

論文 酸性雨がコンクリートに及ぼす影響に関する一考察

上田 洋*¹・工藤 輝大*²

要旨：酸性雨がコンクリートに及ぼす影響について、酸性雨噴霧試験、各種酸性溶液への浸漬試験および実環境での観察を行った。その結果、弱酸の影響を受けたコンクリートでは、濃灰色を呈するマグネシウム(Mg)濃縮層が帯状に認められ、この層が酸性雨の影響を受けたことを示す指標となること、実環境においても酸性雨劣化の事例があることを示した。さらに弱酸の作用で懸念される硫酸塩膨張についても考察した。

キーワード：セメント、コンクリート、耐久性、酸、酸性雨、濃縮層、硫酸塩膨張

1. はじめに

日本における酸性雨は、戦後工業の復興とともに深刻化し、現在でも改善がみられない。環境庁のモニタリングでは、pH5.0未満の地点の割合は平成5年度から7年度にかけて増加しており¹⁾、世界的にも周辺諸国の工業化とともに悪化する可能性がある。酸性雨に対しては、発生要因の削減が第一であるが、自衛策を講じる必要もあり、コンクリートも例外ではない。

コンクリートに及ぼす酸性雨の影響は、耐久性評価の一項目である。耐久性評価は、コンクリートの価値をライフサイクル全体で捉える中で近年特に重要視されているが、はじめに生じる変化・因子・メカニズムを明らかにし(事象の把握)、その上で工学的に重要と判断される事項について評価する(評価システムの構築)手法が適切であると考えられる。しかし、酸性雨の作用に関しては、これまで事象の把握が困難であったことから、評価システムの構築にも至っていない。このような現状においては、重要と判断される事象を推定して評価システムの構築を進めるとともに、他の事象が生じる可能性を調査する必要がある。本研究では後者を対象とし、酸性雨を模擬した噴霧試験、各種酸性溶液への浸漬試験および実環境での観察を行っ

た結果、酸性雨がコンクリートに与える事象についていくつかの知見が得られたので報告する。

2. 実験

実験は、酸性雨噴霧試験および酸性溶液浸漬試験からなる。酸性雨噴霧試験は、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)を使用するため、骨材の影響を排除する必要性からセメント硬化体(40×40×160mm)を用い、普通ポルトランドセメントを水セメント比0.5で打設して24時間後に脱型したのち、14日間の水中養生を行った。試験装置は図-1に示す通りで、酸の強さは弱酸環境を模擬するためpH3.5とし、試験槽内の温度は常に30°Cに保っている。また、酸の成分は日本における降雨成分のうち、非海塩の硫酸イオン：硝酸イオンの比率が平均2：1であることから¹⁾、硫酸：硝酸=2：1の混合溶液とした。この試験は実環境を模擬するために噴霧と乾燥との繰返し試験とし、霧状の酸性水を12時間噴霧後、6時間乾燥させ、さらに太陽を模した紫外線を6時間照射する24時間サイクルに設定した。

酸性溶液浸漬試験は、EDS分析を行う供試体はセメント硬化体としたが、その他は骨材の状態を把握するためモルタル(40×40×160mm)

*1 (財) 鉄道総合技術研究所材料技術開発推進部無機材料技師 理修 (正会員)

*2 (財) 鉄道総合技術研究所材料技術開発推進部無機材料技師

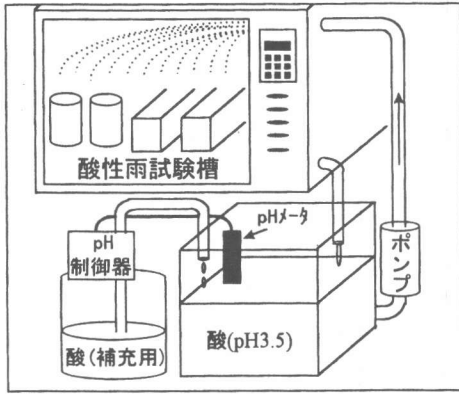


図-1 酸性雨噴霧試験槽

表-1 モルタルの配合

水セメント比	単位量(kg/m ³)			備考
	水	セメント	細骨材	
0.25	235	940	1117	細骨材にはセメント協会のJIS標準砂を使用

を用い、良質の硬化体を得るために高ピーライトセメントを使用した水セメント比 0.25 の供試体を打設し、24 時間後に脱型して 14 日間の水中養生を行った。モルタルの配合は表-1 の通りである。酸性溶液には噴霧試験と同じ混合溶液を用い、比較用として純水への浸漬も実施した。試験では pH2.0, pH3.5 の各酸性水および純水 30dm³ にモルタル供試体各 6 本を浸漬しており、pH2.0, pH3.5 の溶液は常に一定 pH を保つように制御されている。分析には、原子吸光分析装置および電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 酸性雨の作用による表面の性状

酸性雨噴霧試験槽に 6 カ月間暴露した供試体側面を拡大した写真を図-2 に示す。供試体は、上方がクリーム色に変色し、下方の非変色域との間には濃灰色の層が帯状に認められる。各領域の成分組成を EDS で分析した結果を表-2 に示す。表面はいずれも暴露期間中に炭酸化を生じたため CaO が多いが、濃灰色の領域においてわずかではあるが MgO 含有率の多い点の特徴

的である。この濃灰色層(Mg 層)は、以下の理由によって当該試験体が酸の影響を受けたことを示す指標として扱うことができる。

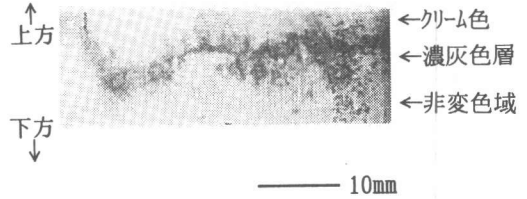


図-2 酸性雨噴霧試験槽に暴露した供試体の表面

表-2 図-2 にみられる各領域の EDS 分析結果 (単位: %)

領域	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
クリーム色	94.55	0.07	0.14	0.12
濃灰色	90.19	1.45	1.21	0.24
非変色域	93.41	0.40	1.08	0.17

3.2 酸による金属イオンの溶出

一般に金属水酸化物などの化合物は塩基性環境下で安定で、酸性条件ではイオンとして存在する。イオン解離する pH は反応の化学平衡に依存し、金属種ごとに異なる値を持つ。コンクリートにおいても細孔溶液の pH が低下した場合に各種の金属イオンを溶出するが、溶出の pH 特性を把握するために、pH2.0, pH3.5 の各酸性水および純水にモルタルを浸漬させ、浸漬液成分の時間変化を原子吸光分析によって調べた。結果を図-3 に示す。Ca, Mg, Fe ともに酸が強くなるにしたがって溶出量は増加するが、Ca は純水中でも一定量の溶出がみられるのに対し、Mg は純水中ではほとんど溶出しない点の特徴的であり、Mg の溶出は酸が作用した場合に特有な現象であるといえる。一方、Fe は純水中および pH3.5 の酸性溶液中ではほとんど溶出せず、pH2.0 の場合にのみ顕著であることから、強酸が作用した場合に特有な現象であると考えられる。この傾向は化学平衡の理論値とも一致する。

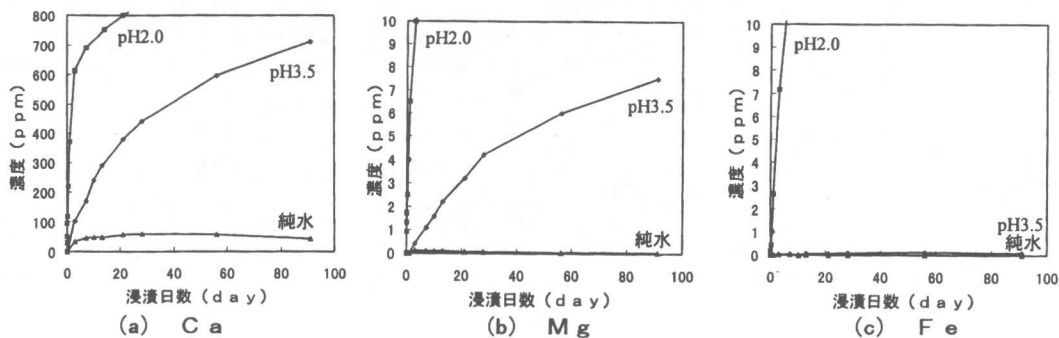


図-3 原子吸光分析結果

3.3 金属種の濃縮現象

前節で示した通り、酸によって金属イオンは液相中に溶出するが、一部はコンクリート内部に向かって細孔溶液中を拡散し、pHが上昇する地点（健全部との境界付近）で再び沈着すると考えられる。筆者らはこれまで、強酸の影響を受けたコンクリートでは劣化部と健全部との境界付近に、酸の強さに応じてFe, Al, Mgなどの金属化合物が濃縮することを報告した²⁾。ここでは、弱酸での濃縮状態を調べるために、pH2.0, pH3.5の酸性水（硫酸：硝酸=2：1）および純水に浸漬させたモルタル供試体断面の濃度分布を図-5に示す。浸漬期間は(a)が28日、(b)(c)が91日であり、図の上方が表面である。pH2.0の酸性溶液に浸漬した供試体では、表面の少し内側にFeの濃縮層（Fe層）が認められ、そのわずかに内側にAl濃縮層（Al層）、さらに内側にMg濃縮層（Mg層）がそれぞれ形成されている。pH3.5ではFe層はほとんどみられないが、Al層とMg層はpH2.0同様に確認できる。一方、純水に浸漬した場合にはいずれの濃縮層ともに認められなかった。

これらの傾向は、溶液の原子吸光分析結果と一致しており、まとめた結果を図-4に示す。Fe層が強酸の影響を受けた指標である³⁾のと同様に、Fe層非存在下でのAl層およびMg層は弱酸の影響を受けた指標であると考えられる。

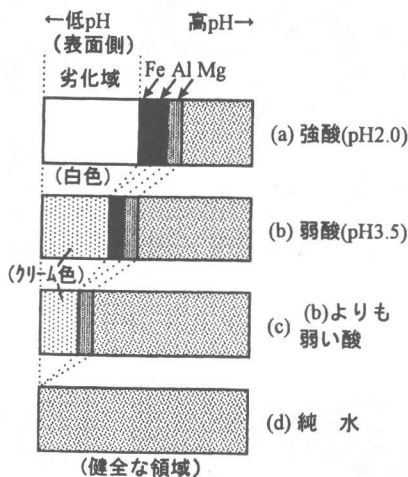


図-4 濃縮層のpH依存性

3.4 濃縮層の色

コンクリートに強酸が作用した場合には、劣化部と健全部との境界に形成されるFe層により濃縮層は褐色を呈する。しかし、弱酸を用いた3.1節の噴霧試験では、Feが溶出しないため褐色を呈さず、Mgに起因する濃灰色⁴⁾を呈したと推測される。また、Mg層が表面に生成したことから、供試体の上方から下方にかけてpH勾配が生じ、Mg層の上方（クリーム色領域）ではpH低下が顕著で、下方よりも酸性雨の影響を大きく受けていることが推測される。この原因としては、乾燥湿返し試験を行ったために、主に乾燥期間中に上下方向で含水率分布を生じたことに起因すると思われる。

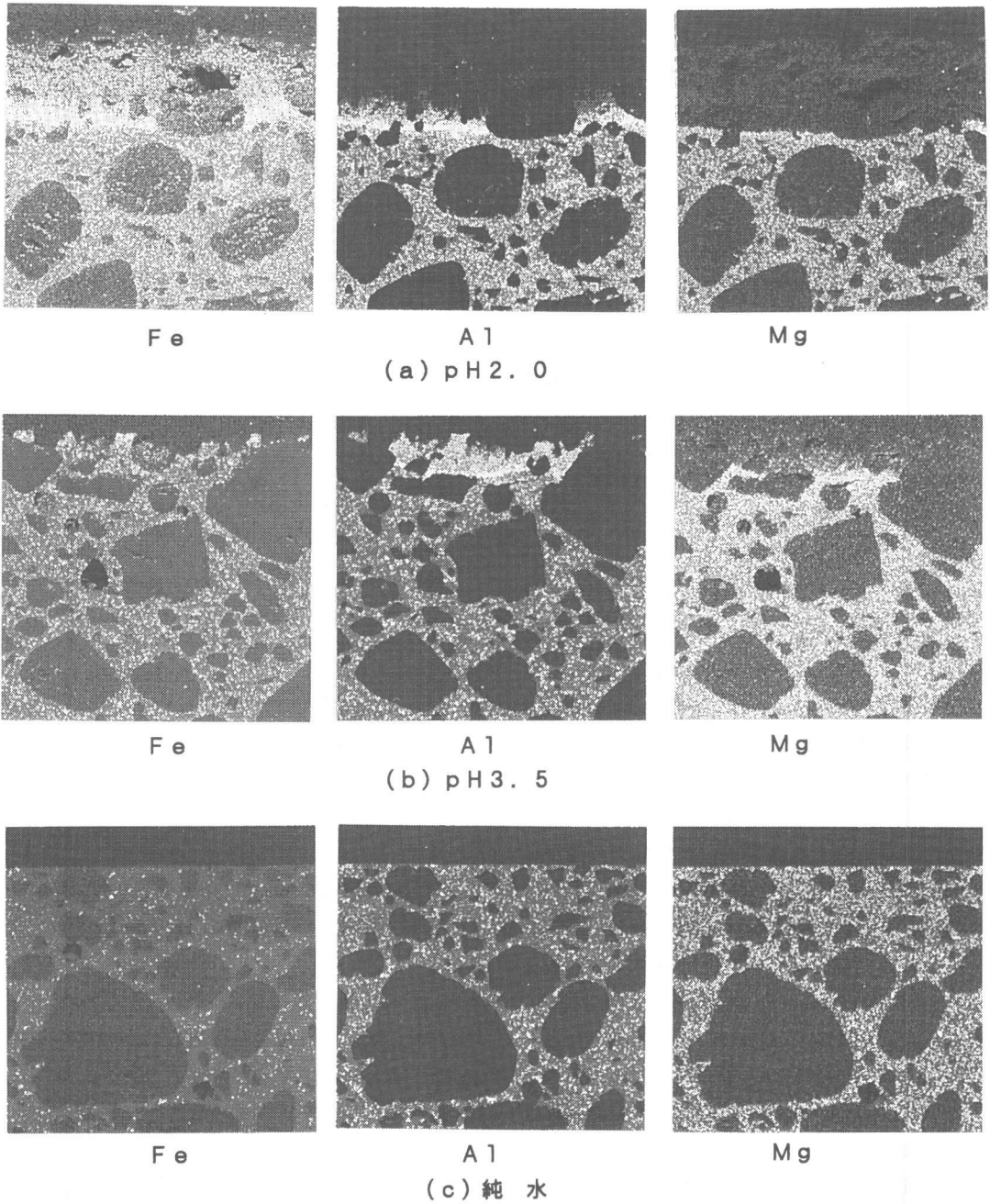


図-5 EPMA分析結果

—— 500 μm

3.5 実環境における事例

図-6は、東京都内におけるコンクリートブロックの事例である。地点Aのブロックは上方がクリーム色に変色し、下方の非変色域の間には濃灰色の領域が帯状に存在する。これらの現象は酸性雨噴霧試験の結果と同様であり、

酸性雨の作用に起因すると推測される。地点Aでは、変色を除けば顕著な劣化は認められないが、地点Bではクリーム色領域で部分的に浸食が生じており、地点Aよりも劣化が進行した状態といえる。この事象は、Mg濃縮層よりも低pH域では硬化体組織が崩壊する可能性があること

を示している。また、ブロックには中空部分が1個あたり3個所あるが、その個所で特に浸食が顕著である。これは、肉薄な個所ではコンクリート内部からの水酸化物イオンの供給が不十分なために pH が低下しやすい環境にあるためと思われ、一般に酸劣化が隅角部から進行することと同様の現象であると考えられる。この事例は、pH4.5 程度の酸性雨による劣化が建造物で生じていることを示している。一般のコンクリート建造物ではブロックよりも密実かつ肉厚であり、現状の酸性雨では同種の劣化を生じるとは限らないが、示唆を与える事象である。

3.6 酸性雨による硫酸塩膨張作用

pH3.5 の酸性溶液に6カ月間浸漬したセメント硬化体断面のEDS分析結果を図-7に示す。表面の内側には SO_3 の濃縮がみられ、一部の濃縮域では微細なひび割れを生じている。これらの濃縮域ではEDS分析および電子顕微鏡観察によりCa, Al, Sを含む針状物質がみられることから、エトリンガイト ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) の生成が推測される。

Kongらの研究によれば⁵⁾、強度が20.7MN/m² (=MPa) の試験体では、pH2の酸性溶液への浸漬試験では硫酸塩膨張は生じないが、pH3およびpH4の溶液では生じるとしている。また重量減少率はpH2およびpH4ではほとんど変化しないが、pH3の場合には減少が著しく、その原因ははっきりしないと報告している。また、野中らはこの原因として、エトリンガイト生成による内部膨張破壊と報告している⁶⁾。

図-8にはモルタル供試体を塩酸(pH2)に1ヶ月間浸漬したのち、1ヶ月間乾燥させた供試体の写真を示す。供試体は表面から数mm~十数mmの深さに大きなひび割れが生じており、ひび割れ個所近傍でSの濃縮がみられることから、硫酸塩膨張と推測される。この試験では塩酸を用いているため外部からの硫酸イオンの供給はなく、モルタルに当初から内在しているSが酸によって溶出・濃縮したと考えられる。Sの濃



地点A



地点B

図-6 酸性雨による劣化事例

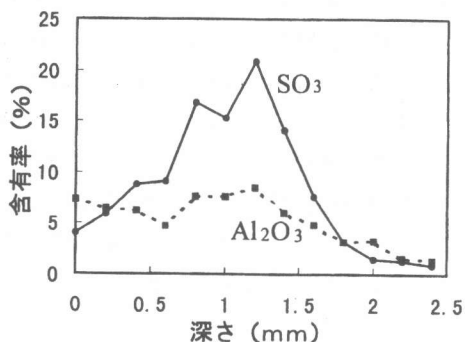


図-7 EDS分析結果

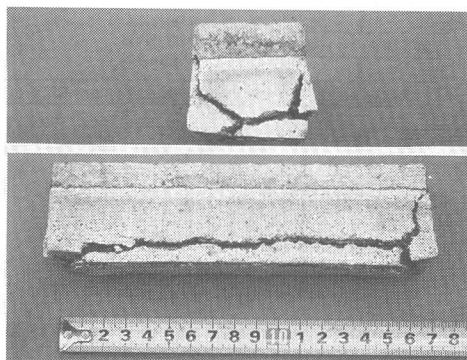
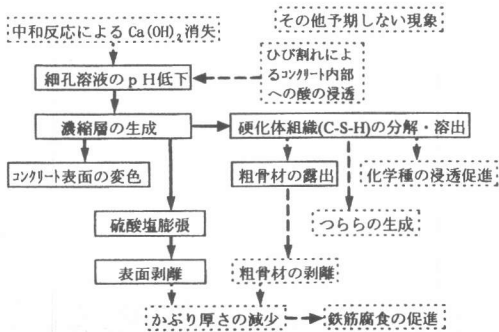


図-8 表面から一定深さの個所に生じたひび割れ

縮は炭酸化でも生じるが⁷⁾、酸が作用した場合には濃縮量が多くなり、Alの溶出ともあいまってひび割れに至ったと推測される。なお、エトリンガイトは強酸性では分解するが、今回生成がみられた原因としては、浸漬後の乾燥により含水率変化とともにpH勾配が変化し、エトリンガイトが生成しやすい環境を満たしたことによると思われる。以上の結果から、酸の作用に伴う硫酸塩膨張はpH勾配に伴うSの濃縮現象に起因し、濃縮個所にエトリンガイトが集中的に生成されることによって生じると考えられ、ひび割れが表面から一定深さの個所に発生することから、表面剥離を生じる可能性が懸念される。

3.7 酸性雨の影響として想定される事象

本実験結果から、コンクリートに酸性雨が作用した場合、細孔溶液のpHが低下して各種の濃縮層が形成され、金属イオンの濃縮はコンクリートに変色を生じ、硫酸イオンの濃縮は硫酸塩膨張による剥離をおこす。また、pH低下域では硬化体組織が分解し、骨材の露出がみられると考えられる。これらの項目と一般に推測される項目とをまとめて図-9に示す。実環境においてこれらの事例が皆無であれば工学上問題とする必要はないが、原因不明の劣化がみられた場合には、調査対象となり得る。なお、詳細については、さらなる研究が必要であろう。



.....は今回対象外であるが、報告例がある項目または一般に推測される項目。

図-9 酸性雨がコンクリートに及ぼす影響として想定される事象

4. まとめ

これまでの結果をまとめると、以下の通りである。

(1) 酸性雨のような弱酸が乾湿繰返し作用を伴ってコンクリートに作用した場合、表面に濃灰色の濃縮層(Mg層)を生成する。

(2) Mg層はpH勾配の存在を証明しており、酸性雨の影響を受けた指標となる。

(3) 実環境において、酸性雨に起因するとみられる劣化事例が存在する。

(4) 降雨pHが低下した場合、表面の内側に生じるSの濃縮域にエトリンガイトが生成し、表面剥離など耐久性低下の可能性が懸念される。

(5) コンクリートの酸劣化について、pH勾配に起因する化学種の移動・濃縮現象を把握することが、現象解明の一手法として有効である。

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) 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, Vol.17, No.1, pp.991-996, 1995.6
- 3) 野中資博ほか:コンクリート微生物腐食におけるFe層の存在とその意義, 第29回下水道研究発表会講演集, pp.231-233, 1991
- 4) 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, No.51, pp.636-641, 1997
- 5) H.L.Kong, J.G.Orbison: Concrete Deterioration Due to Acid Precipitation, ACI Materials J., Mar-Apr, 110-116, 1987
- 6) 野中資博, 野田修司, 浦上良樹, 森忠洋:硫酸腐食を受けたモルタルの生成物分析, 農業土木学会論文集, 161, 25-30, 1992
- 7) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至:炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物、硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工学論文集, 1(2), 69-82, 1990