

# 硫酸ナトリウムの結晶成長による コンクリートの劣化現象（学位論文要約）

Deterioration of concrete due to crystal growth of sodium sulfate

吉田 夏樹<sup>\*1</sup>

## 1. はじめに

2003年のGBRC誌（Vol.28、No.4）において、コンクリートの化学的劣化現象の一つ「硫酸塩劣化（Sulfate attack）」のメカニズムや対策などを概説した<sup>1)</sup>。2002年にTSA（Thaumasite form of Sulfate Attack）と呼ばれるコンクリートの硫酸塩劣化現象に関する第一回の国際会議がイギリスで開催される<sup>2)</sup>など、欧米で硫酸塩劣化が注目され、幾つかの専門誌で取り上げられたためである。

硬化コンクリートの内部または外部に存在する硫酸塩（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ など）がコンクリートに化学的に作用して、ひび割れ、表層の剥離、組織の脆弱化などを導き、コンクリートの性能を低下させる現象を「硫酸塩劣化」と総称している<sup>3), 4), 5)</sup>。硫酸塩とセメント水和物が反応してエトリンガイトと呼ばれる硫酸塩鉱物が生成し、コンクリートに有害な膨張を与える現象が良く知られているが、実際には、作用する硫酸塩の種類や環境条件などに応じて、幾つかの異なる劣化メカニズムが存在する。前述したTSAは、低温環境において硫酸塩と炭酸塩が同時に作用する限定的な条件下で、ソーマサイト（Thaumasite）と呼ばれる硫酸塩鉱物が生成し、セメント組織を脆弱化させる現象で、1998年にイギリスの高速道路橋脚で大規模な劣化事例が見付き、欧米諸国で注目を集めた。

欧米で硫酸塩劣化が注目される一方で、日本国内では硫酸塩劣化に関する実事例の報告が少なく、温泉地や化学工場など特殊な地域や施設でのみ問題視される傾向に

あって、2003年の当時も国内では楽観的に捉えられていた。

しかし、このような状況の中、2004年に当試験所が実施した建物調査において、筆者は初めてコンクリートの硫酸塩劣化事例を目の当たりにする。硫酸塩土壌に建築された住宅基礎コンクリートで、コンクリート表層に硫酸ナトリウムの真っ白な結晶を伴い、表層の剥離（いわゆる、スケーリング）が生じていた。これは、エトリンガイトやソーマサイトの生成による劣化とは異なる現象であった（メカニズムの詳細は後述する）。既に九州や福島で同様の事例が報告されていた<sup>6), 7), 8)</sup>が、本件は東京近郊で見付かったものである。また、一部の事例を除くと、劣化現象は国内に広く分布する普遍的な地質の地盤上で見付かっており、国内の各地で同様の現象が生じている可能性が示唆された。

以上のような背景のもと本劣化現象に着目し、2006年度から2010年度までの期間で、国内における同劣化現象の現状を把握することや、診断・補修・劣化対策などに有用な新たな知見を得ることを目的とし、研究を行った。

## 2. 住宅基礎コンクリートの硫酸塩劣化

### 2.1 基礎コンクリートの目視調査

硫酸塩土壌に建築された住宅基礎コンクリートの劣化状況の一例を、写真-1に示す。

まず、劣化が生じている住宅基礎の多くは、基礎の構造が布基礎で、さらに、床下部分の土壌が露出している（コンクリートが打設されていない）。住宅の布基礎で劣

<sup>\*1</sup> YOSHIDA Natsuki：試験研究センター材料部材料試験室 博士（工学）



写真-1 住宅基礎コンクリートの劣化状況の一例

化現象が生じやすい理由は2.2節で述べる。

外観上の特徴について、基礎コンクリートの地上部分で地表面から高さ方向に表層が剥離し、白色物質が析出する。これは、硫酸ナトリウムの結晶（無水塩のテナルダイト( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )および十水塩のミラビライト( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )）である。テナルダイトは粉末状、ミラビライトは針状の外観を呈する。また、表層の剥離は地表面から約30cmの範囲内に限定される特徴があり、高濃度の硫酸塩土壌では、コンクリート製の束石が崩壊する場合もある。

一方で、地中のコンクリート表面は、いずれの事例も健全な外観を維持していた。なお、建築後から劣化が生じるまでの期間について、ある事例では建築後2年以内に劣化が生じており、既往の事例では建築後数ヶ月～15年程度で劣化が生じている<sup>6), 7), 8)</sup>。このような基礎から、土壌とコンクリートのサンプルを採取し、分析を行った。

## 2.2 土壌サンプルの分析

住宅の庭および床下において、土壌サンプルを地表面から深さ方向に採取し、地盤工学会規準（JGS-0241）に従って水溶性成分の分析を行った結果の一例を図-1に示す。

本件では、表層部の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は0.4%であり、土木学会のコンクリート標準示方書〔施工編〕において化学的劣化環境の基準とされる0.2%を上回る値を示した。これより、住宅基礎コンクリートは硫酸塩濃度の高い土壌に接していることが分かる。なお、他の事例においても、通常、水溶性硫酸イオン濃度は0.2%を上回っており、1.0%を超える場合もある。

また、図-1から、各イオンの濃度が床下の土壌表層で

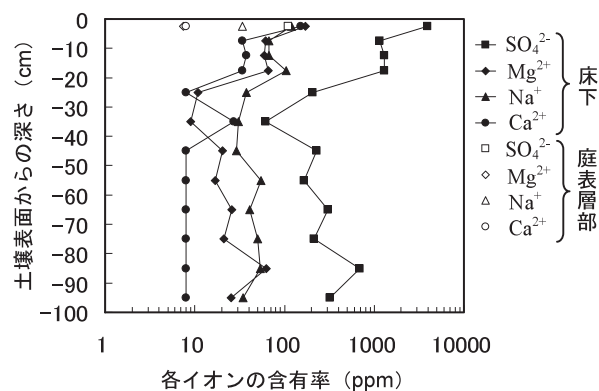


図-1 土壌の水溶性成分試験結果

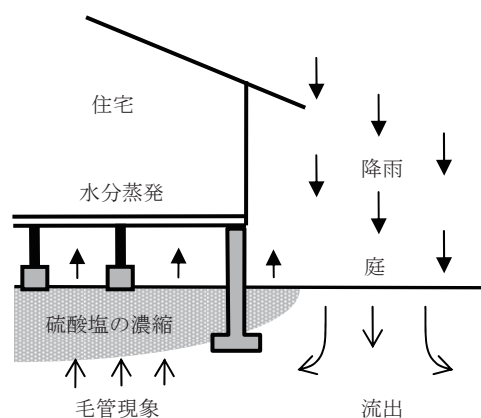


図-2 住宅基礎における硫酸塩の濃縮現象

高まっている（濃縮している）事が分かる。同様の現象は既に報告されており<sup>6), 7)</sup>、図-2に示すメカニズムが考えられている。

庭では、降雨により、土壌中の水溶性成分が流される。一方、降雨の影響を受けない床下や建物周囲（軒下部）では、土壌表面が外気の影響で乾燥するため、湿潤な土壌深部から毛管現象による水分移動に伴って、水溶性成分が土壌表層へ移動し濃縮する。このような成分の濃縮現象は、農業分野では良く知られる現象であり、干拓地や砂漠での農業開発、ハウス栽培などで問題となる<sup>9), 10), 11)</sup>。

以上の濃縮メカニズムにより、床下の土壌が露出している布基礎では硫酸塩環境が非常に厳しくなるため、住宅の基礎コンクリートで硫酸塩劣化が生じやすくなるものと推定された。

## 2.3 コンクリートサンプルの分析

スケーリングを生じた基礎コンクリートの劣化部分と地中の健全部分から小径コア（直径約3cm、長さ約3cm）を採取し、電子線マイクロアナライザにより硫黄の面分析および断面の組織観察（反射電子像）を行った

結果を、写真-2および3に示す。

写真-2に示すように、基礎コンクリートの地上部分では、表層の深さ約5mm部分で $\text{SO}_3$ 濃度が高い。土壤に含まれる硫酸塩溶液は、乾燥時に空位となったこの領域の細孔中を、毛管現象により移動して基礎コンクリートの地上部分へと上昇したものと推定される。

また、写真-3に示すように、コンクリート表層の空隙中に硫酸ナトリウムの結晶が析出し、表層が剥離している様子が観察された。コンクリートの細孔中に浸透した硫酸ナトリウム溶液が、乾燥や温度変化の影響を受けてコンクリートの細孔中で結晶化したものと推定された。さらに、その際に物理的な圧力が働き、表層の剥離を導いたものと推定された。

なお、基礎コンクリートの地中部分では、表面に剥離等の劣化は見られなかったが、深さ1cm以上の領域で $\text{SO}_3$ 濃度が高くなっており（写真-2参照）、この部分を粉末X線回折により分析すると、エトリンガイトが生成していることが明らかとなった。地中部分の中性化深さは約1cmであり、低いpH環境下で不安定なエトリンガイトは、中性化領域においては生成せず、未中性化領域

の前線で生成したものと推定された<sup>12)</sup>。なお、エトリンガイトの生成域において、ひび割れなどの劣化は観察されなかった。これは、エトリンガイトが膨張性を発揮するのに十分なpH環境ではないことが原因と推定される。

## 2.4 基礎コンクリートの劣化メカニズムー物理的硫酸塩劣化ー

住宅基礎コンクリートの巨視的な劣化メカニズムを図-3に描く。

硫酸ナトリウムを含んだ土壤水分は、基礎コンクリートの地上部分の乾燥した表層を、毛管上昇により浸透する。

コンクリートの細孔中に浸透した硫酸ナトリウムの溶液は、乾燥や温度変化などの外気の影響により過飽和となる。その結果、溶液から硫酸ナトリウムの結晶が析出し、その結晶が成長する際に物理的な圧力が働き、スケーリングを導くものと推定された。外気の影響が低い基礎コンクリートの地中部分では、硫酸ナトリウムが結晶化せず、健全なコンクリート表面を維持しているものと推定される。

また、コンクリート中に硫酸イオンが浸透すると、

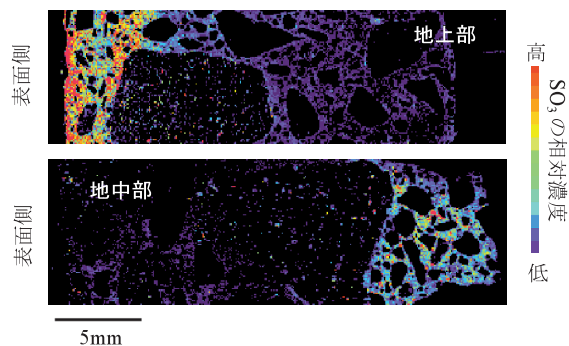


写真-2 EPMAによる硫黄の面分析結果

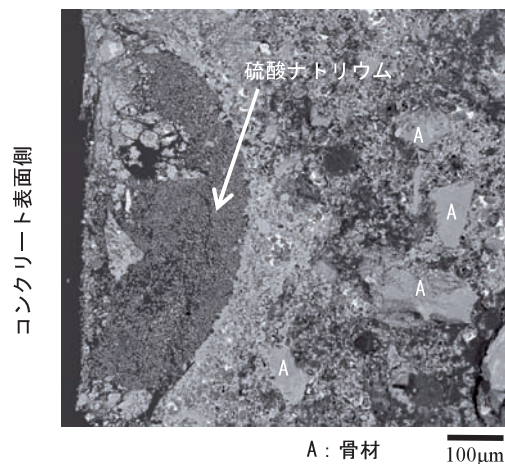


写真-3 空隙中の硫酸ナトリウム（反射電子像）

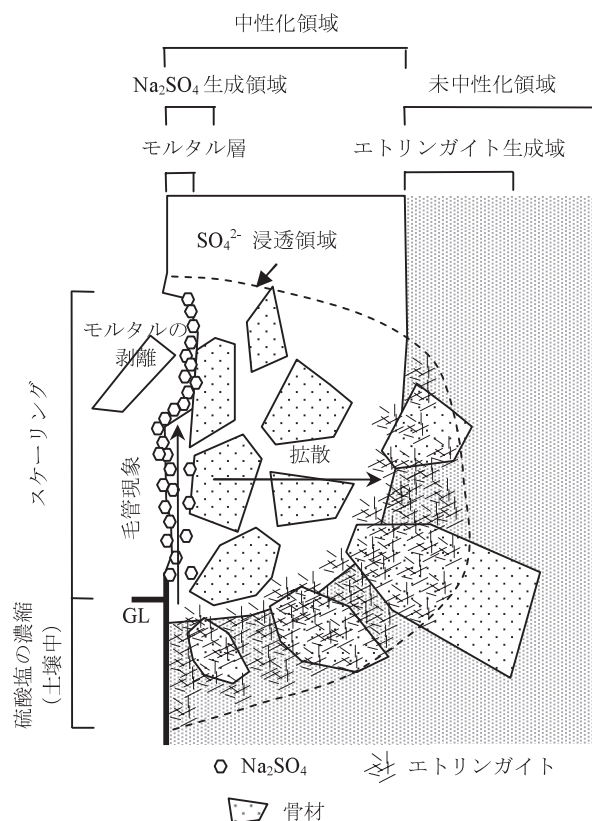


図-3 住宅基礎コンクリートにおける硫酸塩劣化メカニズム

pHが比較的高い未中性化領域でカルシウムアルミネートと反応し、エトリンガイトを生成する。ただし、エトリンガイトの生成領域では、ひび割れなどの劣化は生じない。

なお、同様の現象は南カリフォルニアの事例が世界的に良く知られている<sup>13), 14), 15)</sup>。エトリンガイトやソーマサイトの生成による劣化現象のようなセメント水和物との化学的な反応を伴わず、細孔中で結晶化する硫酸ナトリウムの物理的な圧力が劣化の要因となることから、幾つかの文献では、「物理的劣化 (Physical attack)」と呼ばれて分類されている<sup>3), 4), 5)</sup>。また、岩石の風化原因としても知られ、このような分野では「塩類風化 (Salt weathering)」と呼ばれている<sup>16)</sup>。本稿では、「物理的硫酸塩劣化」と呼ぶ。

## 2.5 硫酸塩土壌の成因および事例の分布図

劣化因子の硫酸塩が、なぜ土壌に含まれているのか、その一因として、硫化物の酸化が挙げられる<sup>7)</sup>。硫化物は、還元的な雰囲気の下において生成されやすいため、海底で堆積した地層（海成層）に普遍的に含まれる。

表-1は、大阪市内の地中から採取した海成粘土層の分析結果である。粉末X線回折法により、硫化物である黄鉄鉱が同定された。また、水溶性硫酸イオン量は、0.74%であり、土木学会の基準値（0.2%）を上回る値である。なお、過酸化水素水で強制的に酸化させた試料の水溶性硫酸イオン量の値は約3.6倍の2.68%を示し、これは、地盤に含まれている黄鉄鉱のほとんどが酸化された場合には、硫酸塩環境がさらに厳しくなることを表している。なお、硫化物の酸化には微生物の活動が影響し、酸化を強く促すことが知られている<sup>17)</sup>。

図-4は、東京・神奈川で実施した調査に基づき、劣化事例を地質図上にプロットした結果である<sup>18)</sup>。これより、東京・神奈川の事例は一箇所に集中しているのではなく、洪積層および新第三紀層（いずれも海成層）上に広く分布している事が分かった。関東地方の洪積層および新第三紀層の多くは、丘陵地に位置する。切土などによ

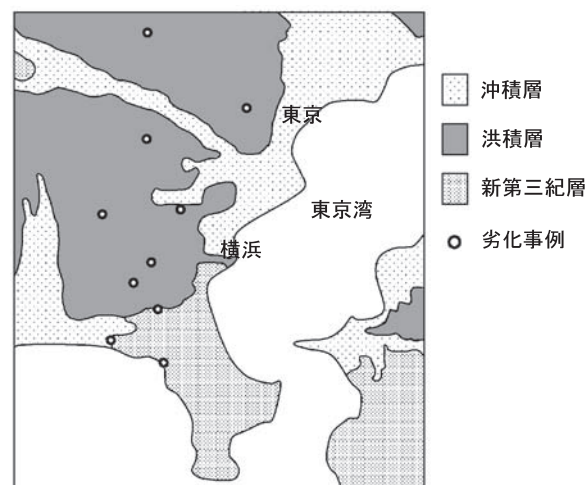


図-4 東京・神奈川における劣化事例の分布



図-5 日本国内の事例の分布

表-1 海成粘土の分析結果（大阪層群Ma9層）

水溶性 $\text{SO}_4^{2-}$	水溶性 $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ による 前処理後)	粉末X線回折法により 同定された物質
0.74 %	2.68 %	黄鉄鉱, 石英, 長石, 雲母, 緑泥石, イライト

り造成されて新鮮な地層が空気に接触すると、硫化物が急激に酸化されて硫酸塩土壌を形成するため、丘陵地に事例が集中しているのではないかと考えている。

また、日本国内の事例について、既往の報告例と筆者が実施した調査事例を合わせてプロットすると図-5に示すとおりとなる。なお、松下、菅、佐藤は、日本国内の潜在的硫酸塩地盤の分布図を描いている<sup>19), 20), 21)</sup>。図-5の事例は同地盤上に分布しており、劣化現象が国内で普遍的に生じうることは明らかである。

### 3. 硫酸塩溶液への部分浸漬試験方法の提案

#### 3.1 試験方法の考え方

劣化現象に関する新たな知見を得ることや、コンクリートの抵抗性をあらかじめ試験するためには、室内で現象を再現させて検討を行うことが不可欠である。

住宅基礎コンクリートの硫酸塩劣化は、コンクリート表層の剥離が地上部分で生じることからも、環境要因と密接に関係した劣化現象である。

耐硫酸塩性の試験方法としては、ASTM C 1012の方法に代表される連続浸漬試験方法が一般的であるが、供試体が外気に曝されない本試験方法では、物理的硫酸塩劣化は再現できない。供試体の一部を溶液に浸漬させる部分浸漬方法や、骨材の安定性試験（JIS A 1122、ASTM C88）のような、繰り返し浸漬方法が有効と考えられる。

本研究では、住宅基礎コンクリートを想定し、供試体の下部を溶液に浸漬させ、上部を空气中に曝露する部分浸漬方法により、劣化を再現させることにした。なお、本稿では、 $4\times 4\times 16\text{cm}$ のモルタル供試体を用いる試験方法を示す。

#### 3.2 部分浸漬試験方法

図-6に示すように、恒温槽内で、 $4\times 4\times 16\text{cm}$ の角柱供試体の下部4cmを5%硫酸ナトリウム溶液に浸漬させ、溶液の表面をパラフィンで被覆する。供試体の溶液面より上部12cmは、外気の影響により含有水分が蒸発するため、試験溶液は、毛管現象により供試体上部へと浸透し、この部分で住宅基礎コンクリートと同様な物理的硫酸塩劣化を生じさせる。

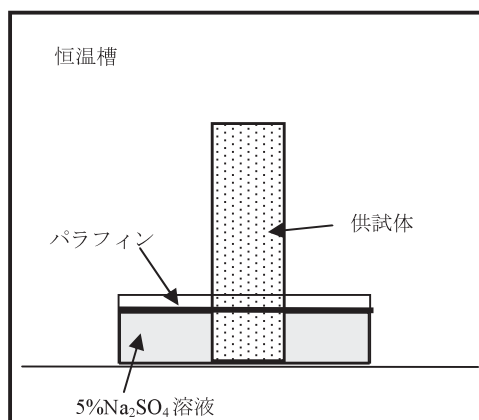


図-6 部分浸漬試験方法の概要

恒温槽内の雰囲気は、プログラムにより $5^{\circ}\text{C}$ （相対湿度： $60\pm 5\%$ ）で24時間保持した後、 $40^{\circ}\text{C}$ （相対湿度： $75\pm 5\%$ ）で24時間保持させる条件を繰り返した。なお、本試験方法は、高低温の繰り返しを与えることによって劣化を促進させるように設計しており、以下に示す3つの劣化促進効果が期待できる。

- ①高温時に供試体に含まれる水分の蒸発を促進させ、硫酸ナトリウムの結晶化を促すとともに、低温時に供試体への溶液の毛管浸透を促す。
- ②高温から低温への温度変化により、細孔溶液の過飽和度を上昇させ、硫酸ナトリウムの結晶化を促す。
- ③ $5^{\circ}\text{C}$ と $40^{\circ}\text{C}$ の温度繰り返しを与えることにより、高い溶解度のテナルダイトの溶解と低い溶解度のミラピライトの結晶化が繰り返される。これにより、細孔溶液の過飽和度が上昇して結晶の生成および成長を促す。

### 4. 物理的硫酸塩劣化に及ぼす配合条件の影響

13種類の配合条件で作製したモルタル供試体の抵抗性を、前述した促進劣化試験方法を用いて評価した。

#### 4.1 実験概要

材料は、普通ポルトランドセメント（密度： $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積： $3380\text{cm}^2/\text{g}$ ）、フライアッシュ（密度： $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積： $3200\text{cm}^2/\text{g}$ ）、高炉スラグ微粉末（密度： $2.91\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積： $6020\text{cm}^2/\text{g}$ ）、耐エトリンガイト生成に優れる耐硫酸塩混和材<sup>22), 23)</sup>（密度： $2.44\text{g}/\text{cm}^3$ 、比表面積： $4080\text{cm}^2/\text{g}$ ）およびJIS標準砂を用いた。なお、耐硫酸塩混和材は、石こう、フライアッシュおよび石灰石微粉末を混合したもので、エトリンガイト生成による劣化への抵抗性を有する<sup>22), 23)</sup>。普通ポルトランドセメント、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、耐硫酸塩混和材の化学組成を表-2に示す。砂の体積を47%とし、表-3に示す配合で練り混ぜた後、角柱供試体（ $4\times 4\times 16\text{cm}$ ）を作製した。練り混ぜ時には、約1時間毎に攪拌を繰り返し、ブリーディングが見られなくなってから成型した。材齢1日で脱型し、材齢28日まで水中養生を行った後、浸漬試験を開始した。以降、各供試体は、表-3に示すとおり、各混和材の混合率および結合材の名称の略記に、水粉体比を付した記号で表記する。

#### 4.2 分析項目および方法

浸漬期間を13週とし、1週毎に供試体を流水により洗浄後（ブラシ等は用いない）、質量を測定した。質量変化により、物理的硫酸塩劣化への抵抗性を評価する。なお、測定毎に試験溶液の交換を行った。

表-2 普通ポルトランドセメント、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、耐硫酸塩混和材の化学組成（％）

材料	Ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
普通ポルト	1.74	21.5	3.0	5.1	64.3	1.0	1.8	0.2	0.4
フライアッシュ	1.79	56.8	5.5	27.0	3.8	1.5	0.7	0.9	1.5
高炉スラグ微粉末	0.0	32.6	0.2	14.2	43.4	5.5	3.1	0.3	0.3
耐硫酸塩	7.22	41.8	-	18.1	19.9	-	8.0	-	-

表-3 各供試体の名称および配合条件

名称	普通ポルト-70	普通ポルト-55	普通ポルト-40	15%FA-55	15%FA-40	30%FA-55	30%FA-40
W/P (%)	70	55	40	55	40	55	40
混和材*	—			フライアッシュ 15%		フライアッシュ 30%	
名称	20%高炉-55	20%高炉-40	40%高炉-55	40%高炉-40	25%耐-55	25%耐-40	
W/P (%)	55	40	55	40	55	40	
混和材*	高炉スラグ微粉末 20%		Blast furnace slag 40%		Sulfate resistance 25%		

\*: セメントに対する置換率（％）を示す。

4. 3 実験結果

13週の浸漬試験後の各供試体を代表し、普通ポルト-70、普通ポルト-55、普通ポルト-40の外観（水で洗浄後）を写真-4に示す。いずれの供試体も、浸漬部分は供試体の角も残存し、相対的に健全な状態を維持していることが分かるが、特に普通ポルト-70に注目すると、溶液面より上部は、激しくスケーリングを生じていることが分かる。地表面より上部が劣化する住宅基礎コンクリートの物理的硫酸塩劣化現象の特徴が再現されている。

また、激しいスケーリングが13週の短期間で生じ、本研究に用いたような促進試験方法が、硫酸ナトリウムによる物理的硫酸塩劣化に対する抵抗性の試験に有用であることが確認された。

次に、各供試体の質量変化の測定結果を図-7に示す。この図より、各供試体の質量変化の傾向は、W/P（水粉体比）毎に類似していることが明らかであり、W/P＝40％＜55％＜70％の順に質量減少が大きい。なお、質量減少は、写真-4に示す外観上のスケーリングの大きさと対応している。

実験事実から、混和材の使用による抵抗性の改善効果は低く、耐エトリンタイト生成に優れる混和材を用いてもその効果は同様である。また、W/Pを低くすることが、物理的硫酸塩劣化への抵抗性を高めるためには有効と言える。

次に、細孔中で硫酸ナトリウムが結晶成長する際に供試体に与える物理的な圧力（以降、結晶成長圧と呼ぶ）と供試体の強度との関係から、劣化メカニズムを更に詳しく理論的に検討する。

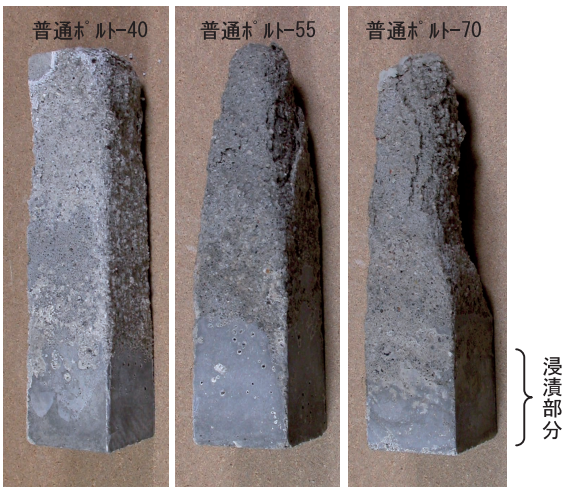


写真-4 浸漬試験後の外観の一例

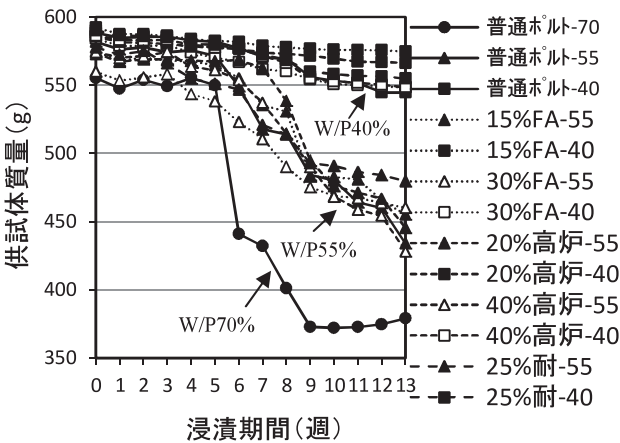


図-7 各供試体の質量変化

## 5. 結晶成長モデルを適用した物理的硫酸塩劣化のメカニズム

### 5.1 硫酸ナトリウムの結晶成長圧の計算

特に岩石学の分野では、細孔中で成長する塩の結晶成長圧を計算し、劣化現象を説明する試みが幾つか行われている。散在する既往の研究をベースに私見を加え、どのようにコンクリート中で成長する硫酸ナトリウムの結晶成長圧を計算し、物理的硫酸塩劣化のメカニズムを考察すればよいのか検討した。

まず、塩の結晶成長が細孔壁に物理的な圧力を及ぼすには、細孔中の結晶が、連結された隣り合う空隙や、固相に占められていない自由な空間に成長するだけではなく、制約のある細孔壁へ向かって成長する必要がある。

Correns<sup>24)</sup> は、結晶成長が固体に物理的な圧力を及ぼすことを実験的に確認したうえで、このような成長が生じるには、細孔壁と結晶との間に溶液の薄膜が介在し、イオンが結晶と細孔壁との間に供給されることで、結晶は壁に向かって成長できるものと推定した。

結晶成長圧の計算例として、WellmanとWilson<sup>25)</sup> は、溶液中で結晶化する塩の成長に伴う仕事量と、結晶表面が増加する際の仕事量の関係から、式(1)を提案した。

$$(P_{\text{内}} - P_{\text{外}}) dV = \gamma dA \quad \text{.....(1)}$$

ここに、 $P_{\text{内}}$ ：結晶内部の圧力 ( $\text{N/mm}^2$ )、 $P_{\text{外}}$ ：結晶外部からの圧力 ( $\text{N/mm}^2$ )、 $dV$ ：結晶体積増加量 ( $\text{mm}^3$ )、 $\gamma$ ：溶液の表面張力 ( $\text{N/mm}$ )、 $dA$ ：結晶表面積増加量 ( $\text{mm}^2$ )。

式(1)の解釈を図-8に図示し、説明する。水分の蒸発または温度変化によって細孔中の溶液が過飽和となると、核が生成する。この核が成長すると、いずれは結晶が細孔を埋め、細孔壁にまで達する。この際、細孔壁と

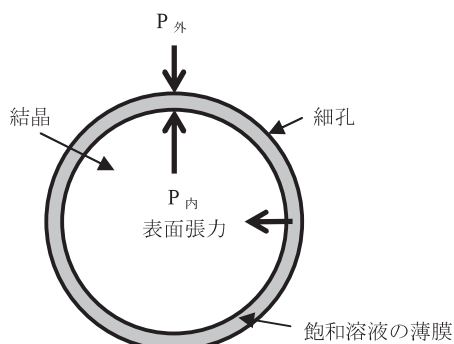


図-8 結晶成長圧の計算

結晶の間には、溶液の薄膜が存在する。この溶液が存在することにより、結晶は成長を続けることができ、結晶の周りを囲む飽和溶液の表面張力 ( $\gamma$ ) および（溶液を介した）細孔壁からの外力 ( $P_{\text{外}}$ ) に逆らって、細孔壁に圧力を及ぼす ( $P_{\text{内}}$ )。式(1)は、この関係を整理したものである。考え方は、泡の膜の表面張力、内圧および外圧の関係を表したヤング・ラプラスの式と同様である。

細孔の形状を球形と仮定した場合、式(1)は以下のように記述できる。

$$dp = 4\gamma / D \quad \text{.....(2)}$$

ここに、 $dp$ ：結晶成長圧 ( $\text{N/mm}^2$ )、 $\gamma$ ：溶液の表面張力 ( $\text{mN/m}$ )、 $D$ ：結晶直径 (= 細孔直径 ( $\mu\text{m}$ ))。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 飽和溶液の表面張力  $81.4\text{mN/m}$ （プレート法により、筆者が測定した  $20^\circ\text{C}$  の実測値）と細孔直径を式(2)に代入すると、ある直径の細孔中で発生する結晶成長圧のポテンシャルが計算できる。

この計算で得られる値は、その直径の細孔がある体積を全て埋め尽くしている場合を考えると、ある体積で発生する結晶成長圧を表している（図-9参照）。ただし、コンクリートのような、様々な径を有する多孔体は、細孔径分布を考慮すべきである。ある直径 ( $D_i$ ) の細孔で発生する結晶成長圧 ( $p(D_i)$ ) は、単位体積に含まれる

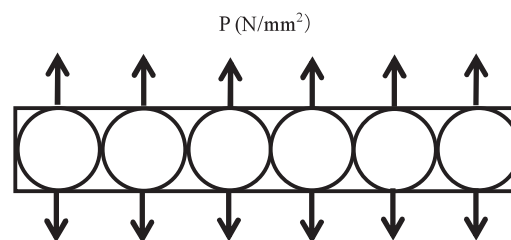


図-9 ある体積に作用する結晶成長圧

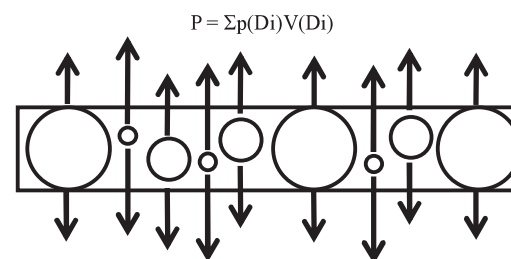


図-10 様々な径を有する多孔体に作用する結晶成長圧

その直径の細孔量 ( $V(D_i)$ ) との積で近似的に求められる。これらを合算することで、単位体積に働く結晶成長圧のポテンシャルが求まる (式(3)および図-10参照)。

$$P = \sum p(D_i) V(D_i), D: 1539 \sim 0.0096 \mu\text{m} \dots\dots (3)$$

ここに、 $P$ : 単位体積に働く結晶成長圧 ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )、 $p(D_i)$ : 直径 $D_i$ の細孔中で発生する結晶成長圧 ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )、 $V(D_i)$ : 直径 $D_i$ の細孔の単位体積あたりの細孔量 ( $\text{mm}^3/\text{mm}^3$ )。

この計算で用いる細孔直径および細孔量の値は、水銀圧入法による細孔径分布の測定により得られる値で、Gauriら<sup>26)</sup>やMatsukuraとMatsuoka<sup>27)</sup>は、岩石に対する測定値を3区分または4区分して結晶成長圧の計算を行ったが、本研究では、細孔径の測定範囲 ( $0.0074 \sim 1539 \mu\text{m}$ ) を常用対数で等間隔に48区分してヒストグラムを描き、それぞれの区間内の最大直径と細孔量の値を用いた。

また、モルタル供試体に、本計算を適用するにあたり、写真-5に示すように、モルタル供試体のスケーリング箇所を観察すると、ひび割れは主にセメントペースト部分で生じており、骨材部分ではほぼ生じていないことが分かった。よって、細孔径分布の値は、ペースト部分の値を用いて計算を行い、骨材の影響は考慮しないこととした。なお、細孔径分布の測定は、表-3と同一配合のペースト試料を用いて測定した。

さらに、本検討では、以下に示す限定条件のもと計算を行った。そのため、実在する系とは幾らか異なることに注意されたい。

①細孔の形状を球形と仮定する。なお、水銀圧入法は、

通常、円筒細孔を想定するが、ここでは計算の都合上、球状と仮定した。

②細孔溶液を硫酸ナトリウムの飽和溶液と仮定する。

③温度 $20^\circ\text{C}$ での表面張力の値を用いて計算を行い、温度変化による表面張力の変化は考慮しない。

④28日間の水中養生後のセメントマトリクスの細孔径分布で計算を行い、その後の水和進行による細孔構造の変化を考慮しない。

⑤セメント水和物と硫酸ナトリウム溶液との化学反応を考慮しない。

⑥骨材の影響は考慮しない。

図-11に結晶成長圧の計算結果を示す。なお、結晶成長圧の合算は、細孔径分布測定範囲の最大直径 ( $D = 1539 \mu\text{m}$ ) から最小直径 ( $D = 0.0096 \mu\text{m}$ ) へと順次行い、その計算過程を幾つか示した。

大径の細孔から水分蒸発が生じることや、オストワルド熟成 (小さい粒子が溶解し、大きい粒子が成長する現象) を考慮すると、大径の細孔から順に結晶が埋まっていくものと考えられる。

図-11から、直径 $0.1 \mu\text{m}$ 程度までの細孔中で結晶化が進む間は、発生する結晶成長圧は低く、圧力がほぼ上昇しないことが推定できる。より小径の細孔中で結晶成長が進むにつれ、発生する結晶成長圧が大きくなる。

W/Pの影響について、普通ポルト-70、55、40を比較した場合、普通ポルト-55の値が極大となることが分かる。これは、結晶成長圧の値が細孔径分布と細孔量との関係から決まるためであり、例えば普通ポルト-40は、細孔径分布のピークは小径側にあるが、細孔量が少ないため、合算した結晶成長圧は低くなることが分かった。

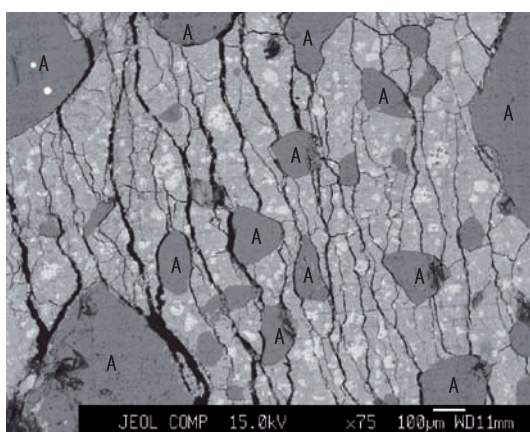


写真-5 スケーリング箇所断面の反射電子像  
(左側が供試体の表面側)

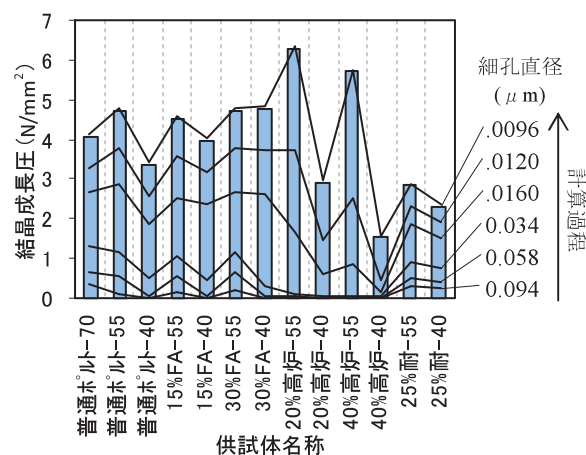


図-11 結晶成長圧の計算結果

## 5.2 結晶成長圧と引張強度の関係

物理的硫酸塩劣化の生じやすさは、結晶成長圧だけでなく、供試体の引張強度を考慮する必要がある。単純には、結晶成長圧の値が、引張強度を上回る場合、劣化が生じやすくなるものと考えられる。なお、引張強度の値は、前章で浸漬試験に用いた供試体と同一の配合条件で作製した円柱供試体を材齢28日まで水中で養生し、JIS A 1113に準じて測定を行った。図-12に結晶成長圧の計算結果および引張強度の値を示す。

前節の実験結果と照らし合わせると、スケーリングを生じたW/P=70%、55%の配合では、多くの供試体で結晶成長圧の値が引張強度を上回る結果が得られた。一方、スケーリングをほとんど生じなかったW/P=40%の配合では、多くの供試体で、引張強度の方が大きい結果が得られた。

また、図-13に示すように、引張強度と結晶成長圧の

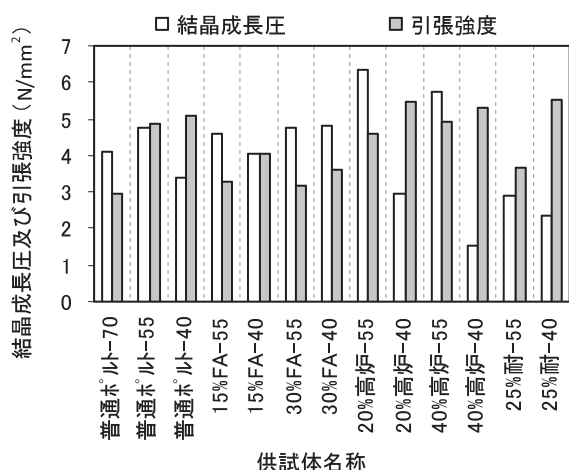


図-12 各供試体の結晶成長圧と引張強度の関係

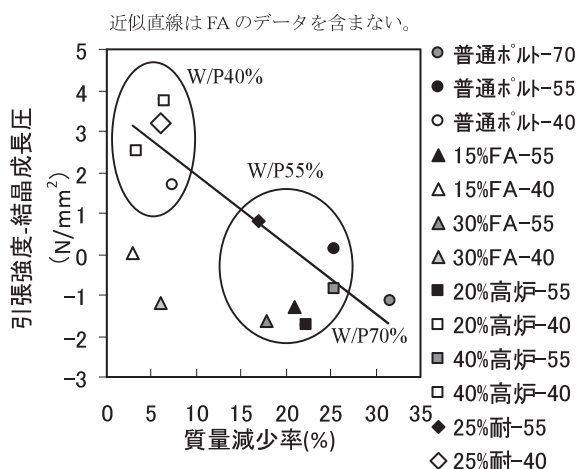


図-13 引張強度と結晶成長圧の差と質量減少率の関係

差を、13週浸漬後の質量減少率との関係でグラフにプロットすると、一部のデータを除いて、その結果は質量減少率と良い相関があることが分かった。物理的硫酸塩劣化がW/P=40%<55%<70%の順に生じやすくなる実験事実が、良く理解できる。

なお、集合から外れているデータは、フライアッシュを混合した配合である。本計算は、材齢28日の物性値で行ったため、28日以降の水和進行が期待できる同配合は、実験結果と計算値との間に、差異が生じたものと推定できる。

以上より、物理的硫酸塩劣化は、細孔構造に依存して発生する結晶成長圧と、供試体の引張強度との関係により、その生じやすさが決定されると結論付けられ、W/Pが大きな影響を及ぼすことが分かった。

## 6. 物理的硫酸塩劣化の補修および対策方法

本研究により得られた結果から、住宅基礎コンクリートにおける物理的硫酸塩劣化の補修および対策方法について以下にまとめる。

### 6.1 補修方法

補修方法について、コンクリート表面の白色物質を除去し、硫酸イオンが浸透している表層の約5mm深さを削りとった後に、モルタルで断面修復し、樹脂で表面を被覆して、毛管上昇を抑止する方法が有効と考えられる。

なお、束石が劣化している場合は、その劣化度合いに応じて、交換することが望まれる。この際、コンクリートの配合条件や硫酸塩溶液の毛管浸透の抑制対策を考慮する必要がある。

### 6.2 コンクリートの配合による対策

基礎コンクリートの配合による対策について、水セメント比の低い配合は、物理的硫酸塩劣化に対する抵抗性を有する。

建築学会の建築工事標準仕様書JASS5鉄筋コンクリート工事2009では、住宅基礎用コンクリートが規定され、コンクリートの設計基準強度および耐久設計基準強度は、特記がない場合は18N/mm<sup>2</sup>とすること、コンクリートの呼び強度は24以上とすることが表記されている。呼び強度24のコンクリートを考えた場合、標準的な配合で、水セメント比が55%を上回るものが一般的である。

本研究結果から、水セメント比55%の配合は、物理的硫酸塩劣化に対して十分な抵抗性を有しているとは言えない。土木学会のコンクリート標準示方書〔施工編〕では、0.2%以上の硫酸イオンを含む土壌や水に接する場合、最大水セメント比を50%とすることを例示しており、

同等の対策が必要と考えられる。

また、物理的硫酸塩劣化が懸念される場合は、本研究で提案した促進劣化試験方法が、抵抗性の確認に有用と考えられる。

### 6.3 基礎地盤の対策

新築時の劣化対策について、既往の研究<sup>8), 28)</sup>では、あらかじめ土壌を入れ替える方法、土壌表面にシートを敷設する方法、硫化物の酸化に寄与する細菌の活動を阻止する方法、砂礫を用いる方法、暗渠で排水を促す方法などが提案されており、これらの対策は、土壌表面へ硫酸塩が濃縮する現象を抑止する効果などが期待できる。

対策を行う前提として、外部環境を適正に評価する必要がある。現状では、土壌の化学的試験は、ほとんど行われていない。地盤に硫化物の含有が疑われる地域では、新規造成時に、硫化物および硫酸塩の有無をあらかじめ確認する事が有効と考えられる。

## 7. おわりに

本研究では、コンクリートの物理的硫酸塩劣化を包括的に検討した。日本では軽視されてきたコンクリートの硫酸塩劣化が、実際には国内で顕在化している。土木構造物など、実情が明らかではないコンクリート構造物を含め、今後の継続的な調査が望まれる。

また、国内で硫酸塩劣化に関する研究は不十分である。物理的硫酸塩劣化だけではなく、化学的劣化を含め、包括的な劣化メカニズムの検討や、各メカニズムを考慮した材料設計に関する検討は、今後の課題として残されている。

なお、本研究内容は、学術論文<sup>29), 30), 31), 32), 33), 34)</sup>、国際会議<sup>35), 36), 37)</sup>、論説<sup>38)</sup>等で公表し、学位論文<sup>39)</sup>として取りまとめた。詳細は、これらの文献をご参照頂ければ幸甚である。

### 〔謝辞〕

本研究は、当財団の自主研究活動の一環として、2006年度～2010年度の期間で実施したものです。研究の機会を与えて頂いたことに感謝の意を表します。

また、本研究に関する全ての学術論文は、東京工業大学大学院・坂井悦郎教授、当財団試験研究センター・永山勝材料部長、同・松浪良夫業務課長との共著で執筆したものであり、研究全般に渡って貴重なご意見を頂戴しました。ここに、深く感謝申し上げます。

### 【参考文献】

- 1) 吉田夏樹：コンクリート構造物における硫酸塩劣化の現状-ソーマサイト生成による新たな劣化問題-, GBRC, Vol.28, No.4, pp.32-38, 2003
- 2) 吉田夏樹, 山田一夫：ソーマサイト生成硫酸塩劣化-劣化機構の整理とリスクの評価方法のレビュー-, コンクリート工学, Vol.43, No.6, pp.20-27, 2005
- 3) M. Collepardi: A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete, Cement and Concrete Composite, 25, pp.401-407, 2003
- 4) A. Neville: The confused world of sulfate attack on concrete, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1275-1296, 2004
- 5) J. Skalný, J. Marchand, I. Odler: Modern concrete technology 10 Sulfate attack on concrete, Spon Press, 2002
- 6) 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, Vol.31-1, pp.101-104, 1983
- 7) 佐藤俊幸, 松下博通, 徳永雄司：ぼた造成地における住宅コンクリート基礎の劣化崩壊について, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.673-678, 2001
- 8) 陽田秀道：新第三紀層泥岩の生化学的風化現象と被害, 土木学会論文集, No.617/Ⅲ-46, pp.213-224, 1999
- 9) 高谷精二：宮崎市近郊家屋の東石崩壊の実態 (1), 南九州大学園芸学部研究報告, 第12号, pp.31-39, 1982
- 10) Chao HEほか：塩類積層を有する土壌中の散水-蒸発過程における熱・水分・塩移動, 土木学会論文集, No.747/Ⅱ-65, pp.15-28, 2003
- 11) 何超, 福原輝幸, 高野保英：浅い地下水位をもつ地下水と散水浸透水との連結および蒸発に伴う塩集積, 水文・水資源学会誌, Vol.18, No.3, pp.221-232, 2005
- 12) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.2, pp.69-82, 1990
- 13) G.A. Novak and A.A. Colville: Efflorescent mineral assemblages associated with cracked and degraded residential concrete foundations in southern California, Cement and Concrete Research, Vol.19, pp.1-6, 1989
- 14) H. Haynes, R. O'Neill and P.K. Mehta: Concrete deterioration from physical attack by salts, Concrete International, pp.63-68, 1996
- 15) H. Haynes: Sulfate attack on concrete: laboratory versus field experience, Concrete International, Vol.24, No.7, pp.64-70, 2002
- 16) C.R. Navarro and E. Doehne : Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern, Earth Surface Processes and Landforms, Vol.24, pp.191-209, 1999
- 17) 山中健生：微生物が家を破壊する, 技報堂出版, 2004
- 18) 吉田夏樹：東京・神奈川における硫酸塩を含んだ土壌に建築された住宅基礎コンクリートの劣化事例, 日本建築学会大会学術講演梗概集, A-1, pp.1011-1012, 2008
- 19) 菅伊三男, 松下博通：我が国における硫酸塩地盤の分布に

- ついて、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
- 20) 佐藤俊幸, 松下博通: 地質的要因からみたコンクリート腐食性地盤の分布と性状, 九州大学工学集報, Vol.74, No.4, pp.299-306, 2001
  - 21) 佐藤俊幸, 松下博通: コンクリート腐食性地盤における硫酸イオン濃度, 九州大学工学集報, Vol.74, No.6, pp.635-643, 2001
  - 22) 大脇英司, 平尾宙, 二戸信和: 硫酸塩侵食に抵抗できるコンクリートの開発, 大成建設技術センター報, Vol.40, pp.1-4, 2007
  - 23) 山下弘樹ほか: 普通ポルトランドセメントの耐硫酸塩性に及ぼす混和材の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.213-218, 2007
  - 24) C.W. Correns: Growth and dissolution of crystals under linear pressure, Discussions of the Faraday Society, No.5, pp.267-271, 1949
  - 25) H.W. Wellman and A.T. Wilson: Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments, Nature, pp.1097-1098, 1965
  - 26) K. L. Gauri et al.: Geologic features and durability of limestones at the Sphinx, Environmental Geology Water Science, Vol.16, No.1, pp.57-62, 1990
  - 27) Y. Matsukura and N. Matsuoka: The effect of rock properties on rates of tafoni growth in coastal environments, Zeitschrift für Geomorphologie, N. F., Vol.106, pp. 57-72, 1996
  - 28) 佐藤俊幸: 硫酸性の地盤におけるコンクリートの劣化機構に関する研究, 九州大学学位論文, 2005
  - 29) 吉田夏樹ほか: 硫酸塩を含む土壤に建築された住宅基礎コンクリートの劣化, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.270-275, 2007
  - 30) 吉田夏樹ほか: 土壤に含まれた硫酸塩の作用による住宅基礎コンクリートの劣化機構に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.295-302, 2008
  - 31) 吉田夏樹ほか: モルタルの塩類風化に及ぼす配合条件および炭酸化の影響, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.378-385, 2009
  - 32) N.Yoshida et al.: Salt weathering in residential concrete foundations exposed to sulfate-bearing ground, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.8, No.2, pp.121-134, 2010
  - 33) 吉田夏樹ほか: 温度条件が硫酸ナトリウムによるモルタルの塩類風化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.677-682, 2010
  - 34) 吉田夏樹ほか: モルタルの塩類風化に及ぼす細孔構造および引張強度の影響, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.398-405, 2010
  - 35) N.Yoshida et al.: Sulfate attack on residential concrete foundation exposed to sulfate-bearing ground in Japan, Proceedings of 4th International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, Nagoya, Japan, pp.835-840, 2009
  - 36) N.Yoshida et al.: Influence of mix proportion and carbonation on salt weathering of mortar, Proceedings of the 7th International Symposium on Cement & Concrete, Jinan, China, Session Seven Paper 12, 2010
  - 37) N.Yoshida et al.: Sodium sulfate weathering in the residential concrete foundation, Proceedings of 6th International Conference on Concrete under Severe Conditions - Environment and Loading, Merida, Mexico, pp.75-83, 2010
  - 38) 吉田夏樹: 住宅基礎コンクリートの硫酸塩劣化に関する調査報告, コンクリート工学, Vol.48, No.8, pp.68-71, 2010
  - 39) 吉田夏樹: 硫酸ナトリウムの結晶成長によるコンクリートの劣化現象, 東京工業大学学位論文, 2011