

論文 酸性雨に対する耐久性試験方法の提案

上田 洋^{*1}・来海 豊^{*2}・牛島 栄^{*3}・出頭圭三^{*4}

要旨: コンクリートに及ぼす酸性雨の影響を定量化するため、はじめに想定される事象を抽出し、その中で C-S-H の分解によるコンクリート表面の侵食について劣化モデルを作成した。モデルでは、酸性雨の作用をコンクリートへの吸水による影響と飽水後に表面を流れる酸による影響とに分けて考察し、劣化の進行が吸水量やコンクリートの配合、経過時間などの関数として表現できることを示した。また、提案したモデルを検証するための試験方法を提案し、各種実験を実施した。

キーワード: 酸性雨, 耐久性, 高強度コンクリート, 高流動コンクリート

1. はじめに

現在、日本各地における降雨 pH の平均値はおおむね pH4.5~pH5.5 であり¹⁾、この程度の降雨 pH では、酸性雨がコンクリートに与える影響は少ないといわれている^{2,3)}。しかし、局地的に pH の低い雨が観測されるとの報告がある⁴⁾ほか、将来的には周辺諸国の工業化などに伴い、降雨 pH が低下する可能性も懸念され、コンクリート構造物を末長く維持管理していくには、酸性雨による影響を定量的に把握する必要がある。著者らは、コ

ンクリート劣化に対するアプローチとして図-1 のプロセスで行うことが適切であると考え、今回もこのプロセスで検討することとした。しかし、酸性雨の影響については、評価システム構築以前の問題として、どのような劣化が生じるかが必ずしも明確でない点が特徴的である。そこで、現時点で考えられる可能性をなるべく多く抽出した上で、工学的観点から絞り込みを行い、影響が大きいと考えられる事象について定量化のためのモデルを作成し、検証実験の試験方法を提案した。

I. 事象の把握

- ①原因となる因子は何か？
 ↓
 ②メカニズムは？
 ↓
 ③どのような劣化が生じるか？

II. 評価システムの構築

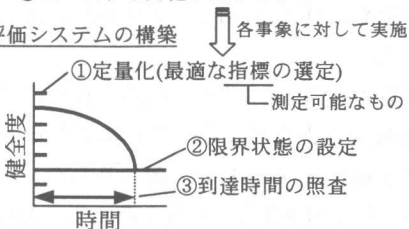


図-1 耐久性評価の考え方

2. 酸性雨による劣化の進行

2.1 事象の把握

コンクリートに酸性雨が作用したときに想定される事象をまとめて図-2に示す。酸性雨が作用すると、はじめに水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)との中和反応を生じ、この結果、細孔溶液の pH が低下して、セメントペーストを構成するケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)が分解する⁵⁾と考えられる。セメントペーストが表面から侵食されることによって、外観的には細骨材の露出⁶⁾、粗骨材の露出を生

*1 東日本旅客鉄道(株) 建設工事部構造技術センター 理修(正会員)

*2 (財)鉄道総合技術研究所 構造物技術開発事業部主幹 工博(正会員)

*3 青木建設 研究所副所長 工博(正会員)

*4 前田建設工業(株) 技術本部技術研究所 部長 工博(正会員)

じ、固着力を失った骨材の剥離と合わせ、最終的にかぶりが減少し、鉄筋コンクリートでは pH 低下が鉄筋位置まで達することにより、鉄筋腐食を生じる可能性が考えられる。これらは、ひび割れの存在により促進されると推測される。また、pH 低下に伴う金属種の溶出によりコンクリート表面に変色を生じる^{7,8)}ことや各種生成物の生成が推測される。この他、現時点では予想しづらい事象が生じる可能性もあり、これらを予期しない事象としてあげている。今回は、実際に生じた場合の影響度を考えて、骨材露出→かぶり減少→鉄筋腐食の過程をとりあげ、ひび割れの影響についても考察した。また、各種生成物の生成に関しては、硫酸塩膨張によるひび割れ発生などが懸念されるが、これらについては今回はモデル化を行わず、実験によって発生の有無などを定性的に検証するにとどめた。

2.2 評価システムの構築

定量化の指標には、すべてに共通する事象が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失と pH 低下であり、より多くの情報を包含する点から pH を用いることが好ましいと思われる。しかし、任意の位置・時間での pH を容易に測定することが困難なことから、ここでは C-S-H の分解によるコンクリートの侵食深さを主な指標とし、付随的に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消失域の深さをを用いる。

限界状態としては使用限界状態などのほか、例えば景観上から決まる限界値などを任意に設定可能であるが、ここでは触れない。

到達時間の照査は、時間を含んだ劣化モデルの構築によって可能であり、ここでは以下のモデルを提案して検証する。

3. 酸性雨劣化モデル

3.1 概要

コンクリートに酸性雨が作用した場合、図-3のように始めに酸を吸水し、飽水した後は表面を流れるので、酸の作用はこの2つに分けられる。

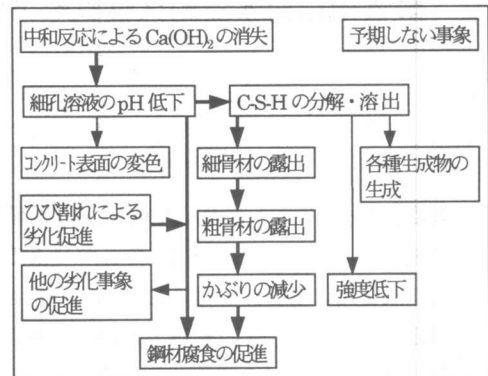


図-2 コンクリートに酸性雨が作用した時に想定される事象

(酸の作用) = (吸水した酸による影響) + (飽水後に表面を流れる酸による影響)

第1項は、コンクリートの乾湿繰返し作用による影響を反映しており、第2項は酸との接触時間による影響を反映している。また、劣化の進行は、酸の作用による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失と C-S-H の分解に伴うコンクリートの侵食からなると考える。

ここで、いくつかの仮定をおく。

(仮定1) 酸ははじめに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との中和反応に用いられ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費された後は C-S-H の分解に用いられる。

(仮定2) 吸水した酸は、全て $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との中和反応に消費される。ただし、吸水範囲に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在しない場合には作用しない。

(仮定3) 飽水後に表面を流れる酸は、C-S-H の分解および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との中和反応に消費される。

仮定1, 2では、吸水した酸が細孔溶液中の OH^- とただちに反応して中和されると推定できるため、C-S-H の分解よりも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との中和反応が優先されると考える。また、

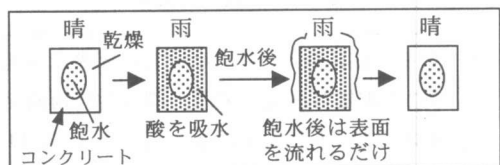


図-3 酸性雨の作用(概念図)

仮定3では、表面では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が既に消失していること、酸の内部への拡散はごくわずかなことを仮定すれば、飽水後に流れる酸の主な作用は表面での C-S-H 分解と考えられる。しかし、長期間酸性水に接触している場合には、酸が内部に浸透して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との中和反応にも用いられると考えた。

3.2 吸水した酸による影響

ここでは、吸水量からコンクリートに作用する酸の量を算出し、それに見合うだけの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費され则认为。なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は表面から順に消失すると仮定し、コンクリート内部から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が表面側に拡散することは考えないこととする。ここで、表面積が 1、深さが d_0 のコンクリート片に一方から酸が作用したとすると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消失領域の深さ d_A は次式で与えられる。

$$d_A = d_0 \times \{\text{Ca}(\text{OH})_2\} / \{(\text{Ca}(\text{OH})_2)_0\} \quad (1)$$

$$\{\text{Ca}(\text{OH})_2\} = \{(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{rain}}\} \times n \quad (2)$$

$$\{(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{rain}}\} = \{H_{\text{rain}}\} \times R \quad (3)$$

$$\{H_{\text{rain}}\} = \{W_{\text{rain}}\} \times c \quad (4)$$

$\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消失量

$\{(\text{Ca}(\text{OH})_2)_0\}$: 初期 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

$\{(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{rain}}\}$: 1 回の降雨による $\text{Ca}(\text{OH})_2$

消失量

$\{H_{\text{rain}}\}$: 1 回の降雨で作用した水素イオン量

$\{W_{\text{rain}}\}$: 1 回の降雨での吸水量

n : 降雨回数

R : 酸の当量および解離度に基づく定数

c : 酸の濃度

式(1)~(4)の特徴として、反応に要する時間は考慮せず時間項は降雨間隔によって規定されること、ひび割れの影響を取り込んだ評価が可能なこと、酸の種類による影響は定数 R によって評価可能なこと、があげられる。

3.3 飽水後に表面を流れる酸による影響

この場合、酸は主に C-S-H の分解すなわちコンクリートの侵食に用いられ、侵食深さは酸に対するコンクリートの抵抗力、酸の濃度、酸との接触時間の関数となる。ここで、

セメントペーストに対する酸の影響についての既往の文献を準用して以下の仮定をおく。

(仮定4)同一配合のコンクリートにおいて、コンクリートの侵食深さ d は酸濃度 c と接触時間 t との関数として次式で示される⁹⁾。

$$d = k \times c^m \times t^n \quad (5)$$

ただし、 k, m, n は定数である。なお、 m, n はそれぞれ実験により評価すべきであるが、既往の研究から第一段階としては $m=n=0.5$ と考える¹⁰⁾。ここで、水セメント比 0.6 の配合を標準配合とし、その時の侵食深さを

$$d_{\text{Bst}} = k_{\text{st}} \times c^m \times t^n \quad (6)$$

とすると、任意の配合における侵食深さは $k/k_{\text{st}} = S$ として、次式で与えられる。

$$d_B = S \times k_{\text{st}} \times c^m \times t^n \quad (7)$$

S はコンクリートの品質差により、侵食が抑制される程度を示す。酸に対する抵抗力がコンクリートの緻密さに依存すると考えると、 S はコンクリートの緻密さに依存する。

ここで、コンクリートの緻密さはセメントペースト部分全体の体積に占める結合材の体積で表現され则认为、これを緻密度(filling factor) α と呼称すると、

$$\alpha = V_{\text{bind}} / V_{\text{paste}} \\ = V_{\text{bind}} / (V_{\text{bind}} + V_W + V_{\text{air}}) \quad (8)$$

ここで、 $V_{\text{bind}}, V_{\text{paste}}, V_W, V_{\text{air}}$ はそれぞれ結合材、セメントペースト、水、空気の体積である。ここから、次式が導かれる。

$$\alpha = m_{\text{bind}} / (m_{\text{bind}} + 0.01 \times (\text{空気量}[\%]) \\ \times \rho_{\text{bind}} + m_{\text{bind}} \times \rho_{\text{bind}} \times (W/B)) \quad (9)$$

m_{bind} : 結合材の単位体積重量

ρ_{bind} : 結合材の比重

W/B : 水結合材比

標準配合における α を α_{st} とすると、任意の配合における α は

$$\alpha / \alpha_{\text{st}} = \beta \quad (10)$$

で表される。 β は標準配合に対する緻密さの度合いを示すことから、ここでは便宜上 β を緻密度指数(filling factor index)と呼称する。

緻密度指数が大きいほど、コンクリートは

緻密であり、酸による侵食が抑制されると考えられることから、 S は β の関数として、以下のように表現できる。

$$S = (1 / (a \times \beta^p)) \quad (11)$$

ここで、 a は混和材の種類に起因する抵抗力の違いを示す係数、 p は定数であり、第一段階としては $p=1$ と考える。

よって、任意の配合における侵食深さは、

$$d_B = (1 / (a \times \beta^p)) \times k_{st} \times c^m \times t^n \quad (12)$$

で与えられる。

式(12)の特徴は、時間の関数として評価が可能なことである。なお、酸の種類による影響は k_{st} に含まれる。

3.4 酸性雨によるコンクリート劣化モデル

吸水による影響と飽水後の影響とを合わせたモデルを考える。すなわち、コンクリートの侵食が表面を流れる酸による侵食に加えて吸水による促進作用が働くことを考えると、侵食深さ d は次式で表現できる。

$$d = bd_A + d_B \quad (13)$$

ここで、 b は吸水の影響が与える寄与率を表すが、第一段階としては $b=0$ と考え、今後の実験によって適切に定めることとする。なお、この式は強酸による影響に対しても適用可能と考えられる。

4. 検証実験

4.1 実験方法の提案

提案したモデルの検証および酸性雨により生じる事象を把握するため、表-1 に示す実験を計画した^{11,12)}。モデルでは、酸性雨によるコンクリートの劣化は、酸性雨の降雨回数、1回の降雨での吸水量、酸性雨の濃度、酸性雨との接触時間、コンクリートの配合(特に水結合材比と結合材の種類)などに依存するため、これらを評価できる試験とした。すなわち、酸性雨の降雨回数および1回の降雨での吸水量依存性を検証するために、酸性水への浸漬と乾燥との繰返し(乾湿繰返し試験)を基本として、浸漬1日乾燥6日の7日サ

イクルおよび浸漬1日乾燥20日の21日サイクルの2種類を設定した。これは、日本のように晴雨が比較的短期間に繰り返される場合と、熱帯地方のようにコンクリートが著しく乾燥したところへの降雨とを評価し、式(13)の定数 b を定めるためである。また、予備試験により、酸の吸水量はほぼ1日で飽和するのに対し、乾燥には5日程度を要することがわかったため、短期間の繰返し試験は浸漬1日乾燥6日の7日(1週間)サイクルとした。なお、このサイクルは日本での平均降雨サイクルともほぼ一致する。また、酸との接触時間もファクターの一つであるため、常時酸性水に浸漬する試験も合わせて実施した。酸の強さは、促進試験によって劣化状態の相対比較が可能なこと、現在日本に降る酸性雨の pH が 4.5 程度であることなどを考慮して、pH2,3,4 および比較用として水道水を用いた計4水準とした。各試験に用いた酸性水は日本における酸性雨の成分¹³⁾を模擬したものとして、硫酸：硝酸=2:1の混合溶液とし、コンクリートからの OH⁻流出による pH の上昇を防ぐため、浸漬のつど pH 調整を行った。さらに、ひび割れによる影響を評価するために 0.2mm および 0.5mm 幅のひび割れを導入した試験体も作製し、この試験体は酸性水を散水している。この他、酸性雨が季節風の影響で冬季に日本海側で目立つことから、酸性雨と凍結融解作用との複合劣化についても検証した。さらに、実環境では異なる現象が生じる可能性もあるため、寒冷

表-1 検証実験の内容

試験項目	酸性水pH	備考
酸性水乾湿繰返し試験 ・浸漬1日乾燥6日 ・浸漬1日乾燥20日	pH2,3,4,7 pH2,3,4,7	
酸性水浸漬試験	pH3,7	
酸性水散水試験	pH3	一部試験体はひび割れ導入
酸性水と凍結融解との複合劣化試験	pH3	乾燥6日→浸漬1日→凍結融解30サイクルの繰返し
屋外曝露試験	—	寒冷地と温暖地

地(北海道)と温暖地(関東)への曝露試験も実施した。検証実験の測定項目を表-2に示す。

水結合材比, 結合材種類による影響を調べるために, 従来から用いられている水セメント比 0.6 程度のコンクリートのほか, 設計基準強度 60N/mm^2 以上の高強度・高流動コンクリートについて試験を行った。配合は表-3の通りで, 結合材の種類による違いを評価するため, 高炉スラグ, フライアッシュなどを使用したコンクリートも作製した。

4.2 実験結果

各試験の結果, 酸性水の pH が低いほど侵食深さが大きくなり¹¹⁾, 侵食深さが式(5)のように酸濃度 C に依存すること, ひび割れを有する供試体では吸水量が大きくなり¹²⁾, 現時点ではその差が劣化に与える影響は不明だが, 有意な差が出た場合には式(1)~式(4)によって評価できると考えられること, などがわかった。次に, 結果の一例として pH3 の酸性溶液に 7 日間のサイクルで乾湿繰返し試験を実施した結果の一部を示す¹²⁾。試験体の表面性状は期間の経過とともに淡黄色から淡褐色を示した。これは, コンクリート中から Fe^{3+} が表面に濃縮するためであると考えられ¹⁴⁻¹⁶⁾, 酸の作用によりコンクリート表面の pH が低下したことを示している。

配合ごとの侵食深さは図-4の通りで, ほぼ $\sqrt{t}$ の関数となり, 侵食深さは式(5)を満足していると思われる。また, 配合強度が高いほど侵食深さが小さい傾向がみられる。現時点では混和材に起因する定数 a を定めることは困難なので $a=1$ とし, OP29 を標準配合とした時の各配合の β および侵食深さ d_B を推定した結果と実測値との関係は表-4の通りで比較的良好な相関を示し, 侵食の程度を示す指標として β が有効であることが示された。

次に, 散水前後の重量変化から吸水量を求めた結果を図-5に示す。若干のばらつきはあるが, OP29 の吸水量が多く, 高強度になるほど吸水量が少なくなる傾向がある。OP

表-2 検証実験の測定項目

測定項目	測定目的
重量測定	吸水前後の試験体重量を測定し, 吸水量を算出
pH測定	浸漬液のpHを測定し, 作用した酸の強さを算出
侵食深さ測定	定量化の指標である侵食深さを実測
中性化深さ測定	中性化フロントと侵食のフロントとの関係把握

* この他, 生じる事象を調べるため, 一部について強度試験, 粉末 X 線回折分析, 電子線マイクロアナライザー分析などを実施
* 凍結融解との複合劣化試験では動弾性係数測定を実施

表-3 コンクリートの配合

配合名	結合材種類	s/a [%]	W/B [%]	単位量 [kg/m^3]			空気量 [%]
				W	C	混和材	
OP29	OPC	45.1	60.0	160	267	—	4.4
LC72	LC	52.9	38.6	165	472	—	4.3
BS72	OPC+BS	52.9	41.5	165	199	199	3.7
BL96	BL	52.3	32.6	165	506	—	4.5
BS120	BL+BSS	47.2	22.0	165	675	75	3.1

OPC: 普通ポルトランドセメント, LC: 低熱ポルトランドセメント, BS: 高炉スラグ微粉末, BL: ビーライトセメント, BSS: 高炉スラグ超微粉末, 配合名の数字は配合強度 [N/mm^2] を示す

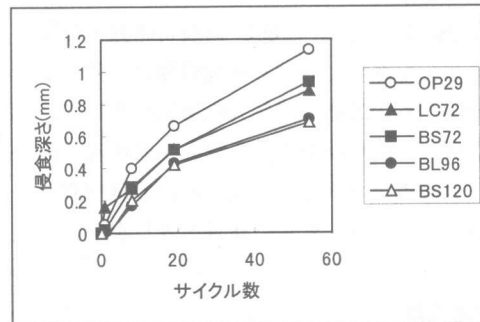


図-4 コンクリートの侵食深さ

表-4 コンクリートの侵食深さ

	緻密度指数 β	d_B (理論値) [mm]	d (実測値) [mm]
OP29	1.00	1.14 (実測)	1.14
LC72	1.30	0.87	0.88
BS72	1.25	0.91	0.94
BL96	1.42	0.80	0.71
BS120	1.71	0.67	0.68

29 を基準として, 空隙の比率を算出した結果と 48 週目の吸水量との関係を図-6に示す。ここで空隙とは, 配合における水と空気 の体積が占める比率とし, $1-\alpha$ で示される。

水結合材比が低いほど吸水量が空隙の比率よりも小さくなり、これは低水結合材比のコンクリートほど単位空隙量あたりの吸水量が小さいことを示唆していると思われる。低水結合材比の場合には吸水後も内部が乾燥していることが多く、この結果を支持している。図から、空隙の比率と吸水量との間には一定の相関がみられ、このことは、コンクリートの吸水量が緻密度 α から推定できる可能性を示唆している。なお、詳細な検証については他のデータが揃ってから検討をする予定である。

5. まとめ

- ・酸性雨によるコンクリートの劣化モデルを提案し、劣化の進行が吸水量や配合、経過時間の関数として表現できることを示した。
- ・モデルを検証するための試験方法を提案し、各種実験を行った。

謝 辞: 本研究は、S.Q.C 構造物開発・普及協会耐久性能部における研究活動の一環として行ったものであり、研究の実施に際して高知工科大学岡村甫教授、東京大学前川宏一教授、建設省土木研究所小沢一雅氏の御指導をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 環境庁地球環境部監修: 酸性雨—地球環境の行方—, 中央法規出版, 1997
- 2) 建設省土木研究所: コンクリートに及ぼす酸性雨の影響に関する研究, 土木研究所資料, 1992.3
- 3) (社)セメント協会 耐久性専門委員会 耐久性分科会: コンクリートに及ぼす酸性雨の影響, セメント・コンクリート, 569, 25-35, 1994
- 4) 馬飼野信一: 酸性雨による屋外構造物の被害状況, 表面技術, 46(6), 1995
- 5) E.Revertegat, C.Richet and P.Gegout: Effect of pH on the Durability of Cement Pastes, Cement and Concrete Research, 22, 259-272, 1992
- 6) 喜多達夫, 竹内恒夫: 酸性水によるコンクリートの侵食に関する研究(第1報), 間組研究年報, 67-75, 1981
- 7) 市坪誠, 河合研至, 竹村和夫, 田澤榮一: 雨水の pH がモルタルの色調変化に及ぼす影響, セメント・コ

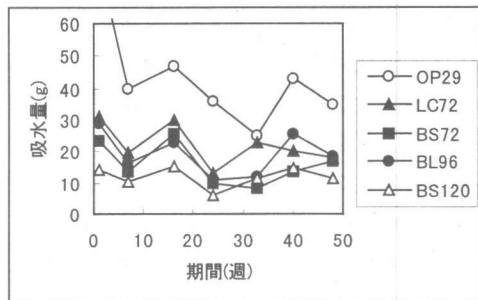


図-5 コンクリートの吸水量変化

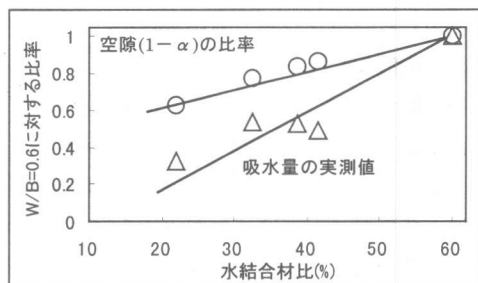


図-6 空隙の比率と吸水量との関係

ンクリート論文集, 50, 490-495, 1996

- 8) 上田洋, 来海豊, 工藤輝大: 酸性雨など弱酸に対するセメントペースト・モルタル表層部の抵抗性評価, セメント・コンクリート論文集, 51, 636-641, 1997
- 9) V.Pavrik: Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part III: Influence of Water/Cement Ratio, Cement and Concrete Research, 26(3), 475-490, 1996
- 10) V.Pavrik: Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part I: Calculation of Corrosion Depth, Cement and Concrete Research, 24(3), 551-562, 1994
- 11) 槇島修, 田中健治郎, 来海豊, 津崎淳一: 超高性能コンクリートの耐酸性に関する実験的研究, コンクリート工学協会年次論文報告集, 21(2), 391-396, 1999
- 12) 原田和樹, 出頭圭三, 上田洋, 牛島栄: 酸性雨が初期欠陥を有する超高性能コンクリートに及ぼす影響, コンクリート工学協会年次論文報告集, 21(2), 397-402, 1999
- 13) 村野健太郎: 酸性雨と酸性霧, 裳華房, 1993
- 14) S.Chandra: Hydrochloric Acid Attack on Cement Mortar -An Analytical Study, Cement and Concrete Research, 18, 193-203, 1988
- 15) 田崎和江, 野中資博, 森忠洋, 野田修司: 微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究(2)モルタルの微生物腐食実験, 粘土科学, 30(3), 178-186, 1990
- 16) 上田洋, 高田潤, 立松英信: セメントペーストと酸との反応特性, コンクリート工学年次論文報告集, 17(1), 991-996, 1995