

論文

[1157] コンクリート構造物に及ぼす酸性雨の影響に関する研究

正会員 河野 広隆 (建設省土木研究所)  
 正会員 ○渡辺 博志 (建設省土木研究所)  
 正会員 堤 博文 (麻生セメント)

1. まえがき

通常、コンクリートはセメントの水和反応によって生じた水酸化カルシウム ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) を多く含んでいるためその内部は  $\text{pH} = 12 \sim 13$  の強アルカリ性に保たれており、鉄筋コンクリート構造物では、この強アルカリのコンクリートで鉄筋を包むことにより、鉄筋が錆びるのを防いでいる。しかし、酸性雨の影響により降雨中の酸と水酸化カルシウムが中和反応を起こし、コンクリート中のアルカリ性物質 (水酸化カルシウム) が消耗して、コンクリートの中性化が加速され鉄筋の腐食を引き起こしたり、コンクリート中の成分が溶出することによりコンクリート内部がポーラスになり強度が低下して、コンクリート構造物の早期劣化につながるのではないかといった疑問がもたれている。

現在、日本各地で、降雨の  $\text{pH}$  の観測がなされており、この観測結果によると、現在我が国における酸性雨の  $\text{pH}$  はおおよそ 4.0 ないし 4.5 程度であることが報告されている。<sup>1)</sup> これらの  $\text{pH}$  値の実態をもとに酸とアルカリの中和反応から理論的に検討してみると酸性雨はコンクリートの劣化に甚大な影響を及ぼすとは考えにくい。しかしながら、コンクリートの劣化にはひびわれや、構造物の置かれている条件などの影響により計算では把握できない部分も多く、酸性雨の影響を的確に捉えるには、実構造物の実態調査および裏付けとなる実験による検討が必要である。

本報告は、コンクリート構造物に及ぼす酸性雨の影響を明らかにするために行った、土木用コンクリート構造物の実態調査および、酸性水による劣化試験の結果について述べたものである。

2. 構造物の実態調査

2.1 調査概要

全国の土木用コンクリート構造物のうち、つらら<sup>2)</sup> が発生しているかもしくは遊離石灰がコンクリートから溶出しているものを調査対象とした。対象となった 56 構造物より、原則として雨のあたる側とあたらない側、およびひびわれ近傍 (10 cm 程度) とひびわれから離れた健全部より、コアを 1 構造物あたり 3 ないし 4 本採取した。

2.2 調査手法

酸性雨がコンクリートに与える影響についてはいろいろ考えられるが、特に影響が大きいと考えられる圧縮強度と中性化深さについて注) 硬化コンクリート中に侵入した水がセメント水和物中の水酸化物を溶出しこれが空気中の炭酸ガスの作用を受けて炭酸塩に変化し長年のうちに鍾乳石のように垂れ下がったものをここでは「つらら」と呼ぶことにする。

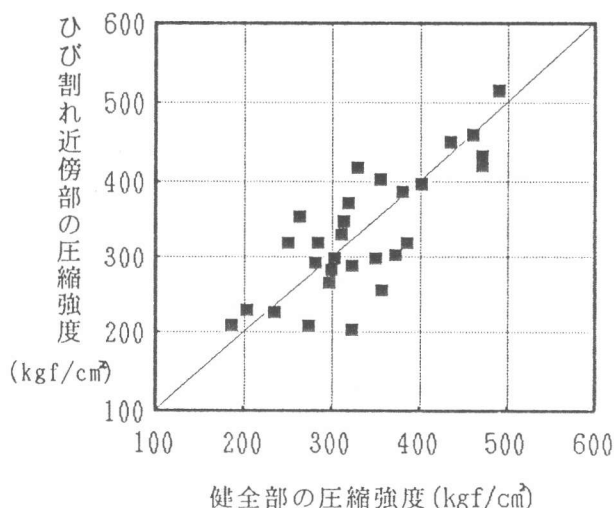


図-1 健全部とひび割れ近傍の圧縮強度の比較

検討を行った。圧縮強度については内部から水酸化カルシウムの溶出があったと考えられるつらや遊離石灰の発生しているひびわれ近傍から採取したコンクリートコアと、ひびわれより離れた健全部から採取したコンクリートコアに分類してその両者を比較することにより評価を行った。中性化深さについては、コンクリートコアの中性化深さを、降雨の直接当たる面とあたらない面に別けて、構造物の構築後の経過年数や圧縮強度などをふまえて比較検討を行った。

## 2. 3 調査結果ならびに考察

### 2. 3. 1 圧縮強度試験結果

ひびわれ近傍部分のコンクリートの圧縮強度と、健全部分の圧縮強度を比較した結果を図-1に示す。この図によると、健全部とひびわれ近傍部では、明確な違いは現れていない。分散分析を行ったが、両者について有意水準5%では有為な差があるとは言えなかった。すなわち、降雨に起因するコンクリート強度の低下は確認できないといえる。酸性雨によるコンクリートの劣化が、コンクリートの表層にのみ限られるとするならば、コンクリートコアとしての強度には影響がないが、表面付近のコンクリートがポーラスになっている可能性がある。圧縮強度試験の補助試験として、採取したコアの一部について水銀圧入式ポロシメータによりコンクリートの空隙組織の測定を行った。測定方法は、コンクリートコアを深さ方向に4cmずつスライスし各部分から7mm程度のモルタル部を取り出して測定を行った。5構造物について測定結果を図-2に示す。この結果降雨との接触の有無、表面からの深さと細孔空隙量の間には一定の関係はなく、酸性雨によってコンクリート表面がポーラスになっているとは認められない。

### 2. 3. 2 中性化深さ試験結果

既存の構造物がこれまでの降雨により、コンクリートのpHが低下しているかどうかを明らかにすることを目的として、コンクリートコアの中性化深さを測定した。コアサンプルのうち雨の当たる面とあたらない面の両面を持つものに対し、それぞれの

中性化深さをプロットしたものを図-3に示す。これらの図によると、中性化深さは雨の当たる面よりもあたらない面（通常乾いている面）の方が深く中性化速度が速いことが分かる。調査対象となった構造物は、コンクリートの配合や構築後の経過年数などがまちまちであるため、これ

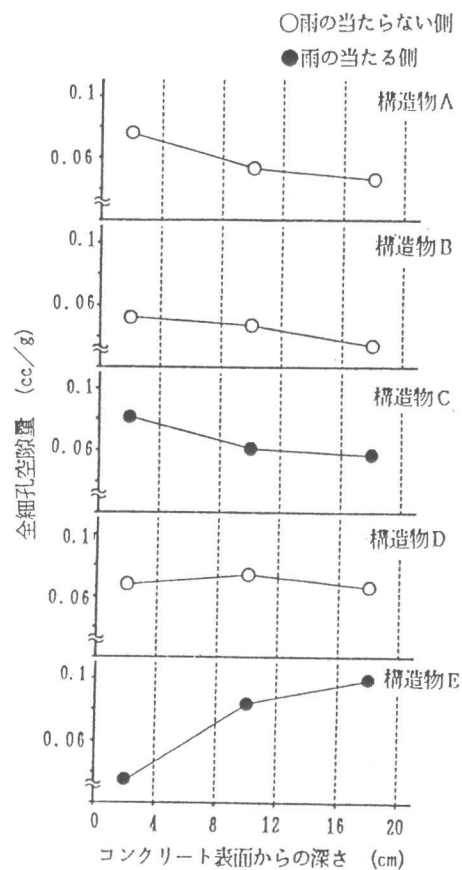


図-2 コンクリート表面からの深さと全細孔空隙量との関係

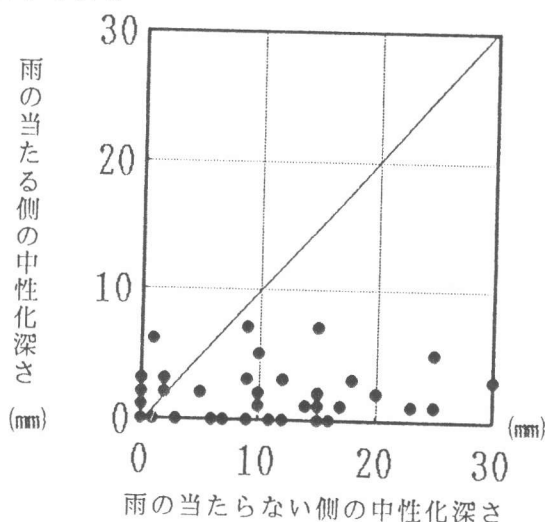


図-3 雨の当たる側と当たらない側の中性化深さの比較

らの要因が中性化深さに影響を及ぼしている。コアサンプルによって異なるこれらの要因による影響を取り除き、データの比較が行えるよう、文献2で示された方法にしたがい換算中性化深さを算出しこの値をもとに比較検討を行った。この換算中性化深さはさまざまな水セメント比を持つコンクリートの中性化深さを $\sigma = 4.12 \text{ kgf/cm}^2$  ( $W/C = 45 \sim 50\%$ )のコンクリートの中性化深さに換算したものである。構造物の経過年数と中性化深さの関係を図-4に示す。岸谷式による $W/C = 45$ および $50\%$ のコンクリートの中性化深さも合わせて示す。各コンクリートの中性化深さはばらつきが大きく、従来より言われている「中性化深さは暴露期間の平方根に比例する」という関係は、明確には現れなかった。このように異なる構造物から採取したコンクリートコアについて直接 $\sqrt{t}$ 則を当てはめることはできないが、同一の構造物から採取したコンクリートについては $\sqrt{t}$ 則は成立すると考えられる。よって雨の当たる側と、当たらない側との間に有為な差があるのかどうか明らかにするために $\sqrt{t}$ 則をもとに次の式により中性化係数を求め分散分析を行った。すなわち、 $A = C' / \sqrt{t}$  ただし、 $C'$  : 換算中性化深さ、 $t$  : 経過年数、 $A$  : 中性化係数としてAの比較を行った。分散分析の結果によると、有意水準1%で構造物の雨に当たる側の表面の方が中性化速度係数は小さくなることがわかった。このことは、コンクリートの中性化に及ぼす降雨の影響について、降雨中の酸による水酸化カルシウムの消費よりも、水分の供給による水酸化カルシウムの拡散、水分によるコンクリート空隙の閉鎖による中性化速度の低下の影響が大きかったものと考えられる。

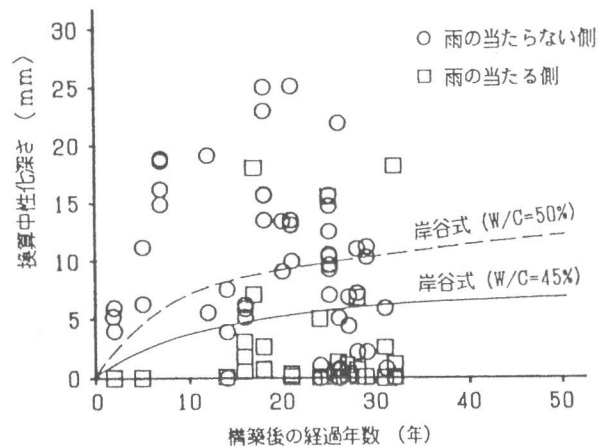


図-4 構造物の経過年数と換算中性化深さの関係

### 3. 酸性雨がコンクリートに及ぼす影響に関する実験

#### 3.1 実験の目的

コンクリート構造物の実態調査により、酸性雨がコンクリートに及ぼす影響は現状では殆ど認められないことが分かった。しかし、構造物の実態調査では、酸の供給量などの諸条件が一定に保たれていないため、得られる結果にばらつきが生じ明確な判断が下しにくく、また酸性雨による劣化が将来どのように進行するかについても明らかにはできない。このことから、実態調査結果を理論的に裏付け、さらに将来酸性雨による影響度がどの程度まで現れるのかを明らかにするためには、酸の濃度、使用材料、水セメント比などを正確に管理された状況を実験室で作成し、この状況のもとでのコンクリートの強度・中性化の実験を行い、酸の影響を定量的に把握する必要がある。ここでは、上記の目的から、酸性雨に摸してpHを3から4に調整した酸性水を用意し、コンクリート供試体をこの中に浸せきし、強度および中性化深さを計測する浸せき劣化試験を行った。あわせて、酸性雨によって生じるとされているコンクリートのつららの生成試験を行いつららの生成と酸性雨の因果関係について検討を行った。

#### 3.2 実験方法の概要

コンクリートの配合条件および酸性雨として想定した酸性水の条件を表-1に示す。ここに示されたpH4という値は、我が国で降っている酸性雨のpHの最低値に近い値である。酸として

表-1 実験のケース

ケース 番号	配合 番号	コンクリートの種類				滴下させた溶液		比較要因			
		セメント	W/C	細骨材	粗骨材	溶液種	pH	滴下溶液	W/C	セメント	骨材
1	①	普通セメント	6.0	川砂	砂岩碎石	付交換水	7.0	○			
2						水酸化ナトリウム	10.0	○			
3						炭酸水	5.6	○			
4						硫酸水	4.0	○			
5						硝酸水	3.0	○			
6						硝酸水	4.0	○	○	○	○
7	②	普通セメント	5.0	川砂	砂岩碎石	硝酸水	4.0		○		
8	③	普通セメント	7.0	川砂	砂岩碎石	硝酸水	4.0		○		
9	④	普通セメント	6.0	川砂	石灰石	硝酸水	4.0			○	
10	⑤	普通セメント	6.0	石灰石	砂岩碎石	硝酸水	4.0			○	
11	⑥	普通セメント	6.0	石灰石	石灰石	硝酸水	4.0			○	
12	⑦	高炉B種	6.0	川砂	砂岩碎石	硝酸水	4.0			○	
13	⑧	石粉5%混	6.0	川砂	砂岩碎石	硝酸水	4.0			○	

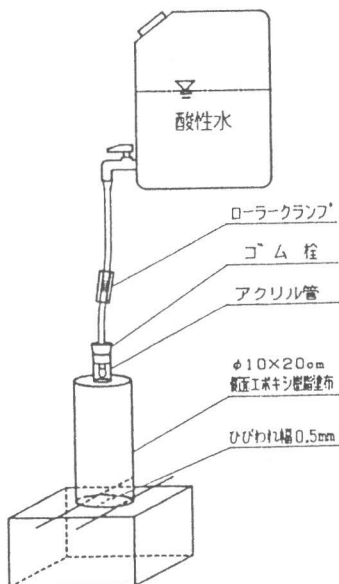


図-5 つらら形成装置

は、酸性雨の元凶であるといわれている硝酸と硫酸を用いた。コンクリートの配合は目標スランブ8cm空気量4%として試し練りを行って定めた。コンクリートの示方配合を表-2に示す。

コンクリートのつらら生成に関する実験の試験装置を図-5に示す。供試体の調整は次の手順で行った。コンクリート打ち込み後28日間湿空養生を行ったコンクリート円柱供試体(φ10cm×20cm)に割劣ひびわれを作り、所定のひびわれ幅(0.5mm)になるようステンレスバンドで供試体を締め、側面および供試体上端面をエポキシ系樹脂でコーティングし、ひびわれを固定した。酸性水の滴下速度は、1分間に3滴(約300cc/日)とした。計測項目は生成されるつららの長さおよび供試体中を透過して出てくる液のカルシウムイオン濃度とした。カルシウムイオンの測定は次の方法によった。つららの生成の実験中、コンクリート供試体を透過して出てくる溶液を4時間にわたりビーカーに集め、この溶液のイオン濃度を原子吸光光度法で測定した。

コンクリートの酸性水中の浸せき試験はφ10cm×20cmの円柱供試体の両端面をエポキシ樹脂によりコーティングした後この供試体6本あたり70リットルの酸性水中に浸せきし、1日1回以上規定のpHになるように酸を加えた。

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 コンクリートに生じるつららに関する実験

供試体に生じるつららの長さコンクリート供試体を透過して出てくる溶液のカルシウムイオン量の関係を表したものを図-6に示す。コンクリートから溶出するカルシウムイオンの量と、つららの長さの間には明確な相関は得られなかったが、コンクリートから溶出するカルシウムイオンの量が多いとつららは長くなる傾向が見られる。両者の間に明確な相関関係が得ら

表-2 コンクリートの材料および配合

配合 番号	材 料			配 合					
	セメント	細骨材	粗骨材	W/C (%)	S/a (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )			
						W	C	S	G
①	普通セメント	川砂	硬質砂岩	60	4.7	156	260	885	1017
②	〃	〃	〃	50	4.5	161	322	819	1020
③	〃	〃	〃	70	4.9	164	234	923	980
④	〃	〃	石灰石	60	4.7	156	260	885	1040
⑤	〃	石灰石	硬質砂岩	60	4.4	156	260	845	1075
⑥	〃	〃	石灰石	60	4.4	150	250	855	1117
⑦	高炉セメント	川砂	硬質砂岩	60	4.7	156	260	881	1014
⑧	石粉5%*	〃	〃	60	4.7	156	260	884	1016

\*普通セメントに石灰石粉を内割りで5%混入  
 \*\*川砂は富士川産、石灰石はドロマイト系(葛生産)  
 \*\*\*碎石は笠間産、石灰石はドロマイト系(葛生産)

れなかった理由は、カルシウムイオンの溶出量が少なくても、供試体下面のわずかな突起に沿って、溶液の流出する経路が固定し、結果として長いつららが形成されたためであると考えられる。すなわち、供試体下面での乾燥条件やコンクリート中を透過する溶液の水みちが安定して形成されているなどの条件が整えば、相対的にカルシウムの量が少なくてもつららが形成される。また、コンクリートに滴下する溶液が酸性でなく、中性のイオン交換水、アルカリ性の水酸化ナトリウム溶液でも酸性水の場合と比較して大きな違いはなかつららは形成されていた。以上のことからつららの発生が酸性雨特有の現象とはいえないことを示していると考えられる。

### 3. 3. 2 コンクリートの酸性溶液中への浸せき試験

酸性水に浸せきしたコンクリートの強度の変動を数量的に把握するため、6ヶ月間に消費した酸の量と、浸せき前後の圧縮強度の差の関係について調べた。消費した酸の量は、溶液を一定のpHに保つために、浸せき中に付加された酸の当量によって表現される。(表-3)今回浸せきに用いた酸性溶液は、濃度が低かったので、浸せきによる酸の浸食で起こる強度低下よりも、未水和セメントの継続的な水和反応の進行による強度増進の方が大きく、結果的には浸せき材令の進行による強度増加が認められる。ここでは、浸せき前後の圧縮強度の差を浸せき開始前のコンクリート強度で除して定義される強度増進率を用いて評価を行った。浸せき後の材令としては26週間目を採用した。すなわち、強度増進率(r)として次式のように定義を行った。

$$r = \frac{\sigma_{26} - \sigma_0}{\sigma_0}$$

ここに

$\sigma_{26}$  : 浸せき開始後26週後の圧縮強度

$\sigma_0$  : 浸せき開始直前の圧縮強度(打設後材令28日)

酸の消費量と強度増進率の結果を図-7に示す。普通セメントを用い、イオン交換水中に浸せきした供試体の圧縮強度増進率は、0.20であった。殆どの供試体の強度増進率はこの値を下回っていた。高炉B種

セメントを用いた供試体は0.6以上の非常に大きな強度増進率を示しているが、これはセメントの特性が大きく現れた結果と考えられる。その他の供試体は、酸の消費量が大きくなるほど強度増進率がわずかづつではあるが小さくなる傾向を示していた。このように普通セメントを用いたコンクリートの弱酸性水による強度増進の阻害の程度は、供試体により消費された酸の量すなわちコンクリート中の成分が酸と反応した量に関係することが分かる。

次に酸性水に浸せきしたコンクリートの中性化深さを観測した結果について述べる。供試体を割裂し、フェノールフタレイン溶液により中性化深さを測定したが、供試体表面のみ発色せず、供試体内部には中性化は及んでいなかった。消費した酸がすべてコンクリート中の水酸化カルシウムと反応したと仮定したとき、反応によって失われる水酸化カルシウム量について考察する。完全に水和したセメントは、通常セメント量の30%程度の水酸化カルシウムを含んでいると考えられる。ここで行った実験でケース6について言えばコンクリート供試体1本あたり408gのセメントが含まれている。6ヶ月間で消費した酸の量は0.621当量であったので、23gの水酸化カルシウムが失われたにすぎない。これは全水酸化カルシウム量の18%に当たる。コンクリート中の水酸化カルシウムが供試体内に平均的に分散していたとすると、表面から4mmの

表-3 各供試体の酸の消費量

実験ケース	酸の消費量(当量/6ヶ月)
4	0.473
5	0.931
6	0.621
7	0.718
8	0.330
9	0.313
10	0.276
11	0.258
12	0.267
13	0.313

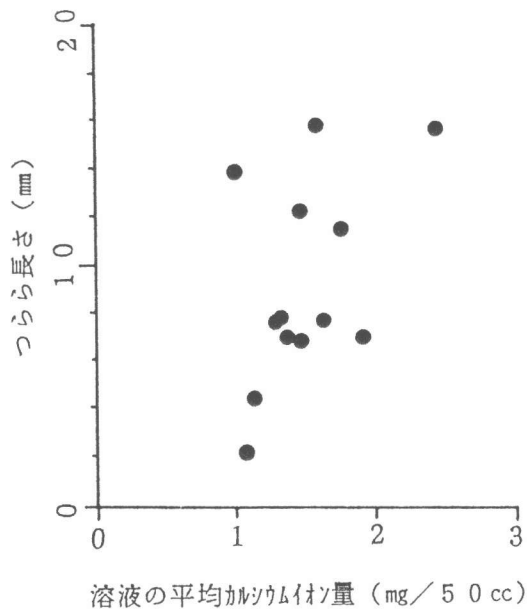


図-6 供試体の透過液のカルシウム濃度とつらら長さの関係

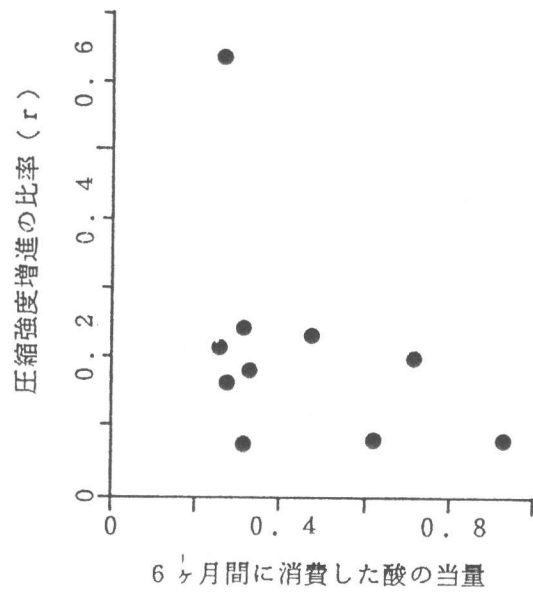


図-7 酸の消費量と圧縮強度増進度の関係

領域について水酸化カルシウムが失われたことになる。しかし、供試体内は飽水状態であり、水酸化カルシウムが移動できる状態にあるので、反応によって失われた水酸化カルシウムは供試体内部から供給可能である。よって中性化領域が観測されなかったものと考えられる。

#### 4. まとめ

以上の研究結果をまとめると、以下のようなになる。

コンクリート構造物の実態調査により、

① ひびわれ近傍部と健全部では、コンクリートコアの強度に有為な差はなく、酸性雨によって水酸化カルシウムが溶けだし、圧縮強度が大幅に低下するという傾向は見られなかった。

② 雨の当たる側と当たらない側では、コンクリートの中性化速度に差があり、雨の当たらない方が中性化速度は速い。

③ コンクリートの表面と内部では全細孔量に差があるが、必ず表面に近いほど細孔量が多い傾向にあるとはいえず、酸性雨の影響があるとは判断できない。

また酸性水による浸せき試験、つらら生成試験から分かったこととして、

④ コンクリートのつららは、酸性水の場合だけでなく、純水を滴下した時にも生じ酸性雨に起因した現象ではない。

⑤ pH 4 程度の酸性水では、コンクリートの強度増進に及ぼす影響は僅かである。

⑥ pH 4 程度の酸性水では、コンクリートの中性化を促進する効果が認められない。

があげられる。しかし、酸性水がコンクリートに非常に僅かではあるが悪影響をもたらしていることは否定できず、コンクリート構造物の維持管理を万全に行うためには、今後酸によるコンクリートの品質低下速度を明確にし、鉄筋腐食との関連を明らかにする必要がある。

(謝辞) 本調査を行うにあたりコンクリートコアの採取に協力いただいた各工事事務所の方がたに感謝の意を表します。

(参考文献) 1) 玉置元則ほか; わが国各地における雨水 pH の年平均値(1)、(2)、環境技術、vol 115、No. 2, 3、1986 など 2) 和泉意登志ほか; コンクリートの中性化に及ぼすセメントの種類、調合および養生条件の影響について、第7回コンクリート工学年次講演会、1985