

論文

[1104] 酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する考察

正会員○小林一輔 (千葉工業大学土木工学科)

正会員 宇野祐一 (ショーボンド建設機技術研究所)

1. はしがき

近年、欧米諸国では酸性雨による環境破壊が深刻な問題になっている。これまでの段階において、酸性雨による被害は森林や湖沼などの破壊が顕在化しており、土木や建築関係の構造物の被害については石灰岩を用いた石造建築物の表層劣化が明らかにされているに過ぎない。

しかし、酸性雨が環境に与える影響は化学的な過程によるものであり、このことは、酸性雨によって構造物に劣化が進行していたとしても、その影響が顕在化するまでにはある程度の時間を要することを意味する。現在、コンクリート構造物が酸性雨によってどのような影響を受けるのか？もし何らかの影響を受けるとすれば、その条件は何か？という点に関する基礎的な検討はほとんど行われていない。本文は、緩慢な化学的過程を経て劣化が顕在化する可能性があるような問題については、できる限り早い時点から問題点の整理と劣化機構の解明に着手しておくことが重要であるとの観点に立って、酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構と劣化が生じる条件について、著者らの見解を示したものである。

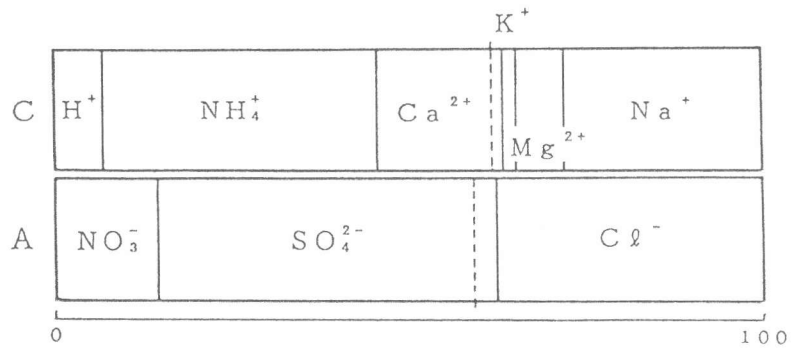
2. 酸性雨の酸性度とその化学組成

酸性雨とは、一般に、化石燃料の燃焼によって発生する大気汚染物質であるNO_xやSO_xによって酸性化した雨のことを指し、この場合の酸性の程度はpHで5.0程度が1つの目安とされている[1][2]。ここで注意を要する点は、酸性雨がNO_xやSO_xなどの地球環境を汚染する物質が大気中に放出されているバロメーターとして位置付けられている点である。換言すれば、酸性雨はこれらの大気汚染物質の発生量を規制するという公害規制問題として取り扱われているのが現状である。このことは、降雨に酸性を与える他の要因については必ずしも考慮されているとは限らないことを意味する。図-1はわが国における酸性雨のpHの分布を示したものであるが、ほぼ全国的に年平均値でpH=4台であることが明らかである。また、酸性雨中に含まれる化学成分として、



図-1 日本における酸性雨のpH分布[3]

SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、H⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺などのイオン種が確認されており[1]、それらのうち、Cl⁻、Mg²⁺、Na⁺、K⁺などは海洋由来の分とされている。図-2は広島県庄原市における昭和59年度から62年度までの4年間の平均値に基づいて作成した酸性雨のイオン組成図である。この図から



- 注1) 上段のCは陽イオン、下段のAは陰イオンの濃度 (μeq/l)
 注2) 点線より右は海洋由来の分を表す
 注3) 上図のpHは5.1

図-2 酸性雨のイオン組成図[3]

から明らかなように海洋由来の成分を除けば、酸性雨の主な化学成分はSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、H⁺などであることが分かる。

3. 酸性雨によるコンクリート構造物の劣化過程

3.1 概要

コンクリートの毛管空隙を満たしている細孔溶液のpHは、通常の場合、12以上の値を持っている。また、ひびわれなどの欠陥部を持たない健全なコンクリート構造物においては、降雨時、コンクリート自体がすぐに飽水状態となるために、内部へ雨水が侵入することはない。このことは、このような構造物に、pHが4程度の酸性雨が降り注いだとしても、コンクリート内部の細孔溶液のpHを大きく変えるような影響がないことを意味している。それに対して、ひびわれが存在したり、品質の劣る多孔質のコンクリートから成る構造物では、雨水がコンクリート内部に容易に侵入して貯溜しやすく、酸性雨の影響を受けやすいことになる。また、このような条件のコンクリート構造物はガスの侵入も容易に起こり、その侵入経路においては当初から炭酸化による変質を受け、細孔溶液のpHも低下していることになる。それでは、コンクリート構造物が、どのような過程を経て、どのような劣化を酸性雨によって受けるのか、また、その条件について以下に考察を加えることにする。

3.2 酸性雨によるコンクリートの劣化過程

酸性雨の成分中、コンクリートに大きい影響を与える成分としては、硫酸、硝酸および炭酸を挙げることができる。このうち、硫酸および硝酸はそれぞれH⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻にイオン解離しており、炭酸はコンクリートに侵入したのち、細孔溶液のpHに応じて、H⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻、H₂CO₃±CO₂として存在する[4]。

一方、これらの酸によって分解するコンクリート中のセメント硬化体要素としては、Ca(OH)₂、C-S-Hなどが挙げられる。また、セメント硬化体組織中の毛管空隙は、通常、細孔溶液によって満たされているが、上記のような酸性雨中の成分と反応する細孔溶液中のイオンとしては、OH⁻、Ca²⁺、Na⁺、K⁺などを挙げることができる。ところが、上述したように、酸性雨の影響を受けやすいのは組織欠陥を持ったコンクリートであり、その場合には、欠陥部周辺にはCa(OH)₂ならびにOH⁻が非常に少なく、炭酸化によって生成したCO₃²⁻あるいは炭酸カルシウムが形成されている。また、C-S-Hも炭酸化によってCaCO₃とSiO₂に変化している。

以上のような条件のもとで、セメント硬化体構成要素の溶解あるいは分解について検討を試みる。

- (1) ひびわれ内壁は、炭酸化によって生成された CaCO_3 で覆われている。
- (2) C-S-Hは酸性雨の影響を受けない場合でも炭酸化によって CaCO_3 と SiO_2 と H_2O に分解する。また、酸性雨の浸透によって細孔溶液のpHが10以下に低下すると分解して CaO と SiO_2 と H_2O になる。このうち、 CaO は水と接触してイオン化し、 Ca^{2+} と OH^- になる[5]。
- (3) CaCO_3 は酸性雨の浸透によって細孔溶液のpHが低下すると式(1)のように溶解する。



さらに、細孔溶液のpHが低下すると、式(2)、(3)に従って、 CaCO_3 が溶解し、同時に CO_2 のガス化が起こる。



この場合、 CaSO_4 と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は CaCO_3 に比較して溶解度が高いので、イオン解離して Ca^{2+} と SO_4^{2-} および NO_3^- となる。

以上より明らかなことは、酸性雨の影響を受けた細孔溶液中には CaCO_3 を溶解して生じた Ca^{2+} と HCO_3^- が多く含まれており、さらに、式(2)(3)から明らかなように酸性雨の流入によって二酸化炭素が発生する反応が起こることである。この反応は溶液中における二酸化炭素の分圧を高めると同時に、まだ、炭酸化を生じていない部分のセメント硬化体組織の炭酸化を促進するように作用する。さて、以上のようにして、酸性雨の影響によりpHの低下した溶液はセメント硬化体中の水酸化カルシウムを炭酸カルシウムに変えて、これを溶解するのみならず、C-S-Hをも分解してしまう。このようなセメント硬化体組織の分解は、分解によって生じた Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- などのイオンを含む溶液が系外に排出され、新たに酸性物質が流入することによって限りなく進行することになる。もし、この分解と溶出が際限もなく進行したと仮定すると、セメント硬化体組織の大半を占める石灰分がほとんど失われることになり、コンクリート構造物の崩壊につながる恐れがあるが、実際にはC-S-Hの溶解によって生じた SiO_4^{2-} に由来するゲルがひびわれや空隙を閉塞する場合がしばしばあり、またpHの著しく低い酸性雨が降る確率などを考えるとセメント硬化体中の石灰分がほとんど失われるような事態が生じるまでには相当の年月を要すると考えられる。一方、以上のような組成の溶液が移動してコンクリート内部の気泡内に流入すると、二酸化炭素の分圧の急激な低下によって式(4)のように CO_2 が発生する反応が起こる。



このために、気泡の内面には CaCO_3 の皮膜が形成されるが、これは引き続いてpHの低い溶液によって、式(1)または、式(2)(3)に示したような反応によって溶解し、再び Ca^{2+} となる。図-3はひびわれなどの欠陥を通じてコンクリート構造物に酸性雨が侵入した場合におけるコンクリート組織の劣化過程のモデルを示したものである。

コンクリート内部に生じている多量の CO_2 と平衡する量の Ca^{2+} と HCO_3^- を含んでいる溶液がひびわれを伝わって下降し、 CO_2 濃度の低い大気に接して、液滴中の CO_2 濃度が低下すると平衡状態が破れて大気中の CO_2 濃度と新しく平衡状態を保つために CO_2 の放出、すなわち、式 (4) に示したような脱ガスを伴う反応によって CaCO_3 が析出する。いわゆる、“つらら” はまず液滴の周辺に結晶性のリムとして形成される。このリムが成長してストロー状の“つらら”になる。このようなコンクリート構造物に生じる

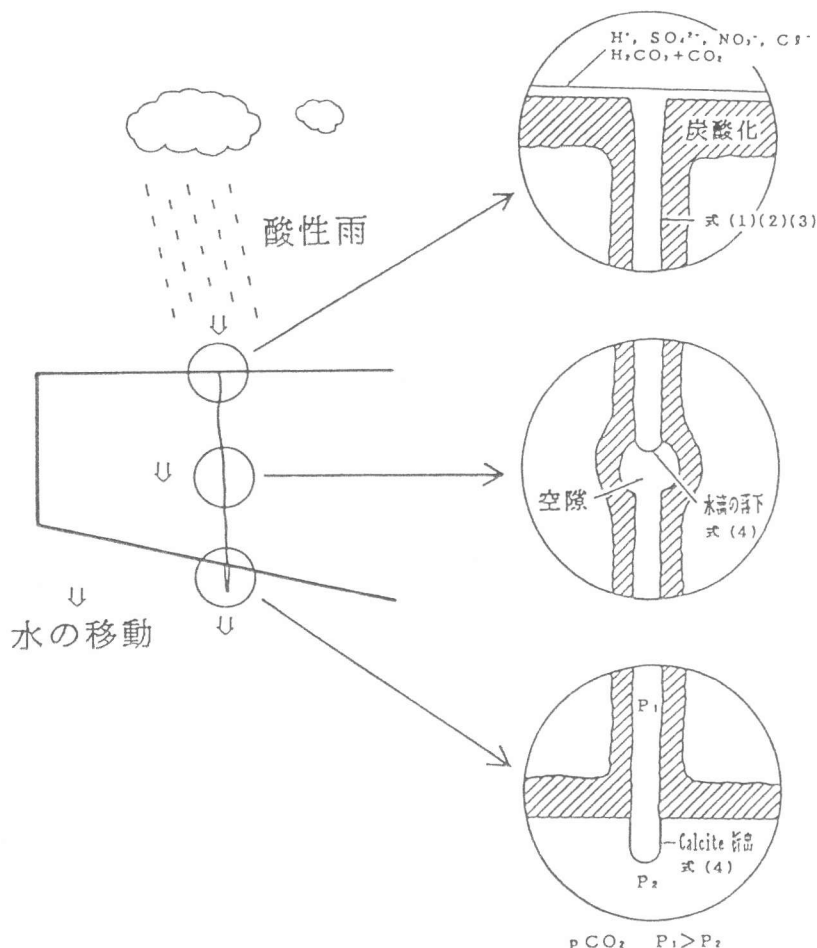


図-3 酸性雨によるコンクリート組織の分解過程

る“つらら”の生成過程は鍾乳洞に生じる鍾乳石の生成過程と類似している。図-4に示すように、コンクリート構造物の場合における酸性雨に匹敵するcavewaterの酸性の水は、石灰岩層の場合には雨水が表土に浸透して石灰岩層中のひびわれ部分に到達するまでに土壤中に多量に存在する二酸化炭素や有機酸の作用によって与えられる[6]。コンクリート構造物の内部に高濃度の二酸化炭素が発生する機構に匹敵するのは、土壤中の蓄積されている高濃度の二酸化炭素である。“つらら”の生成機構は全く同様であって、コンクリート構造物において大気中に生じているものが、鍾乳洞に生じている鍾乳石に相当する。異なる点はその成長の速度である。

4. 酸性雨によってコンクリート構造物に劣化を生じる条件

以上から明らかのように酸性雨によってコンクリート構造物に生じる劣化はコンクリート組織中のセメント硬化体の溶解である。また、当然のことであるが鉄筋の腐食が促進される可能性も高いと予測される。さて、ここで重要な点はこのような酸性雨による劣化はすべてのコンクリート構造物が等しく受けるわけではないという点である。酸性雨の影響を受けやすいのは次の条件を備えたコンクリート構造物であると考えられる。それはコンクリート構造物が建設された年代であって、アルカリ量の高いセメントが市場に出回った昭和40年代から50年代に建設されたコンクリート構造物である。このような条件を備えたコンクリート構造物は炭酸化が急速に進行している可能性が極めて高く[7]、また酸性雨のコンクリートへの浸透も比較的容易に行われるから

である。ただし、ここで明らかにしておく必要があるのは、コンクリート構造物に生じるいわゆる“つらら”の生成条件である。炭酸カルシウムはpHが7の純水に接しても以下のような反応によって溶解するのである[6]。



もちろんこのようなpHの水に対する炭酸カルシウムの溶解度は小さいが、これらのイオンを含んだ溶液が絶えず移動していると溶解は際限なく進行して、長い年月の間には“つらら”が生成するであろう。また、上部が土壌によって被覆されている地下構造物では正に表土に覆われている石灰岩地層中の鍾乳洞に生じる鍾乳石の生成と同様な機構によって“つらら”が生成するはずである。ただし、このようなコンクリート構造物においては、鍾乳石が成長する速度に比べて外見上かなり早い速度で“つらら”が成長すると考えられる。それは、コンクリート内部では大小様々な規模の気泡

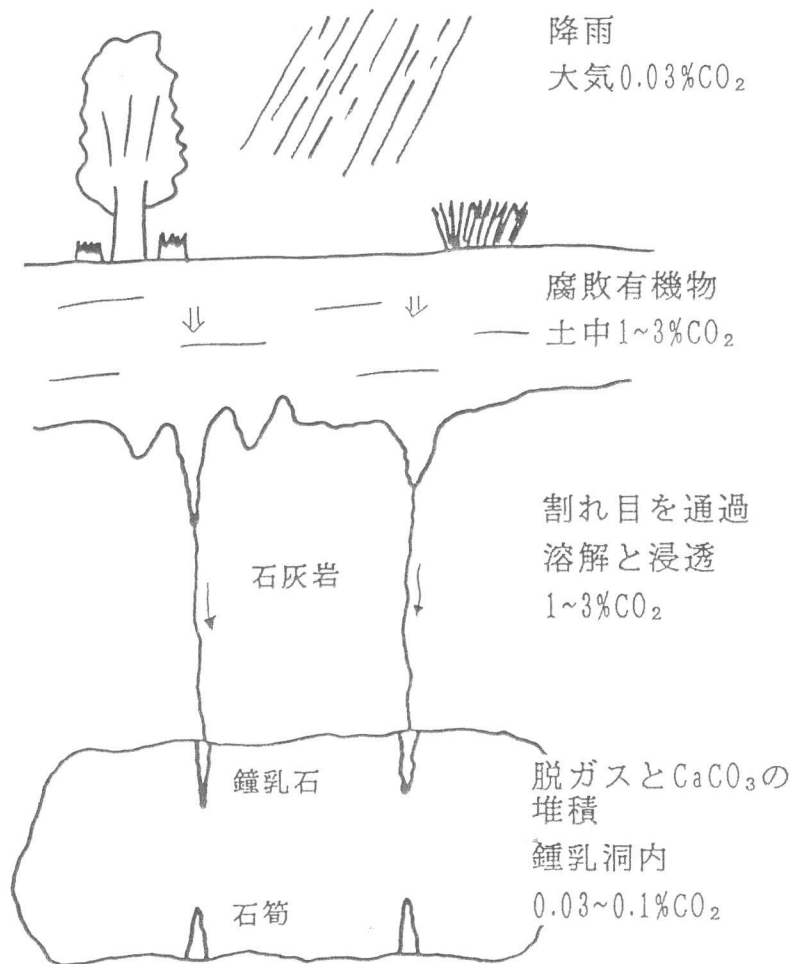


図-4 鍾乳石および石筍の生成機構[6]

や空隙が存在するので、コンクリートの乾湿に伴って式(4)に示した反応が各所において起こり、このために二酸化炭素の濃度が高まって溶液のpHは4.6程度に低下するからである。いずれにしても、建設後、10年ないし20年程度経過したコンクリート構造物に顕著な“つらら”を形成させる元凶としては酸性雨を挙げることができる。

5. 結び

以上の論旨を要約すると以下の通りである。

- 1) 酸性雨によって劣化を生じるコンクリート構造物は、ひびわれなどの欠陥を有する構造物であり、また炭酸化が顕著に進行している構造物である。
- 2) 酸性雨の影響を受けるようなコンクリートの内部に酸性雨が繰り返し浸透した場合には、C-S-H

も含めたセメント硬化体組織の分解が生じる。分解した成分のうち、細孔溶液中にイオンとして溶け込んでくる主なものは Ca^{2+} と HCO_3^- であって、これは炭酸カルシウムのイオン解離によって生じる。

- 3) 酸性雨の浸透によってpHの低下した溶液と炭酸カルシウムとの反応によって二酸化炭素が発生し、コンクリート内部における二酸化炭素の濃度を高める。二酸化炭素の発生は溶液がコンクリート内部の気泡内に流入した場合にも生じる。このようにして二酸化炭素の濃度が増すことは溶液の酸性をあるレベルに保持させる役割を果たすと同時に、コンクリート組織内部における未炭酸化部分の炭酸化を促進させる。
- 4) コンクリート構造物に生じる石灰質から成る、いわゆる“つらら”は酸性雨の作用によって溶解したセメント硬化体成分を含む溶液がひびわれを伝わって大気中に流出する際に生じたものである。この場合、大気中の二酸化炭素を取り込んで“つらら”が形成されるのではなく、溶液中に存在する Ca^{2+} と HCO_3^- の脱ガス反応、すなわち、二酸化炭素が大気中に放出される結果、生じるものである。
- 5) いわゆる“つらら”は酸性雨のみによって生じるものではない。地中構造物のように土壌中の二酸化炭素を通じて酸性化した雨水が供給されれば、酸性雨とは無関係に“つらら”が生じる。また、ほとんど中性に近い雨水によっても、溶け込んでいる二酸化炭素の作用によって炭酸カルシウムの溶解は生じる。問題は溶解の速度である。
- 6) わが国に限定して考えれば、酸性雨は大気汚染防止法が施行される以前の方が局地的には盛んに降り注いでいたと考えられる。第2次大戦前のコンクリート構造物に“つらら”が生成していたとすれば、それは酸性雨と全く無関係であると断じることはできないと考えられる。すなわち、工業国では程度の差こそあれ、自然環境中に存在するものは常に酸性雨の影響を受けていると考えるのが妥当であろう。

[謝辞]

C-S-Hの酸による溶解に関して、ご教示いただいた山口大学の後藤誠史教授に深謝します。

[参考文献]

- 1) 玉置元則・小山 功：地上から見た日本の酸性雨，大気汚染学会誌，26(1)，1～22，1991
- 2) 原 宏：酸性雨—第一講「酸性雨」とpH—，大気汚染学会誌，26(1)，A1～A8，1991
- 3) 第1次酸性雨対策調査結果について，環境庁酸性雨対策研究会「大気分科会」，酸性雨対策調査 報告書，1989年8月
- 4) Greyson, J. : Carbon, Nitrogen and Sulfur Pollutants and Their Determination in Air and Water, Marcel Dekker, Inc. 1990-
- 5) 後藤誠史：酸とコンクリート，セメント・コンクリート，No.527，1991
- 6) Trudgill, S.T. : Limestone Geomorphology, Longman, 1985
- 7) 小林一輔・宇野祐一：コンクリートの炭酸化のメカニズム，コンクリート工学論文集，1(1)