

論文 酸性雨が作用したコンクリートの内部組織の変化に関する基礎的研究

久場 公司*1・審良 善和*2・武若 耕司*3・山口 明伸*4

要旨：酸性雨劣化促進試験を実施し，火山性酸性雨が作用したコンクリートにおける外観変化や内部組織の変化について，化学分析結果をもとに検討を行った。その結果，酸性雨によるコンクリート表面の褐色化は，コンクリート中の $Fe(OH)_3$ が H_2SO_4 と反応し，赤褐色を示す $Fe_2(SO_4)_3$ を生成するために生じることを確認した。また，ある程度中性化が進行しているコンクリートは，酸性雨により中性化が促進される。この中性化の促進メカニズムは，酸性雨との反応により生成された中性化領域の CO_3^{2-} が濃度勾配により内部に拡散するためであるということも，内部組織の化学組成分析から把握することができた。

キーワード：酸性雨，表面の褐色化，中性化，内部イオン濃縮，各種酸性物質

1. はじめに

地球の温暖化，オゾン層の破壊，緑地の砂漠化，酸性雨と連なる地球規模の環境問題の中で，酸性雨は比較的早くから調査・研究が始められた問題に属する。しかしながら，コンクリート構造物に対する酸性雨の影響については，細孔溶液の pH の低下に伴う C-S-H の分解¹⁾ や酸性雨つららの生成，表面の変色²⁾ など，幾つか研究・報告がなされているものの，未だその劣化機構には不明な点が多い。その理由の一つとして，酸性雨のような弱酸によるコンクリート構造物の劣化は，塩害やアルカリ骨材反応による劣化に比べ，非常に緩やかに進行するため，実環境での検討を行うには長期にわたる試験期間が必要であり，また，実構造物による被害調査という点に関して，酸性雨による劣化ということが断定することは非常に困難であるということが挙げられる。著者らは，これらのことを踏まえ，独自に開発した酸性雨劣化試験装置を用いて試験を実施し³⁾，その結果をもとに実環境における酸性雨劣化メカニズムの解明を進めている。ここでは，この酸性雨劣化促進試験を行った供試体を用いて，酸性雨によるコンクリートの変質，特にコンクリート内部における組織変化

に関して実験的に検討し，酸性雨劣化メカニズムを解明するための一助となすことを試みた。

2. 酸性雨劣化促進試験

2.1 供試体

供試体は，図-1 に示す鉄筋コンクリート供試体で，表-1 に示す配合で作成した。ここで，W/C を 70% とした理由は，酸性雨が作用した場合のコンクリート内部組織の変化をできるだけ早期に明確にしようと考えたことと，実構造物でもブリージングや施工不良等の影響で部分的に高水セメント比となり，このような箇所では酸性雨の影響が顕著となることを考慮したこと

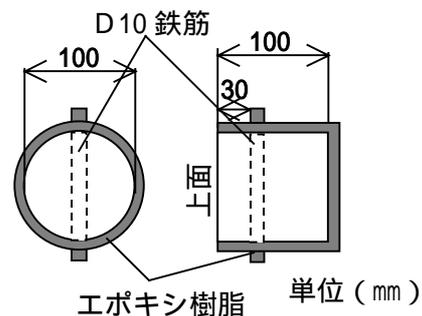


表-1 コンクリートの配合

W/C	単位量(kg/m ³)			
	W	C	S	G
70%	206	294	1029	800

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 (現, オリエンタル建設株) 工修 (正会員)
 *2 鹿児島大学大学院 理工学研究科 工修 (正会員)
 *3 鹿児島大学助教授 工学部海洋土木工学科 工博 (正会員)
 *4 鹿児島大学助手 工学部海洋土木工学科 工博 (正会員)

による。なお、セメントは早強ポルトランドセメントを使用し、かぶり厚さを 30mm と設定したために粗骨材最大寸法は 13mm とした。コンクリート打設後、24 時間で脱型し、材齢 14 日まで水中養生を行い、上面からのみの影響を評価するため、側面および底面はエポキシ樹脂でシールした。また、一部の供試体には初期中性化として、岸谷式において約 20 年に相当する中性化を予め導入し、既存構造物を想定した供試体とした。

2.2 酸性雨劣化促進試験方法

酸性雨劣化促進試験は、写真-1 に示す散布装置を用いて、乾湿繰り返しによる方法で行った。湿潤時には供試体に仮想降雨水として表-2 に示す鹿児島県桜島の火山性酸性雨を模した pH3.0 の擬似酸性雨溶液(以下、酸性溶液と称す)を雨滴散布し、乾燥時には CO₂ 濃度 5% の室内で促進中性化を施した。ここで、散布・乾燥時間および降雨量については、火山性酸性雨環境である鹿児島県桜島における 1 年間の降雨日数および降雨量、ならびに促進中性化速度と実環境における中性化速度の比等を考慮して決定した。また、試験に際しては比較用として、蒸留水(pH 約 5.8)を仮想降雨水として散布させた場合についても検討を行った。酸性雨劣化試験の概要を表-3 にまとめて示す。なお、ここでは、乾燥 74 時間・散布 22 時間を 1 サイクルとし、実環境の 1 年を想定している。

2.3 測定項目および測定方法

(1) 中性化深さ

中性化深さの測定は、供試体を中央から割裂し、断面部に 1% フェノールフタレイン溶液を噴霧した後、赤色に呈色しなかった部分の供試体上面からの深さを中性化深さとした。

(2) 分析用試料の採取方法

各分析試料については、乾式ドリルにより供試体上面から垂直深さ方向に 2mm 毎にサンプリングし、それにより得られた削孔紛を 150 μm 以下にふるい、それを測定試料とした。ここで、供試体の粗骨材最大寸法が 13mm であるため、



写真-1 散布装置

表-2 酸性溶液の化学組成 (g/m³)

	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
pH3.0	6.0	34.0	8.0

表-3 促進試験の概要

CO ₂ 濃度	5%	} 1 サイクル
温度	30	
湿度	70 ~ 100%	
散布量	2250mm	
乾燥時間	74h	
散布時間	22h	

ドリル孔径は直径 20mm のものを用い、骨材の影響を極力少なくした。

(3) 供試体内部 pH の測定方法

(2)の方法で得られた削孔紛を超純水に混合し、約 1 時間マグネットスターラーで攪拌した後、濾過した溶液を測定試料とした。測定には pH メーターを用いた。なお、全ての試料作製において、削孔紛重量を 0.35g、超純水重量を 30g に統一した。これは、コンクリートの配合から採取削孔紛中の Ca(OH)₂ の量を推定し、その溶解度を考慮して超純水の量を決定したため、これによって未中性化部分においても正確な pH を測定できていると考えられる。

(4) 供試体に含まれる各種イオン量の測定

測定試料には、(3)で作製した試料を用い、イオンクロマトグラフィーにより、陽イオンとして Ca²⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺ の 4 種類を、また、陰イオンとして酸性溶液中に含まれる Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ の 3 種類を測定した。

(5) 供試体内部の各化合物の同定分析

分析試料には、(2)で採取した供試体の粉末試料を用いた。化合物の同定には、粉末 X 線回折装置を用いた。

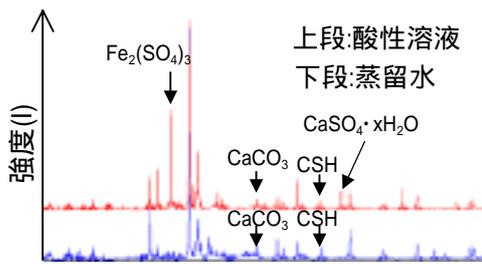
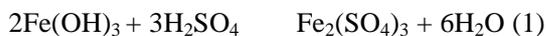


図-2 供試体表層部分 0～2mm における X 線回折結果

3. 結果および考察

3.1 表面の変色について

酸性雨がコンクリートに作用した場合，その表面は侵食されるとともに，褐色化することが知られている。今回著者らが行った試験においても同様の現象が確認された。そこで，コンクリート表層 0～2mm 部分におけるコンクリート削孔粉について，粉末 X 線回折により化合物の同定を行った。結果を図-2 に示す。この結果，酸性溶液散布供試体においては水和石膏と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が同定された。このうち水和石膏は，酸性溶液中の H_2SO_4 と Ca 化合物が反応することにより生成されたものであると考えられる。また， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ は赤褐色を示す化合物であり，おそらくこの物質がコンクリート表面の褐色化の原因ではないかと思われた。なお，その生成過程は，例えば，コンクリート中に存在する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が酸性溶液中の H_2SO_4 と反応し，下記式(1)のように， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が生成されて，その結果表面が褐色化すると考えられる。



3.2 中性化深さ

図-3 にフェノールフタレイン法による中性化深さの測定結果を示す。初期中性化なし供試体については，サイクルを追うごとに僅かながら中性化の進行が認められたが，20 サイクル終了時点で酸性溶液散布と蒸留水散布の間に差異は認められなかった。一方，初期中性化あり供試体については，僅かではあるが，蒸留水散布の場合に比べて酸性溶液散布では中性化が進む結果となった。これより，ある程度中性化が進行しているコンクリートに対しては，酸性雨に

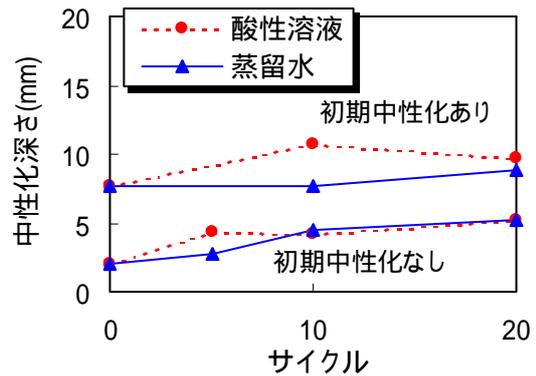


図-3 中性化深さ

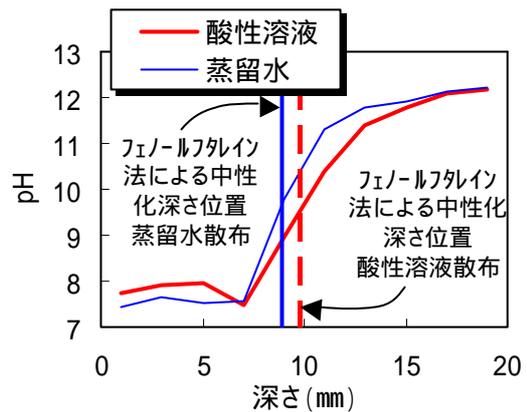


図-4 試験 20 サイクル時における 供試体内部の pH 分布

より中性化が促進されると考えられる。この初期中性化あり供試体について，劣化促進試験 20 サイクル終了時における内部の pH 分布を測定した結果を図-4 に示す。この結果，フェノールフタレイン法による中性化深さは，散布溶液の如何にかかわらず，供試体内部の pH が約 9.5 の部分とほぼ一致する結果となった。また，蒸留水散布と酸性溶液散布の pH 分布を比較すると，コンクリート表面から深さ 7mm 付近までは，酸性溶液散布および蒸留水散布ともに pH7.5～8.0 程度で，ほぼ一定の値を示している。しかし，7mm 以降から pH12.0 に到達するまでの区間，いわゆる中性化の遷移領域に関しては，全体的に酸性溶液散布の場合の pH が，蒸留水散布の場合に比べて低く，酸性雨による中性化の促進が認められる。

3.3 供試体内部における各種イオン分布

中性化深さの結果から，中性化の遷移領域の開始位置は蒸留水散布と酸性溶液散布は同じであるにもかかわらず，酸性雨が作用した場合に

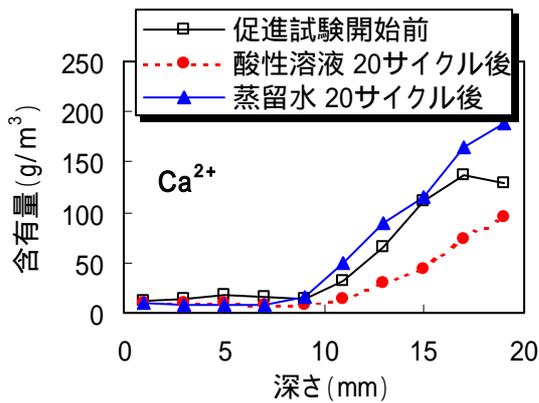


図-5 各供試体内部の Ca^{2+} 量

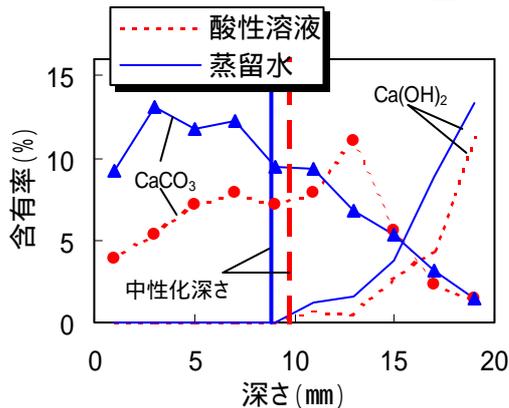


図-6 中性化深さおよび供試体内部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 量

は、遷移の傾きが緩やかになり、遷移領域の幅が広くなると考えられた。そこで、この酸性雨の中性化促進メカニズムについてその現象をより明確にするため、更に以下の検討を行った。ここで、いずれの分析についても、供試体は初期中性化あり供試体を用いている。

(1) Ca イオンについて

図-5 に、イオンクロマトグラフィーにより得られた Ca^{2+} 量を示す。これによると、コンクリート表面から内部 10mm 付近までは、促進試験の前後、あるいは散布溶液の如何にかかわらず Ca^{2+} は極めて少ない。これは初期中性化により、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がより溶解度の低い CaCO_3 に変化したためだと考えられる。深さ 10mm 以降については、試験開始前および蒸留水散布供試体に比べ、酸性溶液散布供試体は Ca^{2+} 量が減少する傾向がみられる。また、図-6 には、粉末 X 線回折により、各供試体における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の定量化を試みた結果を、フェノールフタレイン法により測定された中性化深さとともに示す。

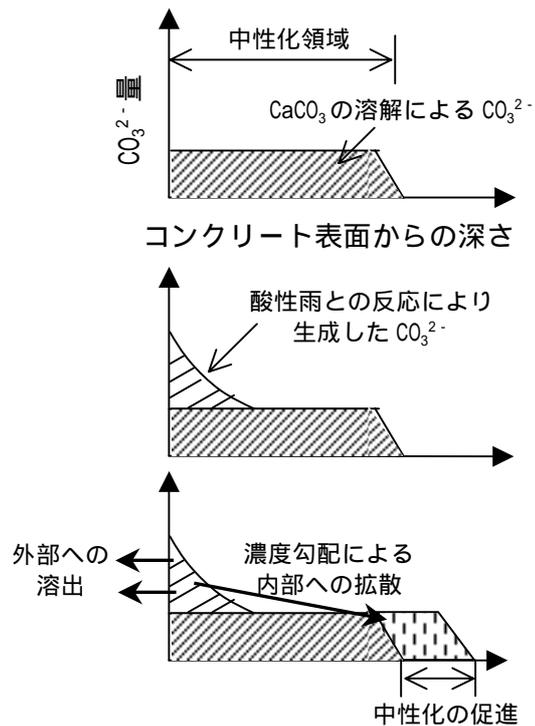


図-7 酸性雨による中性化促進過程の模式図

この結果、散布溶液の如何に関わらず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、中性化領域に存在せず、未中性化領域において徐々に増加していた。ただし、同一深さにおける含有量は、蒸留水散布に比べ、酸性溶液散布の場合に若干減少する傾向にあった。一方、 CaCO_3 は、コンクリート表面から 10mm 付近までの範囲で酸性溶液散布の場合において含有量が少なく、深さ 10mm 以降では酸性溶液散布でやや多くなる結果となった。 CaCO_3 の全体的な分布をみると、蒸留水散布の場合には、中性化領域において最大となるのに対し、酸性溶液散布の場合には、 pH 遷移領域において最大となり、見かけ上、蒸留水散布に比べ、そのピークが深い方向にシフトしたような分布となっている。以上のことから、酸性雨による中性化促進メカニズムについては次のように考えた。なお、この促進作用についての模式図を図-7 に示す。

中性化が進行しているコンクリート中の細孔溶液には、 CaCO_3 から遊離したごく微量の CO_3^{2-} や HCO_3^- が存在する。酸性雨がコンクリート表面に作用すると、難溶性の CaCO_3 と反応を起こし、新たに

H_2CO_3 が生成され、表層部分において CO_3^{2-} や HCO_3^- 濃度が増加する。

表層部分に新たに生成した CO_3^{2-} および HCO_3^- の多くは、酸性雨とともにコンクリート外部へ溶出するが、その一部はコンクリート内部にも濃度勾配により拡散する。この CO_3^{2-} が中性化フロント部分まで進行すると、未中性化領域の $Ca(OH)_2$ と反応して、 $CaCO_3$ を生成するため、その結果として中性化が促進される。

図-6 の試験結果で示されているように、酸性溶液を散布させた場合には、中性化領域の $CaCO_3$ 含有量が、蒸留水散布に比べて少なくなる状況は、以上の現象によって起こるものと考えられ、更に、この $CaCO_3$ 量の減少により、中性化部分は多孔化している可能性も高いと思われる。しかし、これについては、酸性溶液中の硫酸と、 $CaCO_3$ の反応により生成される石膏の影響も合わせて考える必要があり、中性化領域の細孔分布については更に詳細に調査する必要がある。

なお、コンクリート外部への溶出量については、図-8 に示した酸性雨劣化促進試験における散布後の溶液中に含まれる Ca^{2+} 量の積算結果から、酸性溶液を作用させた場合、蒸留水の場合に比べて2倍から3倍の溶出作用があることが確認されている。

(2) Na, K, および Mg イオンについて

図-9 に、コンクリート内部に存在する金属種として代表的な Na^+ , K^+ および Mg^{2+} の含有量分布を示す。一般的に、コンクリートが中性化すると、非中性化領域のアルカリ金属が中性化領域へ移動する⁴⁾とされている。しかし、今回の測定結果では、特に雨滴散布後の供試体中の Na^+ と K^+ において散布溶液の如何にかかわらず、表層部分の中性化領域では、それらの含有量は減少していた。これについては、 Na^+ および K^+ の化合物が一般に非常に溶解しやすい物質であるため、雨滴散布によってコンクリート外に溶出したためであると考えられる。ただし、

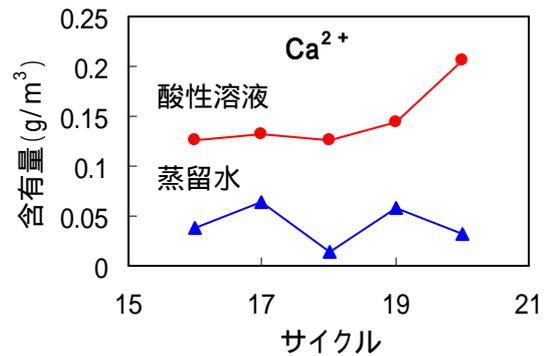


図-8 各散布溶液に溶出した Ca^{2+} 量

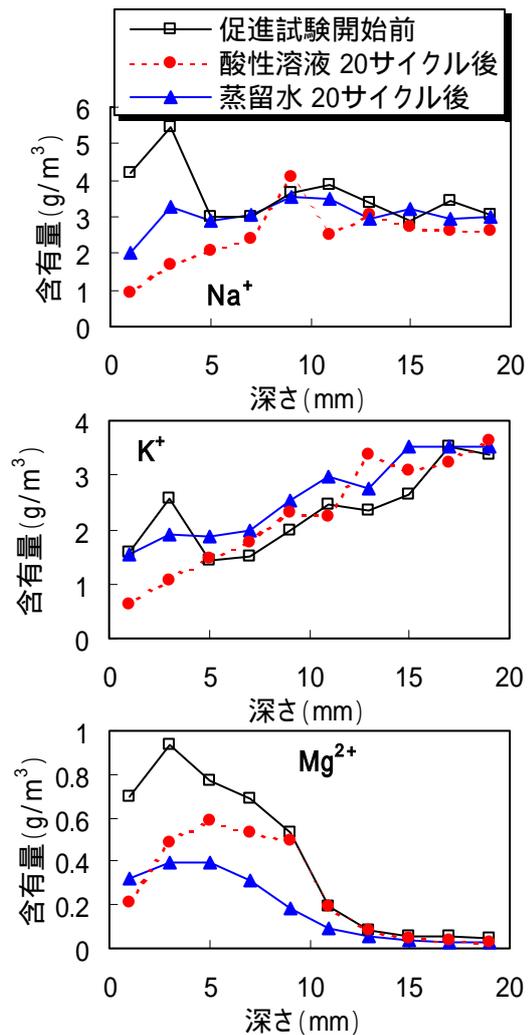


図-9 供試体内部における各種陽イオン量

この傾向は酸性溶液散布の場合に顕著であった。一方、中性化領域の Mg^{2+} について見ると、雨滴散布によって散布前に比べて減少する傾向にはあるものの、 Na^+ あるいは K^+ の傾向とは異なり、酸性溶液散布の場合が蒸留水散布の場合に比べて中性化領域の含有量は多くなる傾向を示した。これは、中性化領域に存在する不溶性の $MgCO_3$ が、酸性溶液によって、可溶性である

MgSO₄やMgCl₂に変化したためであると考えられる。また、このMgのイオン化は、組織の多孔化を引き起こす原因の1つになると思われる。

(3) ClおよびSO₄イオンについて

酸性溶液中に含まれる各種陰イオンのコンクリート内部での分布状況について、検討を行った。なお、NO₃⁻は酸性溶液に含まれる量が微量であり、供試体内部においては殆ど検出されなかったため、ここでは、Cl⁻およびSO₄²⁻の結果を図-10に示す。このうち、Cl⁻については、酸性溶液散布において、中性化のフロント部分にあたる深さ10mm付近で著しい濃縮現象を起こしていることが確認された。このことは、酸性雨のような低濃度の酸でも中性化部をかなり速い速度で移動し、これが中性化促進の一要因となり得ることを示していると思われる。一方、SO₄²⁻については、供試体表層部分において酸性溶液散布が蒸留水散布に比べて含有量が多い結果となった。これは、酸性溶液散布の場合では、中性化領域において水和石膏の他に、例えばMgSO₄等の可溶性物質が生成されているためであると思われる。なお、中性化フロント部である深さ10~15mmでは、酸性溶液散布および蒸留水散布ともにイオンの濃縮が生じていたが、両者の間に明らかな差は認められなかった。

4. まとめ

本研究では、火山性酸性雨が作用した場合のコンクリート内部組織の変化について、化学分析結果をもとに検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1)酸性雨により、コンクリート表面は褐色化するが、これは、コンクリート中に存在するFe(OH)₃が、酸性雨中のH₂SO₄と反応して赤褐色を示すFe₂(SO₄)₃を生成するためであると考えられる。
- (2)ある程度中性化が進んだコンクリートにおいて、酸性雨により中性化が促進される現象は、中性化領域において、酸性雨の影響で新たに生成されたCO₃²⁻が内部に拡散すること

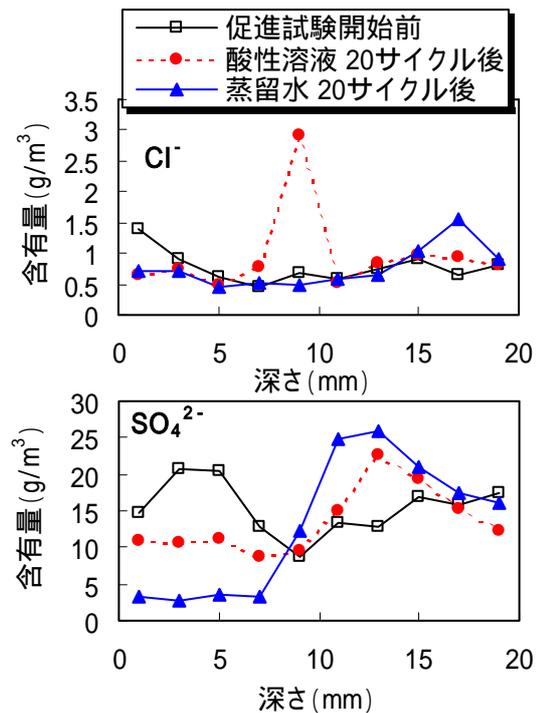


図-10 各種酸性物質の含有量

に起因することを実験的に確認した。

- (3)酸性雨が作用したコンクリートでは、中性化の遷移領域が広がる傾向にあった。
- (4)酸性雨により、コンクリート内部のCa²⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺の溶出が促進され、特にコンクリート表層部で顕著になった。
- (5)酸性雨中に含まれるような、微量のHClであっても、中性化フロント部分において、Cl⁻の濃縮現象を引き起こす。また、SO₄²⁻は、コンクリート表層部において含有量が高くなることを確認した。

謝辞:大日本塗料(株)の里隆幸氏には、実験を遂行するにあたり多大なご協力を戴いた。ここに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, -35, pp.243-251, 1997.5
- 2)審良善和ほか: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, 2001
- 3)久場公司ほか:鉄筋コンクリートの酸性雨劣化評価のための促進試験方法について,土木学会第57回年次学術講演会概要集, -536, pp.1071-1072, 2002.9
- 4)小林一輔:コンクリート構造物の早期劣化と耐久性診断, 森北出版, pp.55-65, 1991