

# 各種環境下における金属材料およびセメント使用材料の劣化原因に関する研究

喜田大三  
守屋正裕  
中田礼嘉  
川地武  
住野正博

## 概要

本報文では、建築材料に関する多数の依頼調査の中から、各種使用環境下における金属材料およびセメント使用材料の劣化原因を化学的手法によって究明した興味ある事例を紹介する。金属材料では次のことが判明した。(1)暖房配管の土中埋設部分に、土中の硫化物に起因した電池構成による孔食がおこった。(2)動力操作盤内部の銅使用材料の表面が、ピット内から発生する硫化水素によって黒色に腐食された。(3)鉄製デッキプレートがその上に打設したフォームクリート中の塩化物によって孔食をうけた。一方、セメント使用材料では次のことが判明した。(1)化学工場において床コンクリートが異常に劣化した原因が樹脂に混入する可塑剤の影響であった。(2)天井プラスターが漏水によって変質し剥落した。(3)温泉地においてプラスターが劣化した原因が温泉ガス中の酸性ガスによることが判明した。(4)化学工場の廃液によるR.C杭の劣化量の予測を行なったところごくわずかであり問題ないことが判明した。

## 1. はじめに

一般に、材料が劣化するわち破壊を起こす原因は次の3つに大別される。第1は過剰の外力などによる物理的作用、第2は化学活性度の高い物質等による化学的作用、第3は菌類とか昆虫類による生物作用である。これらが単独もしくは組み合わさって作用し、材料が劣化する。

さて、建築分野において、各種材料の特異な劣化、予想外の劣化として扱われるものは一般的に上述の化学的作用が主原因となっている場合が多いようである。したがって、このような原因究明を行なううえにおいては、当然のことながら化学的見地からの検討が必要である。なお、このような材料の劣化原因を解明することは、対策をたてるうえで、さらに今後の設計段階における資料として非常に重要である。

ここでは、依頼調査で行なった調査研究の中から、材料の種類を金属材料とセメント使用材料にかぎり、これら材料の各種使用環境下における劣化の原因を化学的手法を取り入れることによって究明、あるいは劣化程度の子測を行なった興味ある事例を紹介する。

## 2. 金属材料の劣化

### 2.1. 土中埋設暖房配管の腐食原因の究明

2.1.1. まえがき 某邸宅において、竣工約5年半後に、急に水の使用量がふえたため、地中配管系統で

の水漏れが懸念された。

調査の結果、暖房用もどり管(φ50mm)のうち地中埋設部の一部において、管の外側からの腐食によって直径8~10mmの穴が数箇所あいていることが確認された。そこで、腐食した配管およびその周辺で採取した土をもとに、この腐食原因を究明した。

### 2.1.2. 原因究明

(1) 土壌の腐食性を決定する因子には、i)有孔度(通気性)、ii)電気伝導度、iii)復極剤やインヒビターとして働く溶解塩、iv)湿分、v)酸性度、アルカリ度などがある<sup>1)</sup>。また、このほかに硫酸還元バクテリア、迷走電流等が因子になる場合もある。

(2) まず、当現場で採取した土について化学分析を行なった。その結果を表一1に示す。また、表一2に文

P H	酸 度 meq/ 100g	有機物 %	水 溶 出 成 分 meq/100g			
			Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
7.10	0.274	7.46	0.183	0.092	1.768	0.442

表一1 土の化学分析結果

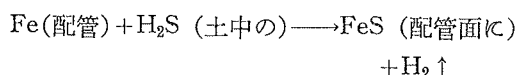
献<sup>2)</sup> から引用した土中埋設管の腐食試験の結果を示す。

表一2において、鉄の腐食は水溶性の塩類(Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>...)の量が多い場合に激しく、少なくともこのデータの範囲内においては、酸度、pHは鉄の腐食にはあまり関係していないようである。さて、表一1と表一2とを比較してみると、当現場の土はシルトロームであり、pHは中性であり、水溶性の塩類は少ないので、腐食性の弱い土であると判断される。

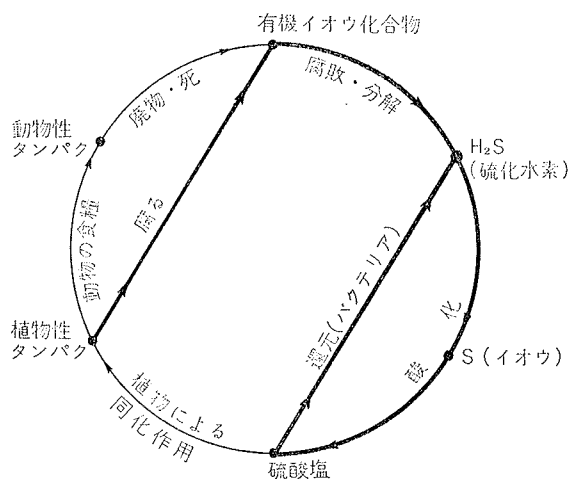
土	腐食速度 mm/y	PH	酸 度 meq/ 100g	水溶出成分 meq/100g		
				Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> +SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
シルトローム	0.061	7.6	3.0	0.06	0.48	0.54
砂質ローム	0.066	4.5	12.6	—	—	—
シルトローム	0.083	7.3	2.6	0.03	0.12	0.15
砂質ローム	0.085	5.9	12.8	—	—	—
細砂	0.095	4.7	1.8	—	—	—
シルトローム	0.366	9.4	アルカリ	1.12	5.57	6.69
粘土	0.324	6.8	—	0.99	0.87	1.88
堆肥土	0.309	4.2	28.1	1.68	2.30	1.99
アルカリ土	0.290	7.4	アルカリ	0.18	11.98	12.16
粘土ローム	0.252	7.6	アルカリ	0.01	4.43	4.44

表一 鉄の腐食と土質

(3) 腐食した配管を観察すると、表面に黒色の強固な物質が付着している。この物質を化学分析したところ、硫化鉄 (FeS) であることが判明した。この FeS の生成は次のように考えられる。図一に示すようなイオウのサイクル<sup>3)</sup>によって土中で硫化水素(H<sub>2</sub>S)が発生し、次のような反応によって黒色の硫化鉄が生成したのである。



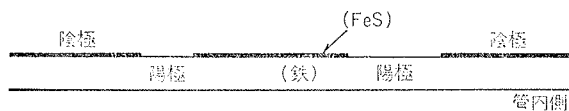
そして、配管表面には硫化鉄の付着しない部分が斑点状に存在し、その部分において腐食が起きている。これらのことから、腐食機構を次のように推定した。



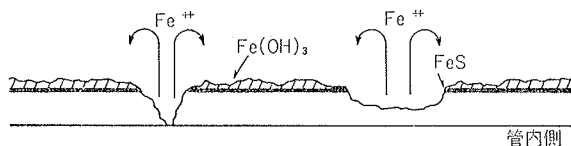
図一 イオウのサイクル

(4) 硫化鉄は鉄に比べて電位は貴であり、電解質溶液の存在下で鉄と接触すると電池が構成され、鉄がアノード、硫化鉄がカソードとなる。したがって、当配管の場合においても、塩類を含んだ土中水のもとで、図二に示すように、配管表面の硫化鉄と、硫化鉄の付着してない部分の鉄との間に電池が構成されたと推定される。その結果、図三に示すように、陽極となった鉄が溶出し、配管が腐食されたのでありと考えられる。なお、この際に暖房配管であるための温度(約

60°Cと推定)が腐食を促進する1つの要素となっていたことも無視できないであろう。



図二 電池構成



図三 電池構成腐食

2.1.3. まとめ 暖房配管の地中埋設部分の腐食原因を究明した結果、土中の硫化水素によって配管の外表面に生成した硫化鉄と、硫化鉄が付着していない鉄との間に電池が構成され、さらに、暖房配管であるため、温度も関与して、硫化鉄の付着していない部分の配管が局部的に腐食したのであると判断した。

参考文献

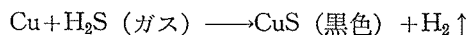
- 1) 腐食反応とその制御, H.H. UHLIG 著 岡本剛監修 参業図書
- 2) UHLIG, Corrosion Handbook
- 3) Metallic Corrosion VI. 2 10-15 april 1961

2.2. 動力操作盤、銅の劣化原因の究明

2.2.1. まえがき 横浜の某ビルにおいて、地下3階に設置したキュービクルおよび動力操作盤内部の銅使用材料(母線導体、スイッチ類)の表面が黒色に変色劣化し、動作不全となるおそれが生じた。そこで、銅表面の黒色物質および室内の空気などを化学分析し、この原因を究明した。

2.2.2. 腐食原因の究明

(1) 銅表面の黒色物質を集め、化学分析を行なった。その結果、イオウ(S)分が約17.4%も含有していることが判明した。したがって、この黒色物質は硫化銅(CuS)であると推定した。一般に、硫化銅は次に示すように銅(Cu)と硫化水素(H<sub>2</sub>S)とが反応して生成する。



(2) ところで、上記のようにして銅表面に硫化銅が生成したとすれば、当然のことながら空気中に硫化水素が存在するはずである。そこで、同室内の空気を分析してみることにした。分析は図四に示すような簡単な装置を用い、酢酸亜鉛 [Zn(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>]溶液でイオウを固定し、沃素滴定による方法で行なった。分

析の結果、わずかながら硫化水素が検出された。

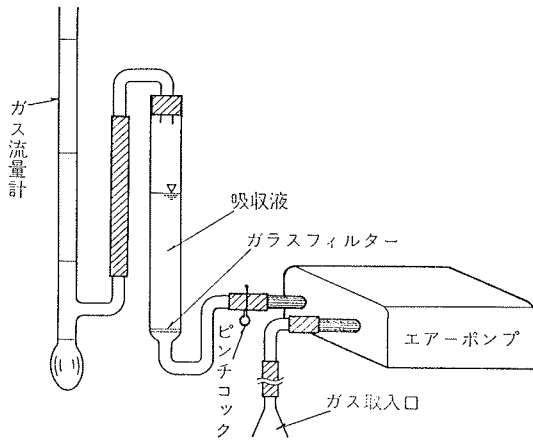


図-4

(3) さて、この硫化水素の発生源であるが、同室の床下にある湧水ピットから発生していると考えられ、ピット内の水を採取し、硫化水素濃度を沃素滴定法によって定量した。その結果、最高27.7ppmの硫化水素が検出された。また、かなりの腐卵臭があり、このことから硫化水素の存在が確認できた。

(4) 以上の結果から、湧水ピットから発生した硫化水素によって銅が黒変劣化したと考えられるが、さらに確認の意味で次のような簡単な実験を行なった。

図-5に示すように、湧水ピットで採取した水を広口ガラス瓶に約200ml採り、その上に銅片を糸でつるし、密封して銅片の変色状況を観察した。

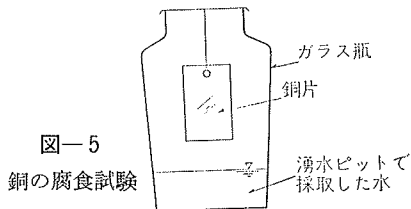


図-5

銅の腐食試験

その結果、セット後約5分すると銅片は黒味をおびてきた、さらにしばらくすると全面真黒になってしまった。すなわち、湧水から発生する硫化水素の腐食作用によって銅の表面に黒色の硫化物が生成したことを示している。

以上の結果から、銅の黒変劣化の原因は硫化水素による腐食作用であり、その発生源は湧水ピットであることが判明した。

**2.2.3. 硫化水素発生原因の推定** 硫化水素は含イオウ化合物(有機物)が腐敗するときまたは細菌などによって還元されるときに発生する。イオウ源としては、1)土中の硫酸塩(付近一帯が海岸埋立て地である)、2)パルプ製造時に使用した重亜硫酸アルカリ塩(かつて近くにパルプ工場があった)、3)土中の有機イオウ化合物などが考えられる。

**2.2.4. まとめ** キュービクルおよび動力操作盤内部の銅使用材料の表面が黒変劣化した原因を究明した結果、床下の湧水ピット内から発生した硫化水素が室内空气中に逸散し、銅を腐食劣化させ、黒色の硫化銅を生成したのであると判断した。

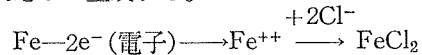
### 2.3. デッキプレートにおける鉄錆発生経過の究明

**2.3.1. まえがき** 某建物において、鉄製デッキプレート上に設計仕様書どおりのフォームクリートを打設したところ、約半年後に、このデッキプレートの天井面に水腫状の錆が斑点状に発生し、その錆部の鉄板には米粒大から豆粒大ぐらいの穴があいていた。そこで、錆および錆汁(液体)の化学分析を行ない、この腐食原因を究明した。

#### 2.3.2. 腐食原因の究明

(1) 水腫状の錆部から薄緑色の錆汁(液体)を集め、化学分析を行なった。その結果、錆汁はpH 1.6の強酸性であり、また錆汁中には鉄(Fe)と塩素(Cl)が特に多いことが判明した。

以上のことから、この錆汁の主成分は塩化第一鉄( $\text{FeCl}_2$ 、その基色は緑色)であると推定した。なお、一般に塩化第一鉄は次に示すように鉄(Fe)と塩素(Cl)が反応して生成する。



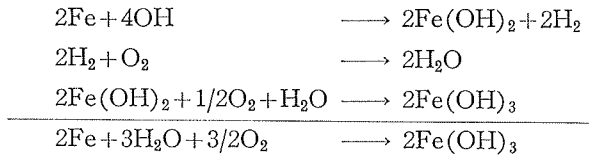
(2) また、デッキプレートの裏面も著しく腐食を受けて、黒色を呈していた。そこで、この黒色部分が硫化物( $\text{FeS}$ )であるかどうかを調べたところ、硫化物ではなかった。したがって、この部分では、錆びた鉄が付着することなく、塩化鉄として溶出していく際、黒色を呈しているのであって、鉄の腐食進行がきわめて激しいことを示している。

(3) さて、前述のように錆の主成分が塩化第一鉄( $\text{FeCl}_2$ )であることから、当然、塩素の由来が問題となる。そこで、塩素(Cl)の由来を次のように推定した。(i)当地は海岸地域のため、風によって吹き送られてきた海水中の塩分、主として食塩( $\text{NaCl}$ )中の塩素。(ii)打設したフォームクリートに急結剤として混合した塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )中の塩素。前記2つの塩素源のうち、セメントに対し1.7%混合されている塩化カルシウムのほうが、海水中の食塩よりも腐食に対する影響が大きいと考えられる。

**2.3.3. 鉄錆の発生経過の解析** 大気中で鉄の錆びる程度は、主に(i)液体の水と接触している期間。(ii)大気汚染の程度等により支配されるといわれている。

さて、本屋根のデッキプレート天井面の錆の発生ならびに経過は次の4段階で進行したと考えられる。

(1) デッキプレートの上(屋外)はフォームクリートを打設するまでの数か月間大気にさらされ、その表面は乾湿を繰り返していた。しかし、冬期のため水でぬれている期間が長かったと考えられるので、次の反応によって鉄は錆びたと考えられる。



(2) 風によって吹き送られる海水中の塩分、主として食塩(NaCl)が、鉄表面に食塩水として滴状に付着した際に生じる電解質の濃度差で、濃淡電池を形成し、局部腐食を引き起こす。

(3) フォームクリート打設後は、急結剤として混合した電解質の塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)が電極反応を促進して、局部腐食を進行させていった。

(4) 上記のような局部電池を形成する局部腐食において、図-6に示すような化学反応式によって、錆汁中に塩酸(HCl)が生成する。この錆汁はpH 1.6の強酸性であるため、鉄を分解する能力を十分に有している。

以上の段階によりデッキプレートが錆びたものと考えられる。

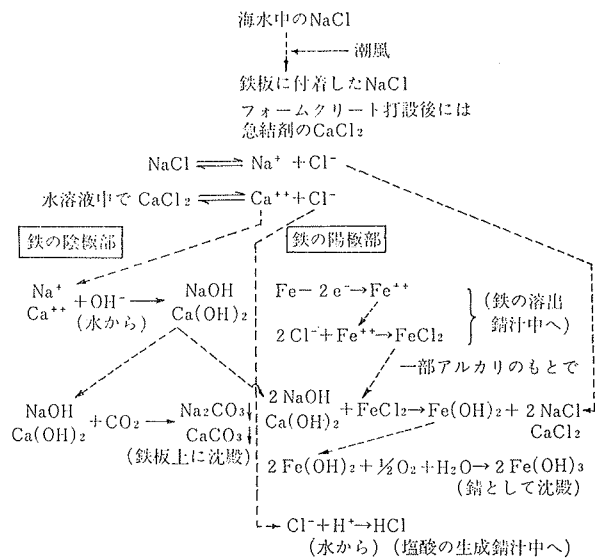


図-6 腐食機構

2.3.4. まとめ デッキプレートが発錆、腐食した原因を究明した結果、コンクリートの急結剤として使用した、電解質の塩化カルシウムが水に溶出し、塩類溶液となったため、デッキプレート上で濃淡電池が形成され、局部腐食が引き起こされた。さらに、この電池形成により、図-6に示すような化学反応で錆汁中にpH 1.6という塩酸が生成し、腐食がさらに促進さ

れたと推定された。

### 3. セメント使用材料

#### 3.1. 化学工場における床コンクリートの劣化原因の究明

3.1.1. まえがき 昭和35年に施工した某化学工場において、樹脂と可塑剤との混練機付近の床モルタルおよび混練機のモーターのコンクリート基礎の一部が、施工後約1年ごろから劣化しはじめた。

ここでは混練の際に樹脂と可塑剤とが床上に飛散し特に可塑剤はモルタルおよびコンクリート中に浸透している。そこで、上記劣化の原因を化学的に解析し対策をたてるうえでの一助とした。

3.1.2. 分析試料 分析用試料の詳細を表-3に示す。

試料	採取場所	備考
可塑剤	—	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> 、無色透明 粘度：9.43CP、純度：98.5%
樹脂	—	白色粉末
仕上げモルタル	送風機の基礎	塊状、可塑剤浸透 透明結晶有り、劣化が激しい
コンクリート	同上	塊状、可塑剤が表面より約 1cmまで浸透、透明結晶有り
モルタル	混練機の前	塊状、可塑剤浸透 透明結晶有り、劣化が激しい

\*肉眼的大きさの有機質結晶

表-3 試料一覧

#### 3.1.3. 分析項目と分析法

(1) pH (水素イオン濃度指数) 試料を蒸留水中に懸濁し、ガラス電極 pH 計にて測定する。

(2) X線分析 鉱物結晶に波長λの単色X線をあてたとき、Braggの式を満足する2θの位置に一連の回折ピークが現われる。

$$\text{Bragg の式} \dots n\lambda = 2d \sin \theta$$

n=1, 2, ...整数, λ=X線の波長, θ=試料面に対するX線の入射角度, d=結晶格子間距離

コンクリート、モルタル中に含まれる結晶鉱物の多くは、その構造がすでに明らかにされ、各鉱物のd値が知られている。したがって、未知の試料についてX線回折をしてd値を求め、これを既知のものと同照することにより鉱物種を決定することができる。

(3) 赤外線分析 有機質試料中を各種波長の赤外線が通過する際、その試料が有する官能基の特性振動に応じた波長位置で赤外線が吸収される。この赤外線吸収スペクトルを既知試料のスペクトルと比較して、

試料中の官能基を分析することができる。そこで、未知試料の赤外線吸収スペクトルを調べ、その波長位置から試料中の官能基を知ることができる。

### 3.1.4. 原因解析

(1) まず初めに、可塑剤を水に懸濁させて pH を測定した結果、pH3.5の酸性を呈した。したがって、飛散した可塑剤がモルタル、コンクリート中に浸透する際、モルタル、コンクリート中の水分が酸性になり、これらが侵食されると考えられる。

(2) さて、可塑剤が酸性を呈する原因として、未反応の遊離酸と加水分解によって生成した酸の両者が考えられる。

未反応の遊離酸は、この可塑剤がジエチル酢酸とトリエチレングリコールとのエステルと推察されるので、ジエチル酢酸である。次に、加水分解による酸は次のようにして生成すると考えられる。トリエチレングリコールはプライマリアルコールであり、一般にプライマリアルコールのエステルは比較的加水分解を受けやすいことが知られている。したがって、トリエチレングリコールのエステルの可塑剤がモルタル、コンクリートのアルカリ雰囲気において徐々に加水分解を受けて酸が生成するのである。

(3) 一方、現場で採取したモルタルやコンクリート中には透明な有機質の結晶が認められた。この結晶が多く存在しているモルタルをX線分析し、一般のモルタルと比較した結果、この結晶のものと思われる回析線が  $d=11.2\text{Å}$ ,  $10.5\text{Å}$  付近にシャープに現われた。しかし、X線分析ではこの物性を判定することができなかった。

(4) 次に、上述の透明な有機質結晶をモルタルから分離して、この結晶の赤外線吸収スペクトルを調べた。その結果、樹脂、可塑剤では認められない  $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$  に強い吸収が認められた。  $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$  の吸収は  $-\text{COO}-$  とカルシウム (Ca) との塩が存在していることを示すものである。そこで、可塑剤を  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (水酸化カルシウム) 水溶液中に約10日間接触させた後の赤外線吸収スペクトルを調べると、  $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$  に吸収が認められ、可塑剤に由来する酸が Ca と反応してカルシウム塩が生成することを確認できた。したがって、この結晶は可塑剤中の遊離酸および加水分解による酸がモルタルやコンクリート中の Ca と反応して生成したと断定される。この結晶がモルタル、コンクリート中で生成する際には、当然のことではあるが、モルタルやコンクリートのペースト部分を化学的に侵食している。さらに、結晶化に伴う膨張によって、モルタル、コンクリートの内部から物理的な破壊力が作

用し、有害な因子となる可能性も考えられる。

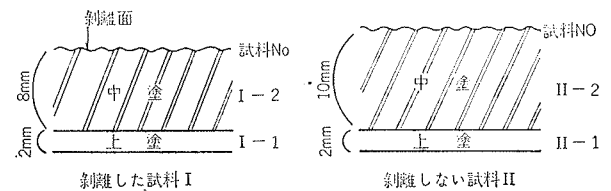
3.1.5. まとめ モルタルやコンクリートの劣化原因は飛散して浸透した可塑剤であると判定した。すなわち、可塑剤中には遊離酸が存在し、また、モルタル、コンクリート中で可塑剤の加水分解によって酸が生成する。これら酸がモルタル、コンクリートのペースト部分を化学的に徐々に侵食した。また、この際生成する有機酸塩の結晶化に伴う圧力がモルタル、コンクリートを物理的に破壊したのである。

## 3.2. 天井プラスターの劣化による剥離原因の究明

3.2.1. まえがき 昭和32年3月に竣工した大阪の某工場において、昭和45年4月に天井プラスターの一部が、面積約  $1\text{m}^2$ 、厚さ約  $1\sim 1.5\text{cm}$  にわたって剥離し、落下した。そこで、補修工事に先だち、この原因を究明することになった。

3.2.2. 材質の検討 プラスターの材質について、X線分析および化学分析によって検討する。

(1) 試料 分析試料は当工場のものであり、当工場の天井面から、剥離したプラスターと剥離しないプラスターの2種類を採取し、供試した。おのおのの試料番号を図一7に示す。



図一7 試料

(2) X線分析 X線回析法によるプラスターの分析結果を表一4に示す。同表から明らかのように、I

	上 塗	中 塗
I (剥離した)	炭酸カルシウム 石 膏 水酸化マグネシウム	炭酸カルシウム 石英、長石、雲母 水酸化カルシウム
II (剥離しない)	同 上	同 上

表一4 X線分析結果

(剥離した)、II (剥離しない) の試料ともに上塗り、中塗りに含有している結晶鉱物の種類は同じであることが判明した。

(3) 化学分析 I, II の試料について、常法により、  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  の4成分の化学分析を行なった。その結果を表一5に示す。分析結果から次のことが明らかとなった。

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
I - 1	2.10%	0.62	41.21	9.76
I - 2	48.70	3.08	2.77	—
II - 1	1.40	0.62	40.77	9.03
II - 2	50.60	6.36	21.23	—

表-5 化学分析の結果

まず、上塗り部分 I-1 および II-1 では、4成分ともほぼ同様の含有率である。したがって、上塗りの材質は剝離した部分と剝離しない部分いずれにおいても同じである。

次に、中塗り部分 I-2 と II-2 とを比較すると、SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有率は I と II で大差はない。ところが、CaO の含有率は剝離したプラスターでは剝離していないプラスターの約 1/8 と異常に少ないことが判明した。

### 3.2.3. 原因究明

(1) プラスターの剝離原因として、一般的には、下地との密着強度の弱さ、建物の振動等による外力、乾燥、硬化に伴う膨張収縮の力等が考えられる<sup>1)</sup>。しかし、当工場の場合、竣工後約13年も経過してからの事故であることなどを考慮すると、上記のいずれも主原因とは考えにくい。

(2) 化学分析の結果、剝離したプラスターの中塗り中に含有している Ca 分が異常に少ないことが判明した。このことは、同天井面に漏水箇所が見られることなどを考慮し、漏水によって Ca 分が長期間にわたり徐々に溶脱されたのであると推定される。このように Ca 分が溶脱すると、当然ながらプラスターの強度は低下する。

(3) 漏水などによってプラスター中に侵入した水分は、室内の温度変化によって膨張収縮を繰り返す。そして、これに伴う物理的な力がプラスターを内部から剝離させるように作用すると考えられる。

3.2.4. まとめ 化学分析の結果、剝離した中塗り中の Ca 含有量が、剝離してない中塗り中のそれに比べて約 1/8 と少ない。一方、他の SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの含有量はほぼ同じである。

このことは、剝離した部分においては、施工時にはその材質は他の部分となんら変わりはないが、その後、漏水の影響により、比較的溶出しやすい Ca 分の溶脱が起こったことを意味している。

以上のことから、プラスターの剝離原因は次の2つであると判定した。(1)漏水の影響によって、たまたま

その水路となった部分のプラスター中の Ca 分が溶脱され、その結果付着強度が低下したこと。(2)その水分がモルタル内部で室内の温度の影響で膨張収縮を繰り返す、これに伴う物理的な力がプラスターを内部から剝離させるように作用したことの2つであると推定した。

### 参考文献

- 1) 左官読本 中村伸著 彰国社刊

### 3.3. 温泉地におけるプラスターの劣化原因の究明

3.3.1. まえがき 雲仙の某ホテルの外部仕上げに、プラスター塗りをするのが計画された。しかし、建築予定地が温泉地域であるために、温泉ガスの影響を受ける懸念がある。したがって、温泉ガスがプラスターにおよぼす影響を検討するために、ガス噴出口付近にて暴露試験を行なった。その結果、プラスター上塗り表面が黒変し、さらに侵されて、薄層状に剝離した。そこで、化学分析などによりこの原因を究明し、対策をたてる資料とした。

#### 3.3.2. 分析試料

混合石膏プラスター (吉野石膏株式会社)

昭和41年10月5日に作製し、11か月間温泉ガス噴出口より約1mの位置で暴露した。

#### 3.3.3. 硫化物の定性分析

分析法<sup>1)</sup>

(1) 試料の黒変した部分を取り、加熱して付着している有機物を除去する。

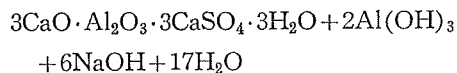
(2) 加熱後、試料を3%過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 水溶液中に移し、80~85℃にて加熱する。(硫化物の場合は黒色が白色に変わる。)

#### 3.3.4. 結果と考察

(1) 一般に温泉ガス中の成分はおもに水素(H<sub>2</sub>)、硫化水素(H<sub>2</sub>S)、一酸化炭素(CO)、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)、エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)などである<sup>2)</sup>。

(2) 上記分析によって、黒変化した試料は白色となった。これは用いた H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の漂白作用によるもので、黒変が硫化物による場合は白色化する。したがって、この黒変は温泉ガス中の H<sub>2</sub>S とプラスター中の金属イオンとの反応で、硫化物が生成したことを示す。なお、プラスター中には金属イオンとして鉄などを0.22~0.66%含んでいる<sup>3)</sup>。

(3) 温泉ガス中の H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, は水に溶けると酸性の溶液になる。これら成分は水蒸気とともに噴出され、プラスター表面に吸着される。したがって、その表面は酸性(pH4.3)となり、徐々にプラスターを侵した。



参考文献

- 1) E. Hoffmann, M.J. Ridge ; Piv-Bvil・Ras・Rep (C.S.I.R.O.A)
- 2) 化学大辞典2 (1964) 共立出版
- 3) 建築材料ハンドブック (1961) 地人書館

この反応では、生成系の  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{NaOH}$  は廃液あるいは地下水の流れによって系外に去り、セメントバチルスは固体であるので、平衡は常に生成系の側にずれる。したがって、この反応の速度は次式で示される。

$$dc/dt = k(\text{C}_3\text{A})^2(\text{Na}_2\text{SO}_4)^3$$

ここに、 $dc/dt$ : セメントバチルス生成速度

$k$ : 速度定数

$(\text{C}_3\text{A})$ ,  $(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ : それぞれ活量(濃度)

$\text{C}_3\text{A}$  は固体として活量を1とおくことができるので、セメントバチルス生成量は硫酸ソーダ活量(濃度)の3乗および時間とに比例する。したがって、空気量の変化、セメントバチルス生成による一時的な強度上昇を無視して、コンクリートの強度低下量がセメントバチルス生成量に比例すると仮定すれば、同時に硫酸ソーダ濃度の3乗に比例するといえよう。

ところで、硫酸イオンによるコンクリートの劣化については、10%硫酸ソーダ液中に7日から10年の長期浸漬を行ない、 $\text{C}_3\text{A}$ の含有率が異なっている試料の強度を、ソニック法によって検討した実験例がある。これによれば、水セメント比45%、 $\text{C}_3\text{A}$  9%のセメントを使用したコンクリートの6か月および1年浸漬による強度低下率は、それぞれ5%、12%である。本実験の結果から、硫酸ソーダ濃度0.38%の本工場廃液中におけるR・C杭の強度低下量を試算すると、6か月で0.00027%、1年で0.00065%である。

さて、本工場では廃液が地下水で希釈され、硫酸ソーダ濃度はさらに低下すると推定されるので、地中に浸透した本工場廃液によるコンクリート杭の劣化程度はさらに小さなものとなるであろう。

3.4.3. まとめ 某工場廃液による既設コンクリート杭の劣化程度を検討するため、硫酸イオンによるセメントバチルス生成反応の反応速度を推定し、高濃度の硫酸ソーダ液での浸漬実験結果を参考として、R・C杭の強度低下量を試算した。その結果、本工場廃液によるコンクリート杭の劣化は無視しうるものが推定された。

3.4. 工場廃液によるコンクリート杭の劣化量の推定

3.4.1. まえがき 某工場では廃液を工場敷地内に造成した廃液槽で暴気していた。ところが、この廃液槽の一部は埋立地に素掘りした簡易なものであり、地盤深くまで粗砂で構成されているため、廃液槽に流し込まれた廃液は急速に敷地内の地盤で浸透した。そこで、この廃液槽は使用しないことにした。しかし、この廃液によって敷地内のコンクリート杭が劣化することが心配された。

そこで、廃液の化学分析を行ない、その結果およびほかの実験例に基づいて、本工場廃液によるコンクリート杭の劣化について検討を行なった。

3.4.2. 検討 一般にコンクリートの薬品による劣化の際、重視されるものに硫酸イオン、遊離の酸があげられる。本工場廃液は、表一6に示したように、pHは7付近であるので遊離の酸の存在は無視できようが、硫酸イオン濃度が2000ppmをこえ、海水と近似した値を示している。

分析項目	Cl	SO <sub>3</sub>	Na	PH
試料				
廃液	17689	2104	13250	7.2

表一6 廃液の化学分析値 (pHを除き、ppm表示)

また、R・C杭のコンクリートの水セメント比は40%、セメント中の $\text{C}_3\text{A}$ は9%である。

さて、硫酸イオンによるコンクリートの劣化は、次式によって形成されるカルシウムサルフォアルミネート(セメントバチルス)の著しい体積膨張性に基因している。

