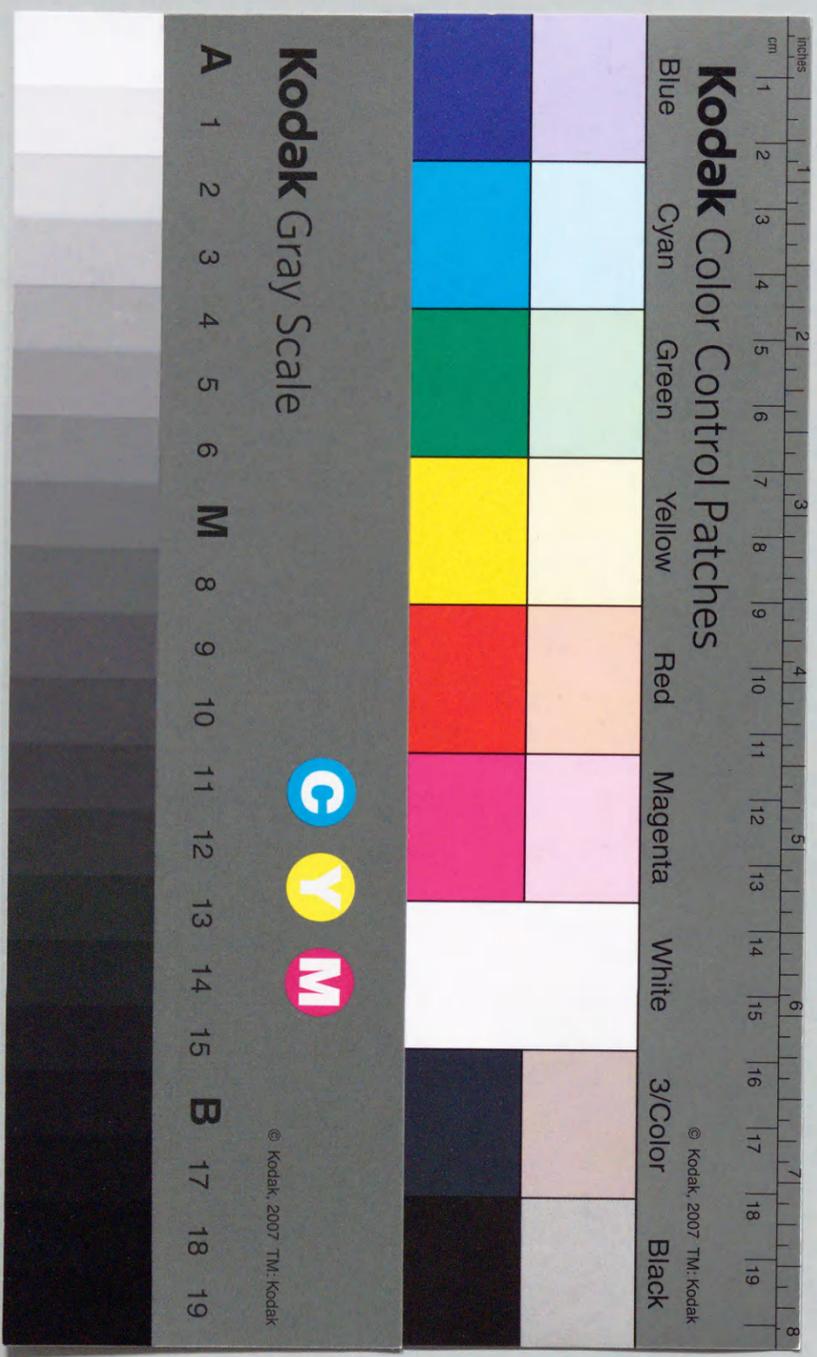


酸性環境下におけるコンクリート
構造物の耐久性に関する研究

平成10年度

興隆堂



①

酸性環境下におけるコンクリート
構造物の耐久性に関する研究

平成10年度

里 隆 幸

目 次

	ページ
第1章 序 論	1
1.1 本研究の目的	1
1.2 本研究の概要	2
第2章 酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関する研究	4
2.1 序言	4
2.2 酸性雨の実態とその影響	5
2.2.1 概説	5
2.2.2 酸性雨問題の背景と経緯	5
2.2.3 酸性雨の定義	6
2.2.4 酸性雨の生成機構および酸性物質の地上への沈着	6
2.2.5 我が国の酸性雨の現状および東アジアにおける酸性雨対策	8
2.2.6 鹿児島における酸性雨の現状	10
2.2.7 コンクリート構造物に及ぼす酸性雨の影響	10
2.3 既往の調査研究および本研究の位置付け	15
2.3.1 概説	15
2.3.2 既往の調査研究	15
2.3.3 本研究の位置付け	17
2.4 模擬酸性雨溶液による劣化促進試験	18
2.4.1 概説	18
2.4.2 研究手法の概要	18
2.4.3 実験の概要	18
2.4.4 実験結果および考察	25
2.4.5 まとめ	48
2.5 酸性雨環境下における暴露実験	50
2.5.1 概説	50
2.5.2 実験の概要	50

2.5.3	酸性雨が鉄筋コンクリートに及ぼす影響	55
2.5.4	被覆材の劣化抑制効果	59
2.5.5	まとめ	65
2.6	結言	67
第3章 温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関する研究		
3.1	序言	69
3.2	温泉の概要	71
3.2.1	温泉の定義	71
3.2.2	温泉の分類	71
3.3	既往の調査研究および本研究の位置付け	73
3.3.1	概説	73
3.3.2	温泉水によるセメント水和物の化学的侵食作用およびその対策	73
3.3.3	既往の調査研究	74
3.3.4	本研究の位置付け	79
3.4	温泉環境下におけるモルタル供試体の暴露実験	80
3.4.1	概説	80
3.4.2	暴露環境の概要	80
3.4.3	実験の概要	82
3.4.4	実験結果および考察	88
3.4.5	まとめ	104
3.5	温泉環境下における鉄筋コンクリート供試体の暴露実験	106
3.5.1	概説	106
3.5.2	暴露環境の概要	106
3.5.3	実験の概要	106
3.5.4	実験結果および考察	110
3.5.5	まとめ	115
3.6	既往の研究結果に基づく温泉環境下におけるコンクリートの劣化要因分析	117
3.6.1	概説	117
3.6.2	温泉環境下における暴露実験結果とその整理方法	117
3.6.3	普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートの劣化要因分析	119
3.6.4	耐硫酸塩セメントを使用したコンクリートの劣化要因分析	121

3.6.5	重回帰式の検証	124
3.7	結言	125
第4章 結論		
4.1	酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性 および耐久性向上技術に関する提言	128
4.1.1	酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性	128
4.1.2	酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性向上技術 に関する提言	129
4.2	温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性 および耐久性向上に関する提言	131
4.2.1	温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性	131
4.2.2	温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性向上技術 に関する提言	132
参考文献		
		134
謝 辞		
		139

第1章 序 論

1. 1 本研究の目的

フランスの造園家 J.Monier が1867年に鉄筋コンクリート構造に関する基本特許を取得して以来、鉄筋コンクリートはその力学体系の確立と共に耐荷性、耐震性および耐久性に関し工学上極めて高い評価を得、現在では最も広汎に用いられる構造材料の一つとなっている。しかし、近年になってコンクリート構造物の早期劣化や耐久性低下の事例が全国的規模で発生していることが明らかにされ、また、その実態がマスコミにも大きく取り上げられたことなどから、その耐久性に疑念が持たれ始め、広く社会的な関心と呼ぶこととなった。

コンクリート構造物の耐久性は、単なる材料学的見地からのみ論ずることはできない。何故なら、上記の早期劣化問題は特に昭和40年代の高度経済成長期を境に従来にはなかった多種多様な形式のコンクリート構造が多数建設されたこと、またその際に、コンクリートの耐久性は半永久的であるとの観点から設計、施工上において耐久性に関する適切な配慮が不足していたことに加えて、構造物の維持管理に対する重要性を軽視し過ぎたことなどをその要因としているからである。更に、我が国に特有な事情として、コンクリート用材料としての骨材の品質低下および海砂や反応性骨材などの使用、高アルカリセメントの使用、構造物に対しては設計値以上の過大な交通荷重の増加および過酷な環境条件下での建設件数の増加、また、施工に関しては効率と経済性を最優先させるあまりに生じた過度の分業化、およびそれに伴う管理不足と責任の不明確化なども早期劣化現象の背景として存在している¹⁾。

しかしその一方で、コンクリート自体の耐久性が構造物の耐久性を左右するかなりの部分を占めることも事実であり、近代建設材料としてコンクリートが果たす社会的役割を考えると、コンクリート自体の耐久性についての再認識は極めて重要である。ところが、諸種の化学的または物理的作用に対するコンクリートの耐久性については従来より多くの研究成果^(例えば2)、3)や経験、使用実績など豊富な分野もある反面、なおそれらの不十分な分野も残されている。とりわけ、コンクリート構造物の酸性環境下における劣化は古くからの問題でありながら、今日なおこれに対する機構の解明、並びに対策が十分に確立されているとは言い難い問題の一つである。この理由には酸の種類および酸性度によって劣化の形態や速度が実に様々であること、コンクリート構造物に要求される機能も様々であり、しかも、要求される機能自体が時代と共に変化することなどが問題を複雑にしているためと考えられる。元来、コンクリートは強アルカリ性を示す材料であり、そのことはコンクリートが酸性環境下に曝された時点から劣化が始まることを意味する。コンクリートよりも耐酸性の高い材料は数多く存在する。しかし、構造材料としてのコンクリートを耐酸性の高い他の材料に全て置き換えるということは経済性の観点からも非現実的である。それよりも、酸性環境下に曝されるコンクリート構造物の環境条件毎の劣化機構および劣化速度の解明、構造物に要求される機能に応じた設計の選択、保護材料、保護方法の選択に加え、

維持管理、並びに適切な時期での補修を組み合わせ、構造物としての機能を保持していくことの方が遥かに合理的である。

以上の点に鑑み、本研究では酸性環境の中でも、近年地球的規模の環境問題にまで発展している酸性雨環境下、および環太平洋火山帯に位置する我が国においては全国的規模で分布する温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関し実験的な検討を試み、それらの影響と範囲を明らかにし、更に、劣化防止対策として表面被覆材および耐久性の高いコンクリート材料を用いることの有効性を明らかにすることを目的とした。

1. 2 本研究の概要

本研究はこれらの課題を解決し、酸性環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関しその影響度合いと影響範囲の解明、並びに劣化防止対策としての表面被覆材および耐久性の高いコンクリート材料を用いることの有効性の解明の端緒を開いたもので、以下にその概要を述べる。

第2章は酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関するものである。その第1節で、この研究に至る背景および目的を述べた。その第2節では酸性雨の現状と問題点を明らかにした上で、酸性雨が強アルカリ性の材料であるコンクリートに作用した場合に予測される影響について概略を述べた。第3節においては酸性雨のコンクリート構造物への影響に関する既往の研究を調査し、それを取りまとめることで本研究の位置付けを明らかにした。世界の各地で観測されている酸性雨の酸性度は、ごく一部の例外を除きそのほとんどが弱酸性の領域に属する。このため、実際の酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響を把握するには長期に渡る暴露実験が必要と考えられる。そこで、第4節ではこれを早期に、且つ自然環境に近い条件で評価するために本研究において考案した劣化促進試験（室内実験）方法による実験結果を示し考察を加えた。更に、第5節では火山性酸性雨の影響を受ける桜島および一般的な都市環境である鎌倉における3年間の屋外暴露実験結果から、酸性雨のコンクリート構造物への影響並びに表面被覆材による劣化抑制効果について評価検討を行った。以上の劣化促進および屋外暴露試験の結果から、第6節において酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関し、その影響と範囲および劣化防止対策に用いる場合の表面被覆材の性状を明らかにした。

第3章は温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関するものである。その第1節で、この研究に至る背景および目的を述べ、第2節では温泉の定義、分類など温泉の概要を述べた。第3節においては温泉環境がコンクリート構造物に及ぼす影響に関する既往の研究を調査し、それを取りまとめることで本研究の位置付けを明らかにした。第4節は温泉環境下において耐久性のあるコンクリートの使用材料（セメント、細骨材、ポリマー混和剤、混和材の種類およびその置換率など）、配合条件（水セメント比など）、表面被覆材の種類、および劣化速度に影響を及ぼす環境条件の影響などを定量的に把握する目的で実施した霧島温泉地帯（鹿児島県）における1カ年間のモルタル供試体の暴露実験に関するものである。ここで得られた結果は次節で述べるコンクリート供試体による暴露実験

を行うための参考としても用いられた。第5節では第4節において耐久性があると判定された使用材料および表面被覆材を用いたコンクリート供試体の暴露実験を実施し、これ等の劣化抑制効果を検証した。

温泉環境下における暴露実験は主だった全国の温泉地でかなり以前から活発に行われているにも拘わらず、それらの結果は劣化環境条件が各温泉地毎に異なるとの理由から、その地特有のローカルな問題として片付けられてきた。しかし、このような環境下で耐久性の高いコンクリートを建設するためには各劣化要因毎の影響度合いを定量化し、普遍性の高い劣化速度式を導き出すことが極めて重要である。そこで、第6節では既往の研究に基づく暴露実験結果を整理し、温泉水中におけるコンクリートの侵食速度に及ぼす各種要因の影響度合いを統計的手法を用いて定量化することにより、温泉環境下におけるコンクリートの侵食速度式を算出することを試みた。

以上の暴露実験および既往の研究結果に基づく温泉環境の劣化要因分析の結果を取りまとめ、第7節では温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関し、その影響と範囲、並びに劣化防止対策に用いるコンクリートの使用材料、配合条件および表面被覆材の性状を明らかにした。

第4章では以上の研究成果を総括し、酸性雨環境および温泉環境環境下におけるコンクリート構造物の耐久性向上の手法に関する提言を行い結論とした。

第2章 酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関する研究

2. 1 序言

近年、環境問題をめぐる内外の情勢は大きな変革の時期を迎え、地球の温暖化、オゾン層の破壊、緑地の砂漠化、環境の酸性化、ダイオキシンや環境ホルモン汚染といった広域規模の現象に社会の関心が集まり、政治、経済上の重要な課題として国際的な取り組みの必要性が求められるようになってきた。中でも酸性雨の問題は欧米諸国を中心に森林衰退、土壌および湖沼の酸性化に伴う動植物の死滅などの被害状況が多数報告され、深刻な問題になっている。我が国においても、環境庁による第二次酸性雨対策調査(1989~1993年)報告書の中で、全国29地点に及ぶモニタリングの結果から欧米並みの強い酸性雨が観測され、各地で様々な被害がでていいる可能性があるとそれらの被害と酸性雨との関連性を初めて指摘した¹⁾。

この様な背景から、これまで、酸性雨の発生メカニズムや測定法に関する研究が精力的に進められているが²⁾、その影響については人の健康や植物の育成などに関する研究に主眼がおかれ、コンクリート構造物に及ぼす影響に関するものは極めて乏しい。その理由の一つは、コンクリートはpH3~5程度の弱酸性では品質に配慮さえすれば劣化速度は小さい³⁾とする通説が長らく信じられて来たことと、もう一つは、ここ十数年来コンクリート構造物の塩害やアルカリシリカ反応などの早期劣化問題に多くの研究者、技術者の眼が向けられ、時間とエネルギーが費やされて来たことにあると考えられる。

しかし、酸性雨は既述のような自然環境や生態系の破壊ばかりでなく、欧米では全属や石材で造られたモニュメントを始め歴史的な建造物、文化遺産なども腐食させている⁴⁾。このことから、酸性雨は強アルカリ性の材料を使用しているコンクリートにも何らかの影響を及ぼしていると考えるのが妥当であり、酸の影響に対して特別な配慮がなされていない一般の構造物、中でも耐久性が配慮されないまま建設されたことから昨今問題となっている高度成長期のコンクリート構造物などでは酸性雨による劣化問題が無視できない状況も懸念される。

現在、酸性雨が原因と考えられているものの中に、コンクリート構造物表面に生じているつらら状の折出物が酸性雨との関連で報告されている⁵⁾が、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ものは僅かしかなく⁶⁾、環境調査を伴った定量的評価に至っては全く見当たらない。また、大気汚染が深刻さを増すに従って、石灰質石材あるいはコンクリート構造物の劣化が促進された事例があるとして^{6)、7)}酸性雨のコンクリートへの影響が懸念され始めている一方で、酸性雨はコンクリートに無害であるとする報告も見られる^(例えは8)、9)。

以上の点に鑑み、本章では現在まだ十分に解明されていない酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構および劣化速度などに関して実験的な検討を試みた。ただし、ここで問

題となるのは酸性雨の場合、塩害やアルカリシリカ反応などの早期劣化現象とは異なり、コンクリート構造物への影響が非常に緩やかに現れてくると考えられるため評価の方法が難しいことである。そこで、本研究においては酸性雨の影響を系統立てて評価するために、実際の酸性雨を模した疑似酸性雨溶液への浸漬またはその散布と、コンクリートの中性化促進とを組み合わせた酸性雨劣化促進試験(室内実験)方法を新たに開発し¹⁰⁾、この方法を用いてコンクリート部材に及ぼす酸性雨の影響について検討を行った。

更に、火山活動を起源とする火山性酸性雨が降る桜島(鹿児島県)および比較地として一般的な都市環境である鎌倉市(神奈川県)に暴露実験場を設置し、それぞれに鉄筋コンクリート供試体を暴露することによって酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響、特に、コンクリートの中性化促進および鉄筋腐食への影響について実験的な検討を試みた。また同時に、コンクリートの劣化防止対策として、酸性雨によって損傷を受ける可能性があるコンクリート構造物に対して、表面被覆材を施すことの有効性についても検討を行った。

2. 2 酸性雨の実態とその影響

2. 2. 1 概説

欧米を中心に酸性雨による森林の衰退、土壌の酸性化、湖沼の酸性化に伴う魚類の死滅などの被害状況が報告されている。一方で、酸性雨はこのような自然環境の破壊ばかりではなく、金属製や石像のモニュメント、文化財など人類にとって貴重な文化遺産をも腐食し^{11)、12)}、修復には膨大な費用がかかっている⁴⁾。更に最近では、建設材料として広く用いられているコンクリートおよびコンクリート中の鋼材に対する影響も指摘され始めている^{5)、6)、13)}。

本節ではまず、酸性雨問題の背景と経緯、酸性雨の定義と生成機構および酸性物質の地上への沈着など酸性雨問題の実態を示した後に、我が国および鹿児島県の酸性雨の現状と東アジアにおける対策、酸性雨がコンクリート構造物に作用した場合に予測される影響等について概略を述べる。

2. 2. 2 酸性雨問題の背景と経緯

地球の広域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。酸性雨(Acid rain)という術語は産業革命が成熟した頃の英国で、Robert Angus Smithが1872年に著した『大気と雨—化学的気象学の始まり』の中で使ったのが最初とされている。もっとも、当時の酸性雨はソーダ灰の製造過程で副産物として大気中に排出される塩化水素が原因物質であり、都市や工場のまわりの比較的狭い地域の環境問題であった。これが現在のように広域規模の環境問題として認識されるようになった直接のきっかけは、1972年にストックホルムで開催された国連の「人間環境会議」であった。

ヨーロッパや北米では、長い科学論争を経て越境大気汚染という新しい概念が市民権を

得ることとなり、この時矢面に立たされたのは電気エネルギーの大部分を石炭火力に依存していた各国の電気事業であった。その後、国際的な酸性雨の環境ネットワークが展開され、広域輸送モデルによる移送量の評価が進められるとともに原因物質の排出量の削減方法が模索され、幾つかの国際協力として結実してきた。

1980年代の中頃になると、酸性雨はアジア地域でも大きな関心を集めるようになった。東アジアの生産活動が急激に伸びはじめ、この地域からの二酸化硫黄の排出量がヨーロッパや北米と大差無くなったからである。そして、排出量の大きな部分を占める中国の生産活動の推移が関心を集めるようになってきた。

2. 2. 3 酸性雨の定義

大気中には二酸化炭素（以下、CO₂と称す）が約350ppm存在している。CO₂は水に溶解すると炭酸を生じ、大気中のCO₂と平衡にある純水のpHは約5.6を示す。汚染のないバックグラウンドの雨水のpHはこのように純水にCO₂が溶解したものに近いものとみなされ¹⁴⁾、最近までは5.6以下のpHを示す雨水のことを酸性雨と呼ぶことが多かった。しかし、大気中にはCO₂以外にも火山活動などによりSO₂やHClなどの自然由来の酸性ガスも放出されている。これらを考慮に入れ、NH₃やCaCO₃などの中和成分が大気中に存在しないと仮定すると雨水のpHは約5.0となる¹⁵⁾。実際、人類活動の影響をほとんど受けていない地域における雨水のpHはほぼ5.0であることが報告されており¹⁶⁾、最近ではpH5.0未満の雨水を酸性雨と呼ぶことが多い。ただし、pHは、雨水の酸性度を示す一つの指標に過ぎず、酸性雨の環境への影響を考える上では各成分濃度や化学組成の把握も重要である。

2. 2. 4 酸性雨の生成機構および酸性物質の地上への沈着

雨水を酸性化する原因物質は主に硫酸化物と窒素酸化物である。これらは化石燃料に含まれる硫黄および窒素分が燃焼によって酸化されることにより生じる。更に、窒素酸化物は高温燃焼時に大気中に多量に存在する窒素ガスが酸化された場合にも生成する。

(1) 大気中での亜硫酸ガスおよび窒素酸化物の硫酸、硝酸への変換¹⁷⁾

大気中での亜硫酸ガスや窒素酸化物の硫酸や硝酸への変換は、気相中、液相中（雲水や雨水の中）、あるいはエアロゾルのような個体粒子の表面で行われ、このうち、気相でのSO₂のH₂SO₄への変換にはOHラジカル（ヒドロキシラジカル）が最も重要な役割を果たし、主に以下のような反応過程で硫酸を生じる。



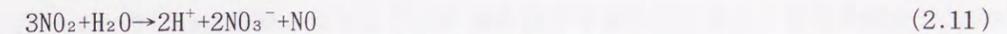
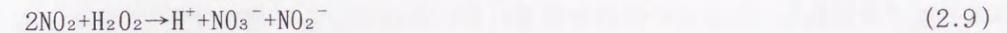
NO₂については、NO₂にO₃（オゾン）が関与して生成されるNO₃、N₂O₅等と合わせて以下の反応過程で硝酸となる。



一方、液相中でのSO₂のH₂SO₄への変換は次式のように、まずSO₂が水に溶解してpH3.5～5.5の間では90%以上がHSO₃⁻という陰イオンの形となり、それに過酸化水素（H₂O₂）とH⁺が関与してH₂SO₄が生成される。



NO₂の液相中での硝酸生成反応は、まず、次の3つの過程でNO₂⁻およびNO₃⁻が生成され、それぞれがO₂、O₃およびH₂O₂と反応してHNO₃が生成される。



以上のような過程を経て生成した硫酸や硝酸が雲粒に取り込まれたり、雲粒が成長し、雨滴になって降下する過程で取り込まれ、酸性雨を生じる。前者の過程はrain out（in-cloud scavenging）、後者はwash out（below-cloud scavenging）と呼ばれている。酸性物質の大気中での挙動と酸性雨の生成機構を図2.1に示した。

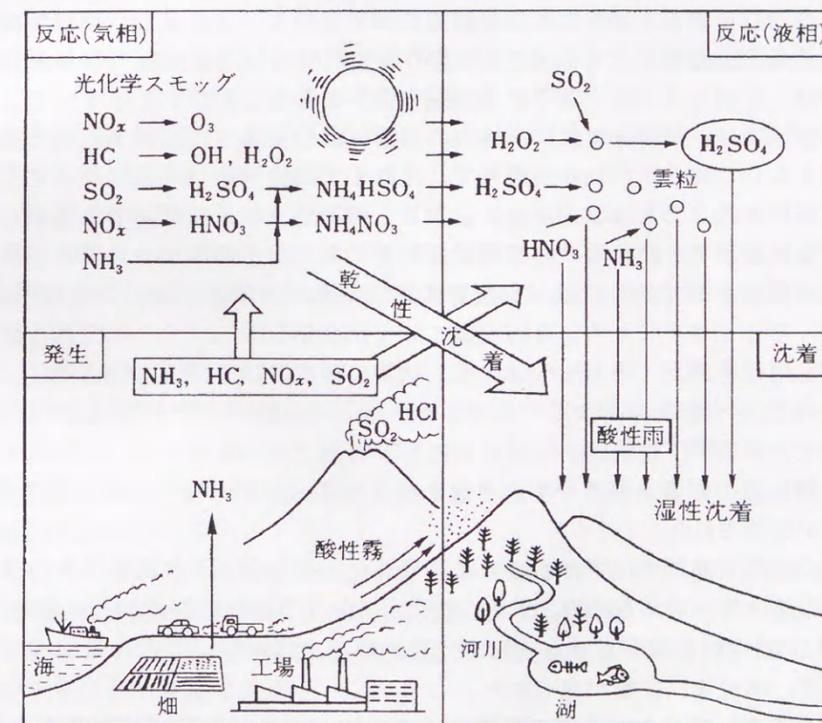


図2.1 酸性雨の生成機構¹⁸⁾

(2) 酸性物質の地上への沈着

図2.1にも示したように、地上から放出されたり大気中で生成された酸性物質は、雨水に取り込まれて地表に降下するもの以外に樹木や構造物に衝突して直接沈着するものもあり、前者の過程を湿性沈着、後者を乾性沈着と呼んでいる。すなわち、“酸性雨”は湿性沈着の一部に過ぎない。湿性沈着には雨水の他に雪、霧があるが、特に霧滴は雨滴に比べて液滴径が小さく、単位体積当たりの水分量が少ないので雨水に比べて酸性度が高い。また、霧が頻繁に発生する山間部森林生態系では、降水量や化学種の沈着量は雨水よりも霧水の方が大きい¹⁹⁾。一方、乾性沈着にはSO₂やHNO₃などの酸性ガスやH₂SO₄ミストなどのエアロゾルがあり、これらの乾性沈着量は霧の存在によって増加する²⁰⁾。従って、酸性物質による環境影響を議論する際には、酸性雨ばかりでなく乾性沈着による酸性物質質量も含めた全酸性物質沈着量を把握することも重要である。

2. 2. 5 我が国の酸性雨の現状および東アジアにおける酸性雨対策

(1) 我が国の酸性雨の現状

酸性雨は欧米各国において森林の枯死、湖沼の酸性化による魚の死滅など様々な形で生態系に影響を与えており、また、直接樹木や文化財に沈着する(乾性沈着)ことによりこれらの衰退や崩壊を助長させるなど国際的に問題視されている。また、中国では硫黄含有率の高い石炭の燃焼が原因とされるpH4程度の酸性度の強い雨が各地で降り注ぎ、多くの被害をもたらしている(中国ではこれを“空中鬼”と呼んでいる)。

一方、わが国では、昭和50年代に人体への影響(目や皮膚への刺激)に端を発して『湿性大気汚染』として報告されたのが最初で、それまで酸性雨の生態系に及ぼす影響についてほとんど注目されることはなかった。しかし、環境庁は欧米諸国での生態系への影響に関する報告を踏まえて、酸性雨の実態把握と影響の未然防止の観点から昭和58年度より順次酸性雨対策調査を開始した。第一次調査における全国の降水pH値の調査結果を図2.2に示した²¹⁾。

第一次酸性雨対策調査(昭和58~62年度)結果の要約は以下の通りである。

- ①全国各地でpH4台の降水および欧米並かそれ以上の酸性降下物が観測された。
- ②硫酸イオン等の降下物質は、冬季に主に日本海側で多かった。
- ③今後、酸性雨の影響を受けやすいと思われる湖沼(pH5~7でアルカリ度の低い湖沼)の存在が確認された。
- ④土壌のpHは調査期間中に下がる傾向は見られなかったが、これは欧米とわが国との土壌条件の違い等が考えられる。また、酸性化に対する耐性の観点から土壌を分類した。
- ⑤pH3の人工酸性雨を降下させた土壌で比較的酸性土壌に強いとされるソバの栽培を行った結果、草丈等に影響が見られた。

これに引き続き、第二次酸性雨対策調査(昭和63~平成4年度)を実施し、次のような結果を得ている。第二次調査における全国の降水pH値の調査結果を図2.3に示した¹⁾。

- ①降水のpH、酸性降下物、イオン沈着量等は欧米とほぼ同程度の水準で推移しており、調査期間中の変動は見られなかった。
- ②酸性雨の河川への影響については、酸性成分の溶出で一時的に融雪水のpHが減少傾向

を示すが、河川に流入するまでの間の緩衝作用等によって、河川への顕著な影響は見られなかった。

- ③酸性雨の植生への影響については、幾つかの調査地域で樹木の衰退があるとの報告があったが、これが酸性雨の影響によるものであるかは明確になっておらず、更に多角的な調査研究が必要である。

現在、平成5年度から5カ年計画で第三次酸性雨対策調査が実施されている。本調査の調査項目は次のようなものである。

- ①陸水、土壌、植生の継続的なモニタリング
- ②各種影響等予測モデルの開発
- ③硫黄酸化物、窒素酸化物等の酸性雨原因物質の排出抑制等に向け、シミュレーション手法による許容排出量の算定、排出抑制計画の検討

この他にも国内における降水の実態把握、長距離輸送の機構解明、生態系影響の監視等を目的とした酸性雨観測所の整備を行っており、平成5年度は14箇所、6年度には3箇所の酸性雨観測所が整備され、酸性雨モニタリング体制の整備、充実が図られた。また、平成2年度から全国規模で酸性雨等による森林衰退の実態把握のための調査も実施している²²⁾。

(2) 東アジアにおける酸性雨対策

酸性雨は大気汚染の発生源から数千キロも離れた地域にも降下する性質があり(これを長距離輸送または広域輸送という)、欧米では自国で発生する硫黄酸化物の半分以上が他国に降下しているなど、国境を越えた深刻な問題となっている。このため、1979年に長距離越境大気汚染条約を締結し、更に1988年には1994年時点で1987年レベルに汚染物質の排出量を凍結することなどが定められた。

一方、近年急速な経済成長を遂げている東アジア地域においてはエネルギー消費量が多く、このままでは将来広範囲にわたり大気汚染や酸性雨が深刻な問題に発展する恐れは大きい。酸性雨の問題は国境を越えた環境問題であり地域共同の取り組みが必要とされている中で、環境庁は東アジア酸性雨モニタリングネットワークの構築のためプログラムを開始した。

1993年10月には東アジア10カ国(中国、インドネシア、日本、韓国、マレーシア、モンゴル、フィリピン、シンガポール、ロシア、タイ)の参加の下に「第1回東アジア酸性雨モニタリングネットワークに関する専門会合」が開催された。この時の議長サマリーは次のようなものである。

- ①酸性雨のモニタリングは地域協力が重要であることから、東アジアの酸性雨の実態を評価するのに相応しい共同でモニタリングする方法を検討すべきである。
- ②各国でモニタリング方法が異なっていることに鑑み、この地域に適したガイドラインを策定することが有益である。

「第2回専門会合」では東アジア地域における酸性雨モニタリングに関する基準となる「東アジア地域酸性雨モニタリングガイドライン」が採択され、モニタリング手法の統一化に向けた技術的な基礎が作られた。更に「第3回専門会合」においては東アジア地域に酸性雨モニタリングネットワークを設立することについて専門家レベルで合意が図られ、「東アジア地域酸性雨モニタリングネットワーク構想」が採択された。このネットワーク

は可能な限り早期に、遅くとも西暦2000年までに設立されるべきであるとされている。また、モニタリングデータの集約、解析等を行うモニタリングネットワークセンターは日本に設置されることが望ましいとされている²³⁾。「第4回専門会合」は広島市での開催が予定され、湿性降水物のモニタリング技術マニュアル、乾性降水物のモニタリングガイドライン、陸域水生生態系モニタリング技術マニュアル、土壌・植生モニタリング技術マニュアルの内容が議論されることになっている。

2. 2. 6 鹿児島における酸性雨の現状¹⁷⁾

鹿児島に降り注ぐ雨水の酸性化については、前述したように化石燃料の燃焼などによる人為起源によるものと、桜島の火山活動による自然起源の大気汚染物質が混在して降水成分に影響を及ぼしているものと考えられる。後者のような火山活動によってもたらされる酸性雨を火山性酸性雨といい、火山噴出物の影響は一降雨全体を通じてというよりも降雨の途中で急激的な出現の仕方をするといった特徴がある。とりわけ桜島からの硫酸化物放出量は、わが国の火山全体からの放出量の約60%を占め²⁴⁾、国内の火力発電所をすべて合わせた量に相当するといわれている²⁵⁾。

桜島のごく周辺ではHClが降水の酸性化に特に関係していると考えられ、HClの10倍も放出されていると推定されるSO₂はあまり拡散されることなく長距離輸送され、その過程で微粒化し、むしろ遠くの地域で雨水に取り込まれるものと推測される。1987年6月15日には降水量7.5mm、pH2.45の雨が鹿児島の市街地から南西部にかけて降り注ぎ、農作物に約3000万円の被害を与えたと報じられた²⁶⁾。

図2.4に鹿児島市内に位置する鹿児島大学工学部構内で採取した雨水のpHの月別の推移を示した。また、図2.5には桜島の黒神地区において3年間にわたり採取した雨水の月別降水量およびpHを、比較のため実施した鎌倉地区の結果と共に示した。更に、図2.6には両地点の降雨中に含まれるイオンの組成別濃度を示した。これらの結果から、鎌倉地区においては3年間の降雨の平均pHが4.99、またその間の最低値が4.3であり、時折pH5を若干下回る程度であるのに対し、桜島では平均pHが3.98、最低で3.2と降雨の酸性度が非常に高く、特に1995年度は桜島の火山活動が活発であったために年間を通してpH4程度の雨が降り続いた。イオン組成について見ても桜島の降雨水には火山性酸性雨に特徴的な硫酸イオンおよび塩化物イオンが極めて多く含まれていることが確認できる。また、鹿児島大学構内においても1年の内に数回pH4.5を下回る雨が降っており、桜島からの長距離輸送によるものと考えられる。

2. 2. 7 コンクリート構造物に及ぼす酸性雨の影響¹⁷⁾

健全なコンクリート中においては、鋼材は一般に腐食しないと考えられている。これは、健全なコンクリート中の孔隙に存在する液相のpHが12~13程度であって、鋼材表面に緻密な不働態被膜が生成されるため腐食速度が極めて小さく、工学上腐食しないと考えても差し支えないことによる。このようにコンクリートはアルカリ性材料であるにも拘わらず、pH3.5程度の弱酸に対してはその品質に配慮さえすれば劣化速度は小さいとされてきた²⁷⁾。

しかし、酸性雨は不特定の既存構造物に降り注ぐ(作用する)ことになるため、ひび割れ、ジャンカ等の欠陥を有する構造物やある程度中性化が進行したコンクリートなどでは酸性雨による劣化が無視できない状況も懸念される。

この場合、特に問題になると予測されるものはコンクリートの中性化および内部鋼材の腐食の促進である。また、その他にコンクリート表面の汚れや、構造物の内外部に生じる”つらら”等美観上の問題も考えられる。

(1) 中性化の促進について

セメントの水和生成物中には水酸化カルシウムが多量に存在する。通常の普通ポルトランドセメントにおいては、生成する水酸化カルシウムはセメント重量の約1/3、全水和生成物の約1/4を占める。水酸化カルシウムの飽和水溶液はpH12.5程度の強アルカリ性を示し、セメント水和物のpHを決定している。一方、大気中には弱酸性の二酸化炭素が約0.035%含まれている。その結果、水酸化カルシウムと二酸化炭素とが式(2.12)のように反応して炭酸カルシウムを生成する。



炭酸カルシウムとなった部分のpHは8.5~10程度になることから、この現象を一般にコンクリートの中性化と呼んでいる。pHの低下だけではコンクリート自体の物理的な強度劣化は即座には現れないが、コンクリート中の鋼材はpHが11以下になると発錆し易くなり、問題となる。

コンクリート構造物が酸性雨環境下にある場合では上記の中性化に加え、酸性雨中の硫酸、塩酸、硝酸等の酸により次式のように中性化が生じる可能性がある。



これらの反応ではコンクリートが中性化するだけでなく、CaSO₄、CaCl₂およびCa(NO₃)₂の溶解度が比較的高いためにコンクリートの細孔溶液中でイオン解離しCa²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻等を含む溶液がコンクリート外に排出され、コンクリート組織が多孔質化することも考えられる。

また、既存構造物のようにある程度の中性化が進行し、更にひび割れなどの欠陥を有する構造物では、上記の中性化に加えて次式に示すようにひび割れ内の中性化部の炭酸カルシウムが酸性雨中の酸によって二酸化炭素を解離し、この二酸化炭素が未中性化部分の水酸化カルシウムと新たに反応し、炭酸カルシウムが生成されることも指摘されている²⁸⁾。



更に、中性化が進行している箇所では、コンクリート組織を構成しているC-S-Hを分解させる作用があるとも言われている²⁸⁾。

(2) 鉄筋腐食について

コンクリートが中性化するとコンクリートの細孔溶液のpHは8.5~10程度となるため、

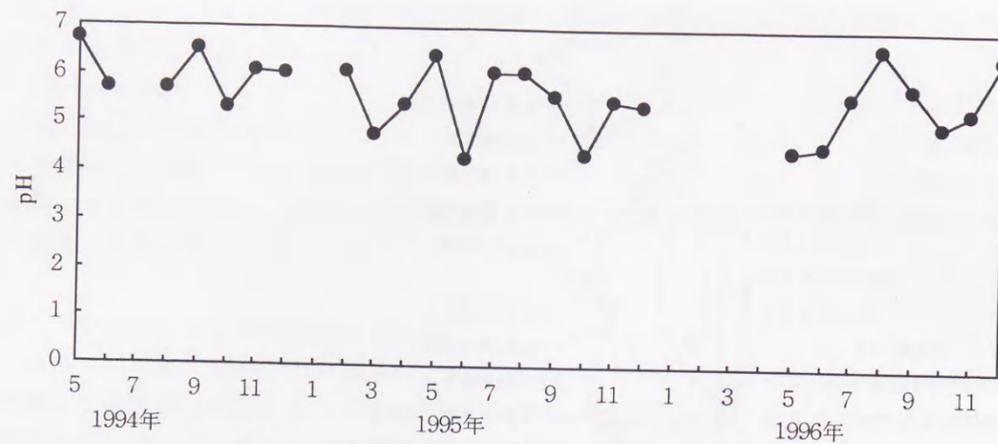


図2.4 鹿児島大学工学部構内における降水の月別平均pH

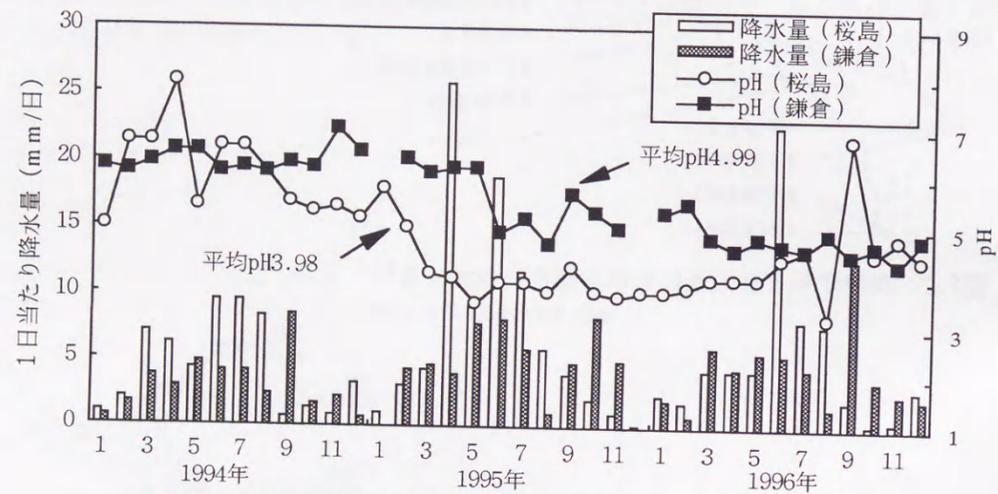


図2.5 桜島および鎌倉暴露場における月別降水量およびpH

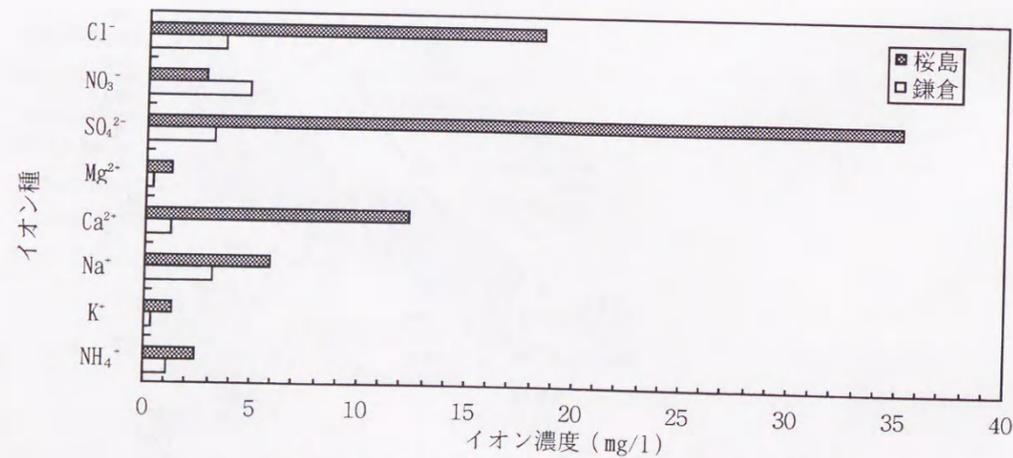


図2.6 降水のイオン組成 ('94年1月~'96年12月)

2. 3 既往の調査研究および本研究の位置付け

2. 3. 1 概説

コンクリート構造物が酸性雨によって侵食されていることが内外を通じて初めて指摘されたのは、平成2年6月3日に放映されたNHKスペシャル『“つらら”は警鐘を鳴らす—酸性雨禍』によってであった。それまで、コンクリート構造物に対する酸性雨の影響に関してはほとんど注意が払われていなかったため、この番組の放映は各方面に大きな波紋を引き起こした。

土木構造物や建築物に対する酸性雨の被害については、欧州において石灰岩を用いた石造建築の表層劣化が指摘されていたが、コンクリート構造物に関する劣化事例の報告は皆無であった。しかし、上記NHKの番組はコンクリート構造物にも酸性雨の影響が及んでいることを、コンクリート材料の研究者からではなく、しかも、マスコミの最大の利点を利用した全国ネットの放映を通じて指摘した点でその影響は計り知れないものがあった。

ここでは、酸性雨のコンクリート構造物への影響に関する既往の研究を調査し、取りまとめることで、著者の研究の位置付けを明らかにした。

2. 3. 2 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が極めて少ない理由について考察を加えると以下のようなものである。

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、アルカリシリカ反応や鉄筋の塩化物腐食のように急速に劣化が進行する早期劣化要因と、これより進行が遅い炭酸化、硫酸塩の浸透または凍結融解作用などの中期劣化要因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更に劣化速度が遅い長期劣化要因に位置付けられると考えられる。実際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一定の時期に劣化調査を行った場合、酸性雨が劣化に関与したとしても、それは劣化の一次要因として現れることは殆どなく、酸性雨がどの程度劣化に寄与していたかを判定することは極めて難しい。また、酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構が十分に解明されていない現段階では、上記のような比較的早い劣化の影響をほとんど受けな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であると判定することは困難である。

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、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漬して重量や強度などの物理的性質の変化を調べるもの³¹⁾、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⁹⁾などである。これ等の実験研究の手法は、基本的には湖沼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手法である³²⁾。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、温泉地帯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³³⁾や依田ら³⁴⁾によるものがある。コンクリート供試体を酸性水に浸漬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り⁶⁾、酸性雨のように時折降り注ぐ酸性水の影響を検討するにはそぐわない。

酸性雨のコンクリート構造物への影響について、我が国の既往の調査研究例は大きくは次の3つの項目で実施されている。それぞれに得られている結果を要約すると表2.1のようである。

表2.1 既往の調査研究結果の要約

調 査 項 目	調 査 研 究 結 果 の 要 約
実際のコンクリート構造物に対する影響調査	・実際にコンクリート構造物の調査を実施した結果として、現在のところ我が国では酸性雨によるコンクリート構造物の強度低下、中性化の促進作用は認められない(鎌滝ら ³⁵⁾ 、古明地ら ³⁶⁾ 、河野ら ⁸⁾)
室内実験による酸性水の影響調査	・酸性水によりコンクリートの成分が分解し溶出するが、pH4程度の降雨では、健全なコンクリート構造物に対する影響は表面部分に限られ、構造強度に大きな影響を及ぼさない(西岡ら ³⁷⁾ 、吉田ら ³⁸⁾) ・酸性雨によるコンクリートの劣化は、本質的にはC-S-Hの分解であり、施工上に欠陥を有するか、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ではC-S-Hの分解物質が系外に溶出するため無視し得ない劣化要因と位置付けられる(小林ら ⁶⁾) ・強酸により劣化したセメントペーストでは、白色表面部、境界部、内部の淡灰色変色域および非変色域に分けられ、境界部では作用する酸性水のpHによって供試体表面からFe、Al、Mgの層が生成する(上田ら ⁷⁾)
コンクリートのつらら状の析出物に関する調査	・つららは、ひび割れを通った雨水によりコンクリート硬化体の成分が溶出し大気中に流出する際に結晶化したものであり、酸性雨の作用によりその形成を促進する(小林ら ²⁸⁾) ・酸性水だけでなく純水やアルカリ水によっても形成されるため酸性雨の影響度を知る指標とはなり得ない(堤ら ³⁹⁾) ・構造物の上部工から採取したつららに相当量の窒素および窒素酸化物が検出されたことから、酸性雨がこれらの構造物の劣化に関与している可能性が高い(小林ら ⁵⁾)

2. 3. 3 本研究の位置付け

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⁴⁰⁾、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浸漬実験を中心とした実験手法は適切ではないと考えられる。唯一、小林らがひび割れを導入したコンクリート供試体にpH=3の硝酸および硫酸溶液を滴下するという手法を用いて、酸性雨によりC-S-Hが分解し、分解物質が系外に溶出される場合にはセメント硬化体組織が多孔化し、コンクリート構造物の耐久性を弱める要因となることを指摘している⁶⁾が、劣化速度に関しては言及していない。著者の研究は、実験室内での促進実験並びに環境調査も伴った暴露実験によって、酸性雨がコンクリートの中酸化および鉄筋腐食に及ぼす影響を、新設および既設コンクリートを想定した初期中酸化の有無、水セメント比、ひび割れの有無、降雨のpH等を実験の要因として調べると共に、劣化防止対策としての表面被覆材の劣化抑制効果にも検討を加えるものである。

2. 4 模擬酸性雨溶液による劣化促進試験

2. 4. 1 概説

前節で示したように、コンクリート構造物に対して長期劣化要因に位置付けられる酸性雨の影響を早期に評価することは現段階では非常に困難である。現在まで、この目的のために行われてきた実験研究の手法は実際の降雨よりも酸性度を高くした模擬酸性雨溶液にコンクリート供試体を浸漬させるものであったが、この手法では酸性雨の影響を現実的に則して正しく評価することはできないと考えられる。そこで、本節では酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響に関して、より実際に近い状況で検討するために新たな劣化促進試験方法を考案し、この試験方法を用いて新設および既設を想定したコンクリートの中酸化や内部鉄筋の腐食への影響を調べた。更に、酸性雨による劣化防止対策としての表面被覆材の劣化抑制効果についても検討を試みた。

2. 4. 2 研究手法の概要

劣化促進試験は3つのシリーズに分けて行った。まず、シリーズⅠでは降雨の酸性度およびコンクリートの品質が劣化性状に及ぼす影響に関する全般的な傾向を把握することを目的とし、それらをコンクリートが新設の場合と既設の場合について比較検討した。シリーズⅡではコンクリートのかぶり、およびひび割れ幅などが特に鉄筋の腐食性状に及ぼす影響度合いを調べると共に、表面被覆材の劣化抑制効果についても調べた。また、シリーズⅢでは、シリーズⅠおよびシリーズⅡで実施した試験方法を更に改良し、供試体を酸性雨溶液の散布（シリーズⅠおよびⅡでは酸性雨溶液に浸漬）と乾燥の繰り返し条件下に曝すことによって、より実際の降雨条件に近い状況で酸性雨の影響を評価検討した。

2. 4. 3 実験の概要

(1) 供試体の使用材料および配合

a) シリーズⅠおよびシリーズⅡ

シリーズⅠおよびシリーズⅡではコンクリート供試体を用いた。コンクリートにはセメントとして普通ポルトランドセメント（比重3.15）、骨材には細骨材として富士川産川砂（比重2.62、吸水率1.78%）を、粗骨材として鹿児島産砕石（比重2.68、最大寸法13mm）を使用した。コンクリートの配合は水セメント比を50%と70%の2水準とし、表2.2に示す配合条件で作製した。なお、空気量を調整するためにオキシカルボン酸系AE減水剤を使用した。

b) シリーズⅢ

シリーズⅢでは後述する中性化深さ測定値の精度を高め、また、機器分析によって供試体内部への酸性雨に含まれる腐食性物質の侵入状況を調べるためにモルタル供試体を用いた。モルタルにはセメントとして早強ポルトランドセメント（比重3.14）、細骨材には富

士川産川砂（比重2.62、吸水率1.78%）を使用した。モルタルの配合は水セメント比を50および70%の2水準とし、表2.3に示す配合条件で作製した。

(2) 表面被覆材の概要

表面被覆材（以下被覆材と称す）には、現在コンクリート構造物の補修用として汎用的に用いられているものの中から代表的なものを6種類選定した。表2.4には検討に用いた被覆材の種類および被覆仕様を示した（以下、被覆材の名称については表2.4に示した略称で記す）。また、使用した被覆材の腐食性物質の遮断性やひび割れ追従性などの基本的な性能について、表2.5の試験方法を用いて検討した結果を図2.7に示した。なお、これらの図中には、実際の屋外暴露で約3年に相当する⁴¹⁾サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験（JIS B 7753）を1500時間実施した後のデータも耐候性試験後として示した。

検討に用いた被覆材は、大きく薄膜硬質タイプ（A種、A種F）、薄膜柔軟タイプ（B種）、厚膜柔軟タイプ（柔軟エポ、柔軟エポF）および被膜を形成しない撥水タイプ（撥水剤）の4種類に分類されるが、厚膜柔軟タイプのものが遮断性およびひび割れ追従性のバランスが最も優れているようである。また、何れの被覆材においても耐候性試験1500時間後の諸性能の変化はあまり無いようであった。

表2.2 シリーズⅠおよびシリーズⅡのコンクリート配合

G _{MAX} (mm)	目標スランプ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				AE剤 量(ml)
					W	C	S	G	
13	8	4	50	47	187	374	823	859	100
			70	49	187	267	872	908	100

注) G: 粗骨材、W: 水、C: セメント、s: 細骨材、a: 細骨材+粗骨材（以下同じ）

表2.3 シリーズⅢのモルタル配合

目標フロー 値(mm)	W/C (%)	s/c	単位量(kg/m ³)		
			W	C	S
200	50	2.0	286	574	1148
	70	3.5	391	558	1953

表2.4 表面被覆材の種類および被覆仕様

略称	道路橋の塩害対策指針(案)		A種塗装系 (ふっ素樹脂 塗料仕上げ)	厚膜柔軟形 エポキシ 樹脂被覆	柔軟エポキシ (ふっ素樹脂 塗料仕上げ)	シラン系 浸透形 撥水剤
	A種	B種	A種F	柔軟エポ	柔軟エポF	撥水剤
プライマー	エポキシ樹脂プライマー					-
パテ	エポキシ樹脂パテ					-
主材	エポキシ樹脂 被覆材	柔軟形ポリウ レタン被覆材	エポキシ樹脂 被覆材	厚膜柔軟形 エポキシ樹脂被覆材		オクチル トリメトキシ シラン (400g/m ²)
上塗材	ポリウレタン 樹脂被覆材	柔軟形ポリウ レタン被覆材	ふっ素樹脂 被覆材	柔軟形ポリウ レタン被覆材	柔軟形ふっ素 樹脂被覆材	
総合膜厚	90μm			510μm		-

表2.5 表面被覆材の性能試験項目および試験方法

性能試験の項目	試験方法
ひび割れ追従性	日本道路公団『維持修繕要領・橋梁編・塗装材料の規格』 ⁴²⁾
酸素透過性	JIS A 6909
透水性	JIS K 7129
透湿性	(社)日本道路協会『道路橋の塩害対策指針(案)・同解説』 ⁴³⁾
遮塩性	

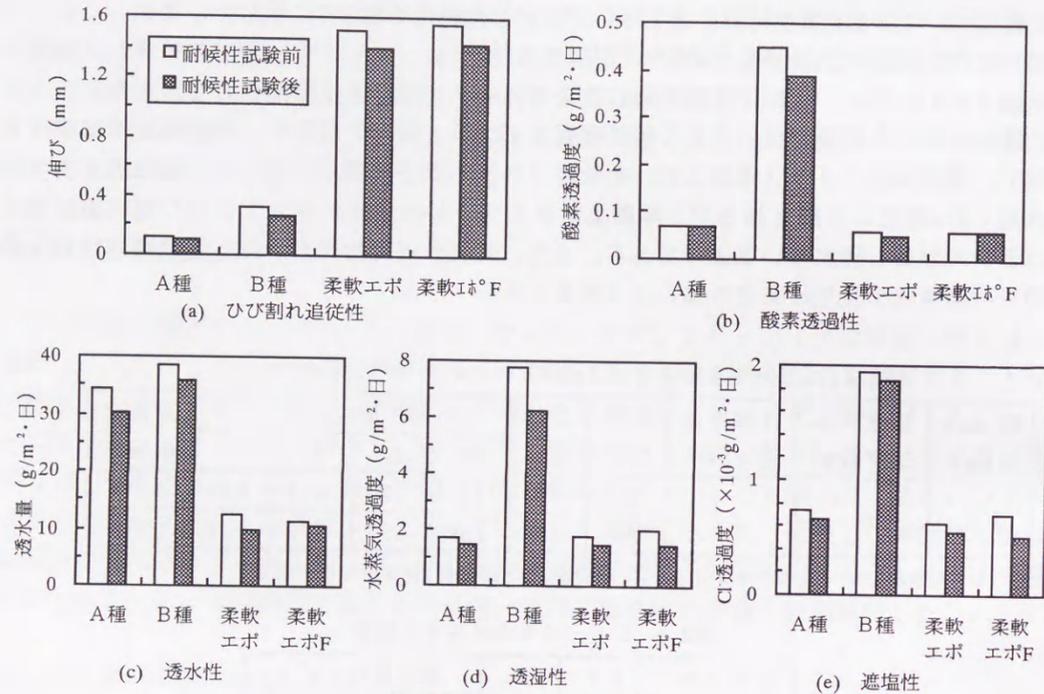


図2.7 表面被覆材の基本性能

(3) 実験供試体

実験に用いた供試体の形状および寸法を図2.8に示した。供試体は寸法φ100×200mmの円柱供試体の上下にD10mmの異形鉄筋(SD345)を同一かぶり(1本ずつ配筋したもの)を作製し、これを高さに対して半分に切断したものである。

図2.9に供試体作製手順のフローを示した。供試体は打設後所定時間養生室内で養生した後脱型し、更に20℃の水中でシリーズIおよびシリーズIIの場合が14日間、シリーズIIIの場合で28日間養生した。この後供試体を半分に切断し、更に後述する初期中性化を容易にするために所定期間室内に静置して乾燥させた。続いて、一部の供試体においては割裂試験により鉄筋に対し垂直方向のひび割れを所定のひび割れ幅になるように導入した。また、劣化促進試験の際に供試体側面からの酸性雨溶液およびCO₂の影響を排除するために、試験面となる供試体の上下2面を除く全側面をエポキシ樹脂でシールした。以上のような処理後、一部の供試体についてはある程度中性化が進行した既存コンクリート構造物への

酸性雨の影響を検討する目的で、試験面が所定の中性化深さとなるようにCO₂濃度10%の槽内で中性化を促進させた(以下、この過程を初期中性化と称す)。また、初期中性化を施した供試体の一部には既存構造物の補修を想定して表面被覆材を供試体の試験面に塗布し実験に供した。

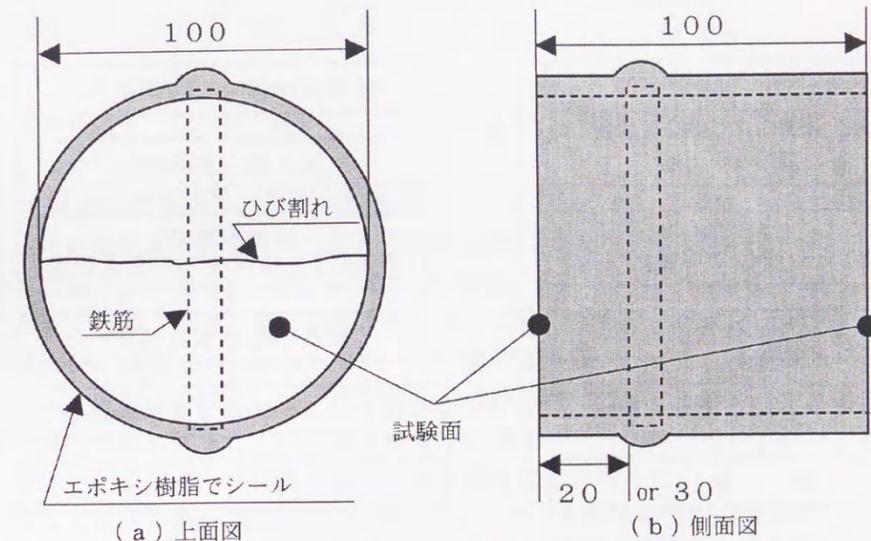


図2.8 劣化促進試験用供試体の形状および寸法(単位; mm)

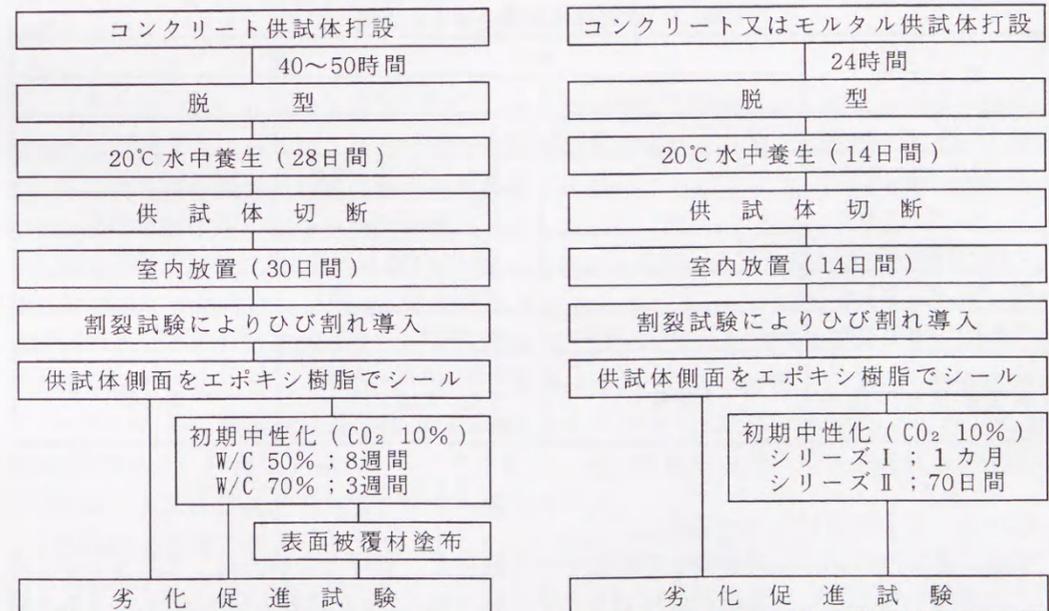


図2.9 劣化促進試験用供試体の作製手順

(4) 模擬酸性雨溶液による劣化促進試験方法

酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響を実験室内において、しかも出来るだけ自然環境に近い状態で検討するために、以下に述べる劣化促進試験方法を考案した。図2.10に劣化促進試験方法のフローを示した。また、表2.6にはシリーズⅠ～Ⅲにおける実験の要因と水準を示した。

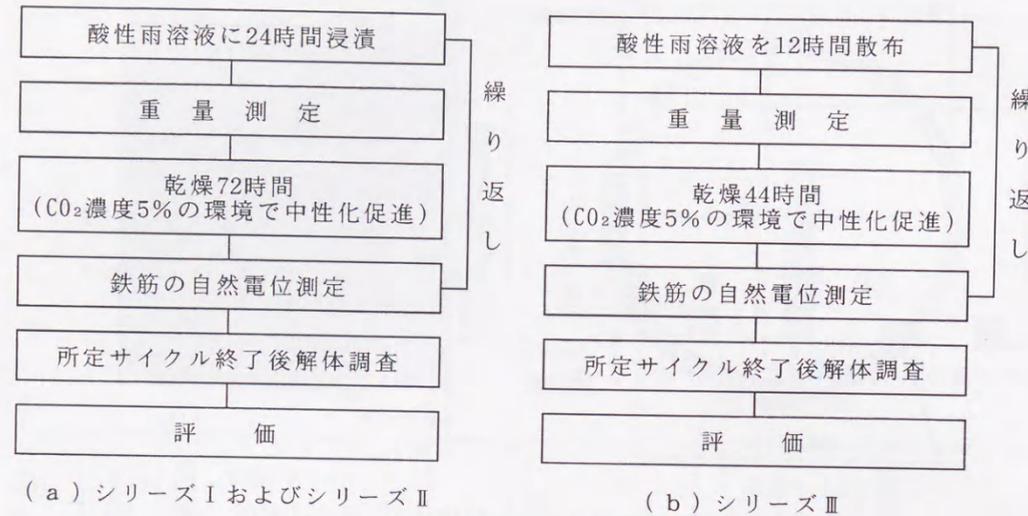


図2.10 劣化促進試験方法のフロー

表2.6 劣化促進試験の要因と水準

要因	水準		
	シリーズⅠ	シリーズⅡ	シリーズⅢ
供試体の種類	コンクリート		モルタル
水セメント比 (%)	50、70		
かぶり (cm)	3	2、3	3
目標ひび割れ幅 (mm)	0、0.2	0、0.1、0.2、0.3	0、0.2
初期中性化	有り、無し		
浸漬または散布溶液	pH2.5と3.5溶液、蒸留水	pH3.5溶液、水道水	pH3.0溶液、蒸留水
表面被覆材の種類	無被覆	無被覆、A種、A種F、B種、柔軟エポ、柔軟エポF、撥水剤	無被覆

a) シリーズⅠおよびシリーズⅡ

実験の基本は供試体を模擬酸性雨溶液中への浸漬と、乾燥との繰り返しを行うものである。模擬酸性雨溶液には実際の酸性雨の化学組成を模したpH2.5および3.5のもの（以下酸性雨溶液と称す）を使用し、また、乾燥の過程では供試体をCO₂濃度を5%に保った気密性の高いテント様のブース内に静置して中性化の促進を図った。1サイクルの所要時間は浸漬過程が24時間、乾燥過程が72時間の計96時間とした。なお、酸性雨溶液との比較のため

表2.7 模擬酸性雨溶液の化学組成

pH	化学組成および濃度 (mg/l)		
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
2.5	53.3	106.7	40.0
3.0	6.0	34.0	8.0
3.5	5.3	10.7	4.0

に浸漬液を水道水 (pH6.8、ただし、シリーズⅡでは蒸留水 (pH5~6) を使用した) とした場合についての実験も行った。

表2.7に本実験に使用した酸性雨溶液の化学組成を示した。この内、pH3.5の酸性雨溶液は活火山である桜島の影響で火山性酸性雨が頻りに降る鹿児島市周辺の降雨水のイオン組成を参考にしたものであり、pH2.5の酸性雨溶液は各化学組成をpH3.5の場合の10倍にしたものである。なお、浸漬溶液は浸漬を繰り返すごとに交換し、浸漬前後のpHを測定することで供試体から浸漬液に溶出した水酸イオン量を算出した。また、促進試験サイクル終了後の浸漬液を定期的に採取して、供試体から浸漬液中に溶出したカルシウムイオンおよびケイ素の濃度測定も行った。pHの測定はガラス電極pHメーターを用いて行い、カルシウムイオンおよびケイ素の分析は原子吸光分光光度計により行った。

供試体の劣化度の調査は促進試験1サイクルごとの鉄筋の自然電位の測定、8、20、30サイクル後に各供試体を解体してフェノールフタレイン法による中性化深さの測定、および鉄筋の腐食面積の測定により行った。なお、中性化深さの測定は図2.12に示した①~③の3箇所とした。また、酸性雨溶液がコンクリートのセメントペーストの細孔構造に及ぼす影響も水銀圧入式ポロシメーターにより調べた。

b) シリーズⅢ

シリーズⅢではシリーズⅠおよびシリーズⅡで実施した試験方法、即ち供試体を酸性雨溶液中に浸漬する代わりに、新たに製作した酸性雨溶液散布装置 (図2.11) を用い、供試体を酸性雨溶液の散布と乾燥の繰り返し条件下に曝すことによって、より実際の降雨条件に近い状態で酸性雨の影響を検討することにした。

試験方法は、供試体をCO₂濃度を5%に保った気密性の高いテント様のブース内に設置し、酸性雨溶液を12時間散布した後44時間乾燥させるものであり、この過程を1サイクルとして最多22サイクルまで実施した。酸性雨溶液にはシリーズⅠおよびシリーズⅡと同様に鹿児島市周辺の降雨水のイオン組成を参考にしたpH3.0のものを使用し、また、酸性雨溶液との比較のために散布液を蒸留水 (pH5~6) とした場合についての実験も行った。なお、散布液は1サイクル毎に交換し、各サイクル終了後の散布液のpH、化学組成および濃度を分析することで供試体から溶出した化学種を調べた。

供試体の劣化度の調査は7、14、22サイクルの時点で供試体を解体し、中性化深さ、鉄筋腐食面積および供試体の重量変化の測定により行い、更に、22サイクル終了後に電子線マイクロアナライザー (Electron probe micro analyzer、以下EPMAと称す) による供試体から散布液中に溶出した元素の濃度分布、並びに供試体内部への酸性雨中のイオンの浸透状況も調べた。分析装置には島津EPMA-8705を使用し、加速電圧15kV、試料電流200nA、分

析部位寸法29.7×29.7mm、測定時間0.02sec.、ビーム径58 μ mの条件で分析した。

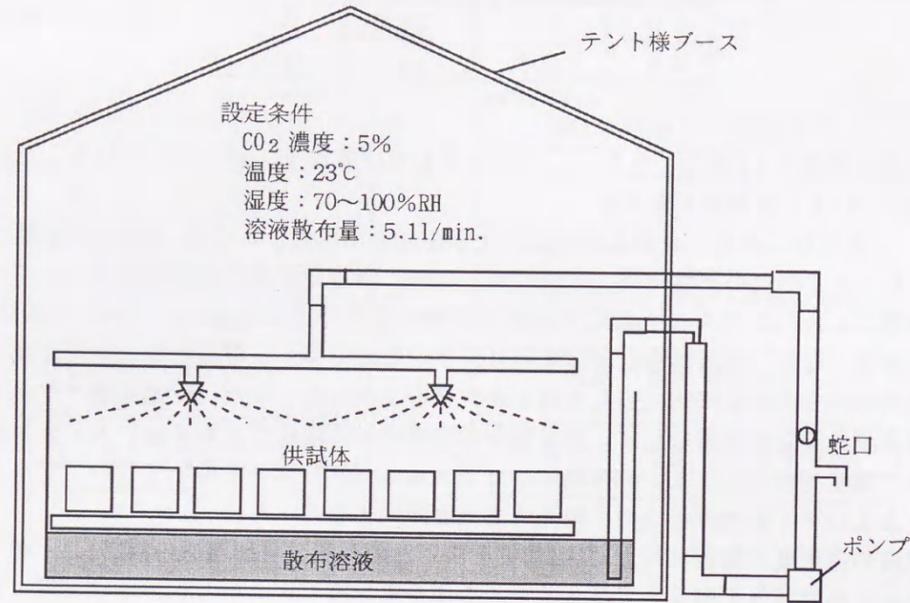


図2.11 酸性雨溶液散布装置

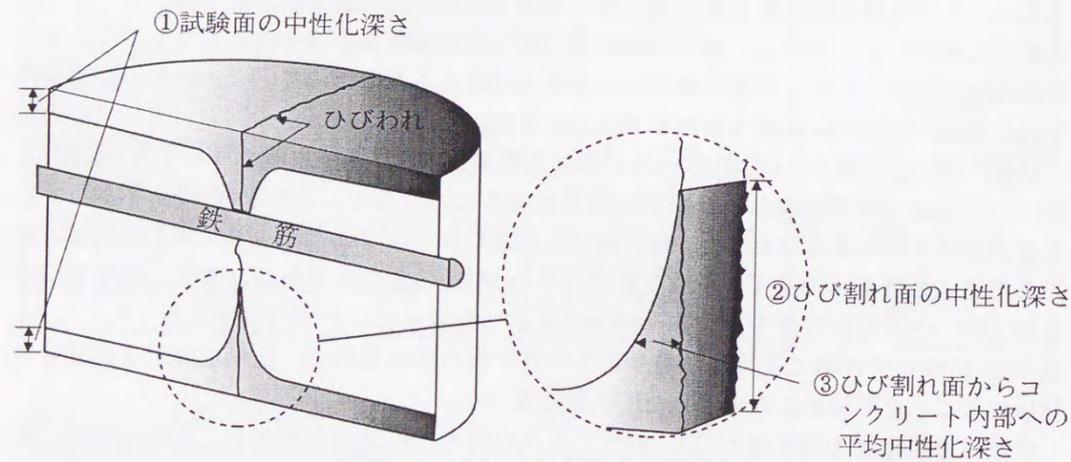


図2.12 供試体の中和化測定箇所

2. 4. 4 実験結果および考察

(1) シリーズ I の結果および考察

a) 外観に及ぼす影響

巻末写真2.1に劣化促進試験20サイクルを終了した供試体の外観写真を示した。pH3.5の酸性雨溶液および蒸留水に浸漬した供試体においては試験期間を通じて外観上の変化は認められなかった。ところが、溶液の酸性度がpH2.5程度に高くなると4サイクル目あたりからその表面に茶褐色の変色が現れ始め、14サイクル目あたりからセメントペーストの溶解によって細骨材が露出し始めた。

上田らの研究⁷⁾によれば、セメントペーストを強酸中に浸漬すると、セメントペーストの表面劣化部(C-S-Hが崩壊してシリカゲルおよび石膏が生成し、白色を呈している)と内側健全部との間に茶色の境界層が明瞭に観察され、この境界層では表面(酸性)から内部(塩基性)にかけてpHの勾配が生じているために表面側からFe(茶色の層)、Al、Mgの順に濃縮層を形成することを見出ししている。また、このような境界層が形成される理由は、Feの場合はpH1~2で、AlはpH2.5~3.5で、MgはpH8~9でそれぞれ沈着するため、このことから境界部に濃縮層が生成した場合、その層の成分組成を調べることでコンクリートが置かれていた環境(pH)を推定できると結論付けている。

本検討においてはpH2.5の酸性雨溶液に浸漬した場合に供試体表面に茶褐色の変色が認められたが、これは劣化促進サイクルの乾燥過程で酸性雨溶液の水分が蒸発し、酸の濃度がpH2以下に濃縮され、酸化鉄の濃縮層が形成されたことによると考えられる。

b) 圧縮強度に及ぼす影響

図2.13に劣化促進試験5、10および20サイクル後に実施した圧縮強度試験の結果を示した。この結果から、全般的な傾向としてコンクリートのW/Cに拘わらず、初期中性化を施した供試体の圧縮強度は初期中性化が無いものよりも大きくなっていった。また、図2.14に示した劣化促進試験前からの圧縮強度の変化率の結果から、W/C50%の場合では、初期中性化を施していない供試体では浸漬液の種類に拘わらず、経時的な強度低下が明確には認められなかったのに対し、初期中性化を施したものでは強度低下が認められ、特に蒸留水に浸漬した場合にその傾向が著しかった。一方、W/Cが70%の場合では、程度は小さいが全般的に促進試験中に強度低下が確認された。しかも、その傾向は初期中性化を施していないものでは浸漬液のpHが小さいほど、また、初期中性化を施したものではW/C50%の場合と同様に蒸留水に浸漬したものが最も強度低下率が大きくなっていった。

c) 重量変化に及ぼす影響

図2.15に劣化促進試験サイクル毎の重量変化率をW/C、初期中性化の有無および浸漬液の種類を要因として示した。全般的に、何れの供試体においても7サイクル程度までは重量が徐々に増加する傾向にあったが、その後はW/C、初期中性化の有無および浸漬液の違いによって重量の増減に明確な差が認められるようになってきた。例えば、W/C70%の供試体について見ると、浸漬液の種類に拘わらず初期中性化を施した供試体の方が重量の減少傾向が早期に現れていた。

一方、初期中性化の有無を要因とした浸漬液の影響は次の通りであった。初期中性化が無い供試体においてはpH2.5の酸性雨溶液に浸漬した場合に重量減少が著しかったが、蒸

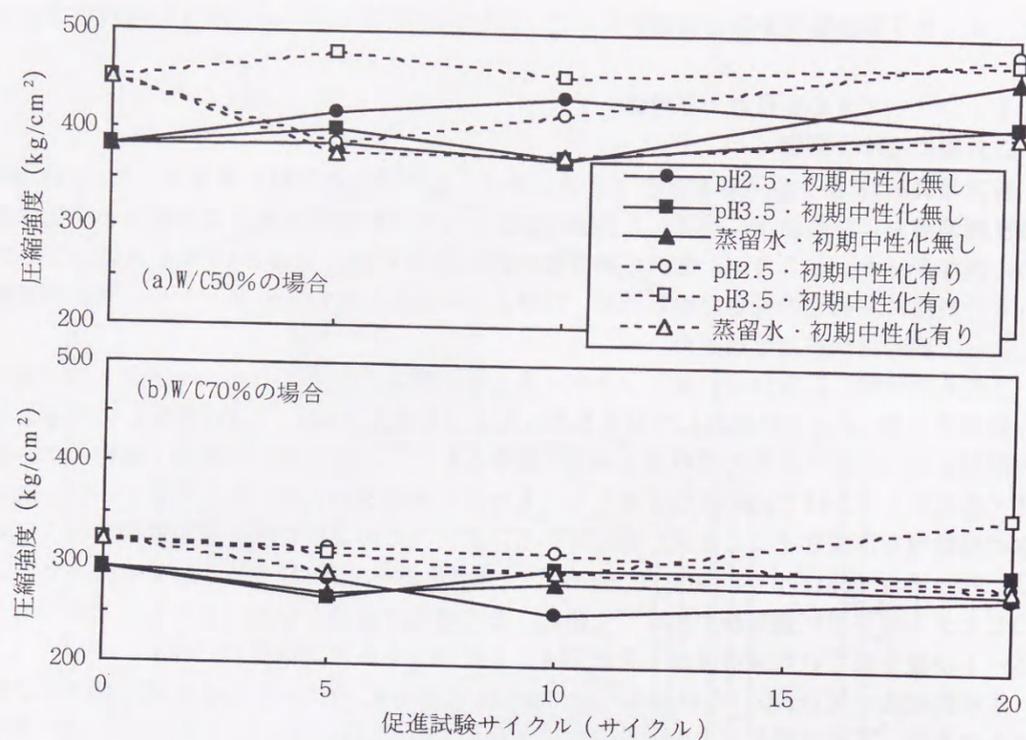


図2.13 圧縮強度試験の結果

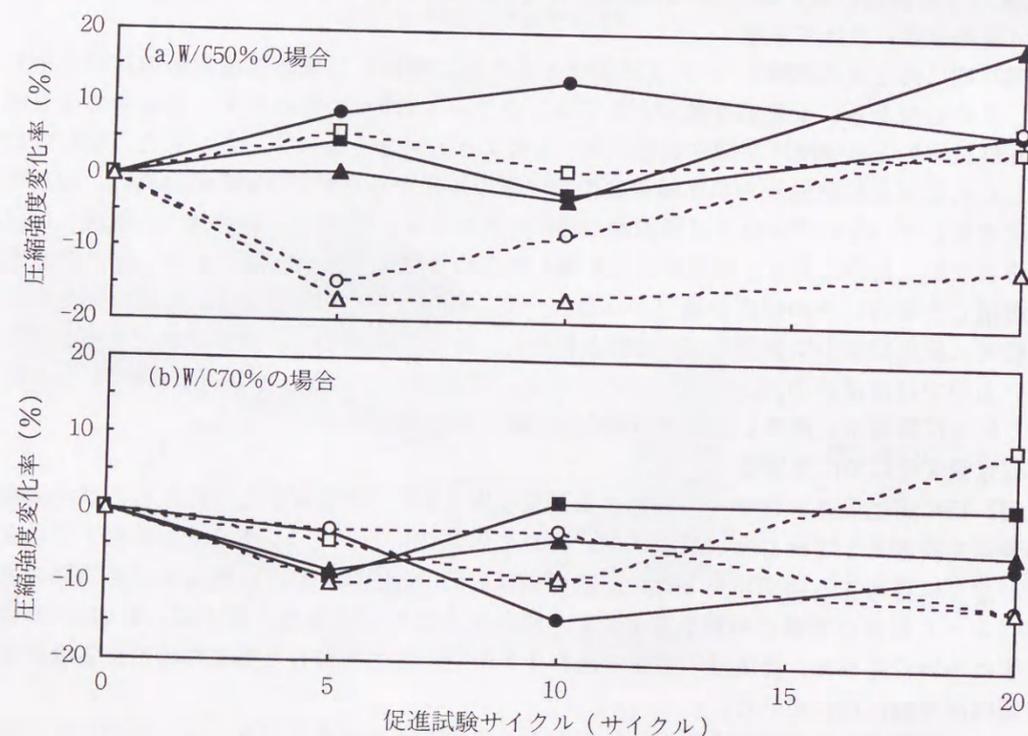


図2.14 圧縮強度変化率

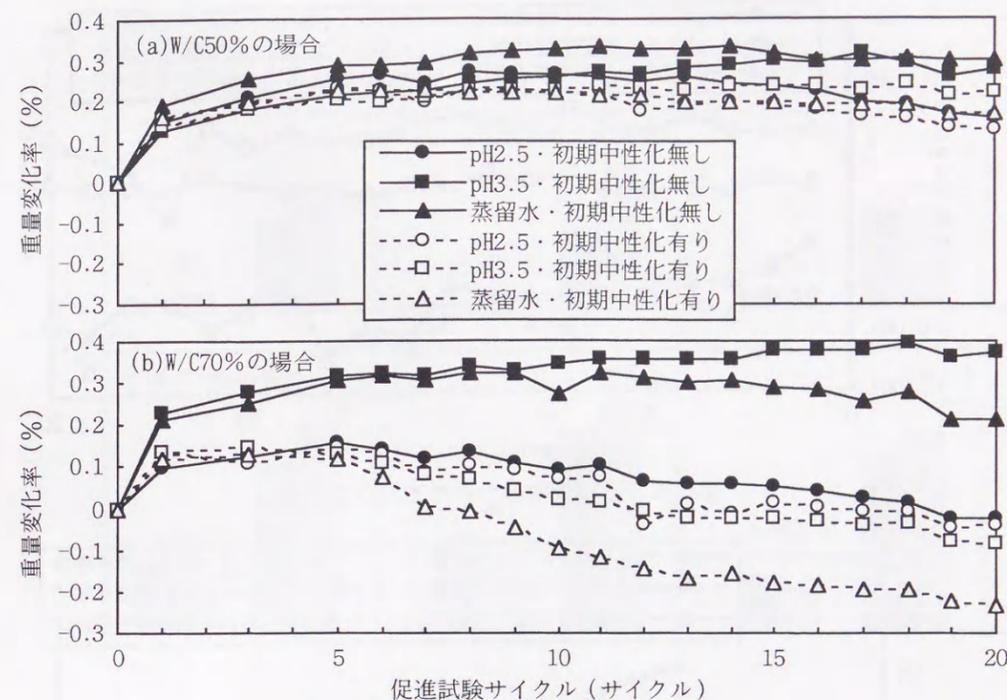


図2.15 劣化促進試験サイクル毎の重量変化率

留水とpH3.5酸性雨溶液の結果を比較すると、10サイクル目当たりから両者に明確な違いが現れ始め、pH3.5酸性雨溶液の場合は10サイクル以降も重量増加の傾向を示したのに対し、蒸留水浸漬の場合では逆に重量減少の傾向が認められた。これに対して、初期中性化を施したものにおける重量減少の程度はpHが最も高い蒸留水に浸漬した場合に最も顕著であった。なお、W/Cが50%の供試体においてもW/C70%の結果ほど明確ではないが、ほぼ同様の傾向が認められた。

この結果から、酸性雨がコンクリートの重量変化に及ぼす影響は、中性化が進行していない新設構造物などでは降雨の酸性度がかなり高い場合にのみ認められたが、実際に降り注いでいる酸性雨のpHレベルではあまり認められず、ある程度中性化が進行している既存構造物では殆ど影響がないようであった。

d) 浸漬溶液中への水酸イオン、カルシウムイオンおよびシリカの溶出

コンクリートに雨水が当たった場合、コンクリートから雨水に溶出する主な物質には以下のものが考えられる。C-S-Hの分解がない健全なコンクリートに中性の雨水が作用するケースでは水酸イオン、アルカリ金属イオンおよびカルシウムイオンなどの溶出が考えられ、また、C-S-Hの分解がない健全なコンクリートに酸性の雨水が作用するケースやC-S-Hの分解が生じているコンクリートに酸性または中性の雨水が作用するケースでは水酸イオン、アルカリ金属イオン、カルシウムイオンおよびシリカ分が考えられる。ここでは、浸漬液の違い、および初期中性化の有無がコンクリートから浸漬液に溶出する物質の量に及ぼす影響を調べた。

図2.16に劣化促進試験前後の浸漬液のpHを測定することによって、供試体から浸漬溶液

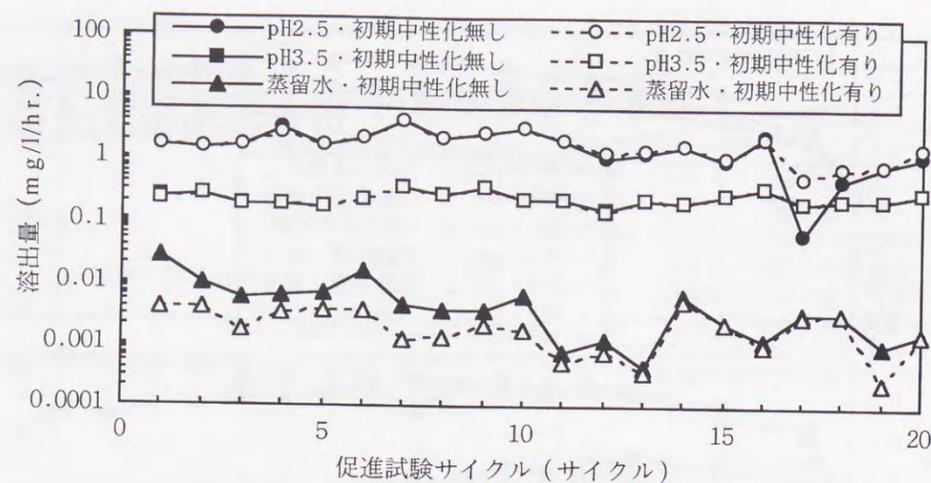


図2.16 浸漬液中への水酸イオン溶出量

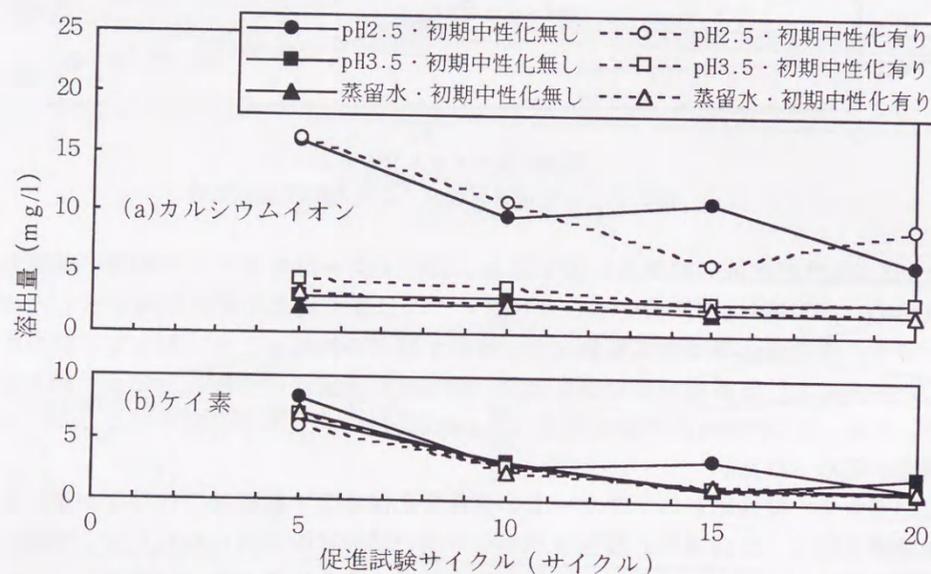


図2.17 浸漬液中へのカルシウムイオンおよびケイ素の溶出量

中に溶出した水酸イオン量を算出した結果を各促進試験サイクル毎に示した。この結果によると、初期中性化の有無に拘わらず浸漬液のpHの違いによって水酸イオンの溶出量にかなりの差が認められ、酸性雨溶液のpHが2.5の場合の溶出量はpH3.5の場合の約10倍、蒸留水の場合の約1000倍であり、これは浸漬前の浸漬溶液の水素イオン濃度の差に相当するものであった。ただし、何れの浸漬液の場合においても促進試験のサイクルが経過するに従って水酸イオンの溶出は減少する傾向にあった。一方、初期中性化の有無による水酸イオンの溶出量の差を比較すると、初期中性化がない場合の方が比較的初期の段階において溶出量が多くなっていたが、その差は促進試験サイクルの進行とともに小さくなっていった。これは、初期中性化を施した供試体においては供試体表面部分に水酸イオン濃度の低い中

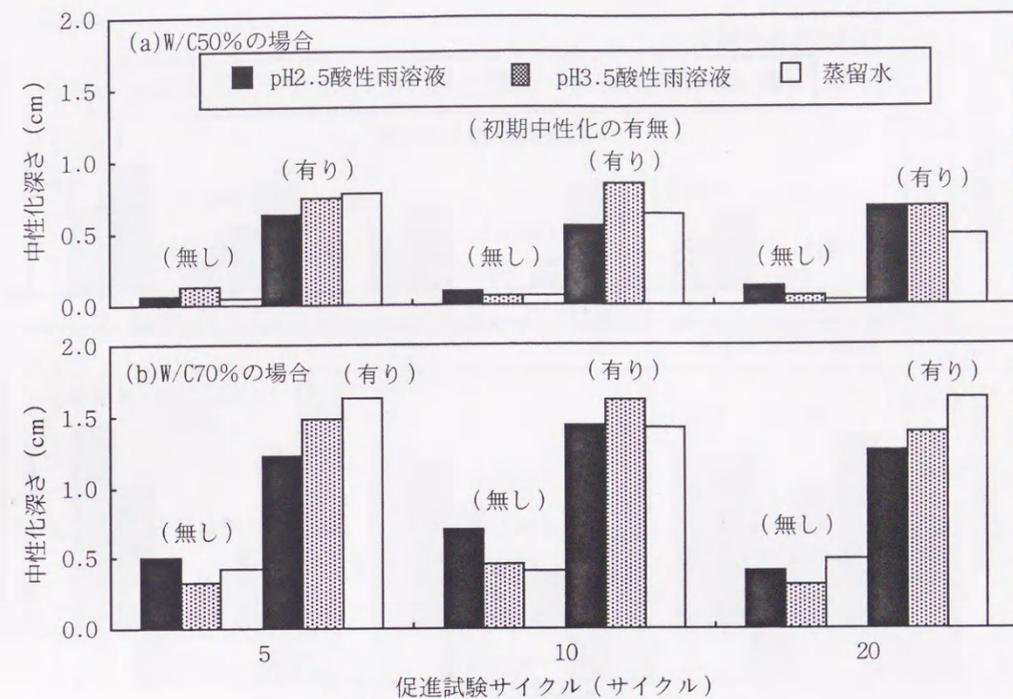


図2.18 試験面からの中性化深さ

性化層が存在するため、促進試験の初期の段階では水酸イオンの溶出が遅れることによると考えられる。

図2.17には各促進試験サイクル終了後に実施した浸漬溶液中のカルシウムイオンおよびケイ素の定量結果を示した。これ等の結果によると、カルシウムイオンの溶出量は浸漬液のpHが低くなるに従って大きくなり、特に、酸性度が最も高いpH2.5酸性雨溶液に浸漬した場合に顕著であった。ただし、促進試験サイクルが経過するに従って溶出量は徐々に小さくなる傾向にあった。もう一方のケイ素については、酸性度が最も高いpH2.5酸性雨溶液に浸漬した場合に若干溶出量が多くなっていたが、pH3.5溶液と蒸留水との差はあまり認められなかった。なお、カルシウムイオンは初期中性化がある場合の方が、ケイ素においては反対に初期中性化が無い方が溶出量が幾分大きくなる傾向が認められたが、これが有意な差であるかについては今回の結果のみからは明確ではない。

これ等の結果から、酸性雨はそれが作用し始めた初期段階においてコンクリート中の水酸イオンやカルシウムイオンを減少させるが、経時的にその量は少なくなることが明らかとなった。

e) 酸性雨がコンクリートの中性化に及ぼす影響

中性化の測定はフェノールフタレイン法により行い、図2.12に示した①ひび割れの影響を受けない試験面の中性化深さ、②ひび割れ面の試験面から鉄筋方向への中性化深さ、および③ひび割れ面からコンクリート内部方向への平均中性化深さを調べた。

1) ひび割れの影響を受けない健全部に及ぼす影響

図2.18に試験面からの中性化深さ(図2.12①の部分)の結果を示した。この結果から、

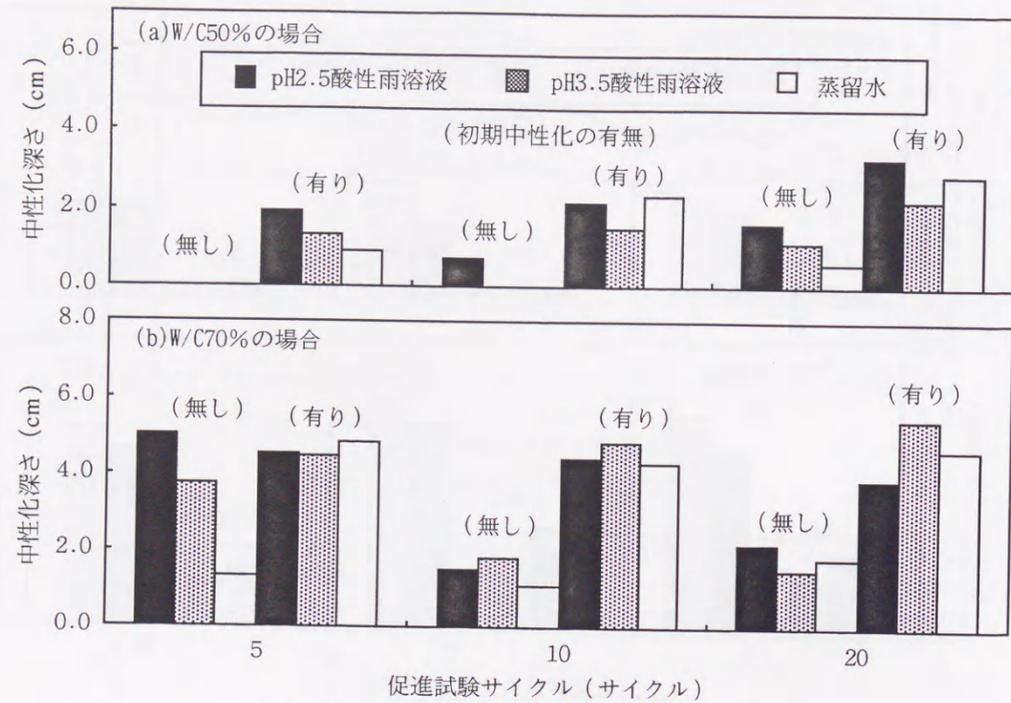


図2.19 ひび割れ面の中性化深さ

酸性雨がコンクリートの健全部の中性化に及ぼす影響は次の通りであった。まず、W/C50%の場合では浸漬液の違いおよび初期中性化の有無で明確な傾向を把握することはできなかった。

一方、W/C70%の場合では、初期中性化無し供試体においてはpHが2.5程度に低いと中性化深さは幾分大きくなっていたが、促進試験サイクルが進行するにつれて他の浸漬液との差は徐々に小さくなっていった。また、pH3.5溶液と蒸留水の場合を比較すると、両者に殆ど差がないか、場合によっては蒸留水浸漬の方が中性化深さが大きくなっていった。これに対し、初期中性化有り供試体においては全般的に酸性雨溶液の影響は認められず、むしろ蒸留水に浸漬した方が中性化の進行は早くなる傾向も現れていた。

ロ) ひび割れ部に及ぼす影響

図2.19にはひび割れ面における中性化深さ(図2.12②の部分)の結果を示した。この結果においても上述の試験面における結果と同様に初期中性化の有無によって差が認められ、初期中性化を施した供試体においては浸漬液の違いによる明確な傾向は認められなかったのに対し、初期中性化が無い供試体では浸漬液のpHが低い程初期段階における中性化の進行速度は大きかったが、促進試験サイクルが進行するに従って浸漬液の違いによる差は徐々に認められなくなっていた。

一方、図2.20に示したひび割れ面からコンクリート内部方向への平均中性化深さ(図2.12③の部分)の結果では、W/C50%の供試体では初期中性化の有無で明確な傾向を確認することができなかったが、W/C70%のものでは初期中性化が無い場合には上述のひび割れ

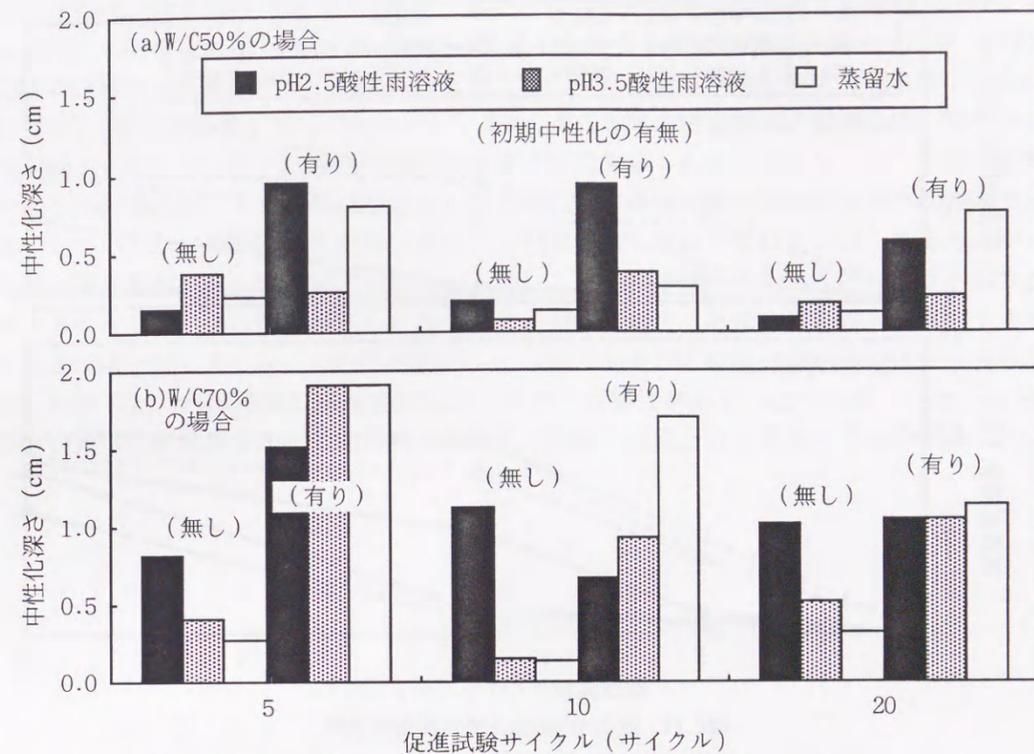


図2.20 ひび割れ面からコンクリート内部方向への中性化深さ

表2.8 供試体の中性化部分における細孔構造

測定項目	測定場所	初期中性化無し		初期中性化有り	
		pH3.5酸性雨	蒸留水	pH3.5酸性雨	蒸留水
全細孔容積 (cc/g)		0.0580	0.0722	0.0834	0.0842
平均細孔径 (nm)		0.0283	0.0303	0.0318	0.0347
かさ密度 (g/cc)		2.23	2.10	2.07	2.08
真密度 (g/cc)		2.56	2.49	2.50	2.52
気孔率 (%)		12.9	15.2	17.3	17.5

面における結果と同様に、浸漬溶液のpHが低い程中性化の進行が早く、酸性雨の影響が認められた。これに対し、初期中性化が有る場合では浸漬液のpHが高い程中性化の進行が早くなっており、酸性雨の影響は認められなかった。

エ) 細孔構造がコンクリートの中性化に及ぼす影響

ここでは、初期中性化の有無および浸漬液の酸性度の違いがコンクリートの中性化部分の細孔構造に及ぼす影響を調べ、この結果を基に細孔構造と中性化の進行との関係について考察する。

表2.8に促進試験20サイクル終了後のW/C70%供試体の中性化部分におけるセメントペー

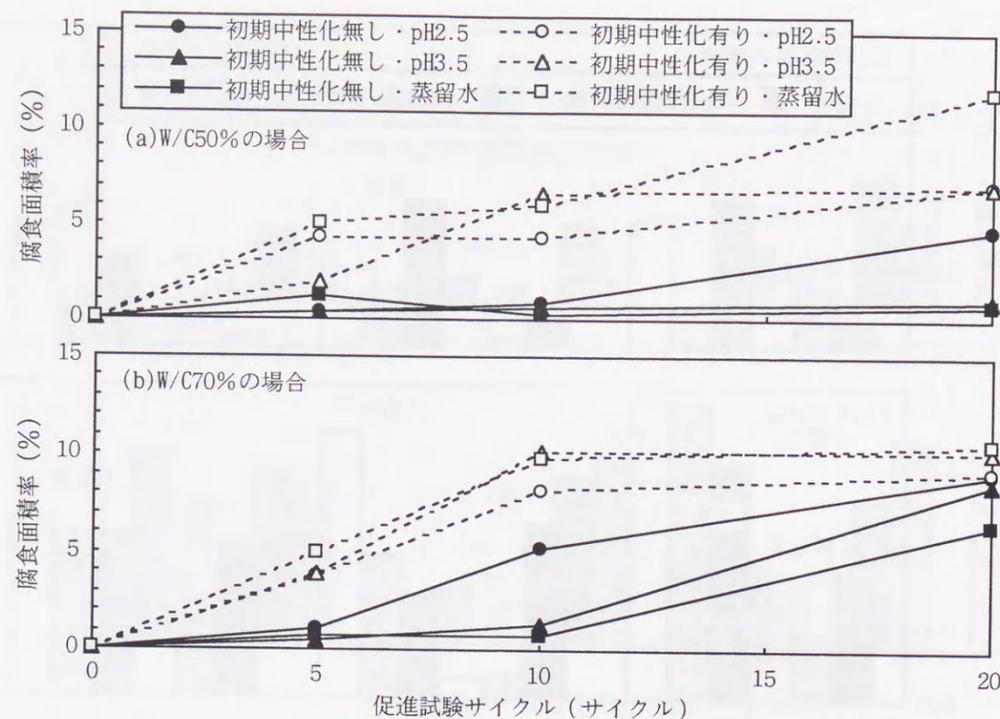


図2.21 鉄筋中央6cm区間の腐食面積率

スト部分の細孔構造を調べた結果を示した。この結果によると、初期中性化を施した供試体では中性化部の細孔組織が大きくなっており、多孔質化が進行していた。また、浸漬液の違いについて見ると、蒸留水浸漬供試体の方が細孔容積が大きくなっており、これ等の結果は図2.15に示した重量変化の20サイクルの結果と良く対応するものであった。この結果並びに図2.15の重量変化の結果から、酸性雨がコンクリートの中性化に及ぼす影響に関する既述の結果を考察すると次のようになる。即ち、初期中性化が無い場合は、酸性雨の作用の初期段階では酸による中和作用が卓越するため、pHが低いほど中性化速度は速くなる。しかし、コンクリート組織の多孔質化はpHの高い方がより進むため、次第にpHの高い場合のCO₂の影響による中性化が加速され（一般に、セメント硬化体の細孔組織が多孔質化するほど中性化の進行は早くなることが知られている）、時間の経過とともに酸性雨が中性化に及ぼす影響は小さくなるものと考えられる。また、初期中性化が有る場合では、酸性雨の作用の初期段階から組織の多孔質化はpHの高い溶液の方が進むため、酸性雨が中性化に及ぼす影響は現れず、かえって蒸留水の場合の方が中性化の進行が速くなるものと考えられる。

g) 酸性雨がコンクリートのひび割れ部の鉄筋腐食に及ぼす影響

巻末写真2.2に鉄筋の腐食状況の一例を、また、図2.21には鉄筋腐食面積率の経時変化を示した。なお、鉄筋の腐食面積の測定は、供試体端部からの腐食の影響を考慮し、鉄筋両端の2cm区間を除く6cmの区間を対象とした。これらの結果からコンクリートのW/C、酸性雨および初期中性化の有無の影響は次の通りであった。まず、W/Cの影響に関してはW/C

が大きいほど腐食傾向が明らかに高かった。次に、酸性雨の影響に関しては初期中性化無し供試体を酸性度が最も高いpH2.5溶液に浸漬した場合に腐食面積率が高かったが、pH3.5溶液と蒸留水との差はあまり明確ではなかった。これに対し、初期中性化有り供試体ではW/C50%の場合は結果のばらつきが多く、また、W/C70%の場合では浸漬液の違いで明確な差が無かったことから、酸性雨の影響を顕著に確認することはできなかった。一方、初期中性化の影響に関しては、初期中性化が有る場合では促進試験の初期段階から鉄筋腐食が進行していたが、初期中性化が無い場合では初期の腐食量は少ないものの、ある時点から急激に腐食量が大きくなる傾向を示した。そして、初期中性化の有無に拘わらず、腐食量が大きくなるサイクル数は既述した重量変化の結果において重量の減少傾向を示すサイクル数とはほぼ一致していた。このことから、コンクリートがその成分の溶出によって多孔質化し始めると、内部鉄筋の腐食性が急激に高まる可能性があることが示唆された。なお、以上に述べた鉄筋腐食の状況は前項で述べた中性化の状況と良く整合するものであった。

(2) シリーズⅡの結果および考察

a) 酸性雨劣化に及ぼすひび割れ幅およびかぶりの影響

1) 中性化に及ぼすひび割れ幅の影響

図2.22にひび割れ面の中性化深さ(図2.12②の部分)の結果をひび割れ幅ごとに示した。この結果から、初期中性化の有無に拘わらず、ひび割れ幅が大きくなるとひび割れ面における中性化深さが大きくなっていったが、酸性雨の影響は顕著には認められなかった。唯一、ひび割れ幅0.2mm供試体のW/C50%で初期中性化が無い場合に酸性雨の影響が認められたが、シリーズⅠの結果からも明らかなように、促進試験サイクルが更に経過すれば、その影響は小さくなるものと考えられる。

また、図2.23にはひび割れ面からコンクリートの内部方向への中性化深さ(図2.12③の部分)の結果を示した。この結果から、ひび割れ幅および初期中性化の有無を要因として酸性雨の影響を見ると、まず、ひび割れ幅0.3mmの場合では、W/Cに拘わらず初期中性化有り供試体は酸性雨浸漬の方が中性化深さが大きかったが、初期中性化無し供試体では反対に酸性雨浸漬の方が中性化深さが小さくなっていった。これに対し、ひび割れ幅が0.2mmの場合では、初期中性化無し供試体は酸性雨溶液浸漬の方が中性化深さが大きかったが、初期中性化有り供試体では反対に酸性雨溶液浸漬の方が中性化深さは小さくなっており、本結果からはひび割れ幅および初期中性化の有無で酸性雨の影響に関する一定の傾向を確認するには至らなかった。

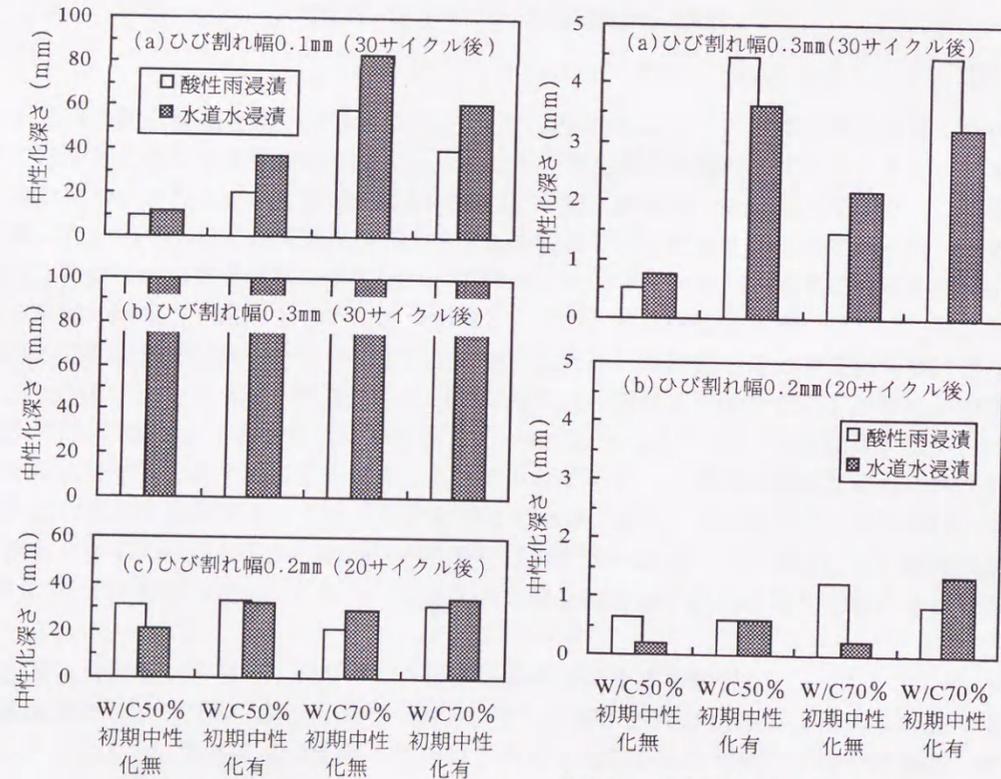


図2.22 ひび割れ面の中性化深さ

図2.23 ひび割れ面からコンクリート内部方向への平均中性化深さ

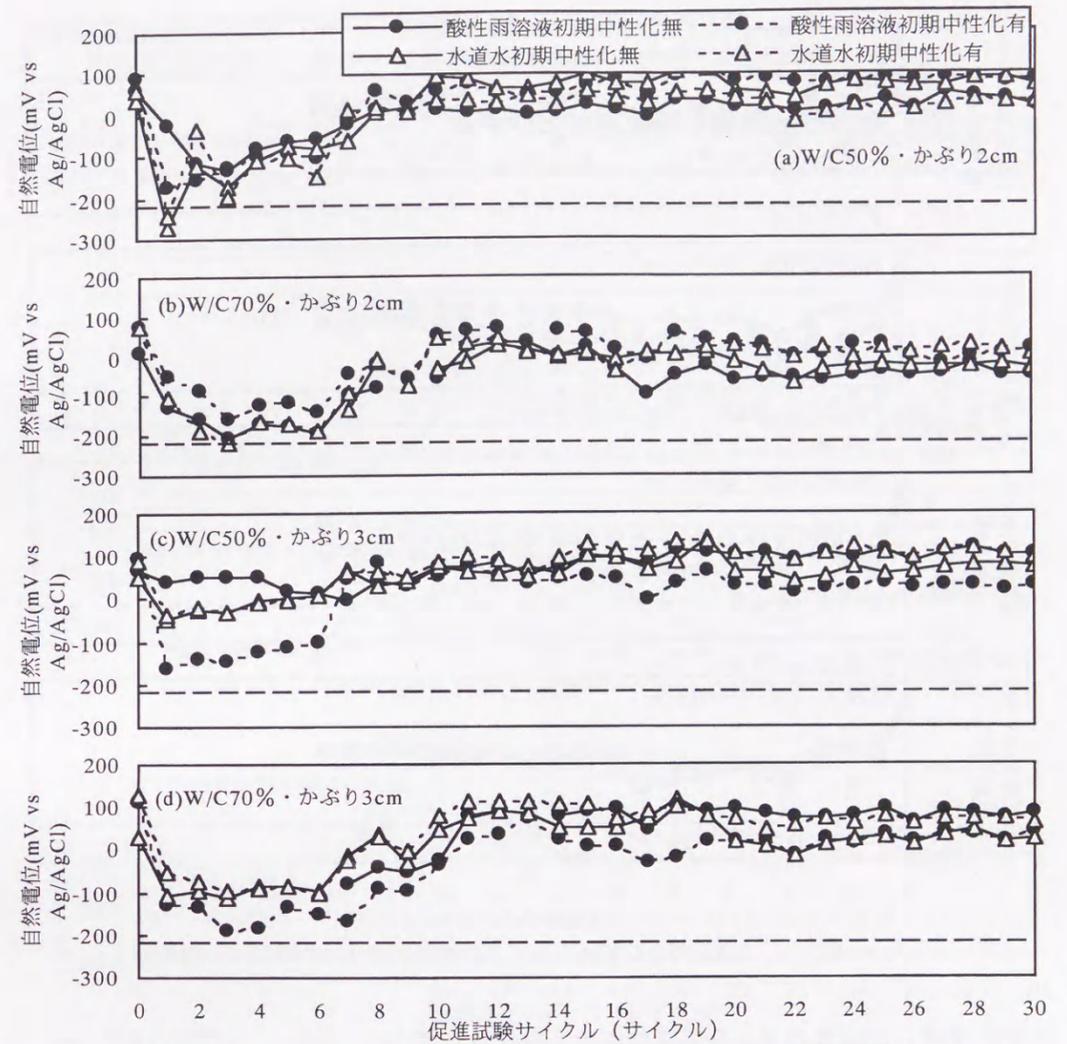


図2.24 0.1mmのひび割れを有する無被覆供試体中の鉄筋の自然電位

ロ) 鉄筋腐食に及ぼすひび割れ幅およびかぶりの影響

図2.24~図2.26には、劣化促進試験期間中の各供試体において測定した鉄筋の自然電位(以下、鉄筋電位と称す)の経時変化を示した。なお、これ等の図中には一般に顕著な鉄筋腐食が生じているとされている -220mV (ASTMの鉄筋腐食の評価規準⁴⁴⁾である -350mV vs. CSE に相当)の値を点線で示してある。これ等の結果から、まずひび割れ幅の影響について見ると、0.1mm程度のひび割れを有する供試体においては、鉄筋電位はW/Cやかぶり厚さの如何に拘わらず5サイクルまでは卑な方向に変化する傾向を示していたが、その後は貴変傾向に転じ非腐食領域とされている電位値で安定的に推移していた。しかし、ひび割れ幅が大きくなるに従って5サイクル以降の鉄筋電位は卑な値で安定する傾向が見られ、ひび割れ幅が0.3mm程度になると腐食領域に近い電位を示す状況も認められた。

次に、浸漬溶液の違いについて見ると、多少のばらつきはあるものの、全般的に酸性雨

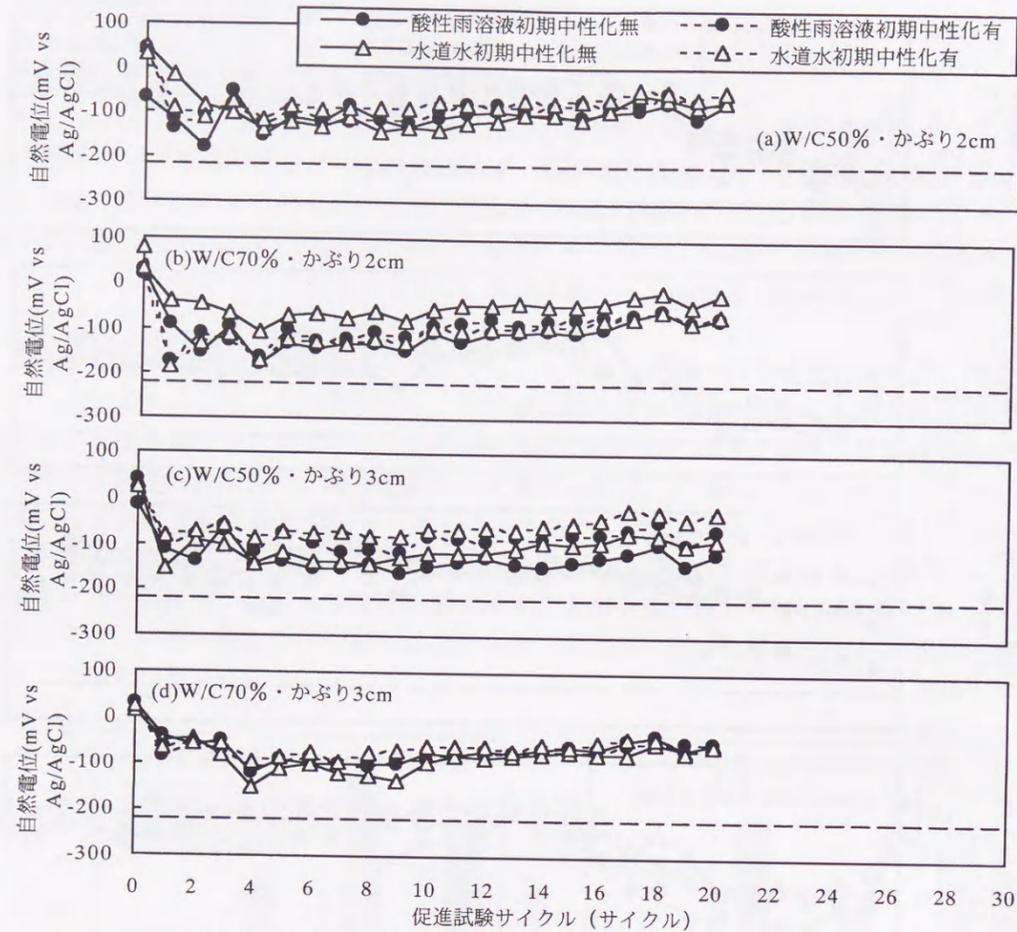


図2.25 0.2mmのひび割れを有する無被覆供試体中の鉄筋の自然電位

溶液に浸漬した場合の方が鉄筋電位は低い値を示しており、特に、ひび割れ幅0.3mm、かぶり2cmの場合の相対的に腐食し易い傾向にある供試体においては酸性雨溶液の影響が強く現れていた。

更に、ひび割れ幅0.3mm供試体において初期中性化の影響を見ると、初期中性化が無い場合には浸漬液の違いで電位の経時変化に大きな差は認められなかったが、初期中性化が有る場合では、酸性雨溶液浸漬の場合の自然電位が少なくとも20サイクル程度まではW/Cおよびかぶりの如何に拘わらず水道水浸漬の場合に比べて卑な値を示していた。このことは、ある程度中性化が進行したコンクリート構造物に酸性雨が作用した場合に、鉄筋腐食の開始が早まる可能性のあることを示唆している。

図2.27～図2.29には鉄筋の腐食面積率をひび割れ幅ごとに示した。これらの結果から、一般的に鉄筋腐食に及ぼす酸性雨の影響が認められ、それはひび割れ幅が大きくなるほど、また、かぶりが薄いほど強く現れる傾向にあった。ただし、初期中性化の有無やW/Cの相違による酸性雨の影響度の違いについては一定の傾向を認めるまでには至らなかった。

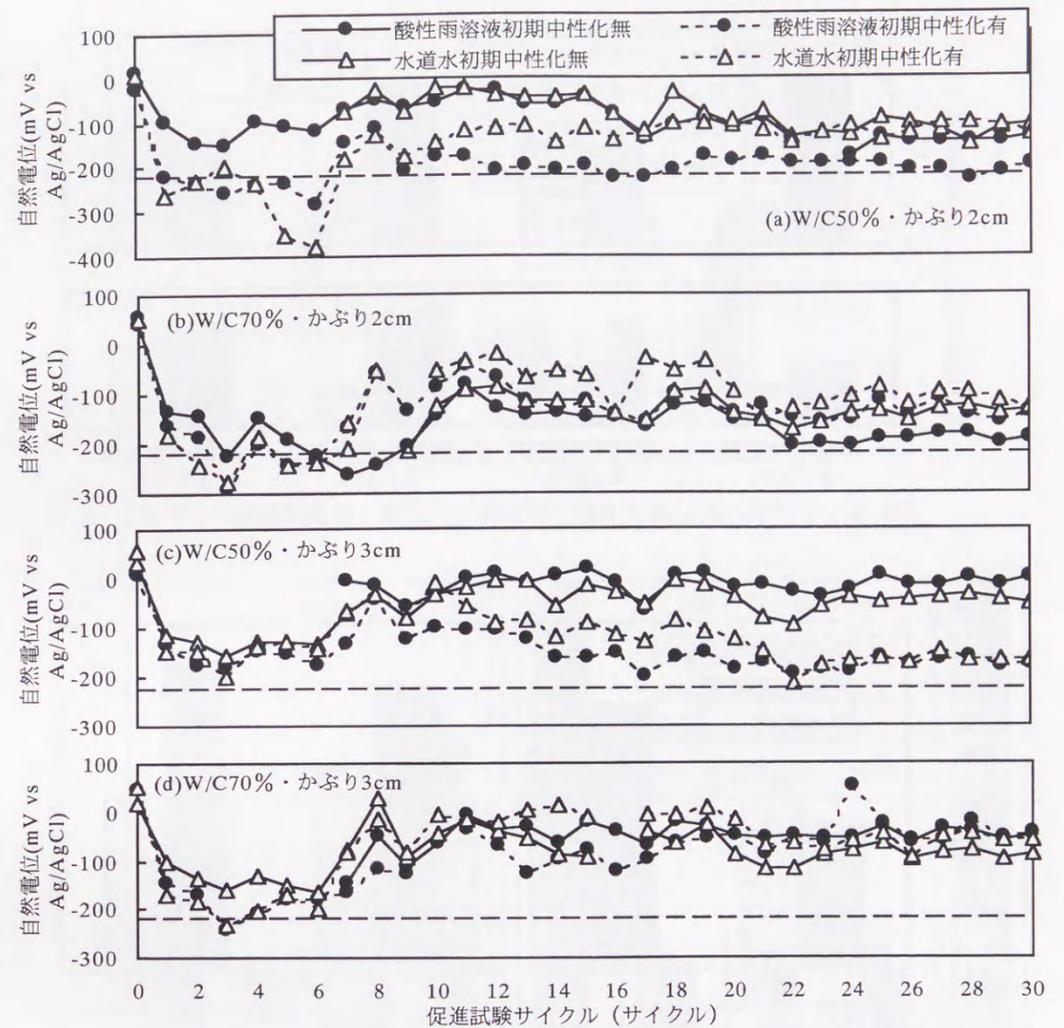


図2.26 0.3mmのひび割れを有する無被覆供試体中の鉄筋の自然電位

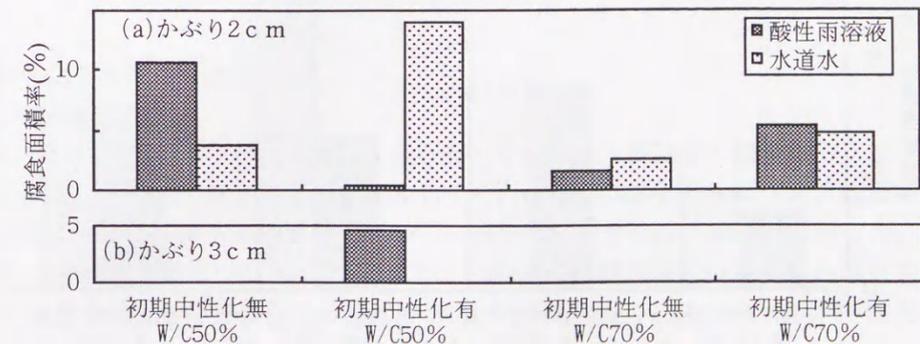


図2.27 ひび割れ幅0.1mm供試体の鉄筋腐食面積率 (促進試験30サイクル)

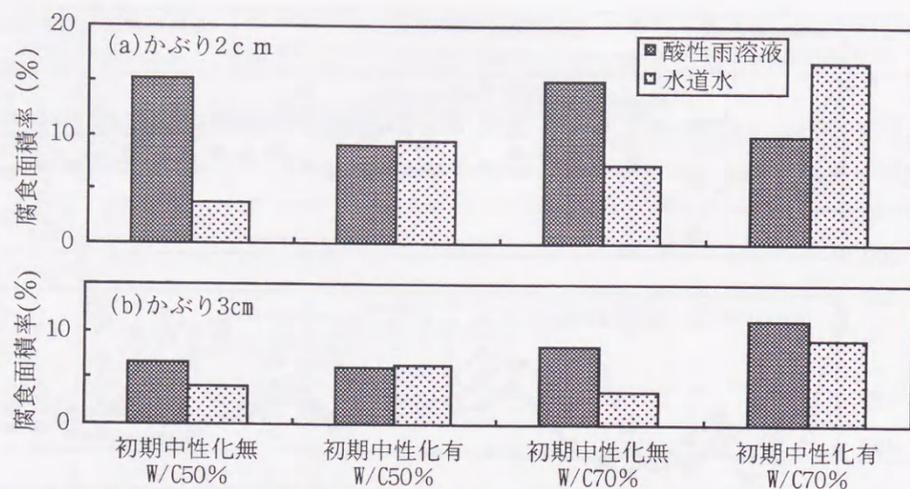


図2.28 ひび割れ幅0.2mm供試体の鉄筋腐食面積率（促進試験20サイクル）

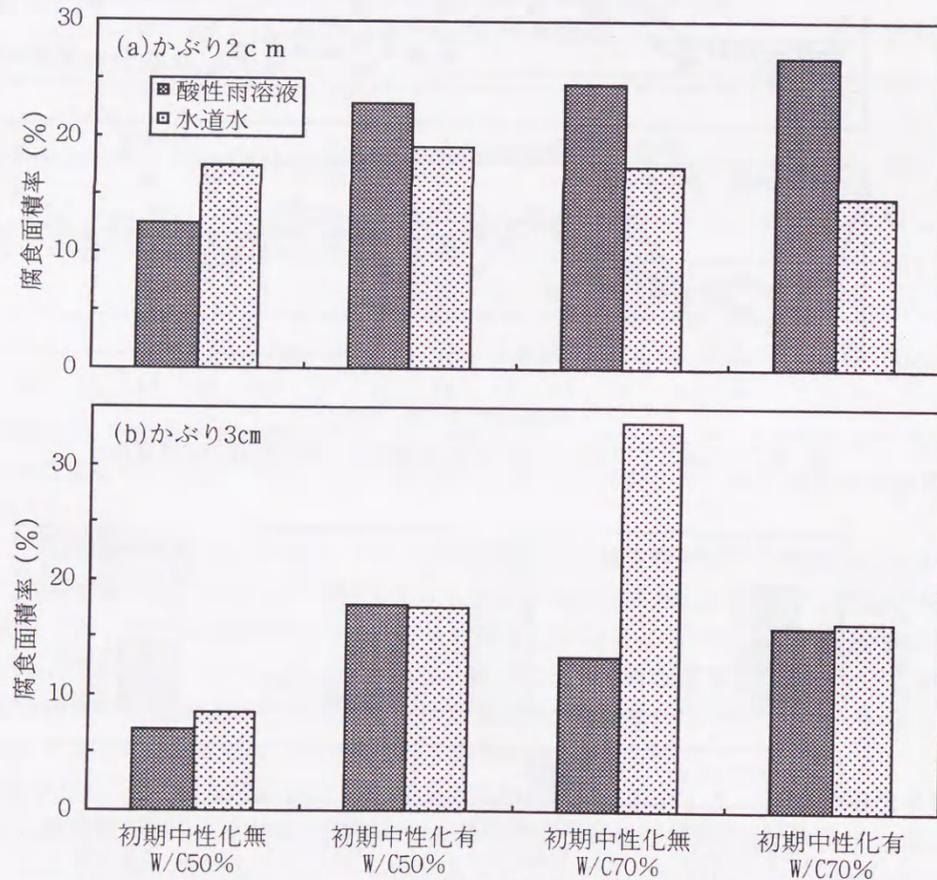


図2.29 ひび割れ幅0.3mm供試体の鉄筋腐食面積率（促進試験30サイクル）

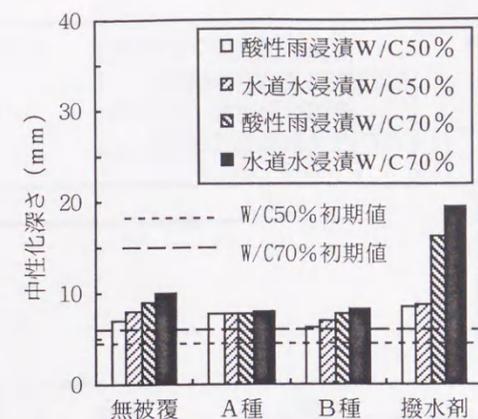


図2.30 表面被覆供試体の試験面の中性化深さ

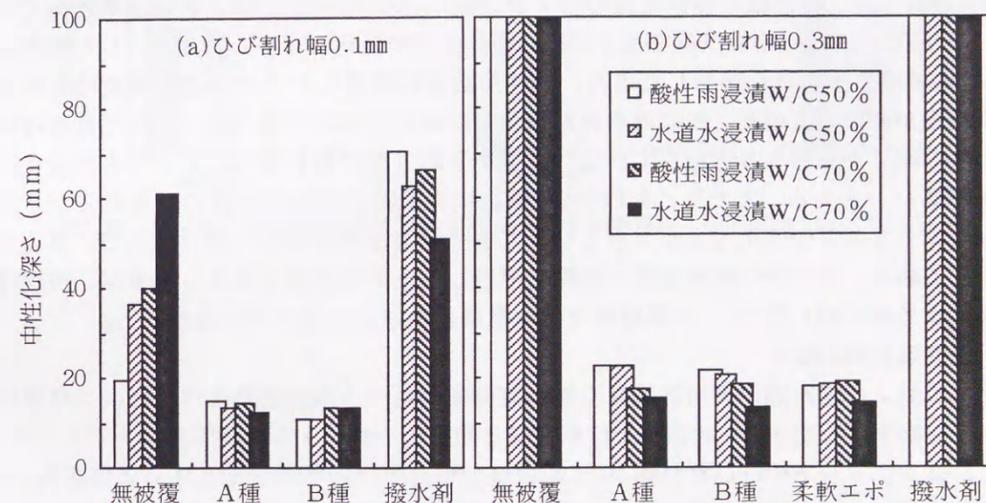


図2.31 表面被覆供試体におけるひび割れ面の中性化深さ

b) 表面被覆材の劣化抑制効果

1) 中性化抑制効果

ここでは、ある程度中性化が進行した既存コンクリート構造物の補修を想定し、初期中性化を施した供試体に表面被覆材を塗布してその中性化抑制効果を調べた。図2.30に劣化促進試験30サイクル後の試験面（図2.12①の部分）の中性化深さの結果を示した。この結果から、撥水剤を塗布した供試体でW/C70%の場合に比較的著しい中性化の進行が認められたが、その他の表面被覆供試体ではW/Cおよび浸漬溶液の種類に拘わらず中性化深さに大きな差が認められず、初期中性化後の中性化の進行は小さかった。

図2.31には劣化促進試験30サイクル後の表面被覆供試体のひび割れ面における中性化深さ（図2.12②の部分）の結果をひび割れ幅ごとに示した。撥水剤を塗布した供試体ではひ



図2.32 ひび割れ幅0.1mm表面被覆供試体の鉄筋腐食面積率（促進試験30サイクル）

ひび割れ幅、W/C、浸漬液の種類に拘わらずひび割れ箇所の中性化抑制効果は殆ど無く、特に、ひび割れ幅0.3mmの供試体ではひび割れ面は全面中性化していた。また、ひび割れ幅0.1mmの供試体に撥水剤を塗布した場合、酸性雨溶液に浸漬した方が水道水浸漬のものよりも中性化が進行していた。その他の表面被覆材においてはひび割れ面の中性化深さは初期中性化の時点からあまり進行していないと予測され、ひび割れ箇所においても中性化抑制効果が高いと言える。ただし、W/C70%の場合に浸漬液が酸性雨溶液の場合の方が水道水のものよりも若干中性化深さが大きくなっており、酸性雨の影響が幾分現れているようである。これは、溶液中の酸性物質が被膜を浸透したためであると考えられるが、被覆材の種類による差は図2.7に示した単離膜での結果ほど明確には認められなかった。

ロ)鉄筋腐食抑制効果

図2.32および図2.33に表面被覆材の鉄筋腐食抑制効果の調査結果を示した。これ等の結果から、撥水剤を塗布した供試体では無被覆と同等かそれ以上の鉄筋腐食量を示しており、特に、コンクリートのひび割れ幅が0.3mm程度の場合では撥水剤を塗布すると無被覆の2倍位の腐食量となるケースも見られ鉄筋腐食抑制効果は全く認められなかった。その他の表面被覆供試体においてはどれも高い防食性を示しており、中でも厚膜柔軟形エポキシ樹脂被覆材の防食効果が高いようであった。ただし、鉄筋腐食量は小さいものの、これ等表面被覆供試体の鉄筋腐食傾向を見ると、酸性雨溶液に浸漬した場合の方が水道水浸漬の場合よりも若干ではあるが腐食し易い傾向が認められ、前述の「イ)中性化抑制効果」においても述べた酸性物質（この場合は腐食性物質）の浸透に起因するものと考えられた。

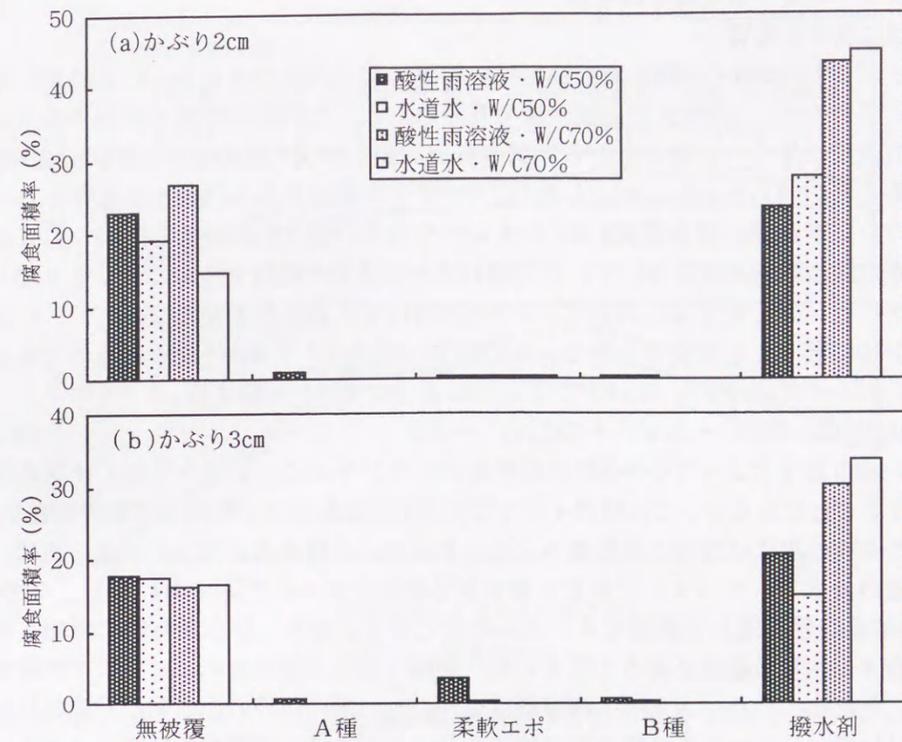
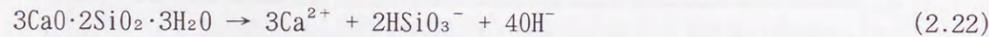


図2.33 ひび割れ幅0.3mm表面被覆供試体の鉄筋腐食面積率（促進試験30サイクル）

(3) シリーズⅢの結果および考察

a) 外観に及ぼす影響

シリーズⅢではpH3.0の酸性雨溶液を用いたが、促進試験22サイクル終了時点においてもシリーズⅠのpH2.5の酸性雨溶液浸漬で見られたような供試体表面の変色やセメントペーストの消失は無く、このことから供試体表面に変色が現れ始める溶液のpHは2.5程度以下であることが明らかとなった。しかし、7サイクル目辺りから蒸留水を散布した一部の供試体のひび割れ部に巻末写真2.3に示すような白色の粉化物が析出し始めた。この析出物は促進試験の乾燥過程において、ひび割れ部から水分が逸散する際に生じるものと考えられるが、セメント硬化体において、C-S-Hを始めとする水和生成物は表2.9⁴⁰⁾に示すようにpHが10に近づくと不安定となり、その結果、例えばC-S-Hの代表的なものであるトバモライトゲル(3CaO·2SiO₂·3H₂O)では以下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が分解するとカルシウムイオンやケイ酸イオンの溶出を引き起こすことになるが、これ等のイオンは劣化促進試験のCO₂濃度5%の乾燥過程を通じ、それぞれ中性の水には難溶の炭酸カルシウムおよびケイ酸カルシウムとなる。更に、非中性化領域のセメントペーストに多量に含まれる水酸化カルシウムにおいても、このCO₂濃度5%の乾燥過程を通じて炭酸カルシウムに変化する。即ち、ひび割れ部に析出した白色の粉化物はこれらの塩類であると考えられ、実際に粉末X線回折によってこの両者が検出された。ただし、シリーズⅠでは溶液浸漬過程においてこれ等の生成物が溶液中に溶解するのに対して、シリーズⅢの場合では溶液を散布したため、溶解するまでには至らなかったものと考えられる。

一方、酸性雨溶液を散布した供試体の一部においても同様の析出物が認められたが、その割合は蒸留水散布の場合よりも少なかった。この原因の一つとして、酸性雨溶液散布の供試体においても蒸留水散布の場合と同様にカルシウムイオンやケイ酸イオンが溶出するものと考えられるが、特に炭酸カルシウムの場合は溶液の酸性度が高いと再度イオンに解離し溶出するために粉化物の量が少なくなった可能性が考えられる。

なお、実際の構造物において見られるつらら状物質の生成は今回の場合と若干生成過程は異なるが、シリーズⅢの手法により、ある程度評価することが可能であると考えられる。

表2.9 水和生成物が安定する最小pH値

水和生成物	pH平衡値
C ₅ S ₆ H _{5.6}	10.4
C ₄ AH _{1.9}	11.43
Aluminate Sulphate Hydrates	10.17
Ca(OH) ₂	12.23

b) 重量変化に及ぼす影響

図2.34に劣化促進試験7、14および22サイクル後における各供試体の重量変化率を示した。この内、W/C70%の供試体の結果から初期中性化の有無を要因として酸性雨の影響を見る

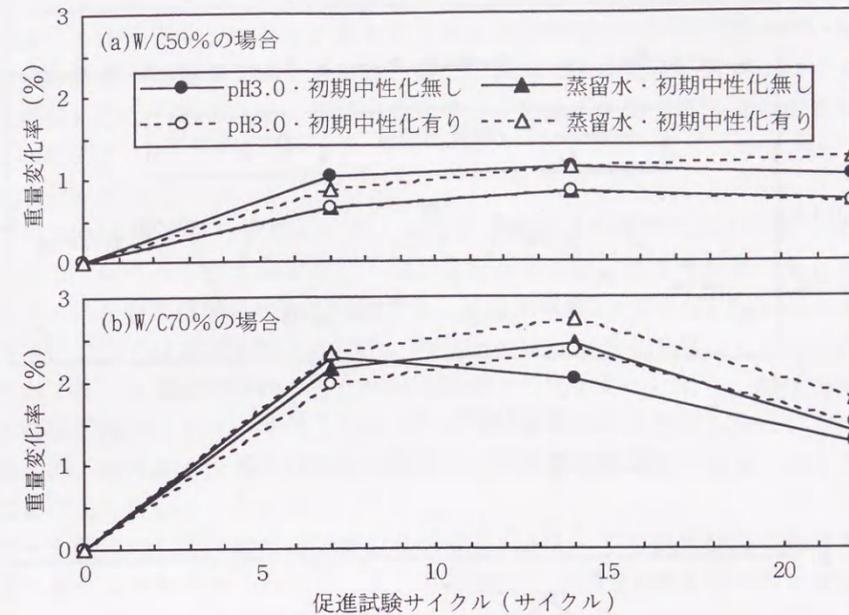


図2.34 重量変化率

と、初期中性化無し供試体では散布液が酸性雨溶液浸漬の場合で7サイクル目以降から、蒸留水散布の場合では14サイクル目から重量の減少傾向が認められたが、22サイクル終了時点での両者の重量減少率の差は小さくなってきており、酸性雨の影響は明確には認められなかった。これに対し、初期中性化有り供試体では蒸留水浸漬の方が重量減少が大きくなっていった。これ等の何れの場合も、定性的な傾向はシリーズⅠにおいて得られた結果と同様であった。一方、W/Cが50%の供試体においては促進試験中顕著な重量減少は認められず、この結果からは酸性雨の影響を論じることはできない。

c) 散布液中への水酸イオン、カルシウムイオンおよびシリカの溶出

図2.35に劣化促進試験前後の浸漬液のpHを測定することによって、供試体から散布溶液中に溶出した水酸イオン量を算出した結果を各促進試験サイクル毎に示した。この結果によると、散布液のpHの違いによって水酸イオンの溶出量にかなりの差が認められ、pH3.0の酸性雨溶液の場合の溶出量はpH5~6程度の蒸留水の場合の100~1000倍であった。

図2.36には供試体から散布溶液中に溶出したカルシウムイオンおよびケイ素の定量結果を示した。この結果によると、カルシウムイオンについては促進試験期間を通じて溶出量にほとんど変化はなかったが、ケイ素についてはサイクルの進行に伴って溶出量は徐々に減少していた。また、散布液の違いでそれぞれの溶出量を比較すると、カルシウムイオンにおいては酸性雨溶液を散布した方が溶出量は若干大きくなるようであったが、シリーズⅠの場合ほど顕著な傾向は認められなかった。これにはシリーズⅠおよびシリーズⅢにおける溶液の作用方式の相違が影響しているものと考えられ、浸漬方式であるシリーズⅠにおいては供試体表面は常に大量の溶液と接しているために、浸漬液の違いによる差が顕著に現れたものと考えられる。なお、ケイ素については散布液の違いで明確な差は認められなかった。

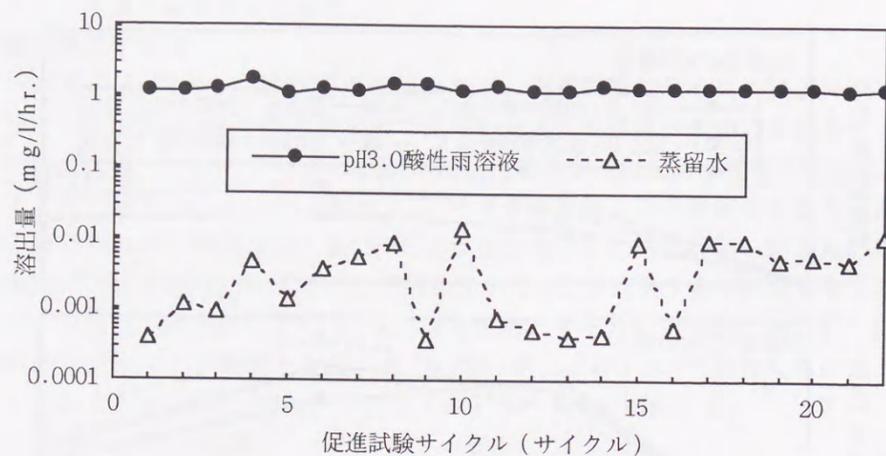


図2.35 散布液中への水酸イオン溶出量

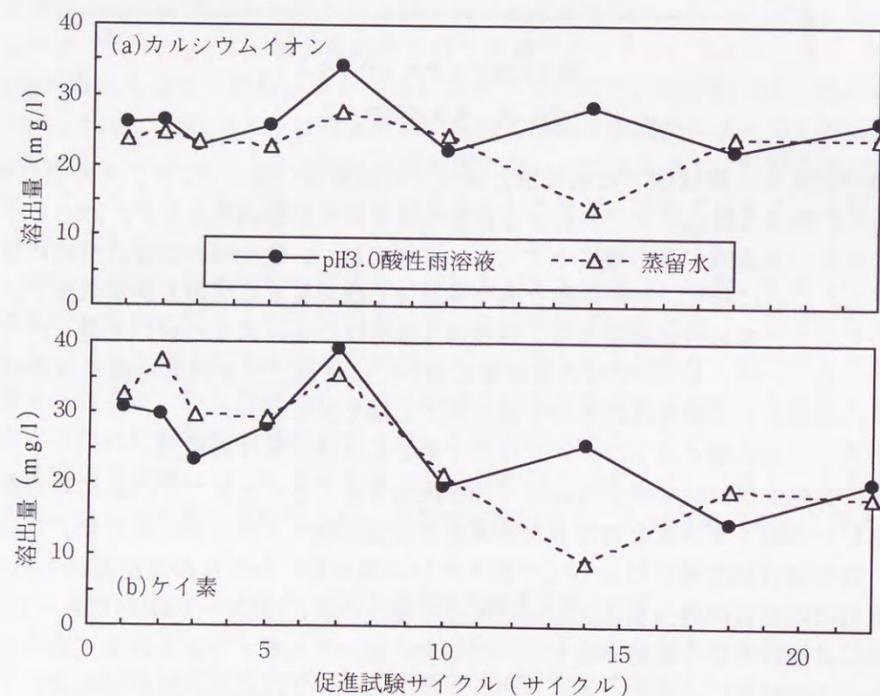


図2.36 散布液中へのカルシウムイオンおよびケイ素の溶出

d)EPMA による各種元素の供試体断面分析結果

ここでは、供試体から散布液に溶出する成分（カルシウムおよびケイ素）および散布液から供試体中に浸入する成分（硫黄および塩素）を面分析した結果をそれらのマッピング像として巻末写真2.4~2.7に示した。また、巻末写真2.8にはEPMAによる面分析と同一断面におけるフェノールフタレイン呈色反応の写真も示した。これによって、中性化および非中性化領域における各種元素の分布状況を明確にすることができる。なお、EPMA

の分析箇所は寸法40×40mmの供試体断面のうち、2表面を含む29.7×29.7mmとした。また、EPMA 写真には各元素のX線強度が強くなるほど画像中の色彩が紫→藍→青→緑→黄→橙→赤→白となるよう処理してある。即ち、全ての試料でX線強度の最大が15ポイントになるように画像処理してあるため、画像の色彩の分布および色調で各元素の相対的な含有量および分布に関する知見が得られる。

1)溶出成分について

これ等のEPMA 写真から全般的に言えることは散布液の種類に拘わらず、中性化を受けている部分ではカルシウムおよびケイ素の溶出が非中性化部よりも甚だ著しいことである。ここで、散布液の種類について比較すると（巻末写真2.4および2.5の(a)および(d)）、カルシウムについては蒸留水散布の場合、中性化のフロントを境界にして濃度勾配が鮮明に現れており、これ等の溶出が中性化領域に限定されているのに対し、酸性雨溶液散布の場合では濃度の境界がやや不鮮明であるが、その一方で非中性化部のカルシウム濃度の減少が確認され、酸性雨が作用した場合のカルシウムの溶出は中性化領域のみならず非中性化領域にまで及んでいることが判明した。

一方のケイ素については酸性雨溶液散布の場合、かえって中性化領域における溶出は蒸留水散布の場合よりも小さくなっていった。この原因としては（社）セメント協会が実施したコンクリート供試体の模擬酸性雨溶液中への浸漬実験⁴⁵⁾からも明らかのように、酸性雨溶液浸漬の場合ではケイ素はSiO₂の形で中性化領域に滞っていたことが考えられる。この結果から、シリーズIの「f)細孔構造がコンクリートの中性化に及ぼす影響」の結果において、酸性雨溶液に浸漬した場合の方が中性化部の細孔組織が緻密化していたのは、ここで見られたケイ素の減少量が少ないこととも符号する。

2)浸入成分について

硫黄については初期中性化を施した供試体において、ほぼ中性化のフロント付近に濃縮現象が現れていた（巻末写真2.6(a)および(d)）が、蒸留水散布供試体にも同様の現象が認められていることから、これは散布液からの浸入によるものではなく、セメント中に瞬結防止のために添加されているセッコウ成分によるものと考えられる。このような中性化部と非中性化部における硫黄の濃度差は、小林ら⁴⁶⁾によって明らかにされているように、ettringiteとして固定化されていた硫黄化合物が中性化によって硫酸イオンに解離し、濃度拡散によって供試体内部に移動するために生じたものであると考えられる。

一方の塩素については初期中性化を施した供試体に酸性雨溶液を散布した場合にのみ、僅かではあるがその浸入が認められ、更に、中性化のフロント付近を境界にして濃度差が認められた。これは塩化物イオンがコンクリート中に導入された場合、アルカリ雰囲気下ではセメント重量の約0.4%に相当する量がFriedel氏塩として固定化されることが明らかにされている⁴⁷⁾が、中性化部分では固定化が起らないために酸性雨中に含まれる塩化物イオンがコンクリート表面から浸入し、比較的速やかに中性化部より内部に移動したものと考えられる。

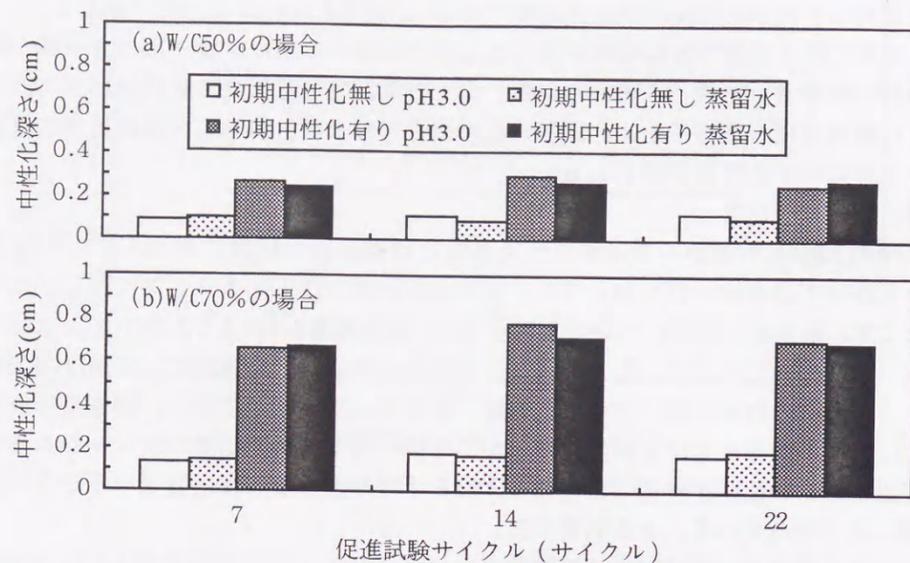


図2.37 試験面の中性化深さ

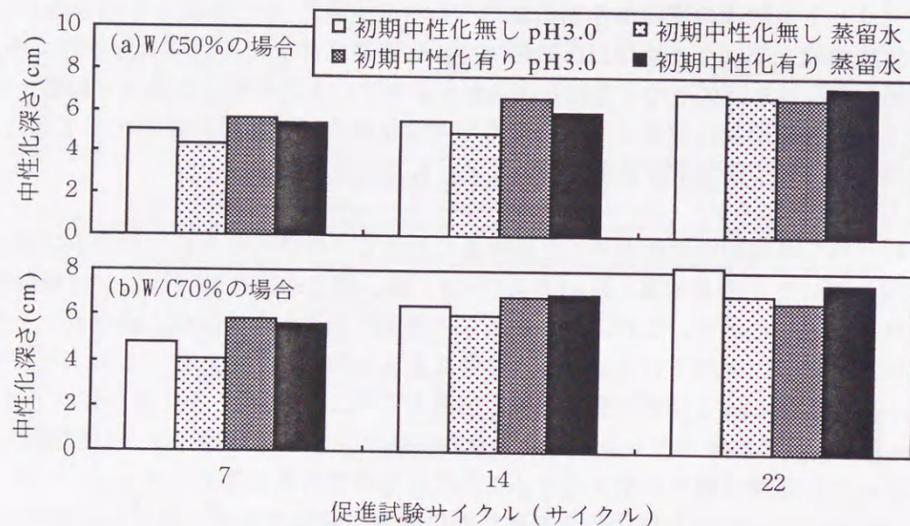


図2.38 ひび割れ面の中性化深さ

e) 中性化深さに及ぼす影響

中性化の測定はシリーズ I と同様の方法で行った。図2.37にひびわれの影響を受けない試験面からの中性化深さ（図2.12①の部分）の結果を示した。これらの結果から、W/Cおよび初期中性化の有無に拘わらず、酸性雨が供試体の健全部の中性化に及ぼす影響は殆ど認められなかった。この結果およびシリーズ I の結果から、酸性雨がコンクリートの健全部に及ぼす影響は酸性度がかなり高い降雨（pH2.5程度以下）が中性化していない新設構造物に作用する場合にのみ認められたが、それでもその影響は時間の経過とともに小さくなるようであり、また、実際に降り注いでいる降雨の酸性度では問題はないと判断される

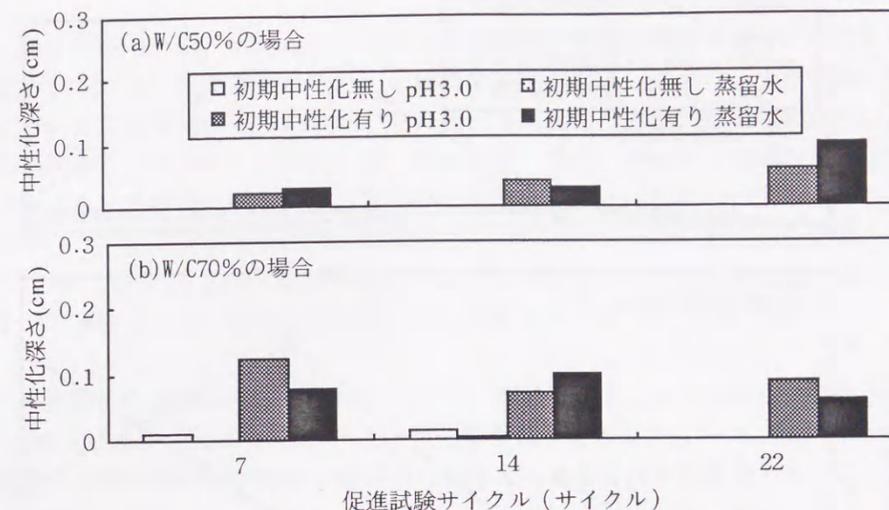


図2.39 ひび割れ面から供試体内部方向への中性化深さ

レベルであった。

次に、酸性雨がコンクリートのひび割れ部に及ぼす影響のうち、図2.38にはひび割れ面における中性化深さ（図2.12②の部分）の結果を、また、図2.39にはひび割れ面から供試体内部方向への平均中性化深さ（図2.12③の部分）の結果を示した。これらの結果から初期中性化の有無を要因として酸性雨の影響を見ると、初期中性化が無い場合では酸性雨溶液を散布した供試体の方が蒸留水散布のものよりも中性化の進行が大きく、また、その傾向はW/C70%の場合に顕著であった。これに対し、初期中性化がある場合では全般的傾向として、蒸留水散布の方がサイクルの終盤における中性化の進行が著しく、酸性雨の影響は認められなかった。この結果とシリーズ I およびシリーズ II の結果を総括すると、酸性雨がひび割れ部の中性化に及ぼす影響はW/Cが70%程度に大きく、中性化が進行していない新設構造物に酸性雨が作用し始める比較的初期段階において認められるものの、その影響は時間の経過とともに小さくなるようである。これに対し、W/Cが50%程度に小さい場合や、ある程度中性化が進行している既存構造物では、ひび割れ部の中性化に及ぼす影響は酸性雨が作用し始める初期段階から殆ど認められないようである。

f) ひび割れ部の鉄筋腐食に及ぼす影響

図2.40にひび割れを有する供試体のひび割れを中心とした鉄筋両端の2cm区間を除く6cm区間における鉄筋の腐食面積を示した。なお、ひび割れのない供試体の腐食面積は散布液の如何に拘わらず極僅かであり、明確な差は認められなかった。図2.40の結果において特に腐食面積が大きかったW/C70%の供試体について見ると、酸性雨の影響はシリーズ I の結果と同様、特に初期中性化が無い場合に顕著に認められ、散布液が酸性雨溶液の場合で7サイクル目から、蒸留水の場合では14サイクル目から腐食面積が急増した。また、この腐食面積が急増したサイクル数は供試体の重量変化の結果において重量減少の傾向が確認された時点ともほぼ一致していた。これに対し、初期中性化を施した供試体では、特に促進サイクルの初期段階において酸性雨の影響が認められたが、それ以降は浸漬液の違いで明確な差が認められなくなっていた。

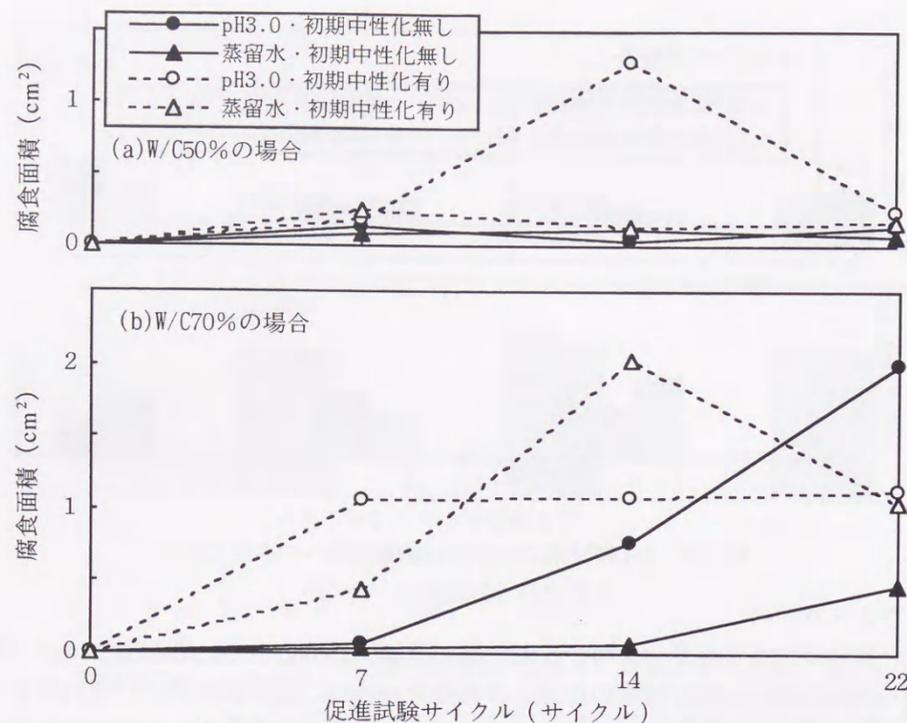


図2.40 ひび割れを有する供試体の鉄筋腐食面積

2.4.5 まとめ

本節では酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響について、本研究において考案した劣化促進試験方法により、中性化と酸性雨による複合劣化という観点から評価することを試みた。その結果を取りまとめると以下の通りである。

(1) ひび割れなどの欠陥が無い健全なコンクリートにおいて酸性雨が中性化に及ぼす影響は、酸性度のかなり高い降雨 (pH2.5程度) が新設構造物に作用する場合にのみ認められたが、それでもその影響は時間の経過とともに小さくなるようであった。また、実際に降り注いでいる降雨の酸性度では問題はないと判断されるレベルであった。更に、ある程度中性化が進行した後の既存コンクリートの健全部においては、その後の中性化の進行に及ぼす酸性雨の影響は殆ど無いと言ってよい。一方、酸性雨がコンクリートのひび割れ部の中性化に及ぼす影響は、W/Cが70%程度に大きい新設構造物の場合に酸性雨が作用し始めてから初期の段階で認められるものの、これについても時間の経過とともにその影響は小さくなるようである。これに対し、W/Cが50%程度に小さい場合や既に中性化が進行している既存構造物では、ひび割れ部の中性化に及ぼす影響は酸性雨が作用し始める初期段階から殆ど認められない。なお、酸性雨の中性化促進に及ぼすひび割れ幅の影響については、本検討の範囲内では明確な傾向を得るまでには至らなかった。

(2) 酸性雨環境では、コンクリート中の鉄筋腐食が促進され易くなり、その影響は中性化が進行していない新設構造物ではある程度の期間が経過した後に、また、既に中性化が進行している既存構造物では比較的早期に現れる可能性が高い。その際の傾向は鉄筋の腐食性に対するコンクリートの品質が悪くなるほど、即ち、水セメント比が高いほど、かぶりが薄いほど、ひび割れ幅が大きくなるほど顕著となる。これについては、水酸イオン量の減少やひび割れ部からの酸性雨の直接的な作用の他に、EPMAによる元素の分布状態の分析結果に見られたように、中性化部分フロント付近での酸性雨中の塩化物イオンや硫酸イオンの濃縮も大きく影響しているものと考えられた。

(3) 模擬酸性雨溶液への浸漬実験において、新設コンクリートでは酸性度がかなり高い溶液 (pH2.5程度) が作用した場合に著しい重量減少を示した。一方、既存コンクリートでは酸性度の低い溶液が作用した場合の方がかえって重量減少は顕著であり、多孔質化することが確認された。

(4) コンクリートの細孔構造の分析結果から、酸性雨の作用を受けるコンクリートにおいては、一般環境の場合に比べて中性化部の組織が緻密化する傾向も認められた。また、このことはEPMAによる元素の分布状態の分析結果において、酸性雨を作用させた場合の方が中性化部のケイ素の減少量が少ないこととも符号する。ただし、水酸イオンおよびカルシウムの溶出量は雨水の酸性度が高くなるほど明らかに大きくなり、これについてもEPMAによる元素分析結果から、酸性雨が作用した場合には非中性化部分からもカルシウムが系外へ排出されている状況が認められた。

(5) 酸性雨がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響については、本検討の範囲では顕著には認められない。

(6) 雨水のpHが3を下回ると、コンクリートに茶褐色の変色およびセメントペーストの消失に伴う細骨材の露出が生じる可能性が高い。

(7) エポキシ樹脂系の表面被覆材をコンクリートに施すと、酸性雨環境においてもコンクリートの中性化や鉄筋腐食を抑制することができる。中でも、厚膜柔軟タイプのエポキシ樹脂被覆材の抑制効果が高い。アルキルアルコキシシラン系の浸透形撥水剤は酸性雨環境下において十分に中性化を抑制することができないばかりか、ひび割れ部の鉄筋腐食を抑制することも困難であり、酸性雨対策としては十分とは言えないようである。

(8) 本研究において考案した劣化促進試験法、即ち、コンクリート供試体の模擬酸性雨溶液への浸漬またはその散布と高濃度CO₂ガス環境への暴露を繰り返す試験方法によって、実際の屋外環境における酸性雨によるコンクリートの中性化および内部鉄筋の腐食に及ぼす影響をある程度評価できる。

2. 5 酸性雨環境下における暴露実験

2. 5. 1 概説

前節では酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響を比較的早期に評価するために、本研究において新たに考案した劣化促進試験法によってその影響を検討した。本節では火山活動を起源とする火山性酸性雨が降る桜島（鹿児島県）および比較地として一般的な都市環境である鎌倉市（神奈川県）に鉄筋コンクリート供試体を暴露することにより、酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響、とりわけ、コンクリートの中性化促進および鉄筋腐食への影響について実験的な検討を試みた。更に、コンクリートの劣化防止対策として、酸性雨によって損傷を受ける可能性があるコンクリート構造物における表面被覆材の有効性についても検討を行った。本節ではこの屋外暴露実験の3年間の結果を基に考察を行うことにした。

2. 5. 2 実験の概要

(1) コンクリートの使用材料および配合

コンクリートには、セメントとして普通ポルトランドセメント（比重：3.15）、細骨材および粗骨材として各々富士川産川砂（比重：2.62、吸水率：1.78%）、鹿児島谷山産砕石（比重：2.68、最大寸法：20mm）を使用した。コンクリート配合は表2.10に示す通り、W/Cを50および70%の2水準で作製し、空気量とスランプ値を調整するためにAE剤および減水剤を用いた。

(2) 表面被覆材の概要

「2.4.3(2)表面被覆材の概要」を参照。

(3) 供試体の概要

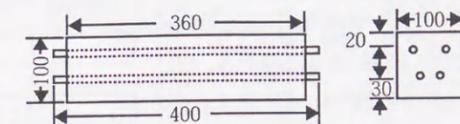
酸性雨がコンクリートの諸性状に及ぼす影響を調べるための実験には図2.41に示すAタイプおよびBタイプの2種類の供試体を用いた。また、被覆材の劣化度を調べるための実験にはクロメート処理アルミ板を用いた。

a) Aタイプ供試体

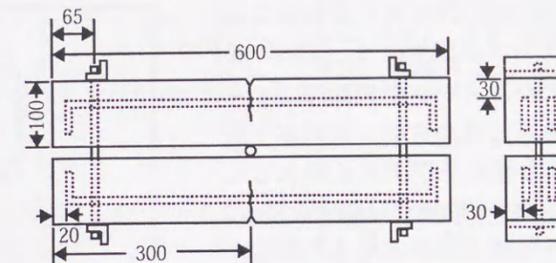
寸法100×100×360mmの鉄筋コンクリートと寸法100×100×400mmの無筋コンクリートの2種類を準備した。この内、鉄筋コンクリート供試体には、内部にかぶりを20および30mm

表2.10 暴露実験供試体のコンクリート配合

G _{MAX} (mm)	目標ス ランプ (cm)	目 標 空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単体量(kg/m ³)				A E 剤量 (ml)	減 水 剤 量 (C*%)	σ ₂₈
					W	C	S	G			
20	8	4	50	47	180	360	820	946	100	1	399
			70	49	180	257	897	955	100	1	231



(a) Aタイプ供試体（2段配筋鉄筋コンクリート）



(b) Bタイプ供試体（ひび割れ導入鉄筋コンクリート）

図2.41 供試体の形状、寸法（単位：mm）

として各2本、計4本の鉄筋（D10mm、SD345）を配筋した。この供試体では、主にコンクリートの中性化および鉄筋の腐食性並びに、これ等に対する被覆材の抑制効果について検討を行った。一方、無筋コンクリート供試体は後述する化学分析のために用いた。

b) Bタイプ供試体

現場打ちコンクリートなどでは、確率的にある程度のひび割れ等の欠陥を含んでいる場合が多く、このような欠陥部への酸性雨の影響は無視できないものと考えられる。そこで、Bタイプ供試体では、主にコンクリートのひび割れ部における中性化の進行、鉄筋の腐食性および表面被覆材の補修効果について検討を行なった。供試体の形状は、寸法100×100×600mmで、その内部にかぶりを30mmとしてD10mmの異形鉄筋（SD345）を2本配筋した。また、供試体下面のスパン中央部には、この位置に所定のひび割れを確実に導入するために幅5mm、深さ5mmのノッチを設けた。

c) 表面被覆アルミ板

暴露による被覆材の劣化度を後述する機器分析により調べるためのもので、寸法70×150×1mmのクロメート処理アルミ板に表2.4に示した被覆仕様の内、主材および上塗のみ被覆したものをを用いた。なお、暴露面以外はビニル樹脂系塗料でサイドシールおよびバックシールを施した。

(4) 供試体の作製

図2.42に供試体の作製手順を示した。供試体はコンクリート打設後、温度20℃、湿度95%RH以上の養生室内で40～50時間養生した後脱型し、28日間20℃の水中で養生した。その後、約1か月間室内に放置し、コンクリートを適度に乾燥させた状態で次に示す中性化促進に供した。本研究ではある程度中性化が進行した既存コンクリートへの酸性雨の影響も調べるために、Aタイプ供試体の一部を除いてCO₂濃度10%、湿度60%RH、温度15℃の槽内で促進中性化を施し、既存コンクリートの状況を再現させた（以下、この過程を初期中

性化と称す)。初期中性化の程度は一般環境下で約10年に相当する中性化を想定し、中性化促進期間をW/C50%供試体で4.3週、70%供試体で3週とした。この初期中性化およびその後の被覆材の塗布は以下の手順で行なった。

Aタイプ供試体については初期中性化を施した後、直ちに対象となる供試体に表2.4に示した仕様に従い被覆材を施した。Bタイプ供試体については、まず、2本の供試体を1組とし、スパン中央部にコロを挟んで端部を1Tonfの荷重で締め付け、供試体下面中央のノッチ部に0.1mm程度のひび割れを導入した状態で初期中性化を施した。その後一度拘束を解き、各供試体は無載荷にした状態で対象となる供試体に各被覆材を施した。そして、被覆材が乾燥硬化した後、再度上記と同様の方法で拘束を行ない暴露実験に供した。この供試体を用いることで、各被覆材のひび割れ追従性とひび割れ箇所への酸性雨の影響との関係を明確にすることができる。

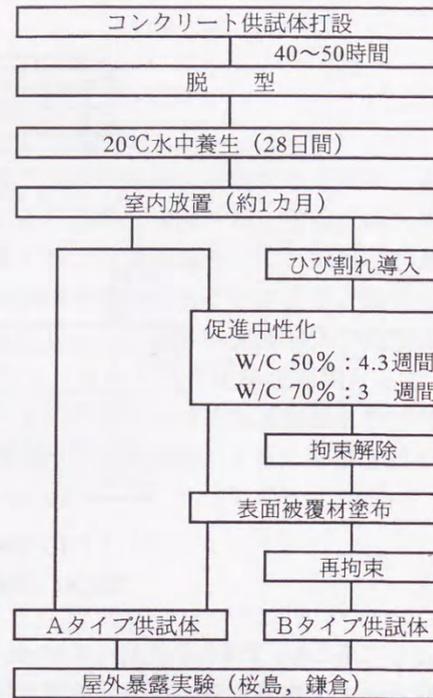


図2.42 供試体の作製手順

(5) 暴露実験の概要

暴露実験は1993年11月から開始した。供試体はAタイプ、Bタイプ共にコンクリート打設面および底面が暴露側面(横向き)となるよう地上から80cmの高さの架台に水平に設置した。暴露実験の要因と水準を表2.11に示した。調査に際しては実験が長期に渡るため、定期調査と解体調査を各々表2.12に示す検討項目に沿って計画的に実施した。

a) 定期調査

環境調査として、各々の暴露場所には雨量計および酸性雨ろ過式採取装置²⁾を設置し、毎月1~2回のサンプリングを行なって月別の降水量、降水pHおよび各種イオン組成を調べた。6カ月毎の定期調査では、外観観察、色差および60°鏡面光沢度からコンクリートおよび被覆材表面の劣化状況を調査すると共に、鉄筋の自然電位分布測定によって鉄筋の腐食状況も調べた。

b) 解体調査

解体調査ではコンクリートの劣化状況を調べるために、フェノールフタレイン法による中性化深さの測定、鉄筋腐食面積から鉄筋の腐食状況の調査、電子線マイクロアナライザー(Electron probe micro analyzer、以下、EPMA と称す)によるコンクリート内部での元素(塩素および硫黄)の移動および濃縮現象の調査、化学分析によるコンクリート表面から内部への塩分の濃度分布の定量、および水銀圧入式ポロシメーターによるコンクリート供試体表層部分の細孔構造の調査を実施した。また、被覆材表面の劣化度の調査には、フーリエ変換赤外(Fourier transform infrared、以下、FT-IR と称す)分光法の顕微全反射(Attenuated total reflection、以下 ATR と称す)法を用い、積算回数を40回とした。なお、解体調査は暴露開始から1、3年後に実施し、最長5年間を計画した。

表2.11 暴露実験の要因と水準

供試体	暴露場所	W/C(%)	初期中性化	鉄筋	表面被覆材の種類	供試体回収年※
Aタイプ	桜島	70	無し	有り	A種, B種, 柔軟エポ, 撥水剤, 無被覆	3, 5年
		50	有り	有り	A種, A種F, B種, 柔軟エポ, 柔軟エポF, 撥水剤, 無被覆	(1年), 3, 5年
	鎌倉	70	無し	有り	A種, 柔軟エポ, 撥水剤, 無被覆	3, 5年
		50	有り	無し	A種, A種F, B種, 柔軟エポ, 柔軟エポF, 撥水剤, 無被覆	(1年), 3, 5年
Bタイプ	桜島	50	有り	有り	A種, A種F, B種, 柔軟エポ, 撥水剤, 無被覆	(1年), 3, 5年
		70	有り	有り	A種, A種F, B種, 柔軟エポ, 撥水剤, 無被覆	(1年), 3, 5年

※(1年)については、暴露1年目の供試体の回収を桜島ではA種, 柔軟エポ, 撥水剤, 無被覆のみとし、鎌倉では無被覆のみとした。

表2.12 暴露実験の検討項目、内容、方法および検討時期

検討項目	検討内容	検討方法	検討時期	
定期調査	降雨水の分析	降水量 降水のpH 各種イオン組成	雨量計 pHメーター イオンクロマトグラフィー法	毎月
	供試体表面の劣化状況	外観観察 60°鏡面光沢度	目視, 写真撮影 光沢計	6カ月毎
解体調査	コンクリートの劣化状況	中性化深さ	フェノールフタレイン法	1, 3, 5年
		各種元素の移動, 濃縮	電子線マイクロアナライザー	
		コンクリート中の塩分量	硬化コンクリート中の塩分分析方法 ⁴⁸⁾	
	ポロシメーター測定	水銀圧入式ポロシメーター		
鉄筋の腐食状況	腐食面積 自然電位	コンクリート中の鋼材の腐食評価方法 ⁴⁸⁾ 照合電極にAg/AgCl電極を使用		
被覆材劣化状況	赤外線吸収スペクトル	フーリエ変換赤外分光法(ATR法)		

(6) 暴露場所の概要

暴露場所には火山活動を起源とする火山性酸性雨の影響を強く受ける桜島東部(黒神地区)、および比較地として一般的な都市環境である鎌倉(大船地区)を選定した。巻末写真2.9に両地点における暴露状況写真を示した。なお、桜島においては国内の火力発電所全てを合わせた量の硫酸化物を放出しているとして、環境庁による第三次酸性雨対策調査(1993~1997年)の対象となっている。

図2.43に桜島、鎌倉両暴露場所の暴露期間中3カ年間(1994年1月~1996年12月)に調査した月別降水量および降雨水の平均pH値を、図2.44には同期間の降雨水に含まれるイオン組成を平均値で示した。この図から、まず降雨水のpHについて見ると、桜島においては特に1995年度に火山活動が活発であったことから、かなり低いpHの降雨水が観測され、3カ年間の平均(pH3.98)でも水素イオン濃度にして鎌倉(pH4.99)の約10倍相当の酸性雨が観測された。一方、鎌倉においては月毎に多少の変動はあるものの平均pHは4.99であり我が国の降雨水の年平均pH4.7⁴⁹⁾とほぼ同程度であった。また、降水量についても月毎に変動はあるものの、相対的に桜島の方が多く、特に夏季においては台風の影響等でその傾向が強くなっていた。次に降雨水のイオン組成を比較すると、桜島においては火山性酸性雨に特徴的なSO₄²⁻およびCl⁻の量が特に多いのに対し、鎌倉においてはどのイオン種も全国平均並み⁴⁹⁾であった。ただし、NO₃⁻の量は両地点でほとんど差が無かった。

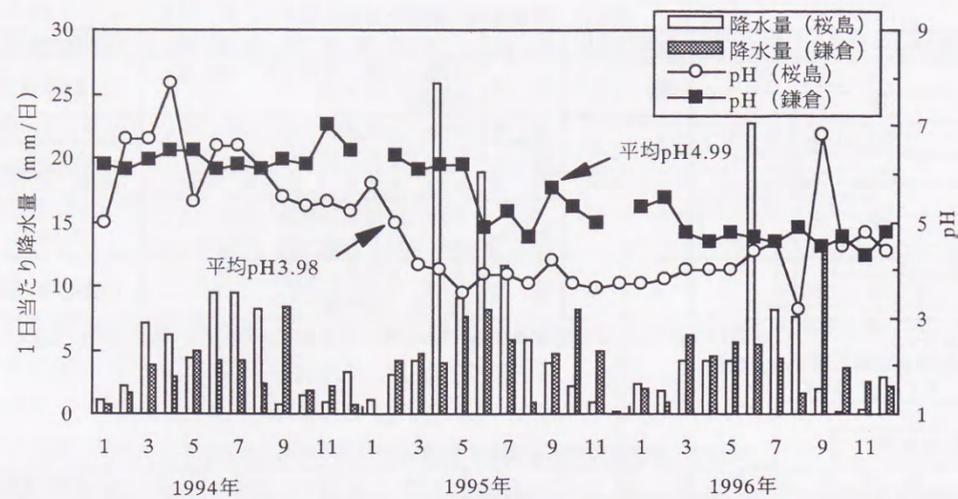


図2.43 暴露場所の月別降水量およびpH

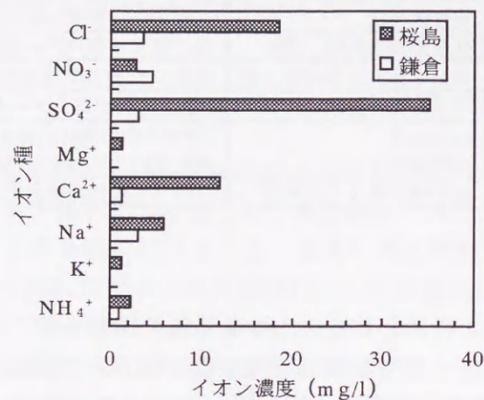


図2.44 降水のイオン組成 ('94年1月~'96年12月)

2. 5. 3 酸性雨が鉄筋コンクリートに及ぼす影響

(1) 供試体表面の劣化状況

巻末写真2.10に桜島および鎌倉に3年間暴露したAタイプ無被覆供試体(W/C50%、初期中性化有り)の外観写真を示した。鎌倉暴露の供試体表面には、暴露1年を経過した頃から雨だれ跡に沿って黒ずみが現われ始め、暴露2年を過ぎた辺りからその面積は拡大する傾向にあった。このような黒ずみは、日当たりが良く、雨水に曝されるようなコンクリート構造物の表面によく見られる現象で、巻末写真2.11に示した顕微鏡観察結果から、ある種の藍藻類または地衣類と推定されるものが認められた。

これに対し桜島暴露の供試体では、鎌倉暴露で見られたような黒ずみは暴露3年経過時点までほとんど見受けられなかった。しかし、一方で、暴露6カ月を経過した頃より無被覆および撥水剤塗布供試体表面の色調に茶褐色の変色が現れ始め、暴露3年後では鎌倉暴露のものと同様に異なる状況となった。この変色の状況は前節のpH2.5の模擬酸性雨溶液を用いた乾湿繰り返し実験において観察されたものと同様のもので、降雨水の酸性度の高さが影響しているものと考えられた。

(2) 酸性雨がコンクリートの中性化に及ぼす影響

a) Aタイプ供試体の結果

Aタイプ無被覆供試体の中性化深さの結果について、図2.45にW/C50%の場合、また、図2.46にはW/C70%供試体の場合を各々暴露場所を要因として示した。なお、両図には初期中性化過程での平均中性化深さを“初期値”として記してある(以下のBタイプ供試体の結果についても同様)。

これらの結果を見ると、W/C50%で初期中性化が有るもの、およびW/C70%で初期中性化が無いものについては、いずれも暴露場所の相違で顕著な差が見られないか、かえって鎌倉暴露の方が中性化が進行している傾向にあった。唯一W/C70%で初期中性化が有る場合に桜島暴露の方が中性化深さが大きく、酸性雨の影響が現れているように見受けられる。しかし、その影響の程度は時間の経過とともに小さくなるようであった。

b) Bタイプ供試体の結果

図2.47に、Bタイプ供試体においてひび割れの影響を受けない箇所(ノッチ以外の箇所)および、ひび割れ箇所(ノッチ部先端からひび割れの深さ方向)の暴露面での中性化深さ

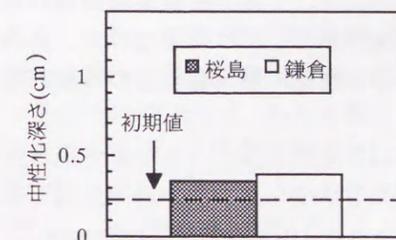


図2.45 Aタイプ供試体の平均中性化深さ(W/C50%、初期中性化有り、暴露3年)

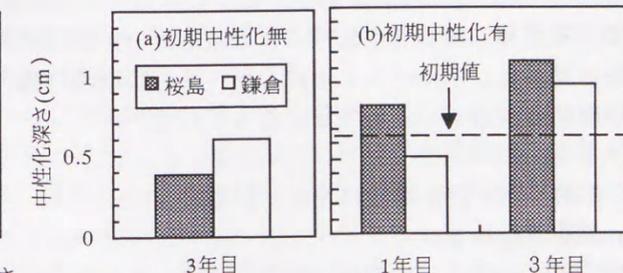


図2.46 Aタイプ供試体の平均中性化深さ(W/C70%)

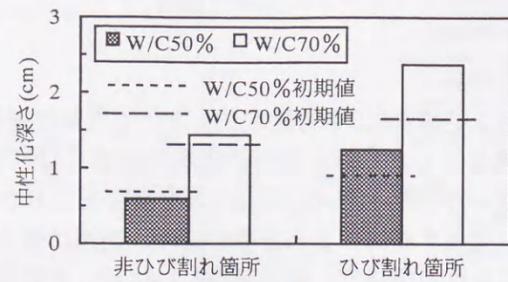


図2.47 Bタイプ供試体の中性化深さ (桜島暴露)

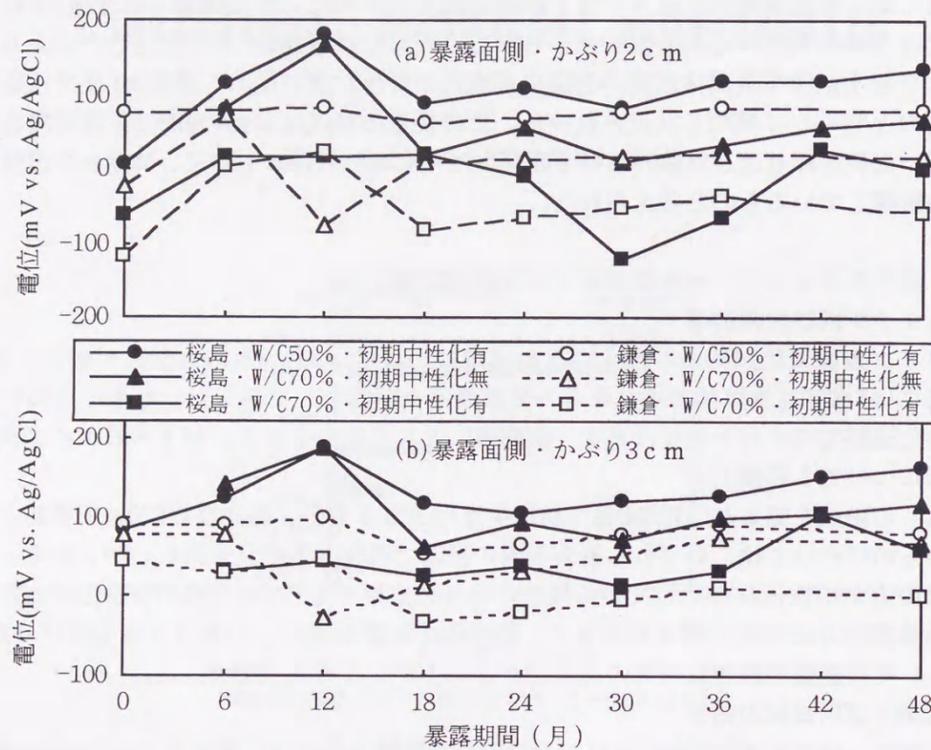


図2.48 Aタイプ無被覆供試体中の鉄筋の自然電位

の暴露3年後における結果を示した。このBタイプ供試体については、暴露を桜島だけ行っているために鎌倉との比較による酸性雨の影響程度を検討することはできないが、この結果を見ると、水セメント比に拘わらず、ひび割れ箇所の中性化の進行速度はひび割れの無い箇所よりも明らかに大きくなっていった。

(3) 酸性雨が鉄筋腐食に及ぼす影響

a) 鉄筋の自然電位

図2.48に一例として桜島と鎌倉に暴露したAタイプ無被覆供試体において、コンクリート表面で測定された鉄筋の自然電位の経時変化を示した。この結果から、鉄筋電位はW/C、

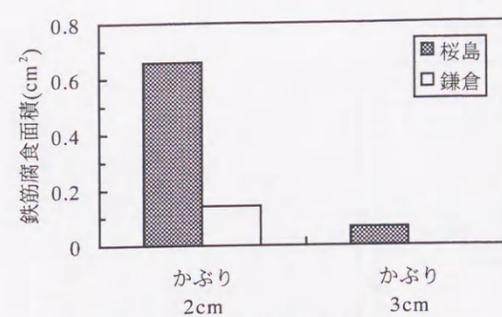


図2.49 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C50%, 初期中性化有り, 暴露3年)

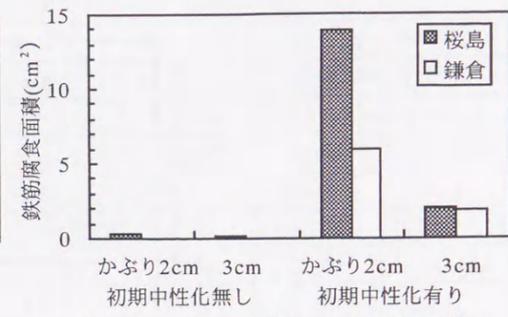


図2.50 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C70%, 暴露3年)

初期中性化の有無およびかぶりの如何に拘わらず、少なくとも暴露3年間は-100mV vs. 飽和Ag/AgClより貴な電位で推移していた。この値は、一般に顕著な鉄筋腐食が生じているとされている-220mV (ASTMの鉄筋腐食の評価基準⁴⁴⁾である-350mV vs. CSEに相当)よりも貴な値であり、この結果を見る限り、何れの供試体においても鉄筋腐食の可能性は小さいことになる。ただし、これらの暴露供試体は何れもコンクリート表層部にある程度の中性化層を有し、しかも、雨以外にはコンクリートへの水分の供給が無いために、通常のコンクリートよりはかなり乾燥した状態にある。このような状態のコンクリート表面で測定される鉄筋電位は実際に鋼材が有している電位よりも50~150mV貴な値を示すとの報告もあり、今回のような供試体条件および暴露環境で得られた自然電位にASTMの鉄筋腐食判定基準をそのまま適用することには確実性に欠ける点があると考えられ、実際、後述するように解体調査において鉄筋腐食が顕在している供試体が多数確認された。なお、電位の絶対値について相対比較すると、W/C50%・初期中性化有り、W/C70%・初期中性化無し、W/C70%・初期中性化有りの順に電位は卑な値を取り、より腐食性は高くなるようであった。ただし、酸性雨の影響についてはAタイプ供試体で測定された結果を見る限り、桜島暴露供試体中の鉄筋の方が鎌倉暴露供試体に比べ貴な値を示し、この結果のみから判断すると酸性雨が鉄筋腐食に及ぼす影響は小さいことになる。

b) 鉄筋の腐食面積

図2.49にW/C50%で初期中性化を施した無被覆供試体の、また、図2.50にはW/C70%で初期中性化が無い場合と有る場合の無被覆供試体の各々暴露3年後における鉄筋腐食面積の測定結果を、暴露場所およびかぶり厚さを要因として示した。ここでは、供試体端部からの腐食の影響を考慮し、両端から5cm区間を除く30cm区間に生じた鉄筋腐食面積を示してある。なお、暴露1年後の解体調査ではコンクリートのW/C、かぶり厚さおよび暴露場所の如何に拘わらず鉄筋腐食は全く認められなかった。

暴露3年後ではW/C、かぶり厚さおよび初期中性化の有無に拘わらず、桜島暴露の方が鎌倉暴露の場合よりも鉄筋腐食量は明らかに大きく、鉄筋腐食に及ぼす暴露環境の影響が明確に認められた。また、その程度は、特にかぶり2cmの場合に、W/C70%で初期中性化無し、W/C50%で初期中性化有り、W/C70%で初期中性化有りの順に大きくなる傾向が見られ、このことから、ある程度中性化が進行したコンクリートに酸性雨が作用した場合に鉄筋の腐食が促進される可能性があることが示唆された。

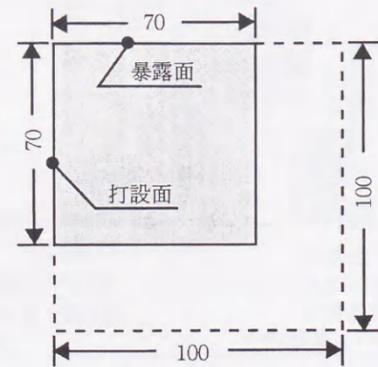


図2.51 EPMAによる面分析箇所(単位: mm)

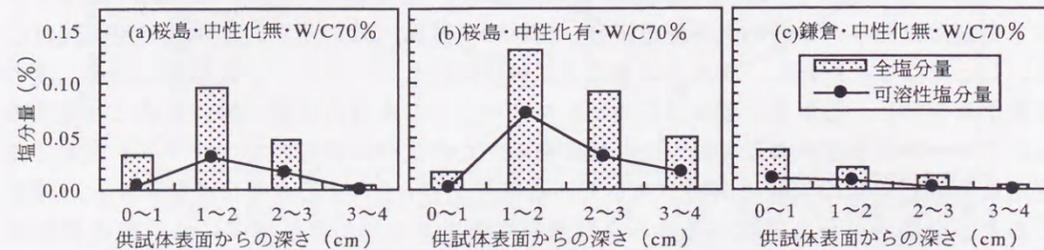


図2.52 Aタイプ供試体の塩分量測定結果(暴露3年)

(4) 酸性雨に含まれる腐食性物質のコンクリート内部への浸入

ここでは、まず、Aタイプ無被覆供試体断面における塩素および硫黄のEPMAを用いた面分析によって、コンクリート内部に浸入した酸性雨に含まれる腐食性物質の分布状況を調べた。併せて、湿式分析によるコンクリート内部での塩分の濃度分布および供試体表層部分のコンクリートの細孔構造を調べることによってこれらの結果と前節で述べた鉄筋腐食との関連性について考察する。

a) EPMA および湿式分析の結果

巻末写真2.12に桜島暴露・初期中性化無し・W/C70%、桜島暴露・初期中性化有り・W/C70%および鎌倉暴露・初期中性化無し・W/C70%のAタイプ無被覆供試体断面におけるEPMAによる塩素のマッピング像を、巻末写真2.13には、巻末写真2.12と同じ供試体断面における硫黄のマッピング像を示した。なお、EPMAの分析箇所は図2.51に示した暴露面および打設面を含む寸法70×70mmの部分である。また、EPMA写真には各元素のX線強度が強くなるほど画像中の色彩が紫→藍→青→緑→黄→橙→赤→白となるよう処理してある。即ち、全ての試料でX線強度の最大が15ポイントになるように画像処理してあるため、画像の色彩の分布および色調で各元素の相対的な含有量および分布に関する知見が得られる。更に、図2.52にはEPMAによる面分析で用いたものと同一供試体の塩分量を供試体表面から1cm間隔ごとに測定した結果についても示した。

表2.13 供試体のセメントペースト部分における細孔構造

測定項目	桜島暴露				鎌倉暴露	
	初期中性化有り		初期中性化無し		初期中性化無し	
	0~1cm	1~2cm	0~1cm	1~2cm	0~1cm	1~2cm
全細孔容積 (cc/g)	0.0698	0.0578	0.0574	0.0636	0.0600	0.0606
平均細孔径 (nm)	91.5	107.0	70.5	106.0	89.9	177.0
かさ密度 (g/cc)	2.82	2.33	2.32	2.35	2.75	2.35
真密度 (g/cc)	2.35	2.05	2.04	2.04	2.36	2.06
気孔率 (%)	16.4	11.9	11.7	13.0	14.2	12.5

これらの結果から、まず暴露場所の相違について比較すると、初期中性化の有無に拘わらず桜島暴露供試体には明らかな塩素および硫黄の浸入が認められ、しかも中性化のフロント付近にこれらが濃縮している状況が認められた。また、初期中性化がある場合の方が無い場合よりも塩素の浸入深さおよび塩分量は大きくなっており、硫黄についても濃縮の状況がやや強く現れていた。これに対し鎌倉暴露のものでは、供試体表面にわずかな塩素の浸入が認められるもののその量は極少量であった。また、硫黄についても桜島暴露供試体で認められたような濃縮は生じていなかった。

b) コンクリート表層部における細孔構造

表2.13にW/C70%供試体のコンクリート表層部における細孔構造の調査結果を示した。なお、細孔構造調査のための試料はコンクリート供試体から粗骨材および細骨材を取り除き、セメント硬化体のみを測定に供した。この結果から、暴露場所の違いにより細孔構造の変化の状況を比較すると、初期中性化が無い場合の表層部において、鎌倉暴露の方が桜島暴露の場合に比べて若干多孔質化する傾向が認められる程度であった。

以上の結果から、2つの暴露場所で中性化深さにはあまり差が無かったにも拘わらず、桜島暴露の方が鉄筋腐食量が多かった原因としては腐食性物質のコンクリート内部への浸入と濃縮がその一因となっていると考えられた。

2.5.4 被覆材の劣化抑制効果

(1) 被覆材の中性化抑制効果

a) Aタイプ供試体の結果

図2.53にW/C50%で初期中性化を施した供試体の暴露3年後における平均中性化深さの結果を示した。また、図2.54には、W/C70%で初期中性化が有る場合と無い場合の暴露3年後における供試体全面の平均中性化深さの結果を、各々暴露場所と被覆材の種類を要因として示した。

両図より、全般的に撥水剤以外の被覆材を施した供試体は無被覆のものより中性化の進行は明らかに遅く、特にW/C50%の供試体においては、コンクリート中でのOH⁻の逆拡散により暴露後の中性化深さが暴露前よりも小さくなる傾向も認められた。ただし、W/C70%の供試体では暴露場所、初期中性化の有無に拘わらず被覆供試体においても若干中性化は

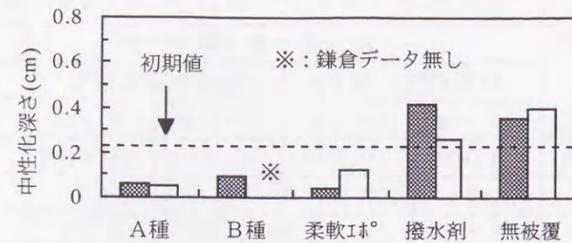


図2.53 Aタイプ供試体の平均中性化深さ (W/C50%, 初期中性化有り, 暴露3年)

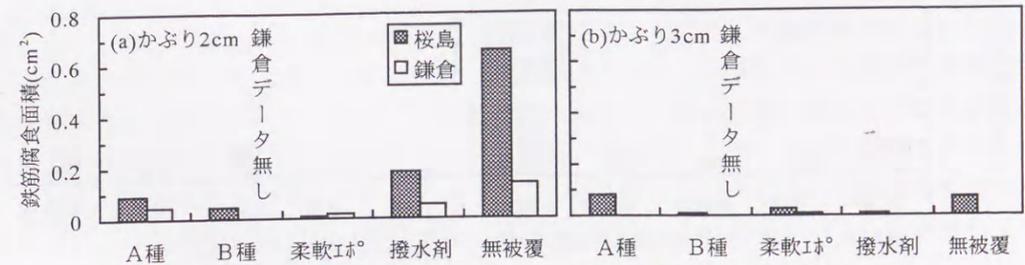


図2.56 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C50%, 初期中性化有り, 暴露3年)

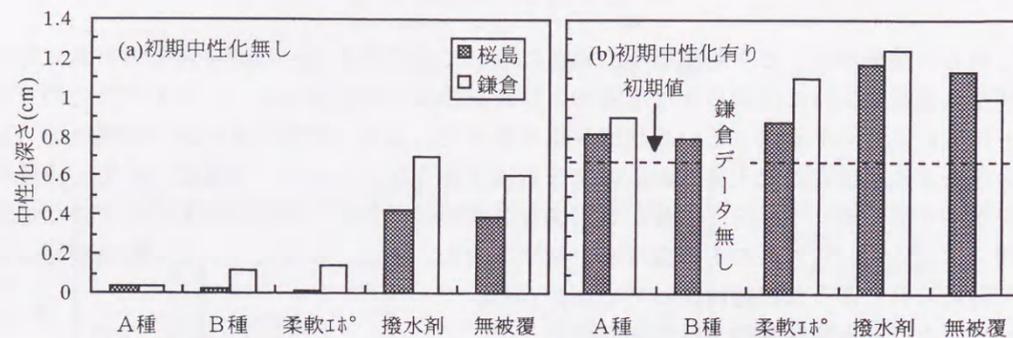


図2.54 Aタイプ供試体の平均中性化深さ (W/C70%, 暴露3年)

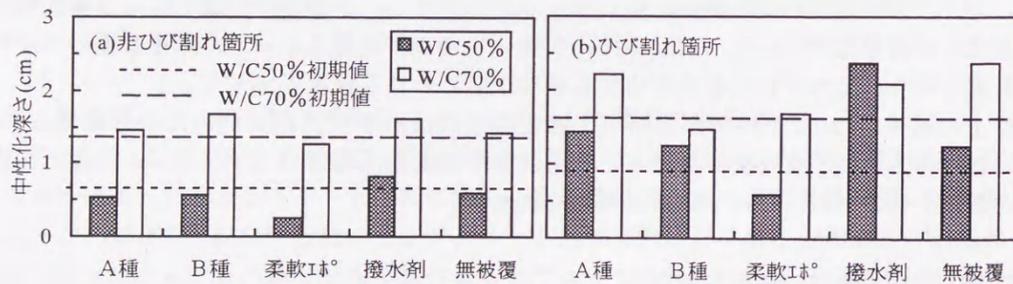


図2.55 Bタイプ供試体の中性化深さ (桜島暴露3年)

進行していた。

被覆材の種類ごとの中性化抑制効果を比較すると、相対的にA種および柔軟Eポの抑制効果が幾分高いようであり、図2.7に示した各種腐食性因子の遮断性の結果との対応が認められた。撥水剤においては、コンクリートのW/C、初期中性化の有無に拘わらず、中性化抑制効果は全く認められなかった。

b) Bタイプ供試体の結果

図2.55にひび割れの影響を受けない箇所（ノッチ以外の箇所）およびひび割れ箇所の暴露3年後における暴露面での中性化深さ測定結果を示した。このBタイプ供試体においては暴露を桜島だけ行っているために鎌倉との比較による酸性雨の影響程度を検討することはできないが、酸性雨環境下における各被覆材の劣化抑制効果を比較することができる。

まず、ひび割れの無い箇所の結果については、無被覆供試体の中性化速度自体それほど大きくなかったため被覆材の効果について有意差を認めるまでには至っていないが、ひび割れ箇所の結果について見ると、ここでは被覆材の有無および種類によってある程度の有為差が認められた。特に、被覆材のひび割れ追従性が高くなるA種、B種、柔軟Eポの順でひび割れ部の中性化の進行も抑制される傾向にあった。これは、柔軟Eポのように被覆材自体の伸張性が高い場合ではコンクリートのひび割れに対する追従性が高いために拘束によるひび割れ導入状態においても被覆材にはひび割れの発生が認められなかったが、A種やB種のように伸張性が低い場合では導入ひび割れ部で被覆材にも目視で確認できるひび割れが発生しており、このひび割れを通してCO₂や酸性雨が浸入し中性化が進行するものと考えられた。実際、A種被覆供試体のひび割れ部の中性化深さは無被覆の場合と比較してほとんど差は認められない。なお、撥水剤についてはひび割れの無い場合と同様にひび割れ部においても全く中性化抑制効果が認められなかった。

(2) 被覆材の鉄筋腐食抑制効果

a) Aタイプ供試体の結果

図2.56にW/C50%で初期中性化を施した供試体の、図2.57および図2.58には各々W/C70%で初期中性化が無い場合と有る場合の暴露3年後における鉄筋腐食面積の測定結果を暴露場所、かぶりおよび被覆材の種類を要因として示した。なお、腐食面積の測定は、2.5.3項の無被覆供試体の結果同様、供試体の両端から5cm区間を除く30cm区間で行った。

これらの図から、全般的に暴露場所の如何に拘わらず、いずれの表面被覆供試体も鉄筋の腐食面積は無被覆供試体のそれに比べて小さく、被覆材の腐食抑制効果が確認された。なお、この効果はかぶり2cmの場合が3cmに比べて、また、初期中性化がある場合の方が初期中性化が無い場合に比べて各々顕著に現れていたが、これは、かぶり3cmの場合や初期中性化が無い場合には腐食面積の絶対量が小さいため有意な差として現れなかったことによると考えられる。

被覆材の種類ごとの腐食抑制効果を比較すると、前節において中性化抑制効果が全く認められなかった撥水剤に、他の被覆材と遜色ない腐食抑制効果が認められたことが注目される。これは、撥水剤の撥水作用により鉄筋への水分および腐食性物質の供給が抑制されたことによるものと考えられる。その他の被覆材の腐食抑制効果の差については全体を通じて一定の傾向が認められるまでには到らなかった。従って今回の暴露3年の結果からは、コンクリートにひび割れなどが生じていない状況では検討したいずれの被覆材においても

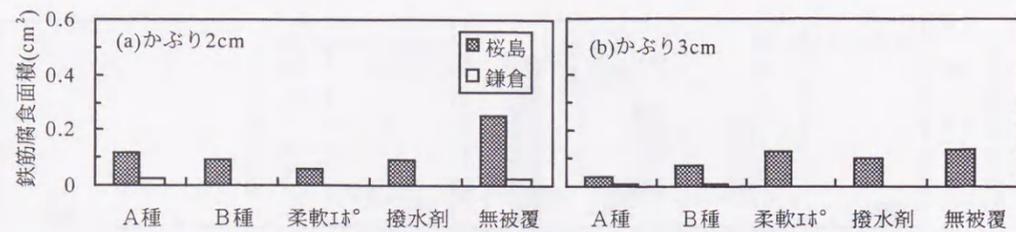


図2.57 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C70%, 初期中性化無し, 暴露3年)

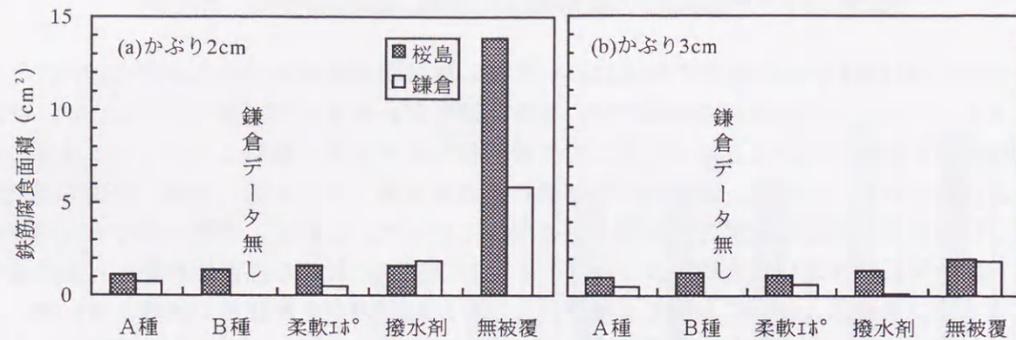


図2.58 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C70%, 初期中性化有り, 暴露3年)

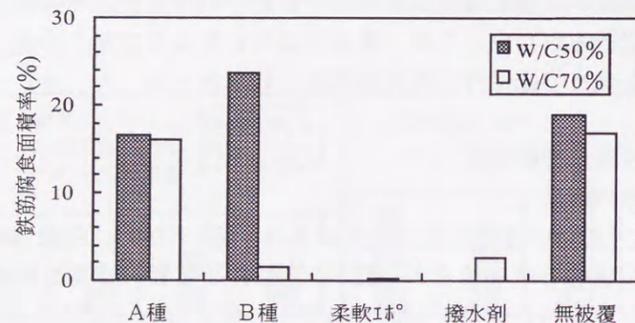


図2.59 Bタイプ供試体のひび割れを中心とした鉄筋6cm区間の腐食面積率 (桜島暴露3年)

ある程度の鉄筋腐食抑制効果が現れていると言える。ただし、暴露場所による違いを比較すると、殆どのケースで桜島暴露における鉄筋腐食量が鎌倉暴露の場合よりも大きくなっており、被覆材が施されていても環境作用としては酸性雨環境の方が鉄筋腐食にとって厳しい環境となることには変わりがなかった。

b) Bタイプ供試体の結果

図2.59に桜島に暴露されたBタイプ供試体における暴露3年後の鉄筋腐食量の結果をコンクリートのW/C、被覆材の有無および被覆材の種類を要因として示した。なお、ここでは、いずれの供試体においてもスパン中央部に導入したひび割れを中心に腐食が生じていたことから、腐食の程度をひび割れを中心としたスパン中央6cm区間の鉄筋腐食面積率として示した。この結果から被覆材ごとの鉄筋腐食抑制効果を比較すると、A種やB種のよ

うに被覆材のひび割れ追従性が不十分なものではコンクリートのひび割れ箇所では被覆材自体にもひび割れが発生したため、腐食抑制効果はほとんど認められなかった。これに対して、被覆材のひび割れ追従性が高い柔軟エポの場合ではコンクリートにひび割れが生じても被覆材自体は健全であるために、ひび割れ部においても極めて高い腐食抑制効果が認められた。酸性雨の影響を受ける環境では、酸性雨がひび割れを通して鉄筋腐食を促進させる可能性が極めて高いと考えられる。従ってこの結果は、ひび割れ部の鉄筋腐食を抑制するためにはひび割れに対する追従性が高い被覆材を施工する必要があることを示唆している。

一方、撥水剤塗布供試体ではひび割れ部においても高い腐食抑制効果が現れていた。ただしこの結果は、第4節のシリーズIIで実施したpH3.5の模擬酸性雨溶液を用いた乾湿繰り返しによる劣化促進実験で得られた結果と相反するものであった。この原因については供試体の外観観察結果から次のように考えられた。即ち、撥水剤を塗布した供試体では暴露後の比較的早い段階からひび割れ部に目詰まりが生じていた。これは、撥水剤塗布供試体においては塗布作業の前工程として行ったサンドブラスト処理による凹凸がコンクリート表面にそのまま残ったため、この凹凸にたまった桜島の噴煙活動に伴う火山灰等が雨水で流れてひび割れ部に蓄積し、これによってひび割れが閉塞し、主にひび割れ部からの腐食性物質(主に塩化物イオン、硫酸イオン)の浸入を遮断したことにより鉄筋腐食が抑制されたものと推測される。従って、コンクリートにひび割れがある場合の撥水剤の腐食抑制効果については本結果のみから結論付けることはできない。

(3) 酸性雨による被覆材の劣化に関する一考察

a) 被覆供試体の60°鏡面光沢度測定結果

図2.60に、被覆供試体における暴露面の60°鏡面光沢度の測定結果から求めた光沢保持率の経時変化を示した。光沢保持率は次式により求めた。

$$GR = (G_A / G_0) \times 100 \quad (2.23)$$

ここに、GR: 光沢保持率(%), G_A : 暴露後60°鏡面光沢値, G_0 : 暴露前60°鏡面光沢値である。また、表2.14には、図2.60の結果をもとに、各被覆材の光沢保持率が80%にまで低下するのに要した暴露期間を暴露場所ごとに対比して示した。

被覆供試体の光沢値は、暴露場所の如何に拘わらず、暴露期間の経過とともに次第に低下する傾向にあり、環境作用によって光沢が徐々に失われていくことが確認できる。まず、暴露環境の相違を比較すると、全般的に桜島暴露の方が鎌倉よりも光沢保持率の低下が大きかった。一般に、被覆材表面の光沢低下には、降雨水の酸性度の他に日射量(特に紫外線領域の)の影響も大きいとされている⁵⁰⁾。今回の暴露実験では日射量の観測は実施していないが、気象庁が行った5か年間の調査結果(1972年1月~1976年12月)⁵¹⁾によれば、桜島および鎌倉に比較的近い地域である熊本および東京の日照エネルギー量の比は約1.1倍(熊本: 103kcal/cm²/年、東京: 92kcal/cm²/年)であり、緯度および気象条件等を考慮すると、桜島と鎌倉の日照エネルギーの比も大差ないものと考えられる。ところが、桜島暴露の場合の光沢低下は、この日射量の影響を考慮しても鎌倉暴露の場合よりもかなり大きいことから、酸性雨が影響している可能性は高いと考えられる。

被覆材の種類を比較すると、鎌倉においては柔軟形に見られるように上塗にふっ素樹脂

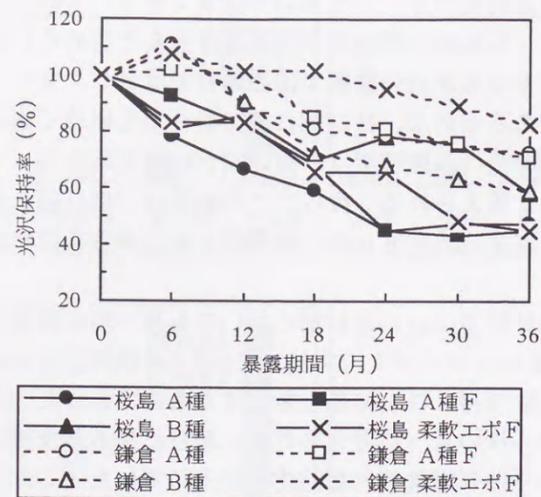


図2.60 表面被覆材の光沢保持率の経時変化

被覆材を用いたものが比較的高い光沢保持性を示しており、相対的に耐光性が高いと予測された。これに対し桜島においては、各被覆材間に差はあまり認められず、ふっ素樹脂被覆材の効果も顕著には認められなかった。一般に、ふっ素樹脂は、C-F結合エネルギーが高いことに加え、ふっ素原子半径が大きいことによって、紫外線からの高分子主鎖(C-C結合)の保護機能等を有しているが、桜島においては、紫外線の影響に酸性雨の影響が加わり、ふっ素樹脂の耐候性が低下した可能性が高い。

b) FT-IRによる被覆材表面の劣化度分析結果

被覆材は通常、樹脂と顔料から構成されており、この内、劣化に伴う樹脂の酸化や分解などの化学変化を分析する方法の一つにFT-IR法がある。巻末チャート2.1は、今回検討した被覆材の中で、現在最も汎用的なB種の上塗膜表面における樹脂の劣化を化学的に分析するために実施したFT-IR-顕微ATR法での分析結果である。なお、チャート(a)は暴露していない(初期)塗膜および暴露塗膜のスペクトルであり、チャート(b)および(c)はチャート(a)の暴露塗膜のスペクトルから初期塗膜のスペクトルを差し引いた差スペクトルである。チャート(b)および(c)においては、劣化によって消滅した化学種の吸収帯は下方に、生成した化学種の吸収帯は上方にそれぞれ差スペクトルとして残る。

B種の上塗はポリウレタン樹脂被覆材であるので、チャート(a)にはポリウレタン樹脂に特徴的なカルボニルの伸縮振動によるアミドI($\nu_{C=O}$)、NH基の変角振動によるアミドII(δ_{NH})、およびC-Nの伸縮振動によるアミドIII(ν_{C-N})の特性吸収^{52)、53)}が観察された。樹脂劣化によってチャート(a)から、アミドII(1530cm^{-1})、アミドIII(1250cm^{-1})および ν_{C-O} (1150cm^{-1})吸収帯が減少し、チャート(b)および(c)からアミン、カルボン酸、アルコールなどに帰属される吸収帯が増加していることがわかる。ただし、露場所の相違で特別な化学種が生成している様子は認められず、このことは、被覆材が酸性

表2.14 光沢保持率が80%まで低下するに要した暴露期間

表面被覆材	桜島(月)	鎌倉(月)	鎌倉/桜島の比
A種	5.5	19.7	3.6
A種F	13.0	24.7	1.9
B種	14.3	15.8	1.1
柔軟エポF	13.2	38.7	2.9

表2.15 B種上塗膜表面の暴露によって消失または生成した化学種の相対比率

(a) 消失した化学種			
	初期	桜島暴露	鎌倉暴露
アミドII/CH ₃ 吸光度比	1	0.2	0.46

(b) 生成した化学種		
	桜島暴露	鎌倉暴露
アミン吸光度比	1.09	1
カルボン酸吸光度比	1.35	1
O-H吸光度比	1.07	1

雨環境に暴されたとしても劣化の形態は一般の環境と何ら変わりが無いことを示している。

しかし、暴露場所の相違で各化学種の吸光度には差が認められ、このことは劣化の程度には差があることを示している。IR分析チャートから暴露による樹脂の化学的な劣化の程度を評価する手法に、暴露によっても変化しない化学種を内部標準として劣化した化学種とのピーク高の吸光度比を算出する方法や、差スペクトルの吸光度比から消失または生成した化学種の量の相対比較をする方法がある。表2.15には一例として、チャート(a)のCH₃基(1454cm^{-1})を内部標準として、劣化によって分解・消失したウレタン結合(ここではアミドIIを代表に用いた)とのピーク高の吸光度比を初期塗膜を1として算出した結果、およびチャート(b)および(c)のアミン、カルボン酸、O-Hなどの分解生成物の吸光度を鎌倉暴露の結果を1とした時の比率で示した。この表から、桜島に暴露した上塗膜の方が鎌倉暴露の場合よりもウレタン結合の消失が著しく、また、アミン、カルボン酸およびO-Hなどの分解生成物の量も多いことが判る。以上の結果から、上塗膜の劣化の程度は明らかに桜島暴露の方が著しく、前述の60°鏡面光沢度の結果と良い対応を示している。

2.5.5 まとめ

本節では酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響並びに表面被覆材による劣化抑制効果について、火山性酸性雨の影響を受ける環境下での鉄筋コンクリートおよび表面被覆鉄筋コンクリート供試体の3カ年間の暴露実験により検討を行った。本節で得られた結果を取りまとめると以下のようである。

(1) 酸性雨の影響をあまり受けない一般の都市環境ではコンクリート表面の雨だれ跡に藍藻類または地衣類の生育によると考えられる黒ずみが現れるが、火山性酸性雨の影響を受ける環境では黒ずみ汚れは少なくなる代わりにコンクリート表面に茶褐色の変色が生じる可能性がある。

(2) 暴露3年までの結果ではコンクリートにひび割れなどの欠陥が無い場合、酸性雨がコンクリートの中性化に及ぼす影響は明確には認められない。

(3) W/C、かぶりおよび初期中性化の有無に拘わらず、酸性雨は鉄筋腐食に影響を及ぼす可能性が高い。これは、酸性雨に含まれる腐食性物質がコンクリート内部に浸入し、それら腐食性物質がほぼ中性化のフロント付近に濃縮することによる。なお、酸性雨の影響を受けているようなコンクリート構造物に対して、内部鉄筋の腐食状況を自然電位法を用いて非破壊的に調査を行う場合、状況によってはその判断を誤る危険性がある。

(4) コンクリートにひび割れなどの欠陥が無い場合、これまでのところ、酸性雨環境においても撥水剤以外の表面被覆材には中性化および鉄筋腐食抑制効果が認められた。ただし、その抑制効果は通常環境よりも低くなるようであった。

一方、表面被覆材施工後にコンクリートにひび割れが入るような場合では被覆材のひび割れ追従性が乏しいと被覆材自体にもひび割れが入り、その箇所からの酸性雨の影響がコンクリートや鉄筋に及ぶ可能性が高い。従って、コンクリートの中性化および鉄筋腐食を有効に防止するためには十分なひび割れ追従性を有する被覆材が必要になる。なお、撥水剤は鉄筋腐食に対しては効果が認められたが、中性化抑制効果は認められない。

(5) 酸性雨環境では通常コンクリートに用いられているポリウレタン樹脂などの表面被覆材上塗膜の劣化が促進され、ふっ素樹脂の耐候性も十分には期待できない可能性がある。ただし、酸性雨環境における上塗膜の劣化の形態については特別な化学種が生成している様子は認められず、一般環境と大きな変化は無いようである。

2.6 結言

本章では環境汚染の代表的なものとして環境の弱酸性化を取り上げ、中でも現在地球規模の環境問題にまで発展している酸性雨がコンクリート構造物の耐久性、並びに美観に及ぼす影響に関し実験的な検討を試みた。検討に際しては、まず酸性雨の影響をできるだけ短期間に且つ実際の状況に則した形で評価が可能な劣化促進試験方法を独自に開発し、この方法を用いて酸性雨がコンクリートの中性化あるいは内部鋼材の腐食性に及ぼす影響を系統立てて評価した。また、火山活動が活発なことから、我が国で最も酸性雨の影響を強く受けている環境の一つである桜島（鹿児島県）にコンクリート供試体を暴露し、実環境における酸性雨の影響、並びにこの影響からコンクリート構造物を保護することを目的とした表面被覆材の効果等の把握も試みた。これ等一連の研究結果の詳細は各節の終項で取りまとめて記したが、これ等の所論は以下に要約される。

(1) 酸性雨がコンクリート構造物の美観に及ぼす影響

酸性雨の影響をあまり受けない一般の都市環境においてはコンクリート表面の雨だれ跡などに藍藻類または地衣類の生育による黒ずみが現れる。これに対して、酸性雨の影響を頻繁に受ける環境では黒ずみ汚れは少なくなるが、降雨の酸性度が高くなるほどコンクリート表面に茶褐色の変色が生じ易くなる。また、合成樹脂系表面被覆材によってコンクリート構造物に美観を付与する場合には酸性雨と太陽光の紫外線との複合作用で特に光沢の低下が早期に現れることに注意する必要がある。

(2) 酸性雨がコンクリート構造物の耐久性に及ぼす影響

ひび割れ等の欠陥が存在しない健全なコンクリートにおいて酸性雨が中性化に及ぼす影響は、酸性度がかなり高い降雨（pH2.5程度以下）が新設構造物に作用する場合に僅かに認めらるが、その影響も時間の経過とともに小さくなり、pHが3以上の場合では殆ど影響がないようである。また、中性化がある程度進行した状態のコンクリートにおいては、欠陥が無い限りその影響は認められない。一方、酸性雨がコンクリートのひび割れ部の中性化に及ぼす影響は、W/Cが70%程度に大きい新設構造物の場合に酸性雨が作用し始めてから初期の段階である程度認められるものの、これについても時間の経過とともにその影響は小さくなる。これに対し、W/Cが50%程度に小さい場合や既に中性化が進行している既存構造物では、ひび割れ部の中性化に及ぼす影響はあまりないようである。このように、酸性雨によるコンクリートの中性化速度が時間の経過と共に変化したり、酸性雨の作用を受け始める前のコンクリートの中性化の程度で異なったりする原因は、初期中性化の有無および時間の経過でコンクリートの細孔構造に変化が生じることによると推察された。

酸性雨によるコンクリート構造物の内部鉄筋の腐食性に及ぼす影響に関しては、明らかにその影響が認められ、水セメント比、かぶりおよび初期中性化の有無に拘わらず、酸性雨は鉄筋の腐食を促進させる可能性が高い。これは、コンクリート内部に浸入した酸性雨に含まれる腐食性物質が中性化のフロント付近で濃縮することの一因がある。また、その傾向はある程度中性化が進行しているコンクリートに酸性雨が作用する場合の方が早期に

現れる。更に、一般に知られているように、コンクリートの水セメント比が大きいほど、かぶりが薄いほど、またひび割れ等の欠陥が生じている場合ほど鉄筋腐食に及ぼす酸性雨の影響が顕著となることも確認された。

酸性雨がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響に関しては一定の傾向を得るには至らず、少なくとも、実際の構造物の耐荷性に問題となるものではないと予想された。

(3) 酸性雨による劣化防止対策としての表面被覆材の効果

ひび割れがなく、また、これからも生じることのないコンクリート構造物に対しては、『道路橋の塩害対策指針(案)・同解説』で規定されているA種またはB種塗装系を用いれば、酸性雨環境下においてもコンクリートの中性化や内部鉄筋の腐食を抑制可能である。しかし、被覆材施工後にコンクリートにひび割れが生じるような場合では、A種やB種塗装系ではひび割れ追従性が不十分なため、十分な劣化抑制効果は得られない。このような場合には、発生ひび割れに対し追従できる程度の厚膜柔軟形被覆材が適している。

なお、アルキルアルコキシシラン系の浸透形撥水剤においては、ひび割れが生じていないコンクリートの内部鉄筋の腐食抑制効果は有しているものの、ひび割れがある場合の効果については不明確であり、中性化抑制効果に至っては殆ど認められない。

第3章 温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関する研究

3.1 序言

環太平洋火山地帯に位置する我が国は世界屈指の火山国に数えられ、またそれに伴い温泉もほぼ全国的に分布している。我が国において温泉地帯にコンクリート構造物や建築物の建設が増え始めたのは比較的最近のことである。これには昭和40年代の高度経済成長期以降、全国的に道路網並びに鉄道網が整備されたことと、近年の温泉ブームも相まって、観光または湯治を目的に余暇を温泉のある地域で過ごすケースが増えたことなどが背景にある。ところが、これ等構造物や建築物のコンクリートおよび鉄鋼などの主要構造を始め各部仕上げ材が温泉水または温泉ガスに含まれる酸あるいは硫黄化合物などの影響で広範囲にわたって腐食し、各地ではこの対策に苦慮している¹⁾。

温泉地帯においてコンクリートが受ける侵食作用の要因としては、①温泉水や温泉ガスに含まれる有害成分による化学的侵食作用、②温泉の熱による化学的侵食作用の促進および温度応力の発生、③流水による化学的侵食作用の促進および物理的侵食作用、④乾湿繰り返し作用、⑤その他の環境条件、気象作用などが挙げられる。この中で最も影響が強いものは①の化学的侵食作用であると考えられ、酸性度の高い温泉、硫酸イオンを多量に含む温泉、噴気ガス中に硫化水素や亜硫酸ガスを含む温泉などがそれに該当する。とりわけ、酸性度の高い温泉は同時に多量の硫酸イオンを含んでいることが多く、酸による侵食のほかに硫酸塩による侵食も同時に受けることになる。

このような背景から、各地の温泉地帯においてコンクリート構造物の被害調査、並びに現地の温泉水および大気中における供試体レベルでの暴露試験が活発に行なわれ、その結果が多数報告されている。しかし、これ等の報告の殆どが温泉水のpH、泉質、温度等を実験の要因としてコンクリートの外観観察、重量変化および強度試験を実施し、その結果を基に各種セメント間の相対的な耐久性の比較を行なっているに過ぎず、耐久性向上のための具体的な方策にまで言及したものは非常に少ない。また、このように各地で古くからその被害状況が明らかにされているにも拘わらず、土木学会、日本建築学会を始め諸外国のコンクリート示方書の中にも温泉地帯にコンクリート構造物を建設する場合の明確な規準は定められておらず、強い化学的侵食作用を受ける場合の規準を準用しているに過ぎない。これには、温泉環境の場合上述した劣化要因が複雑に絡み合い、地域毎に温泉水の酸性度、化学組成、有害成分の含有量、温度等の程度が異なること、更に経時的にもそれ等の要因が変化することなどがこの問題を複雑にし、一律に劣化対策の規準を定めることが困難であるとの見方があるためと推察される。しかし、劣化要因の地域差や時間差は確かにあるものの、各々に共通する要因が存在することもまた事実である。従って、各環境下に共通する要因を抽出し、その影響度合いを係数化すれば、ある程度普遍性のある劣化速度の推定、換言すれば耐久性の予測が可能となり、期待される供用年数に応じた劣化防止

対策も可能であると考えられる。

以上の点に鑑み、本章では、まず、国内でも有数の温泉地帯である霧島（鹿児島県）においてモルタルおよび鉄筋コンクリート供試体を用いた暴露実験を行うことによって、この地におけるコンクリート構造物の劣化状況および劣化速度を定量的に把握し、加えてその耐久性改善方法を確立することを考えた。この暴露実験では温泉大気部、水中部等様々な環境下における各種セメント間の耐久性の評価、混和剤にポリマーエマルジョンを用いた場合の耐久性の評価、セメント混和材および細骨材に南九州に特有の未利用資源の一つである“しらす”を使用した場合の耐久性の評価、並びに劣化防止対策としてコンクリート表面被覆材およびエポキシ樹脂塗装鉄筋を用いた場合の有効性の評価など多様な検討を行っている。

一方、既述の通り、今日まで全国の至る所の温泉地においてコンクリート供試体の暴露実験が行われ、その結果が多数報告されているにも拘わらず、これ等の結果は劣化環境条件が各温泉地毎に異なるとの理由から、その場所特有のローカルな結論として考えられてきた。しかし、仮に各劣化要因毎の影響度合いを定量化し、普遍性の高い劣化速度式を導き出すことができればこのような環境下で耐久性の高いコンクリート構造物を建設する上で極めて意義のあることである。そこで、本章の後半では既往の暴露実験結果を整理し、温泉水中におけるコンクリートの侵食度に及ぼす各種要因の影響度合いを統計的手法を用いて定量化し、侵食速度式を算出することを試みた。

3. 2 温泉の概要²⁾

3. 2. 1 温泉の定義

鉱泉のうち比較的温度の高いもので、我が国では源泉で25℃以上の温度を有する鉱泉を温泉といい、25℃より低いものは冷鉱泉、冷泉、また場合によっては単に鉱泉と呼んでいる。ここで、鉱泉とは地球から湧き出す泉水で、多量の固形物質またはガス状物質もしくは特殊の物質を含むか、あるいは泉温が源泉周囲の年平均気温より著しく高温であるものをいう。鉱泉は療養と結びつけて考えられることが多く、従って、一般には療養の立場から鉱泉の定義または分類が行われている。この場合、鉱泉中の特に治療の目的に供されるものを療養泉としている。鉱泉および療養泉の限界値は表3.1に示す通りである。

表3.1 鉱泉および療養泉の規定（日本温泉協会）

成 分	鉱泉の規定 (mg/kg) (常水との区別)	療養泉の規定 (mg/kg)
溶存固形物質総量	1000以上	1000以上
CO ₂	250 "	1000 "
Li ⁺	1 "	
Sr ²⁺	10 "	
Ba ²⁺	5 "	
Cu ²⁺		1 "
Fe ²⁺ +Fe ³⁺	10 "	20 "
Mn ²⁺	10 "	
H ⁺	1 "	
Br ⁻	5 "	30 "
I ⁻	1 "	10 "
F ⁻	2 "	2 "
HAsO ₄ ²⁻	1.3 "	1.3 "
HAsO ₂	1 "	1 "
総イオウ (HS ⁻ +S ₂ O ₃ ²⁻ +H ₂ S)	1 "	2 "
HBO ₂	5 "	100 "
H ₂ SiO ₃	50 "	
NaHCO ₃	340 "	340 "
Rn	20×10 ⁻¹⁰ c(5.5マッヘ)	20×10 ⁻¹⁰ c(5.5マッヘ)
Ra	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷

ただし、温度はいずれも25℃以上、療養泉の場合にはpH3以下

3. 2. 2 温泉の分類

温泉の分類はこれを色々の観点から行うことができ、その代表的なものは次に示す通りであるが、これらは温泉の分類というより、正しくは鉱泉の分類というべきである。

- a) 泉温による分類（日本温泉協会による）
- b) 液性（pH）による分類（日本温泉協会による）

c) 化学組成による分類 (Hintz, Grunhart および日本薬学協会による) ; E.Hintz と L.Grunhart は鉱泉中の主要陰イオンである HCO_3^- 、 Cl^- および SO_4^{2-} を基準とし、更にこれに陽イオンを細別した。この分類法が最も広く用いられているが、日本薬学会協定法もこれによっている。

d) 療養泉としての分類 (日本温泉協会による)

e) 湧出状況その他による分類 ; その湧出状態から、静かに主として温水のみの湧出を続けるものと、ガスまたは水蒸気を主体とする噴騰泉 (脈ハク泉、吹き上げ泉ともいう) の二つに区別される。噴騰泉は更に次の二つに区別され、i) ホウ沸泉 ; 炭酸ガスなどを主体とするもの、ii) 噴騰泉 ; 高温の水蒸気を主体とし、間欠泉を含むもの、である。なお、噴騰泉の特殊なもので、ガスまたは水蒸気に富み、ほとんど液体を伴わないものには火山ガス、噴気孔、硫気孔、炭酸孔と呼ばれるものがある。

表3.2には上記分類の内、化学組成によるものと、療養泉としてのものを取りまとめて示した。

表3.2 温泉の分類 (化学組成および療養泉としての分類)

泉質別	固形物総量 (mg/kg)	主要成分		特殊成分 (mg/kg)
		陽イオン	陰イオン	
単純温泉	1000未満	—	—	25°C以上, CO_2 1000未満
単純炭酸泉	"	—	—	CO_2 1000以上
重炭酸土類泉	1000以上	$\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$	HCO_3^-	—
重曹泉	"	Na^+	HCO_3^-	—
食塩泉	"	Na^+	Cl^-	—
硫酸塩泉	"	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$	SO_4^{2-}	—
(炭酸)鉄泉				$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 20以上
アルカリ泉				
苦味泉				
明礬泉	1000以上	—	SO_4^{2-}	Al^{3+} 100以上
緑礬泉				
明礬緑礬泉				
硫黄泉				S 2以上
酸性泉	1000以上	—	—	pH 3以下
放射能泉		—	—	Rn量 30×10^{-10} c以上または8.25マッヘ以上, Ra 10^{-7} mg以上

3.3 既往の調査研究および本研究の位置付け

3.3.1 概説

我が国は昭和40年代以降、急激かつ高度な経済成長を遂げ、あらゆる産業の分野でその発展がめざましかった。中でも、高速道路や幹線道路、鉄道網などの整備が瞬く間に進み、リゾート地開発と共に発展を遂げた。温泉の湧き出る地域ではその後、観光地と呼ばれるようになり、別府や草津を始めとする全国の温泉地では凄まじい勢いで道路整備を行った。しかし、その付近でコンクリート構造物を建設する場合には付近の土壌は温泉水、即ち酸性や硫酸塩性質のもので、強アルカリ性を示すコンクリートにとっては明らかに侵食の原因となった。この頃に、硫酸塩腐食に対するコンクリートの耐久性に関する研究が頻繁に行われた理由にはこのこともある。

ここでは、温泉環境下におけるコンクリートもしくはモルタルの耐久性に関する既往の研究や調査の中から、特に暴露試験に関するものを選び出し、各温泉地における泉温、pH および温泉成分表とコンクリートの劣化速度並びに劣化性状との関係を整理した。また、これ等既往の研究を整理することで著者の研究の位置付けを明らかにした。

3.3.2 温泉水によるセメント水和物の化学的侵食作用およびその対策

(1) 温泉水によるセメント水和物の化学的侵食作用³⁾

温泉水によるセメント水和物の化学的侵食作用には次のようなものが考えられる。

a) 酸による侵食作用

i) 硫酸の場合

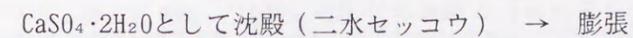


ii) 塩酸の場合

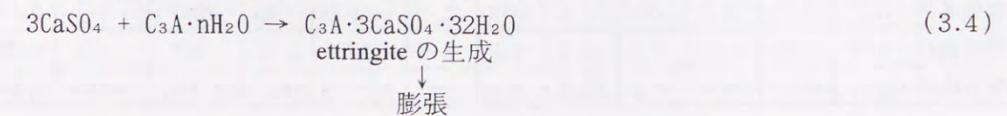


b) 硫酸塩による侵食作用

i) Na^+ と Ca^{2+} の置換

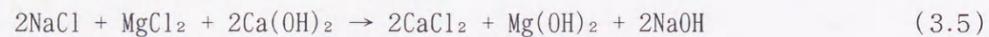


ii) セメント水和物の C_3A と二水セッコウとの反応



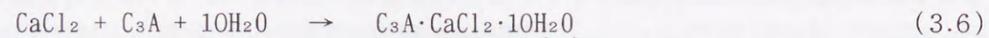
c) 塩化物による侵食作用

1) 塩化物と水酸化カルシウムとの反応



\downarrow 溶出 \downarrow 沈殿
 \downarrow 溶出

2) セメント水和物との反応



クロアルミネートの生成
 \downarrow 膨張

温泉水中の SO_3^{2-} \rightarrow



ettringite の生成
 \downarrow 膨張

温泉水より
 $\text{CO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow$



ソーマサイトの生成
 \downarrow 膨張

(2) 対策

これ等の反応の進行によってカルシウムの溶出によるコンクリートの多孔質化と、クロアルミネート、ettringite およびソーマサイトなどの膨張性水和物の生成によってコンクリートの膨張・ひび割れが発生し、コンクリートの耐久性を低下させる。また、鉄筋腐食に及ぼす影響としては、多孔質化によってコンクリート中への塩化物イオンの拡散が容易になるため、酸素の拡散が鉄筋表面に達するような条件にあると、鉄筋表面の不動態被膜が破壊されて鉄筋が腐食する。従って、温泉水に対する抵抗性を大きくするためには溶解が小さく（即ち、水酸化カルシウムの生成量が少なく）、塩化物イオンの拡散を防ぎ（即ち、セメント硬化体組織を緻密にし）、 C_3A 含有量が少ないセメントを低水セメント比で使用することが望ましい。

3. 3. 3 既往の調査研究

(1) 別府温泉（大分県）^{4), 5), 6)}

表3.3 別府温泉における温泉水分析表（単位； ppm）

泉種別	泉温	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ S
塚原温泉	62℃	1.75	42.2	12.0	74.6	38.5	71.8	155.0	0.49	3700	0	0.34
明礬温泉	82℃	2.25	11.6	5.4	10.1	4.0	5.8	23.2	1.07	550	0	6.05
塚田温泉	54℃	6.60	86.6	8.3	12.4	8.4	—	—	16.7	63	204	0.88

暴露した供試体は普通ポルトランドセメントを使用したコンクリート供試体で、設計基準強度の異なる5種類と、耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用したコンクリート供試体1種類である。28日間水中養生した後、pHの異なる3ヶ所の温泉水槽に1年間浸漬した。その結果、重量変化と侵食深さに関しては、配合の差異による重量変化と侵食深さの違いは全くみられなかった。むしろ、温泉水の酸の強弱、すなわち pH の大小によって支配されることが明らかとなった。圧縮強度に関しては、浸漬時の強度と比較して材令6カ月目ですべての配合について増加している。特に、塚原、明礬温泉では、温泉水によるかなりの重量減少や侵食を受けているのにも拘わらず、標準水槽や侵食の少ない堀田温泉と比べても、遜色のない結果となっている。この考察としては、コンクリートが温泉によって侵食を受け、表面のモルタル部分が剥落しても、残在部分のコンクリート内部まで温泉水が浸透できず、表面部が侵されても内部組織が健全であることを示している。更に、強度が増加した理由として、浸漬した温泉水の高温養生による影響でコンクリートの強度発現が促進されたことが考えられる。また、この一連の試験結果からコンクリート構造物の施工に際しては温泉地帯における防食対策を検討し、その対策に基づき図3.1示した温泉腐食対策図の要領に従って九州横断自動車道の別府明礬橋の施工に至った。

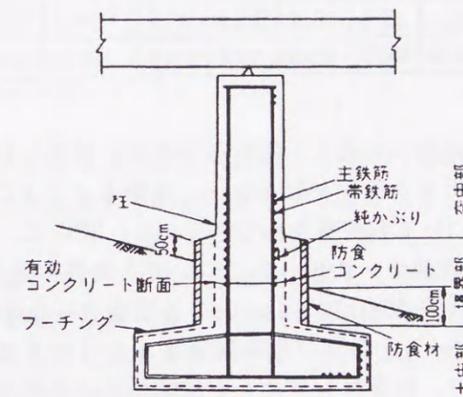


図3.1 別府明礬橋における温泉腐食対策図

(2) 中ノ湯温泉（長野県）、平湯温泉（岐阜県）^{7), 8), 9)}

表3.4 中ノ湯温泉および平湯温泉における温泉水分析表（単位； ppm）

泉種別	泉温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ S
中ノ湯温泉	50℃	6.6	—	—	466.1	0.243
平湯温泉	60℃	7.4	160.0	12.0	690	—

別府や草津など、酸性の温泉に関しては数多く調査されているが、中性の温泉水に関しては、国内ではこの文献が初めてのもののようである。契機は長野、岐阜県境で掘削され

る安房トンネル付近の温泉地帯の調査から始まった研究で、暴露供試体は円柱供試体を用いており、使用したセメントは普通セメント、中庸熱セメント、中庸熱セメント+フライアッシュ、高炉セメントB種である。浸漬期間は中ノ湯温泉は5年間、平湯温泉は2年間である。試験材令の違いはあるが、この2つの温泉水を比較すると、含有する陰イオンには両方とも HCO_3^- が Cl^- および SO_4^{2-} より多く含まれ、その量は平湯の方が多く、また、陰イオンの総量も平湯の方が多い。コンクリートの侵食の程度の比較をすると、普通セメントは何れの温泉水に対しても重量減少を示しており、中性の温泉水に対してもコンクリートは侵食を受けることが明らかとなった。これは、コンクリート内の水酸化カルシウムが炭酸水素イオンによって浸食作用を受けるためであると考えられる。使用したセメント別に見ると、やはり高炉セメントB種が重量変化、圧縮強度双方とも他のセメントより高い耐久性がみられる。

(3) 草津温泉 (群馬県)^{10), 11), 12), 13)}

表3.5 草津温泉における温泉水分析表 (単位; ppm)

泉種別	泉温	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻
万代鉦	93°C	1.0	38.0	15.5	86.7	52.3	5.5	24.0	647.2	1463	—
白旗	63°C	1.1	112.3	12.9	42.5	13.5	79.5	191.6	95.7	1439	190.6

草津温泉は国内でも酸性の強い温泉として有名である。使用したセメントは普通ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、高炉セメントC種で、翌年には高炉セメントA種、B種、C種についても調査されている。また同時に、骨材に人工軽量細骨材、人工軽量粗骨材を使用した軽量コンクリートについても暴露実験が行われている。更に、温泉地暴露の他に2% HCl、5% H₂SO₄、10% Na₂SO₄の各溶液中への浸漬試験も実施している。浸漬期間は182日で、高炉セメント系及び耐硫酸塩ポルトランドセメントに関しては高い化学抵抗性が確認されており、軽量コンクリートに関しては普通コンクリートより化学抵抗性が劣ることが明らかにされている。一方、水セメント比による差異は極めて小さいようであるが、実用上の長期耐久性を考慮すると、水セメント比が小さい方が望ましいと結論付けている。また、コンクリートの細孔構造の調査とX線回折の結果から、暴露コンクリート内部での化学反応生成物としてセメント水和物の溶解成分であるCa²⁺と温泉水に含まれるSO₄²⁻とが結合し、細孔中に二水セッコウを沈積させ、空隙を埋めているという考察も付け加えられている。

(4) 草津温泉 (群馬県)、湯瀬温泉 (秋田県)¹⁴⁾

表3.6 湯瀬温泉における温泉水分析表 (単位; ppm)

泉種別	泉温	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	通計
湯瀬	63°C	9.3~9.5	117.6	12.7	27.5	0.8	0.5	9.9	169.0
草津	38~48°C	1.8~2.3	30.6	11.3	126.8	50.2	17.3	110.4	346.6

本論文は温泉水中におけるレジンコンクリートの耐久性に関するものである。砂や砂利などの骨材と合成樹脂系の結合材から成るレジンコンクリートは軽量で高強度であるばかりでなく、耐薬品性や耐凍結融解性に優れているなどの特徴をもつ材料として各方面で用途が広がっている。そこで、ポリエステルレジンコンクリートの水中における耐久性の実験の一環として温泉暴露(アルカリ性、酸性)を15年間行い、曲げ及び圧縮強度の変化を追跡している。レジンコンクリートを主要な構造部材に使用することは経済性の面から無理があるにしても、ポリエステルレジンコンクリートの劣化による強度低下を推定する実験式を導く論文として興味深い。

(5) 玉川温泉 (秋田県)¹⁵⁾

表3.7 玉川温泉における温泉水分析表 (単位; ppm)

泉種別	泉温	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
浸漬地点A	93.0°C	1.1	3502	2520
浸漬地点B	52.8°C	1.2	2867	2177
浸漬地点C	15.3°C	3.0	175	178
浸漬地点D	15.5°C	3.6	66	72

遊離の塩酸を多く含有している源泉で、硫酸の多い別府、草津とは相違している。

浸漬地点A、B、C、Dとは玉川温泉の源泉からその下流約10kmに至るまでのpH、水温が異なる4地点であり、地点A→Dの順に上流→下流となる。セメントモルタル(早強セメント、フライアッシュセメントB種)と化学抵抗性の大きい樹脂を結合材として用いたレジンモルタルとを浸漬して、その劣化性状を比較している。その結果、レジンモルタルは常温に近い環境下で使用する限りは、十分耐食性のある材料と考えられた。一方、セメントモルタルは供試体の表面に湯の華が付着し、水洗により表層部が容易に剥離して、著しい重量変化および強度低下が認められた。

(6) 野村温泉 (兵庫県)¹⁶⁾

表3.8 野村温泉における温泉水分析表 (単位; ppm)

泉種別	泉温	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
—	95°C	中性	297	19.9	37.5	20.6	0.33	0.064	153	139	549	3.96

石灰石を粗骨材とした石灰石コンクリートの耐久性に関する一連の試験の一つとして温泉浸漬を実施し、その結果を報告したものである。中性の温泉水である野村温泉に普通ポルトランドセメントを使用した円柱供試体を1年間暴露した。この暴露試験では温泉水が中性であることと粗骨材に石灰石を使用している関係で、その成分による影響より、むしろ温度による影響を重視している。その結果、比較対象である川砂利コンクリートの強度

は著しく上昇したのに対し、石灰石コンクリートは逆に強度低下を示した。このことから石灰石コンクリートは、常温では一般の砕石コンクリートとほぼ同程度の耐久性を示すが、高温条件下での使用は不可能であることが明らかとなった。ただし、外観は何れの供試体も殆ど変化は認められなかった。

(7) コンクリートの酸性水侵食試験^{17), 18), 19)}

侵食機構の異なる代表的な2種類の無機酸(塩酸、硫酸)によって、コンクリートが受ける影響を調べると同時に、防食対策を導き出すことを主目的として、2年間にわたるコンクリートの酸性水侵食試験を行った。使用したセメントは普通ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、油井セメントの4種類である。浸漬溶液は pH ≒ 3 の塩酸溶液および硫酸溶液である。普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートは硫酸溶液に浸漬した場合1.5~2年で崩壊した。耐硫酸塩、中庸熱および油井セメントを使用したものでは普通ポルトランドセメントを使用した場合よりも硫酸に対する抵抗性が大きくなっていたが、これはセメント中の C₃A (アルミン酸三カルシウム) が普通セメントに比べ少ないためである。また、防食塗料を施すことによる程度程度の防食効果を得られることが明らかとなった。

(8) 鹿児島大学工学部における既往の研究²⁰⁾

鹿児島大学工学部海洋土木工学科武若研究室においては約10年前から、しらすをコンクリート用混和材として利用することの可能性に関する研究が行われている。その研究成果から、しらすの微粉末にはポゾラン活性が存在することが確認され、十分に混和材として利用可能であることが明らかにされた。その要約を以下に記す。

a) しらす粒子表面には多くの凸凹が存在し、また地山から採取したしらす中にはかなり多量の微細粒子が含まれているが、配合条件を工夫することにより、地山しらすをほぼ採取したままの状態で使用することができる。

b) 地山しらすは非常にポーラスでそれ自信の強度は極めて低いが、細骨材として使用した場合、通常のコンクリートよりも水セメント比を5~10%程度小さくすることにより、通常のコンクリートとほぼ同程度の強度が得られる。

c) しらすを使用した場合のコンクリートの耐硫酸塩性は通常のコンクリートよりも極めて高い。

d) コンクリートの早期劣化を引き起こすアルカリ骨材反応に対して、優れた抑制効果を有している。

e) しらすを細骨材として使用したコンクリートの長期的特性はポゾランを使用したコンクリートと極めて類似した状況が認められ、しらすの生成過程やその化学組織自体も天然のポゾランに近く、しらす微粉末はポゾラン反応性を有している。

更に、混和材としてしらすを用いる場合のしらすの種類、粉末度、置換率の違いが耐久性に及ぼす影響を定量的に明らかにするために、混和材として火山ガラス含有量の異なる4種類のしらすをそれぞれ置換率15、30%の2水準で、粉末度を3000、5000、7000cm²/gの3水準として混入したセメントモルタル供試体を作製し、幾つかの耐久性試験を実施してい

る。この検討結果から以下のことが明らかとなった。

a) 検討を行った全てのしらすについて、これを混入したモルタル供試体はしらすの水和反応が遅いために初期強度は小さいが、長期養生を行うことによって十分な強度の発現が得られる。

b) 火山ガラス含有量が同じしらすでも、粉末度が大きくなるにつれて強度発現性は改善され、しかも、初期養生を十分にとることによって温泉環境に使用されるコンクリートの耐久性を改善することができる。

c) ガラス量90%以上のしらすは粉末度が粗い3000cm²/g程度であっても、これを30%置換したモルタル供試体の材齢1年における圧縮強度はセメント単体の場合の80%以上を示す。

d) ガラス量90%以上で粉末度7000cm²/gのしらすはフライアッシュよりもCa(OH)₂の消費が大きい。

e) しらすを混入したセメントモルタルにおいて、しらすのポゾラン反応により生成した水和物(カルシウムシリケート水和物)が確認された。

3. 3. 4 本研究の位置付け

既往の研究においてはその殆どが現地の温泉水および大気中にコンクリート供試体を暴露し、温泉水の pH、泉質、温度等を実験の要因として供試体の外観観察、重量変化および強度試験の結果から各種セメント間の相対的な耐久性の比較を行なっているに過ぎず、耐久性向上のための具体的な方策にまで言及したものは非常に少ない。また、このように各地で古くからその被害状況が明らかにされているにも拘わらず、土木学会、日本建築学会を始め諸外国のコンクリート示方書の中にも温泉地帯にコンクリート構造物を建設する場合の明確な規準は定められておらず、強い化学的侵食作用を受ける場合の規準を準用しているに過ぎない。

これに対し、本研究においては国内でも有数の温泉地帯である霧島(鹿児島県)においてモルタルおよび鉄筋コンクリート供試体を用いた暴露実験を行うことによって、温泉大気部、水中部等様々な環境下におけるコンクリート材料、即ち「3.1 序言」で述べた各種セメント、セメント混和材、混和剤および細骨材ごとの耐久性の評価、並びに劣化防止対策としてコンクリート表面被覆材およびエポキシ樹脂塗装鉄筋を用いた場合の有効性の評価など、この場所におけるコンクリート構造物の劣化状況および劣化速度を定量的に把握し、加えてその耐久性改善方法を確立することを目的としている点が既往の研究と異なる点である。

また、今日まで、温泉環境下におけるコンクリート構造物の劣化は各温泉地特有のローカルな問題として考えられてきたことは既述の通りである。そこで、本章の後半では、どの温泉地においても適用できる普遍的なコンクリートの劣化速度式が導ければ、温泉環境下で耐久性の高い構造物を建設する上で極めて有用であると考え、既往の暴露実験結果を整理し、温泉水中におけるコンクリートの侵食度に及ぼす各種要因の影響度合いを統計的手法を用いて定量化することにより侵食速度式を算出することを試みた。本検討は既往の研究には無い独創的なアプローチ方法である。

3. 4 温泉環境下におけるモルタル供試体の暴露実験

3. 4. 1 概説

本節では温泉環境下において、コンクリートの劣化速度に及ぼす環境条件の影響を定量的に把握し、この環境で耐久性のあるコンクリートを造るための使用材料（セメントの種類、混和材の種類およびその置換率、細骨材の種類、混和剤としてのポリマーエマルジョンなど）、配合条件（水セメント比など）、表面被覆材の種類等を明確にするために、1カ年間の暴露実験を実施した。この暴露実験では限られた暴露スペースで実験の要因と水準をできるだけ多く盛り込むために、ハンドリングが容易なモルタル供試体を使用し、次節で述べるコンクリート供試体による暴露実験の前段階として位置付けた。なお、この実験の特徴は温泉環境下における各種セメントの耐久性の検討と共に、混和材および細骨材に南九州に特有の未利用資源の一つである“しらす”を使用したモルタルの耐久性について検討を行ったことである。また、併せて混和剤としてのポリマーエマルジョンの耐久性評価、表面被覆材による劣化防止効果の検討なども実施した。

3. 4. 2 暴露環境の概要

暴露実験は霧島温泉地帯（鹿児島県）に位置する霧島ホテル内で実施した。霧島温泉地帯は国内でも有数の規模を誇るだけでなく、複数の泉質の温泉を湧出することから暴露実験を実施するには理想的な環境であるといえる。とりわけ、この地域は通称“硫黄谷”と称されるがごとく天然硫黄を主成分とする湯の華の排出が卓越している。巻末写真3.1に暴露環境の写真を、表3.9には暴露環境の概要を示した。暴露環境は温泉水中への浸漬環境が5箇所、温泉水に直接接しない環境が3箇所の計8箇所とし、比較のために鹿児島大学構内の養生水槽内で水中養生した供試体も評価の対象とした。なお、暴露環境の名称は、以下表3.9に示した略称で記した。

表3.9 暴露環境の概要

暴露環境	略称	温度(°C)	備考	
温泉水中への浸漬環境	硫黄泉 A	硫黄源 A	55~60	槽内の湯の華中に浸漬
	源泉槽 B	硫黄源 B	55~60	湯の華成分極少
	硫黄泉浴槽	硫黄浴槽	40~45	入浴適温となる程度に水で希釈
	明礬泉浴槽	明礬浴槽	45~50	
	塩類泉浴槽	塩類浴槽	45~50	
温泉水に直接接しない環境	浴室上部	浴室上部	10~35	温泉ガスおよび蒸気雰囲気
	浴室下部	浴室下部	25~35	温泉ガスおよびしぶきがかかる乾湿繰返し環境
	屋外	屋外	-5~30	温泉ガスおよび雨水雰囲気
養生水槽内での水中浸漬	養生水槽	20	比較のため	

また、表3.10および表3.11は、それぞれ本暴露実験期間中に測定した暴露環境別の温度およびpHの結果であり、表3.12および表3.13はそれぞれ、霧島ホテルが昭和58年に温泉水の分析を委託を行った際の分析結果および本実験期間中に実施した温泉水の分析結果である。これ等の表を比較すると、本実験を実施した平成8年1月~12月の間では硫黄泉、明礬泉および塩類泉の温度、組成およびpHに大差がないことから、これ等の温泉水は混ざり合っていた可能性が高い。

表3.10 暴露環境の月別温度測定結果（平成8年、単位；°C）

暴露環境	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
硫黄源 A	47.0	47.0	44.0	33.0	39.0	49.5	49.0	48.0	48.0	36.5	35.5	31.0
硫黄源 B	53.0	54.5	50.5	52.5	55.0	54.5	55.0	56.0	55.0	56.5	57.0	55.0
硫黄浴槽	—	44.0	41.0	43.0	—	42.0	—	41.0	40.5	40.5	42.0	43.0
明礬浴槽	46.5	44.0	44.0	49.0	45.0	55.5	44.0	40.0	40.5	42.0	50.0	47.0
塩類浴槽	47.0	44.0	44.0	53.5	45.0	59.0	44.5	44.0	39.0	47.0	60.0	57.5
浴室上部	8.0	11.0	14.0	15.0	23.0	25.0	29.0	29.0	27.0	22.0	19.0	12.5
浴室下部	23.0	26.5	27.5	24.0	26.0	29.5	30.5	31.0	27.0	21.5	26.5	18.0
屋外	3.0	7.5	10.0	10.0	23.0	25.0	26.0	26.0	24.5	16.5	14.5	12.5

表3.11 暴露環境の月別 pH 測定結果（平成8年）

暴露環境	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
硫黄源 A	2.84	2.86	2.84	2.99	2.76	2.91	2.85
硫黄源 B	2.83	2.76	2.63	2.77	2.78	2.94	2.91
硫黄浴槽	3.02	—	3.00	3.03	2.81	2.98	2.92
明礬浴槽	3.25	2.95	3.38	3.20	3.13	3.30	3.14
塩類浴槽	3.28	2.99	3.23	3.28	3.06	2.98	2.98

表3.12 温泉水分析表（昭和58年11月測定、泉水1kg中）

	硫黄泉	明礬泉	塩類泉
泉質性状	単純酸性硫黄温泉 無色透明 酸味	単純温泉 無色透明 弱酸味	単純温泉 無色透明 無味
pH	3.04	3.42	6.02
温度	54.0°C	50.2°C	48.9°C
比重	0.9994	0.9994	0.9994
Na ⁺	31.9mg	35.8mg	38.1mg
Mg ²⁺	6.1mg	7.0mg	7.9mg
K ⁺	19.2mg	19.6mg	19.5mg
Ca ²⁺	15.0mg	21.7mg	26.5mg
Al ³⁺	3.6mg	1.5mg	—
SO ₄ ²⁻	183.2mg	176.8mg	152.7mg
Cl ⁻	30.6mg	26.7mg	22.8mg
HSO ₄ ⁻	15.4mg	4.7mg	24.7mg

表3.13 温泉水分析表（平成8年測定、泉水1kg中）

	硫黄源 A	硫黄浴槽	明礬浴槽	塩類浴槽
pH	2.9	3.0	3.1	3.0
Na ⁺	28.3mg	27.8mg	33.0mg	32.6mg
Mg ²⁺	4.2mg	4.3mg	5.1mg	5.3mg
K ⁺	15.5mg	16.3mg	22.6mg	23.6mg
Ca ²⁺	0.6mg	0.7mg	0.6mg	0.6mg
Al ³⁺	4.1mg	4.1mg	3.5mg	3.7mg
Mn ²⁺	0.1mg	0.1mg	0.1mg	0.1mg
Fe ²⁺	1.2mg	1.0mg	2.3mg	2.2mg
SO ₄ ²⁻	177.2mg	198.2mg	203.8mg	216.4mg
Cl ⁻	23.8mg	22.6mg	27.2mg	25.8mg
F ⁻	0.7mg	0.7mg	0.7mg	0.7mg
遊離CO ₂	260mg	350mg	270mg	270mg

3.4.3 実験の概要

本暴露実験はコンクリート構造物本体の耐久性向上を目的としたものと、浴槽用タイル下地材、接着剤および目地材の耐久性向上を目的としたものに分けられる。従って、モルタル供試体の名称に関し、以下、前者を構造物用モルタル供試体、後者をタイル用モルタル供試体と称す。

(1) 使用材料

a) モルタル供試体用材料

モルタル供試体には、セメントとして普通ポルトランドセメント（比重：3.15）、高炉セメントB種（比重：3.05）、耐硫酸塩ポルトランドセメント（比重：3.18）およびアルミナセメント2号品（比重：3.02）、細骨材として富士川産川砂（比重：2.62、吸水率：1.78%）、垂水産地山しらす（表乾比重：1.99、絶乾比重：1.73、吸水率：14.94%）を5mm以下にふるい分けしたものおよび山砂（比重：2.46、吸水率：4.14%）、混和材としてしらすA種およびC種を振動ミル粉碎機を用いてそれぞれ目標プレーン値（粉末度）5000および7000cm²/gに粉碎した微粉しらすを、混和剤として固形分50%のSBR系ポリマーエマルジョンを使用した。巻末写真3.2に富士川産川砂および垂水産地山しらすの顕微鏡写真を示した。また、表3.14に混和材用しらすの詳細を示した。

b) 表面被覆材

表面被覆材には酸性環境下において使用実績が多いエポキシ樹脂系、ビニルエステル樹脂系、メタクリル樹脂系の3種類を用いた。表3.15に表面被覆材の組成および性状を示した。温泉環境下で用いる表面被覆材は温泉水側が酸性を、コンクリート側がアルカリ性を示すことから、この両者に対してバランスの取れた耐久性を有していなければならない。そこで、図3.2にはこれ等の表面被覆材の単離膜（膜厚300μm）を60℃イオン交換水、飽和水酸化カルシウム溶液および温泉水溶液（HCl=609mg/l、H₂SO₄=4089mg/l、pH=1.0）中に浸漬して、その重量変化から耐薬品性を調べた結果を示した。ここで、温泉水溶液とは

本研究の暴露環境の一つである硫黄泉の化学組成を参考にし、更に水素イオン濃度を約100倍にしたものである。

この図から、エポキシ樹脂系被膜においては浸漬液の種類に拘わらず、浸漬初期の段階でその硬化剤の主成分であるアミン類の溶出（ガスクロマトグラフィー法により確認）によって若干の重量減少を示すが、全般的には重量変化は小さいようである。一方、メタクリル樹脂系被膜では、他の樹脂に比べて架橋間分子量が大きい（網目構造が粗である）ことから吸水に伴う重量増加は大きい、薬品の種類間の差は殆ど無く、また吸水後の経時的な重量の増減も殆ど無いようである。これ等に対しビニルエステル樹脂系被膜では、温泉水溶液浸漬の場合はメタクリル樹脂系被膜と同様の挙動を示しているが、浸漬液の塩基性が高くなるに従って吸水、軟化、溶解現象を示し、加水分解作用を受け易いようである。

表3.14 混和材用しらす

しらすの種類	A	B	C	
化学組成 (%)	SiO ₂	73.63	73.99	71.01
	Al ₂ O ₃	12.17	12.73	13.59
	TiO ₂	0.12	0.15	0.19
	Fe ₂ O ₃	1.48	1.48	1.85
	MnO	0.05	0.05	0.05
	MgO	0.09	0.18	0.20
	CaO	1.08	1.35	1.25
	Na ₂ O	3.43	3.35	3.19
	K ₂ O	3.54	3.54	3.27
	P ₂ O ₅	0.02	0.03	0.03
	Ig.loss	4.37	3.14	5.21
鉱物比率 (%)	火山ガラス	98.74	91.15	85.69
	結晶質	1.26	8.85	14.31
比重	2.36	2.42	2.41	
用途	研磨用	バルーン用	用途無し	

表3.15 表面被覆材の種類と特性値

表面被覆材		エポキシ樹脂系	ビニルエステル樹脂系	メタクリル樹脂系
特性	略称	EP	VE	MMA
樹脂系	主剤	エポキシ樹脂	ビニルエステル樹脂	メタクリル樹脂
	硬化剤または触媒	m-XDAの イソフタル酸変性物	MEKPO	BPO
顔料 (wt %)		酸化チタン：5%，無水シリカ超微粉末：3%		
膜厚 (μm)		600		
硬化物 Tg (°C)		57	125	107
架橋間分子量 (Mc)		2137	530	10858

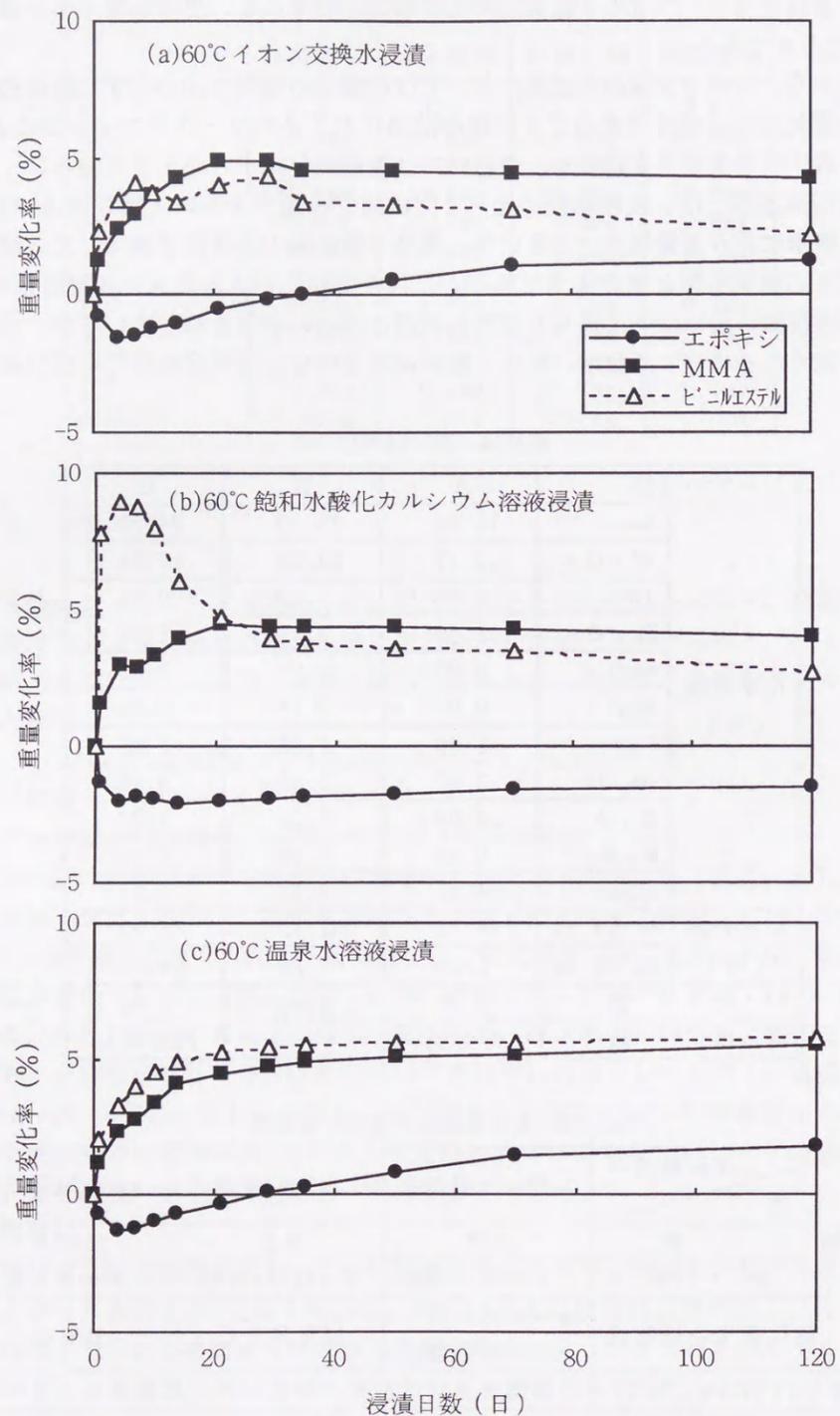


図3.2 表面被覆材の耐薬品性

表3.16 構造物用モルタル供試体の要因と水準

セメント	細骨材	W/C (%)	混和材			表面被覆材	略称
			種類	粉末度 (cm ² /g)	置換率 (%)		
普通p.c.	川砂	50	なし	-	-	-	普+川砂50 普+川砂65
		65				EP VE MMA	EP VE MMA
	地山しらす	65				-	-
高炉c.	川砂	65	A5000-15 A5000-30 A7000-15 A7000-30 C7000-30				
普通p.c.	地山しらす	65	しらすA	5000 7000	15 30 15 30	-	
			しらすC	7000	30		

表3.17 構造物用モルタル供試体の配合

セメント	細骨材	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)			混和材			フロー値	
			C	W	S	種類	粉末度 (cm ² /g)	置換率 (%)		
普通p.c.	川砂	50	574	286	1392	-	-	-	208	
		65	558	376	1156				266	
高炉c.	川砂	65	703	457	732				194	
普通p.c.	地山しらす	65	591	452	74	104	A種	5000	15	185
			481	447	73	206			30	178
			591	452	74	104	C種	7000	15	188
			481	447	73	206			30	178
			482	448	73	207			30	165

(2) 供試体

a) 構造物用モルタル供試体

寸法40×40×160mmのモルタル供試体を、表3.16に示した要因と水準で12種類作製した。この場合のモルタル配合は目標フロー値200をとって、「セメントの物理試験方法 (JIS R 5201)」の強さ試験に準じ、表3.17のように決定した。供試体は打設翌日に脱型し、27日間20°Cの水中で養生した後暴露実験に供した。また、表面被覆供試体については、上記養生後24時間実験室内にて供試体表面を乾燥させ、ディスクサンダーによる素地調整を行った後に各表面被覆材を乾燥膜厚で600μmとなるように塗布し、実験室内にて7日間養生後暴露実験に供した。なお、以下においては各供試体の名称を表3.16に示した略称で表記する。

表3.18 タイル用モルタル供試体の配合

セメント	細骨材	W/C (%)	単用量 (kg/m ³)					混和材		
			C	W	S	混和剤	混和材	種類	粉末度 (cm ² /g)	置換率 (%)
普通p.c.	山砂	59	435	257	1599	-	-	-	-	-
			370							
			370	213		-	-	-	-	-
耐硫酸塩p.c.			435	257						
アルミナ c.		46	534	246	1528					

表3.19 タイル用モルタル供試体の要因と水準

セメント	細骨材	W/C (%)	混和剤	混和材			略称
				種類	粉末度 (cm ² /g)	置換率 (%)	
普通p.c.	山砂	59	無し	-	-	-	普通P.C.
			有り	A種	5000	15	しらす混合 しらすポリマー
耐硫酸塩p.c.			無し	-	-	-	耐硫酸塩
アルミナ c.		46					アルミナ

b) タイル用モルタル供試体

一般に、タイルの貼り付け作業などで使用されるモルタル材料および配合は、構造物本体のコンクリート打設の場合とは異なり、作業者の経験や作業性を重視して決定されることが多い。そこで、本実験においても、この作業に熟練した作業者が作業性から決定したモルタル配合により供試体を打設することにした。その配合を表3.18に示した。タイル用モルタル供試体は寸法40×40×160mmとし、表3.19に示した要因と水準で5種類作製した。供試体は打設後7日間湿布養生した後脱型し、暴露実験に供した。ここで、養生期間を7日としたのは、実際のタイルの貼り付け作業の場合、作業が完了してから一週間程度の養生期間で供用されることが多いからである。なお、これ等の供試体は硫黄泉浴槽のみに暴露し、比較のため大学内の20℃養生水槽内にも浸漬した。

(3) 暴露方法

各々の供試体が接触しないように、供試体を1本ずつ耐薬品性のあるネットでくるみ、浸漬用のカゴに立てて並べ、更に総ての供試体が同一の暴露条件となるように一定期間毎にカゴの中で並べ替え(ローテーション)を行なった。

(4) 評価項目および評価方法

a) 外観観察

目視および写真による観察を行ない、供試体表面の侵食、変色の状況および表面被覆材の劣化状況を調べた。

b) 重量変化

定期的に供試体の重量測定を行うことにより暴露開始前からの重量変化を調べた。なお、測定に際しては供試体表面の劣化部分(セメントペーストの軟化部分および付着性を失っている細骨材)をたわしで擦り落とした後、表面の水分をウエスで軽く拭き取り、表乾状態で行った。

c) 侵食深さ

4ヶ月毎に供試体を回収して侵食深さを調べた。本検討においては、中性化深さ+消失深さ=侵食深さと定義した。ここで、消失深さとは、温泉水の化学的作用により供試体表面のセメントペーストおよび細骨材が流れ出した深さを意味する。消失深さの測定は供試体断面の一边の長さを測定し、暴露開始前の寸法(40mm)から差し引いて求めた。中性化深さは後述する曲げ強度試験で得られた破壊断面に対してフェノールフタレイン法により求めた。

d) 曲げおよび圧縮強度

4ヶ月毎に供試体を回収し、「セメントの物理試験方法(JIS R 5201)」の強さ試験に準じて曲げおよび圧縮強度を調べた。

e) 細孔構造の調査

4カ月、8カ月および12カ月間の暴露実験を終了した一部の供試体を対象に、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔構造の調査を実施し、供試体側から暴露環境へのモルタル成分の溶出に伴うセメント硬化体組織の細孔構造の変化を調べた。測定に際しての試料採取にあたっては、細骨材に川砂を用いたモルタル供試体の場合は3mm以下に粗砕後、細骨材を除去したものを測定に供した。細骨材に地山しらすを用いたものについては、地山しらすとセメントペーストとのポゾラン反応により強く凝結して分離が不可能なため、3mm以下に粗砕したものをそのまま測定に供した。従って、細骨材に地山しらすを用いた供試体の測定結果は地山しらすの細孔構造を含んだものとなっている。

f) 粉末X線回折

12カ月間の暴露実験を終了した一部の供試体を対象に、供試体表層部および内部におけるセメントペースト部分の粉末X線回折を実施し、温泉環境の化学的作用で生じた反応生成物を同定した。

g) SEM観察およびEPMAによる供試体断面分析

12カ月間の暴露実験を終了した一部の供試体を対象に、供試体断面におけるSEM観察およびEPMAによる供試体断面分析を実施し、供試体内部におけるひび割れの状況、暴露環境側から供試体内部への腐食性物質の浸入の状況および供試体側から暴露環境へのモルタル成分の溶出の状況を調べた。分析装置には島津EPMA-8705を使用し、加速電圧15kV、試料電流30nA、分析部位寸法10×10mm(供試体表層部分)、測定時間0.02sec./point、ビーム径20μmの条件で分析した。

3. 4. 4 実験結果および考察

(1) 外観観察

a) 構造物用モルタル供試体

巻末写真3.3に一部の供試体の暴露4カ月後における外観写真を示した。硫黄源Aにおいては供試体の全表面にわたり湯の華の影響と考えられる黒変が認められたが、侵食は表面に限られていた。硫黄源Aを除く4箇所の浸漬環境（硫黄源B、硫黄浴槽、明礬浴槽、塩類浴槽）では供試体表面が茶褐色に変色すると共にセメントペーストが溶解し始め、暴露開始から2カ月を経過した頃から細骨材の剥落も認められた。その状況は、細骨材に川砂を用いたものでは川砂の粒子が比較的粗いこともあり、セメントペーストが溶解した供試体の表面は凹凸の状態であったが、細骨材に地山しらすを用いたものではしらす粒子が細かいこともあり、供試体表面は比較的平坦な状態であった。表面被覆供試体についてはEPおよびVEでは暴露期間1年を通じて外観上の変化は見られなかったが、MMAにおいては温泉水に浸漬した5箇所の環境総てで被膜のふくれ、および割れが発生していた。

一方、温泉水に直接接しない環境（浴室上部、浴室下部、屋外）に暴露した場合は、屋外暴露供試体の内、細骨材に地山しらすを用いたものの一部に乾燥収縮の影響と考えられる微細なひび割れが発生していた。その他の供試体については外観上に大きな変化は認められなかった。

b) タイル用モルタル供試体

セメントの種類、混和剤および混和材の有無に拘わらず、何れの供試体においても表面のセメントペーストが消失して細骨材が露出し、角の部分が崩れて丸くなっていた。また、構造物用モルタル供試体の場合と同様の茶褐色の変色も認められた。これ等の変色は硫黄泉中に多量の鉄分が存在することから、Feを含む塩類が沈着したものと考えられる。

(2) 暴露環境の影響比較

ここでは12種類の構造物用モルタル供試体の中から代表的なものとして、セメントおよび細骨材に各々普通p.c.および川砂を用いた①普+川砂65、および同じく普通p.c.の30%を粉末度7000cm²/gのしらすA微粉末で置換し、地山しらすを用いた②A7000-30の2種類につき、以下に述べる重量変化率、侵食深さおよび強度試験の結果から暴露環境のモルタルに及ぼす影響を比較検討した。

a) 重量変化率および侵食深さ

図3.3に普+川砂65の、図3.4にはA7000-30の暴露環境別の重量変化率、侵食深さおよび12カ月暴露後の浸漬深さの内訳の結果を示した。両図から、硫黄源Aを除く4箇所の浸漬環境（硫黄源B、硫黄浴槽、明礬浴槽、塩類浴槽）が条件的に厳しく、他の温泉水には直接接しない3つの環境（浴室上部、浴室下部、屋外）は比較的緩やかであることが判る。硫黄源Aにおいては、化学組成が自然硫黄である湯の華が供試体表面に沈着して黒変し、これが劣化に対する抵抗層として作用したため劣化は予想以上に小さかった。なお、この黒色沈着物は蛍光X線回折による元素分析において多量のFe、CaおよびSが検出され、また、色相が黒色であることから、硫化鉄および硫化カルシウムが主成分であると推察された。

その他の4箇所の浸漬環境では暴露期間によって、劣化の程度および順位に経時的な変

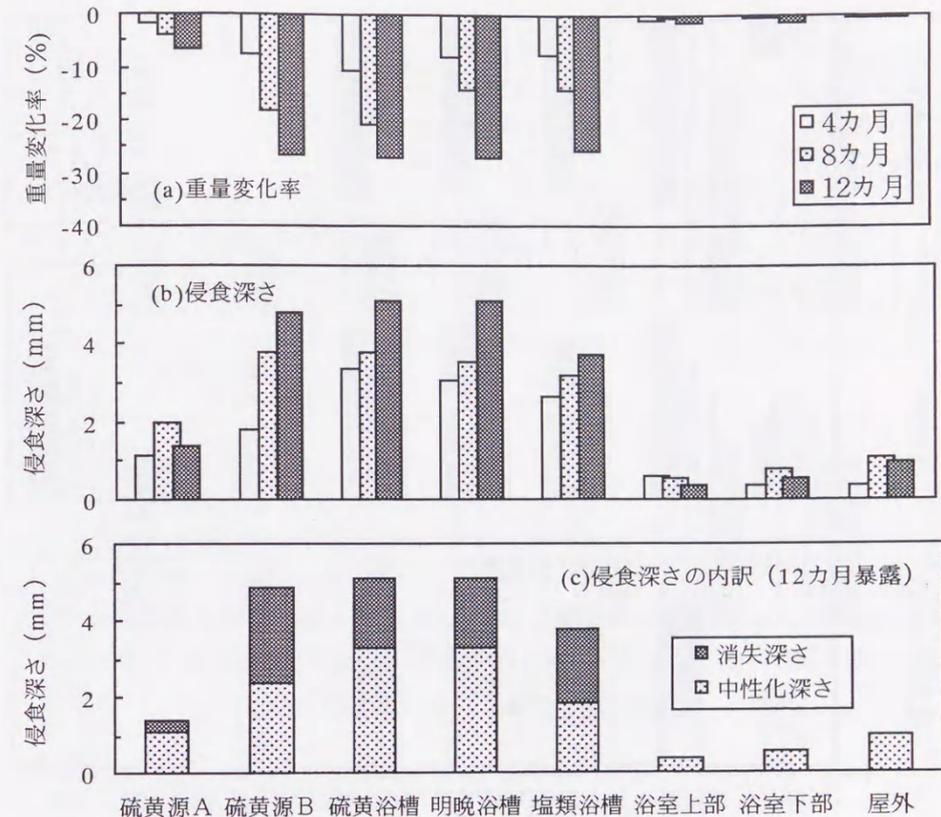


図3.3 普+川砂・W/C65%の暴露環境別の重量変化率、侵食深さおよび侵食深さの内訳

化が見られた。これには各温泉水の化学組成、pH値、温度等の環境条件が常に変化していることが原因と考えられる。特に、明礬浴槽および塩類浴槽においては温泉水の分析結果から、暴露6カ月頃より硫黄泉の浸入が顕著となり、pH値も同程度となったものと思われる。

一方、浴室上部、浴室下部および屋外の暴露環境においては、モルタルの消失は殆ど認められなかったが、中性化は浸漬の場合に比べて進行する傾向にあった。特に混和材にしらすを用いた供試体を浴室上部および屋外に暴露した場合に、暴露開始後比較的初期の段階で侵食深さがかなり大きくなった。ただし、その後大きな増加は見られない。この現象は若材令の段階ではしらす微粉末のポゾラン反応¹⁴⁾が不十分であるために、モルタル中への酸性物質の浸入が顕著であるが、ポゾラン反応がある程度進行した段階ではモルタル組織が緻密化し、その後の中性化が抑制されたことが推察される。

b) 曲げおよび圧縮強度変化率

図3.5に普+川砂65の、図3.6にはA7000-30の材令28日強度に対する曲げおよび圧縮強度の結果を暴露環境別に示した。両図から明らかな全般的な傾向としては、前述の重量変化率および侵食深さの結果と同様、硫黄源Aを除く4箇所の温泉水中に暴露した場合に、その他の環境と比較して強度が低く、経時的にも強度低下を生じる傾向にあることである。

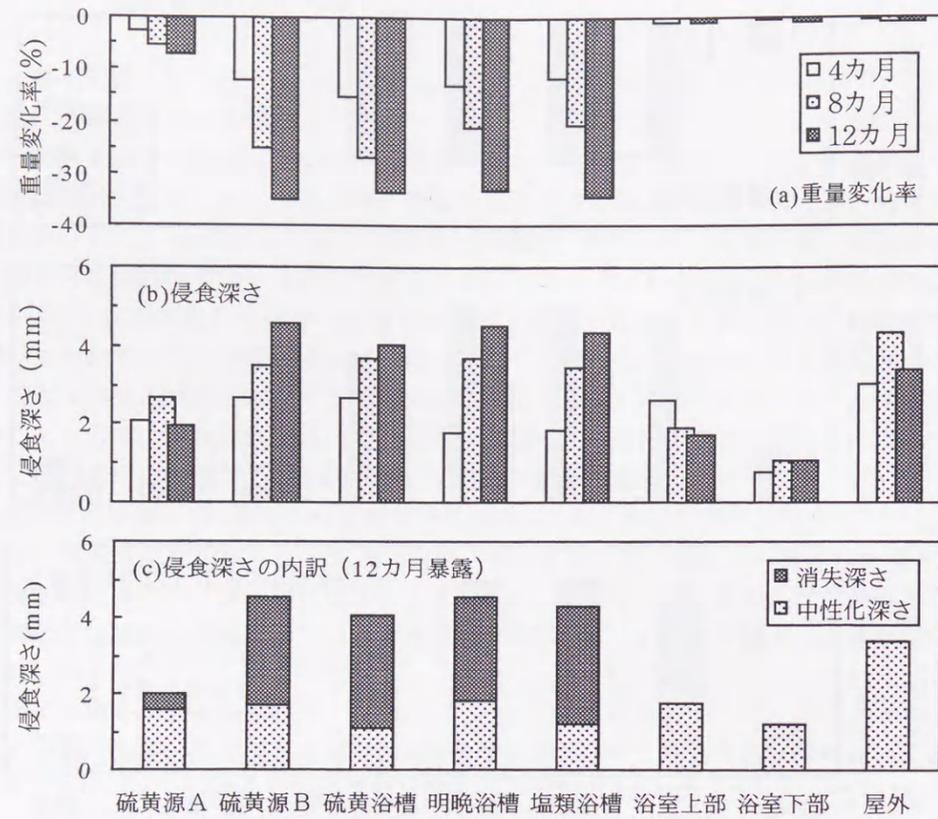


図3.4 A7000-30の暴露環境別の重量変化率、侵食深さおよび侵食深さの内訳

ただし、この場合の強度低下の状況は供試体の種類によってかなりの違いも認められ、特に混和材および細骨材にしらすを用いたものでは通常のもルタルに比べて、経時的な強度低下は小さくなり、また、状況によっては温泉水中への浸漬環境においても経時的に強度増加を示すものも認められた。

一方、温泉水に直接接しない環境に暴露した場合では、温泉水中への浸漬環境に比べて全般的に強度自体は大きかった。

(3) 供試体別の耐久性比較

ここでは、8箇所の暴露環境の中から、前述の環境別の比較において厳しい環境に属する硫黄浴槽（浸漬環境）、温泉ガスと温泉飛沫の影響を受ける浴室下部および温泉ガスと蒸気の影響を受ける浴室上部の3環境を選び、供試体別の耐久性の比較を行った。

a) 重量変化率および侵食深さ

1) 構造物用モルタル供試体

図3.7に硫黄浴槽暴露の、図3.8に浴室下部暴露の、図3.9には浴室下部暴露の重量変化率および侵食深さの結果を供試体別に示し、また、図3.10には硫黄浴槽暴露供試体の12ヶ月目の侵食深さの内訳を示した。なお、浴室下部および浴室上部に暴露した供試体の侵食

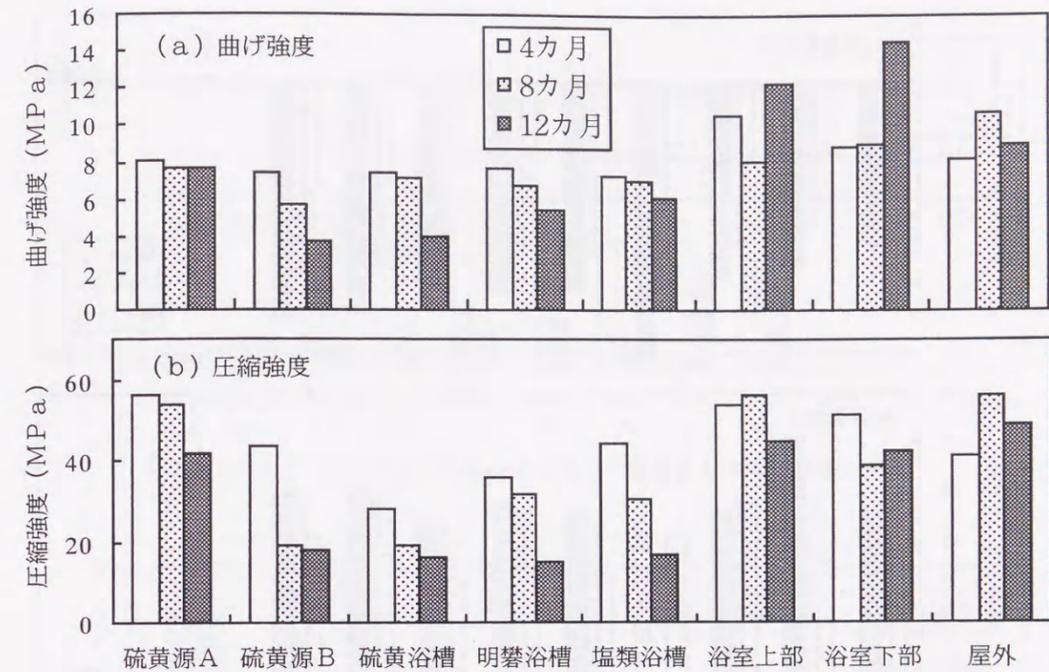


図3.5 普+川砂65の暴露環境別の強度

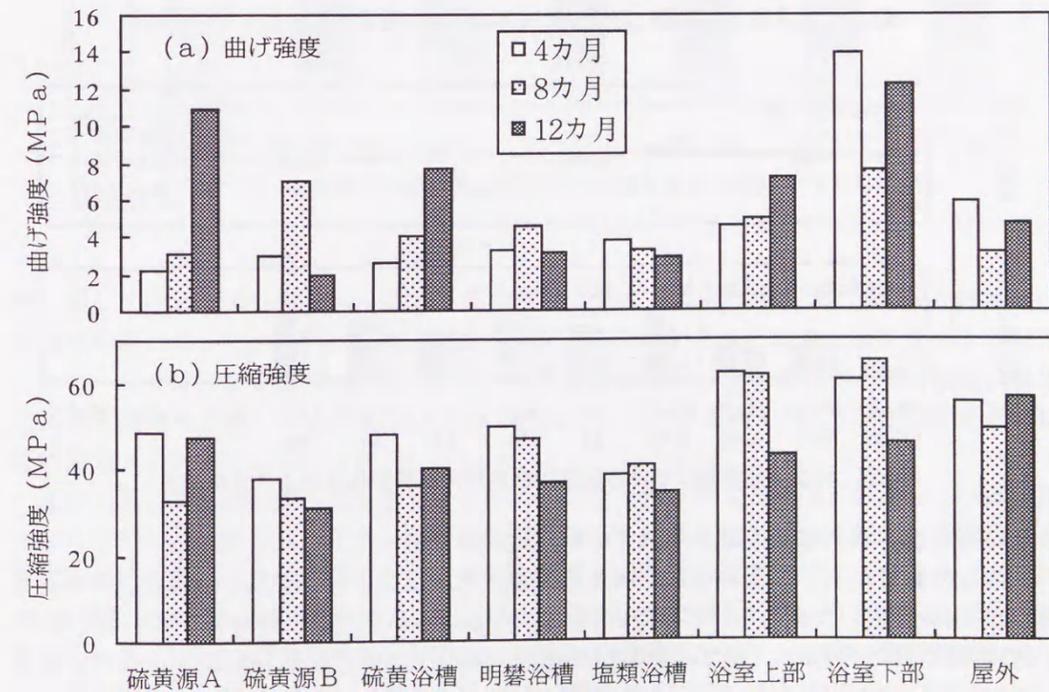


図3.6 A7000-30の暴露環境別の強度

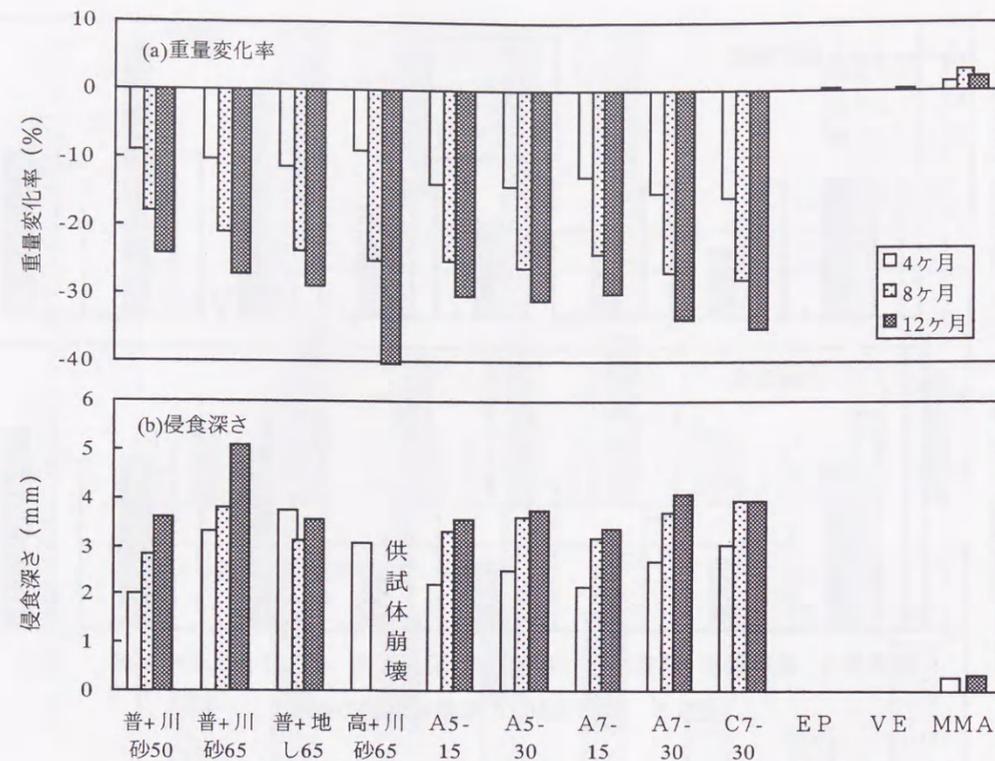


図3.7 硫黄泉浴槽暴露における供試体種類別の重量変化率および侵食深さ

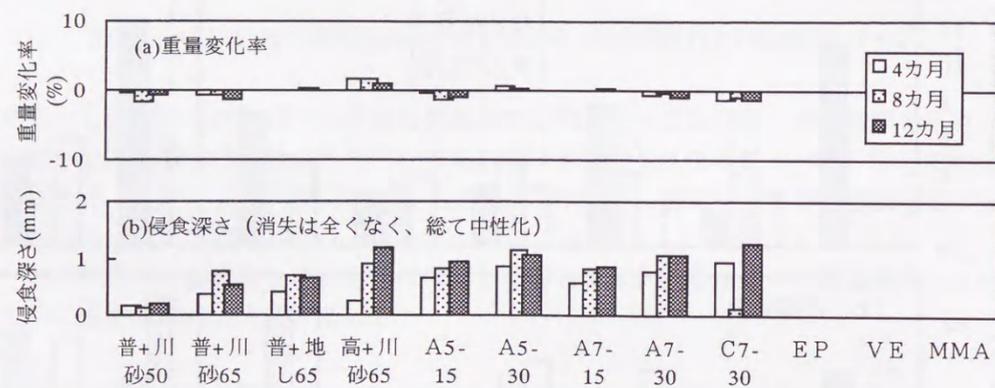


図3.8 浴室下部暴露における供試体種類別の重量変化率および侵食深さ

深さの内訳は、消失は全く認められず、中性化のみであった。

これらの結果から、以下のことが明らかとなった。硫黄浴槽に暴露した場合、まず、普通p.c.+川砂を用いた系においてはW/Cが小さくなるほど重量減少や侵食深さは小さくなり、W/Cの影響が認められた。また、細骨材の種類に着目すると、図3.10に示すように、細骨材に地山しらすを用いたものでは、消失深さは川砂を用いたものよりも大きいものの、中性化深さはかなり小さいため、全体としての侵食深さは川砂使用に比べて小さくなっており、しかも図3.7から、経時的な侵食深さの進行もほとんど見られなかった。混和材の影

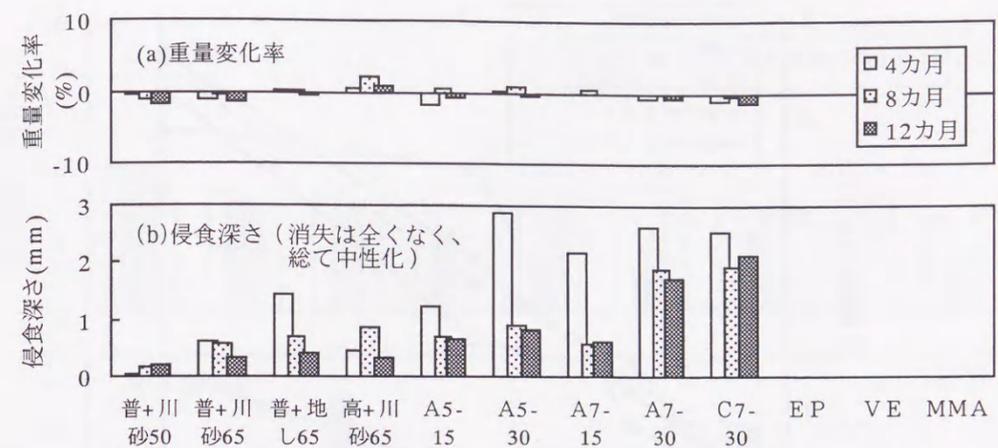


図3.9 浴室上部暴露における供試体種類別の重量変化率および侵食深さ

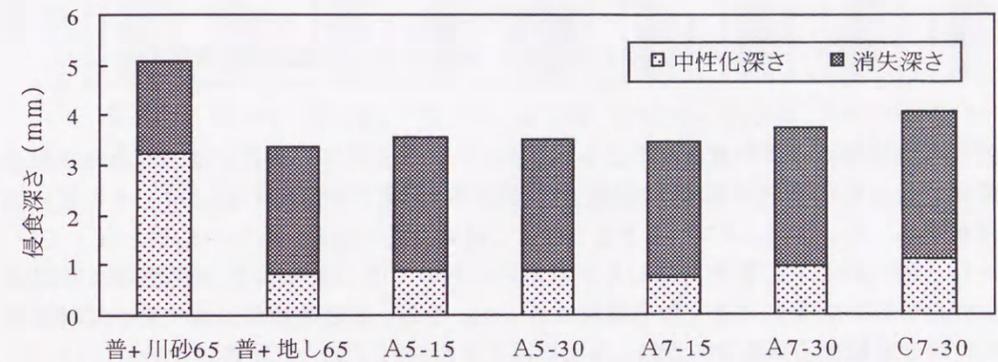


図3.10 硫黄泉浴槽暴露供試体における侵食深さの内訳 (12カ月暴露)

響に関しては、まず、高炉c.を用いた供試体においては劣化が著しく、暴露6カ月目で供試体が崩壊したことから、高炉スラグを混和材として用いることによる耐久性向上は期待できないようであった。これに対し、しらす微粉末を混和した場合には、その種類、粉末度および置換率の違いで明確な差は認められなかったが、何れにおいても浸漬8カ月目以降の侵食は殆ど進行していなかった。

表面被覆供試体の結果を見ると、EPおよびVEを施したものでは、重量および侵食深さ共に殆ど変化が認められなかったが、MMAでは、被膜に生じたふくれおよび割れからの吸水に伴う僅かな侵食が認められ、外観観察の結果と良い対応を示していた。この結果および表3.15に示した被覆材の特性値から、温泉水中に浸漬されるような厳しい劣化環境下での被覆材の保護効果は被覆材の防水性能と密接な関係があり、樹脂の網目構造が粗である(架橋間分子量が大きい)被膜ほど酸性物質を溶解した水分が被膜中を透過し易く、保護効果が小さくなったものと考えられる。

浴室下部に暴露した場合には、重量変化に関しては無被覆供試体の場合は極僅かであり、

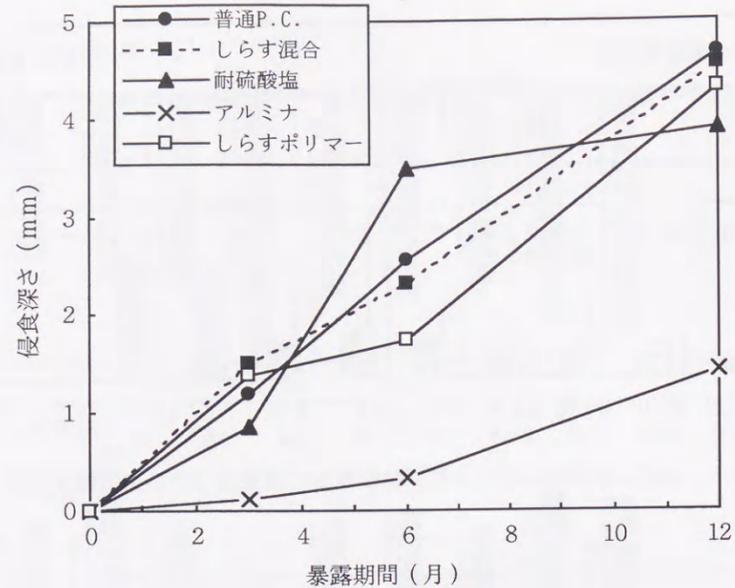


図3.11 硫黄泉浴槽暴露におけるタイル用モルタル供試体の侵食深さ

また、表面被覆供試体の重量変化は全くなかった。侵食深さに関しては、何れの供試体も暴露開始後比較的初期の段階で1mm前後の侵食（中性化）が認められたが、その後の進行は僅かであった。また、W/Cが小さなものほど侵食深さも小さいという結果となっていた。しかし、混和材および細骨材にしらすを用いたものでは、少なくとも暴露1年までは返って中性化の進行は幾分大きくなる傾向にあった。なお、表面被覆供試体においては中性化の進行は全く認められなかった。

一方、浴室上部に暴露した場合では、重量変化は浴室下部の場合と大差は無かったが、侵食深さに関しては細骨材または混和材にしらすを用いた供試体において、暴露の初期段階で著しい中性化を示した後、経時的な減少傾向を示し、また、その傾向はしらす微粉末の置換率が高いほど顕著に現れていた。この現象は「(2) 暴露環境の影響比較」においても述べた通り、経時的なしらすのポゾラン反応の進行によってモルタル組織が緻密化し、非中性化領域から中性化領域への水酸イオンの拡散が生じたものと推察される。

ロ) タイル用モルタル供試体

図3.11にタイル用モルタル供試体の侵食深さの結果を示した。アルミナC.を使用した供試体は他のセメントを使用した場合に比べて侵食深さはかなり小さかった。その他の供試体については多少のばらつきはあるものの、少なくとも今回の結果においてはほぼ同様の侵食速度を有し、かなり大きな侵食を生じるようであった。また、混和剤にポリマーエマルジョンを用いることの効果についても、若干それが認められる程度であった。

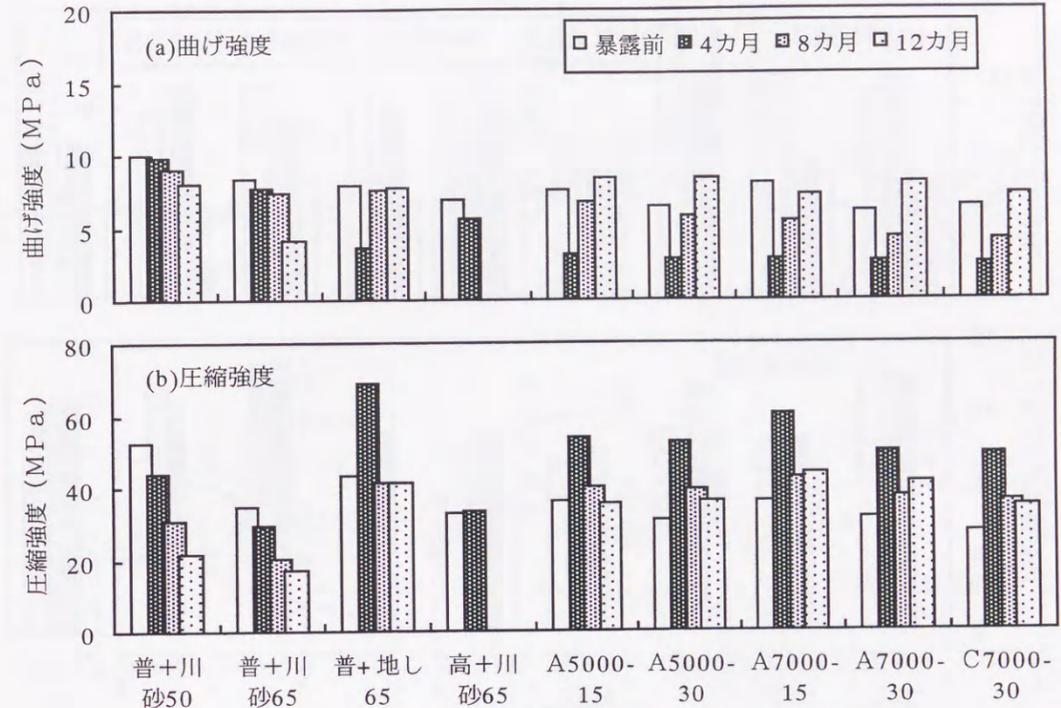


図3.12 硫黄泉浴槽暴露における曲げおよび圧縮強度の経時変化

b) 曲げおよび圧縮強度

1) 構造物用モルタル供試体

図3.12に硫黄浴槽暴露の、図3.13に浴室下部暴露の、図3.14に浴室上部暴露の曲げおよび圧縮強度の経時変化を供試体別に示した。また、図3.15～図3.17にはこれ等暴露場所の材令28日強度に対する曲げおよび圧縮強度変化率の結果を供試体別に示した。まず、硫黄浴槽に暴露した場合の曲げ強度の結果（図3.12(a)および図3.15(a)）を見ると、細骨材に川砂を用いたものでは暴露期間の経過に伴って強度は次第に低下する傾向が認められ、その傾向はW/Cが大きいほど顕著であった。高炉c.+川砂については6ヶ月目で全供試体（3検体）が崩壊し、強度測定は不可能であった。これに対し、細骨材に地山しらすを用いた供試体ではしらす微粉末を混和したものも含めて、何れも暴露開始後4ヶ月目で強度低下が認められたが、4ヶ月目以降は上昇傾向に転じ、暴露12ヶ月目には川砂を使用した何れの供試体よりも大きな強度を示した。また、しらす微粉末を混和材として混入したものについては、暴露12ヶ月目の時点で混和材の粉末度による差はあまり認められないが、混和材の種類に関してはしらすC種よりもA種の方が若干強度発現効果が高く、更に、置換率に関しては0%から30%へと増えるに従って長期的な強度増加が大きくなる傾向が見られた。このようなしらす混入による効果は本項の「(2) 暴露環境の影響比較」においても述べたしらすのポゾラン反応の発現に起因しているものと考えられ、このことから細骨材あるいは混和材にしらすを用いる場合には、初期養生期間を十分にとることによって温泉環境下のコンクリートの耐久性改善を図れる可能性があることが示唆された。

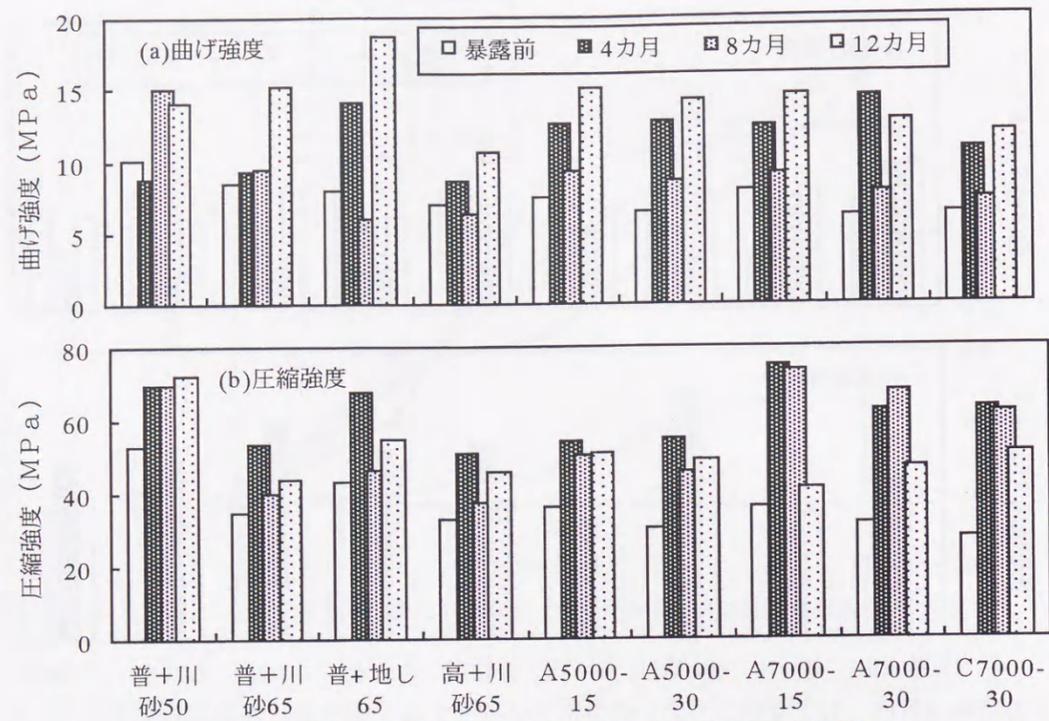


図3.13 浴室下部暴露における曲げおよび圧縮強度の経時変化

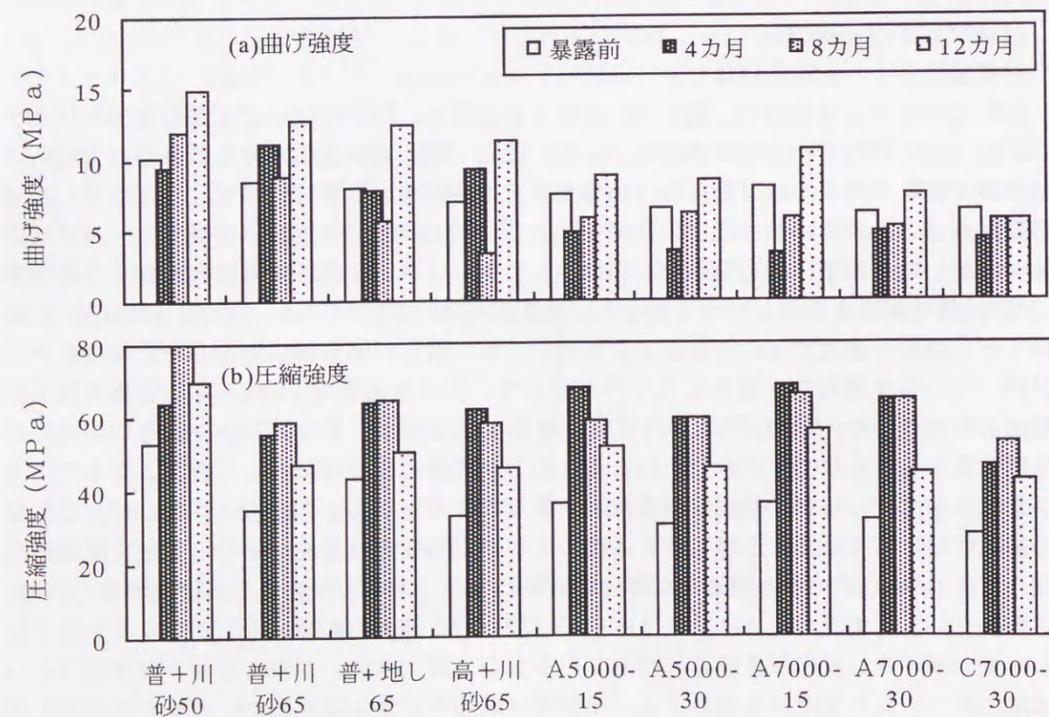


図3.14 浴室上部暴露における曲げおよび圧縮強度の経時変化

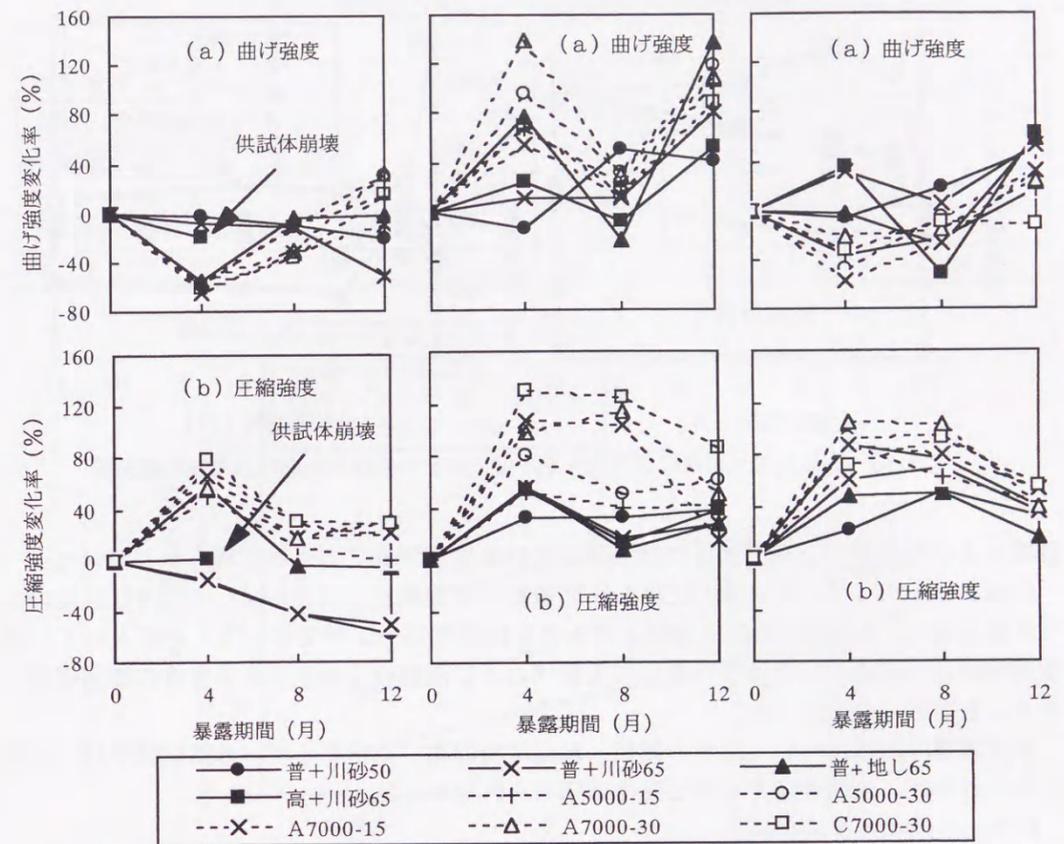


図3.15 硫黄泉浴槽暴露の結果 図3.16 浴室下部暴露の結果 図3.17 浴室上部暴露の結果

次に、圧縮強度の結果（図3.12(b)および図3.15(b)）を見ると、曲げ強度の結果と同様、細骨材に川砂を用いた供試体では経時的な強度低下が認められたのに対し、細骨材に地山しらすを用いたもの、あるいはこれにしらす微粉末を混和したものでは、4ヶ月目でかなり顕著な強度の上昇傾向を示し、その後は徐々に低下傾向に転じるものの、少なくとも暴露12ヶ月において28日強度を下回るものは無く、また、川砂を使用した何れの供試体よりも大きな強度を示した。ここで、混和材としらす微粉末を混和下場合のしらすの種類および粉末度に注目すると、曲げ強度の結果とは異なり、圧縮強度においてはしらすの種類（A種およびC種）よりもむしろ粉末度の影響の方が強く、粉末度が大きいほど強度増加も大きかった。

一方、浴室下部（図3.13および図3.16）および浴室上部（図3.14および図3.17）に暴露した場合では曲げ、圧縮共に強度の変動が著しかったが、何れの供試体も概ね暴露開始後4~8ヶ月間にかけてかなり大きな強度の増加傾向を示し、その傾向は細骨材に地山しらすを用いたもの、あるいはこれにしらす微粉末を混和したものほど顕著であった。これは浴室下部および浴室上部の環境が高温、多湿であり蒸気養生に似た条件となっており、特にしらすを用いたモルタルでは、そのポズラン反応の発現が顕著に促進されたことによると考えられる。また、混和材の影響に関しては硫黄浴槽暴露の結果と同様、曲げ強度には混和材の

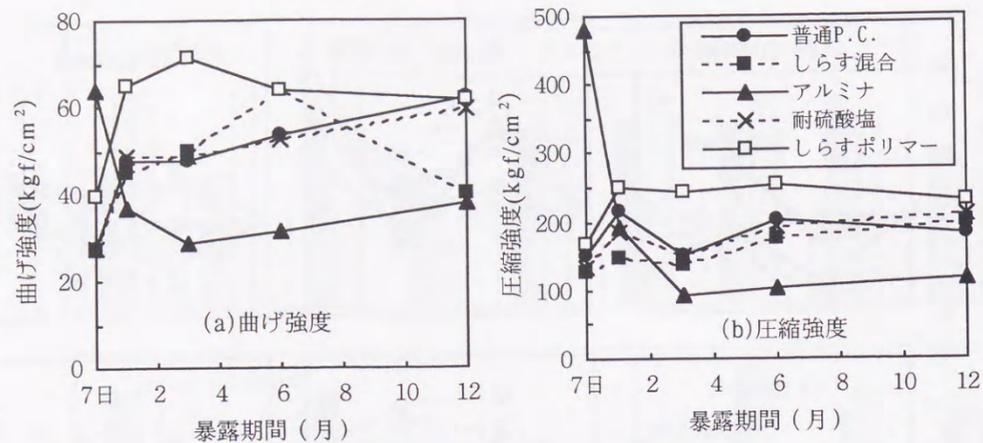


図3.18 硫黄泉浴槽暴露におけるタイル用モルタル供試体の曲げおよび圧縮強度

種類および置換率が、圧縮強度には混和材の粉末度が影響することが明らかとなった。

なお、以上の結果から、混和材にしらす微粉末を使用する場合にはしらすA程度ガラス量を有し、粉末度5000cm²/g以上のものを置換率15~30%で用いることによって、浸漬環境のように厳しい条件下においても曲げおよび圧縮強度特性をある程度の期間確保できることが明らかとなった。

表面被覆供試体についてはその種類、暴露環境の違いに拘わらず、暴露期間中12カ月間にわたり曲げ、圧縮強度共に殆ど変化は認められなかった。

ロ) タイル用モルタル供試体

図3.18にタイル用モルタル供試体の曲げおよび圧縮強度の結果を示した。これ等の結果から、アルミナセメントを用いた供試体においては初期の強度発現は大きかったものの経時的な低下が著しく、このセメントの欠点である転移現象の発生が推測される²¹⁾。しらす混合セメントにポリマーを混和した供試体については初期強度からの伸びが認められ、経時的にも低下傾向は殆ど認められなかった。その他の供試体については、しらす混合セメントを用いた供試体の曲げ強度が暴露12カ月目で低下傾向を示したが、セメントの種類による顕著な差は認められなかった。

この結果および既述の侵食深さの結果を総合すると、タイル目地材などには侵食量の小さいアルミナセメントを使用し、下地材や接着材などにはポルトランド系セメントにポリマーエマルジョンを混和したものを使用すれば浴槽あるいは通路などのタイル部分の耐久性をかなり改善できるものと考えられる。

(4) 細孔構造の調査結果

表3.20に硫黄泉浴槽に暴露した普+川砂65およびA7000-30供試体の細孔構造の調査結果を示した。また、図3.19には測定項目の中から全細孔容積および気孔率をグラフ化したものも示した。A7000-30においては細骨材である地山しらすの細孔構造を含んだものとなっているため(前項「(4)評価項目および評価方法」参照)、普+川砂65との絶対値による比較はできないが、両者の経時的な変化の傾向を比較すると全般的に普+川砂65の方が細

表3.20 硫黄泉浴槽に暴露した普+川砂65およびA7000-30の細孔構造測定結果

測定項目	普+川砂 65			A7000-30		
	4カ月	8カ月	12カ月	4カ月	8カ月	12カ月
全細孔容積 (cc/g)	0.0263	0.0498	0.0748	0.1047	0.1332	0.1438
平均細孔径 (nm)	38.5	38.8	39.1	19.2	20.2	20.9
かさ密度 (g/cc)	2.08	2.24	2.60	2.12	2.18	2.20
真密度 (g/cc)	1.98	2.02	2.18	1.71	1.69	1.67
気孔率 (%)	6.8	10.0	16.3	18.5	22.5	24.1

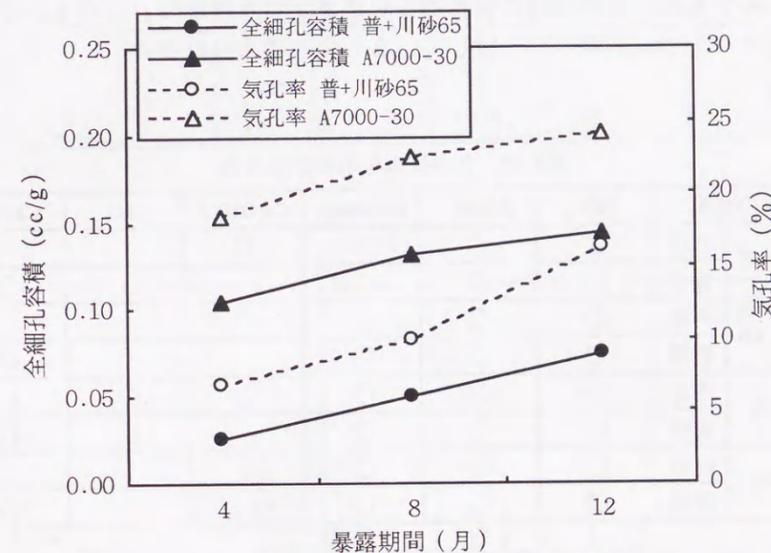


図3.19 全細孔容積および気孔率の経時変化

孔構造の経時変化が著しく、硬化体組織の多孔質化の進行が速いことが明らかである。一般に、細孔構造と圧縮強度の間には強い相関があることは既に知られているが、既述の圧縮強度測定結果において普+川砂65が暴露初期から強度の低下傾向を示したのは、この著しい経時変化が原因であると考えられる。

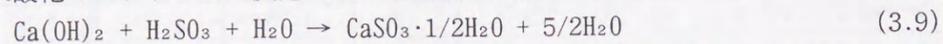
(5) 粉末X線回折結果

図3.20(a)~(d)に硫黄泉浴槽に12カ月間暴露された一部の供試体(普+川砂65、高+川砂65、A7000-15、A7000-30)の表面部および内部における粉末X線回折チャートを示した。また、表3.21には各供試体毎に検出された化合物を一覧で示した。

これ等の回折チャートから以下のことが明らかになった。まず、4種類総ての供試体内部において石英(SiO₂)および長石(Albite、Anorthite)が検出されたが、これ等は何れも川砂またはしらすの成分である。また、A7000-30の供試体内部にのみ水酸化カルシウムが検出されていないことから、A7000-30においてはしらすのボゾラン反応によって水酸化カルシウムが消費され、C-S-Hに変化したものと考えられる。このことは、高+川砂65お

よびA7000-15における水酸化カルシウムの回折強度が普+川砂65におけるそれに比べて小さくなっていることから裏付けられる。

一方、供試体表面の結果について見ると、何れの供試体においても亜硫酸カルシウムが検出されたが、細骨材または混和材にしろすを用いたものではその回折強度は小さくなっていた。亜硫酸カルシウムは硫黄泉のように亜硫酸イオンを含む水溶液中では次式のように水酸化カルシウムとの反応によって生成される²¹⁾。



このことから、「(3) 供試体別の耐久性比較」において得られた結果、即ち、細骨材または混和材にしろすを用いた供試体の侵食深さが小さかった理由は、しろすのポゾラン反応に伴う水酸化カルシウムの減少が一因しているものと考えられる。

表3.21 各供試体毎の検出化合物

供試体の種類		SiO ₂	Albite	Anorthite	Ca(OH) ₂	CaO	CaSO ₃
普+川砂 65	内部	○	○		○		
	表面	○	○	○			○
高+川砂 65	内部	○	○	○	○		
	表面	○	○	○			○
A7000-15	内部	○	○	○	○	○	
	表面	○	○	○			○
A7000-30	内部	○	○	○			
	表面	○	○	○			○

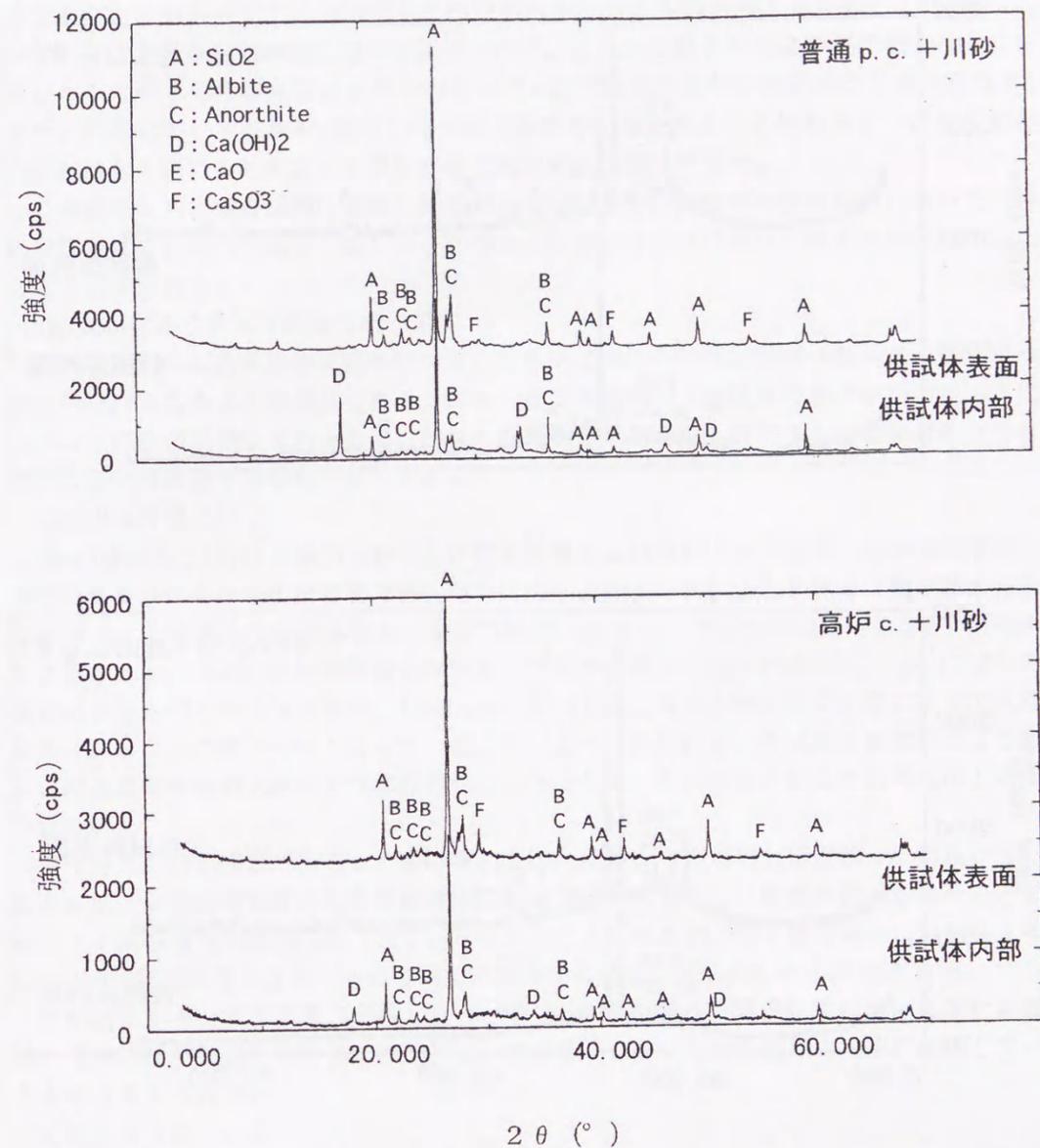


図3.20(a), (b) 硫黄泉浴槽に暴露した普+川砂65および高+川砂65の粉末X線回折チャート

(6) SEM 観察および EPMA による供試体断面分析結果

巻末写真3.4には代表的な供試体の SEM 観察結果を示した。また、巻末写真3.5~3.8には暴露環境、供試体および分析対象元素の種類ごとの EPMA 分析結果を示した。SEM 観察では特に供試体表層部におけるひび割れの状況を明瞭にするために、供試体表面を含む寸法10×10mmの部分拡大して撮影した。EPMA による供試体断面分析においても分析領域は SEM 観察と同一部分で行い、供試体から暴露環境側に溶出する成分としてカルシウムおよびケイ素を、また、暴露環境側から供試体内部に浸入する成分として硫黄および

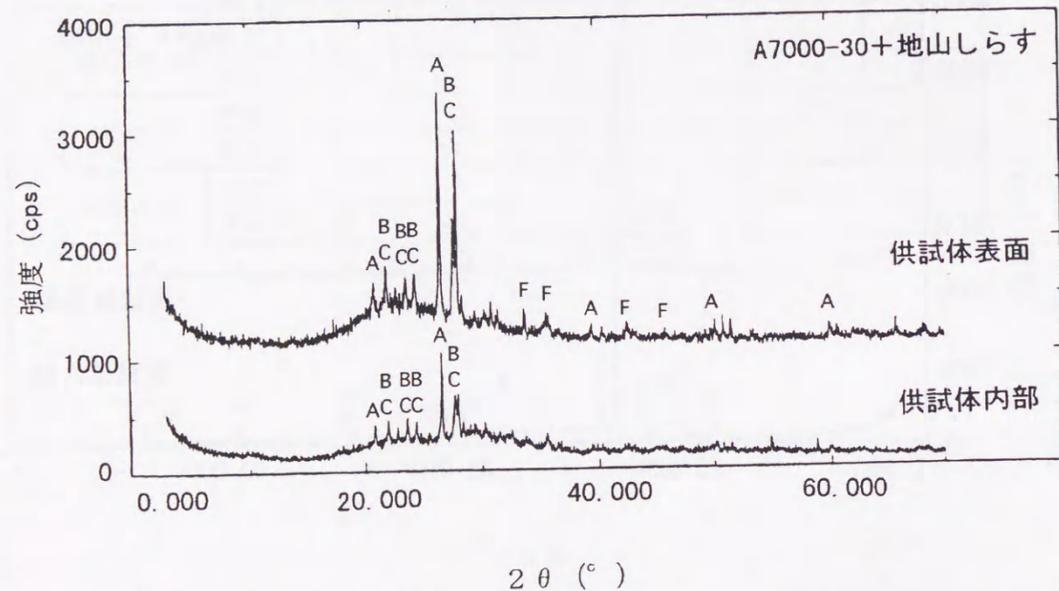
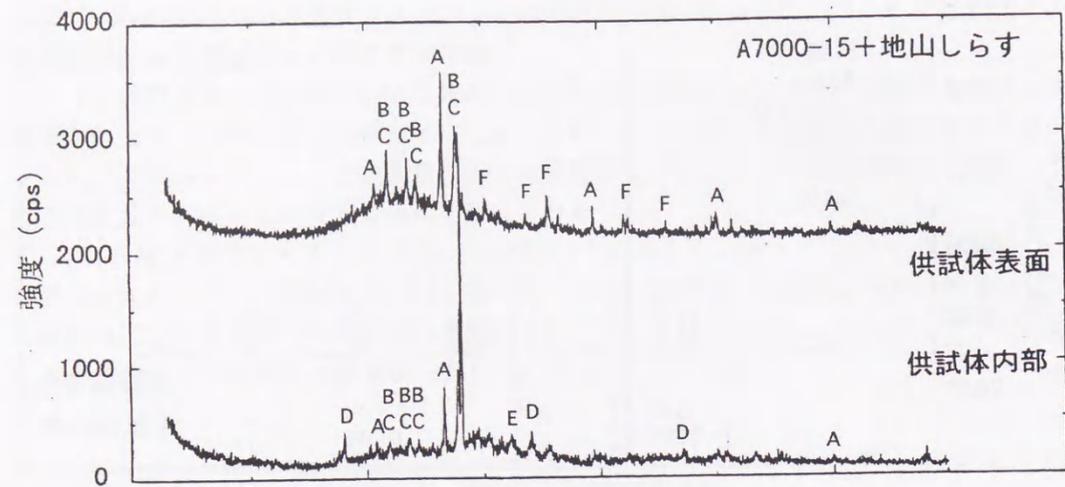


図3.20(c), (d) 硫黄浴槽に暴露したA7000-15およびA7000-30の粉末X線回折チャート

塩素を分析した。なお、これ等の写真において供試体の表面は無被覆供試体の場合が左端、表面被覆供試体の場合が上端である。

a) SEM 観察結果

硫黄浴槽および浴室下部に暴露した供試体の内、普+川砂65および高+川砂65においては供試体表面から内部にかけて著しいひび割れが観察された。この原因として、温泉水が供試体に作用した場合「3.3.2 温泉水によるセメント水和物の化学的侵食作用およびその対策」で述べた通り式(3.4)～(3.8)に示した反応によって幾つかの膨張性水和物を生

成するが、これ等の反応の進行によりひび割れが生じたものと考えられる。これに対し、A7000-30においては殆どひび割れは認められず、これには細骨材および混和材にしらすを用いたことによる水酸化カルシウムおよびC₃Aの低減効果が一因であると考えられる。また、EPにおいては普+川砂65と同一のモルタル配合であるにも拘わらず、ひび割れ等の変状は全く認められず表面被覆材の劣化抑制効果が確認できた。

この結果から、硫黄浴槽に暴露した普+川砂65および高+川砂65の強度特性において、特に曲げ強度の経時的な低下が著しかったのは上記のようなひび割れの発生が原因しているものと考えられる。

b) EPMA による供試体断面分析結果

EPMA 写真には各元素のX線強度が強くなるほど画像中の色彩が紫→藍→青→緑→黄→橙→赤→白となるよう処理してある。即ち、全ての試料でX線強度の最大が15ポイントになるように画像処理してあるため、画像の色彩の分布および色調で各元素の相対的な含有量および分布に関する知見が得られる。

1) 溶出成分について

普+川砂65および高+川砂65においては硫黄浴槽および浴室下部暴露共に供試体表層部におけるカルシウムの溶出が顕著であったのに対し、A7000-30およびEPでは殆ど認められなかった。このような供試体側から暴露環境側へのカルシウムの溶出は「3.3.2 温泉水によるセメント水和物の化学的侵食作用およびその対策」で述べた式(3.1)～(3.3)の反応によるものと考えられるが、A7000-30においてはしらすのポゾラン反応によって水酸化カルシウムの量が少なくなっていたこと、また、EPにおいては表面被覆材による酸および塩素化合物の遮断が十分に行われていたことで、その溶出が抑制されたものと考えられる。

もう一方の溶出成分であるケイ素に関しては、カルシウムの場合ほど顕著には現れていなかった。硫黄浴槽暴露の無被覆供試体においては何れも著しい侵食が認められたことから、ケイ素の溶出も確実に起こっているものと考えられたが、ケイ素の場合には酸によるC-S-Hの分解の結果シリカゲルの形態で供試体中に留まっていたことも予想される。

この結果から、硫黄浴槽に暴露した普+川砂65の細孔構造の調査結果において硬化体組織の経時的な多孔質化が生じていたのは、主にカルシウムを含む塩類の溶出に起因しているものと考えられた。

2) 浸入成分について

硫黄浴槽に暴露した供試体の内、普+川砂65および高+川砂65においては供試体内に硫黄および塩素の浸入が認められた。ただし、浸入の状態は元素の種類で明らかに異なり、硫黄の場合は供試体表面の中性化層に集中していたのに対し、塩素の場合では中性化層には殆ど存在せず、供試体内部の非中性化部分に集中していた。上田らは2規定の塩酸および硫酸にセメントペーストを浸漬し、エネルギー分散型X線分析(EDS)によって塩化物イオンおよび硫酸イオンの浸透深さを調べた結果、塩化物イオンにおいては供試体内部にまで浸透していたが、硫酸イオンの浸透は供試体の極表層部に留まっていたと報告している²²⁾。このことから、浸入元素の硫黄および塩素はそれぞれ温泉水に含まれる硫酸イオンおよび塩化物イオンによるものであると考えられるが、硫黄においては硫酸イオンの拡散速度が遅いことと、粉末X線回折の結果で得られたように供試体表面に亜硫酸カルシウ

ムのような塩を生成するため、その浸入は供試体表層部に集中していたものと考えられ、塩素においては第2章でも述べた通り、温泉水から浸入し、Friedel氏塩として固定化されていた塩素化合物が温泉水の中性化作用によって塩化物イオンに解離し、濃度拡散によって供試体内部に移動するために中性化層では塩素化合物の濃度が低くなり、非炭酸化部分で集中したものと考えられる。更に、上述したセメント硬化体組織の多孔質化やひび割れの発生もこれ等イオンの浸入を容易にしていることは言うまでもない。なお、浴室下部に暴露した普+川砂65においても両元素の浸入が認められたが、浴室下部の場合には温泉水に直接接触することが稀であることもあり、その量および浸入深さは硫黄泉浴槽暴露の場合よりも軽微であった。

一方、硫黄浴槽に暴露したA7000-30およびEPにおいては硫黄、塩素共に浸入している様子は殆ど認められなかった。この理由として、A7000-30においてはしらすのポゾラン反応によるセメント硬化体の緻密化およびFriedel氏塩生成の原因水和物であるC₃Aの低減効果が考えられ、EPにおいては表面被覆材による硫酸イオンおよび塩化物イオンの遮断が十分に行われていたためと考えられる。

以上の結果から、細骨材または混和材にしらすを用いれば、硫黄泉中のような過酷な環境においてもひび割れが無く、ある程度緻密な硬化体組織が得られること、また、適切な表面被覆材を用いればセメント水和物成分の溶出および腐食性物質の浸入を十分に遮断し、ひいてはコンクリートのひび割れ発生を抑制できることが明らかとなった。

3. 4. 5 まとめ

本節では温泉環境下におけるコンクリートの耐久性向上を目的として、霧島温泉地帯の各種環境下においてモルタル供試体の暴露実験を実施し、各種セメント間の耐久性の比較、混和材および細骨材にしらすを使用することの耐久性改善効果、混和剤としてのポリマーエマルジョンの効果、表面被覆材による劣化防止効果、並びに劣化速度に影響を及ぼす暴露環境条件の影響などを検討した。これらの結果を取りまとめると以下のようである。

(1) 泉温40~50℃の温泉中の環境条件はモルタルの外観、重量減少および侵食などの表面特性に対して極めて過酷なものとなる。硫黄泉源泉のように天然イオウを主成分とする湯の華を多量に含む温泉水中においてはモルタルの侵食は極僅かであるが、その表面は黒変し、その他の浸漬環境においては供試体の使用材料および配合条件に拘わらず、暴露開始から2カ月程度でモルタル表面に茶褐色の変色およびセメントペーストの溶解に伴う細骨材の露出が始まる。その際、細骨材に一般の川砂を用いたモルタルではその粒子が粗いために外観変状が顕著であるが、地山しらすを細骨材として用いると、その粒子が細かいために外観の変状が目立たない利点がある。

(2) 高炉セメントB種程度の混合セメントを用いたモルタルを温泉水中で使用すると、早期の段階でひび割れを生じ、崩壊に至る危険性がある。

(3) 温泉水の作用によるポルトランド系セメント硬化体の劣化過程については、まず、

酸、塩素化合物および硫黄化合物などによるセメント水和物成分（主にカルシウム）の溶出に伴って硬化体組織の多孔質化が始まり、これによって腐食性物質の浸入が容易となり、幾つかの膨張性水和物を生成してモルタルの膨張・ひび割れを引き起こし、その結果、表面および強度特性の低下が経時的に進行することを確認した。

(4) 細骨材に地山しらすを用いたものでは経時的に表面劣化速度は小さくなり、強度特性においても浸漬の途中から向上するものも見られた。また、混和材として火山ガラス含有量が90%以上で、粉末度5000g/cm²以上に粉碎したしらす微粉末をセメントに対して置換率15~30%で用い、しかも初期養生を十分に行えば、温泉水浸漬あるいは温泉蒸気環境においてもモルタルの強度特性をある程度改善できる。このようなしらすの耐久性改善効果はしらすのポゾラン作用に起因しているものと考えられた。即ち、これの混和によってモルタルのC₃Aの絶対量が低減すると共に、ポゾラン反応により溶出物質の主なものである水酸化カルシウム量が低減され、更にセメント硬化体組織そのものを緻密化する。

(5) タイル貼り付け工法にアルミナセメントを用いると侵食量は抑制されるが、このセメントの欠点である転移現象により強度特性の経時的な低下が生じる。一方、ポルトランド系セメントの混和剤としてポリマーエマルジョンを結合材重量に対し5%以上の割合で用いると、表面特性および強度特性の向上が認められた。このような結果から、タイル目地材などには侵食量の小さいアルミナセメントを使用し、下地材や接着材などにはポルトランド系セメントにポリマーエマルジョンを混和したものを使用すれば、浴槽あるいは通路などのタイル部分の耐久性をかなり改善できるものと考えられた。

(6) 温泉水中環境のような過酷な環境においても、エポキシ樹脂およびビニルエステル樹脂被覆はセメント水和物成分の溶出および腐食性物質の浸入を抑制し、構造物の劣化防止対策に極めて有効である。

3.5 温泉環境下における鉄筋コンクリート供試体の暴露実験

3.5.1 概説

本節は前節のモルタル供試体の暴露実験において耐久性があると判定された使用材料および表面被覆材を用い、コンクリートレベルでこれ等の耐久性向上効果を検証することを目的としたコンクリート供試体の暴露実験に関するものである。

3.5.2 暴露環境の概要

暴露実験は前節と同様霧島温泉地帯（鹿児島県）に位置する霧島ホテル内で実施した。本実験においては暴露環境を硫黄泉浴槽中（温泉水が直接接する環境）、浴室上部（温泉ガスおよび蒸気雰囲気）、浴室下部（温泉ガスおよびしぶきの影響を受ける乾湿繰返し環境）および屋外（温泉ガスおよび雨水雰囲気）の4箇所に限定した。なお、これ等の暴露環境の概要は「3.4.2 暴露環境の概要」で述べた通りである。

3.5.3 実験の概要

(1) 使用材料および配合

a) 鉄筋コンクリート供試体

セメントとして普通ポルトランドセメント（比重：3.15）、細骨材および粗骨材として各々緑川産川砂（比重：2.56、吸水率：2.53%）、および鹿児島県産水産砕石（比重：2.59、最大寸法：20mm）、混和材としてしらすA種を振動ミル粉砕機を用いて目標ブレン値（粉末度）5000cm²/gに粉砕した微粉しらす、および内部鉄筋としてφ16mmのみがき丸鋼とD16mmのエポキシ樹脂塗装鉄筋を使用した。コンクリート配合は表3.22に示すように水セメント比を50%、しらす微粉末を混和材として使用するばあいにはその置換率を15%とし、目標スランブを10cmに定めた。なお、混和材用しらすA種の詳細は表3.14に示した通りである。

b) 表面被覆材

表面被覆材の概要を表3.23に示した。表面被覆材には前節のモルタル供試体の暴露実験において耐久性に優れていたBPA型エポキシ樹脂被覆材A、およびこれよりも若干ガラス転移点が高く（耐熱性が高い）、架橋間分子量の小さい（腐食性物質の遮断性が高い）ノボラック型エポキシ樹脂被覆材Bを使用した。

表3.22 コンクリート供試体の配合

セメント	細骨材	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				混和材	混和材			目標スランブ (cm)
			C	W	S	G		種類	粉末度 (cm ² /g)	置換率 (%)	
普通p.c.	川砂	50	404	202	799	875	61	—	—	—	10
			343					A種	5000	15	

表3.23 表面被覆材の種類と特性値

表面被覆材		エポキシ樹脂被覆材 A	エポキシ樹脂被覆材 B
特性	略称	エポキシ A	エポキシ B
樹脂系	主剤	BPA型エポキシ樹脂	ノボラック型エポキシ樹脂
	硬化剤	m-XDAのイソフタル酸変性物	
顔料 (wt %)		酸化チタン：5%、無水シリカ超微粉末：3%	
膜厚 (μm)		600	
硬化物 Tg (°C)		57	64
架橋間分子量 (Mc)		2137	1780

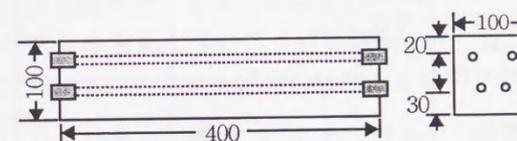


図3.21 鉄筋角柱供試体の形状、寸法 (単位:mm)

(2) 供試体

供試体には寸法φ100×200mmの円柱供試体、100×100×400mmの無筋角柱供試体および鉄筋角柱供試体を使用した。鉄筋角柱供試体においては図3.21に示した通り、長さ400mmのみがき丸鋼またはエポキシ樹脂塗装鉄筋をかぶりか20mmおよび30mmの2水準で各2本、計4本配筋し、更に供試体端部からの腐食を防止するために、鉄筋端部の20mmを塩化ビニル製パイプおよびエポキシ樹脂でシールした。供試体は打設翌日に脱型し、27日間20°Cの水中で養生した後暴露実験に供した。また、表面被覆供試体については上記水中養生を終了した供試体を24時間実験室内に放置してその表面を乾燥させ、ディスクサンダーによる素地調整を行った後に各表面被覆材を乾燥膜厚で600μmとなるように塗布した。その後、実験室内にて7日間養生し暴露実験に供した。

(3) 暴露方法

暴露実験は表3.24に示した要因と水準に従い実施した。暴露方法としては各々の供試体が接触しないように材木で仕切を設けた浸漬用のかごの中に立てて並べ、各暴露環境に設置した。また、比較のために鹿児島大学構内の養生水槽内で水中養生した供試体も評価の対象とした。なお、暴露環境の名称は以下、表3.24に示した略称で記した。

(4) 評価項目および評価方法

a) 外観観察

目視および写真による観察を行ない、供試体表面の侵食、変色の状況および表面被覆材の劣化状況を調べた。

b) 重量変化

定期的に供試体の重量測定を行うことにより暴露開始前からの重量変化を調べた。なお、

表3.24 暴露実験の要因と水準

略 称	セメントの種類	形状	鉄筋の種類	表面被覆材	暴露環境						
					硫黄浴槽	浴室上部	浴室下部	屋外	養生水槽		
普通 p.c.	普通 p.c.	円柱	-	-	○	○	○	○	○		
		角柱			みがき丸鋼	○	○			○	
					エポキシ鉄筋	○	○				
						○	○				
しらす混合c.	普通p.c.の15%をしらす微粉末で置換	円柱	-	-	○	○	○	○	○		
エポキシB		角柱			○	○			○		
		円柱			○	○	○	○	○		
しらす混合c		角柱			みがき丸鋼	エポキシB	○	○			○
エポキシA						エポキシA	○	○			
						エポキシB	○	○			
	エポキシ鉄筋		○	○							

測定に際しては供試体表面の劣化部分（セメントペーストの軟化部分および付着性を失っている細骨材）をたわしで擦り落とした後、表面の水分をウエスで軽く拭き取り、表乾状態で行った。

c) 侵食深さ

定期的供試体を回収して侵食深さを調べた。本検討においても侵食深さ＝中性化深さ＋消失深さと定義した。ここで、消失深さとは、温泉水の化学的作用により供試体表面のモルタル部分および粗骨材が流れ出した深さを意味する。ただし、前節のモルタル供試体の場合とは異なり、本検討においては粗骨材を使用しているため、消失深さをノギスを用いて測定するだけでは測定精度が低いと考え、以下に述べるコンクリート配合および重量減少量から算出する方法も検討した。なお、中性化深さは、後述する曲げ強度試験で得られた破壊断面に対してフェノールフタレイン法により求めた。

i) 実寸測定から消失深さを求める方法

供試体断面の一辺の長さをノギスを用いて測定し、暴露開始前の寸法（100mm）から差し引いて求めた。測定に際しては粗骨材が露出している部分は避け、可能な限り測定点を多く取った。

ii) コンクリート配合から消失深さを算出する方法

この方法は粗骨材の侵食が全くない段階、即ち侵食がモルタル部分に限られる場合のみ適用できる。まず、次式により消失したモルタル部分の体積を求める。

$$\Delta V_m = \Delta W / S G m \quad (3.10)$$

ここで、 ΔV_m は消失したモルタル部分の体積、 ΔW は初期重量からの減少重量、 $S G m$ はモルタル比重である。次に、次式によりモルタル部分のみの消失深さを求める。

$$\Delta D_m = \Delta V_m / A_m \quad (3.11)$$

ここで、 ΔD_m はモルタル部分のみの消失深さ、 A_m はモルタル部分のみの表面積である。コンクリート中に気泡などの欠陥が全くないと仮定するとコンクリートおよびモルタルの表面積および体積の間には次式の関係が成り立つ。

$$A_m / A_c = V_m / V_c \quad (3.12)$$

この式は次のように書き換えられる。

$$A_m = V_m \cdot A_c / V_c \quad (3.13)$$

よって、実際のコンクリート供試体におけるモルタル部分の侵食深さは次式によって求められる。

$$\Delta D_m = \Delta V_m / A_m = (\Delta W / S G m) / (V_m \cdot A_c / V_c) \quad (3.14)$$

なお、モルタル比重は表3.22のコンクリート配合から、 $S G m = 2.22$ である。

h) 供試体の重量変化から消失深さを算出する方法

この方法はモルタル部分の消失に伴い粗骨材の脱落が生じ始めた段階から適用できる。まず、次式により消失したコンクリート部分の体積を求める。

$$\Delta V_c = \Delta W / (W_c / V_c) \quad (3.15)$$

ここで、 ΔV_c は消失したコンクリート部分の体積、 ΔW は初期重量からの減少重量、 W_c および V_c はそれぞれ消失前のコンクリート供試体重量および体積、即ちコンクリート比重である。よって、コンクリート供試体の侵食深さは次式によって求められる。

$$\Delta D_c = \Delta V_c / A_c \quad (3.16)$$

ここで、 ΔD_c はコンクリートの消失深さ、 A_c はコンクリートの表面積である。

d) 曲げおよび圧縮強度

定期的供試体を回収し、曲げおよび圧縮強度を測定した。曲げ強度においては『JIS A 1106（コンクリートの曲げ強度試験方法）』、圧縮強度においては『JIS A 1108（コンクリートの圧縮強度試験方法）』に準じた。なお、侵食により供試体表面が凹凸であった場合には、硫黄またはセッコウにより供試体表面をキャッピング処理した後試験に供した。

e) 鉄筋の腐食状況

定期的供試体を回収し鉄筋の腐食状況を調査した。腐食量の測定にあたっては供試体を解体して鉄筋を取り出し、腐食面積を測定することでこれに代えることにした。

f) 表面被覆材の付着強度

定期的回収した表面被覆供試体に対し、『JIS A 6909（建築用仕上塗材）』に準じて表面被覆材の付着強度を測定した。なお、測定器には持ち運びが可能な建研式接着力試験機（簡易型）を使用した。

3. 5. 4 実験結果および考察

(1) 外観観察結果

硫黄浴槽に暴露した無被覆供試体においては何れの供試体も4カ月目からコンクリート表面に茶褐色の変色およびセメントペーストの溶解に伴う細骨材の露出が始まり、6カ月目では粗骨材も露出してきた。その後、12カ月目までは粗骨材の露出が認められる程度であったが、24カ月経過すると粗骨材までもが剥落する状況となった。これに対して、表面被覆供試体では24カ月後においても被覆材表面にふくれ、割れ、はがれなどの外観劣化は全く認められなかった。

一方、硫黄浴槽以外の環境（浴室上部、浴室下部および屋外）に暴露した供試体においては表面被覆材の有無に拘わらず、24カ月経過時点で外観変化は殆ど認められなかった。

(2) 重量変化率の結果

図3.22に円柱供試体の各暴露環境における暴露12カ月間の重量変化の状況を示した（ただし、表面被覆供試体においてはエポキシAとエポキシBの間に殆ど差が認められなかったことから、両者の結果を平均して示した）。この結果から暴露環境を比較すると、前節のモルタル供試体の場合と同様に硫黄浴槽はコンクリートにとって極めて過酷な劣化環境であった。硫黄浴槽以外の環境においては、重量変化は12カ月経過時点で多くてもせいぜい-1.5%程度に止まっており、劣化条件としては比較的穏やかである。

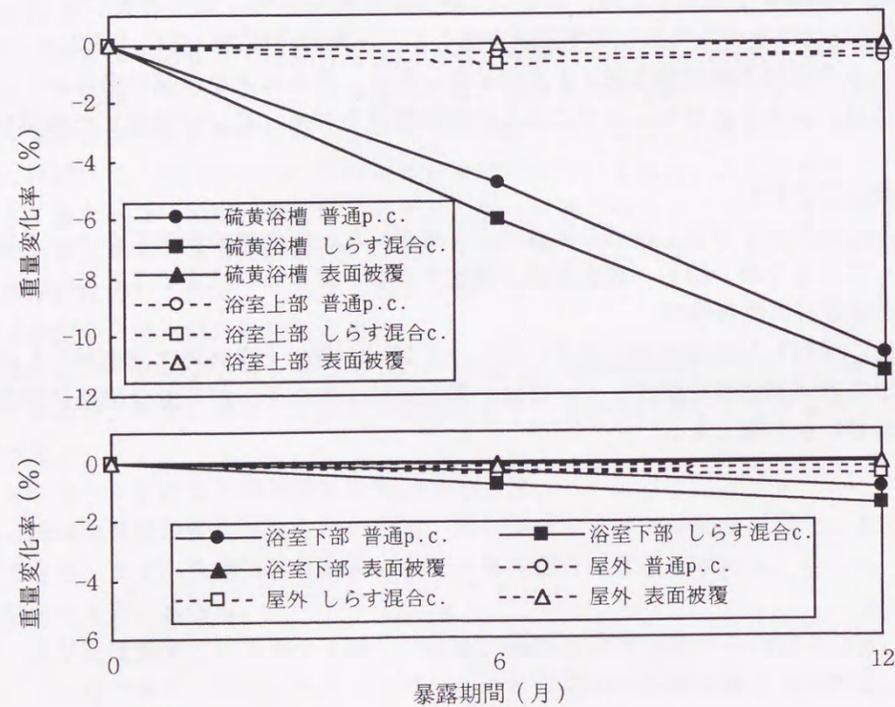


図3.22 円柱供試体の重量変化率

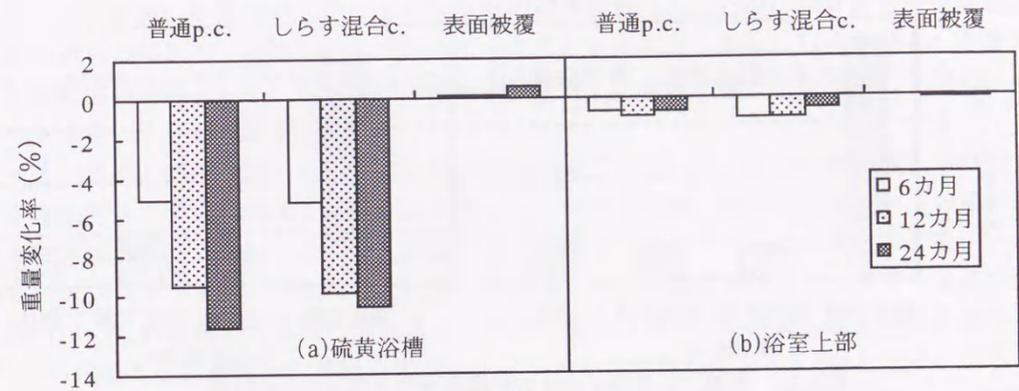


図3.23 角柱供試体の重量変化率

表3.25 3通りの方法で算出した円柱供試体における暴露環境別の消失深さの結果（暴露12カ月後）

	普通p.c.			しらす混合c.		
	実寸測定から	配合から	重量変化から	実寸測定から	配合から	重量変化から
硫黄浴槽	3.28	3.48	2.14	3.54	3.68	2.26
浴室上部	-	0.18	0.11	-	0.11	0.07
浴室下部	-	0.32	0.19	-	0.48	0.30
屋外	-	0.08	0.05	-	0.15	0.09

図3.23には硫黄浴槽および浴室上部に暴露した角柱供試体の暴露24カ月までの重量変化率の結果を示した。この結果から使用したセメントの違いによる重量変化の状況を比較すると、しらす混合c.を用いた供試体では暴露12カ月目までは普通p.c.使用のものと同様の重量減少傾向を示していたが、暴露12カ月から24カ月の間の重量減少は普通p.c.使用のものよりも少なくなっており、これはしらす微粉末のポゾラン反応によるコンクリート組織の緻密化に起因しているものと考えられる。一方、浴室上部に暴露した場合には使用したセメントの種類に拘わらず、供試体の乾燥によるものと考えられる重量減少が僅かに生じているが、経時的な重量減少傾向は認められなかった。

表面被覆供試体については暴露環境に拘わらず、これまでの所大きな重量変化は認められなかったが、硫黄浴槽に24カ月暴露した場合に幾分重量が増加しており、塗膜が吸水している可能性も考えられた。

(3) 侵食深さの結果

表3.25に暴露12カ月後の円柱供試体において、3通りの方法で算出した消失深さの結果を暴露環境別に示した。これ等の結果から、硫黄浴槽暴露供試体の侵食深さについて、実寸測定およびコンクリート配合から算出した消失深さがほぼ近い値を示していることが判り、消失が供試体のモルタル部分で生じていることが推測できる。

図3.24には暴露12カ月後における円柱供試体の消失深さと中性化深さを合わせた侵食深さを暴露環境別に示した。この内、消失深さの値にはコンクリート配合から算出した結果を用いた。この結果からまず暴露環境を比較すると、重量変化の結果と同様に硫黄浴槽はコ

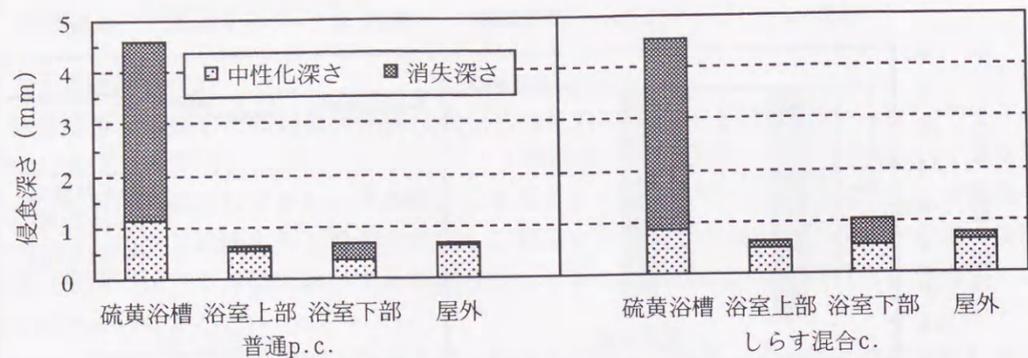


図3.24 暴露12カ月後における暴露環境別の侵食深さの内訳

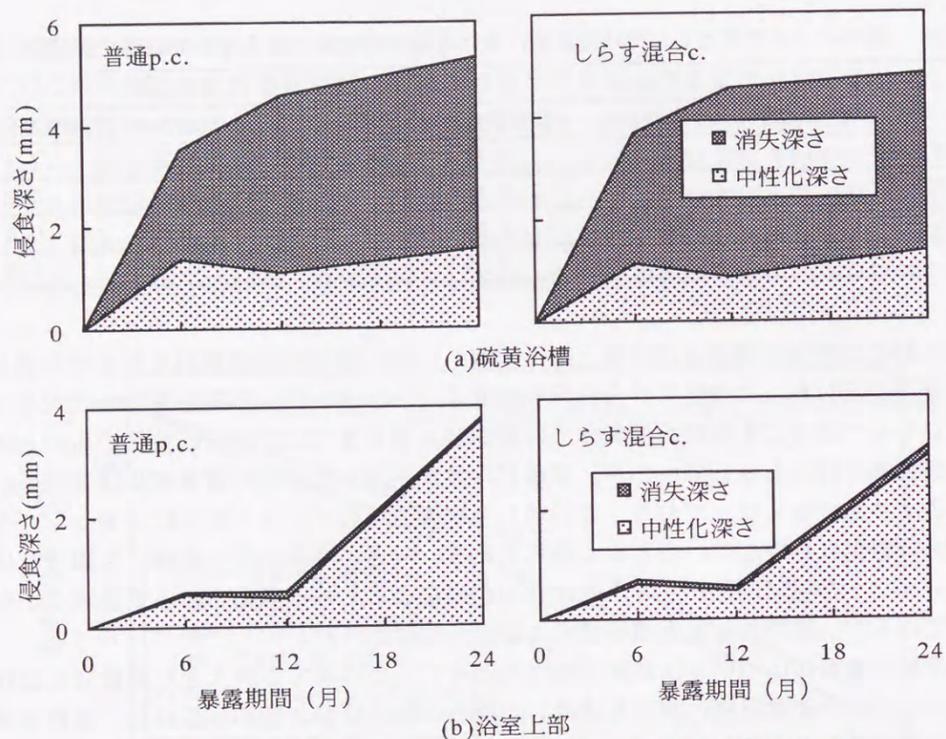


図3.25 硫黄浴槽および浴室上部に暴露した角柱供試体の侵食深さ

ンクリートにとって極めて過酷な劣化環境であり、それ以外の環境は比較的穏やかであることが判る。ここで暴露環境別に侵食深さの内訳を比較すると、浸漬環境である硫黄浴槽中においては消失量が特に著しく、次いで温泉飛沫が時折作用する浴室下部のそれが大きくなっていった。しかし、温泉水が直接作用しない浴室上部および屋外においては侵食深さの殆どが中性化によるものであった。

図3.25には硫黄浴槽および浴室上部に暴露した角柱供試体の暴露24カ月までの侵食深さの測定結果を示した。この結果から使用したセメントの違いによる侵食深さを比較すると、硫黄浴槽においては重量変化の結果と同様に、しらす混合c.を用いた供試体では暴露12カ

月目までは普通p.c.使用のものと同程度の侵食深さであったが、24カ月目では普通p.c.使用のものに比べて侵食深さは明らかに小さくなった。また、しらす混合c.を使用した供試体の特徴として、24カ月間の暴露期間を通じ、中性化深さが普通p.c.使用のものよりも小さいことが確認された。

一方、浴室上部に暴露した場合には原因は明らかではないが、何れの供試体も24カ月目に中性化深さが急激に増加していた。ただし、これまでの所、使用したセメントの違いで大きな差は認められない。ここで、浴室上部におけるコンクリートの中性化深さを、一般環境のコンクリートの中性化深さと比較してみる。一般環境におけるコンクリートの中性化深さは、これを推定する際に現在最も一般的に用いられている岸谷による中性化速度式²³⁾から求めると、暴露24カ月経過後のコンクリートの中性化深さ=2.8mmとなる。これに対し、浴室上部に暴露した普通p.c.使用コンクリートの中性化深さは3.8mmであったので、これを上述の岸谷式から一般環境の暴露年数に換算すると約43カ月となり、浴室上部の中性化促進倍率は一般環境の約1.8倍となる。

ところで、以上の一連の結果で注目すべき点は硫黄浴槽中と浴室上部でコンクリートの重量変化には大きな差は見られるが、侵食深さにおいては暴露初期では差があるものの、暴露24カ月の時点では両地点の差があまり無くなってきていることである。この結果は鉄筋腐食の観点からすると、温泉水が直接かからない条件であっても、かなり過酷な環境となる可能性があることを示唆している。

なお、表面被覆を施した供試体においては暴露場所に拘わらず、暴露24カ月経過時点で侵食は全く認められず、表面被覆材の劣化抑制効果が確認された。

(4) 曲げおよび圧縮強度の結果

図3.26に角柱供試体の曲げ強度測定結果を、図3.27には円柱供試体の圧縮強度測定結果を示した。まず、無被覆供試体を硫黄浴槽および浴室下部に暴露した場合について見ると、何れの供試体も暴露開始から6カ月の間には曲げおよび圧縮強度共に初期強度(28日強度)からの伸びが認められ、その後は低下傾向に転じていた。この原因として、硫黄浴槽や浴室下部のように高温、高湿条件となる環境では結合材の水和反応が促進されるため、暴露の初期段階では強度の増進となって現れるが、ある程度水和反応が完結すると、それ以降は温泉水によるコンクリートの化学的侵食作用の方が強度の増進を上回るためであると思われる。これに対し、温泉水に接しない環境(浴室上部および屋外)に暴露した場合には上記の環境よりも強度の増進は遅れるが、12カ月後における強度の低下傾向は殆ど無い、極僅かであった。

一方、表面被覆供試体においては暴露環境に拘わらず、経時的な強度の増進のみが認められ、強度低下は全く生じていなかった。このことから、表面被覆材にはその主な機能である腐食性物質の遮断効果に加えて、暴露の初期段階においては結合材の水和反応を確実にさせるための養生膜としての働きも有していることが確認できた。

(5) 鉄筋の腐食状況

暴露6カ月、12カ月および24カ月後に供試体を解体し鉄筋の腐食状況を調べたが、何れの供試体も鉄筋腐食は認められなかった。

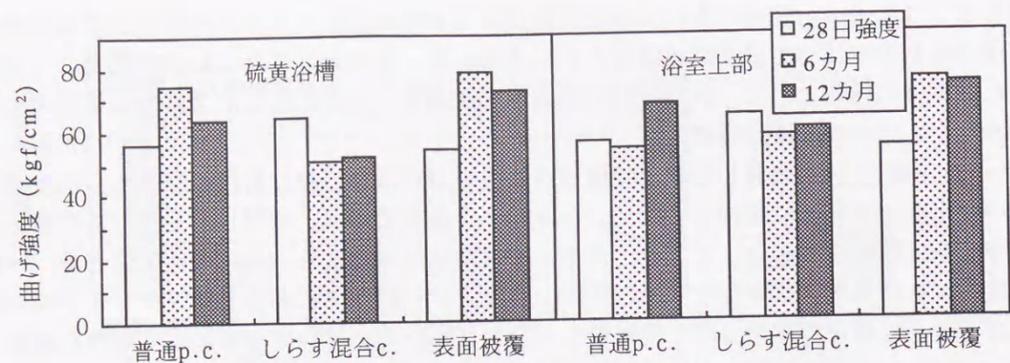


図3.26 角柱供試体の曲げ強度

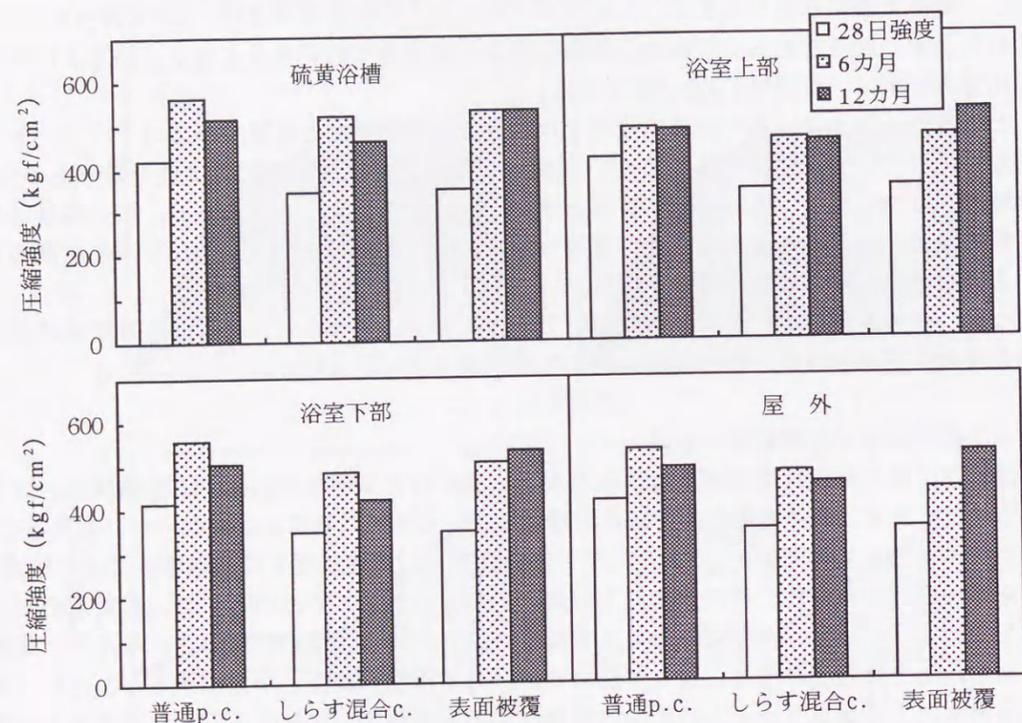


図3.27 円柱供試体の圧縮強度

(6) 表面被覆材の付着強度測定結果

表3.26に硫黄浴槽および浴室上部に12カ月暴露間暴露した表面被覆供試体の付着強度測定結果を、その破壊状況と共に示した。表面被覆材の付着強度に関しては日本工業規格を始め幾つかの規準値が定められているが^{24), 25)}、その中でも最も規準値が高いものでも15kg/cm²以上であることから、本研究に用いた表面被覆材は暴露12カ月経過後においても十分な付着性を有していると判断される。なお、浴室上部に暴露した供試体において12カ月後の付着強度が低下しているが、破壊状況がコンクリートと表面被覆材の界面ではなくコンクリートの凝集破壊を示していたことから、少なくとも被覆材の劣化に起因するものではないと思われる。

表3.26 表面被覆供試体の付着強度および破壊状況 (付着強度は3測点の平均値)

暴露環境	6カ月後		12カ月後	
	付着強度	破壊状況	付着強度	破壊状況
硫黄浴槽	50kg/cm ² 以上	コンクリートの凝集破壊	50kg/cm ² 以上	コンクリートの凝集破壊
浴室上部	50kg/cm ² 以上	コンクリートの凝集破壊	39kg/cm ²	コンクリートの凝集破壊

3.5.5 まとめ

本節は前節のモルタル供試体の暴露実験において耐久性があると判定された使用材料および表面被覆材を用いたコンクリート供試体による暴露実験を実施し、コンクリートレベルでこれ等の耐久性向上効果について検討を行った。暴露期間が未だ2カ年と短いことから、コンクリートおよび表面被覆材の性能を確実に評価するためには更に長期の検討を必要とするが、少なくともこれまでの結果から以下のことが明らかとなった。

(1) 泉温40~50℃の温泉中の環境条件はコンクリートにおいてもその外観、重量減少および侵食などの表面特性に対して極めて過酷なものとなる。硫黄泉浴槽中においては、水セメント比50%程度のコンクリートでは暴露開始から4カ月程度でコンクリート表面に茶褐色の変色およびセメントペーストの溶解に伴う細骨材の露出が始まった。更に、6カ月目では粗骨材の露出が始まり、24カ月経過すると粗骨材までもが剥落する状況となった。

(2) 温泉ガスおよび蒸気の影響を受ける浴室上部の環境条件はコンクリートの外観、重量減少および消失などの表面特性に対しては浸漬環境よりも緩やかであるが、侵食深さについては時間の経過に伴って浸漬環境に暴露した場合との差があまり無くなっていることから、鉄筋腐食の観点からはかなり過酷な環境となる可能性があることが示唆された。

(3) 温泉環境下における普通ポルトランドセメント使用コンクリートの侵食深さは今回検討を行った泉温40~50℃の硫黄泉中に常時接している場合で2年間の消失量が約3.8mm、中性化深さが約1.5mm生じた。一方、温泉水が直接作用しない浴室上部および屋外においては侵食深さの殆どが中性化によるものであり、浴室上部の中性化速度は一般環境に対して約1.8倍であった。

(4) コンクリートの強度特性に関しては、温泉水中および浴室下部に暴露した場合には少なくとも暴露開始から6カ月の間ではそれらの高温、高温条件によって結合材の水和反応が促進されるため初期強度からの強度の伸張が早いのが、12カ月を経過すると低下傾向に転じた。これに対し、温泉水に直接には接しない環境(浴室上部および屋外)に暴露した場合には上記の環境よりも強度の伸張は遅れるが、12カ月後における強度の低下傾向も殆ど無いか、極僅かであった。

(5) 鉄筋の腐食状況に関しては、暴露開始から24カ月経過の時点では何れの供試体においても全く腐食が発生している様子は認められなかった。

(6) しらす微粉末（ブレン値 $5000\text{m}^2/\text{g}$ 程度）を混和材として用いた場合の耐久性向上効果は、重量減少および侵食深さにおいて、暴露12カ月目までは普通p.c.使用のものとはほぼ同程度であったが、24カ月目では普通p.c.使用のものに比べて明らかにその効果が認められた。また、しらす混合c.を使用した供試体の特徴として、24カ月間の暴露期間を通じ、中性化深さが普通p.c.使用のものよりも小さいことが確認された。

(7) 本研究に用いたエポキシ樹脂系コンクリート表面被覆材は温泉水中のような過酷な環境においても、暴露24カ月経過時点でふくれやはがれなどの外観劣化は認められず、コンクリートの侵食を抑制し、また、暴露12カ月経過時点で十分な付着性を有していた。更に、強度特性に関しても暴露環境に拘わらず経時的な増進のみが認められたことから、表面被覆材にはその主な機能である腐食性物質の遮断効果に加えて、暴露の初期段階においては結合材の水和反応を確実にさせる養生膜としての働きも有することが明らかとなった。

3. 6 既往の研究結果に基づく温泉環境下におけるコンクリートの劣化要因分析

3. 6. 1 概説

温泉環境下におけるコンクリート供試体の暴露実験に関してはその劣化条件が極めて厳しいことから、国内外を問わずかなり古くから活発に行われているにも拘わらず、これ等の結果は劣化環境条件が各温泉地毎に異なることに加えて、経時でもそれ等の要因が変化すると理由で、その地特有のローカルな問題として片付けられてきた。しかし、劣化要因の地域差や時間差は確かにあるものの、各々に共通する要因が存在することもまた事実である。そこで、本節では既往の暴露実験結果を整理し、温泉水中におけるコンクリートの侵食度に及ぼす各種要因の影響度合いを統計的手法を用いて定量化することにより、温泉環境下におけるコンクリートの侵食速度式を算出することを試みた。

3. 6. 2 温泉環境下における暴露実験結果とその整理方法

(1) 既往の研究結果の一覧

表3.27に今回の分析に使用した温泉環境下における既往の暴露実験結果を一覧で示した。表3.27から明らかなように、酸性泉（ $\text{pH} < 4$ ）の環境で実施した暴露実験に関する報告が大部分を占め、徳光ら⁴⁾が別府温泉で、依田ら^{10), 11), 12), 13)}が草津温泉でそれぞれ調査を行っている。この他、上原ら⁷⁾や石神ら^{8), 9)}が中性の温泉水である中ノ湯温泉および平湯温泉で行った結果も一部含まれる。これ等の調査ではセメントの種類として普通ポルトランドセメントおよびC₃A含有量の少ない耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用したコンクリート供試体の評価例が比較的多い。ただし、耐硫酸塩ポルトランドセメントについては温泉地暴露における侵食度に関するデータが比較的少なかったため、データ数を増やし、要因分析の精度を上げるために、喜多ら^{17), 18), 19)}の実験室内における酸性溶液浸漬実験の侵食度データも分析に取り入れた。なお、表3.27においてはコンクリートの侵食深さを第4節および第5節と同様に、消失部分と中性化深さの和と定義し、また泉温に関しては絶対温度（K）を適用した。

(2) 侵食速度定数の定義

酸とセメント水和物との反応速度は比較的速いため、強酸によるコンクリートの侵食速度は酸がコンクリート中を拡散していく速度に支配されると考えられる。坂本が行ったモルタル供試体の浸漬実験²⁶⁾によれば、酸と反応したモルタル部分が脱離せずにそのまま残っているとすると、その部分が酸の未反応部分への拡散を妨げるために反応部分における酸の拡散速度が反応の律速になるとし、その劣化速度を次の式で表わしている。

$$d\chi/dt = (K'/\chi) \cdot c \quad (3.17)$$

ここで、 χ は反応部分の長さ、 t は浸漬時間、 K は速度定数、 c は浸漬溶液の水素イオン濃度である。これにより

$$\chi = (2K \cdot ct)^{1/2} \quad (3.18)$$

となる。浸漬溶液の水素イオン濃度が一定であると、侵食の深さは

$$\chi = K \cdot t^{1/2} \quad (3.19)$$

の形で表わされる。即ち、劣化の進行速度は水素イオン濃度が一定の時は浸漬日数の平方根に比例することになる。本検討では、まず、各暴露場所で時間との関係で得られた侵食深さをこの(3.19)式で最小二乗近似してKを求め、これを侵食深さの評価指標として用いることにした。つまり、Kの値が大きくなればその環境下での侵食深さは大きくなることになる。なお、表3.27の侵食速度定数はこのKの値を示している。

(3) 要因分析の方法

本検討においては温泉水によるコンクリートの侵食深さの評価指標の一つである侵食速度定数Kを目的変量とし、侵食の要因である泉温、pH、硫酸イオン濃度およびコンクリートの水セメント比の4項目を説明変量に取り上げた。このような多項目にわたる属性についての効果や相互関係を統計的手法を用いて明らかにする場合には、重回帰分析が最も適している。ここで重回帰分析とは、簡潔には式(3.20)に示した現象の構造式を仮定し、

表3.27 既往の暴露実験結果における侵食深さおよび侵食速度定数の一覧

セメント	暴露場所	泉温 (K)	pH	硫酸イオン濃度 (ppm)	W/C	侵食深さ (mm)								侵食速度定数 K
						暴露期間 (月)								
						1	3	6	12	24	36	48	60	
普通ポルトランドc.	中ノ湯温泉	333	6.6	0	55				1.9	2.8	4.2	6.0	8.2	0.837
	平湯温泉	333	7.4	12	56				1.0	2.5	4.0			0.547
	草津温泉	336	1.1	1439	45	2.0		7.5						2.910
	草津温泉	336	1.1	1439	55	1.5	3.2							1.762
	草津温泉	366	1.0	1463	55	2.3	4.8							2.666
	塚原温泉	335	1.8	3700	31			3.6	7.0	9.5	11.5			1.897
	塚原温泉	335	1.8	3700	40			3.6	6.8	9.5	12.5			1.982
	塚原温泉	335	1.8	3700	52.3			3.3	7.1	10.5	13.5			2.117
	塚原温泉	335	1.8	3700	79			4.5	8.5	11.0	15.4			2.382
	明礬温泉(別府)	355	2.3	550	31			3.2	5.5	12.5	17.0			2.438
	明礬温泉(別府)	355	2.3	550	40			3.4	6.3	12.5	21.5			2.806
	明礬温泉(別府)	355	2.3	550	52.3			2.5	6.3	12.5	17.5			2.470
	明礬温泉(別府)	355	2.3	550	79			4.0	7.0	13.5	19.0			2.744
	堀田温泉	327	6.6	63	52.3				0.3		1.0			0.130
	堀田温泉	327	6.6	63	79				1.0		3.0			0.457
耐硫酸塩p.c.	草津温泉	336	1.1	1439	45	2.0		8.0						3.085
	草津温泉	336	1.1	1439	55	2.2		8.5						3.289
	塚原温泉	335	1.8	3700	46.4			2.5	6.8	10.5	13.5			2.078
	明礬温泉(別府)	355	2.3	550	46.4			2.5	5.5	13.0	17.0			2.447
	堀田温泉	327	6.6	63	46.4				0.3					0.087
	硫酸溶液	293	3.0	48	50		0.3		2.4	4.8				0.831
c.	硫酸溶液	293	3.0	48	55		0.3		2.8	5.6				0.966
	硫酸溶液	293	3.0	48	60		0.1		3.0	6.4				1.077

この構造式の中で因子の効果(影響度)を定めることであり、目的変量yに対して一般の説明変量X₁、X₂、・・・、X_pがp個の場合の構造モデルは通常、次式で表される。

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_p X_p + \epsilon_a \quad (3.20)$$

ここで、β₀は定数、β_i(i=1,2,・・・,p)は偏回帰係数、ε_aは残差(または誤差)である。従って、まずは目的変量に対する説明変量の構造式を求めることが重回帰分析の目的となる。しかし、構造式の中に多項目の説明変量が存在する場合、総ての説明変量に必ずしも強い相関があるとは限らない。このような場合に総ての説明変量を含めた重回帰式を求めることは適当ではなく、事前に相関係数や有意性の検定によって説明変量の取捨選択を行う必要がある。また、計算の結果得られた偏回帰係数に対して有意性の検定を行い、影響の少ない説明変量を除く方法もあり、実際に分析を行いながら説明変量を選択して最良の回帰式を求めるという方法を取る²⁷⁾。

3.6.3 普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートの劣化要因分析

(1) 有意性の検定

図3.28~図3.31に普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートにおいて、各劣化要因毎の侵食速度定数に対する相関性について検討した結果を示した。ここで、相関係数rの取り扱いに関しては一応の目安として次のようにいわれている²⁸⁾。

高い相関がある	r ≥ 0.7
かなり相関がある	0.4 ≤ r ≤ 0.7
相関が低い	0.2 ≤ r ≤ 0.4
殆ど相関がない	r ≤ 0.2

従って、泉温と侵食速度定数の相関係数はr=0.7108であるので高い相関が期待でき、pHについてもr=-0.8941と、高い相関が見られる。これに対して、硫酸イオン濃度と侵食速度定数の相関係数はr=0.3626であり相関が低かった。しかし、表3.28に示した各劣化因子の有意性の検定(有意水準5%)結果を見る限り、明らかに劣化因子として泉温、pHおよび硫酸イオン濃度などの暴露環境に関する影響は期待できるようである。

一方、コンクリートの配合条件に関する因子である水セメント比と侵食速度定数の相関性については相関係数がr=-0.1947であり、表3.28に示した回帰分散比においても有意水準(F)を満たさないことから殆ど相関がないようである。従って、本検討においては泉温、pHおよび硫酸イオン濃度の3項目を説明変量として重回帰分析を行うことにした。なお、水セメント比と侵食深さの関係については「3.4.4 (3) 供試体別の耐久性比較」で述べたように、少なくとも著者の実験結果においてはある程度水セメント比の影響が予測されることから、ここで水セメント比に相関性が認められなかった理由の一つとしては、各々の暴露実験毎に供試体の養生条件(養生方法、期間など)が異なっていたことも一因ではないかと考えられる。

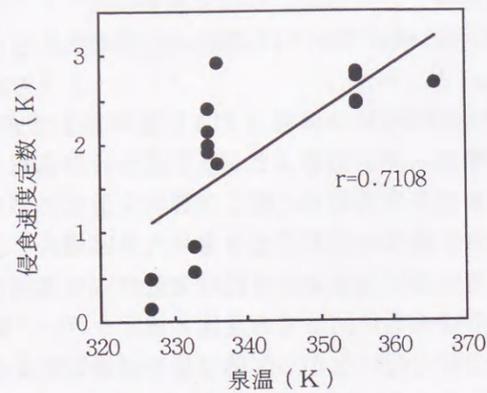


図3.28 泉温と侵食速度定数の関係 (普通p.c.の場合)

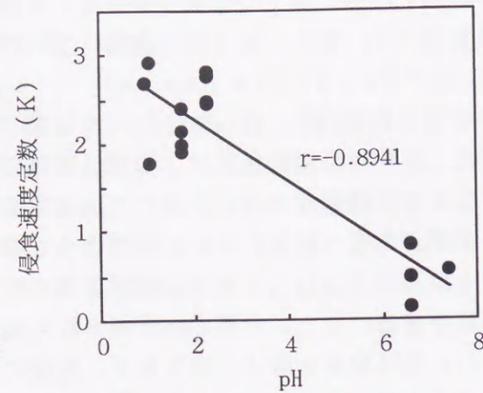


図3.29 pHと侵食速度定数の関係 (普通p.c.の場合)

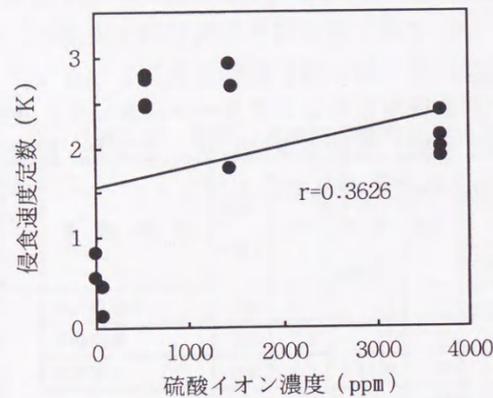


図3.30 硫酸イオン濃度と侵食速度定数の関係 (普通p.c.の場合)

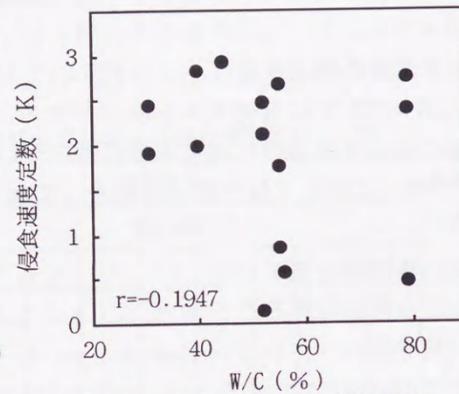


図3.31 W/Cと侵食速度定数の関係 (普通p.c.の場合)

表3.28 普通p.c.使用供試体における劣化因子の有意性の検定結果

劣化因子	変動因	自由度	変動	分散	分散比	有意 F(0.05)
泉 温	回 帰	1	5.86	5.859	12.384	> 0.003403
	残 差	14	6.62	0.473		
	合 計	15	12.48			
pH	回 帰	1	9.51	9.505	44.696	> 0.000010
	残 差	14	2.98	0.213		
	合 計	15	12.48			
硫酸イオン濃度	回 帰	1	1.80	1.800	2.359	> 0.146855
	残 差	14	10.68	0.763		
	合 計	15	12.48			
水セメント比	回 帰	1	0.42	0.423	0.491	< 0.494808
	残 差	14	12.06	0.861		
	合 計	15	12.48			

(2) 重回帰分析の結果

目的変数Xを泉温、pH、硫酸イオン濃度として重回帰分析を行った結果、普通ポルトランドセメント使用コンクリートの侵食速度定数に関する回帰式は次の通りとなった。

$$K_{opc} = (-5.034) + 0.0232T - 0.307pH - 3.562 \times 10^{-5} C_s \quad (3.21)$$

ここで、 K_{opc} は普通ポルトランドセメント使用コンクリートの侵食速度定数、 T は泉温(絶対温度°K)、 pH は温泉水のpH値、 C_s は硫酸イオン濃度(ppm)である。

表3.29にはこの重回帰分析の効果を調べるために行った分散分析の結果を示した。表3.29から、不偏分散比($V_R/V_E=29.390$) >3.59 (分母の自由度11、分子の自由度3の場合の $F(0.05)$)であるので、この重回帰分析は因子効果として大いに期待でき、また、得られた重回帰式は比較的偏差も小さかった。なお、重回帰分析により得られた回帰推定値 \hat{y} (重回帰式からの計算値)と目的変数 y との相関係数(重相関係数) R は

$$R = (S_R/S_T)^{1/2} = 0.9429$$

である。

表3.29 普通p.c.使用供試体における分散分析表

変 動 因	平方和	自由度	不偏分散	不偏分散比
全 体	12.225	14		
回 帰 による	10.869	3	3.623	29.390
回 帰 からの 誤差	1.356	11	0.123	

3.6.4 耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用したコンクリートの劣化要因分析

(1) 有意性の検定

ここでも、普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートの場合と同様の方法で、まず各劣化因子(泉温、pH、硫酸イオン濃度、コンクリートの水セメント比)の侵食深さに対する影響度を調べた。図3.32~図3.35に耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用したコンクリートにおいて、各劣化要因毎の侵食速度定数に対する相関性について検討した結果を示した。これ等の結果から、pHについては高い相関が認められ、泉温および硫酸イオン濃度に関してもかなりの相関が認められた。しかし、水セメント比と侵食速度定数の相関性については相関係数が $r=-0.1627$ であり、表3.30に示した回帰分散比においても有意水準(F)を満たさないことから殆ど相関がないようであった。従って、本検討においても泉温、pHおよび硫酸イオン濃度の3項目を説明変数として重回帰分析を行うことにした。

(2) 重回帰分析の結果

目的変数Xを泉温、pH、硫酸イオン濃度として重回帰分析を行った結果、耐硫酸塩ポルトランドセメント使用コンクリートの侵食速度定数に関する回帰式は次の通りである。

$$K_{srpc} = (-4.334) + 0.0237T - 0.53pH - 1.19 \times 10^{-4} C_s \quad (3.22)$$

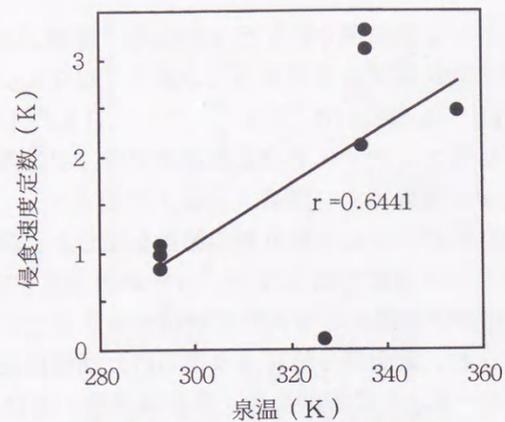


図3.32 泉温と侵食速度定数の関係 (耐硫酸塩p.c.の場合)

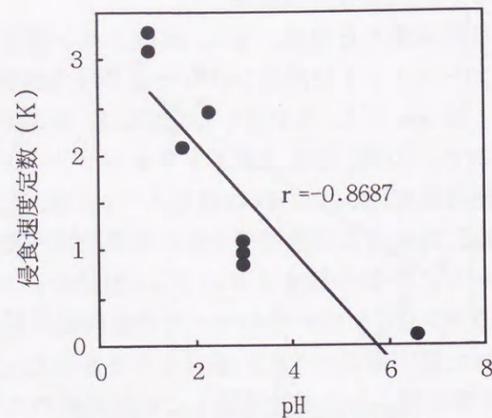


図3.33 pHと侵食速度定数の関係 (耐硫酸塩p.c.の場合)

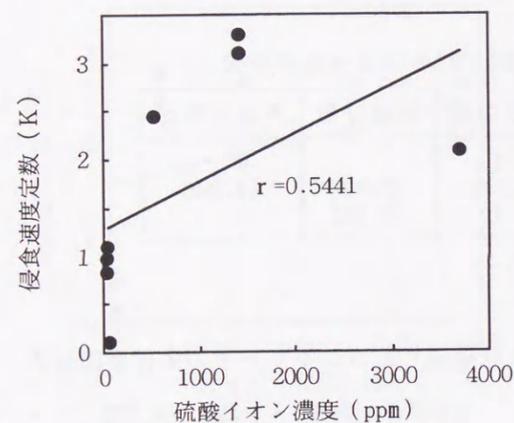


図3.34 硫酸イオン濃度と侵食速度定数の関係 (耐硫酸塩p.c.の場合)

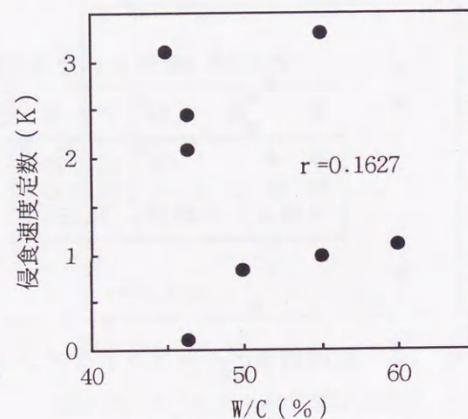


図3.35 W/Cと侵食速度定数の関係 (耐硫酸塩p.c.の場合)

ここで、 K_{srpc} は耐硫酸塩ポルトランドセメント使用コンクリートの侵食速度定数、 T は泉温 (絶対温度 K)、 pH は温泉水の pH 値、 C_s は硫酸イオン濃度 (ppm) である。

表3.31にはこの重回帰分析の効果を調べるために行った分散分析の結果を示した。表3.31から、不偏分散比 ($V_R / V_E = 26.544$) > 6.59 (分母の自由度4、分子の自由度3の場合の $F(0.05)$) であるので、この重回帰分析は因子効果として大いに期待でき、また、得られた重回帰式は比較的偏差も小さかった。なお、重回帰分析により得られた回帰推定値 \hat{y} (重回帰式からの計算値) と目的変数 y との相関係数 (重相関係数) R は

$$R = (S_R / S_T)^{1/2} = 0.9758$$

である。

また、図3.36には式 (3.21) および (3.22) から求めた侵食速度定数の回帰推定値と暴露実験から得られた侵食速度定数の共分散図を示した。この図から、侵食速度定数の回帰推定値と暴露実験値との間にはかなり高い従属性があると判断される。

表3.30 耐硫酸塩 p.c. 使用供試体における劣化因子の有意性の検定結果

劣化因子	変動因	自由度	変動	分散	分散比	有意 F(0.05)
泉温	回帰	1	3.91	3.908	4.254	> 0.189674
	残差	6	5.51	0.919		
pH	回帰	1	7.11	7.109	18.448	> 0.027416
	残差	6	2.31	0.385		
硫酸イオン濃度	回帰	1	2.79	2.790	2.524	> 0.245744
	残差	6	6.63	1.105		
水セメント比	回帰	1	0.25	0.250	0.163	< 0.809734
	残差	6	9.17	1.529		
		合計	7	9.42		

表3.31 分散分析表

変動因	平方和	自由度	不偏分散	不偏分散比
全体	9.421	7		
回帰による	8.971	3	2.990	26.544
回帰からの誤差	0.451	4	0.113	

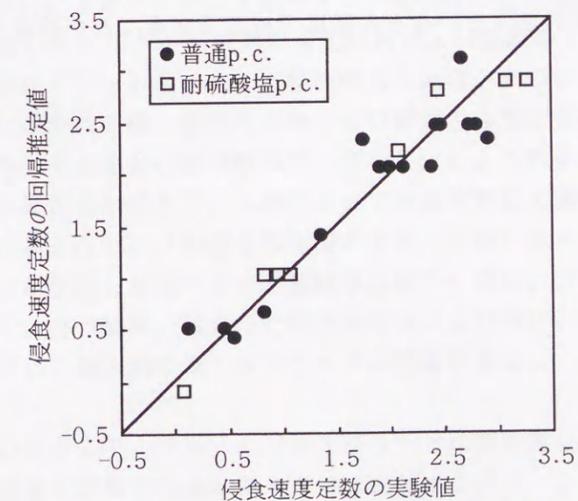


図3.36 侵食速度定数の実験値および回帰推定値の共分散

表3.32 霧島温泉・硫黄泉浴槽における暴露実験結果

使用した セメント	泉温 (K)	pH	硫酸 イオン 濃度 (ppm)	侵食深さ (mm)				侵食速度定数K	
				暴露期間 (月)				暴 露	重回帰式
				6	10	12	24		
普通 p.c.	315	3.0	198	3.51	4.33	4.60	5.33	1.237	1.346

3. 6. 5 重回帰式の検証

ここでは、本節の重回帰分析によって得られた重回帰式に霧島温泉の硫黄泉浴槽の泉温、pHおよび硫酸イオン濃度を当てはめて侵食速度定数を算出し、その結果を前節の暴露実験から得られた侵食速度定数と比較することによって重回帰式の精度を検証する。

暴露実験による侵食深さは表3.32の通りであったので、この結果を式(3.19)で最小二乗近似して侵食速度定数 $K_{(暴露)}$ を求めると1.237となる。一方、重回帰式からの侵食速度定数 $K_{(重回帰式)}$ は式(3.21)に霧島温泉の泉温(=315K)、pH(=2.95)および硫酸イオン濃度(=198ppm)を当てはめると1.346となる。従って、重回帰式からの侵食速度定数 $K_{(重回帰式)}$ (=1.346)は暴露実験で得られた侵食速度定数 $K_{(暴露)}$ (=1.237)に対して誤差8.8%の精度となった。

以上の結果から、本劣化要因分析で得られた侵食速度式を用いれば、暴露実験を行わずとも環境側(本検討の場合は温泉水)の泉温、pHおよび硫酸イオン濃度を測定するだけで、コンクリートの侵食速度をかなりの精度で推定できることが検証された。

3. 7 結言

本章では、まず、温泉環境下におけるコンクリート構造物の劣化状況および劣化速度の定量的把握、並びにその耐久性改善方法の確立を目的に、国内でも有数の温泉地帯である霧島(鹿児島県)においてモルタルおよび鉄筋コンクリート供試体を用いた暴露実験を実施し、温泉大気部、水中部等様々な環境下における各種セメント間の耐久性の評価、混和剤にポリマーエマルジョンを用いた場合の耐久性の評価、セメント混和材および細骨材に南九州に特有の未利用資源の一つである“しらす”を使用した場合の耐久性の評価、並びに劣化防止対策としてコンクリート表面被覆材およびエポキシ樹脂塗装鉄筋を用いた場合の有効性の評価などを試みた。

また、今日まで全国の至る所の温泉地においてコンクリート供試体の暴露実験が行われ、その結果が多数報告されているにも拘わらず、これらの結果は劣化環境条件が各温泉地毎に異なるとの理由から、その地特有のローカルな結論として考えられてきた。しかし、今後このような環境下で耐久性の高いコンクリート構造物を建設するためには各劣化要因毎の影響度合いを定量化し、普遍性の高い劣化速度式を導き出すことも重要となる。そこで、本章では既往の研究に基づく暴露実験結果を整理し、温泉水中におけるコンクリートの侵食度に基づき各種要因の影響度合いを統計的手法を用いて定量化することにより温泉環境下におけるコンクリートの侵食速度式の算出を試みた。

これ等一連の研究結果の詳細は各節の終項で取りまとめて記したが、これ等の所論は以下に要約される。

(1) 温泉水の作用によるポルトランド系セメント硬化体の劣化過程

温泉環境下に暴露したモルタル供試体の劣化状況および組織のミクロ的な分析により、温泉水浸漬環境のポルトランド系セメント材料の劣化過程が次のようであることを確認した。即ち、温泉水に含まれる酸、塩素化合物および硫黄化合物などがセメント水和物成分と反応して主にカルシウムを含む溶解性の高い塩を生成し、これ等が温泉水に溶出することで硬化体組織の多孔質化が始まる。これによって腐食性物質(塩化物イオン、硫酸イオンなど)の浸入が容易となり、この腐食性物質とアルミン酸三カルシウムなどに代表されるセメント水和物とが反応して幾つかの膨張性水和物を生成し、コンクリートの膨張・ひび割れを引き起こす。その結果、侵食などの表面特性および曲げ、圧縮などの強度特性の低下が経時的に進行し、最終的にはコンクリートの崩壊に至る。

(2) 温泉環境下におけるモルタルまたはコンクリートの表面劣化

泉温40~50℃の温泉中の環境条件はモルタルまたはコンクリートの外観、重量減少および侵食などの表面特性に対して極めて過酷なものとなる。硫黄泉源泉のように天然イオウを主成分とする湯の華を多量に含む温泉水中にモルタルを浸漬すると、モルタル表面に硫化カルシウムを主成分とする硫黄化合物が生成され、これが抵抗層となって侵食量は極僅かであるが、その表面は黒変する。その他の浸漬環境においては使用材料(セメントの種類、混和材の種類とその置換率、細骨材の種類、混和剤としてのポリマーエマルジョンな

ど)および配合条件(水セメント比など)に拘わらず、暴露開始から2カ月程度でモルタル表面に茶褐色の変色およびセメントペーストの溶解に伴う細骨材の露出が始まる。その際、細骨材に一般の川砂を用いたモルタルではその粒子が粗いために外観が著しく低下するが、地山しらすを用いたものではその粒子が細かいために、細骨材が露出したとしても外観劣化の程度はかなり改善される。なお、高炉セメントB種を用いたモルタルを少なくとも硫黄泉中で使用すると、早期の段階でひび割れを生じ、崩壊に至る危険性がある。

また、コンクリート供試体についても、硫黄泉浴槽中では水セメント比50%程度のものでは暴露開始から4カ月程度でコンクリート表面に茶褐色の変色およびセメントペーストの溶解に伴う細骨材の露出が始まった。更に、6カ月目では粗骨材の露出が始まり、24カ月経過すると粗骨材までもが剥落する状況となった。なお、今回検討を行った泉温40~50℃の硫黄泉中に常時接している場合の普通ポルトランドセメント使用コンクリートにおける2年間の侵食深さは消失量が約3.8mm、中性化深さが約1.5mmであった。

一方、温泉水に直接接しないが、温泉ガスおよび蒸気の影響を受ける環境においてはモルタルおよびコンクリート供試体共にセメントペーストの溶解などの外観劣化は認められないが、中性化深さが一般の屋外環境よりもかなり大きくなることから、この環境は鉄筋腐食の観点からはかなり過酷となる場合があることが示唆された。例えば、浴室上部のように中性化速度が一般の屋外環境に対して約1.8倍もある状況も確認された。

(3) 温泉環境下におけるモルタルの強度特性

モルタル供試体を特に温泉水中に浸漬した場合、普通モルタル供試体においては表面劣化および強度特性の低下が経時的に進行するのに対し、地山しらすを細骨材に用いたものでは経時的に表面の劣化速度は小さくなり、強度特性においても浸漬材令4~8カ月目で強度が増加に転じる状況も見られ、地山しらす使用による耐久性向上の可能性が示唆された。また、混和材として火山ガラス含有量が90%以上で、粉末度5000g/cm²以上に粉碎したしらす微粉末をセメントに対して置換率15~30%で使用したコンクリートにおいて、温泉水浸漬あるいは温泉蒸気環境においても強度特性を改善できることが確認された。このような細骨材および混和材にしらすを用いた場合の耐久性向上は、しらすのボゾラン作用による水酸化カルシウムおよびアルミン酸三カルシウム量の低減に加え、セメント硬化体組織の緻密化による腐食性物質の浸透抑制に起因するものであり、これ等のことはセメントペーストの細孔構造の調査、粉末X線回折および供試体断面のEPMA分析によって確認された。

更に、混和剤としてポリマーエマルジョンを結合材重量に対して5%以上混入すると、温泉水中のような過酷な環境下においてもコンクリートの表面および強度特性を向上することができる。

なお、アルミナセメントに関しては、それを用いたモルタルを温泉水中のような高温条件で使用すると初期の表面および強度特性は改善されるが、時間が経過するに従ってこのセメントの欠点である転化現象により特に強度特性の低下が著しくなるので、タイル目地などへの使用には適しているが構造材料としては使用できない。

(4) 温泉環境下における劣化防止対策としての表面被覆材の効果

本研究および既往の研究からも明らかのように、温泉環境のように過酷な条件下においてはコンクリート躯体自体の耐久性を上述のような種々の方法である程度向上させることはできるが、ポルトランド系のセメントを使用する限り化学的侵食作用を完全に防止することは不可能である。本研究においてはこのような熱および化学的侵食作用の厳しい環境条件下にあるコンクリート構造物の劣化防止対策として、表面被覆材の効果について検討を行い以下の知見を得た。

温泉環境下で用いる表面被覆材は被覆材自体の耐熱および耐酸性が高いだけでは不十分であり、同時に腐食性物質の遮断性、並びにコンクリートに対する付着性も具備していなければならない。特に付着性に関してはコンクリート側が強アルカリ性、温泉水側が酸性の条件となるために、双方に対して十分な耐久性がなければならない。本研究では予備実験として実施した表面被覆モルタル供試体の暴露実験から、エポキシ樹脂被覆材がこれ等の性能を満足することを確認した。また、コンクリート供試体による暴露実験から、エポキシ樹脂被覆材は表面および強度特性に関わる劣化防止に有効であるのみならず、しらす微粉末のようなボゾランを使用したコンクリートの場合などでは被覆材がコンクリートに対する養生膜として働くために、時間の経過と共にコンクリート自体の強度が向上するといった二次的な効果も期待できることが明らかとなった。この効果は、何らかの原因で被覆材に欠陥が生じた場合でも、ボゾラン使用コンクリート自体の耐久性が向上しているために、その侵食速度を抑制できることにもなる。なお、本研究においては予め耐熱、耐酸性および付着性が高く、コンクリート構造物に一般的に使用されている2種類のエポキシ樹脂被覆材を用いたコンクリート供試体の暴露実験を実施し、暴露2年の段階で何れも健全であることを確認しているが、エポキシ樹脂は特に組み合わせる硬化剤の組成、性状によってそれらの性能が大きく異なることが知られている²⁹⁾ので、この点に注意しなければならない。

以上のことから、混和材としてしらす微粉末を使用するなど、使用材料等を工夫することにより密実性の高いコンクリートを打設することと、適切な表面被覆材の併用により、温泉環境下においてコンクリート構造物の耐久性を向上できることが明らかとなった。

(5) 既往の研究結果に基づく温泉環境下におけるコンクリートの劣化要因分析

各地の温泉環境下における既往の暴露実験結果から、温泉水に対するコンクリートの劣化要因として泉温、pH、硫酸イオン濃度、水セメント比を取り上げ、これ等がこの環境における侵食速度に及ぼす影響を相関係数と有意性の検定により調べた結果、泉温、pH、硫酸イオン濃度に関しては相関性および有意性が認められたが、水セメント比に関しては相関性および有意性共に認められず、相関性は低いと判定された。

また、上述の結果を基に泉温、pH、硫酸イオン濃度の3項目を説明変量として劣化要因の重回帰分析を行った結果、重回帰式から求めた侵食速度定数Kは既往の暴露実験結果から求めたそれとの間にかかなり強い従属性があり、更に、今回著者が実施した暴露実験結果との整合性も高いことが明らかとなった。このことから、対象となる温泉地の泉温、pH、硫酸イオン等の環境調査を行えば、少なくとも温泉水に接する環境に浸漬されたコンクリートでは実用レベルの精度でその侵食速度を推定することが可能となった。

第4章 結論

本研究は、酸性環境の中でも、近年地球的規模の環境問題にまで発展している酸性雨環境下、並びに環太平洋火山帯に位置する我が国においては全国的規模で分布する温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関するものであり、実験的な検討を行うことでそれらの影響度合いと影響範囲を明らかにし、更に、劣化防止対策として表面被覆材および耐久性の高いコンクリート材料を用いることの有効性を明らかにすることを目的としたものである。

これ等一連の研究成果は各章の終節で詳述したので割愛することとし、本章ではこれ等を総括し、酸性環境下におけるコンクリート構造物の耐久性および耐久性向上の方策に関して以下の結論を導いた。

4. 1 酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性および耐久性向上技術に関する提言

4. 1. 1 酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性

酸性雨の影響をあまり受けない一般的な都市環境においては、コンクリート表面の雨だれ跡などに藍藻類または地衣類の生育による黒ずみ汚れが現れるが、降雨の酸性度が高くなるほどこのような黒ずみ汚れは少なくなる代わりに、その表面に茶褐色の変色を生じ易くなる。また、酸性雨は太陽光の紫外線との複合作用で表面被覆材の光沢低下を早める。

酸性雨がひび割れ等の欠陥がないコンクリートの中性化に及ぼす影響は、酸性度がかなり高い降雨（およそpH2.5以下）が中性化の進行していない新設構造物に作用する場合に僅かに認められるが、その影響は時間の経過とともに小さくなり、pHが3以上の場合では殆ど影響がなく、また、中性化がある程度進行した状態のコンクリートにおいても、その影響は認められない。一方、酸性雨がコンクリートひび割れ部の中性化に及ぼす影響は、W/Cが70%程度に大きい新設構造物の場合に、酸性雨が作用し始めてから初期の段階である程度認められるものの、時間の経過とともにその影響は小さくなる。また、W/Cが50%程度に小さい場合や既にある程度中性化が進行した後の構造物では、ひび割れ部においてさえ酸性雨の影響はあまりない。このように、酸性雨によるコンクリートの中性化速度が時間の経過と共に変化したり、酸性雨の作用を受け始める前のコンクリートの中性化の程度で異なったりする原因は、酸性雨とコンクリート中の成分の反応によって生じる生成物が中性化部と非中性化部とで異なったものとなることから、コンクリートの細孔構造に違いが生じることなどによる。

一方、酸性雨がコンクリート中の鉄筋の腐食性に及ぼす影響は、コンクリートの水セメント比が大きく、かぶり薄い場合や、ひび割れ等の欠陥が生じている場合に顕著となるが、ひび割れ等の欠陥が無い場合においても鉄筋腐食を促進させる可能性が高い。これは、

コンクリート内部に浸入した酸性雨に含まれる腐食性物質が中性化のフロント付近に濃縮することによる。また、その傾向は既に中性化が進行しているコンクリートに酸性雨が作用する場合に早期に現れる。

なお、酸性雨がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響に関しては一定の傾向を得るには至らず、少なくとも、実際の構造物の耐荷性に問題となるものではないと推測された。

4. 1. 2 酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性向上技術に関する提言

第2章において述べたように、酸性雨は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した場合、アルカリシリカ反応および鉄筋の塩化物腐食のように急速に劣化が進行する早期劣化要因や、炭酸化、硫酸塩の浸透または凍結融解作用などの中期劣化要因よりも更に劣化速度が遅い長期劣化要因に位置付けられるため、現時点では酸性雨の影響でコンクリート構造物の劣化が直ちに顕在化するとは考えられない。しかし、近年の東アジア地域における急速な経済発展に伴い、エネルギー需要が急激に増大している中、とりわけエネルギー源の70%以上を石炭に依存している中国では、西暦2000年にはSO₂排出量が年間2000万トン（日本の約20倍）を越えることが予測されており¹⁾、この東アジアからの酸性物質の長距離輸送によって日本の酸性雨事情も益々悪化の方向に向かうものと予想される。従って、このような状況下にあっては、現段階から何らかの劣化防止対策を講じておくことが構造物の耐久寿命を確保する上で極めて重要なことである。以上の点に鑑み、以下には本研究成果に基づく酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性向上の手法を提言するが、前項の酸性雨環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関する結論から、劣化防止対策は新設構造物と既設構造物とに分けて考えることが合理的かつ経済的である。ただし、これ等の劣化防止対策は総ての構造物に適用するのではなく、環境庁を始めとする酸性雨のモニタリング調査結果から、現時点で酸性雨の影響を受けている地域、および今後酸性雨の影響を受ける可能性が高いと予測される地域の構造物に限定される。また、降雨の酸性度としては本研究の劣化促進および屋外暴露実験結果から、年平均でおよそpH4以下の場合と考えればよいであろう。

(1) 新設構造物における対策

コンクリートを耐久的なものとするためには、良質な材料を使用し、密実なコンクリートを十分に締め固め、且つ適当な養生を施すことが重要であるが、これ等は何も酸性雨環境下におけるコンクリートに限ったことではない。本研究結果から明らかなように、コンクリート構造物への酸性雨の影響は腐食性物質の浸透による鉄筋腐食に最も顕著に現れることから、この劣化条件はコンクリート構造物の塩害劣化の場合と類似している。従って、腐食性物質の浸透抑制が耐久性向上の基本となるが、塩害劣化の場合、作用する海水中の各種塩類の濃度は%オーダーであるのに対し、酸性雨の場合の腐食性物質濃度はせいぜい数十ppmレベルであるため、各学・協会で定められている海洋構造物に用いるコンクリートの規準をそのまま適用するまでの状況には至らない。そこで、この点を考慮し、以下には本研究結果に基づき、更に、不十分な部分は土木学会『コンクリート標準示方書』^{2), 3)}を参考にして、新設構造物における対策を述べる。

表4.1 鋼材の腐食に対する環境条件の区分²⁾

一般の環境	通常の屋外の場合、土中の場合等
腐食性環境	1.一般の環境に比較し、乾湿の繰返しが多い場合および特に有害な物質を含む地下水位以下の土中の場合等鋼材の腐食に有害な影響を与える場合等 2.海洋コンクリート構造物で海水中や特に厳しい海洋環境にある場合等
特に厳しい腐食性環境	1.鋼材の腐食に著しく有害な影響を与える場合等 2.海洋コンクリート構造物で干満帯や飛沫帯にある場合および厳しい潮風を受ける場合等

イ)水セメント比

本研究の劣化促進および屋外暴露実験から、水セメント比70%の場合ではコンクリート中の鉄筋腐食が早期に生じたのに対し、水セメント比50%の場合では十分な鉄筋腐食に対する耐久性を確認した。ただし、水セメント比50%および70%以外では検討を行っていないため、その間の鉄筋の腐食性については不明確であるが、できるだけ水セメント比は小さくし、可能であれば50%程度以下の水セメント比を確保することが有効である。

ロ)許容ひび割れ幅

本研究の範囲では、ひび割れ幅0.3mm以下の新設コンクリートの場合、酸性雨が鉄筋の腐食性状に及ぼす影響に関して、通常の降雨との間に特に大きな差を確認するまでには至らなかった。このことから、少なくとも許容ひび割れ幅については、現行の『コンクリート標準示方書(設計編)』²⁾に示されている規準に準ずることで、何ら問題を生じることではないものと考えられる。なお、pH4以下の酸性雨環境は、表4.1に示した現行示方書の鋼材の腐食に対する環境条件の区分に準ずる場合、「一般の環境」よりも厳しいことは本研究結果からも明白であるが、既述の通り酸性雨に含まれる腐食性物質の濃度が「特に厳しい腐食性環境」までは高くないことから、「腐食性環境」の区分に分類することが妥当であろう。

ハ)かぶり

本研究結果から、かぶり20mmの場合では水セメント比およびひび割れ幅の如何に拘わらず、また、かぶり30mmの場合でも水セメント比が70%程度に大きいと顕著な鉄筋腐食を示した。これに対し、かぶり30mmの場合で水セメント比が50%程度に小さいと、ひび割れ幅が0.3mm程に大きい場合でも実用上問題となるレベルの鉄筋腐食は認められなかった。従って、かぶりについても『コンクリート標準示方書(設計編)』²⁾に示されている規準に準じ、環境条件の区分を「腐食性環境」とすることで特に問題はないものと考えられる。

(2) 既設構造物における対策

ここでは、ある程度中性化が進行していたり、また、点検調査などの結果から耐久性に疑いが生じたコンクリート構造物を対象に、表面被覆工法による劣化防止対策を述べる。

まず、現時点でひび割れがなく、また、今後も生じることのないコンクリート構造物に対しては、『道路橋の塩害対策指針(案)・同解説』⁴⁾で規定されているA種またはB種塗装系を用いる。本研究結果から明らかなように、これによって酸性雨環境下においても、コンクリートの中性化や内部鉄筋の腐食を十分に抑制できる。一方、被覆材施工後にコンクリートにひび割れが生じる可能性がある場合では、A種やB種塗装系ではひび割れ追従

性が不十分なため、十分な劣化抑制効果は得られない。本研究において、特に既設構造物では、ひび割れ部に酸性雨が作用した場合の鉄筋腐食が著しくなることを確認した。よって、このような場合には発生ひび割れに対し追従できる程度の厚膜柔軟形被覆材を適用する。なお、対象構造物に美観が要求される場合には、上塗にふっ素樹脂塗料を用いると、ある程度の耐候性の向上は期待できる。ただし、一般環境に比べると、その効果は短いことを設計上考慮しておく必要がある。

4. 2 温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性および耐久性向上技術に関する提言

4. 2. 1 温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性

泉温40~50℃の温泉水中の環境条件はモルタルまたはコンクリートの外観、重量減少および侵食などの表面特性に対して極めて過酷なものとなる。天然イオウを主成分とする湯の華を多量に含む温泉水中にモルタルを浸漬すると、表面に硫化鉄および硫化カルシウムを主成分とする硫黄化合物が生成され、これが抵抗層となって侵食量は極僅かであるが、その表面は黒変する。その他の温泉水中(硫黄、明礬、塩類泉など)においてはモルタルの使用材料および水セメント比などの配合条件に拘わらず、暴露開始から2カ月程度で表面に茶褐色の変色およびセメントペーストの溶解に伴う細骨材の露出が始まる。なお、高炉セメントB種を用いたモルタルを少なくとも硫黄泉中で使用すると、早期の段階でひび割れを生じ、崩壊に至る危険性がある。また、コンクリートについても、硫黄泉浴槽中では水セメント比50%程度のものでは暴露開始から4カ月程度でその表面に茶褐色の変色およびセメントペーストの溶解に伴う細骨材の露出が始まった。更に、6カ月目では粗骨材の露出が始まり、24カ月経過すると粗骨材までもが剥落する状況となった。なお、今回検討を行った泉温40~50℃の硫黄泉中に常時接している場合の普通ポルトランドセメント使用コンクリートにおける2年間の侵食深さは消失量が約3.8mm、中性化深さが約1.5mmであった。

一方、温泉水に直接接しないが、温泉ガスおよび蒸気の影響を受ける環境においてはモルタルおよびコンクリート供試体共にセメントペーストの溶解などの外観劣化は認められないが、中性化深さが一般の屋外環境よりもかなり大きくなることから、この環境は鉄筋腐食の観点からはかなり過酷となる場合があることが示唆された。例えば、浴室上部のように中性化速度が一般の屋外環境に対して約1.8倍もある状況も確認された。

モルタルを特に温泉水中で使用する場合、普通モルタルにおいては表面劣化および強度特性の低下が経時的に進行するのに対し、地山しらすを細骨材に用いたものでは経時的に表面の劣化速度は小さくなり、強度特性においても浸漬材令4~8カ月目で強度が増加に転じる状況も見られ、地山しらす使用による耐久性向上の可能性が示唆された。また、混和材として火山ガラス含有量が90%以上で、粉末度5000g/cm²以上に粉碎したしらす微粉末をセメントに対して置換率15~30%で使用したコンクリートにおいて、温泉水浸漬あるい

は温泉蒸気環境においても強度特性を改善できることが確認された。このような細骨材および混和材にしろすを用いた場合の耐久性向上は、しろすのポゾラン作用による水酸化カルシウムおよびアルミン酸三カルシウム量の低減に加え、セメント硬化体組織の緻密化による腐食性物質の浸透抑制に起因するものであることをセメントペーストの細孔構造の調査、粉末X線回折および供試体断面のEPMA分析などによって確認した。

更に、混和剤としてポリマーエマルジョンを結合材重量に対して5%以上混入すると、温泉水中のような過酷な環境下におけるコンクリートの表面劣化および強度低下を抑制することができる。

なお、アルミナセメントに関しては、これを用いたモルタルを温泉水中のような高温条件下で使用すると、表面劣化に対する耐久性は改善されるが、時間が経過するに従ってこのセメントの欠点である転化現象が生じるため、特に強度特性の低下が著しくなる。このため、構造材料としての利用は難しいものの、例えば、タイル目地などへの使用にはある程度の効果を発揮すると予想される。

4. 2. 2 温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性向上技術に関する提言

本研究および既往の研究からも明らかなように、温泉環境のように過酷な劣化条件下においては、コンクリート躯体自体の耐久性を4.2.1で示したような種々の方法である程度改善することはできるものの、ポルトランド系のセメントを使用する限り、化学的侵食作用を完全に防止することは不可能である。本研究においてはこのような熱および化学的侵食作用の厳しい環境条件下にあるコンクリート構造物の劣化防止対策として表面被覆材の効果を検討し、以下の知見を得た。

温泉環境下で用いる表面被覆材は、被覆材自体の耐熱および耐酸性が高いだけでは不十分であり、同時に腐食性物質の遮断性、並びにコンクリートに対する付着性も具備していなければならない。適切な表面被覆材を用いれば、コンクリートの表面および強度特性に係わる劣化防止に有効であるのみならず、表面被覆材がコンクリートに対する養生膜として働くため、特に、ポゾランを使用したコンクリートなどでは時間の経過と共にコンクリート自体の耐久性が向上するといった二次的な効果も考えられる。この効果によって、何らかの原因で供用期間の途中で表面被覆材に欠陥が生じた場合でも、コンクリート自体の耐久性が向上しているために、その後のコンクリートの侵食速度をかなり抑制することも期待できる。

以上のことを前提として、温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性向上のための手順を以下に提言する。

まず、建設対象となる温泉地の泉温、pH、硫酸イオン等の環境調査を実施し、本研究で得られた侵食速度式を用いて供用期間中の侵食量を算出する。ここで、対象構造物が供用年数に見合う分だけコンクリートを増し打ちできる（腐食しろを取る）状況であればこの方法を取る。これが不可能であれば、次にセメントの変更やポゾラン等の混和材の活用などによってコンクリート自体を化学的侵食作用に対して耐久的なものにする。この際、既往の研究結果などから、予め使用材料変更後の侵食速度定数Kを求め、新たに侵食速度式を導き出し、供用期間中の侵食量を算出しておくことが肝要である。

これ等の方法によっても耐久寿命が供用年数に満たない場合には表面被覆材の適用を検討することになる。表面被覆材を選定するに際しての要点は、それ自体が温泉環境下において耐久的であること、腐食性物質の遮断性およびコンクリートに対する付着性に優れていることなどであるが、表面被覆材の膜厚も耐久性を決定付ける重要な因子である。本研究結果から、少なくとも600 μ m以上の膜厚は必要であると考えられる。更に、表面被覆材には養生膜としての二次的な働きも期待できるため、しろす微粉末などのポゾランの使用が有効である。これは、ポゾランには水酸化カルシウムと反応することで緻密な硬化体を生成するといった特長がある反面、水和反応が遅れるという欠点も有しているため、特に若材令での温泉水による劣化が著しいが、表面被覆材を用いた場合、被覆材の養生膜としての働きがこの欠点を補うことによる。なお、表面被覆材を施す場合には構造物の定期点検を実施し、それに欠陥が発見された時は速やかに補修を実施することが表面被覆材、ひいてはコンクリート構造物の耐久性を維持する上で非常に重要である。

以上、本研究では、酸性環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関するものの中から、まず最初には、近年において環境汚染の代名詞に謳われ、地球的規模の環境問題にまで発展している酸性雨の問題を取り上げ、これがコンクリート構造物の耐久性に及ぼす影響に関し実験的な検討を試みた。その結果、従来、弱酸性の環境はコンクリート構造物にそれほど影響を及ぼすことはないと考えられてきた中で、本研究において概略ではあるが、その影響度合いと範囲を定量的に把握し、その対策についても提言できたものと考えている。

更に、環太平洋火山帯に位置する我が国において、全国的規模で分布する温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関する問題を取り上げた。この問題については、劣化条件が極めて厳しいことから、国内外を問わずかなり以前から数多くの暴露実験結果が報告されているにも拘わらず、各劣化要因毎の影響度に関する分析が十分になされていないばかりか、土木学会、日本建築学会を始め諸外国のコンクリート示方書の中にも温泉地帯にコンクリート構造物を建設する場合の明確な規準は定められておらず、僅かに、強い化学的侵食作用を受ける場合の規準を準用しているに過ぎないという現状にあった。本研究ではこれ等の問題を解決するために、暴露を中心とする実験的検討および統計的手法を用いた劣化要因分析およびこれに基づく劣化速度式の算出を試みた。その結果、この種の問題は劣化環境条件が各温泉地毎に異なるとの理由から、その地特有のローカルな問題として片付けられてきた中で、本研究において各劣化要因毎の影響度合いおよび劣化速度を把握することができた。また併せて、その対策として、温泉環境下におけるコンクリート構造物の耐久性向上のための手順についても提言できたものと考えている。

本研究の成果が、この分野における今後の研究の一助となれば幸いである。

参考文献

第1章

- 1) 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，1991.
- 2) 岸谷孝一，西澤紀昭ほか編：コンクリート構造物の耐久性シリーズ，技報堂出版，1986.
- 3) 和泉意登志ほか：講座・コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策，コンクリート工学，Vol.32, No.2-Vol.33, No.6, 1994.3.-1995.6.

第2章

- 1) 環境庁：第二次酸性雨対策調査報告書，1993.
- 2) 例えば，酸性雨調査法研究会編：酸性雨調査法，(株)ぎょうせい，1993.
- 3) 例えば，坂本浩之：セメントモルタルの耐酸性に関する実験，土木技術資料，14-8, 1972.
- 4) 石弘之，酸性雨，岩波新書，1992.
- 5) 例えば，宇野祐一，森弥広，小林一輔：酸性雨つらら中の窒素酸化物の定量，土木学会第49回年次学術講演会講演概要集，V-241, pp.482-483, 1994.
- 6) 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機構に関する基礎的研究，土木学会論文集，No.564/V-35, pp.243-251, 1997.
- 7) 上田洋，高田潤，立松英信：セメントペーストと酸の反応特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17, No.1, pp.997-1002, 1995.
- 8) 河野広隆，渡辺博志，堤博文：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，土木技術資料，Vol.35, No.11, pp.63-68, 1993.
- 9) 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, 1994.
- 10) 里隆幸，武若耕司，赤木琢也：酸性雨による鉄筋コンクリート構造物の劣化促進に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17, No.1, pp.997-1002, 1995.
- 11) V.Kucera：AMBIO, Vol.5, pp.243, 1976.
- 12) K.L.Gauri, G.C.Holdren, Jr.：Environ. Sci.Technol., Vol.16, pp.386, 1981.
- 13) 里隆幸，武若耕司：酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響に関する実験的検討，土木学会第52回年次学術講演会講演概要集，V-379, pp.758-759, 1997.
- 14) C.E.Junge：Air chemistry and radioactivity, Academic Press, 1963.
- 15) R.J.Charlston, H.Rodhe：Nature, Vol.295, pp.683, 1982.
- 16) J.N.Galloway, G.E.Likens, W.C.Keene, J.M.Miller：J.Geophys.Res., Vol.87, pp.8771, 1982.
- 17) 武若耕司：コンクリート構造物の耐久性および美観に及ぼす酸性雨の影響に関する基礎研究-中間報告-，1997.
- 18) 村野健太郎：酸性雨と酸性霧，裳華房，1993.
- 19) G.M.Lovett, W.A.Reiners, R.K.Olson：Science, Vol.218, pp.1303, 1982.

20) D.Fowler, M.H.Unsworth：Nature, Vol.249, pp.389, 1974.

21) 環境庁：酸性雨対策調査報告書，1989.

22) 環境庁：環境白書，1990～1997.

23) 環境庁：東アジア酸性雨モニタリングネットワーク過去3回の専門家会合の成果，1996.

24) 藤田慎一：火山活動と環境の酸性化，大気汚染学会誌，Vol.28, No.2, pp.72-90, 1993.

25) 藤田慎一：日本列島における硫黄化合物の収支，国際セミナー 酸性物質の輸送と影響評価予稿集，2-1～2-6, 1996.

26) 宝来俊一，大津睦雄，柳川民雄：鹿児島市周辺で降ったpH2.5の特異的酸性雨について，鹿児島環境センター所報，Vol.4, 1988.

27) 例えば，蒔田実，坂本浩之：コンクリートの耐酸性について，第27回建設省技術研究会報告，1973.

28) 小林一輔，宇野祐一：酸性雨によるコンクリート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，Vol.13, No.1, 1991.

29) 門倉武夫：文化財に対する酸性雨の影響，'97色材解析講座 環境と色材“酸性雨の影響と対策” pp.35-41, 1997.

30) 芳住邦雄：雨水酸性化の要因と現状，PETROTECH, Vol.10, No.6, 1987.

31) H.L.Kong, J.G.Obrison：Concrete Deterioration due to Acid Precipitation, ACI Materials Journal, March-April, 1987.

32) 古くは，Kleinlogelの“Einflusse auf beton”（浜田稔の邦訳“コンクリート総覧”がある），近年では，I.Biszok：Concrete Corrosion and Concrete Protection, Academai Kiado, 1972.

33) 喜多達夫，竹内恒夫：酸性水によるコンクリートの侵食に関する研究，第6回コンクリート工学年次講演会論文集，pp.225-228, 1984.

34) 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.

35) 鎌滝裕輝ほか：コンクリート構造物への酸性雨の影響 東京郊外における調査，大気汚染学会年次講演概要集，Vol.35, p.455, 1994.

36) 古明地哲人，鎌滝裕輝，西井戸敏夫：酸性雨のコンクリート建造物への影響調査(4)，大気汚染学会年次講演概要集，Vol.36, p.438, 1995.

37) 西岡思朗ほか：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, pp.25-35, 1994.

38) 吉田力，東山勇：コンクリートの耐酸性とCa⁺イオンの挙動，農業土木学会論文集，No.165, pp.129-137, 1993.

39) 堤博文，河野広隆，渡辺博志：酸性雨とコンクリートに生じるつららの関係についての実験的考察，土木学会第46回年次学術講演会講演概要集，V-304, pp.304-305, 1991.

40) 原宏：酸性雨，大気汚染学会誌，Vol.26, No.1, pp.A1-A51, 1991.

41) 竹島鋭機，川野敏範，高村久雄：塗装鋼板の耐久寿命予測法に関する研究(第1報)，色材協会誌，Vol.55, No.10, pp.715-729, 1982.

42) 日本道路公団：維持修繕要領・橋梁編・塗装材料の規格，1988.

43) 日本道路協会：道路橋の塩害対策指針(案)・同解説，1984.

44) ASTM C 876：Half cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete

- 45)セメント協会：耐久性専門委員会報告 D-4 コンクリートに及ぼす酸性雨の影響（模擬酸性雨による促進試験），1992.
- 46)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，Vol.1, No.2, 1990.
- 47)Richartz,W.：Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhartung,Zement-Kalk-Gips, Nr.10, S.447-456, 1988.
- 48)日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準（案），1987.
- 49)玉置元則ほか：日本の酸性雨の化学，日本化学会誌，No.5, pp.667-674, 1991.
- 50)古谷昭夫：塗膜の耐候性，防食技術，Vol.33, No.1, pp.37-46, 1984.
- 51)日本規格協会：JIS D 0205
- 52)D.J.David, H.B.Staly：High Polymers, Vol.XV I ,part3, Analytical Chemistry of Polyurethans, Wiley-Interscience, John Wiley&Sons, 1961.
- 53)村橋俊介，井本稔，谷久也：合成高分子，朝倉書店，1975.

第3章

- 1) 東京大学工学部建築学科岸谷研究室：温泉地における建築物の腐食事例とその対策、セメントコンクリート，No.308, pp.138-147, 1972.
- 2) 化学大事典編集委員会：化学大事典，共立出版からの抜粋と要約
- 3) 岡田清ほか：コンクリートの耐久性，朝倉書店，1986.
- 4) 徳光善治，松下博通ほか：別府温泉におけるコンクリートの腐食試験，コンクリート工学，Vol.16, No.11, pp.10-19, 1978.
- 5) 徳光善治，松下博通：温泉地帯とコンクリート，コンクリート工学，Vol.17, No.11, pp.31-35, 1979.
- 6) 高速道路技術センター：九州横断自動車道湯布院～大分間コンクリート構造物の温泉腐食対策研究報告書，昭和62年3月
- 7) 上原匠，梅原秀哲，吉田弥智：温泉水の浸食に対するコンクリートの長期耐久性に関する研究，セメント技術大会講演集，Vol.46, pp562-567, 1992.
- 8) 石神孝之，梅原秀哲，吉田弥智：中性の温泉水に対するコンクリートの耐久性に関する研究，土木学会第44回年次学術講演会講演概要集，第5部，pp644-645, 1989.
- 9) 吉田弥智，梅原秀哲，赤井登：高温温泉水に対するコンクリートの長期耐久性に関する研究—中之湯温泉水の場合，セメント技術年報，No.39, pp.296-299, 1985.
- 10) 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漬したコンクリート，セメント技術年報，No.37, pp322-325, 1983.
- 11) 依田彰彦，横室隆：温泉の作用を受けたコンクリートの劣化—草津温泉白旗に浸漬した場合，セメント技術年報，No.38, pp357-360, 1984.
- 12) 依田彰彦，横室隆ほか：コンクリートのケミカルレジスタンスに関する研究（その1 草津温泉に浸漬した場合），足利工業大学研究集録，第11号，1985.
- 13) 依田彰彦，横室隆：コンクリートのケミカルレジスタンスに関する研究（その5 水素イオン指

- 数を要因とした場合），日本建築学会大会学術講演梗概集（東海），pp.259-260, 1985.
- 14) 小林尚吾，佐藤博：ポリエステルレジンコンクリートの水中における耐久性，高分子論文集Vol.43, No.7, pp.395-398, 1986.
- 15) 川上洵，徳田弘，加賀谷誠：高温強酸性水にさらされる構造物へのレジンコンクリートの適用，構造工学シンポジウム，Vol.26, pp.51-58, 1980.
- 16) 久保直志：石灰石コンクリートの耐久性試験，セメントコンクリート，No.260, pp33-36, 1968.
- 17) 喜多達夫，竹内恒夫：酸性水によるコンクリートの侵食に関する研究（第1報），間組研究年報，pp.67-75, 1981.
- 18) 喜多達夫，竹内恒夫：酸性水によるコンクリートの侵食に関する研究（第2報），間組研究年報，pp.61-70, 1983.
- 19) 喜多達夫，竹内恒夫：酸性水によるコンクリートの侵食に関する研究，コンクリート工学年次講演会論文集，pp.225-228, 1984.
- 20) 丸田満弘：しらすを利用したコンクリートとその温泉環境への適用性に関する基礎的研究，鹿児島大学大学院工学研究科修士論文（平成8年度），1997.
- 21) 無機マテリアル学会：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック，技報堂出版，1995.
- 22) 上田洋，高田潤，立松英信：酸の影響を受けたセメントペーストの劣化メカニズム，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18, No.1, pp.879-884, 1996.
- 23) 岸谷孝一：鉄筋コンクリートの耐久性，鹿島建設技術研究所出版部，1963.
- 24) 日本道路公団：維持修繕要領・橋梁編・塗装材料の規格，1988.
- 25) 日本規格協会：JIS A 6909
- 26) 坂元浩行：セメントモルタルの耐酸性に関する実験，土木技術資料，Vol.14, No.8, pp.38-44, 1972.
- 27) 石川肇ほか：初等実験計画法テキスト，日科技連，1980.
- 28) 谷津進：QC入門講座9統計的推定・検定，日本規格協会，1984.
- 29) 垣内弘ほか：新エポキシ樹脂，昭晃堂，1985.
- 30) 里隆幸，武若耕司，丸田満弘：温泉コンクリートの耐久性向上に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19, No.1, pp.985-990, 1997.
- 31) 杉山秋博，飯坂武男ほか：高熱地帯に打設されるコンクリートの強度，耐久性について，自然環境とコンクリート性能に関するシンポジウム論文集，No.32, pp.173-180, 1993.
- 32) 鈴木道夫，諏訪義雄：三国トンネルにおける酸性湧水による巻き立てコンクリートの侵食とその対策，セメントコンクリート，No.292, p.20, 1971.
- 33) 松本公典：50年以上を経た鉄筋コンクリート大煙突の現況調査，セメントコンクリート，No.291, pp.22, 1971.
- 34) 一家惟俊：コンクリートの耐久性，建築技術，No.244, pp.245-265, 1971.
- 35) 河野俊夫：耐食コンクリート，建築技術，No.238, pp.227-251, 1971.
- 36) 河野俊夫，一家惟俊，石井四郎：セメントモルタルコンクリートの耐薬品性と防食，建築技術，No.218, pp.145-156, 1969.
- 37) 宮沢清：耐硫酸塩セメントについて，セメントコンクリート，No.279, 1970.
- 38) 丸山巖，一宮一夫，渡辺明：温泉地におけるポリマーコンクリート埋設型枠の曝露試験，大分工業高等専門学校研究報告，No.29, pp.61-65, 1993.

- 39)山崎竹博, 出光隆, 丸山巖: ポリマーコンクリート埋設型枠を用いた温泉地コンクリートの防食, 土木学会年次学術講演会講演概要集, 第5部, Vol.46, pp.384-385, 1991.
- 40)丸山巖, 一宮一夫, 秦敏和: 酸によるコンクリートの浸食, 土木学会年次学術講演会講演概要集, 第5部, Vol.41, pp.545-546, 1986.
- 41)斎藤利一郎, 内谷保, 榎並利征, 汐満哲広: 霧島温泉地におけるコンクリートの腐食対策に関する実験的研究, 土木学会西部支部研究発表会講演概要集, Vol.1984, pp.492-493, 1985.
- 42)丸山巖, 一宮一夫, 秦敏和, 相沢隆義: コンクリートの温泉による浸食, 土木学会西部支部研究発表会講演概要集, Vol.1985, pp.504-505, 1986.
- 43)斎藤利一郎, 榎並利征: 霧島温泉地帯におけるエポキシモルタルの耐久性に関する研究, 鹿児島工業高等専門学校研究報告, No.20, pp.113-119, 1986.
- 44)河野俊夫: 化学的環境下におけるコンクリートの性状, コンクリート工学, Vol.23, No.10, pp.17-25, 1985.
- 45)桜井宏, 金子誠二, 松岡康訓, 内藤隆史: 塩分を含む温泉下水中に1年間浸漬された軽量コンクリートの物性, コンクリート工学年次講演会講演論文集, Vol.7, pp.61-64, 1985.
- 46)竹中技術研究所: 超高耐久性コンクリートの開発, 竹中技術研究報告, No.38, pp.137-154, 1987.
- 47)和泉意登志: コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策—中性化, コンクリート工学, Vol.32, No.2, pp.72-83, 1994.
- 48)樋渡重徳, 斎藤利一郎, 山内悦子: 霧島川流域のコンクリート構造物の浸食(第2報), 鹿児島工業高等専門学校研究報告, 第7号, pp.45-55, 1973.
- 49)山本忠, 三浦忠: 地熱発電とコンクリート, コンクリート工学, Vol.17, No.11, pp.36-39, 1979.
- 50)JMC耐薬品性ワーキンググループ: コンクリートの耐薬品性試験方法に関する研究(その2), セメント・コンクリート, No.444, pp.29-39, 1984.
- 51)坂井悦郎: コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策—化学的腐食, コンクリート工学, Vol.33, No.2, pp.66-72, 1995.

第4章

- 1) 佐藤幸弘ほか: 中国、韓国における酸性雨の現状と材料への影響, 防錆管理, Vol.41, No.9, pp.2-12, 1997.
- 2) 土木学会: 平成8年制定 コンクリート標準示方書 [設計編], 1996.
- 3) 土木学会: 平成8年制定 コンクリート標準示方書 [施工編], 1996.
- 4) 日本道路協会: 道路橋の塩害対策指針(案)・同解説, 1984.

謝 辞

本論文執筆の全般にわたり、懇切なる御指導および御鞭撻を賜った鹿児島大学大学院理工学研究科鎌田薩男教授に深く感謝の意を表します。

本論文の研究内容および執筆に関し、終始御指導、御鞭撻を賜った鹿児島大学工学部海洋土木工学科武若耕司助教授に深甚の謝意を表します。

本論文執筆に際し、懇切なる御指導および御鞭撻を賜った鹿児島大学大学院理工学研究科前田滋教授に深く感謝の意を表します。

本研究を実施するに際し、暴露場所の提供を賜った霧島観光交通株式会社風呂良夫部長に深く感謝致します。

本研究の一部は大日本塗料株式会社一般塗料本部、技術本部および新規事業部にて行ったもので、御指導および御鞭撻を賜り、また論文公表の御許可を頂きました佐々威二郎代表取締役会長、豊松正文代表取締役社長、篠原稔雄取締役技術本部長、山下文隆取締役一般塗料本部長、松井彰顧問、成岡廣之輔元新規事業部長に衷心より感謝の意を表します。

なお、本研究は鹿児島大学工学部海洋土木工学科武若研究室、並びに大日本塗料株式会社関係各位の御援助と御協力を得たもので、ここに記して深甚の謝意を表します。

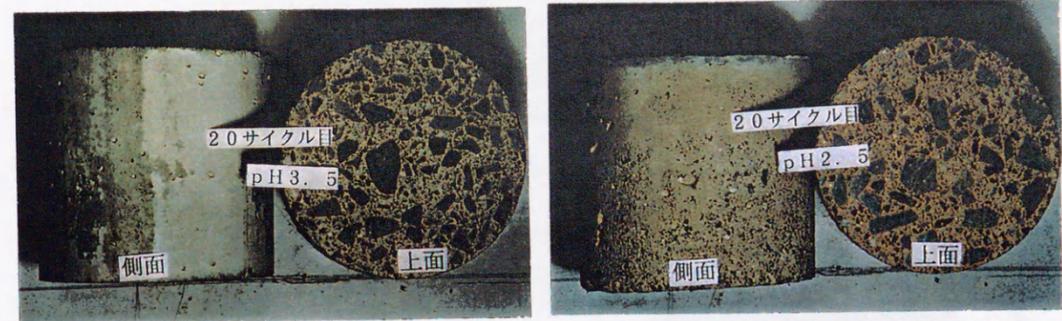
Faint, illegible text on the left page, likely bleed-through from the reverse side of the paper.

卷末写真、チャート集



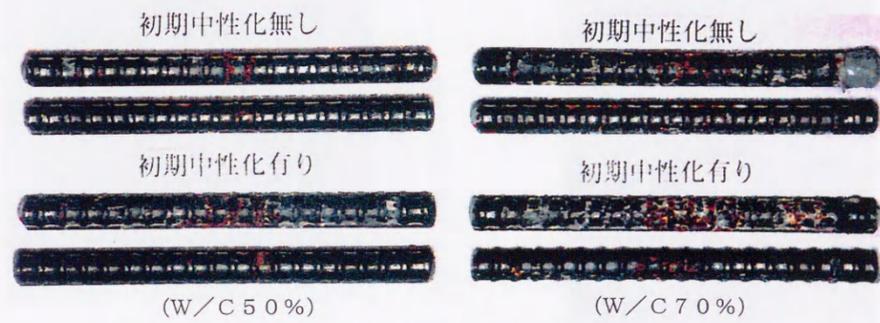
Faint text block below the title, possibly a subtitle or introductory text.

Faint text block below the previous one.

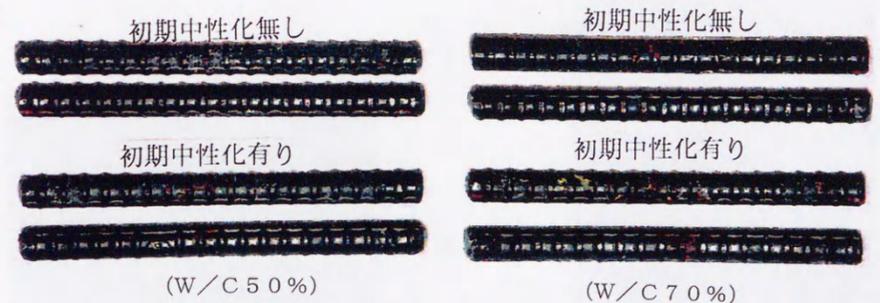


(a)pH3.5の酸性雨溶液に浸漬した場合 (b)pH2.5の酸性雨溶液に浸漬した場合

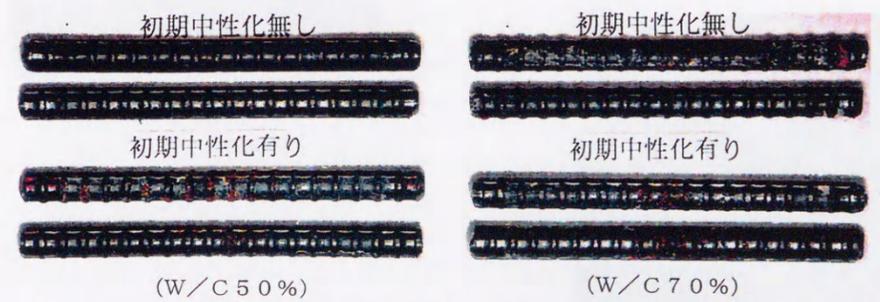
写真2.1 劣化促進試験20サイクル終了後の外観写真



(a) pH 2.5 酸性雨溶液浸漬の場合

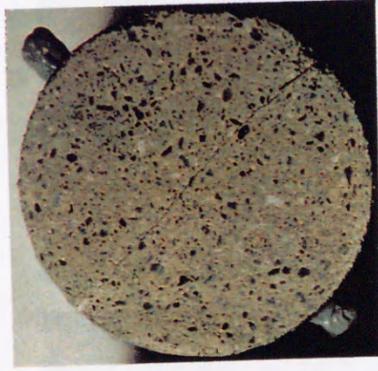


(b) pH 3.5 酸性雨溶液浸漬の場合

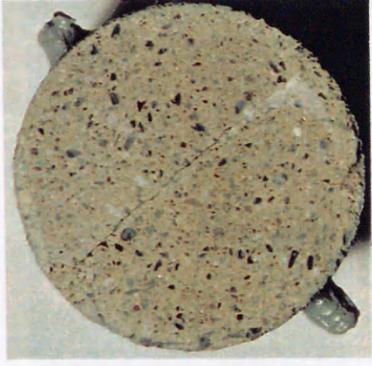


(c) 蒸留水浸漬の場合

写真2.2 鉄筋の腐食状況

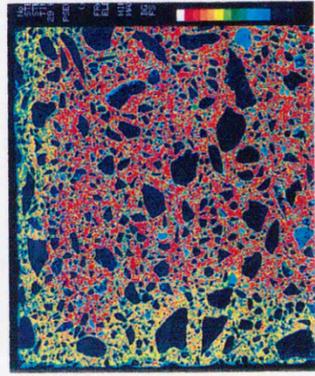


(a) pH3.0酸性雨溶液散布

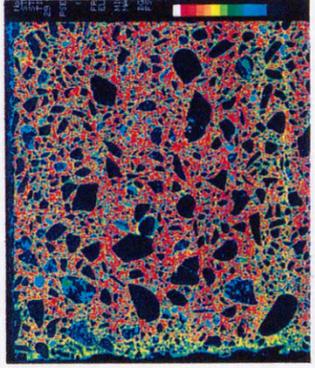


(b) 蒸留水散布

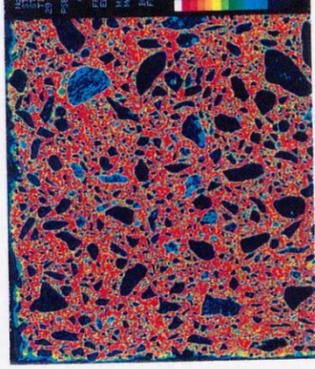
写真2.3 劣化促進試験・シリーズⅢ 供試体の外観



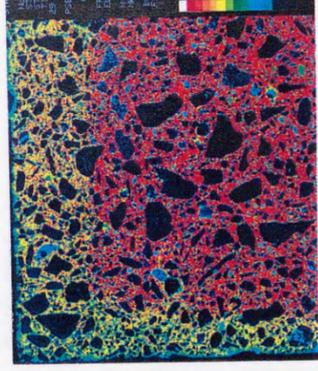
(a) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化有・W/C70%



(b) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C70%

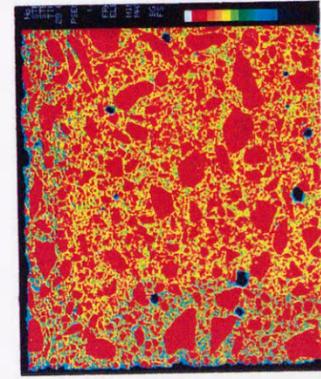


(c) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C50%

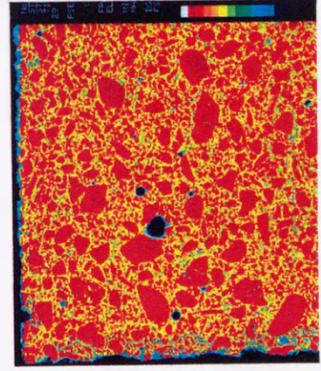


(d) 蒸留水散布・
初期中性化有・W/C70%

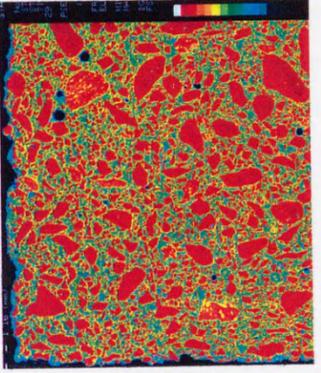
写真2.4 EPMAによるカルシウムの面分析結果



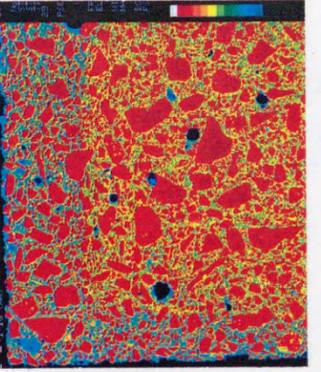
(a) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化有・W/C70%



(b) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C70%

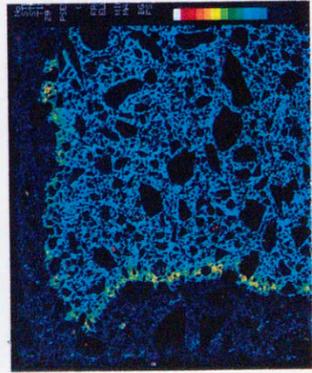


(c) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C50%

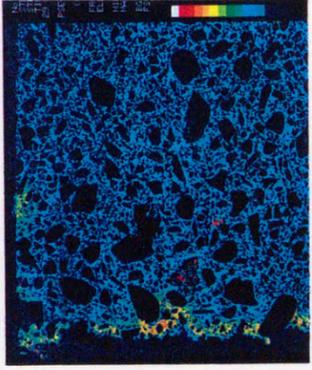


(d) 蒸留水散布・
初期中性化有・W/C70%

写真2.5 EPMAによるケイ素の面分析結果



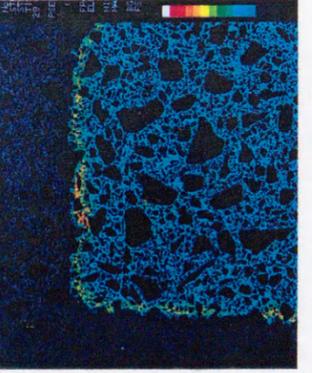
(a) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化有・W/C70%



(b) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C70%

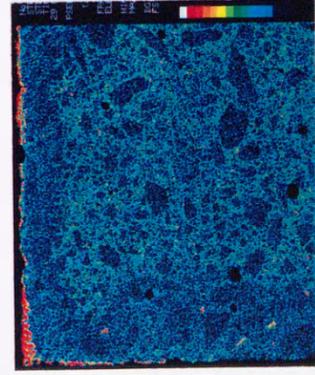


(c) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C50%

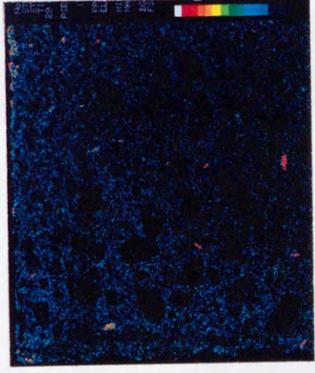


(d) 蒸留水散布・
初期中性化有・W/C70%

写真2.6 EPMAによる硫黄の面分析結果



(a) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化有・W/C70%



(b) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C70%

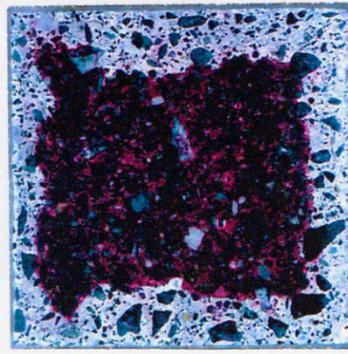


(c) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C50%

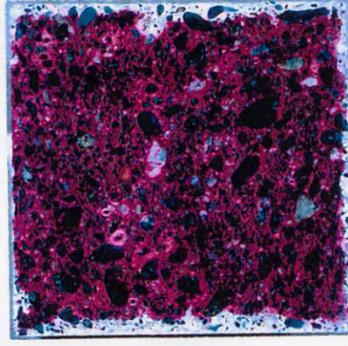


(d) 蒸留水散布・
初期中性化有・W/C70%

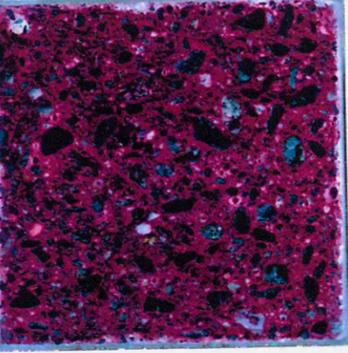
写真2.7 EPMAによる塩素の面分析結果



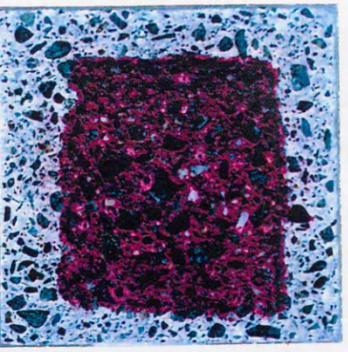
(a) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化有・W/C70%



(b) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C70%



(c) pH3.0酸性雨溶液散布・
初期中性化無・W/C50%



(d) 蒸留水散布・
初期中性化有・W/C70%

写真2.8 EPMAによる面分析と同一断面におけるフェノールフルタレイン呈色反応



(a)桜島（黒神地区）における暴露状況 (b)鎌倉（大船地区）における暴露状況

写真2.9 桜島および鎌倉における暴露状況



(a)桜島暴露供試体

(b)鎌倉暴露供試体

写真2.10 3年間屋外暴露したAタイプ供試体の外観（W/C50%、初期中性化有りの場合）

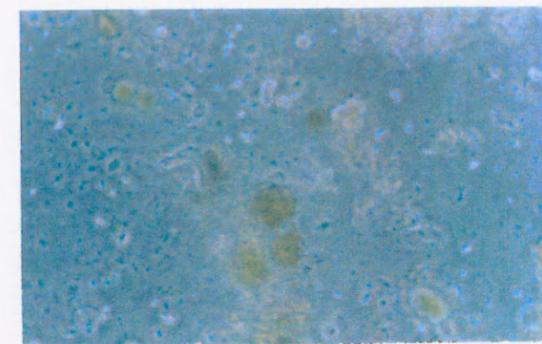
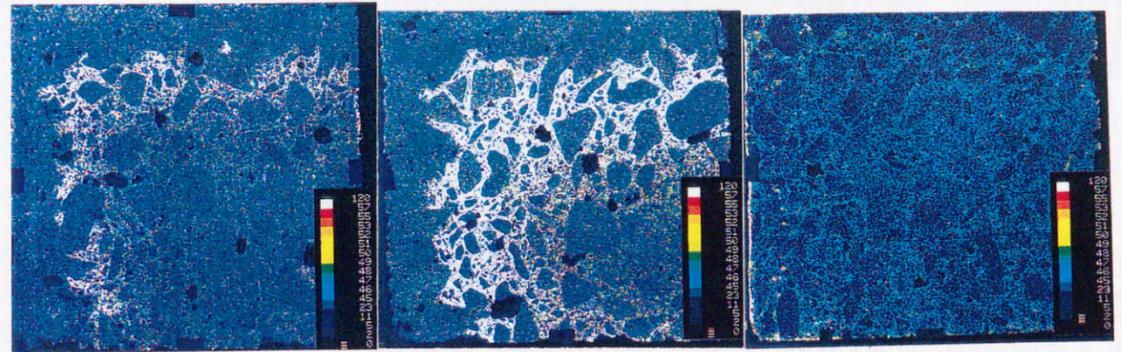
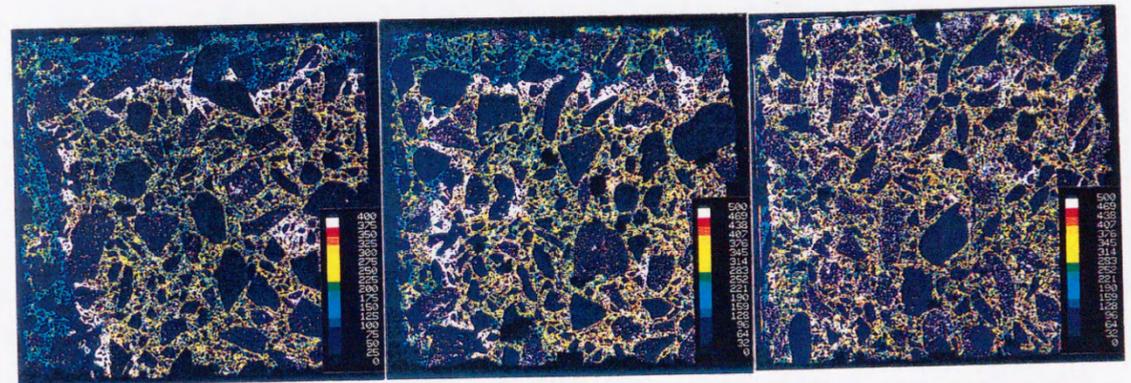


写真2.11 鎌倉暴露供試体表面に見られた黒ずみ汚れの顕微鏡写真



(a)桜島暴露・初期中性化無し (b)桜島・初期中性化有り (c)鎌倉暴露・初期中性化無し
 写真2.12 Aタイプ無被覆供試体断面におけるEPMAによる塩素のマッピング像 (W/C70%)



(a)桜島暴露・初期中性化無し (b)桜島・初期中性化有り (c)鎌倉暴露・初期中性化無し
 写真2.13 Aタイプ無被覆供試体断面におけるEPMAによる硫黄のマッピング像 (W/C70%)

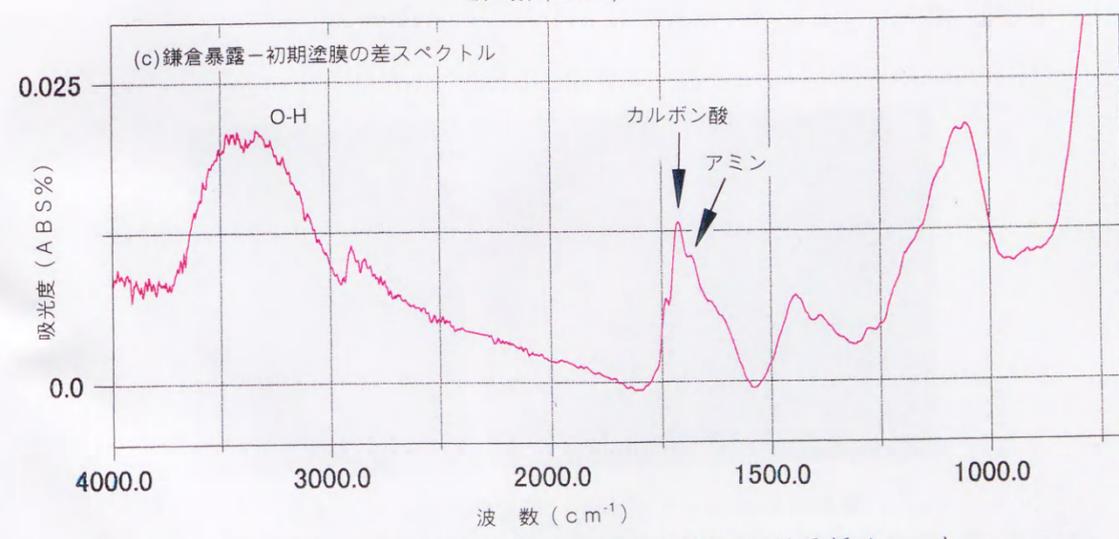
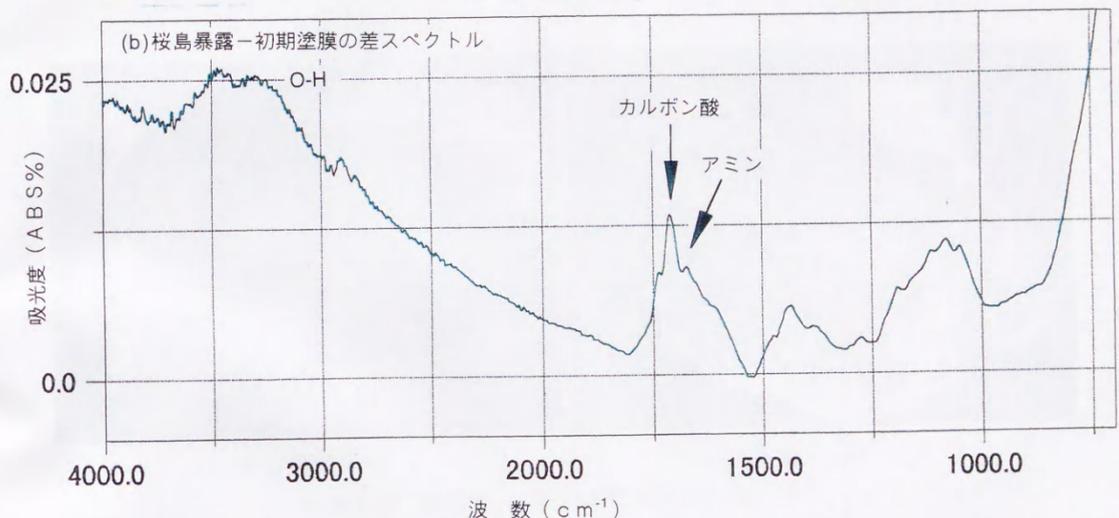
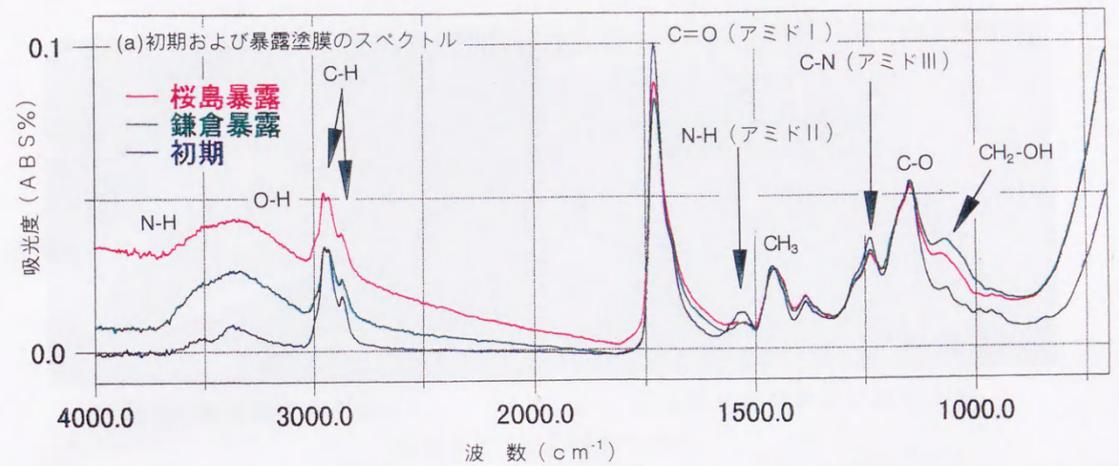
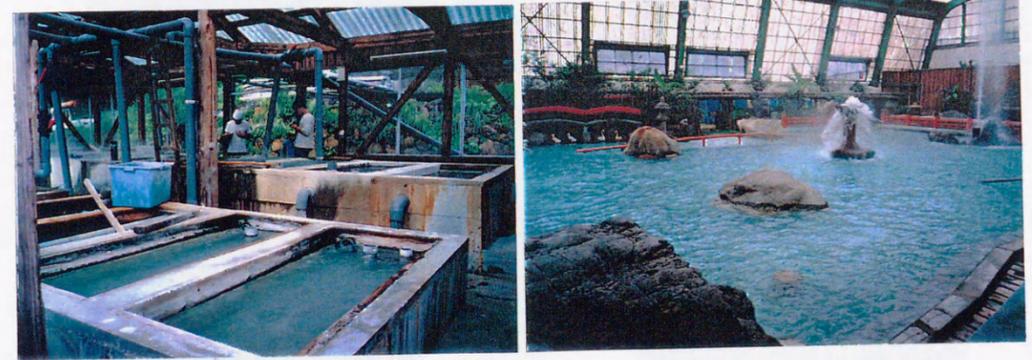


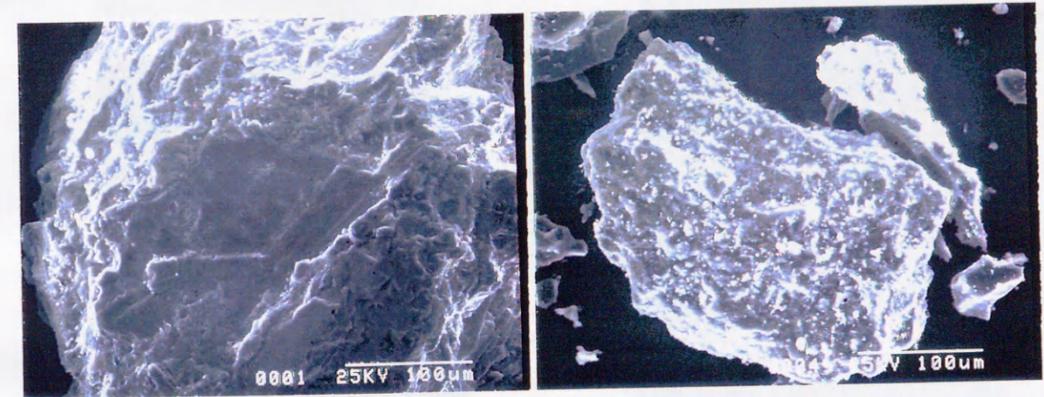
チャート2.1 B種上塗塗膜表面における FT-IR- 顕微 ATR 法分析チャート



(a)源泉槽 (分泉場)

(b)硫黄泉浴槽および浴室上部

写真3.1 暴露実験の環境



(a)富士川産川砂

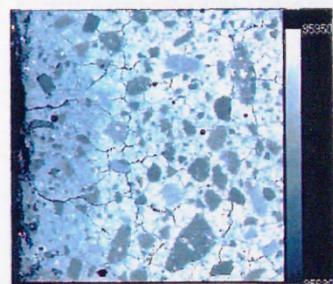
(b)垂水産地山しらす

写真3.2 細骨材の電子顕微鏡写真 (300倍)

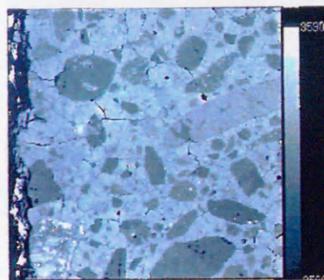


写真3.3 4カ月間暴露したモルタル供試体の外観

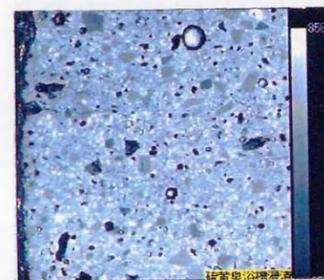
(左から、硫黄泉源泉A・普+川砂65、硫黄泉浴槽・A7000-15、硫黄泉浴槽・普+川砂65)



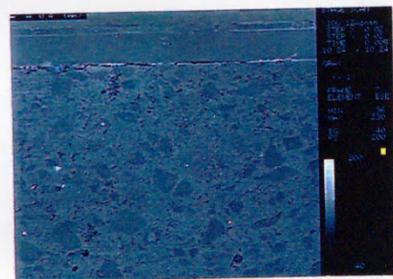
(a) 普通+川砂65 (硫黄浴槽)



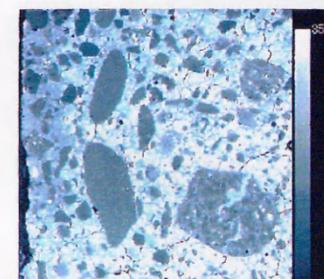
(b) 高+川砂65 (硫黄浴槽)



(c) A7000-30 (硫黄浴槽)

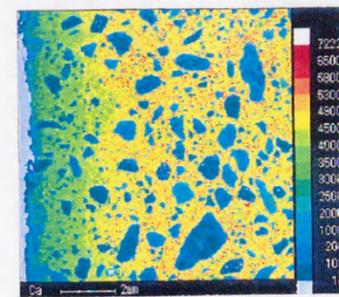


(d) EP (硫黄浴槽)

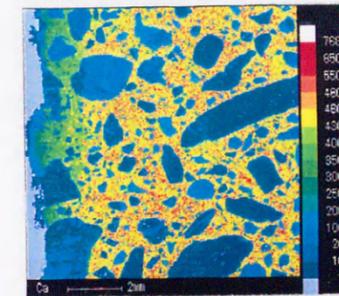


(e) 普通+川砂65 (浴室下部)

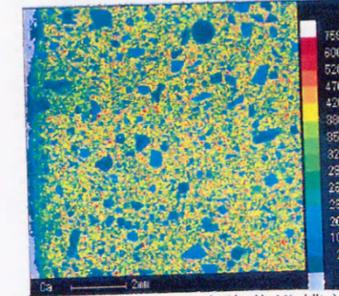
写真3.4 SEM 写真



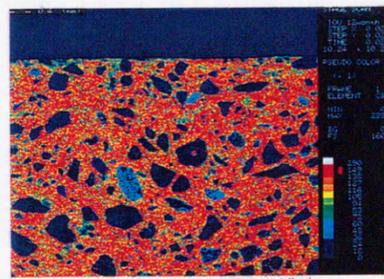
(a) 普通+川砂65 (硫黄浴槽)



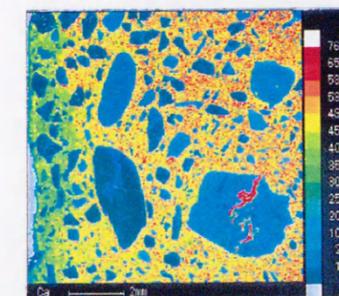
(b) 高+川砂65 (硫黄浴槽)



(c) A7000-30 (硫黄浴槽)

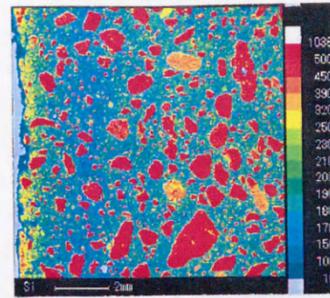


(d) EP (硫黄浴槽)

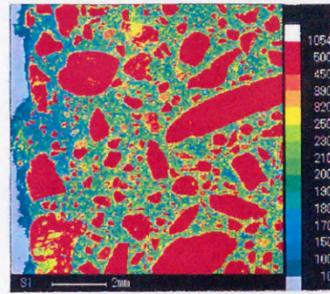


(e) 普通+川砂65 (浴室下部)

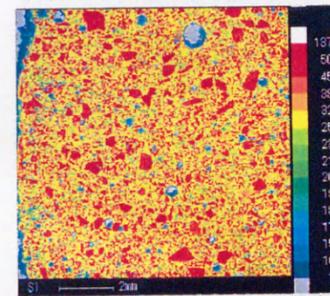
写真3.5 EPMA によるカルシウムの分布状況



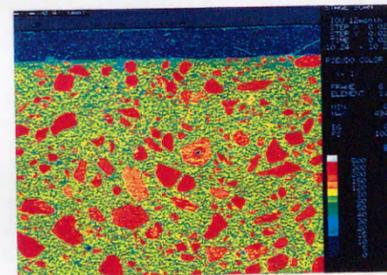
(a) 普通+川砂65 (硫黄浴槽)



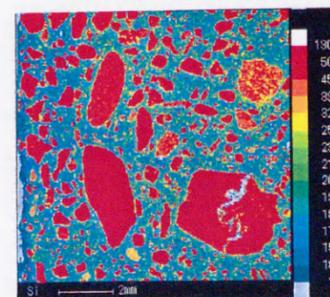
(b) 高+川砂65 (硫黄浴槽)



(c) A7000-30 (硫黄浴槽)

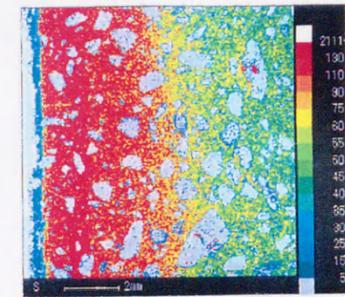


(d) EP (硫黄浴槽)

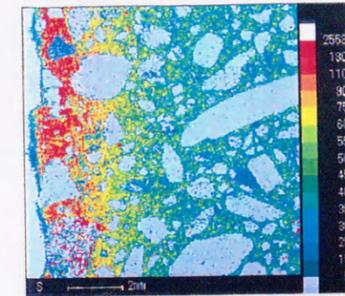


(e) 普通+川砂65 (浴室下部)

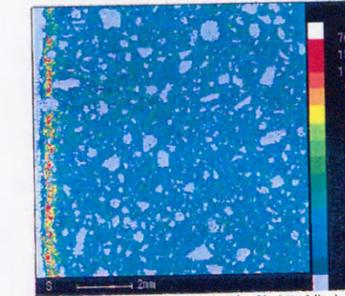
写真3.6 EPMAによるケイ素の分布状況



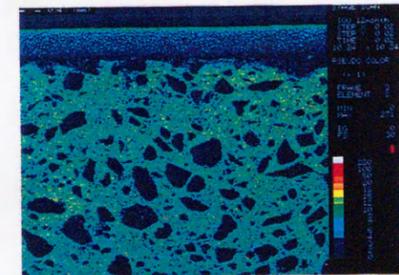
(a) 普通+川砂65 (硫黄浴槽)



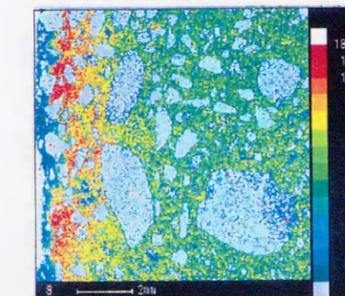
(b) 高+川砂65 (硫黄浴槽)



(c) A7000-30 (硫黄浴槽)

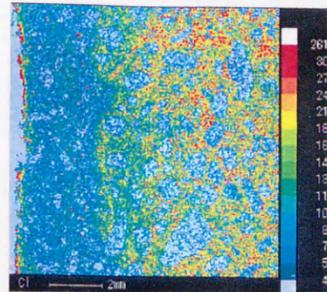


(d) EP (硫黄浴槽)

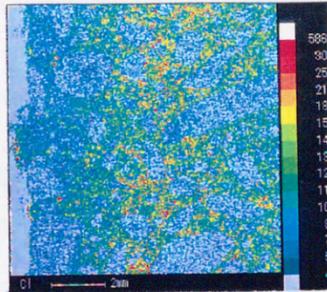


(e) 普通+川砂65 (浴室下部)

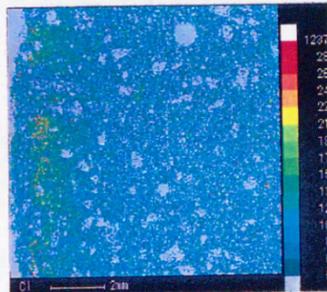
写真3.7 EPMAによる硫黄の分布状況



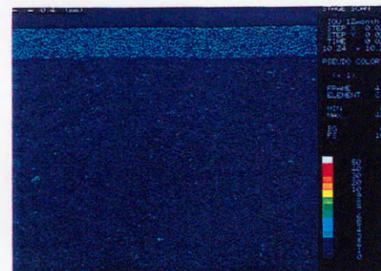
(a) 普+川砂65 (硫黄浴槽)



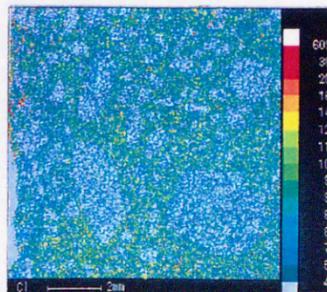
(b) 高+川砂65 (硫黄浴槽)



(c) A7000-30 (硫黄浴槽)



(d) E P (硫黄浴槽)



(e) 普+川砂65 (浴室下部)

写真3.8 EPMAによる塩素の分布状況

