

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

小林 一輔¹・宇野 祐²・森 弥広³

¹正会員 工博 千葉工業大学土木工学科 (〒275 習志野市津田沼2-17-1)

²正会員 工博 ショーボンド建設(株)補修工学研究所 (〒305 つくば市桜1-17)

³正会員 博士(工学) 千葉工業大学土木工学科 (〒275 習志野市津田沼2-17-1)

酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響を評価する場合には、コンクリートの特性を考慮した方法によって行う必要があることを指摘した。次に、著者らが考案した方法によって実験を行い、酸性雨によるコンクリートの劣化機構についての知見を得た。酸性雨の影響を受けたコンクリート構造物から採取したコアの分析を通じて上記の知見を立証した。

Key Words : acid rain, concrete structure, deterioration, C-S-H, pH.

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。これまでの調査では、土壌や湖沼の酸性化による生態系の破壊が進行しており、その被害は国境を越えて欧米の全域に及んでいる。一方、我が国においても最近、降雨のpH値の低下が問題になっており、環境庁が昭和62年度から63年度にわたり全国29地点においてモニタリングを行った結果によれば、全国的に多くの地点で、欧米並みかそれ以上の年平均値でpH4台の酸性雨が観測されている。このような酸性雨は、生態系に致命的な影響を及ぼすのみならず、欧米では石灰質石材によって造られた建築物や記念碑などを表面から溶解させるという被害を与えている。このことは、酸性雨がコンクリート構造物に対しても何らかの影響を与えていることを示唆しており、現にこの数年来、コンクリート構造物に生成している“つらら”状の溶出物が酸性雨との関連で注目されている。しかし、酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響については内外を通じてほとんど明らかにされていない。

本文では、コンクリート構造物の劣化要因の中で酸性雨が占める位置付けを明らかにして、酸性雨によるコンクリートの劣化を調べる上で適切な実験研究手法について示すとともに、このような実験手法を用いて、酸性雨がコンクリートに及ぼす影響について検討を行った。この結果、二酸化炭素によるコンクリート組織の劣化現象として注目されているC-S-Hの分解が酸性雨によるコンク

リートの細孔溶液のpHの低下によって生じることが明らかになった。また、このような現象が酸性雨の影響を受けている実際のコンクリート構造物において生じていることを、その構造物から採取したコアの分析を通じて確認した。以上を通じて、酸性雨の浸透がコンクリートの細孔溶液のpHを低下させ、その結果、C-S-Hの分解を生じるという劣化過程を実験ならびに構造物の調査を通じて検証した。

2. 酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響に関する既往の調査研究

酸性雨とコンクリート構造物の劣化との因果関係を明らかにした調査事例はほとんど見当たらない。その理由について考察を加えると以下のようである。

コンクリート構造物の自然環境下における劣化要因をその劣化速度によって分類すると、急速に劣化が進行する早期劣化要因(アルカリシリカ反応や鉄筋の塩化物腐食)と、これより進行が遅い中期劣化要因(炭酸化、硫酸塩による浸透や凍結融解作用)に大別することができる。しかし、酸性雨による劣化は以上の劣化要因よりさらに劣化速度が遅い長期劣化要因と位置付けられると考えられる。現実のコンクリート構造物の劣化は、上記のいずれかの要因が単独で作用して起こるケースは稀であり、数種の環境要因や材料要因が複雑に絡み合って複合的に生じる場合が多い。従って、構造物が建設されてから或る一定の時期に劣化調査を行った場合、酸性雨が劣化に

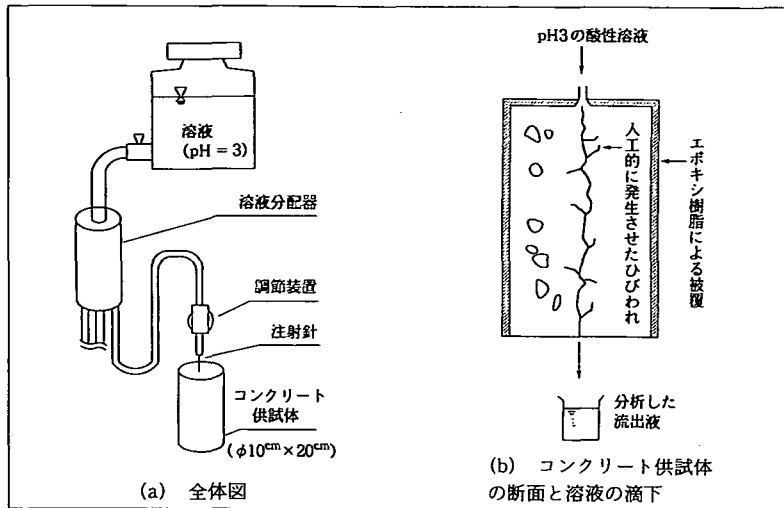


図-1 酸性雨によるコンクリートの劣化機構を調べるための試験装置

関与したとしても、それは劣化の一次要因でないために酸性雨による寄与がどの程度であったかを判定することは不可能である。また、上記の一次要因や二次要因(炭酸化以外)の影響がほとんど無いと考えられる場合であっても、コンクリート構造物に生じている劣化が酸性雨によるものと判定することは現段階では困難である。その理由は、酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構が十分解明されていないからである。一方、コンクリートに及ぼす酸性雨の影響を調べる目的で行われた実験研究がいくつか報告されているが^{1), 2)}、これらの実験研究で用いられている手法はコンクリート供試体を酸性水に浸せきして、重量や強度などの物理的性質の変化を調べるもの¹⁾、細孔分布や熱分析、場合によっては表面から内部に向かっての元素の分布を調べるもの²⁾などである。これらの実験研究の手法は基本的には、沼沢水中の有機酸によるコンクリート構造物の劣化が問題になったドイツ、フランス、ハンガリーなどの中部欧州諸国で1930年代に活発に行われた実験研究の手法である³⁾。これと同様な環境は火山国である我が国にも存在する。それは、火山の近くに源流がある酸性河川であり、温泉地域における温泉水である。この分野における最近の実験研究としては、喜多⁴⁾や依田⁵⁾らによるものがある。コンクリート供試体を酸性水に浸せきして劣化性状を調べる手法は、上記のような環境または化学工場の無機酸に暴露されるコンクリートの劣化を調べるための手法である。

我が国において恒常的に降り注いでいる酸性雨のpHは4~5の範囲であって⁶⁾、トマトジュース(pH=4.2)程度

の酸性である。しかし、このような弱酸が降雨となって長期にわたり降り注いだ場合について、コンクリート構造物がどのような過程を経て劣化するのかを明らかにする必要があり、このような目的に対して上記のような実験手法は適切ではないと考えられる。現段階では、このような状況を考慮した実験手法を用いた研究報告は著者らによるもの⁷⁾を除いては見当たらない。

3. 酸性雨によるコンクリートの劣化過程を調べるための実験

(1) 概要

コンクリートの毛管孔隙を満たしている細孔溶液のpHは、通常の品質のコンクリートでは、12以上という高アルカリ性を有している。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では降雨時にはコンクリート自体が速やかに飽水状態になるために、内部に雨水が浸透することはほとんどない。従って、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を及ぼすことはないと考えられる。これに対して、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浸透して貯留しやすく、酸性雨の影響を受けやすいことになる。本研究では、このような条件をモデル化した供試体を用いた実験を行い、酸性雨の浸透による細孔溶液のpHの低下とC-S-Hの分解との関係を明らかにした。

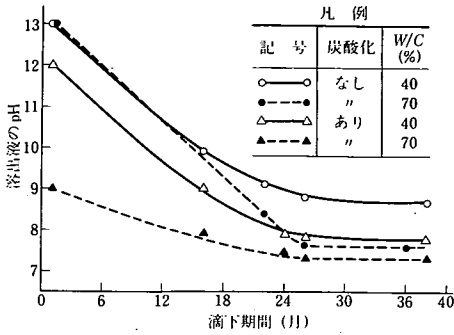


図-2 硝酸溶液の滴下期間と溶出水のpHの変化

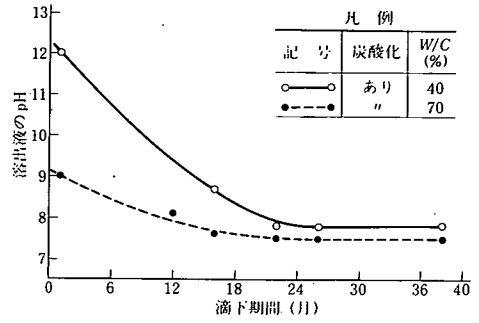


図-3 硫酸溶液の滴下期間と溶出水のpHの変化

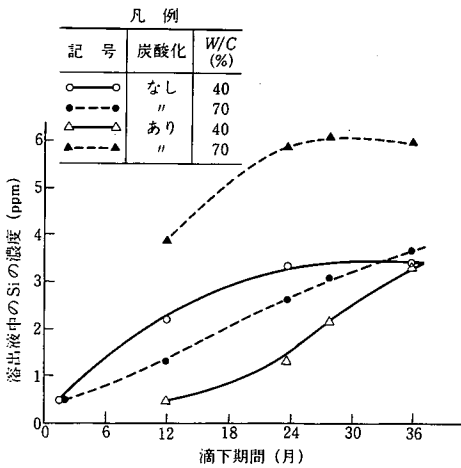


図-4 硝酸溶液の滴下期間と溶出水のSi濃度の変化

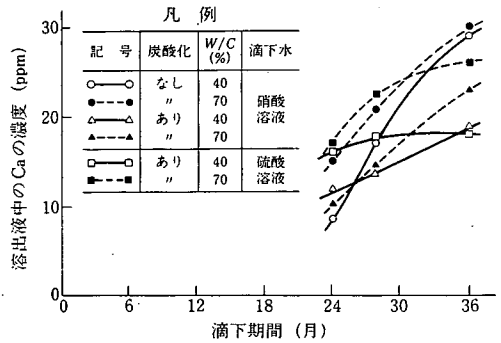


図-5 酸性溶液の滴下期間と溶出水中のCaの濃度変化

(2) コンクリートに対する酸性雨の影響を調べる実験

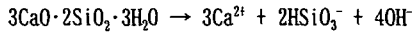
a) 実験の概要

実験に用いたコンクリートは、水セメント比が40%及び70%の2種とした。セメントは普通ポルトランドセメント、骨材は粗骨材として閃緑岩、細骨材として川砂を使用した。供試体は $\phi 10 \times 20$ cmの円柱供試体であって、材齢7日まで20°Cの恒温室内で湿布養生を行った。この供試体に、割裂試験と同様な載荷方法で軸方向に幅が0.2~0.5mm程度の中心から周辺部に伸びる貫通ひび割れを生じさせた後、供試体を90°回転させて再び同様な載荷を行い、十字型のひび割れを発生させた。そのひび割れを通じて図-1(a)に示すようにpH=3の溶液を滴下した。滴下した溶液は硝酸と硫酸である。ひび割れを生じさせたこれらの供試体は溶液の滴下に先立って促進炭酸化を行った。促進炭酸化は、W/C=40%の供試体では2ヶ月間、W/C=70%の供試体では1ヶ月間、CO₂濃度10%、20°C、60%RHの促進炭酸化槽を用いて行い、ひび割れの周辺の約10mm

の領域を炭酸させた。硝酸溶液を滴下したシリーズでは促進炭酸化を行わない供試体についても滴下試験を行った。これらの供試体の個数は1条件当たり3個とした。酸性溶液の滴下速度は1時間当たりおおよそ3ccとした。図-1(b)に示すように、ひび割れを通過し、供試体下部から流出した液を定期的に採取してそのpHの変化を調べるとともに、CaならびにSiの濃度測定を行った。ただし、Siの測定は硝酸を滴下した場合についてのみ行った。pHの測定はガラス電極pHメーターを用いて行い、Ca及びSiの分析は原子吸光分光光度計によって行った。しかし、供試体によっては滴下期間の経過とともに途中で供試体下部からの流出が止まったために、分析試料が得られなかったものもあった。このような状態になった供試体の割合は大凡30%程度であった。従って、以下に示す実験結果は、その殆どが1条件当たり2本の供試体によるもので、1部には1本の供試体について得られた結果によるものもある。

b) 実験結果と考察

図-2, 3は酸性溶液の滴下による溶出液のpHの変化を示したものであり、図-4, 5はそれぞれ滴下期間と溶出水中のSi及びCaの濃度変化を示したものである。これらの図を通じて認められる全般的な傾向としては、滴下期間の経過に伴ってpHが次第に低下する一方、溶出液中のSiとCaの濃度が次第に増加することである。また、これらの図に共通して認められるもう一つの傾向は、滴下期間が2年に近づくとpHの変化が急速に緩慢になり、SiとCaの濃度上昇も緩やかになることである。セメント硬化体において、SiやCaは主にC-S-Hの構成要素として存在しているが、このC-S-Hは表-1に示すように、pHが10に近づくと不安定となり、その結果下式のようにイオン解離する。



従って、pHの低下によってC-S-Hが分解すると、CaやSiの溶出を引き起こすことになる。また、ある時点からpHの変化、SiならびにCaの濃度変化が急速に緩やかになる理由は、上式の右辺に見られるように、C-S-Hの分解が活発に進行している間は、OH⁻の供給によるpHの緩衝効果が卓越するためと考えられる。

図-3は硫酸溶液を滴下した場合におけるpHの経時変化であるが、pHの低下速度は図-2の硝酸溶液の場合とほとんど同じである。さて、図-6は、図-2~5に示したような酸性溶液の継続的な供給によって生じた溶出液のpHの低下現象とSiの濃度上昇の様子をとりまとめた模式図化したものである。即ち、酸性雨の浸透によってコンクリートの細孔溶液のpHが低下するとC-S-Hの分解が起こり、細孔溶液中のSiやCaの濃度が高くなるのである。

4. 酸性雨の影響を受けたコンクリート構造物におけるコンクリートの劣化状況

(1) 概要

昭和33年に建設されたが現在は使用されていない群馬県赤城山頂鳥居峠展望台付近にあるケーブルカーの発着施設のコンクリート構造物から採取したコアの分析を通じて酸性雨がコンクリートに及ぼす影響について検討した。赤城山頂は東京都心から約100km北西に位置し、酸性霧の発生が顕著であることが国立環境研究所の調査によって明らかにされている⁹⁾。ここでは、酸性雨の影響を受けた屋外のコンクリート構造物に生じている変化を、コアの表面から内部に向かっての各部分におけるC-S-Hの定量分析を通じて把握することにより、上記の室内実験で得られた結果の検証を試みると同時に窒素の定量を行い、酸性雨の影響を調べた。

表-1 水和生成物が安定する最小pH値⁶⁾

水和生成物	pH平衡値
C ₅ S ₆ H _{5.6}	10.4
C ₄ AH ₁₉	11.43
Aluminate Sulphate Hydrates	10.17
Ca(OH) ₂	12.23

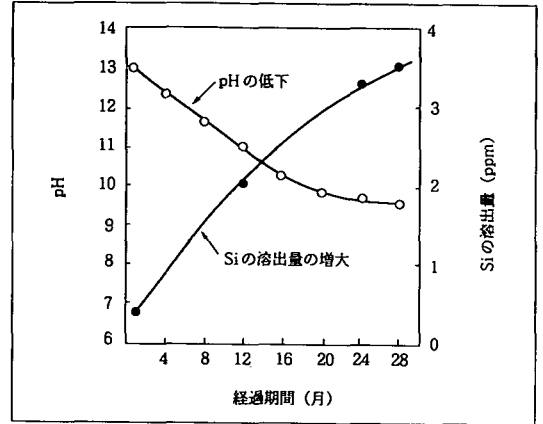


図-6 酸性溶液の滴下に伴う溶出液のpHとSi濃度の変化

(2) 重液分離によるC-S-Hの定量分析

a) 分析方法

C-S-Hの定量分析法は日本コンクリート工学協会の“炭酸化を受けたコンクリート構造物の判定マニュアル”に示されている「C-S-Hの定量法」に準じて行った。この方法では、重液分離を行った試料について各種の分析を行うことによって、セメント水和物の各成分、特にC-S-Hの量、C-S-H中のCa/Siモル比、分解生成物であるシリカゲルの量などを調べ、この結果からコンクリートの劣化状態を把握するものである。図-7に重液分離を含む試料の処理及び分析の流れの概略を示す。

b) 試料の採取

C-S-Hの定量分析のための試料は、それぞれ、酸性雨が降り注いだと考えられるコアの表面から深さ1cmまで、深さ1cmから2cmまで、フェノールフタレイン溶液による呈色反応で中性化領域と判定された深さ2cmより深い部分から採取した。これ以外に、ひび割れ発生箇所でもフェノールフタレイン溶液によって中性化領域と判定されたひび割れ内壁面に沿って採取した試料についても分析を行った。

c) 微粉末試料の作製

分析を行う微粉末試料は以下のようにして作製した。即ち、コンクリート試料(塊状)からセメントペースト部分を選択的に得るために、先ず、小型ハンマーを用いて

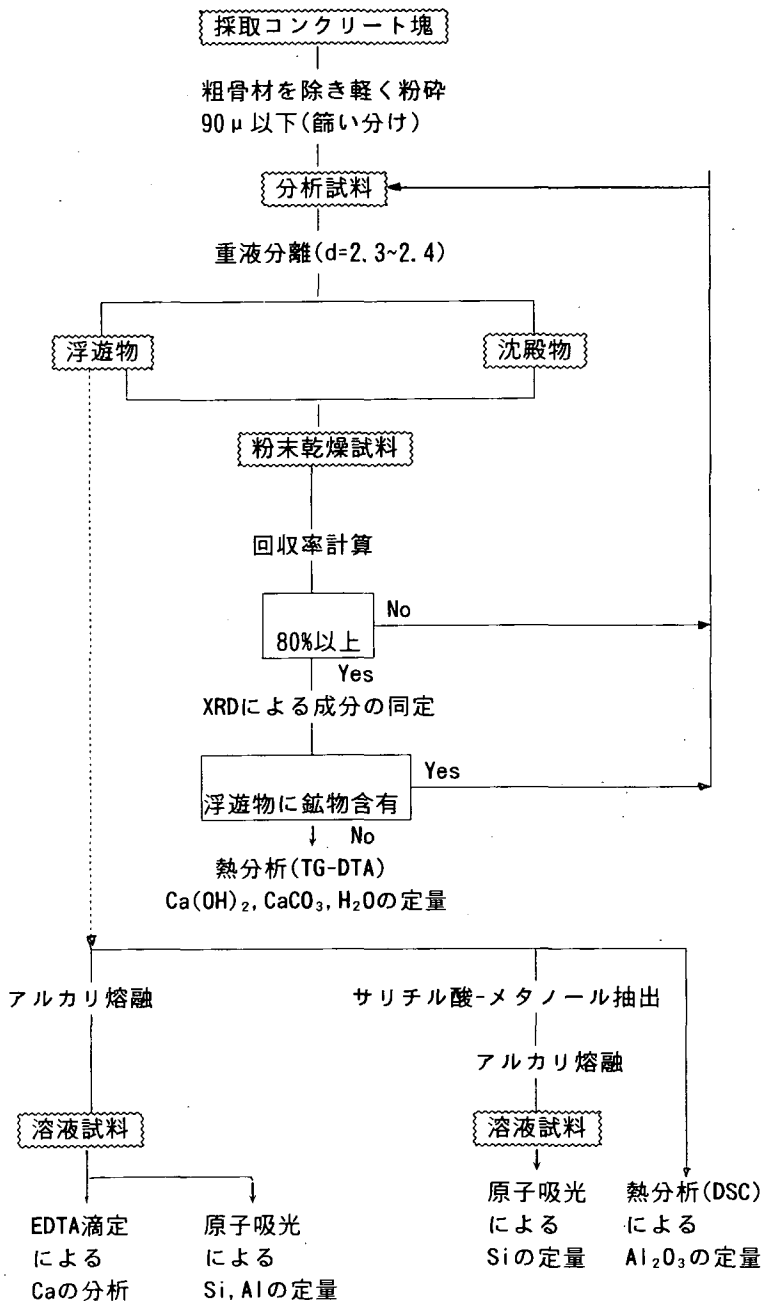


図-7 重液分離を含む処理及び分析のフロー

	比重	
エトリンガイト (AFt)	1.7-1.8	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">浮遊物</div>
モノサルフェート (AFm)	1.95	
シリカゲル	1.98	
C-S-H	2.0-2.2	
Ca(OH) ₂	2.24	
2水石膏	2.32	↑ プロモホルム
α-石英	2.65-2.67	↓ エタノール溶液 (2.3-2.4)
長石	2.56-2.77	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">沈殿物</div>
CaCO ₃ (カルサイト)	2.71	
ドロマイト	2.8	
粘土・雲母鉱物	2.8-3.4	
クリンカー鉱物		
12CaO·7Al ₂ O ₃	2.68-2.72	
2CaO·SiO ₂	2.97	
3CaO·Al ₂ O ₃	3.03	
3CaO·SiO ₂	3.12-3.25	
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	3.73	

図-8 重液分離状態

荒砕きを行い、粗骨材を目視によって取り除いた後、振動ふるいを用いてふるい分けを行い、88 μ mふるいを通した粉末分を採取した。

d) 重液分離

重液分離にはプロモホルム-エタノール混液を用いた。液比重を2.3~2.4に調整し、採取した微粉末中の含有成分を比重差によって分離した。図-8に液比重2.3~2.4の混液を用いて行ったセメントペーストの重液分離状況を示す。この図から明らかなように、この重液分離によって、C-S-H、エトリンガイト(以下、AFtと呼ぶ)、モノサルフェート(以下、AFmと呼ぶ)、などのセメント硬化体成分及びC-S-Hの分解生成物であるシリカゲルが浮遊し、骨材、未水和セメントなどが沈殿する。まず、微粉末試料2gを正確に試験管に量り取り、重液を入れて試料の凝集を超音波洗滌器を用いて除いた後、遠心分離機によって浮遊物と沈殿物とを分離した。次に、それぞれを別の容器に移し取り、デシケーター中で1昼夜乾燥して重量を測定した。この重量測定結果から、初期試料重量に対する回収率を計算し、重液分離操作でロスが無いことを確認した後、重液分離の操作が完全に行われていること、即ち、骨材成分が浮遊物に混入していないことをX線回折試験によって確認した。これは、骨材成分が浮遊物に混在していると、骨材中のSi分がC-S-Hの定量結

果の信頼性を低下させるため、再度重液分離を行う必要が生じるからである。

e) 熱分析

重液分離を行った浮遊物ならびに沈殿物の熱分析を行って水酸化カルシウム、炭酸カルシウム及び水の定量を行った。分析は、室温から1,000℃までの熱量の変化(DTA)と重量の変化(TG)について行った。昇温条件は、20℃/分とし、室温から450℃までの重量減少から水を、450℃付近の重量減少から水酸化カルシウムを、550℃から800℃の間の重量減少から炭酸カルシウムを定量した。定量の結果と重液分離の際の回収率から、初期試料に対する各成分の含有率を計算した。

f) 原子吸光分析による浮遊物中の全Si及び全Alの

定量

浮遊物中の全Si量と全Al量を原子吸光分析によって求めた。原子吸光分析を行うに当たっては浮遊物粉末試料を水溶液の形態にする必要があるが、単に酸に溶解しても一部の成分が不溶分として分析結果から除外される。そこで、本実験では浮遊物粉末試料を完全に溶解させるためにアルカリ溶解を行った。白金るつばに試料50mgを正確に量り採り、炭酸カルシウム2gを硝酸0.1gを加えて、ガスバーナーで熔融し、ガラス状にした後、硝酸(1+1)に溶解した。溶解液は、100mlのメスフラスコで定容し、

原子吸光分析を行った。

表-2 重液分離による分析結果

(単位：%)

g) キレート滴定による浮遊物中の全Caの定量

浮遊物中の全Ca量をセメント協会の定める¹⁰⁾ エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(以下、EDTAと呼ぶ)滴定によって求めた。f) で作製した水溶液試料を用いて、カルセインを指示薬としてEDTAで滴定し、蛍光色が消えて橙色になった時点の滴定量を読み取り、Ca量を計算によって求めた。この際、他の金属、即ち、重金属はマスキング剤としてトリエタノールアミンを用いて分析から除外した。

h) 浮遊物中のシリカゲルの定量

浮遊物をサリチル酸-メタノール処理し、C-S-Hのみを溶解させて、不溶物としてシリカゲルを抽出し、アルカリ熔融、原子吸光分析を行ってシリカゲルを定量した。まず、d) で得た浮遊物試料約1gを正確に量り取り、サリチル酸2.5g、メタノール20mlの混液に入れて1時間マグネチックスターラーで攪拌してC-S-Hを溶解させ、遠心分離、メタノール洗滌を数回繰り返した後、乾燥させて粉末試料を得た。重量測定を行った粉末試料は、f) と同様な操作でアルカリ熔融を行って水溶液試料とし、原子吸光分析によってSi量を求めてシリカゲルを定量した。

i) 各種成分の含有量とC-S-H中のCa/Siモル比の算出

以上の操作で求めた分析結果を用いて、各種成分の量とC-S-HのCa/Siモル比を計算した。まず全Si量からシリカゲル中のSi量を差し引き、C-S-Hに含まれているSi量を求めた。アルミニウムの一部は、概ね以下の関係式で示される量がC-S-H中に固溶されると言われているので、この分を考慮して補正した。残りのアルミニウムは、AFmに含まれるものとして計算した。

$$Al_2O_3 / (Al_2O_3 + SiO_2) = 0.07 \text{ (モル比)}$$

C-S-H中のCa量はEDTA滴定によって求めたCa量から、上で求めたAFmに含まれるCa量と熱分析で求めた水酸化カルシウム、炭酸カルシウムに含まれるCaを差し引いて求めた。

j) 分析結果とその考察

表-2に分析結果を示す。この表から、C-S-HのCa/Siモル比を見ると、中心部では0.84であるのに対して、最表層部(0~1cmの部分)では0.26とC-S-Hの分解が顕著に進行していることが分かる。さらに、1cm~2cmの部分とひび割れ内壁面ではそれぞれ0.47、0.44であり、分解が進行中であることが分かる。最表層部では炭酸カルシウムが著しく多いが、これは炭酸化現象がC-S-Hにまで及んでいるためと考えられる。ひび割れ内壁面でも炭酸カルシウムが相当量存在しており、炭酸化による劣化の兆候が認められる。ここで注目に値するのは、1cm~2cmの部分とひび割れ内壁面の結果である。C-S-Hの量とCa/Siモル比が似通っているにも拘わらず、炭酸カルシ

	未中性化部	中性化部		
		ひび割れ面	1~2cm部	0~1cm部
C-S-H	30.7	16.8	15.6	6.6
AFm	22.2	14.7	22.9	5.5
Ca(OH) ₂	0	0	0	0
CaCO ₃	5.8	31.2	18.1	49.8
H ₂ O	9.2	8.9	7.0	11.9
SiO ₂ / μ	32.1	28.1	36.4	24.8
Al ₂ O ₃	(0)	(0.3)	(0)	(1.4)
CaO/SiO ₂	0.84	0.44	0.47	0.26

表-3 窒素の分析結果

	未中性化部	中性化部		
		ひび割れ面	1~2cm部	0~1cm部
窒素量	0.1226	0.0513	0.0741	0.0546
(%)	0.1214	0.0525	0.0722	0.0545
平均	0.1220	0.0519	0.0732	0.0545

ウムの量が極端に異なっている。また、注目すべき現象は中心部においても水酸化カルシウムが存在しないことである。全般的な傾向として、水酸化カルシウムの全量が炭酸カルシウムに変化したと仮定した量よりも実際の炭酸カルシウムは少なく、さらにC-S-Hの分解によって生成する炭酸カルシウムを考慮すると、炭酸化以外の要因で水酸化カルシウムが消失した可能性が高いと考えられる。要するに、炭酸以外の酸性物質と結合しているカルシウムが相当量あるということである。残念ながら、このような物質は重液分離法では分析対象外であり、さらに比重が重液よりも重いために沈殿物に移行している可能性も考えられる。従って、最表層部分、ひび割れ内壁面、1cm~2cmの部分の順に炭酸化が進行していることは確実であるが、同時にコンクリート全体が酸性雨成分から何らかの影響を被っていることも事実であろう。

ひび割れ内壁面は、これらの酸性物質が水溶液として侵入するより、二酸化炭素のガスとしての侵入が卓越しており、1cm~2cmの部分では、その逆のメカニズムでカルシウムがそれぞれ消費され、結果として似たようなC-S-Hの分解状態を示したものと考えられる。

(3) セラミックス中酸素窒素分析装置(EMGA)による窒素の定量

a) 概要

前項の重液分離法で検出されなかった物質が実際に存在するか否かを調べる目的で、窒素酸化物に着目して、EMGAによる窒素の分析を実施した。もし、窒素が相当量検出されれば、酸性雨中の硝酸イオンがコンクリート劣化に関連していることが検証できる筈である。

分析試料は前項で調整した88 μ m全通の粉末試料をそのまま用いた。

b) 分析結果とその考察

表-3に分析結果を示す。この表より、コンクリート全断面にわたって相当量(パーセントオーダー)の窒素が存在していることが分かる。窒素はコンクリート中に、本来は存在しない物質であり、検出された窒素は外部から侵入したものと考えられる。コアを採取した構造物が山間地に位置し、排気ガスなどの影響を受けない環境下に立地していることを考慮すると、検出された窒素は酸性雨にその起源を求めることができる。硝酸を含む酸性雨がコンクリートに降り注げば、中和反応が起こることは当然予想されることであり、分析結果は酸性雨がコンクリート劣化の重要な要因となっていることを示している。

分析結果で、窒素の量が劣化状態に反比例して多くなっている理由については不明であり、詳細については今後さらに検討を重ねるつもりであるが、現段階では次のように考えられる。酸性雨が、常時影響を及ぼしていれば、当然、最表層部における含有量が高くなると思われるが、間断的に影響を及ぼした場合には、内部への物質移動、外部への逸散などの要因が絡み合って複雑な挙動を示すと考えられる。また、酸性雨中の窒素含有量がppmオーダーであるのに対して、本実験による窒素分析結果ではパーセントオーダーであることを考え合わせると、酸性雨の影響を長期間にわたって受け、内部に窒素が蓄積していると考えるのが妥当であり、必ずしも最表層部における窒素含有量が最も高くなる必然性はないと考えられる。

この物質移動と逸散に関しては、時間の経過を追った検討が必要である。なお、このようなコンクリート構造物において窒素の含有量が表面よりも内部の方が高くなる現象は、30年の長期にわたって排気ガスの影響を受けた考えられる高速道路高架橋(高架橋の下も車線になっている)の床版下面から採取したコアについても確認されている。

5. 結論

以上の検討結果より得られた結論は以下のようである。

(1) 酸性雨によるコンクリートの劣化は、本質的にはコンクリートの細孔溶液のpHの低下によって生じるC-S-Hの分解であると考えられる。C-S-Hが分解すると、カルシウムイオン、ケイ酸イオン及び水酸基イオンに解離する。問題は、これらの成分がコンクリート中のひび割れなどを通じて系外に溶出されるか否かである。たとえ断続的であっても溶出が継続すれば、セメント硬化体組織は次第に多孔質となり、大気中の二酸化炭素や酸素の浸透を容易にするので炭酸化の促進、鉄筋の腐食傾向の増大などを通じてコンクリート構造物の耐久性を弱める要因になる。酸性雨のこのような作用は、何らかの原因で発生しているひび割れや豆板のような施工上の欠陥を有するか、または水量の多い低品質のコンクリートを使用した構造物においては無視し得ない劣化要因と位置づけられるが、健全なコンクリート構造物では2次的な劣化要因と考えられる¹⁰⁾。

(2) 酸性雨がコンクリートに及ぼす基本的な劣化機構が細孔溶液のpHの低下に起因するC-S-Hの分解であるとすれば、これは炭酸化による劣化と類似している。両者の相違は、コンクリートの細孔溶液のpHを低下させる外的要因が酸性水という液体であるか、二酸化炭素という気体であるかによる。もう1つの相違はC-S-Hの分解生成物がそのままコンクリート中に止まるか否かという点にある。

一般に二酸化炭素が外的要因である炭酸化の場合には分解生成物は炭酸カルシウムや水和シリカとしてコンクリート中に止まることが多いが、酸性雨が外的要因である場合には系外に溶出するケースも多いと考えられる。前者の場合には確かにC-S-Hの分解によってコンクリート組織の変質は起こるが多孔質になるケースは少なく、むしろ緻密化する傾向にある。しかし、後者の場合で分解生成物の溶出を生じる場合には多孔質となって各種の有害要素の浸透を容易にし耐久性に影響を及ぼす恐れがある。

あとがき

C-S-Hの分解生成物の挙動に関して、山口大学工学部の後藤誠史教授より貴重な示唆を賜った。また、赤城山頂烏居峠展望台付近ケーブルカー発着施設のコンクリート構造物からの分析資料入手に関しては、(財)鉄道総合技術研究所基礎研究部の立松英信部長に負うところが大きい。ここに記して深甚の謝意を表する次第である。本研究は平成6年度文部省科学研究費(一般研究B)“酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する研究”を得て行ったものであることを付記する。

参考文献

- 1) Kong, H.L. and Obrison J.G.: Concrete Deterioration due to Acid Precipitation, *ACI Materials Journal*, March-April, 1987.
- 2) セメント協会耐久性専門委員会, コンクリートに及ぼす酸性雨の影響, *セメント・コンクリート*, No. 569, pp25~36, 1994.
- 3) 古くは, Kleinogelの "Einflüsse auf Beton" (浜田 稔の邦訳 "コンクリート総覧"がある), 近年では, Bizok, I.: *Concrete Corrosion and Concrete Protection*, Akademi Kiado, 1972 が代表的な成書である.
- 4) 喜多達夫, 竹内恒夫: 酸性水によるコンクリートの浸食に関する研究, 第6回コンクリート工学年次講演会論文集, pp. 225~228, 1984.
- 5) 依田彰彦, 横室 隆: 草津温泉及び塩酸, 硫酸, 硫酸ナトリウム溶液中に浸せきしたコンクリート, *セメント技術年報*, 37, pp. 322~325, 1983.
- 6) 原 宏: 酸性雨, *大気汚染学会誌*, Vol. 26, No. 1, pp. A1~A51, 1991.
- 7) 小林一輔, 宇野祐一, 森 弥広: 酸性雨によるコンクリート構造物の劣化過程, *土木学会第48回年次学術講演会講演概要集*, V-79/1993.
- 8) Babushikin, V. I., Matveyev, G.M. and Mchedlov Ptrossyan, O.P.: *Thermodynamics of Silicates*, Splinger- Verlag, 1985.
- 9) 池田, 安田, 東野, 畠山, 村野: 赤城山で発生する酸性霧と大気汚染の解析, *大気汚染学会誌*, Vol. 30, No. 2, pp. 113~125, 1995.
- 10) 硬化コンクリートの配合推定に関する共同研究報告, コンクリート委員会報告 (F-18), セメント協会, 1967.
- 11) 小林一輔, 宇野祐一: 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, *コンクリート工学年次論文報告集*, 13-1, pp. 615~620, 1991.

(1996. 6. 14 受付)

DETERIORATION PROCESS OF CONCRETE STRUCTURES AFFECTED BY ACID DEPOSITION

Kazusuke KOBAYASHI, Yuuichi UNO and Yahiro MORI

It is pointed out that when evaluating the influence of acid rain on a concrete structure, the evaluation need to be made by a method which takes the characteristics of concrete into consideration. Findings on deterioration of concrete due to acid rain are made through experiments conducted by a method devised by the authors. The abovementioned findings are verified through analyses of cores collected from concrete structures affected by acid rain.