

論文 硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの微小構造

小山智幸^{*1}・松藤泰典^{*2}・米澤敏男^{*3}・長尾之彦^{*4}

要旨：本研究は硫酸酸性地盤で長期暴露した高品質コンクリートの微小構造に関して検討を行ったものである。暴露試験は霧島温泉郷硫黄谷温泉地帯のpH2.0～4.5の強酸性地盤で実施した。試験体は高炉スラグ微粉末、シリカフーム、フライアッシュフームおよび耐久性向上混和剤を用いた低水結合材比のコンクリートである。重量減少率、動弾性係数、中性化深さ等、劣化に関するマクロ指標には顕著な変化は生じていないものの、粉末X線回折、EPMA等の機器分析や、微小硬度測定の結果、暴露3年目において表層部空隙内にエトリンガイトの生成が見られる等、微小構造には劣化の進行を示唆する変化が生じていることが明らかになった。

キーワード：硫酸酸性地盤、高品質コンクリート、微小構造、機器分析

1. はじめに

温泉地帯におけるコンクリート構造物は、一般に温泉水および温泉土壤に含まれる有害成分や地熱の影響により、硬化体モルタル部分の溶出による粗骨材の露出やエトリンガイトの生成に伴う膨張ひび割れの発生等、表面から激しい劣化を生じる[1]。本研究では硫酸酸性地盤で長期暴露した高品質コンクリートの耐久性状について、劣化に関するミクロ指標である硬化体組織の微小構造から検討を行った。暴露試験は代表的な硫化水素泉である霧島温泉郷硫黄谷温泉地帯のpH2.0～4.5の強酸性地盤で実施した。試験体はJASS5における高強度コンクリートおよび高耐久性コンクリートに相当する低水結合材比・低単位水量の高品質コンクリートであり、上記の硫酸酸性地盤における劣化性状に関して検討を行うため、暴露開始後約1、2、3年において粉末X線解析、示差熱分析、EPMA（電子線マイクロアナライザ）等による機器分析や微小硬度測定を行った。また、高炉スラグ微粉末、シリカフーム、フライアッシュフームおよび耐久性向上混和剤を用いたコンクリートに関して、これらの混和材料の使用の影響について検討を行った。

2. 実験概要

2. 1 試験体

【使用材料】セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は大井川産川砂（表乾比重2.61、吸水率1.64%）、粗骨材は青梅産碎石（同2.63、0.80%）を使用した。混和材として高炉スラグ微粉末（記号BFS、比表面積8,400cm²/g）、シリカフーム（同SF、26m²/g）、およびフライアッシュフーム（同FF、50m²/g）を用いた。化学混和剤は水結合材比50%の調合では標準形高性能AE減水剤およびAE助剤を、水結合材比30%の調合においては超高強度用高性能AE減水剤およびAE助剤を使用している。なお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・アミナルコール誘導体）を使用した。

【調合】表-1に示す8種類の調合条件で、1991年5月23日に試験体を作成した。表中に、暴露

*1 九州大学講師 工学部建築学科、工修（正会員）

*2 九州大学教授 工学部建築学科、工博（正会員）

*3 (株)竹中工務店 技術研究所主任研究員、Ph.D.（正会員）

*4 新日鐵化学(株) 技術研究所研究員、（正会員）

開始（1992年7月22日）直前の圧縮強度を併記している。暴露開始まで1年以上の材齢を置いたのは、暴露開始後、初期における劣化の程度が水和反応の進行の影響を受けないように配慮したものである。なお、圧縮強度が示すように、試験体は高強度高品质コンクリートである。

【試験体の形状】 試験体はそれぞれの調合で角柱試験体（ $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ ）および平板試験体（ $30 \times 30 \times 10\text{cm}$ ）を作成し、平板試験体では目視による劣化の観察を、角柱試験体では所定の材齢で切断して処理を行った後、2.3に示す機器分析等を行った。

2.2 暴露条件

暴露試験は霧島屋久国立公園霧島温泉郷硫黄谷温泉（鹿児島県姶良郡牧園町）で実施した。試験体の配置および土壤分析結果を図-1に示す。土壤のpHは2.0～4.2位であったが、暴露後に噴気が生じて局所的に小さい値を示した箇所があり、暴露開始後の約3年間に試験体が曝された環境条件は必ずしも一定ではない。本暴露地盤では硫酸イオンは検出されたがナトリウムイオン等が殆ど検出されなかったことから、硫酸塩は存在せず、硫酸酸性地盤であることが明らかである。

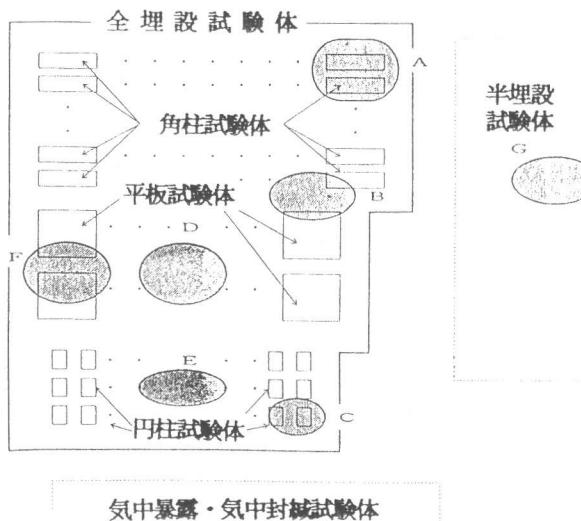
試験体はいずれも長さ方向に水平にした状態で、深さ30cmの土中に埋設（以下、全埋設）、試験体の半分を埋設（半埋設）、高さ1mの台上に暴露（気中暴露）、および同じ台上にビニルで密閉して暴露したブランク試験体（気中封緘）の4種類の暴露条件とした。

2.3 測定項目

上記環境における試験体の劣化性状を検討するため、暴露開始後1.4, 2.3, 3.0年における微小硬度およびEPMAの深さ方向分布、また粉末X線回折、示差熱分析、SEM観察、細孔径分布の測定を行った。微小硬度はビッカース硬度計を用いて表面から1.0, 3.0, 5.0mmの深さにおける硬度分布を測定し、EPMAでは角柱試験体の $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の断面全体における硫黄(S)元素およびカルシウム(Ca)元素の面分析を行った。その他の測定項目については表面から5mm程度までの範囲で資料を採取した。

表-1 試験体の調合および圧縮強度

No	種別	材料	水結合率 (質量率) (%)	単位水量 (kg/cm ³)	骨材率 (%)	圧縮強度 (MPa)	備考
1	モルタル	OPC		28.9	—	59.0	
2	コ	OPC	50		46	57.3	
3	ン	OPC HBG		17.5	48	59.8	HBG外割 10kg/m^3
4	ク	OPC HBG	30			99.3	HBG外割 10kg/m^3
5	リ	OPC BFS	30 (50)			116	
6	ト	OPC SF	30	16.0	43	106	
7		OPC FF	(10)			106	
8		OPC	30			103	



暴露条件	サンプリング位置	pH	含水比 (wt %)	硫酸イオン含有量 (wt %)	全硫酸 (wt %)	水溶性ナトリウム (wt %)
全埋設	A	4.0	30.3	0.63	1.66	0.01
	B	2.0	47.4	2.96	3.12	0.02
	C	2.9	54.3	0.41	0.62	0.01
	D	4.2	33.5	0.28	0.54	0.01
	E	3.9	44.7	0.26	0.45	0.01
	F	3.7	38.7	0.43	0.94	0.02
半埋設	G	4.5	15.6	0.04	0.10	0.01以下

図-1 試験体の配置および土壤分析結果

3. 結果および考察

3. 1 試験体の状況

目視観察の結果、変色やモルタル分の溶出による粗骨材露出等の劣化は全埋設が最も大きく、半埋設、気中暴露の順であった。特に全埋設では底面の骨材露出が顕著に見られた。また全埋設、半埋設とも表面が褐色に変色しているのに対して気中暴露、気中封緘では変色は見られなかった。試験体を割裂して断面を観察すると劣化は表面付近でのみ生じており、骨材の露出した試験体においても内部に変化は見られず、劣化のマクロ指標としての動弾性係数等の低下も小さかった[2]。

3. 2 微小硬度分布

表-2に微小硬度の深さ方向分布について分散分析を行った結果を示す。A(調合)、B(暴露条件)、C(表面からの深さ)の三元配置による分散分析では、A(調合)の寄与率が最も大きく、材齢とともに増大している。図-2に調合条件と微小硬度の関係を示す。暴露期間の経過に伴って水結合材比50%の調合1~3の試験体の微小硬度は大きく低下している。これに対して水結合材比30%の調合では相対的に低下の割合が小さい。

微小硬度の深さ方向の分布については、全埋設の場合で、図-3に示す様に表面に近いほど微小硬度が小さくなる傾向が認められる。また、表面における微小硬度の低下は暴露開始後の年数が経過するに従って大きくなる傾向が見られる。

なお、材齢1年および2年ではA(調合)×B(暴露条件)の交互作用の寄与率も大きかったが、暴露材齢3年ではB(暴露条件)×C(表面からの深さ)の交互作用の寄与率が大きくなつた。これは暴露条件によって深さ方向の微小硬度に変化が現れたためである。

表-2 微小度の分散分析結果

要因	暴露開始後1.4年		暴露開始後2.3年		暴露開始後3.0年	
	分散比F ₀	寄与率ρ(%)	分散比F ₀	寄与率ρ(%)	分散比F ₀	寄与率ρ(%)
A(調合条件)	14.218**	41.6	23.033**	45.2	189.575**	81.2
B(暴露条件)	5.029**	5.4	4.248*	2.9	10.358**	1.7
C(表面からの深さ)	0.185	0.0	2.873	1.1	7.523**	0.8
A×B	1.936*	8.8	2.530**	9.4	1.990*	1.3
A×C	0.727	0.0	3.322**	9.5	3.866**	2.5
B×C	2.440*	3.9	3.299**	4.0	19.157**	6.7
e(残差)	—	40.3	—	27.9	—	5.8
T(計)	—	100.0	—	100.0	—	100.0

* * 危険率1%有意、** 危険率5%有意

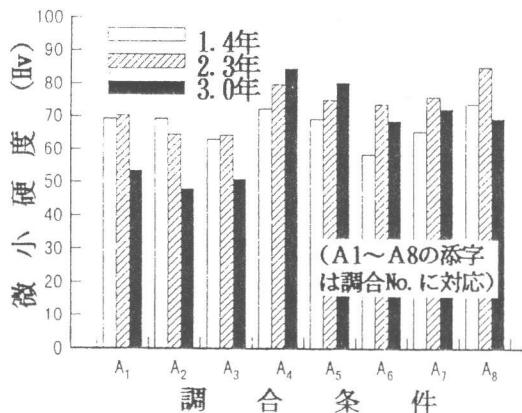


図-2 微小硬度に及ぼす調合の効果

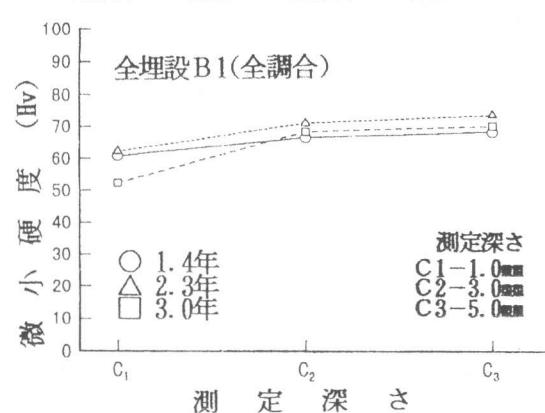


図-3 微小硬度の深さ方向分布

3. 3 EPMAによる面分析

暴露開始後3年目における気中封緘試験体、気中暴露試験体、半埋設試験体、および全埋設試験体において、EPMA面分析により硫黄(S)元素およびカルシウム(Ca)元素の分布性状を測定した。S元素の侵入状況は暴露条件によって異っており、目視による結果と同様、表面からの侵入深さは全埋設の場合が最も大きく、半埋設、気中暴露、気中封緘の順に小さい。調合の影響について全埋設試験体の場合で比較すると、水セメント比の小さい調合で侵入深さが小さくなる傾向が認められた。またポルトランドセメント単味の場合に比べて、高炉スラグやシリカフューム、フライアッシュフュームを使用した試験体ではS元素の侵入深さが小さい傾向にあった。他の暴露条件ではS元素の侵入深さが小さく、調合による差異は明確でない。写真1-a)～d)に暴露条件によるS元素の分布を、写真2-a)～c)にCa元素の分布を、調合2の試験体について示す。全埋設試験体では表層のCa元素が減少しており、何らかの形で土壤中に溶出した可能性が考えられる。

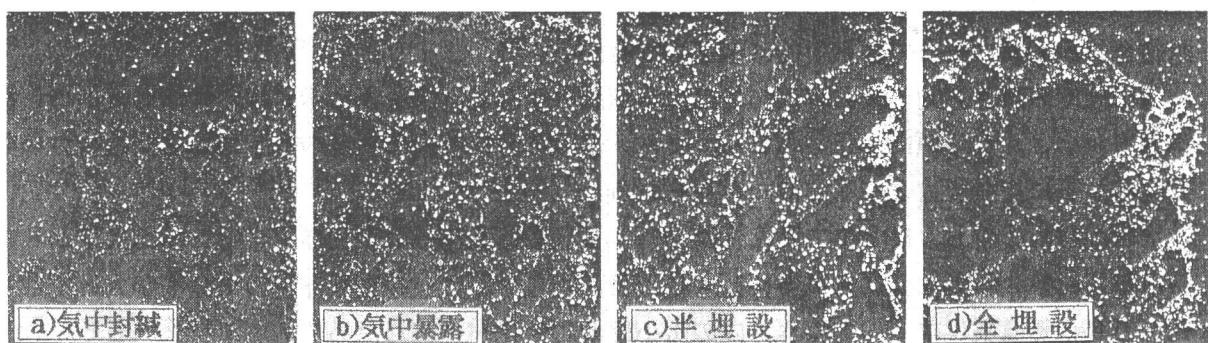


写真1 S元素の分布(調合2)

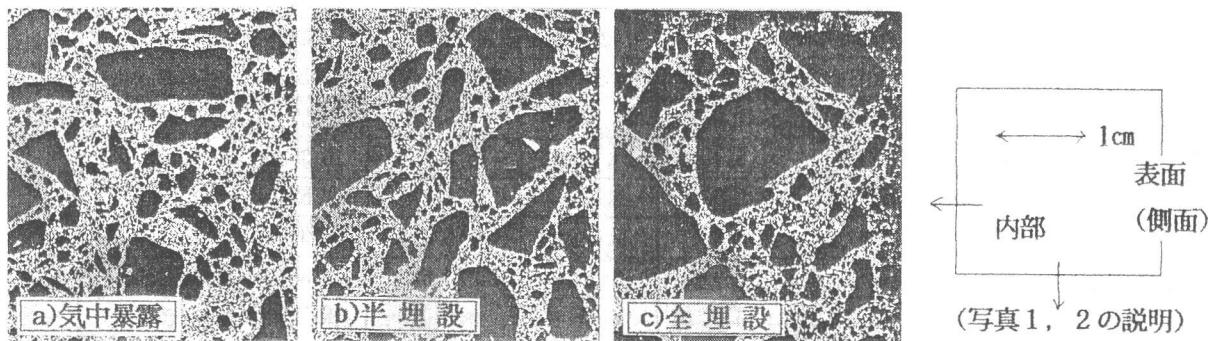


写真2 Ca元素の分布(調合2)

(写真1, 2の説明)

3. 4 粉末X線回折による水和生成物の同定

表面から5mmまでの試料の粉末X線回折を行った結果、同定された鉱物は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、エトリカイト、 CaCO_3 、C-A-H系水和物と骨材の石英、長石であった。但し一部の試験体からはモナルフエート水和物が同定された。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折線はポルトランドセメント単味の調合では、気中封緘試験体では大きく、全埋設試験体でかなり低下している。混和材を使用した調合では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折線が小さく、暴露条件による差異は認められない。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少の理由として、混和材の水和により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されること、および石こうの生成やこれによるエトリカイトの生成が考えられるが、いずれの試験体においても二水石こうは同定されなかった。一方各試験体ともエトリカイトは同定され、後に示すSEM観察からコンクリート中の空隙内に生じていることが確認された。暴露土壤の分析結果で水溶性ナトリウムの量が極めて少ないとや、またX線回折で試験体から Na_2SO_4 や $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等が検出さ

れなかったことから、硫酸塩による劣化の可能性はほぼ除外される。従って表面におけるセメント水和物の浸食は硫酸によるものであり、生じた石こうは外部へ溶出したり表層付近でエトリンガイトを生じた可能性がある。

3.5 示差熱分析による水和物量の解析

表-3に全試験体の暴露開始後3年目における示差熱分析結果を示す。試料は表面から5mmの範囲で採取している。X線回折結果と同様、混和材を添加しない調合では、 Ca(OH)_2 の量は気中封緘、気中暴露、半埋設、全埋設の順に小さくなり、特に全埋設では低下が大きい。混和材を用いた調合では、 Ca(OH)_2 の生成量が少なく、暴露条件による差異も認められない。

一方 CaCO_3 の生成量は、混和材を添加しない系では全埋設が最も少なく、他の暴露条件での差異は明確でない。これは外気に接する試験体が空気中の CO_2 ガスによって中性化されるのに対して、炭酸イオンが少ない地中における全埋設試験体の中性化は、いわゆる炭酸化ではなく硫酸による中性化である判断する。フェノールフタイン溶液により測定したコンクリート試験体の中性化深さが、気中暴露の0.0~0.5mmに対して全埋設で0.5~0.7mmと大きい[2]ことから、当該硫酸酸性地盤では通常の気中環境よりも中性化速度が大きいことが確認された。

表-3 示差熱分析による反応生成物量（単位：%）

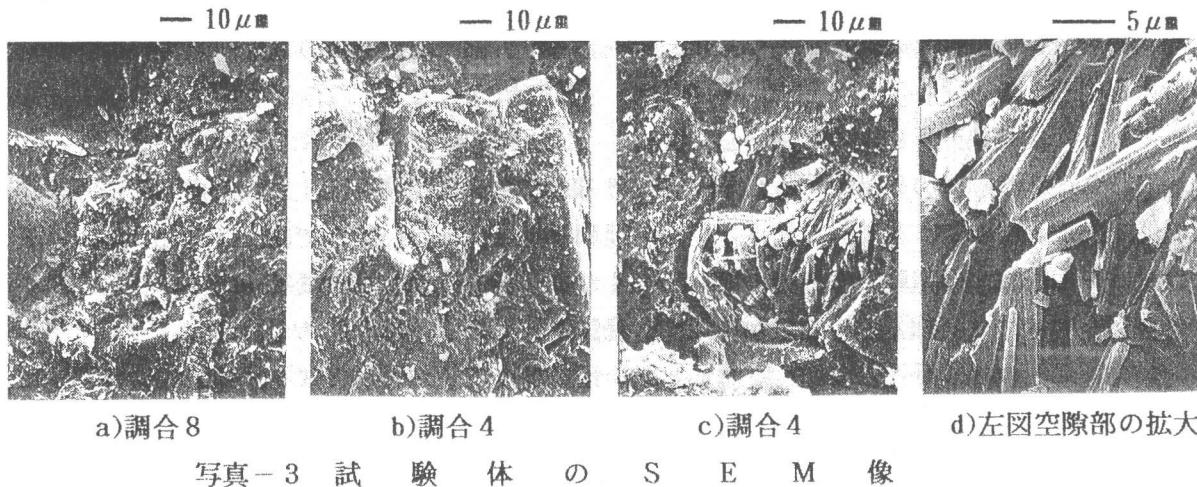
調合No.	Ca(OH)_2				CaCO_3			
	気中封緘	気中暴露	半埋設	全埋設	気中封緘	気中暴露	半埋設	全埋設
1	10.28	8.93	7.20	3.41	8.35	9.66	10.80	3.59
2	7.53	7.53	4.81	3.41	12.12	13.64	16.87	4.73
3	6.17	5.47	4.44	3.41	13.64	14.03	12.33	3.80
4	6.17	6.17	6.87	3.78	8.35	9.10	7.96	8.53
5	1.36	2.76	2.06	2.76	3.41	3.41	3.02	4.16
6	2.76	2.76	2.39	2.06	5.30	5.30	4.16	4.55
7	4.81	3.78	4.44	4.11	5.30	5.87	5.50	5.12
8	7.20	8.23	7.20	5.84	6.82	7.21	7.57	4.93

3.6 SEM観察

写真-3に暴露開始後3年目における調合8（写真-3,a）および調合4（b~d）の全埋設試験体におけるSEM観察結果の一例を示す。低倍率で硬化体組織を観察すると、他の試験結果と同様、混和材を使用した試験体は他と比較して組織が緻密であり、高品質コンクリートであることが明らかである。いずれの調合においても全埋設の試験体で表層部にエトリンガイトの生成が認められる。硬化体表層部の空隙はエトリンガイトの結晶で埋められている。暴露開始後2年目の観察に比べて3年目のエトリンガイトの結晶は大きく、且つ結晶形が明確になっている。このエトリンガイトはセメント水和過程で生成したものではないことは試験体の暴露開始までの材齢が1年以上と長いことから明らかで、外部からの SO_4^{2-} の供給により生成したものと考えられる。暴露材齢3年では空隙からのひび割れは認められず膨張破壊は生じていない。このことから、マクロ物性指標には影響していないものの暴露年数の経過とともにエトリンガイトの生成量が増加しており、本研究で対象としたような高品質コンクリートの劣化性状を考える場合、微小構造の解析が重要であることを示している。

3.7 細孔径分布

試験体の細孔径分布を測定した結果、混和材を使用した試験体は無添加の試験体に比べて全細



孔量が小さい傾向にある。

また比較的高水セメント比で、ポルトランドセメント単味の調合1, 2, 3では、気中封緘、気中暴露、および半埋設の試験体に存在した20~80nmの細孔のピークが全埋設では10~20nmに移動し、平均細孔径が小さくなっている。これは全埋設試験体の空隙を前述のエトリンガットが埋めた可能性がある。

4. 結論

本研究では硫酸酸性地盤で長期暴露した高品質コンクリートの微小構造に関して、粉末X線解析、EPMA等の機器分析や、微小硬度測定により検討を行った。得られた主な結果を以下に示す。

- ①全埋設および半埋設の試験体では表面が褐色に変色し、特に全埋設の試験体で底面におけるモルタル分の溶出による粗骨材の露出が見られた。しかし劣化は表面付近でのみ生じており、劣化に関するマクロ指標には顕著な変化は生じていない。
- ②試験体の劣化は水結合材比が小さいほど小さい。また水結合材比が同じであれば、ポルトランドセメント単味の場合よりも、高炉スラグやシリカフーム、フライアッシュフームなどの混合材、および耐久性向上混合材を使用した場合に劣化が小さくなる傾向がみられた。
- ③微小硬度の測定や機器分析の結果、特に全埋設の試験体では暴露3年目において、表層部における微小硬度の低下やCa(OH)₂などの溶出、および表層部空隙内にエトリンガットの生成が見られ、劣化に関するミクロ指標である微小構造には劣化の進行を示唆する変化が生じていることが明らかになった。本研究で対象としたような高品質コンクリートの劣化性状を考える場合、上記のような微小構造の解析が重要であることを示している。

〈謝辞〉 本研究の遂行にあたり藤沢薬品株式会社の関係者の方々の多大な協力を得た。また九州大学理学部磯部敏幸助教授には懇切な助言を頂いた。末尾ながら謝意を表す。

〈参考文献〉

- [1] 松下博通：硫酸イオンによるコンクリートの劣化、第59回コンクリート講習会テキスト、セメント協会、pp. 79~96, 1985. 7
- [2] 原田志津男、松藤泰典、小山智幸、田中恭一：硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの物理性状、コンクリート工学年次論文報告集、vol. 18, 1996. 6