全埋設試験体は土中から取り出した日に表面を水洗いし、翌日に各測定を行った。

## 4. 実験結果および考察

本実験では pH 4 ~ 5 の弱酸性領域における硫酸酸性土壌にコンクリートを暴露したが、強酸性の硫酸劣化で見られる表面付近の劣化部分 (白色の変色域) は、いずれの試験体においても明瞭にはみられなかった。また試験体の表面に石こうも検出されなかった。これらは 2. 5 で示したように pH 4 以上では劣化がほとんど進行しないことと対応している。

同様に茶色の境界層もみられなかった。強酸性の硫酸に暴露した場合でも茶色の層がみられない場合<sup>9)</sup>と、明瞭にみられる場合<sup>9)</sup>があった。いずれにせよ境界部で茶色を呈する Fe 層はコンクリート内部の pH が 1 ~ 2 のとき生成するので、外部の pH が 4 を超える弱酸性環境では生成しないことになる。このように弱酸性の硫酸環境にさらされるコンクリートでは、下式で表される表面の溶解反応と、それに伴う二水石こうや非晶質シリカの析出層は、暴露期間10年を経過しても殆どみられなかった。

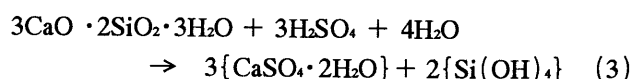


図5に中性化深さの測定結果を示す。いずれの場合も中性化深さは10年間で2mm以下と非常に小さい。2. 1で述べたように酸による劣化では、コンクリート内部において pH が急激に変動する箇所が表面の変色部分 (劣化部分) と内部の非変色部分との境

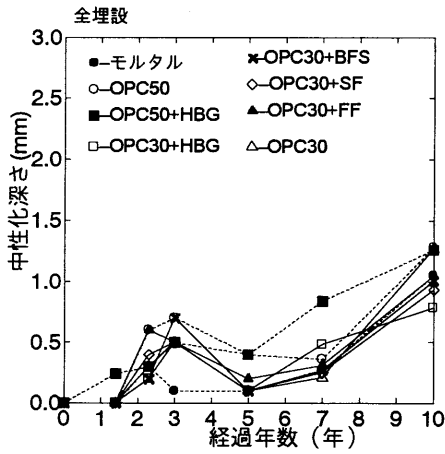


図5 中性化深さの経時変化

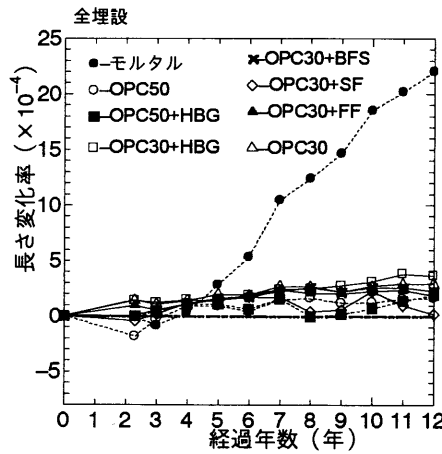


図6 長さ変化の経時変化

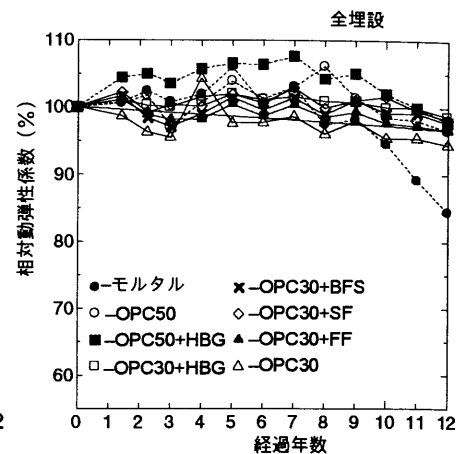


図7 相対動弾性係数の経時変化

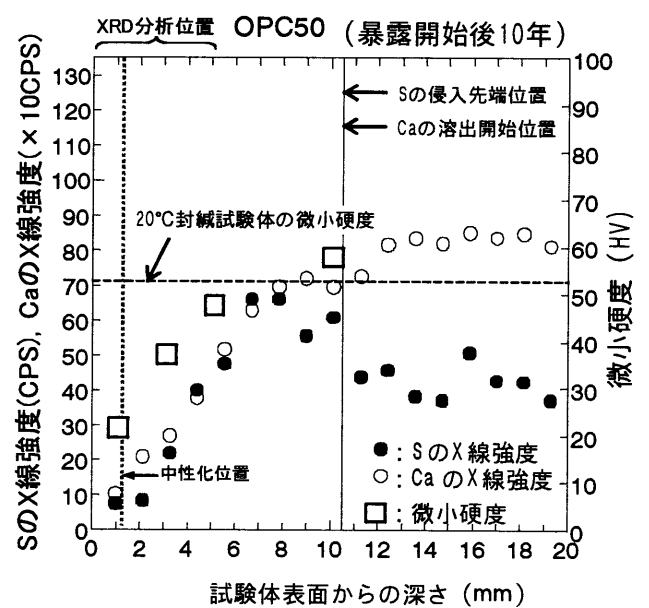
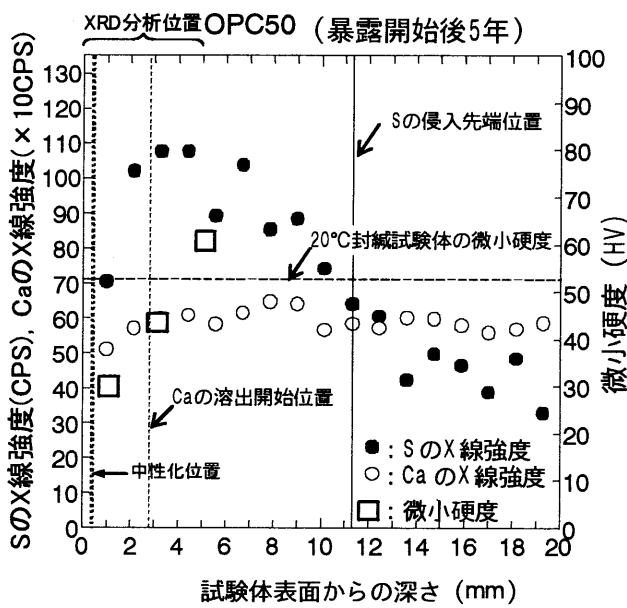


図8(a) 表層部のSおよびCaの元素分布と微小硬度(OPC50)

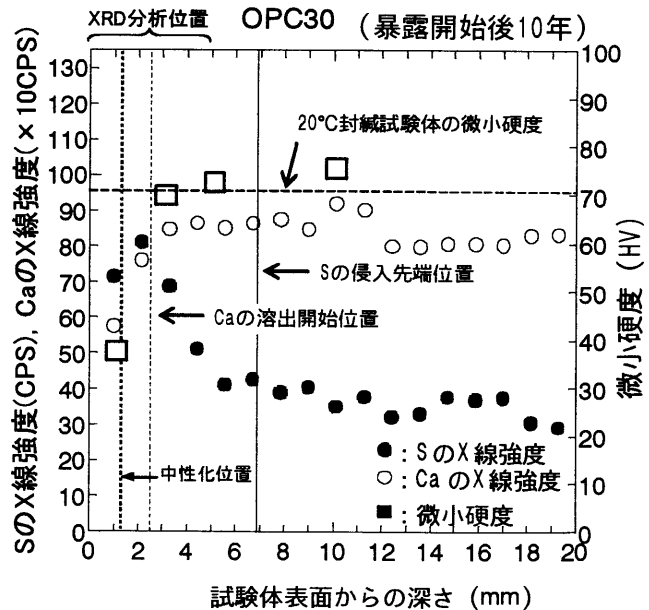
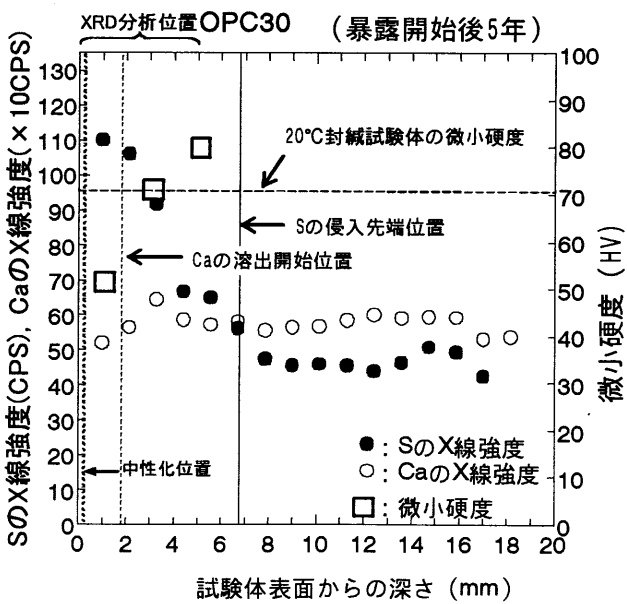
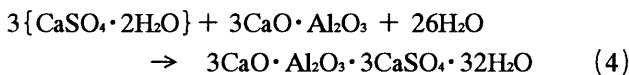


図8(b) 表層部のSおよびCaの元素分布と微小硬度(OPC30)



界に一致する<sup>2)</sup>。中性化深さが小さいことは、表面の劣化部分（白色の石こうの層）がほとんどみられないことと対応している。このことは、図6に示すように本暴露実験においては暴露開始後10年経過してもコンクリート試験体に大きな寸法変化はみられないことや、図7に示すようにコンクリート試験体の動弾性係数がほとんど低下しない、などの結果とも対応している。これらの結果からは、弱酸性の硫酸土壌に暴露されたコンクリートは、10年程度経過しても劣化するの表面の数mm程度であり、内部は全く劣化しないといえる。しかし、EPMA面分析の結果を示す図8で明らかなように、中性化域の内側、すなわち一見健全とみられる部分にもイオウ元素(S)が侵入している。例えば水セメント比50%で普通ポルトランドセメント単味の試験体(OPC50)の暴露開始5年後のEPMA面分析結果を示す図8(a)左図において、表面からの深さ約12mm以深におけるS元素は先に述べた方法により、もともとセメントに含まれていたものと判断される。一方、これより表面側におけるS元素の強度は中心側よりも高くなっており、外部から侵入したものと判断できる。図9(a)は、暴露開始5年後の、表面から5mmまでの試料の粉末X線回折(XRD)分析結果であるが、OPC50ではエトリンガイトに対応するピークが明瞭にみられる。よって暴露開始5年後には、中性化深さは0.3mm程度と非常に小さく、石こうの生成に伴う白色の脆弱層は生じないものの、劣化は確実に進行しており、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンは表面から11mm程度の深さまで侵入し、内部でエトリンガイトを生成していることが明らかとなった。エトリンガイトの生成は以下の式で表される。



エトリンガイトの生成に伴って内部では一時的に

組織が緻密化する現象がみられる。例えば図10は表面からの深さ5mmまでの試料の総細孔量の経時変化を示しているが、暴露開始5年後までは、硫酸土壌に接する全埋設や半埋設の試験体で総細孔量が減少している。組織の緻密化により、図11左図において、エトリンガイトが生成している表面からの深さ5mmにおける微小硬度が一時的に増大している。また図8(a)

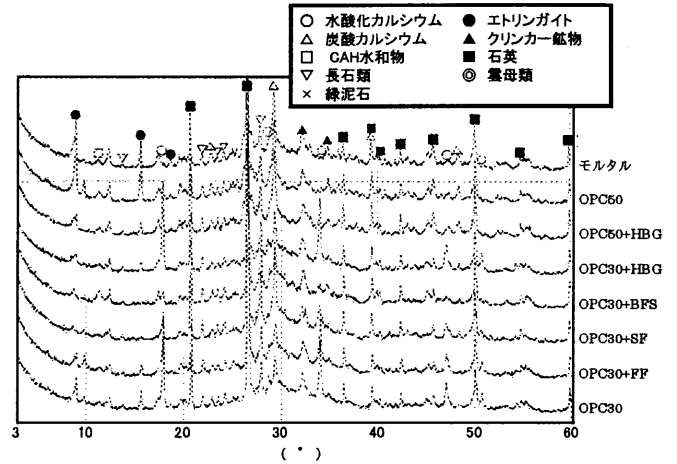


図9(a) 全埋設試験体のXRD分析結果(5年暴露)

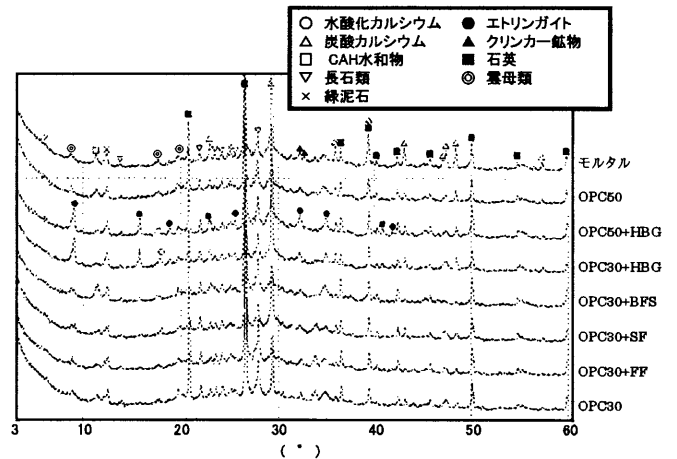


図9(b) 全埋設試験体のXRD分析結果(10年暴露)

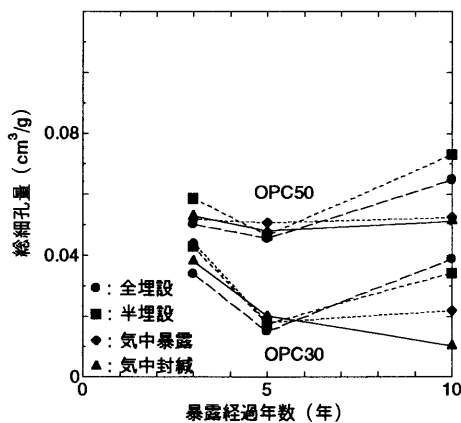


図10 総細孔量の経時変化

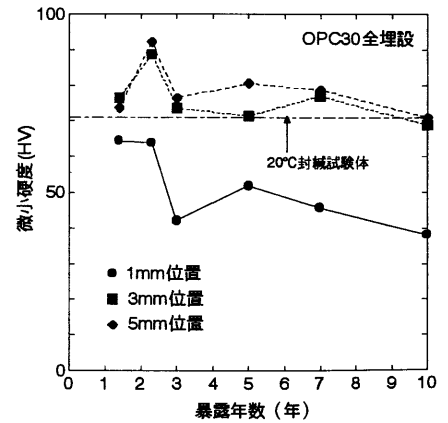
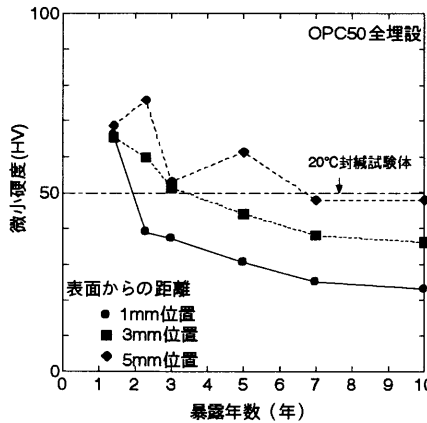


図11 微小硬度の経時変化

右図は暴露開始10年後の結果を示しているが、Sの侵入深さは暴露開始5年後と比較してほとんど変化していない。

しかしエトリンガイトの生成量が多くなると、生成に伴う体積膨張の影響により、硫酸塩による劣化と同様に、組織が崩壊し始める。これは、例えば図8において、表層側からのSやCaの量の減少や、微小硬度の低下となって現れており、暴露開始後10年で特に顕著となっている。また表面側の微小硬度の低下は図9でも明らかであり、図10でも一度減少した細孔量が5年以後は増大する傾向となって現れている。そして図11(b)で明らかのように、表層から5mmまでの位置からはエトリンガイトがみられなくなる。

現在、暴露開始14年目となっているが、今後は上記エトリンガイトの膨張により、例えばOPC50では表層から約10mmまでのマクロな膨張とこれに伴う層状の破壊が進行する可能性がある。このことは、先の図6および図7に示したようにモルタル試験体ですでにみられつつある。粗骨材は硫酸による劣化や炭酸化などをはじめとする多くの化学劣化で、劣化の原因となる物質の侵入の障害となるため、劣化を抑制する役割を果たすが、モルタルでは粗骨材がないため上記の劣化の進行がコンクリート試験体よりも速く進行しているものと推察される。

ここで図8(a)と(b)を比較すると、水セメント比の低いOPC30では、Sの侵入速度が明らかにOPC50よりも小さく、またCaの溶出開始位置も浅くなっている。強酸性の硫酸劣化と異なり、弱酸性の場合はSの侵入により生じるエトリンガイトの膨張破壊が主因となることは明らかであるが、この場合の劣化速度はSの侵入速度に左右されると考えられ、水セメント比の低い場合の方が組織が緻密となるためSの侵入速度が小さくなり、劣化が抑制されることとなる。すなわち弱酸性の硫酸劣化ではコンクリートの品質向上による抑制対策は有効であり、この点が強酸性の場合と大きく異なっている。なお、図は省略したが、高炉スラグなどを用いた調合や耐久性向上混和剤を場合においても同様の効果が見られた。

### 5. 弱酸性の硫酸によるコンクリートの劣化モデル

前節までの検討をもとに、弱酸性の硫酸によるコンクリートの劣化モデルに関し、強酸性の場合を含めながら、以下のように提案する。

(a)硫酸によるコンクリートの劣化では、酸の強弱によらず、劣化A（表面における溶解→石こう、シリカゲルの溶出）と、劣化B（内部におけるエトリンガイトの生成による膨張破壊）がそれぞれ進行する。劣化の進行速度は、劣化Bは硫酸イオン

が内部に侵入する必要があるため、表面での溶解反応である劣化Aよりもかなり遅い。

(b)低pHの場合、すなわち強酸性の場合には劣化A

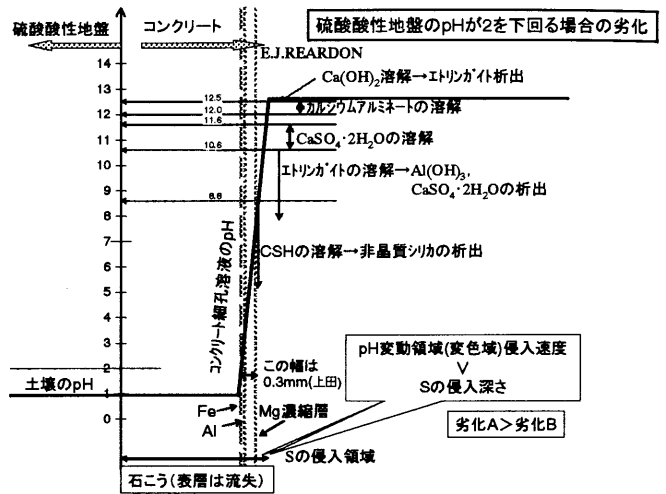


図12(a) pH<2の場合の硫酸劣化<sup>15)16)17)</sup>などから作成

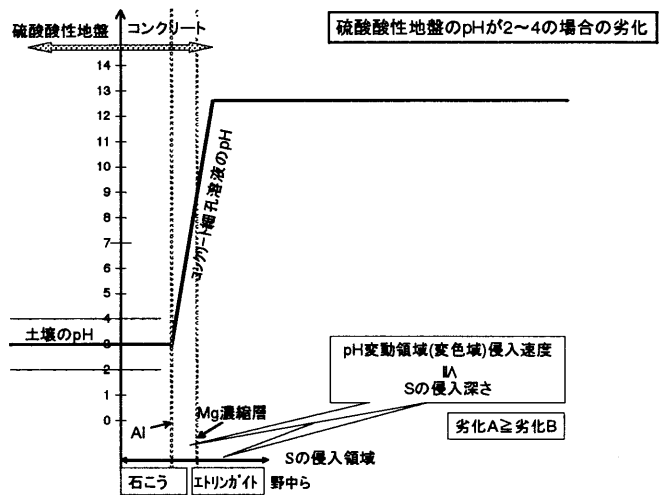


図12(b) 2<pH<4の場合の硫酸劣化<sup>15)16)17)</sup>などから作成

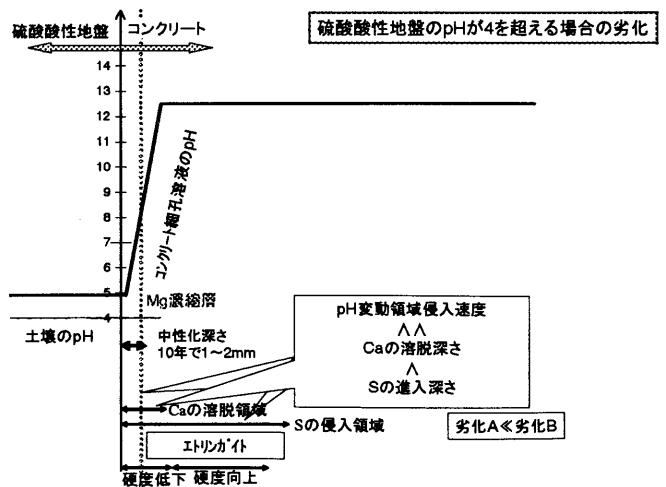


図13 4<pH<6の場合の硫酸劣化（本研究）

の進行速度が、劣化 B の進行速度より大きいため、劣化 A のみが進行しているように見える。その進行速度が、劣化 B の進行速度より大きい場合でも、条件によっては劣化境界内部に S 元素は侵入している。

(c) pH が 4～5 の弱酸性領域では、劣化 A は殆ど生じず、劣化 B のみが徐々に進行する。詳細は 4. 実験結果及び考察に述べたとおりである。

(d) 劣化 A の進行速度は、コンクリートの化学成分で決まり、物理的な緻密さとは無関係である。化学成分（石灰石微粉末やナフタレンスルホン酸塩系の減水剤の使用など）による対策は、劣化速度を遅くすることはできるが、劣化 A の進行速度は非常に大きいので、通常の供用期間を実現するためには腐食代の設定や耐酸性材料による被覆を行う必要がある。一方、劣化 B の進行速度は硫酸イオンの侵入速度、即ち組織の緻密さで決まる。したがって劣化 B に対しては、低水セメント比や混和材料によるコンクリートの品質向上により抑制可能であり、コンクリートのみで通常の供用期間を実現することも可能である。

図12(a), (b)に、先の文献をもとに作成した、強酸性の硫酸によるコンクリートの劣化の概念図を示す。図13は本研究で提案する、弱酸性の硫酸によるコンクリートの劣化の概念図を示している。

現在これらの境界となる pH のより厳密な確定、それぞれの劣化における反応式と反応速度、これに及ぼす S などの侵入速度、さらにこれらに及ぼすコンクリートの品質を定量化するための検討を行っている。少なくとも弱酸性領域においては、S の侵入速度とエトリンガイトにより組織が崩壊するときの S の濃度を特定することにより、コンクリートの耐久設計が可能になるものと考える。

#### 4. まとめ

本研究では pH 4～5 の弱酸性の硫酸酸性地盤における高品質コンクリートの耐久性能を明らかにすることを目的として鹿児島県霧島温泉郷硫黄谷温泉地帯の硫酸酸性地盤で暴露試験を10年以上に亘り実施し、各種高品質コンクリートの暴露性状に関して EPMA 等の機器分析を用い微小構造の面からも分析検討を行った。またこれらの分析結果をもとに、既往の研究もふまえながら硫酸酸性地盤に接するコンクリートの劣化モデルに関する提案を行った。

①弱酸性の硫酸環境にさらされるコンクリートでは、強酸性の場合にみられる表面の溶解反応と、それに伴う二水石膏や非晶質シリカの析出層は、暴露期間10年を経過しても殆どみられなかった。こ

の白色の析出層に対応する中性化域の深さも 10 年間で 2mm 以下と非常に小さい。

②同様に、暴露開始後 10 年経過してもコンクリート試験体に大きな寸法変化はみられない。またコンクリート試験体の動弾性係数がほとんど低下しない。これらの結果から、弱酸性の硫酸土壌に暴露されたコンクリートは、10 年程度経過しても劣化するの表面の数 mm 程度であり、内部は全く劣化しないといえる。

③しかし、中性化域の内側、すなわち一見健全とみられる部分にもイオウ元素(S)が侵入し、エトリンガイトを生成している。エトリンガイトの生成に伴って内部では一時的に組織が緻密化し、S の侵入速度は低下する。

④エトリンガイトの生成量が多くなると、生成に伴う体積膨張の影響により組織が崩壊し始め、表層からエトリンガイトがみられなくなる。

⑤これらをもとに、硫酸酸性地盤に接するコンクリートの劣化モデルを提案した。

〈謝 辞〉本論文を作成するに当たり、検討の過程で九州大学名誉教授磯部敏幸理学博士の助言を頂いた。また本研究の一部は、平成 15～19 年度九州大学 21 世紀 COE プログラム「循環型住空間システムの構築」などの助成を受けた。ここに謝意を表す。

#### 〈参考文献〉

- 1) 野中資博, 森忠洋, 野田修司, 田崎和江: コンクリートの下水管の微生物腐食についての 2, 3 の考察, 農業土木学会論文集第 151 号, pp.75-83, 1991.2.
- 2) 服部九二雄, 拓殖巳一: コンクリートの耐久性に関する研究—酸性水中におけるコンクリートの劣化について (I)—, 農業土木学会論文集, No.84, pp.66-74, 1979.12.
- 3) 徳光善治, 松下博通, 市原誠夫, 天野澄人, 飯岡豊, 七沢和男: 別府温泉におけるコンクリートの腐食試験, コンクリート工学 Vol.16, No.11, pp.10-19, 1978.11.
- 4) MATSUSHITA H., TAKESHIGE M., SATO T.: DEGRADATION AND CORROSION OF REINFORCED CONCRETE ACID SULFATE SOIL, Proceedings of Second International Conference on Concrete under Severe Conditions, Vol.1, pp.372-381, 1998.6.
- 5) 蔵重勲, 魚本健人: コンクリートの硫酸腐食に関する考察, セメン・コンクリート論文集, No.54, pp.383-389, 2001.2.

- 6) 例えば, 立山司郎, 岡本嘉行: 噴気地帯における基礎工事の対策－霧島国際ホテルの建設－, 施工, pp16-28, 1972.5.
- 7) 上田洋, 高田潤, 立松英信, セメントペーストと酸の反応特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, pp.991-996, 1995.6.
- 8) 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, 1996.6.
- 9) 浅上修, 岡田昌巳, 五十嵐秀明, 米田俊一, 各種セメントの耐硫酸性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.152-157, 1996.12.
- 10) S.Chandra, Hydrochloric Acid Attack on Cement Mortar - an Analytical Study, Cement and Concrete Research, Vol.18(2), pp.193-203, 1988.2.
- 11) 浅上修, 五十嵐秀明, 米田俊一, 各種混和材料添加モルタルの耐硫酸性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.642-647, 1997.12.
- 12) 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, コンクリート工学論文報告集, Vol.22, No.1, pp.241-246, 2000.6.
- 13) 雲仙と温泉とコンクリートの耐蝕性に就いて, 雲仙コンクリート研究会, 1964.9.
- 14) 渡辺明, 各種構造物の耐久性設計事例－道路橋の温泉腐食対策－(九州横断自動車道の例), コンクリート工学, Vol.16, No.11, pp. 57-63, 1988.11.
- 15) 野中資博, 野田修司, 浦上良樹, 森忠洋・硫酸腐食を受けたモルタルの生成物分析, 農業土木学会論文集, 第 161 号, pp.25-30, 1992.3.
- 16) 中本至, 谷戸義彦, 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, 403, pp.111-120, 1989.3.
- 17) E.J.Reardon, AN ION INTERACTION MODEL FOR THE DETERMINATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN CEMENT/WATER SYSTEMS, Cement and Concrete Research, Vol.20, pp.175-192, 1990.
- 18) 松藤泰典, 大久保孝明, 原田志津男: フライアッシュ起源超微粉末を混入したセメントペーストの基礎物性, コンクリート工学年次論文報告集 Vol.12, No.1, pp129-134, 1990.6.
- 19) 松藤泰典, 光畑英哉, 原田志津男: 活性超微粉末を用いたモルタルの強度発現性状, セメント・コンクリート論文集 No.45 pp.264-269, 1991.
- 20) 原田志津男, 松藤泰典: フライアッシュフュームを用いた超高強度モルタルの細孔構造, コンクリート工学年次論文報告集 Vol.16 No.1 pp.407-412, 1994.6.
- 21) 戸田和敏: 耐久性改善剤, コンクリート混和材料ハンドブック pp.182-pp.185, (社)日本材料学会編, 2004.4.
- 22) 日本建築学会: 建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事 1986, 丸善, 1986.9.

(受理:平成18年6月8日)