

# 酸性雨によるコンクリート構造物の劣化と その抑制に関する実験的研究

里 隆幸<sup>1</sup> · 武若耕司<sup>2</sup> · 鎌田薩男<sup>3</sup> · 桑原幹雄<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 博士(工学) 大日本塗料(株)一般塗料本部防食塗料部(〒324-0036 大田原市下石上1382-12)

<sup>2</sup>正会員 工博 鹿児島大学助教授 工学部海洋土木工学科(〒890-0065 鹿児島市都元 1-21-40)

<sup>3</sup>工博 鹿児島大学大学院教授 理工学研究科(同上)

<sup>4</sup>大日本塗料(株)技術本部基礎研究第1部(〒324-0036 大田原市下石上1382-12)

酸性雨がコンクリート構造物の耐久性に及ぼす影響を、火山性酸性雨の影響を受ける環境での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すると同時に、表面被覆材によるコンクリートの保護効果についても調べた。その結果、(1)酸性雨によってコンクリート表面が黄変すること、(2)酸性雨はコンクリートの中性化にはあまり影響を及ぼさないが、鉄筋の腐食を促進すること、(3)酸性雨は表面被覆材の劣化を促進させる可能性が高いこと、(4)適切な表面被覆材を用いれば、酸性雨によるコンクリートの劣化を有効に抑制できること等が明らかになった。

**Key Words :** acid rain, neutralization of concrete, coating material, corrosion of rebar, exposure test

## 1. はじめに

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、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、その被害と酸性雨との関連性を初めて指摘した<sup>1)</sup>。

このような背景から、最近、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<sup>2)</sup>。しかし、その影響については自然環境や生態系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のが現状である。最近になってコンクリート構造物表面に生じているつらら状の析出物が酸性雨との関連で報告されている<sup>3)</sup>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あまりなく<sup>4)</sup>、環境調査を伴った定量的評価に至ってはほとんど見当たらない<sup>5)</sup>。また、このように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ある<sup>(例えば6), 7)</sup>。

以上の点に鑑み、本研究では、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、酸性雨をコンクリート構造物の劣化要因の一つとして見る場合、塩害やアルカリシリカ反応などの早期劣化要因とは異なり、そ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。本文ではこの内3年間の屋外暴露実験の結果について報告する。

表-1 コンクリート配合

G <sub>MAX</sub> (mm)	目標スランプ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				A E 剤 量 (m l)	減 水 剤 量 (C×%)	σ <sub>28</sub> (N/mm <sup>2</sup> )
					W	C	S	G			
20	8	4	50	47	180	360	820	946	100	1	39.1
			70	49	180	257	897	955	100	1	22.6

表-2 表面被覆材の種類および被覆仕様

仕 様 工 程	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 (ふっ素樹脂 塗料仕上げ)	シラン系 浸透形 撥水剤
	A種塗装系	B種塗装系	A種F	柔軟エポ	柔軟エポF	撥水剤
略 称	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	柔軟エポ	オクチル トリメトキシ シラン (400g/m <sup>2</sup> )
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	90 μm			510 μm		—

## 2. 実験概要

本研究では、供試体を長期間屋外暴露することにより、実際の自然環境下において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の劣化抑制効果について検討を行った。

### (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-1に示すとおり、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A E剤および減水剤を用いた。

### (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保護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-3の試験方法を用いて検討した結果を図-1に示した。更に、これらの図中には、サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験（JIS B 7753、以下、S.W.M.と称す）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。なお、S.W.M.のような促進暴露試験の屋外暴露試験に対する促進率は、試験法だけでなく材料特性によっても異なることが知られているが、竹島らの研

表-3 表面被覆材の性能試験項目及び試験方法

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』 <sup>9)</sup>
酸素透過性	
透水性	JIS A 6909
透湿性	JIS K 7129
遮塩性	(社)日本道路協会『道路橋の塩害対策指針(案)・同解説』 <sup>10)</sup>

究<sup>8)</sup>によれば、ポリエステル樹脂系塗装鋼板の光沢保持率を材料特性とした場合、S.W.M.の500時間は千葉県白浜町に屋外暴露した場合の1年に相当するとしている。よって、この研究結果を引用すると、1500時間のS.W.M.は、光沢保持率を材料特性とした場合、およそ3年間の屋外暴露に相当する。

図-1から、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、いず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。

### (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

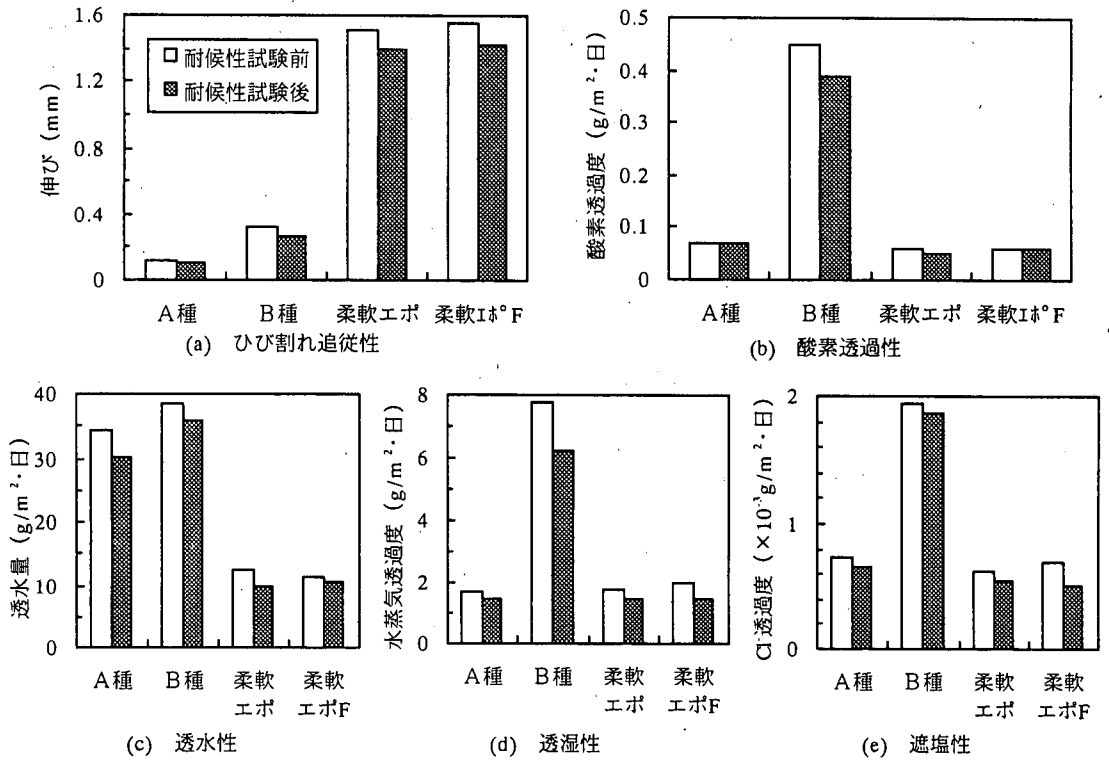


図-1 表面被覆材の基本性能

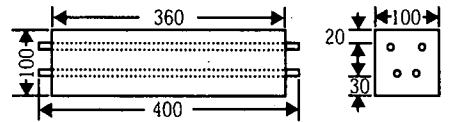
×100×400mmの無筋コンクリートの2種類を準備した。この内、鉄筋コンクリート供試体には、内部にかぶりを20および30mmとして各2本、計4本の鉄筋(D10mm, S D345)を配筋した。この供試体では、主にコンクリートの中性化および鉄筋の腐食性並びに、これ等に対する被覆材の抑制効果について検討を行った。一方、無筋コンクリート供試体は後述する化学分析のために用いた。

**b) Bタイプ供試体**

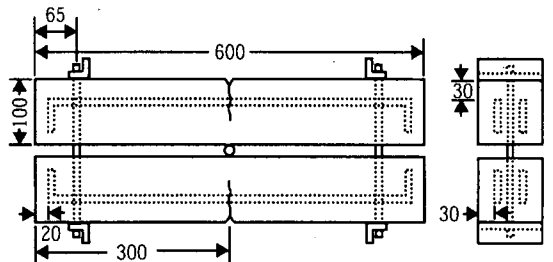
現場打ちコンクリートなどでは、確率的にある程度のひび割れ等の欠陥を含んでいる場合が多く、このような欠陥部への酸性雨の影響は無視できないものと考えられる。そこで、Bタイプ供試体では、主にコンクリートのひび割れ部における中性化の進行、鉄筋の腐食性および表面被覆材の補修効果について検討を行なった。供試体の形状は、寸法100×100×600mmで、その内部にかぶりを30mmとしてD10mmの異形鉄筋(SD345)を2本配筋した。また、供試体下面のスパン中央部には、この位置に所定のひび割れを確実に導入するために幅5mm、深さ5mmのノッチを設けた。

**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



(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 供試体の形状、寸法 (単位: mm)

ト処理アルミ板に表-2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-3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カ月間室内に放置し、コンクリートを適度に乾燥させた状態で後述する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CO<sub>2</sub>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）。初期中性化深さの目標値は、一般環境下で約20年に相当する中性化を想定し、中性化速度式の一つに提案されている森永式<sup>11)</sup>からW/C50%供試体で2.3mm、70%供試体で5.5mmとした。また、中性化促進期間は既往の研究<sup>12)</sup>から次の通りとした。即ち、中性化速度係数はCO<sub>2</sub>濃度の平方根にほぼ比例していることから、

$$D = a\sqrt{C}\sqrt{t} \quad (1)$$

ここに、D：中性化深さ（mm）、C：CO<sub>2</sub>濃度（%）、t：時間（日）である。一般環境のCO<sub>2</sub>濃度をC<sub>1</sub>、時間をt<sub>1</sub>、促進CO<sub>2</sub>濃度をC<sub>2</sub>、促進時間をt<sub>2</sub>とすると、中性化深さ、温度、湿度等が一定の場合、次の関係が成立する。

$$D = a\sqrt{C_1}\sqrt{t_1} = a\sqrt{C_2}\sqrt{t_2} \quad (2)$$

この関係式に一般環境のCO<sub>2</sub>濃度0.03%、想定時間20年（7300日）、促進CO<sub>2</sub>濃度10%としてt<sub>2</sub>を求めるとt<sub>2</sub>≒3週間となる。本研究において実際に初期中性化促進を施したところ、W/C70%の場合は中性化深さが2.3mmとなったが、W/C50%の場合では中性化深さが目標値に達していなかったため4.3週まで延長し、6.8mm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タイプ供試体で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に示した仕様に従い被覆材を施した。Bタイプ供試体では、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、各供試体を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。

#### (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

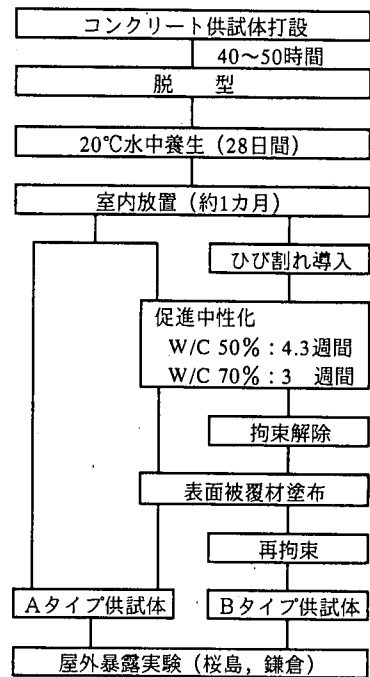


図-3 供試体の作製手順

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-4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-5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<sup>2)</sup>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、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

表-4 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					
							鎌倉	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
	70	無し	有り	A種, 柔軟エポ, 撥水剤, 無被覆	3, 5年						
						50					
	鎌倉	70	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		3, 5年				
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

※(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-5 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 各種元素の移動, 濃縮 コンクリート中の塩分量	フェノールフタレイン法 電子線マイクロアナライザー 硬化コンクリート中の塩分分析方法 <sup>13)</sup>	1, 3, 5年
	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 <sup>13)</sup>	
	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)	

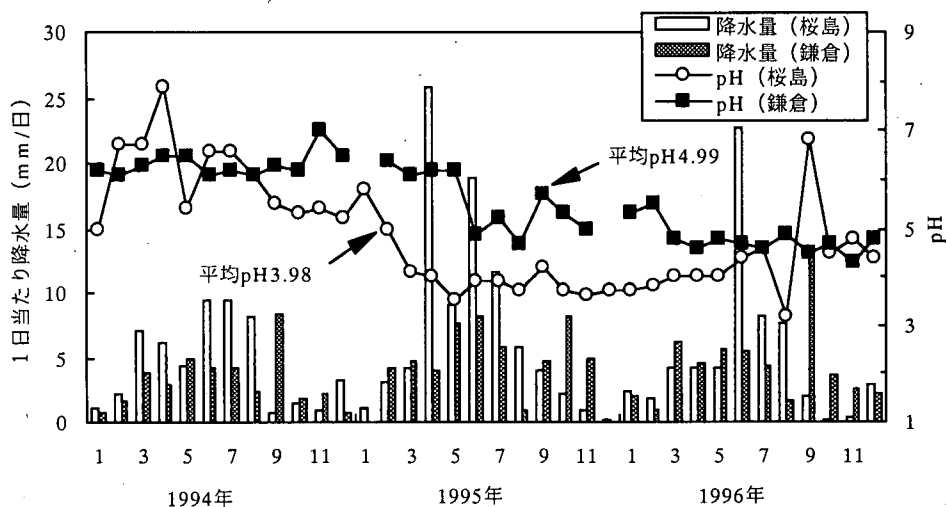


図-4 暴露場所の月別降水量およびpH

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年間を計画している。

(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。なお、桜島は、国内の火力発電所全てを

合わせた量の硫黄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-4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-5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。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

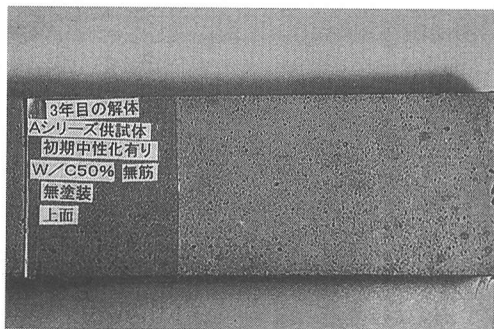


写真-1 桜島に3年間暴露したAタイプ供試体の外観 (W/C50%, 初期中性化有りの場合)



写真-2 鎌倉に3年間暴露したAタイプ供試体の外観 (W/C50%, 初期中性化有りの場合)

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動はあるものの平均pHは4.99であり我国の降雨水の年平均pH4.7<sup>14)</sup>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 $\text{SO}_4^{2-}$ および $\text{Cl}^-$ 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<sup>14)</sup>であった。ただし、 $\text{NO}_3^-$ の量は両地点でほとんど差が無かった。

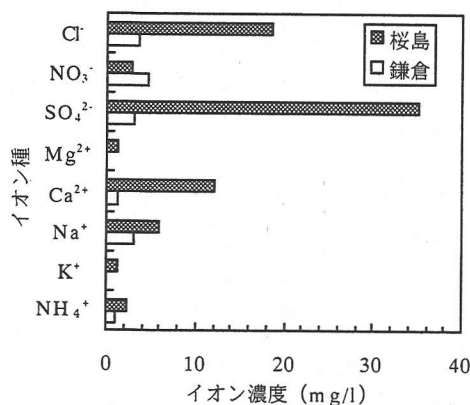


図-5 降水のイオン組成 (94年1月~96年12月)

### 3. 酸性雨がコンクリート構造物に及ぼす影響

#### (1) 供試体表面の劣化状況

写真-1および写真-2に各々桜島および鎌倉に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、顕微鏡観察により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黄変が現れ始め、暴露3年後では鎌倉暴露のものと同様に異なるものであった。この黄変の状況は、著

者らが別途実施しているpH2.5の模擬酸性雨溶液を用いた乾湿繰り返し実験<sup>15)</sup>においても観察され (pH3.5の溶液を用いた場合には認められない)、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-6にW/C50%の場合、また、図-7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中性化深さの平均値を“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おいては、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

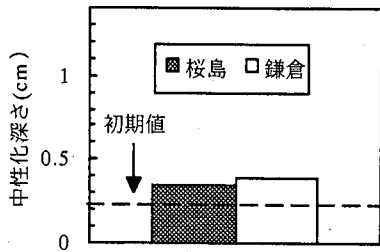


図-6 Aタイプ供試体の平均中性化深さ (W/C50%, 初期中性化有り, 暴露3年)

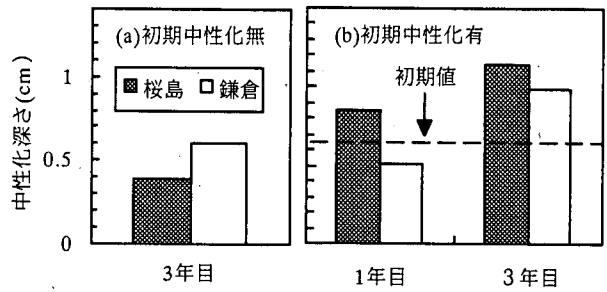


図-7 Aタイプ供試体の平均中性化深さ (W/C70%)

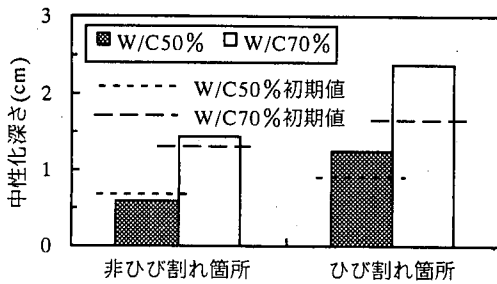


図-8 Bタイプ供試体の中性化深さ (桜島暴露)

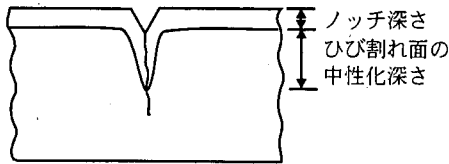


図-9 ひび割れ箇所の中性化深さ測定位置

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-8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(図-9の箇所)の暴露面での中性化深さの暴露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、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) Aタイプ供試体の結果

図-10にW/C50%で初期中性化を施した無被覆供試体の、また、図-11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を要因として示した。ここでは、供試体端部からの腐食

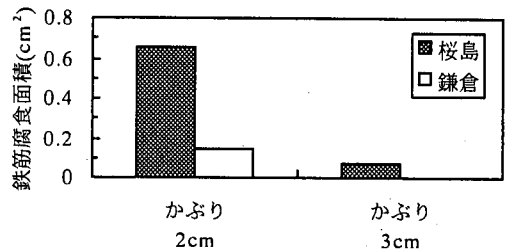


図-10 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C50%, 初期中性化有り, 暴露3年)

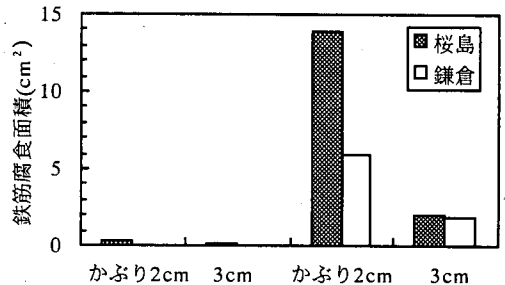
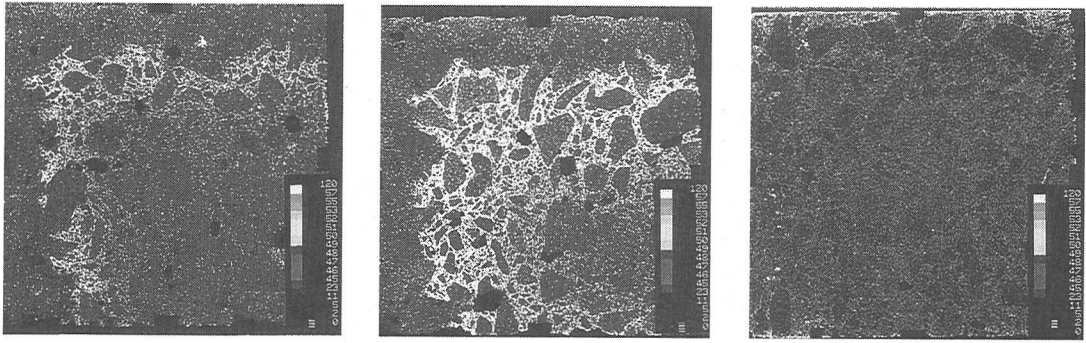


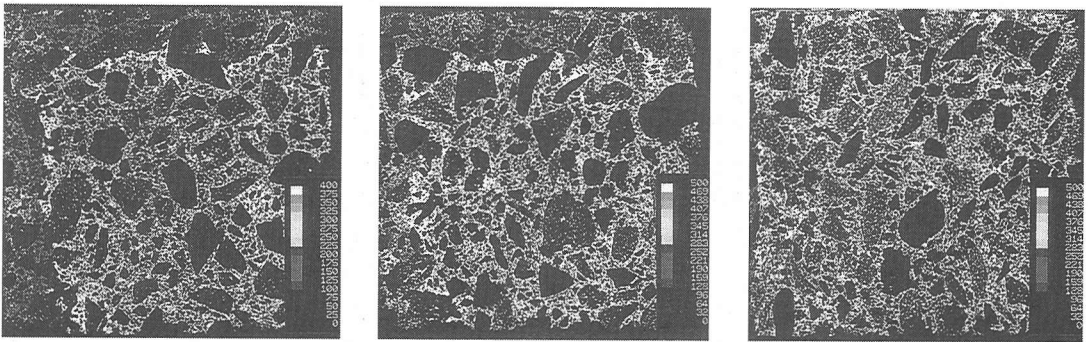
図-11 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C70%, 暴露3年)

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。



(a) 桜島暴露・初期中性化無し (b) 桜島暴露・初期中性化有り (c) 鎌倉暴露・初期中性化無し  
 図-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(暴露3年)



(a) 桜島暴露・初期中性化無し (b) 桜島暴露・初期中性化有り (c) 鎌倉暴露・初期中性化無し  
 図-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(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。

図-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、図-13には、図-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、供試体断面の測定箇所は図-14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。さらに、図-15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。

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

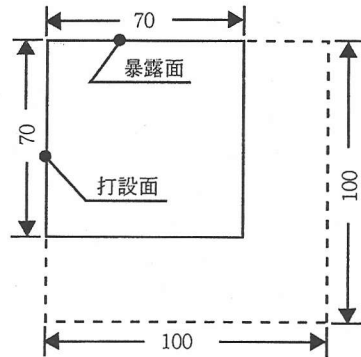


図-14 EPMAによる面分析箇所(単位:mm)

かも中性化のフロント付近でこれらの濃縮が生じていた。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り、濃縮現象は認められなかった。

次に、初期中性化の有無について比較すると、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。

以上の結果から、2つの暴露場所で中性化深さには



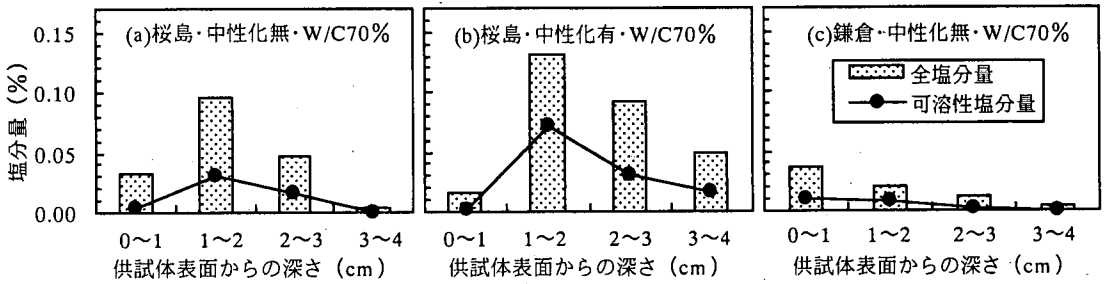


図-15 Aタイプ供試体の塩分量測定結果（暴露3年）

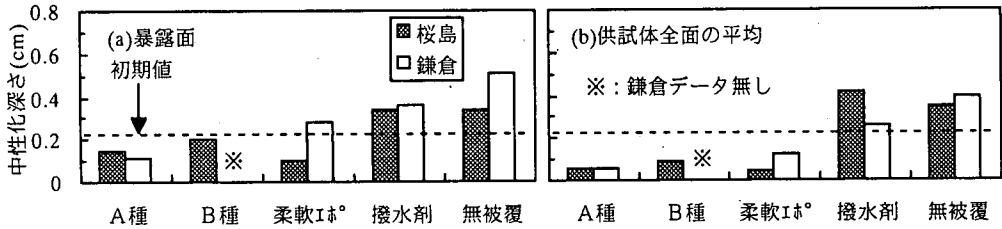


図-16 Aタイプ供試体の中性化深さ（W/C50%，初期中性化有り，暴露3年）

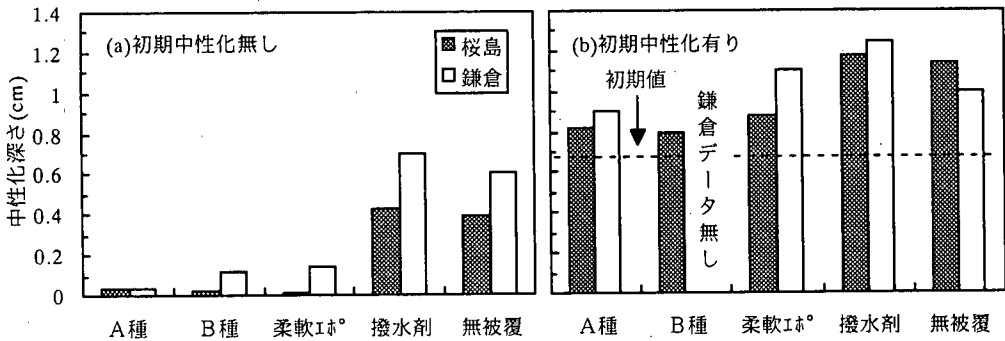


図-17 Aタイプ供試体の平均中性化深さ（W/C70%，暴露3年）

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く、しかも初期中性化を施したもののほどその傾向が著しかったのは、ここで見られたような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と濃縮が原因であると考えられる。

#### 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-16にW/C50%で初期中性化を施した供試体の暴露3年後における中性化深さを、降雨水の影響を直接受ける暴露面での結果と供試体全面の平均値を対比して示した。また、図-17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<sup>-</sup>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種および柔軟エポの抑制効果が幾分高いようであり、図-1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-18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（図-9の箇所）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

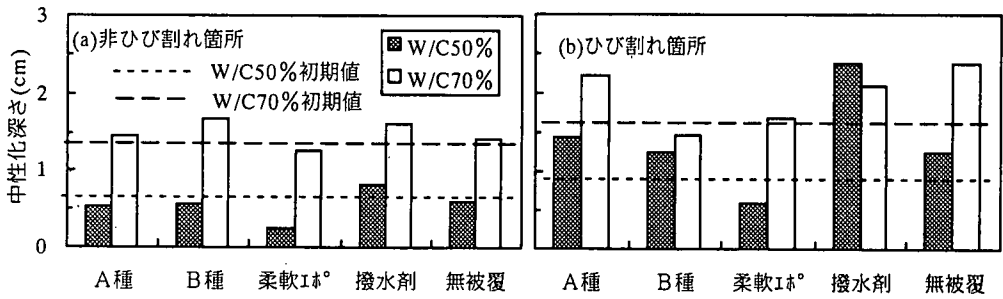


図-18 Bタイプ供試体の中性化深さ (桜島暴露3年)

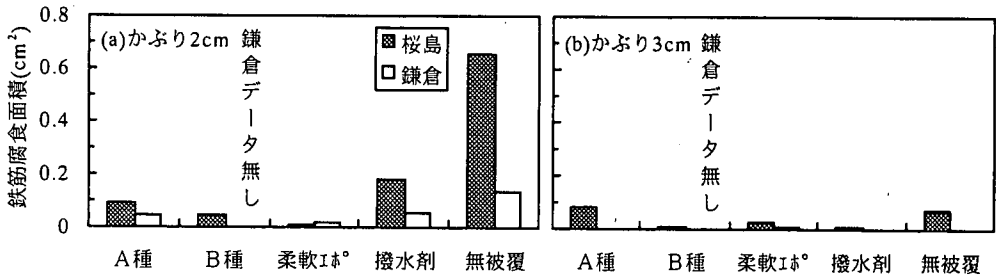


図-19 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C50%, 初期中性化有り, 暴露3年)

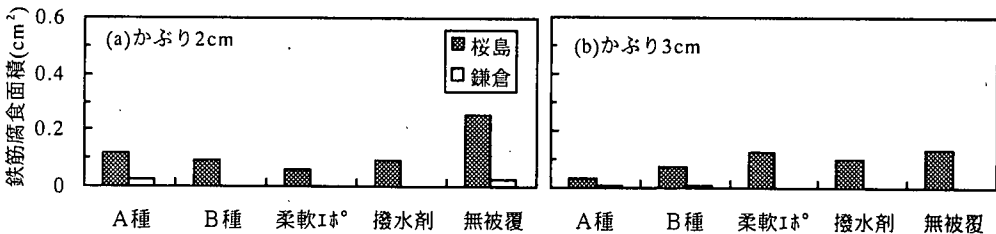


図-20 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C70%, 初期中性化無し, 暴露3年)

た。このBタイプ供試体においては、暴露を桜島だけで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らなかった。一方、ひび割れ箇所の結果については、被覆材の有無および種類である程度の有意差が認められ、W/C50%の場合では、柔軟エポ>B種>A種の順で、また、W/C70%の場合では、B種>柔軟エポ>A種の順で中性化抑制効果が高くなっており、概ね、被覆材のひび割れ追従性が高くなる程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、柔軟エ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CO<sub>2</sub>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種やB種では、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ていない。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-19にW/C50%で初期中性化を施した供試体の、図-20および図-21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、3章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。

両図から、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

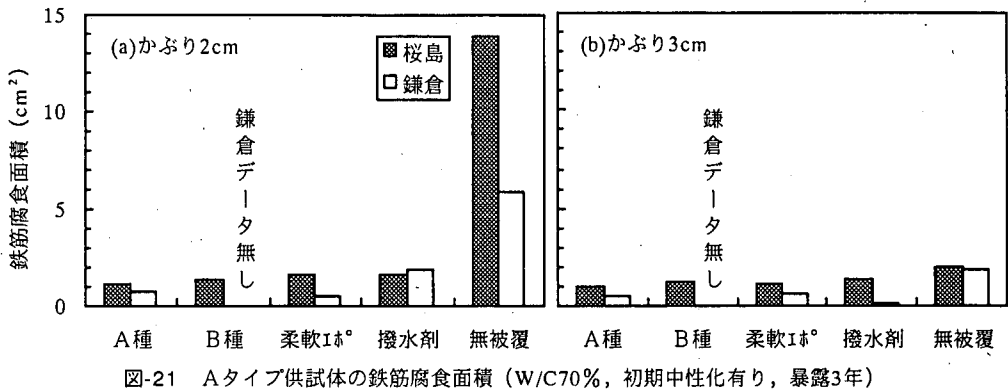


図-21 Aタイプ供試体の鉄筋腐食面積 (W/C70%, 初期中性化有り, 暴露3年)

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。したがって、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、ほとん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-22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被覆材自体

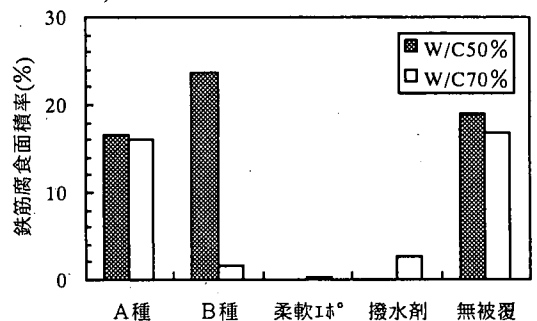


図-22 Bタイプ供試体のひび割れを中心とした鉄筋6cm区間の腐食面積率 (桜島暴露3年)

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。したがって、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、著者らが別途実施しているpH3.5の模擬酸性雨溶液を用いた乾湿繰り返しによる促進実験<sup>16)</sup>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ってコンクリート表面に凹凸が生じ、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されてひび割れに蓄積し、

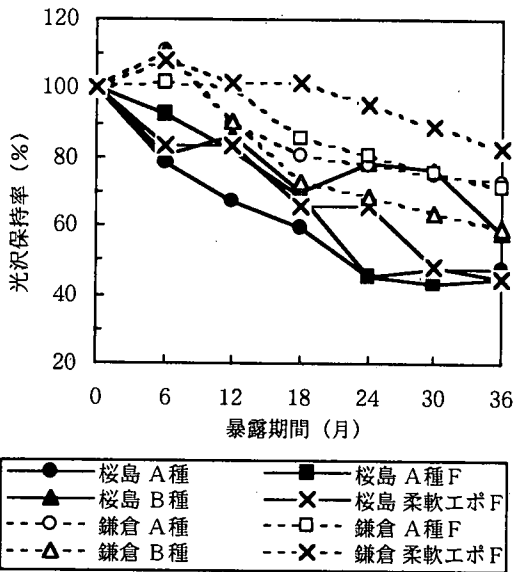


図-23 表面被覆材の光沢保持率の経時変化

主にひび割れ部からの腐食性物質（塩化物イオン、硫酸イオン等）の浸入を遮断したため、鉄筋腐食が抑制されたものと推測される。したがって、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-23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。

$$GR = (G_A / G_0) \times 100 \quad (3)$$

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-6には、図-23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<sup>17)</sup>。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カ年間の調査結果（1972年1月～1976年12月）<sup>18)</sup>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

表-6 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-7 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
7ミド II/CH <sub>3</sub> 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

/cm<sup>2</sup>/年、東京：92kcal/cm<sup>2</sup>/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想された。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、紫外線の影響以外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。図-24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。図中、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。

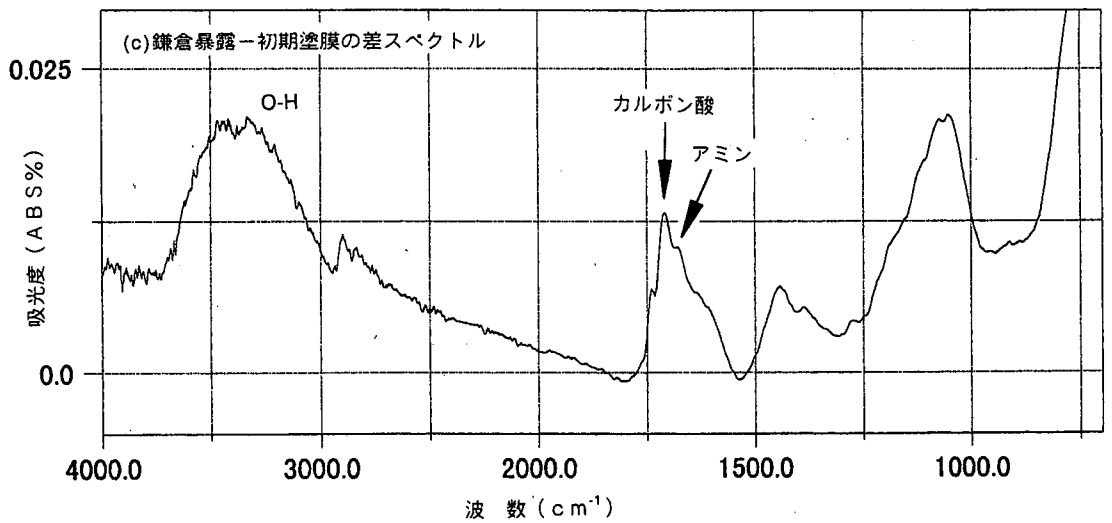
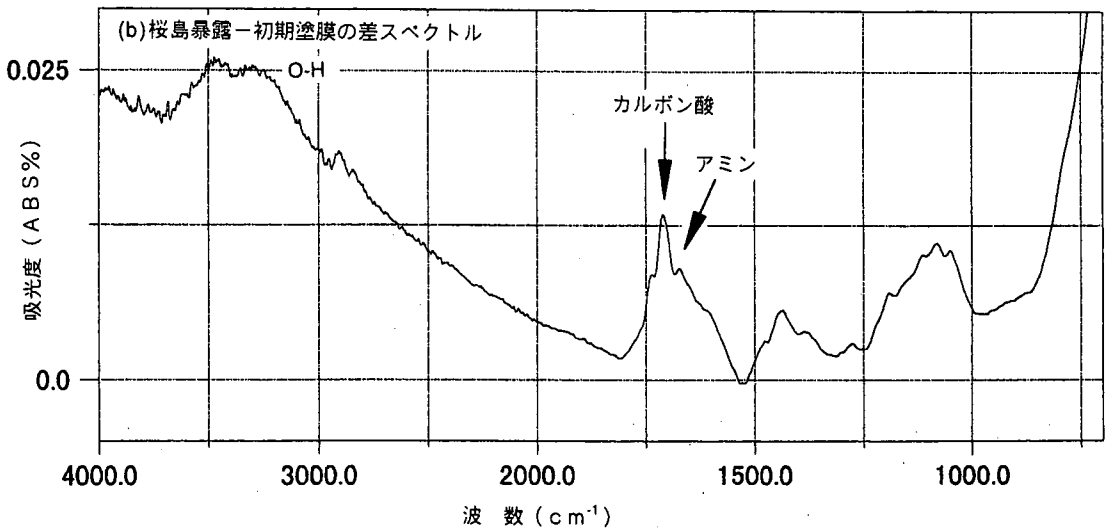
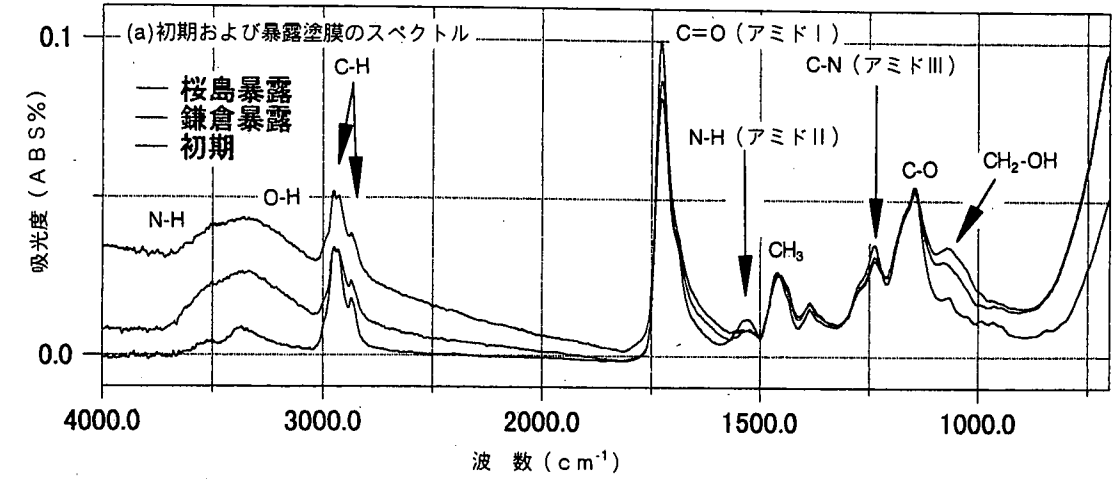


図-24 B種上塗膜表面におけるFT-IR-顕微ATR法分析チャート

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 ( $\delta_{NH}$ )、およびC-Nの伸縮振動によるアミドⅢ ( $\nu_{C-N}$ )の特性吸収<sup>19), 20)</sup>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 ( $1530\text{cm}^{-1}$ )、アミドⅢ ( $1250\text{cm}^{-1}$ )および $\nu_{C=O}$  ( $1150\text{cm}^{-1}$ )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、暴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、被覆材が酸性雨環境に暴かれたとしても劣化の形態は一般の環境と何ら変わりがな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-7には、一例としてチャート(a)の $\text{CH}_3$ 基 ( $1454\text{cm}^{-1}$ )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た。

## 5. 結論

本研究は、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ものである。本研究で得られた結論は以下のようである。

(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黄変が生じる

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。しかし、コンクリートにひび割れなどの欠陥がある場合では、この箇所でのコンクリートの中性化は幾分促進される傾向にある。

(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、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大きい。

(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的环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。したがって、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。

以上、本研究では、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、現在地球的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、その影響の程度と範囲が把握できたのものと考えている。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。

謝辞：本研究のEPMAによる面分析に関し、東京大学生産技術研究所魚本研究室にご協力を賜った。また、一連の実験並びに調査に際しては、鹿児島大学工学部海洋土木工学科武若研究室の皆様にも多大のご協力を頂いた。ここに記して深甚の謝意を表する次第である。

#### 参考文献

- 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，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。
- 4) 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。
- 5) 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。
- 6) 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。
- 7) 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。
- 8) 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。

- 9) 日本道路公団：維持修繕要領・橋梁編・塗装材料の規格，1988。
- 10) 日本道路協会：道路橋の塩害対策指針(案)・同解説，1984。
- 11) 森永繁：鉄筋の腐食速度に基づいた鉄筋コンクリート建築物の寿命予測に関する研究，東京大学学位申請論文，1986。
- 12) 日本コンクリート工学協会：鉄筋コンクリート構造物の耐久性に関する考え方，pp.26-28，1991。
- 13) 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。
- 14) 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。
- 15) 伊藤康成，武若耕司，里隆幸，吉永久範：コンクリート構造物に及ぼす酸性雨に関する促進実験的検討，平成8年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集，V-29，pp.808-809，1997。
- 16) 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。
- 17) 古谷昭夫：塗膜の耐候性，防食技術，Vol.33，No.1，pp.37-46，1984。
- 18) 日本規格協会：JIS D 0205
- 19) David,D.J. and Staly,H.B.：High Polymers，Vol.XV I，part3，Analytical Chemistry of Polyurethans，Wiley-Interscience，John Wiley & Sons，1961。
- 20) 村橋俊介，井本稔，谷久也：合成高分子，p.328，朝倉書店，1975。

(1998. 8. 6 受付)

## EXPERIMENTAL STUDY ON DETERIORATION OF CONCRETE DUE TO ACID RAIN AND DETERIORATION CONTROL BY SURFACE COATING

Takayuki SATO,Kouji TAKEWAKA,Satuo KAMATA and Mikio KUWAHARA

An experimental study is carried out for three consecutive years on volcanic acid rain effect on concrete specimens with and without cracks. Also at the same time the effective protection for coating material are investigated. And the following results are obtained ;(1)The acid rain causes yellowish coloring to the surface of concrete. (2)Although the acid rain do not causes neutralization but accelerates the corrosion of rebar. (3)There's a high probability that the acid rain causes surface deterioration to the coating materials. (4)When suitable coating material is used the surface deterioration of concrete can be prevented effectively.