

硫酸塩によるコンクリートの劣化事例

DETERIORATION OF CONCRETE DUE TO SULFATE

森野 奎二
by Keiji MORINO

1. はじめに

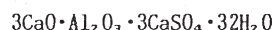
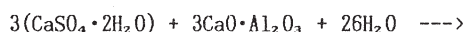
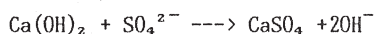
硫酸塩が関与するコンクリートの劣化事例には、セメント構成鉱物との反応によってできるエトリンガイト生成によるものと、硫酸塩類を含む溶液から塩類結晶が析出するときの体積増大によるものに大別できる。いずれの場合においても膨張性物質の生成によって、コンクリートにひび割れが発生し、著しい場合にはコンクリートが崩壊するものである。

ここでは、筆者らが行ったひび割れ発生コンクリートの調査・研究において、硫酸塩が関与した数例について報告する。

2. エトリンガイト生成による劣化メカニズム

エトリンガイトの生成については、次のように考えられている。すなわち、コンクリート中に侵入した硫酸イオン (SO_4^{2-}) は、セメントの水和反応生成物である遊離水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と反応して、二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を作り、さらにこの二水石膏がセメント鉱物のアルミン酸三石灰 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 C_3A) と反応してエトリンガイトを生成する。それを式で示すと次のようである。

SO_4^{2-} の供給

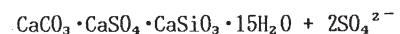


エトリンガイト $\rightarrow$ 膨張

エトリンガイトは $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ の化学組成を示す針状 (高倍率で六角柱状) の結晶であり、結晶が成長するときに水和膨張が起こる。膨張の原因は、結晶が成長するときに成長しようとする力 (成長圧: 膨張圧で $3400\text{kgf}/\text{cm}^2$ にも達するとの報告もある) により、セメント粒子間あるいは水和物間を押し広げようとするためと説明されている。この結晶圧は単位円周当たり一定と考えられ、1本の長い結晶に対し同じ半径の10本の短い結晶では、成長圧の和は10倍にもなる。また、断面積の和は同じでも、短い針状結晶が数多く生成しているほうが成長圧は大きくなる。理論的には C_3A に外部から Ca^{2+} イオン、 SO_4^{2-} イオンや H_2O が自由に供給されると C_3A の8.75倍の体積のエトリンガイトが生成する、とされている。

また、 C_3A の水和による急結現象をおさえるためにセメントには石膏が加えられているが、その最適量はエトリンガイトを生成するのに必要な量よりかなり少なく、モノサルフェート ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) が最終的に生成するより幾分少なめである。したがって、モノサルフェートは最終生成物として安定している。しかし、 SO_4^{2-} イオンや H_2O の供給を受けると、再びエトリンガイトになり、その2.44倍の体積膨張が生じる。このこともコンクリートの劣化の原因になる。

また、エトリンガイトとよく似た針状結晶を呈する膨張性の生成物であるソーマサイト ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) も、エトリンガイトと共存してしばしば観察される。ソーマサイトは、硫酸イオンにさらに二酸化炭素 (CO_2) と溶解シリカ (SiO_2) が加わることによって生成する。それを式で示すと次のようである。

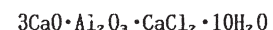
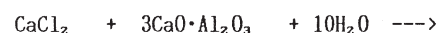


ソーマサイト $\rightarrow$ 膨張

硫酸イオンが海水からもたらされた場合には、塩素 (Cl) も含まれるので、次のような反応をする。

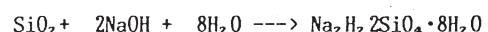
まず塩素イオン (Cl^-) が、セメントの水和反応生成物である水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と反応して、塩化カルシウム (CaCl_2) を生じ、さらにこの塩化カルシウムがセメント鉱物のアルミン酸三石灰と反応してフリーデル氏塩 (クロロアルミネート、これ自体は膨張性物質ではないが経時変化で間接的に劣化に関与) を生成する。それを式で示すと次のようである。

Cl^- の供給



フリーデル氏塩

なお、エトリンガイトはアルカリシリカ反応 (ASR) を起こしたコンクリート中にも多量に観察され ASR と共存していることが多いが、ASR とはその生成のメカニズムが全く異なるものである。ASR は簡単には次のような反応式で示される。ここではアルカリの種類を NaOH として示すが、 KOH の場合には Na のところに K を記す。



一般に、コンクリートに過剰の硫酸イオンが含まれると、エトリンガイトが生成されコンクリートにひび割れ

が発生する。このコンクリート破片を実体顕微鏡で観察すると、点状、針状あるいは針状が球状に集合した白色の生成物がモルタル部分、気泡中、骨材界面などに無数にみられる。また、走査電子顕微鏡観察でも同上の箇所に針状～柱状の結晶が球状や塊状に集合したり、あるいは無方向に散在し、C-S-HやCa(OH)₂と混在している状態がみられる(写真1～4)。

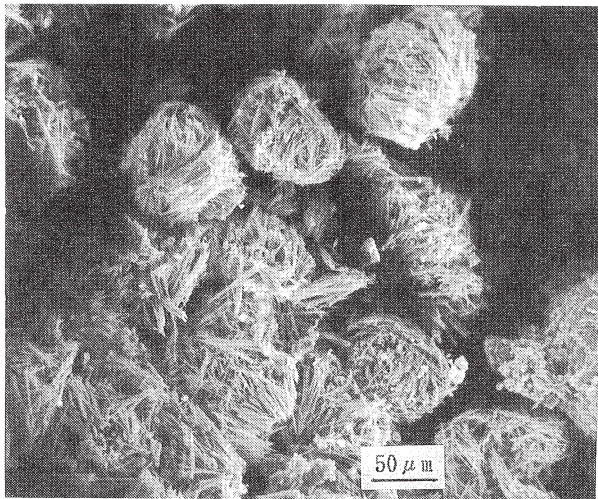


写真1 針状のエトリンガイトが球状に集合した状態

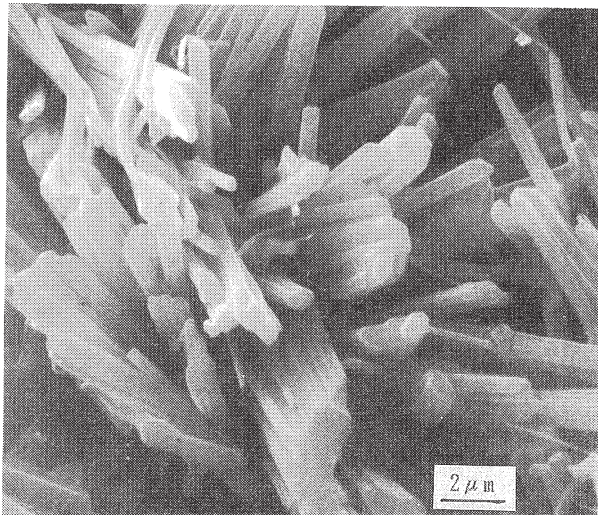


写真2 針状～柱状のエトリンガイトの集合状態

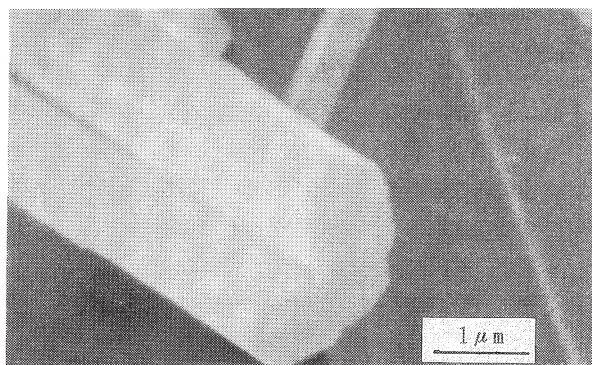
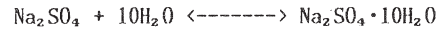


写真3 六角柱状を示す典型的なエトリンガイト

3. 硫酸塩結晶生成による劣化メカニズム

硫酸イオンがナトリウムイオンやカルシウムイオンなどと共存して、硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) や硫酸マグネシウム (MgSO₄) として存在すれば、これらの物質はコンクリート中を浸透するが、温度や湿度の変化によって結晶化する。たとえば、Na₂SO₄ の場合、



右向きの反応の硫酸ナトリウム10水塩ができることによって体積は4倍に膨張する²⁾。この硫酸ナトリウム10水塩(針状結晶)は湿度が60%オーダーにまで低下すると脱水し、無水の硫酸ナトリウム(白色粉末状)に変化する¹⁾。また、これらは水分が供給されれば溶解する。

このような結晶析出圧による物理的作用が繰返えされればコンクリートは劣化・崩壊する。これはJIS A1122の骨材の安定性試験(硫酸ナトリウム飽和溶液に浸漬・乾燥を5回繰り返す)の原理と同じであって、岩石よりも多孔質な貧配合のコンクリートの場合(たとえば、住宅基礎コンクリートなど)では、容易にこの影響を受け耐久性が損なわれることになる。

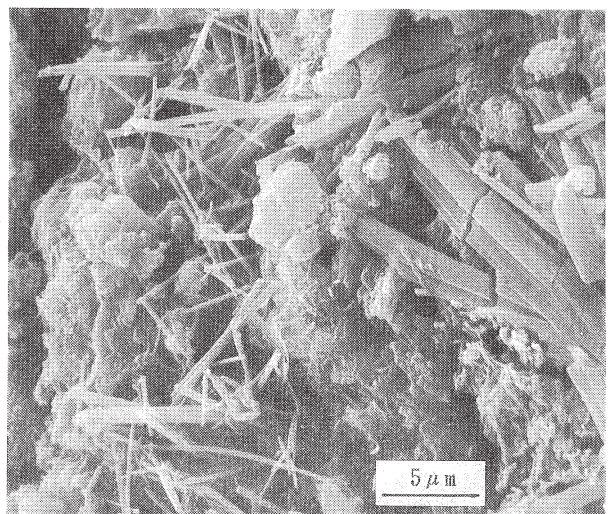
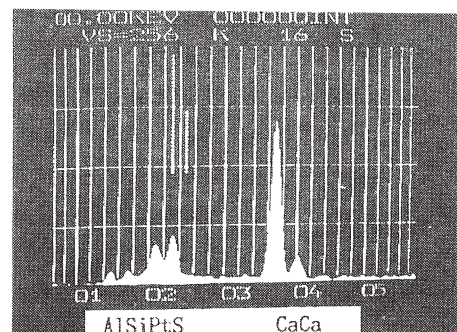


写真4 Ca(OH)₂やC-S-Hなどと混在のエトリンガイト



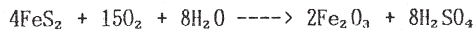
X線マイクロアナライザー分析結果
Pt:帯電防止のために付着させた白金

4. 硫酸塩の供給源について

コンクリートへの硫酸塩あるいは硫酸イオンの供給源としては以下のものを上げることができる。

①硫化鉄（黄鉄鉱ほか）を含む岩石の風化によって生成した硫酸塩が土壌や地盤中に多く含まれる地質⁴⁾ - 新第三紀層

なお、黄鉄鉱の酸化反応は、簡単には次式のように表せるが、実際にはバクテリア（*Thiobacillus ferrooxidans*）も関与する複雑な反応で、現在のところ岩石中の黄鉄鉱の酸化がどの程度の速さで進むのかは明らかでない⁵⁾。

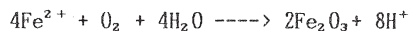


②旧産炭地周辺の生ばたを用いた造成地 - 福岡県、佐賀県、長崎県など

ばたは石炭採掘に伴って地中から掘り出された粗悪な石炭、頁岩、砂岩などの碎屑物の総称であり、坑道掘進に伴って排出されるばたと、原炭から石炭を選別した残滓として出てきたばたがある。これらのばた中には多量の硫化鉄が含まれている。ばた中の硫化鉄は黄鉄鉱あるいは白鉄鉱であり、これらは水や空気中の酸素と共存している場合には不安定であり、次式のように容易に酸化される²⁾。



さらに、2価の鉄イオンは、



したがって、ばた中には3価の鉄イオンとともに多量の硫酸イオンが含まれており、かつ土壌も酸性を呈することになる。

③その他に高濃度の硫酸塩が含まれている地層⁴⁾ - 第四紀の海成粘土（大阪層群）、洪積層中の泥質土（宮崎市周辺）、沖積層粘土（大阪湾、松江市宍道湖底土、博多湾底泥、佐賀市周辺）など

④海水中の硫酸イオン

⑤天然鉱石としての石膏、排煙脱硫石膏

⑥骨材に含まれる硫化鉄（黄鉄鉱ほか）

⑦石炭排煙などによる酸性雨からもたらされた硫酸イオンが土壌中で蓄積・濃縮することも今後は考えられる。

5. 劣化原因物質の観察及び判定方法

劣化構造物から採取したコンクリートの破片及びコアあるいは土壌塊や沈積・析出物などの試料を実体顕微鏡（SM）、偏光顕微鏡（PM）、走査電子顕微鏡（SEM）、X線マイクロアナライザー（EXMA）及び粉末X線回折分析（XRD）によって観察・分析した。劣化原因の判定は前述の劣化メカニズムに照らして行った。写真撮影は上記の装置に付属のものその他に接写撮影装置やマクロ写真撮影装置を用いた。

6. 硫酸塩によるコンクリートの劣化事例

6.1 コンクリート工場製品の劣化

大学校内にある各種建物の屋外階段に使われていたコンクリート工場製品がひび割れ・崩壊した（写真5～7）。このコンクリートには、白色針状の集合物が10倍のルーペでも容易に見えるほど大きくまた多量に生成していた。この生成物はX線回折分析によってエトリンガイトであることが判明した（図1）。また、SEM観察で六角柱状（低倍率で針状）の形態を示し、EXMA分析でCa、S、Alが検出されることから確認できた。これらの状態は、前掲のエトリンガイトの写真と類似である。

エトリンガイトが無数に生成した原因は、コンクリート製造過程において何らかのトラブルで石膏が混入したようである。



写真5 劣化コンクリート製品の取替え工事



写真6 劣化コンクリート製品の全面撤去工事



写真7 コンクリート製品の劣化状況

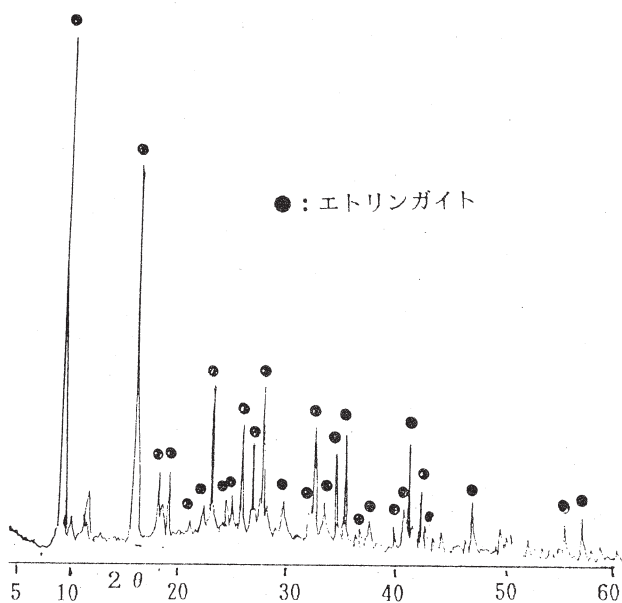


図1 エトリンガイトのX線回折図

試料：コンクリート製品中の白色生成物

6.2 高架橋コンクリート床版の劣化

コンクリートにひび割れが発生し、コアによる強度やヤング率測定試験ではいずれも低下が認められた。また、炭酸化も進んでいた。コンクリート中の骨材とセメントペーストの付着が悪く、界面にはエトリンガイトの生成が顕著であった（前掲写真と類似）。この原因は、骨材中の石粉・泥分の洗浄に海水を使用し、それが水洗されずにコンクリートに用いられたために、多量の硫酸イオンがコンクリートに入ったためであると推定した。

6.3 海岸岸壁に隣接する機械基礎コンクリートの劣化

コンクリートが著しくひび割れ、損壊しており、同時に鉄筋の腐食も顕著であった。コンクリート内部にはエトリンガイトが多量に生成していた（前掲写真と類似）。これは海水飛沫が貧配合のコンクリートに浸透し、海水中の硫酸イオンが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ やセメント鉱物（ C_3A ）と反応したことによるものであると推定した。

6.4 屋根付き農場の基礎コンクリートの劣化

柱を支える基礎コンクリートが崩壊・剥落した。劣化コンクリートのSMやSEM観察では、針状結晶の球状に集合した状態や針状よりは幅の広い板状の結晶の集合（水酸化カルシウムの結晶とは異なる）が各所にみられた。EXMA分析結果では、Ca、S、Alがみられエトリンガイトであることわかる。ほかにCa、S、Siもみられゾーマサイトも含まれている可能性もあり、またCa、Cl、Al、が際立っている箇所もありクロロアルミネートの生成の可能性も認められた。ほかにKも普通のコンクリートより多量に検出された。これらのどの鉱物もXRD分析では検出されなかった。これは生成量と結晶の成長が十分ではなかったからであると思われる。また、上述とは異なる形態であり、EXMA分析でSを示すことから硫酸塩のよう

に思われる物質（写真8、9）が各所にみられた。

劣化原因は、肥料や土壌に含まれている硫酸イオンや塩素イオンが土壌から溶液としてコンクリートに浸入して、上記エトリンガイトや硫酸塩結晶が生成したためであると推定した。

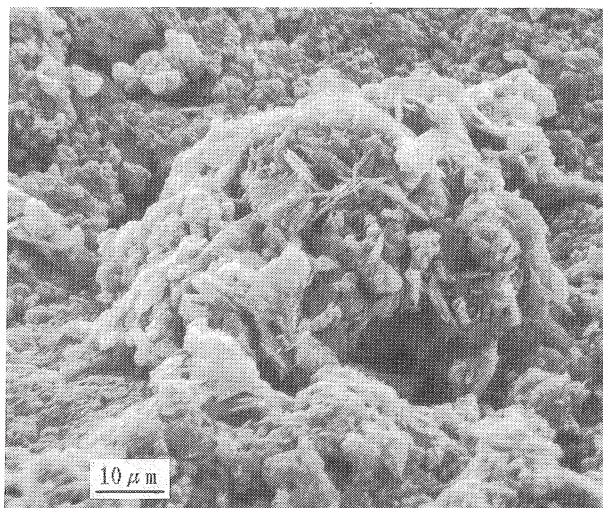


写真8 劣化した農場基礎コンクリート中の生成物
生成物がコンクリート破断面で半球上に盛り上がっている。

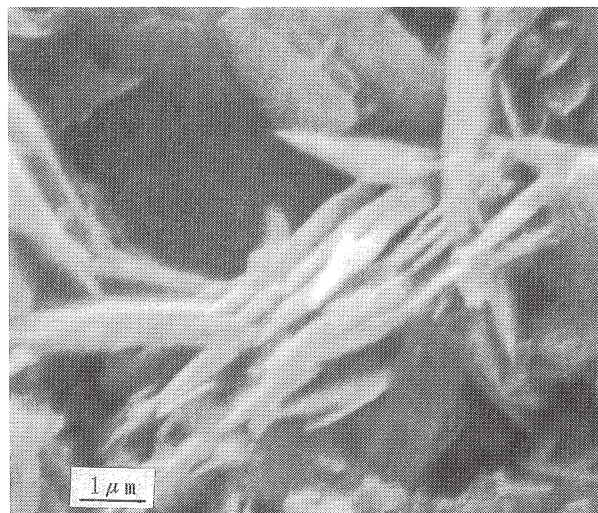
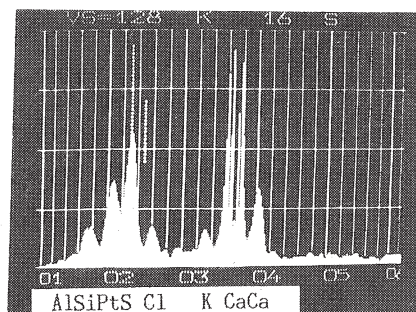


写真9 劣化した農場基礎コンクリート中の生成物
写真8の中心付近の拡大写真



上記生成物のX線マイクロアナライザー分析結果
Pt：帯電防止のために付着させた白金

6.5 硫酸塩地盤における住宅基礎コンクリートの劣化

愛知県東南部から静岡県西南部方面の地盤に含まれている硫酸塩地盤やその造成地に建てられた住宅のコンクリート基礎（束石）が劣化崩壊した。劣化した束石及びその周辺の土壌には白色針状結晶や白色粉状物質がみられた。それらのSEM観察結果を写真10～13に示す。またXRD分析結果では、硫酸カルシウム（二水石膏、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、硫酸マグネシウムに鉄、亜鉛を含むヘキサハイドライト（ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、硫酸カリウムなどを含むポリハイドライト（ $\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）などであった。なお、エトリンガイトは検出されなかった。したがって、この劣化は硫酸塩の結晶化に伴う膨張によるものであろうと推定した。

これと類似の劣化現象は宮崎市周辺の第三紀層、宮崎層群を宅地化した地域¹⁾、あるいは福岡県、佐賀県、長崎県の旧産炭地周辺の生ぼたを用いた造成地でも起こっている^{2,3)}。その他長崎地方の第三紀層や硫黄温泉地帯に建設された住宅基礎コンクリートの劣化被害²⁾など、九州地方では地盤中の塩類に起因する例が数多く発生している。

宮崎市の例は砂岩・泥岩中に含まれる塩類に起因するもので、束石崩壊は硫酸ナトリウム10水塩（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、針状結晶）と無水硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 、白色粉末）の結晶の析出の程度に関わっており、それは床下の気温と湿度及び土中の含水状態に支配されていた¹⁾。

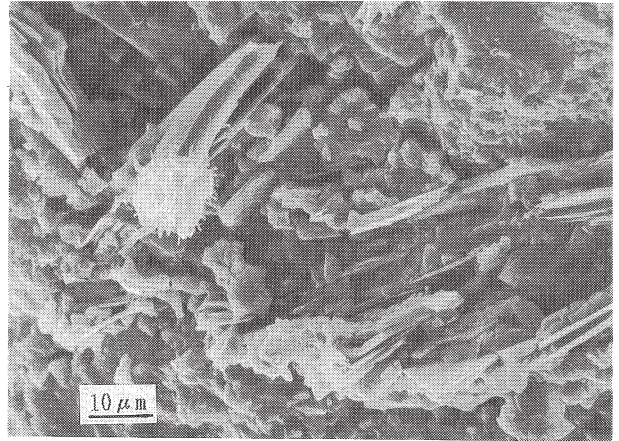


写真11 劣化した住宅基礎コンクリート中の生成物

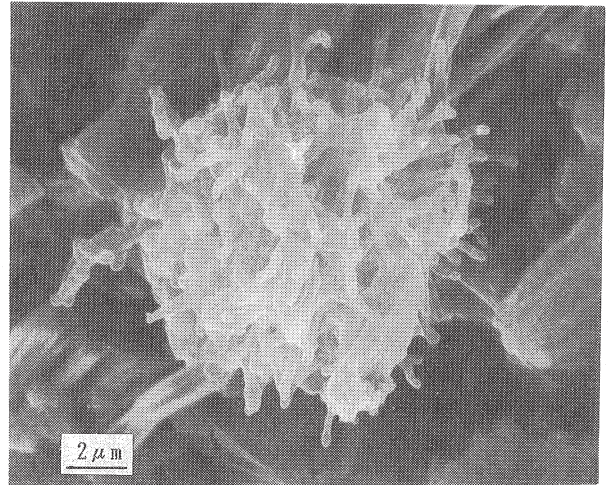


写真12 写真11左側の拡大

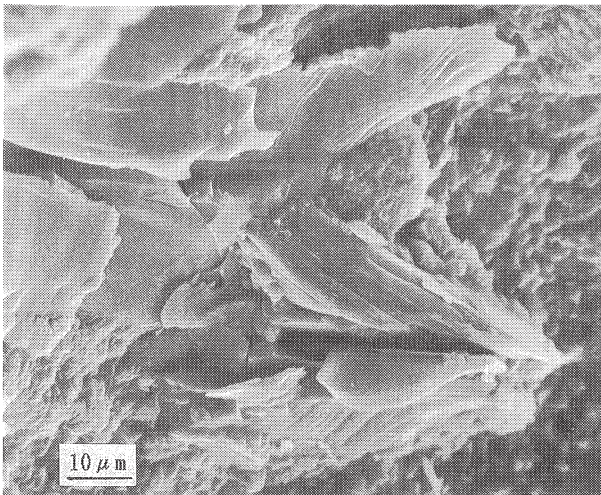


写真10 劣化した住宅基礎コンクリート中の生成物

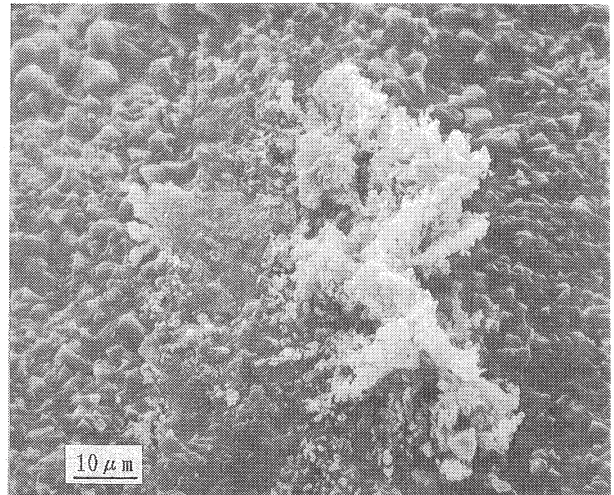
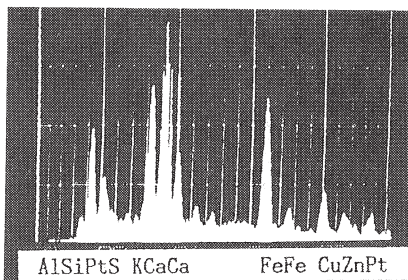
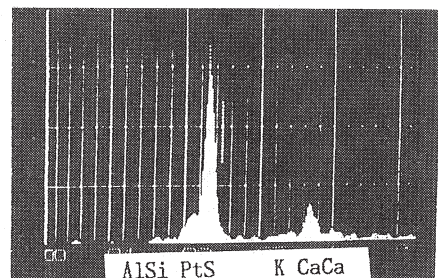


写真13 劣化した住宅基礎コンクリート中の生成物



上記生成物のX線マイクロアナライザー分析結果
Pt:帯電防止のために付着させた白金



上記生成物のX線マイクロアナライザー分析結果
Pt:帯電防止のために付着させた白金

6.6 地下埋設コンクリートの劣化

地下止水壁の注入剤に水ガラスとそのゲル化剤として硫酸や塩酸溶液が使用され、それらの溶液がコンクリートに浸入し、コンクリートを著しく劣化崩壊させた。劣化箇所には、珪酸ナトリウムや硫酸イオン、塩素イオンが検出され、それらによることが明らかであった。エトリンガイトは認められなかった（写真14、15）。

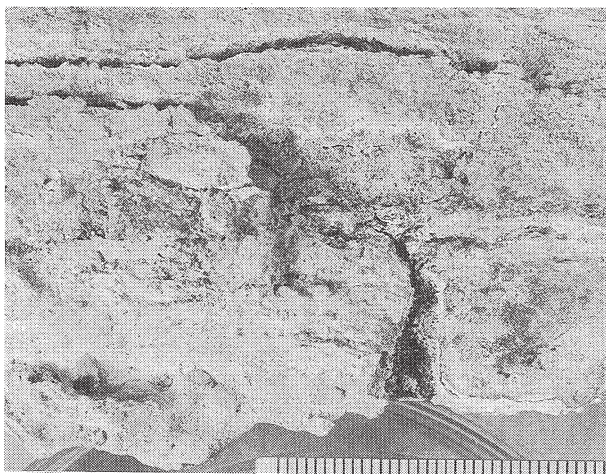


写真14 劣化した地下埋設コンクリートの破断面

6.7 セメント粘性土固化供試体の各種溶液浸漬実験

海底粘性土地盤の改良のための一連の研究のなかで、粘性土に普通ポルトランドセメントを混合して作製した供試体を海水及び海水成分の単一溶液 NaCl 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 他と NaOH などのアルカリ溶液を含め十数種類の溶液に浸漬したところ、 Na_2SO_4 や MgSO_4 などの SO_4 イオンを含む溶液中の供試体の劣化が最も著しかった（写真16～18）

7. まとめ

硫酸塩が関与したコンクリートの劣化を数例示した。劣化原因は、エトリンガイト生成によるもの、硫酸塩結晶の析出によるもの、両者が混在するものなどが認められた。土壌が関わる場合の劣化には硫酸塩晶出による例が多いようである。

参考文献

- 1) 高谷精二：東石崩壊の発生した地域にみられる塩類集積現象について、土と基礎，31-1，pp.101-104，1983.1
- 2) 落合英俊，松下博道，林重徳：硫酸イオンを含む地盤における住宅基礎，土と基礎，34-6，pp.45-50，1986.6
- 3) 松下博道，菅伊三男：硫酸イオンを含む地盤における住宅コンクリート基礎の劣化崩壊について、日本コンクリート工学協会、自然環境とコンクリート性能に関するシンポジウム論文集，pp.159-166，1993.5
- 4) 菅伊三男，松下博道：我が国における硫酸塩地盤の分布について、同上、自然環境とコンクリート性能に関するシンポジウム論文集，pp.147-154，1993.5
- 5) 千木良雅弘：建設工事における風化・変質作用の取扱い方，軟岩の風化作用，土と基礎，40-8，pp.71-79，1992.8

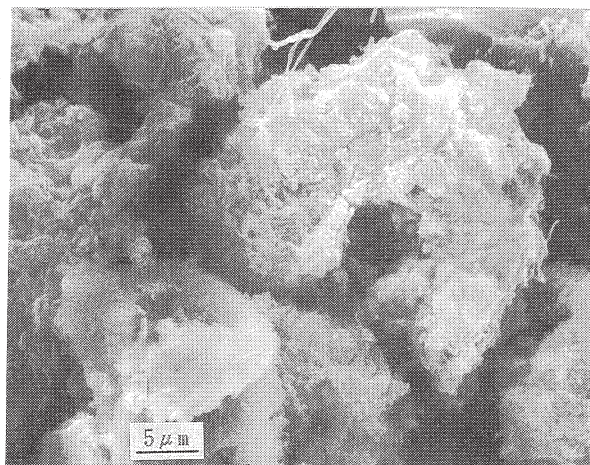
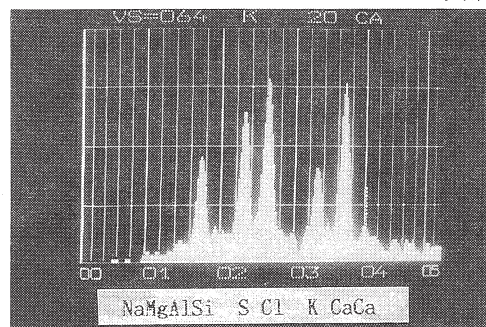


写真15 劣化した地下埋設コンクリート中の異常物質



上記生成物のX線マイクロアナライザー分析結果



写真16 各種溶液に浸漬中の供試体

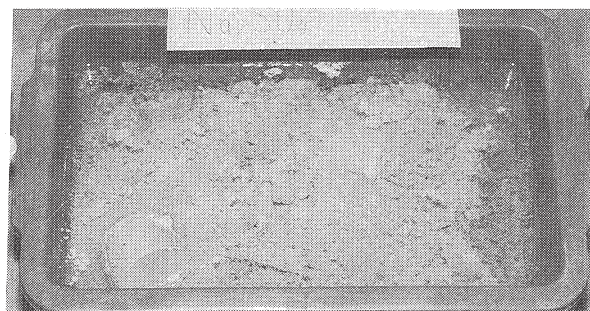


写真17 硫酸ナトリウム溶液浸漬供試体の崩壊

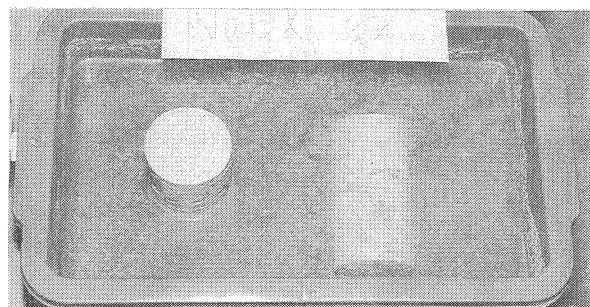


写真18 塩化ナトリウム溶液浸漬供試体