

## 論文 酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する基礎的研究

審良 善和<sup>\*1</sup>・武若 耕司<sup>\*2</sup>・山口 明伸<sup>\*3</sup>・久場 公司<sup>\*4</sup>

**要旨：**酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響を定量化するため、酸性雨劣化促進試験装置を開発し実験的に検討すると共に、各酸性物質の拡散に伴う溶液平衡や硫酸による再石膏化等を考慮した中性化モデルを構築し一般環境と酸性雨環境における劣化機構の検討を行った。結果として、高 W/C の場合、特に、酸性雨の影響を受ける事が明らかとなった。

**キーワード：**酸性雨、中性化、鉄筋腐食、促進実験、有限要素法

## 1. はじめに

地球大気環境汚染問題をめぐる内外の情勢は大きな変革の時代を迎え、広域規模の現象に社会の関心が集まり、政治、経済上の重要な課題として国際的な取り組みの必要性が求められるようになってきた。中でも酸性雨問題は欧米諸国を中心に森林の衰退、土壌・湖沼の酸性化、それに伴う動植物の死滅等の被害状況が多数報告され、深刻な問題となっている。わが国においても、酸性雨対策調査が続けられ、現在のような酸性雨が今後も降り続けるとすれば、将来、酸性雨による影響が顕在化する可能性がある。

コンクリート構造物についても、強アルカリ性材料であることから、酸性雨中の酸による影響が考えられる。研究結果として、細孔溶液の pH の低下に伴う C-S-H の分解<sup>1)</sup>や、酸性雨つらの生成、鉄筋腐食に対して酸性雨の影響が大きい<sup>2)</sup>等幾つか報告があるものの、未だ十分な解明には至っていないのが現状である。そこで、本研究においては、独自で開発した酸性雨劣化促進試験装置を用い、酸性雨がモルタル部材に及ぼす影響を実験的に検討するとともに、各酸性物質の濃度拡散、溶液平衡や再石膏化等を考慮した中性化モデルを構築し、一般環境と酸性

雨環境における劣化機構の検討を行った。なお検討に際し、酸性雨の影響をより明確にすることを目的とし高 W/C のモルタル供試体による検討を行った。

## 2. 酸性雨劣化促進実験

## 2.1 実験方法

酸性雨劣化促進実験にあたっては、表-1に示す条件で、乾湿繰り返しによる酸性雨の劣化促進実験を試みた。促進条件としては、1 サイクルを1年と想定し、中性化深さの予測式として一般に用いられる岸谷式および森永式<sup>3)</sup>を参考として1年間に相当する中性化を CO<sub>2</sub>濃度 5% で生じさせる時間を求め、次に、酸性雨の検討を行うため、火山性酸性雨環境下である鹿児島県の桜島の1年間の降雨日数および降雨量を考慮して、散布時間、散布量を設定し、表-2に示す火山性酸性雨を模擬した酸性雨擬似溶液

表-1 促進条件

|                    |         |
|--------------------|---------|
| CO <sub>2</sub> 濃度 | 5%      |
| 温度                 | 30℃     |
| 湿度                 | 70~100% |
| 散布量                | 2250mm  |
| 乾燥時間               | 74 h    |
| 散布時間               | 22 h    |

\*1 鹿児島大学大学院理工学研究科

(正会員)

\*2 アジア工科大学 助教授

工博

(正会員)

\*3 鹿児島大学工学部 助手

博士(工学)

(正会員)

\*4 鹿児島大学工学部

(非会員)

(以後、酸性溶液と呼ぶ)を写真-1 に示す降雨散布装置により散布した。なお、降雨散布装置は、実際の雨と同様に雨滴による散布状態を再現出来るように独自に開発したものである。また、比較用として蒸留水 (pH 約 5.1) を同様な条件で散布する場合についても検討を行った。

## 2.2 実験供試体

実験に用いた供試体は、図-1 に示す円柱モルタル供試体で、表-3 に示す配合のもと作製した。セメントとしては、早強ポルトランドセメントを用いた。また、一部の供試体には、鉄筋と垂直に目標 0.2mm のひび割れを割裂载荷により導入した。供試体は、かぶり面からのみの酸性雨の影響を検討するため、側面、底面はエポキシ樹脂でシールした。表-4 に供試体の要因と水準を示す。なお、ここで、初期中性化とは、岸谷式において約 50 年に相当する中性化を酸性雨試験の前に、あらかじめ中性化促進試験により導入したもので、これによって既存構造物を想定した。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 美観に及ぼす影響

酸性雨が美観に及ぼす影響は写真-2 に示すとおり明らかで、酸性溶液散布供試体において、表面が赤褐色化し表面の侵食が認められた。これは、初期の頃においてはサイクルの経過に伴い変色量が大きくなるものの、約 20 サイクル以降からは、変色の度合いは変わらなかった。また、表面から 1mm 程度の領域において褐色層が見られた。これは、酸によりセメント水和物が溶解し、それに伴って析出した鉄分が酸化したことによる現象であると考えられる。ただし、褐色層においては、非常に脆いため、実環境においては、風化等により消失すると考えられる。これに対し、蒸留水散布供試体については、表面侵食および変色は観察されなかった。

### 2.3.2 モルタルの中性化に及ぼす影響

図-3 に中性化深さについて示す。初期中性化の有無については、あまり中性化が進んでいな

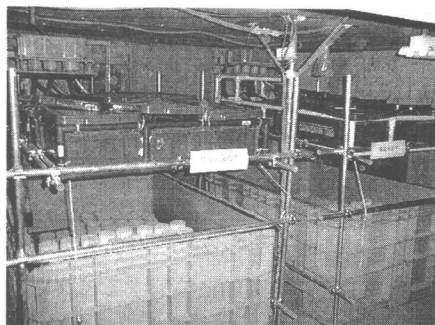


写真-1 酸性雨劣化促進装置

表-2 酸性雨溶液の化学組成

|       | HC l | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> |
|-------|------|--------------------------------|------------------|
| pH3.0 | 6.0  | 34.0                           | 8.0              |

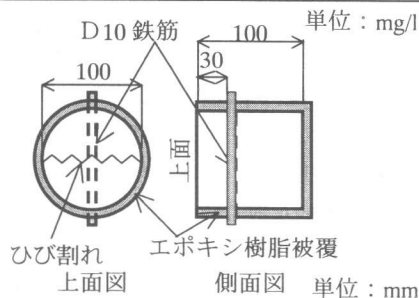


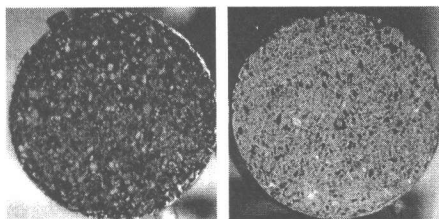
図-1 実験供試体概要図

表-3 モルタルの配合

| W/C<br>(%) | 単位量 (kg/m <sup>3</sup> ) |     |      |
|------------|--------------------------|-----|------|
|            | w                        | c   | s    |
| 70         | 298                      | 426 | 1490 |
| 90         | 273                      | 303 | 1667 |

表-4 供試体の要因と水準

| 要因       | 水準    |
|----------|-------|
| W/C(%)   | 70、90 |
| 初期中性化(年) | 0、50  |
| かぶり(cm)  | 3     |
| ひび割れ(mm) | 0、0.2 |



酸性溶液散布  
蒸留水散布  
(W/C70%, 初期中性化無し)

写真-2 表面劣化状況  
(30 サイクル終了後)

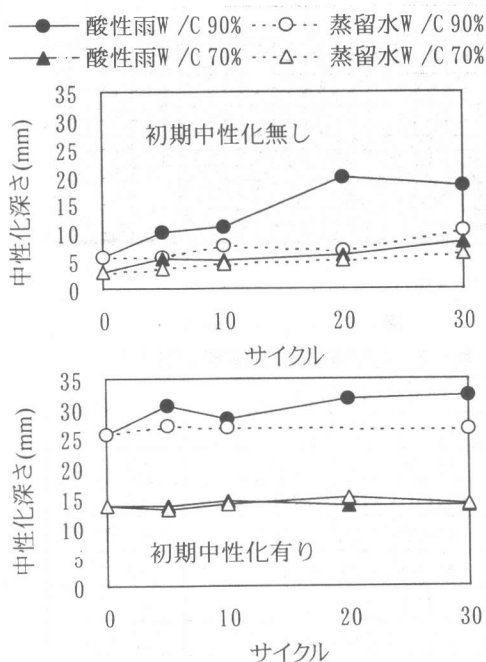


図-3 中性化深さ

い初期中性化無しの方が酸性雨の影響により促進される結果となった。W/C に関しては、W/C90%の場合、酸性溶液散布の方が、中性化の進行が非常に早い結果となった。これにより、中性化のあまり進んでいない初期の構造物においては、特に高 W/C のモルタルにおいて、酸性雨の影響が大きいと考えられる。これは、高 W/C の場合、単位セメント量も非常に少ないため水和生成物の濃度が低く、空隙量も多いことから内部への酸の浸透が速いためであると考えられる。また、ある程度中性化が進んだものにおいては、酸との反応が中性化領域も生じるため中性化深さの差としては現れにくくなるためと考えられる。

### 2.3.2 鉄筋腐食に及ぼす影響

鉄筋腐食に及ぼす影響として、ひび割れ無しについては、中性化深さと鉄筋腐食面積率の関係を、ひび割れ有りについては、ひび割れ内の中性化深さとの関係を、図-4 に示す。ひび割れの有無に関わらず、蒸留水散布に比べ酸性溶液散布の方が中性化深さが同程度であっても鉄筋

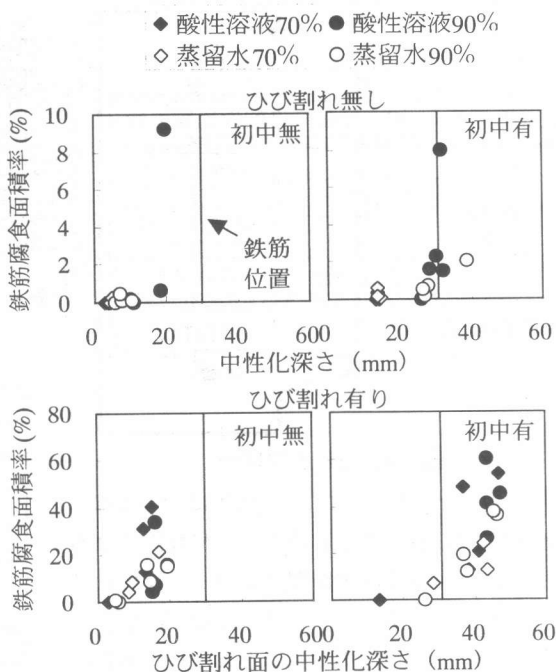


図-4 鉄筋腐食と中性化深さの関係

腐食面積率が大きく、酸性雨の影響が考えられる。また、ひび割れ無しについては、蒸留水散布の場合には、鉄筋位置まで中性化深さが進行したところで腐食が開始するのに対し、酸性溶液散布の場合、中性化残りが約 1cm 程度で腐食が開始しており、これは 5 年間の曝露実験による「酸性雨は、鉄筋腐食に対してかぶり 1cm の影響がある」という結果<sup>4)</sup>と同様な傾向を示している。ひび割れ有りについても、酸性雨の影響により 2 倍程度、腐食の進行が速いものと考えられる。

### 3. 中性化シミュレーション

解析には、有限要素法解析を用い、酸性度の違いによる中性化の影響を検討したものである。本解析のフローを図-5 に示す。まず、拡散モデルにより酸性物質をモルタル中へ拡散させ、化学反応モデルにより、細孔溶液中でのヘンリーの法則に基づいた化学平衡を考慮した化学反応を行い、表面侵食モデルにより、表面の侵食を判定した。これにより、各要素における pH を算

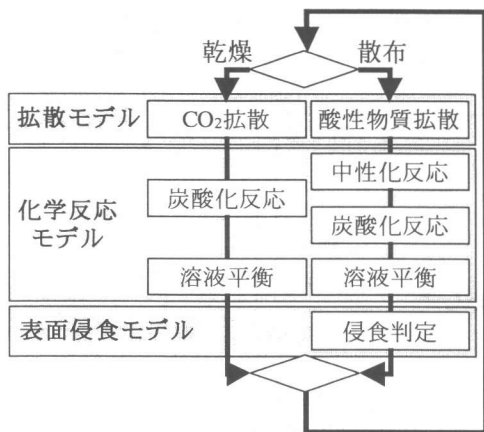


図-5 解析のフロー

出するものとした。ここで、炭酸化については、乾燥期間のみ進行するものとし、酸性雨による中性化については散布期間に作用し、反応により生成される炭酸については、降雨期間中においても炭酸化が進行するものとした。本解析に用いたメッシュ形状を図-6に示す。メッシュについては、 $3.0 \times 1.4\text{cm}$  のモデルモルタルとし、左からのみ酸性物質が浸透するようにした。また、ひび割れについては、 $y=0$  上での線要素解析により表現し、半断面モデル解析とした。

### 3.1 拡散モデルの概要

各酸性物質（炭酸、硫酸、硝酸、塩酸）が、(1)式に示す Fick の第2法則に従い、また、ひび割れを有する場合も考慮するため、ひび割れ部の、拡散係数を変化させた。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

C：各酸性物質の濃度 (mol/l)

D：各酸性物質の拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )

x, y：距離 (mm)

#### 3.1.1 酸性物質による化学反応モデル

モデルモルタルは、セメント鉱物が完全に水和しているものと仮定し、以下に示す反応について解析を行う<sup>5)</sup>。まず、炭酸化については、(2)式に示す反応のみを考慮し、酸性雨中の硫酸、硝酸、塩酸については、(3)～(8)式に示す反

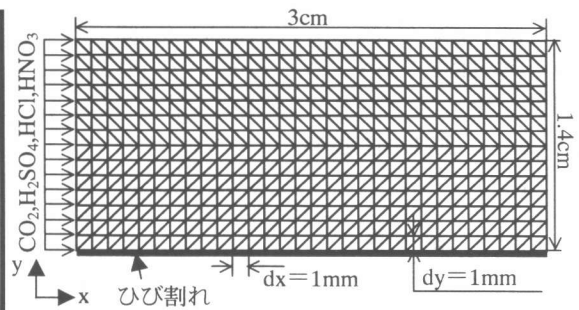
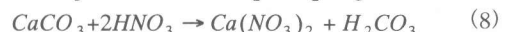
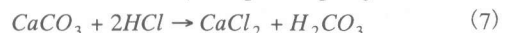
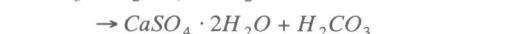


図-6 メッシュ形状

表-5 溶解度および解離定数<sup>6) 7)</sup>

|                                                                                                |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$                    | 0.88 ( $\text{cm}^3$ )   |
| $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$                       | $10^{-6.35}$             |
| $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$                              | $10^{-10.33}$            |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$                      | $10^{-1.85}$             |
| $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$                           | $3.6 \times 10^{-9.00}$  |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$                     | $10^{-5.00}$             |
| $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$                            | $10^{-14.00}$            |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ | $2.27 \times 10^{-5.00}$ |

応を対象としている。さらに各要素で上記反応が終了後、セメント水和物 ( $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_3\text{FH}_6$  など) への反応 (例えば (9) 式) が進むものとした。なお、今回解析に用いた溶解度および解離定数については、表-5に示す通りである。



#### 3.1.2 表面侵食モデル

$$\frac{\text{膨張量}}{\text{空隙量}} = \frac{\sum (\mu \cdot G / G_{\text{max}})}{\text{air}} > 1.0 \quad (10)$$

$\mu$ ：再石膏化による膨張率 (%)

G：生成した石膏量 (mol/l)

$G_{\text{max}}$ ：全て生成した場合の石膏量 (mol/l)

air：空隙量 (%)

表面侵食モデルに関しては、(10)式に示す蔵重らによる再石膏化による体積膨張に伴う表面剥離モデル<sup>8)</sup>を用いた。つまり、各要素内で石膏による膨張が空隙量を上回った場合を剥離と見なしている。

### 3.2 結果および考察

各種設定条件を表-6に示す。初期条件については、2章の促進実験と同様な状態とし解析を行った。また、ひび割れ内の拡散係数については、約0.2mmのひび割れ幅を想定し、それぞれに対し通常の拡散係数の100倍の値を設定した<sup>9)</sup>。

まず、中性化深さに関して、図-7に実験と解析による中性化深さについて示す。なお、解析においては、pH9.0以下を中性化深さの境界として考えている。解析結果と実験結果を比較すると、ほぼ同様な傾向が認められ、本解析により酸性雨の影響を評価することが可能であると考えられる。

また、図-8は、同様の解析結果をモルタルの深さ方向のpH分布として示したものである。その結果、モルタル内部のpHが酸性化したことについては、本解析モデルでは、pH低下に伴うC-S-Hの分解等を考慮していなかったためであると考えられるが、中性化深さがほぼ同程度であって酸性雨の影響により深さ方向のpH分布は大きく変動する可能性があることを示唆し

ている。このことから、中性化領域のC-S-Hの分解が進むならば、次第にモルタルの多孔質化が進行し、酸性物質の浸透が容易になると考えられる。これが、鉄筋腐食の促進現象(図-4)の原因にも関連すると考えられる。

次に、ひび割れ有りの場合におけるpH分布の解析結果を、図-9示す。なお、図中には対応する実験結果の中性化写真を併せて示した。解析結果は、促進実験結果を忠実に再現できている

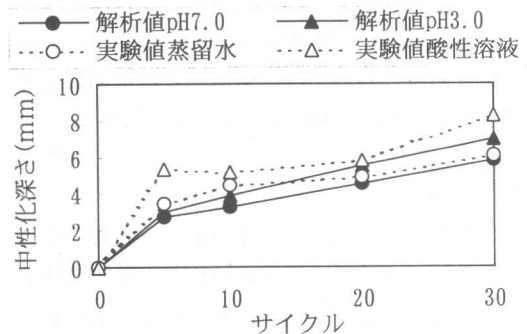


図-7 中性化深さ (W/C70%)

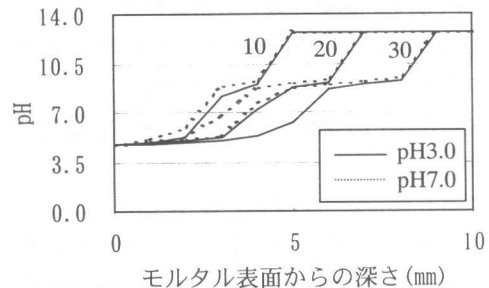


図-8 モルタル内部の pH の変化

表-6 各種設定条件

|                        |                           |                       |
|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 解析範囲 (cm)              |                           | 3.0×1.4               |
| dx, dy (cm)            |                           | 0.1                   |
| dt (h)                 |                           | 0.1                   |
| 初期条件                   |                           |                       |
| W/C (%)                |                           | 70                    |
| モルタル配合                 |                           | 促進実験と同じ               |
| 炭酸                     | 拡散係数D(cm <sup>2</sup> /h) | 8.0×10 <sup>-3</sup>  |
|                        | ひび割れ内拡散係数                 | 8.0×10 <sup>-1</sup>  |
| 雨水                     | 拡散係数D(cm <sup>2</sup> /h) | 1.25×10 <sup>-2</sup> |
|                        | ひび割れ内拡散係数                 | 1.25                  |
| 乾燥時間 (h)               |                           | 74                    |
| 散布時間 (h)               |                           | 22                    |
| 酸性溶液                   |                           | 促進実験と同じ               |
| 石膏による膨張率μ (%)          |                           | 30                    |
| 境界条件(モルタル表面)           |                           |                       |
| CO <sub>2</sub> 濃度 (%) |                           | 5 (0.039mol/l)        |
| 雨水pH                   |                           | 3.0, 7.0              |

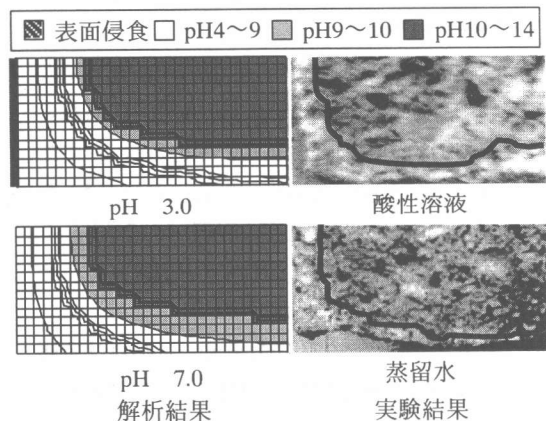


図-9 モルタル内部の pH 分布  
(ひび割れ有り、30 サイクル)

と考えられる。すなわち、本モデルによりひび割れの影響を検討することも可能であると考えられる。また、この結果からもひび割れが鉄筋位置まで達している場合は、酸性雨が鉄筋腐食に及ぼす影響が大きいことが考えられる。

次に、酸性度の違いによる表面侵食量について図-10に示す。これによると、酸による侵食については、サイクルと比例の関係が認められる。ただし、硫酸性の温泉環境等の極めて酸性度の高い環境下においては有意な侵食量となると予想されるが、酸性雨のような pH3.0 以上の弱酸性領域においては、構造物の供用期間を考慮すると、その影響は小さいと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究は、酸性雨劣化促進実験により酸性雨によるモルタル部材の劣化の特性を実験的に検討し、それを踏まえて炭酸化および酸性雨による中性化モデルを構築し、酸性雨の影響を検討したものである。結果、以下の結論が得られた。

- 1) 酸性雨環境下に曝露されたモルタルは、表面が褐色化し、表面が侵食される。しかし、pH3.0 以上の弱酸性領域においては、侵食の程度は小さい。
- 2) 中性化深さについては、高 W/C になるにつれ、酸性雨の影響を受やすい。また、モルタル内部環境においては、中性化領域の pH 低下が著しく、それに伴うモルタルの多孔質化の可能性がある。
- 3) 酸性雨が鉄筋腐食に及ぼす影響は、極めて大きく、特にひび割れを有する場合、鉄筋腐食面積で約2倍程度の腐食の促進となる。また、ひび割れの無い構造物の場合においても、かぶりにして約1cm程度の影響がある。また、鉄筋が中性化領域に達している場合、特にその影響は大きいと考えられる。
- 4) 本モデルは、C-S-H の分解や、アルカリ金属の移動等考慮していないため、モルタル内部の pH が酸性側に算出され、今後、改良の必

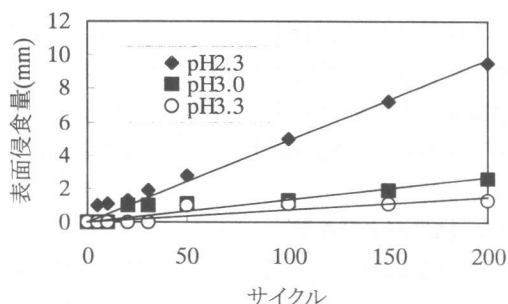


図-10 酸性度の違いによる表面侵食量  
(解析結果 W/C70%)

要があると考えられる。しかし、実験結果との整合性を確認出来たことから、本モデルにより酸性雨の影響を把握することは可能であると考えられる。また、酸性雨のみならず酸性環境である温泉環境等においても、適用可能であると考えられる。

**謝辞：**本研究において、終始、適切な助言を頂いた鹿児島大学工学部、松本進教授と、実験材料を提供して頂いた大日本塗料(株)、里隆幸氏に対し、ここに、深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 小林一輔：酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する基礎的研究,土木学会論文集, No.564, V-35, pp.243-251, 1997.5
- 2) 里隆幸：酸性雨によるコンクリート構造物の劣化とその抑制効果に関する基礎的研究,土木学会論文集, No.634, V-45, pp.11-25, 1999.1
- 3) 和泉意登志：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策(講座第1回：中性化), コンクリート工学, Vol.32, No.2, 1994
- 4) 審良善和：Experimental Study on Deterioration of Concrete Structure Due to Acid Rain, International Structural Engineering and Construction Conference, 2001
- 5) 西村昭：最新土木工学シリーズ最新土木材料(第2版), 森北出版(株), 1994
- 6) 国立天文台：理化年表
- 7) 松本洋一：炭酸カルシウムの再溶解を考慮した炭酸化反応に関するモデル解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.961-966, 1998
- 8) 蔵重勲：硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性, コンクリート工学年次論文集 Vol.22, NO.1, pp.241-246, 2000
- 9) 萩野和彦：ひび割れ部の透水性および透気性に影響を及ぼす要因に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.811-816, 2000