

論文 コンクリート構造物の酸性雨劣化シミュレーション

審良 善和^{*1}・武若 耕司^{*2}・山口 明伸^{*3}・久場 公^{*4}

要旨:近年,コンクリート構造物の酸性雨劣化について種々の研究,報告がなされているが,未だその劣化機構には不明な点が多い。本研究では,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などを考慮することにより酸性雨劣化機構の解明と劣化シミュレーションモデルの構築を試みた。また促進試験の結果と比較しその妥当性を検討した。結果として,酸性雨が中性化に直接的に関与するのは,表層の数 mm 程度であり,その一方で酸との反応により生成される炭酸により,中性化が促進されることが明らかとなった。

キーワード:酸性雨,中性化,FEM,化学平衡,表面侵食

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化現象解明に関する研究は,ここ 20 年の間に大きく進み,個々の劣化現象については,ある程度の状況把握と基本的な対策の提示ができるまでに至っている¹⁾。しかしながら,酸性雨による劣化に関しては,既往の研究結果として,細孔溶液の pH の低下に伴う C-S-H の分解²⁾や,酸性雨つららの生成,鉄筋腐食に対して酸性雨の影響が大きい³⁾等幾つか報告があるものの劣化速度が非常に遅く現象が穏やかに現れることから,未だ十分に解明されているとは言えず,現状ではその経年劣化現象を評価することは困難である。

そこで,著者らは,酸性雨劣化が主に一般大気環境下で起こる現象であることから,この劣化を炭酸ガスによる中性化と酸性雨による中性化とが複合した劣化現象であると捉え,独自に開発した酸性雨劣化促進試験装置を用いて,酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響を実験的に検討してきた。ただし,このような実験的な方法では,酸性雨劣化の状況を把握することは可能であるが,劣化メカニズムを解明することは難しい。そこで,本研究では,酸性雨劣化メカニズムの解明を目指し,モルタル中の

内部構造に着目し,モルタル中における炭酸ガスおよび酸性雨中の各酸性物質の濃度拡散,溶液平衡および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相違について検討を行った。

2. 酸性雨劣化シミュレーションの概要

本解析では,有限要素法解析を用いて,雨水の酸性度の違いがモルタル中の中性化に及ぼす影響を検討した。

本解析のフローを図-1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,次に,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モデルにより,酸性物質とモルタル組織の反応を解析し,最後に,表面侵食モデルにより,表面の侵食量を求めた。ここで,外部から進入する炭酸ガスによる炭酸化については,晴天時のみ進行するものとし,酸性雨自身による中性化作用は雨天時のみに生じ,酸性雨と炭酸化物との反応により生成される炭酸による炭酸化については,雨天時においても作用するものとした。

2.1 拡散モデル

大気中および酸性雨中の各物質(炭酸ガス,

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 工修 (正会員)

*2 鹿児島大学助教授 工学部海洋土木工学科 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学助手 工学部海洋土木工学科 博士(工学) (正会員)

*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科 (正会員)

硫酸，硝酸，塩酸）は，(1) 式に示す Fick の第 2 法則に従い，拡散するものとした。

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

C：各酸性物質の濃度 (mol/m³)

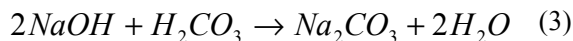
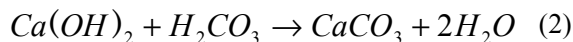
D：各酸性物質の拡散係数 (cm²/h)

t：時間 (h) x, y：距離 (cm)

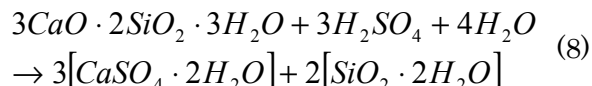
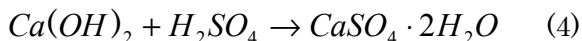
2.2 化学反応モデル

モデルモルタル中では，セメント鉱物は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こととした⁴⁾。

なお，今回の解析に用いるモルタルに使用したセメントは早強ポルトランドセメントとし，モルタル配合を表 - 1 に示す。また，中性化等の劣化に供する前のモルタル中の生成物の量は表 - 2 のように仮定した。炭酸ガスによる中性化は，(2)(3) 式に示す反応のみを考慮し，セメント水和物 (C-S-H など) への反応は考慮しないものとした。



酸性雨中の硫酸，硝酸，塩酸による中性化については，Ca(OH)₂，CaCO₃，NaOH，Na₂CO₃ およびセメント水和物すべてを反応の対象としている。反応については，セメント水和物以外との反応を優先し，反応が終了後，セメント水和物 (C₃S₂H₃，C₃AH₆，C₃FH₆ など) への反応 (例えば (8) 式) が進むものとした。ここでは一例として硫酸との反応式を (4) ~ (8) 式に示す。



以上の反応が進行すると，有限要素法解析における各節点の pH は低下することになる。しかし，実際には環境が pH10 に近づくと C-S-H が不安定となり (9) 式のようにイオン解離する。

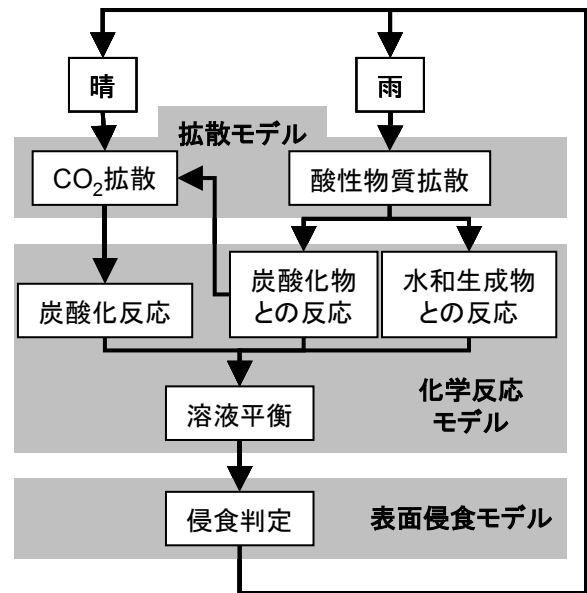


図 - 1 解析のフロー

表 - 1 モルタル配合

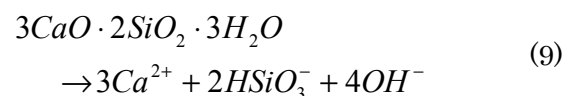
W/C	s/c	単位量 (kg/m ³)		
		w	c	s
0.5	2	317	633	1267
0.7	3.5	296	426	1490

表 - 2 水和生成物の解析上の初期条件

W/C	0.5	0.7
Ca(OH) ₂ (mol/m ³)	2887	1942
NaOH (mol/m ³)	77	52
C-S-H (mol/m ³)	1390	0935
air (%)	15.9	19.0

表 - 3 溶解度および解離定数⁵⁾

溶解積	
[CO ₂] _{liq} / [CO ₂] _{gas}	0.88
[Ca ²⁺][OH ⁻] ²	10 ^{-5.26}
[Ca ²⁺][CO ₃ ²⁻]	3.6*10 ⁻⁹
[Na ⁺][OH ⁻]	97
[Na ⁺] ² [CO ₃ ²⁻]	20
[Ca ²⁺][SO ₄ ²⁻]	2.4*10 ⁻⁵
[Ca ²⁺][NO ₃ ⁻] ²	70
[Ca ²⁺][Cl ⁻]	14.8
解離定数	
[H ₂ CO ₃] / [CO ₂][H ₂ O]	10 ^{-2.8}
[H ⁺][HCO ₃ ⁻] / [H ₂ CO ₃]	1.7*10 ⁻⁴
[H ⁺][CO ₃ ²⁻] / [HCO ₃ ⁻]	4.67*10 ⁻⁷
[H ⁺][OH ⁻] / [H ₂ O]	10 ⁻¹⁴



この C-S-H の分解により OH⁻ が供給されるために，モルタルの pH は 8.5 程度以下には下がらないとされている²⁾。そこで，本解析において

は、各節点における pH が 8.5 に到達した時点で C-S-H が分解し始めると仮定し、その後 pH8.5 を保持するよう、この分解速度を決定した。なお、解離による各イオンについては、晴天時、雨天時いずれの場合においても各酸性物質と反応するものとした。

表 - 3 には、今回解析に用いた各物質の溶解度および解離定数を示す。

次に、酸性雨中による化学反応の速度について示す。まず、過去に実施した酸性雨促進実験⁶⁾により得られた酸性雨溶液中の H^+ イオン消費速度を図 - 2 に示す。ここで、酸性雨促進実験については、表-4 に示す設定条件のもと散布量を鹿児島県の年間雨量である 2250mm としたものである。多少ばらつきはあるものの、暴露初期から約 10 サイクルまでは、サイクルの経過に伴い消費反応が速くなる傾向にある。しかし、約 10 サイクル以降においては、この速度はほぼ一定となる傾向がある。これは、暴露初期においては、コンクリート表面が酸により侵食され、徐々に粗面となり表面積が増大することで、見かけ上消費速度が速くなり、ある程度侵食が進行した後は、コンクリート表面の粗度がほぼ一定になるために、消費速度も一定となると考えた。そこで、本解析においては、ほぼ一定となった箇所の消費速度の平均値 ($4.64 \times 10^{-6} \text{ mol/h/cm}^2$) を雨水 pH3.0 を作用させた場合の反応速度と仮定した。

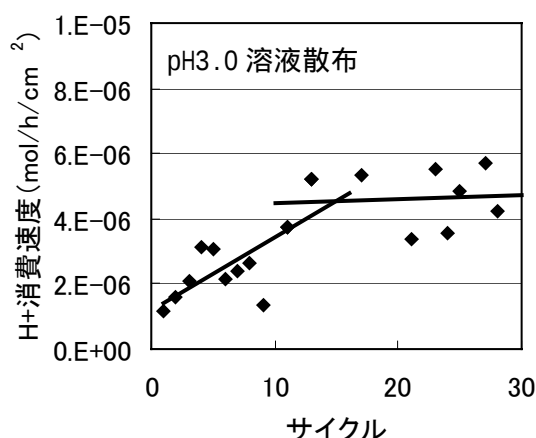


図 - 2 促進実験結果から得られた酸性雨の H^+ イオン反応速度

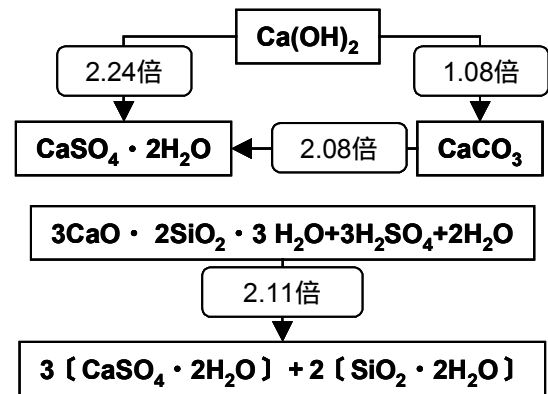


図 - 3 各物質の反応後の膨張量

また、炭酸ガスは、瞬時に空隙水に溶解し、気層と液層で平衡状態に達することから⁷⁾、内部空隙に拡散した炭酸ガスは、瞬時に反応を起こすものと仮定した。

2.3 表面侵食モデル

表面侵食モデルに関しては、酸性雨中に含まれる硫酸によって生成される難溶塩である 2 水石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) の膨張圧により表面剥離が生じるものと考えた。すなわち、解析要素の各節点内で石膏による膨張が空隙量を上回った場合をその箇所の剥離と見なした⁸⁾。ただし、今回の劣化モデルにおいては、酸性雨劣化と炭酸ガスによる中性化との複合劣化であるために、難溶塩である炭酸カルシウム ($CaCO_3$) の影響も無視できない。そこで、以上の各物質の反応後の膨張量については、図 - 3 のように設定した。一方、空隙においては塩酸、硝酸との反応は、反応生成物が可溶性であること、また、C-S-H の分解等も考慮すると、組織が多孔質化する状況も生じる。したがって、最終的には各接点において算出される膨張量と空隙量から、表面侵食の判定を行うことにした。

2.4 今回の解析における設定条件

本解析で用いた各種設定条件を、表 - 4 に示す。解析では、 $3.0 \times 1.4 \text{ cm}$ のモデルモルタルを対象とし、モルタル表面 ($x = 0.0$ 上) からのみ拡散するものとした。境界条件については、本研究室で実施している酸性雨促進実験の環境条件と同じとした。ここで、酸性雨の化学組成は、鹿児島県桜島の火山性酸性雨を模したものであり、

表 - 4 各種設定条件

解析時間		
最大サイクル*		30 回
1 サイクルの想定年数*		1 年
晴天時間*		74 h /サイクル
雨天時間*		22 h /サイクル
dt		0.1 h
境界条件		
CO ₂ 濃度*		5%
酸性雨 pH*		pH3.0
酸性雨組成*	H ₂ SO ₄	34.520 g/m ³
	HNO ₃	8.12 g/m ³
	HCl	6.09 g/m ³
酸性雨反応速度		4.64×10^{-6} mol/h/cm ²
初期条件		
W/C		50 , 70 %
配合		表 - 1
初期生成量		表 - 2
CO ₂	50%	1.0×10^{-5} cm ² /s
拡散係数	70%	5.0×10^{-5} cm ² /s
酸性雨	50%	1.0×10^{-7} cm ² /s
拡散係数	70%	5.0×10^{-7} cm ² /s

* : 酸性雨促進実験の設定条件と同じ

比較的硫酸濃度の高い酸性雨となっている。また、炭酸ガスの拡散係数については、酸素拡散係数を参考とし⁹⁾、酸性雨中のイオンの拡散係数については、塩分拡散係数を参考とし設定した¹⁰⁾。

3. 解析結果および考察

解析により得られたモデルモルタル中の pH 分布の一例を図 - 4 に示す。この図より、炭酸ガスおよび酸性雨の拡散によって、中性化が表面から徐々に進行していることが分かる。

また、本解析が、酸性雨と炭酸ガスの複合による中性化を十分に評価できているかどうかを確認するために、酸性雨劣化促進実験により得られたモルタル供試体の中性化深さと比較をしたものを図 - 5 に示す。解析結果は、実験結果に比べ若干大きな値を示しているものの、いずれの W/C においても時間の経過に伴い中性化がほぼ同程度で進行しており、本解析により実験結果をある程度近似できていることが分かる。ま

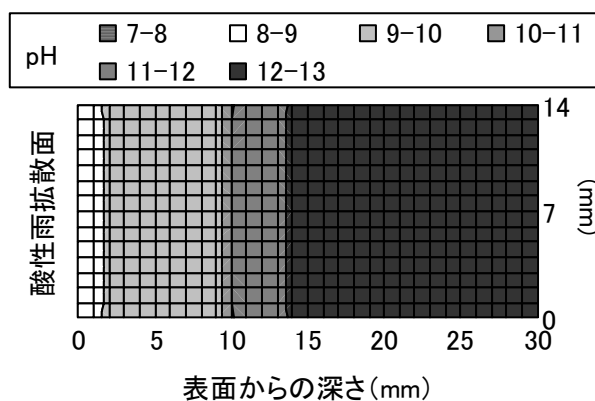


図 - 4 解析結果の pH 分布
(pH3.0, W/C 70%, 30 サイクル)

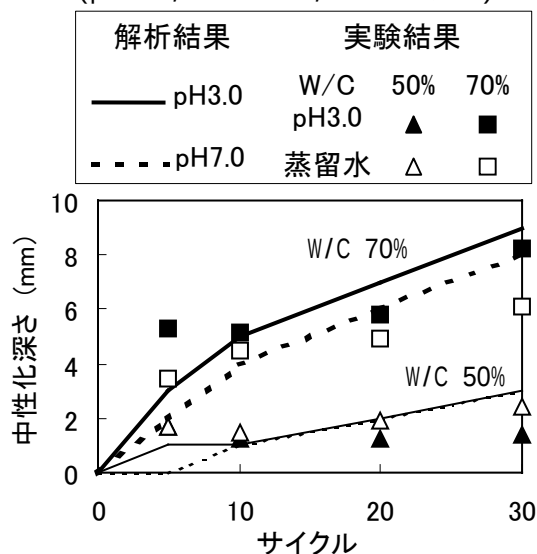


図 - 5 解析結果と実験結果の中性化
深さの経時変化

た、W/C50%の場合においては、解析結果によると pH3.0 と pH7.0 と差がほとんどなく、実験結果では、逆に蒸留水散布の方が大きくなる傾向を示している。一方、W/C70%の場合においては、解析結果、実験結果ともに、酸性雨の方が中性化深さが大きな値を示している。このように W/C の違いによる劣化の変化も本解析によってある程度に再現できているものと考えられた。

次に、モルタル内部における pH の変化について検討するため、まず、酸性雨促進実験⁶⁾で得られた供試体を、表面から約 5mm ごとに切断し、その試験片を 150 μ 以下に粉碎し、蒸留水に溶解させ、その溶液を濾過後 pH を測定した結果と解析結果を比較して図 - 6 に示す。これによると、実験結果と解析結果で、雨水の pH が同じ条件に

おけるモルタル内部の pH 分布には ,かなりの差が見られた。しかし ,これらの pH 分布を雨水 pH の違いによる差について相対的に比較してみると ,実験および解析のいずれにおいても pH3.0 の場合の方が明らかに中性化は促進されており ,また ,遷移領域における pH の差も ,実験と解析でほぼ同程度となっていることが分かる。このことから ,本解析によって酸性雨がモルタルの中性化に与える影響を評価することは可能であると考えられた。

図 - 7 には ,解析によって得られたモルタル中の pH の変化を ,W/C50%および 70%について ,それぞれ解析条件 10 ,30 サイクルの場合を示す。W/C50%のモルタルでは ,中性化の進行は非常に遅く ,また ,表層部分で pH3.0 の雨水の場合にモルタルの pH の低下が顕著となる以外は ,pH3.0 と pH7.0 の雨水の間に明確な変化は見受けられない。ただし ,30 サイクル経過後において ,雨水 pH3.0 の場合に ,より深い位置まで遷移領域が現れる状況が見られる程度である。

W/C70%のモルタルにおいては , pH3.0 と pH7.0 の雨水が作用した場合で ,モルタル内部の pH 分布に著しい違いが現れた。まず ,表層部分においては ,雨水の pH が 3.0 の場合 ,深さ 1mm 程度の範囲でモルタルの pH の明らかな低下が認められる。またモルタル内部においても , pH の遷移領域において ,中性化がより内部まで進んでいることが分かる。また ,その進行程度の差はサイクルを経るごとに大きくなる傾向が認められた。

図 - 8 は ,中性化進行の主要因とされる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 のモルタル内部での濃度変化について示した。この図からも ,雨水 pH3.0 の場合の方が , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費される深さが明らかに深くなっていることが確認できる。しかし一方 , pH3.0 および pH7.0 のいずれの雨水が作用した場合でも , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消失に対する CaCO_3 の生成割合はほぼ同じであり ,このことから ,雨水 pH3.0 の場合においてもモルタル内部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が ,酸性雨中の酸の直接的な作用

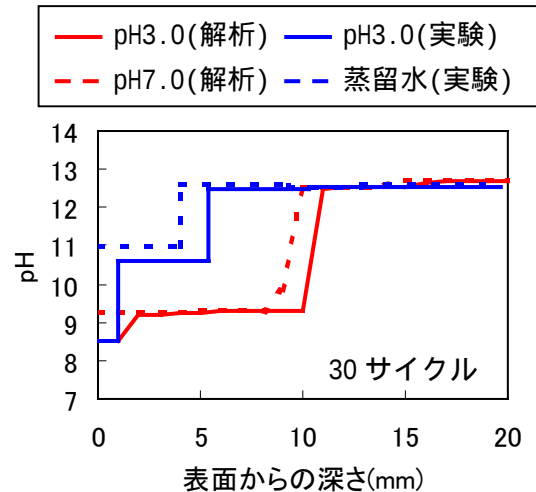


図 - 6 実験結果と解析結果のモルタル内部の pH 変化の比較

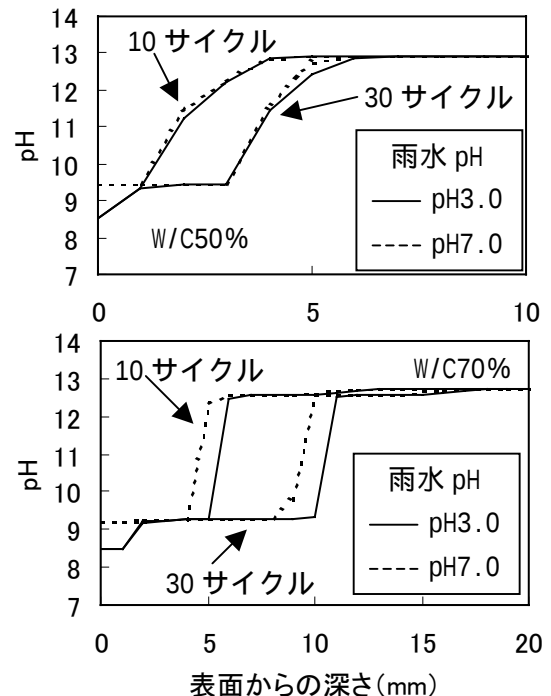


図 - 7 モルタル内部の pH 変化

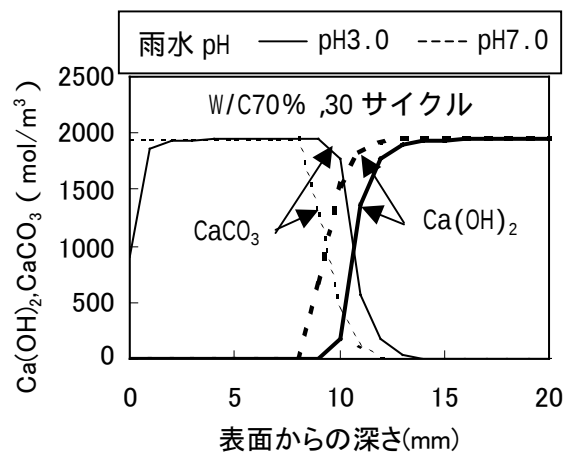


図 - 8 モルタル内部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の濃度変化

により消失することはほとんどなかったと考えることができる。すなわち，雨水 pH3.0 の場合においては，表層部における CaCO_3 の濃度低下が顕著であることから，この消失に伴って生成される炭酸がモルタル内部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費の原因である。

図 - 9 にモルタル内部の空隙率の変化について示す。ここで，空隙率は空隙量から膨張量を差し引いた値から算出した結果である。pH3.0，pH7.0 いずれの場合においても，モルタル中の多孔質化は認められず，逆に緻密化していることが分かる。この緻密化は，図 - 8 にも示しているように CaCO_3 生成に伴って生じるものと考えられる。また，雨水 pH3.0 の場合においては，表層部分で緻密化が特に激しく，サイクルを経るごとに空隙率が小さくなっている。これについては，図 - 10 で示すように，酸性雨中の硫酸による二水石膏生成が，C-S-H の分解による空隙増加を上回るためであると考えられ，火山性酸性雨のような硫酸濃度の高い酸性雨の劣化の特徴であると思われる。しかし，硫酸による二

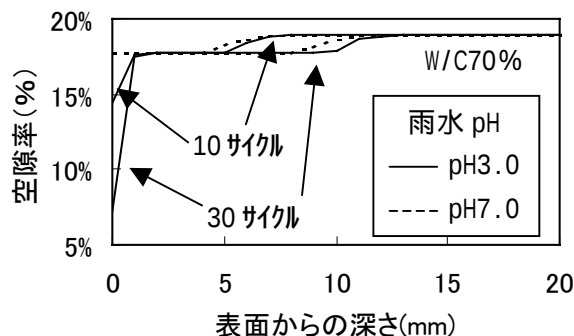


図 - 9 モルタル内部の空隙率の変化

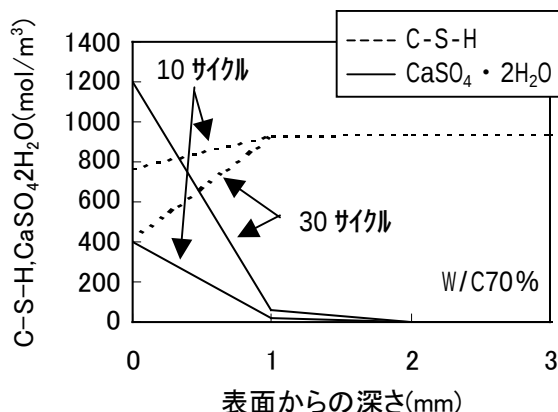


図 - 10 雨水 pH3.0 の場合におけるモルタル表層部分の C-S-H， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 濃度

水石膏の生成量は，表層部分の 2mm 程度までであることから，酸性雨自身の反応は，長期において表層部分のみにとどまっていると予想された。

4. まとめ

本研究は，劣化シミュレーションモデルの構築とこれによる酸性雨劣化機構の解明を試みたものである。その結果，酸性雨劣化における中性化の影響については，酸性雨が直接的に関与するのは，表層の数 mm 程度であり，酸との反応により生成される炭酸により，中性化が促進されることが明らかとなった。

謝辞：

本研究は，(社)セメント協会平成 13 年度研究奨励金により実施したものであることを付記する。

参考文献

- 1) 宮川豊章他：委員会報告「複合劣化コンクリート構造物の評価と維持管理計画研究委員会報告」，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.1-10，2001
- 2) 小林一輔他：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，-35，pp.243-251，1997.5
- 3) 里隆幸他：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，-45，pp.11-25，1999.1
- 4) 例えば，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
- 5) 例えば，国立天文台編：理科年表 平成 9 年，丸善（株），pp.451-454，1997
- 6) 審良善和他：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.649-654，2001
- 7) 植木博他：既存鉄筋コンクリート部材の炭酸化解析とその考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.487-492，2001
- 8) 蔵重勲他：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) 例えば氏家勲他：コンクリートの透気性状と酸素および塩素イオンの拡散性状に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.15，No.1，pp.519-524，1993
- 10) 例えば，小坂本秀利他：ひび割れを有する鉄筋コンクリートの塩分拡散性状に関する基礎的研究，土木学会西部支部研究発表会講演概要集，(社)土木学会西部支部，第 1 分冊，pp.500-501，2001.3