

論文の内容の要旨

氏名：保坂成司

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：コンクリート製下水管腐食の現状と耐硫酸性向上のためのフッ化物混合セメント硬化体に関する研究

日本の社会資本（インフラストラクチャー）は、戦後1950年代後半の高度経済成長期頃から急速に整備が進められ、国土交通省の調べでは今後20年間で建設後50年以上経過する老朽化社会資本が半数以上を占めることとなる。

下水道施設においても、1961年度の下水道普及率6%から2012年度末には76.3%と約50年間で約70%向上し、管渠布設延長は約45万km、処理場数は約2,100箇所と膨大なストックを抱えるまでとなった。この下水道施設も今後20年で約23%が50年を超え、その後も老朽化施設が増加することとなる。

一方、古くから整備が開始された東京23区、横浜市、名古屋市、大阪市などの大都市はほぼ100%整備が完了し、現在は維持管理の時代に移っている。東京23区では1993年度末に100%普及概成したが、現在では管理延長約16,000kmの下水道管路施設のうち約1,500kmが法定耐用年数である50年を超え、さらに今後20年間で新たに約6,500km増加すると試算されている。このことから東京都は段階的に再構築を進める老朽化対策先行整備などにより、法定耐用年数より30年程度延命化した経済的耐用年数（80年程度）で再構築するアセットマネジメント手法により効率的に再構築を行うなど、本格的な維持管理を行っている。

ところで下水は家庭からの生活排水や尿尿などから成っており、流下の過程で嫌気性に变化したり、硫化水素を生成するなど化学的な変化が生じる。このため下水道施設の置かれている環境は劣悪であり、生物学的、化学的劣化・腐食により、通常の構造物より早期老朽化が進行しやすい。特にコンクリートの微生物腐食は設計時に考慮された耐用年数よりも早く老朽化を引き起こし、数年で崩壊した事例もあるなど寿命予測および効率的な維持管理を困難なものとしている。

現在、この微生物腐食に強い耐硫酸性コンクリートが種々開発されている。この耐硫酸性コンクリートは高炉スラグなどの混合により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を低減し $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成を抑制するものと、 H_2SO_4 を生成する硫酸化細菌の活動・増殖を抑制・阻害するものの2つに分類される。いずれも $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成を抑制することが目的であり、微生物腐食が発生した場合 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生成し、進行速度に差異は生ずるものの表面から膨張、剥離、脱落を繰り返すこととなる。

この $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が腐食の原因物質とされるのは、生成した $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はカルシウムアルミネートとの反応により、膨張性物質であるエトリンガイトを生成し膨潤粉化すること、またコンクリートには様々な物質が含まれているため、生成される $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は結晶性が悪く膨潤粉化しやすいことが挙げられる。しかし $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は硫酸塩であり、単斜晶系の結晶構造を持つ無色の結晶で難溶性であることから、結晶性の良い緻密な $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 層をコンクリート表面に作る事が出来れば、 H_2SO_4 の浸透を抑制すると同時に、腐食や摩耗などから表面を保護することが可能であると考えられる。本研究はこの逆転の発想により、 H_2SO_4 の浸透を抑制または抑止する緻密な $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 層の生成を目的に研究を行った。

以上、本論文はコンクリートの微生物腐食について、現状の調査・分析を行うと同時に、持続可能な社会資本構築のために、老朽化した下水道管の更生、再構築や新設の下水道管を長寿命化する新しい発想のコンクリート材料の研究を行ったものである。

本論文は全編6章から構成されており、各章の項目とその概要は次の通りである。

第1章は『緒論』であり、本研究の背景となる社会資本の老朽化問題および国の対応などについて概説し、特に都市の健全な発達及び公衆衛生の向上と、公共用水域の水質保全に不可欠な社会資本である下水道について、その概略や普及率などの現状、抱えている問題点、東京都が実施している老朽化対策などの維持管理方法について概説し、その上で本研究の意義について述べた。

第2章は『既設コンクリート製下水道管における腐食の現状』であり、早期老朽化の原因となるコンクリートの微生物腐食について発生場所などの調査を行った。調査は東京都下水道局が文京区、台東区、豊島区、荒川区で実施した管路内調査工の報告書と下水道台帳から下水管渠の管径、勾配、路線延長、使用年数といった基本データと腐食などの異常に関するデータを収集し、現地にて接続建物などの調査を行った。得られたデータから微生物腐食の原因について分析を行い、さらに多変量解析の判別分析法を用いて、

基本データから下水道管の微生物腐食予測が可能であるか検討した。

結果より管渠の基本データから、早急に対策が必要な腐食ランク A, B と、それ以外のランクを良好な精度で判別可能であり、更生・再構築が必要な危険度の高い路線を予測・抽出する『スクリーニング手法』として有効であり、本手法を用いることにより適切な維持管理サイクルの実施、および効率的な維持管理につながることから、持続発展可能な社会の構築に寄与できると結論した。

第 3 章は『下水道施設におけるコンクリートの微生物腐食とその対策技術』であり、コンクリートの微生物腐食のメカニズム、および微生物が生成する H_2SO_4 とコンクリートとの反応について解説し、現在のコンクリートの微生物腐食に対する対策技術の基本的な考え方、また防食工法として耐硫酸モルタルの実用化例を紹介した。

第 4 章は『フッ化物混合セメント硬化体の耐硫酸性に関する検討』であり、 H_2SO_4 の浸透を抑制または抑止する緻密な $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 層をコンクリート表面に生成させることを目的とした、新しい耐硫酸性コンクリートに関する研究である。

研究は過去の報告等からヒントを得て CaF_2 に着目し、 CaF_2 混合により耐硫酸性は向上するのか、また“石灰系材料を適量添加すると耐硫酸性が向上する”との報告を参考に $CaCO_3$ 混合による検討も行った。

実験はセメントの一部を $CaCO_3$ および CaF_2 で置換したセメント硬化体を作製し、10mass%硫酸水溶液暴露により耐硫酸性の向上効果について検討を行った。測定項目は、供試体を浸漬した硫酸水溶液の密度変化、供試体の質量変化、形状変化および目視観察、圧縮強度試験、中性化範囲測定（硫酸浸透範囲測定）、粉末 X 線回折 (XRD)、示差熱-熱重量分析 (TG-DTA)、BET 比表面積測定とし、測定項目個別の検討と、単位体積質量、硫酸浸透体積など測定項目の組み合わせによる検討、および総合的な検討を行った。

測定結果および検討結果より、Ca 系化合物混合による耐硫酸性について以下のことが明らかとなった。

①セメントのみ、およびセメントの質量の 33.3% を $CaCO_3$ で置換した、セメント量の多い供試体は耐硫酸性が低く、 H_2SO_4 による侵食が激しい。

②セメントの質量の 50% 以上を $CaCO_3$ で置換した供試体は、 H_2SO_4 との反応で結晶性の良い $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ を生成し組織が緻密化する。しかし $CaCO_3$ から遊離した CO_3^{2-} が健全部（供試体内部）へ移動し $CaCO_3$ を再生成するため、内部の $CaCO_3$ 含有率が高くなる。なお $CaCO_3$ 置換量が多いほど H_2SO_4 の拡散が速く、中性化領域の増加も著しい。

③セメントの質量の 50% を CaF_2 で置換した供試体は、 H_2SO_4 の拡散速度は最も遅く、また表面に結晶性の良い $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ から成る不動態層を生成し、以降の H_2SO_4 の浸透が抑制・抑止する。このため健全部が多く残存し中性化領域も確認されず、 $CaCO_3$ で置換した供試体に比べ高い耐硫酸性を有する。

④TG の分析結果より、 CaF_2 で置換した供試体において $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 生成量の収支が合わず、本実験条件では理論上生じないと考えられていた CaF_2 と H_2SO_4 の反応が示唆された。

第 5 章は『 CaF_2 混合による耐硫酸性向上の解明』であり、第 4 章で示唆された CaF_2 と H_2SO_4 の反応を検証すべく、 CaF_2 試薬と 10mass%硫酸水溶液による実験を行った。

実験後の硫酸混合沈殿物の XRD および TG-DTA による分析結果より $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 生成が確認され、本実験条件でも CaF_2 と H_2SO_4 の反応が生じていることが確認され、耐硫酸性向上のメカニズムについて第 4 章の結果と合わせて検討を行った結果、 CaF_2 と H_2SO_4 の反応により発生する HF が周囲のシリカを溶解、コロイド状のシリカを析出させ、さらに HF は周囲の $Ca(OH)_2$ や C-S-H などの Ca 系化合物と反応し微細な CaF_2 を再生成する。このコロイド状シリカと再生成した微細な CaF_2 がコンクリート中の細孔を充填・緻密化し、 H_2SO_4 の浸透を抑制する“シリカ・ CaF_2 層”を形成し、さらに結晶性の良い緻密な $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ がコンクリート表面を被覆することによる相乗効果で、耐硫酸性がさらに向上すると結論した。

第 6 章は『総括』であり、本研究で得られた知見を総括し、これから増大する老朽化社会資本の維持管理および長寿命化について述べた。

以上『コンクリート製下水管腐食の現状と耐硫酸性向上のためのフッ化物混合セメント硬化体に関する研究』により得られた知見より、老朽化社会資本を効率的かつ戦略的に維持管理するためには、既存の老朽化した構造物を調査・データベース化し、データの分析、解析により危険度の高い箇所を予測・抽出することで適切かつ効率的な維持管理につながり、持続可能な社会資本の構築に寄与できる。

また本論文で研究を行ったフッ化物混合セメント硬化体は、セメントの一部を比較的安価な CaF_2 で置換するという簡単かつ安全な方法で作製でき、しかも耐硫酸性に優れることから、今後さらに増加する老朽化社会資本の更生・再構築のための低コストで長寿命のメンテナンス材料として、また新設構造物の表面仕上げ材などとして有効であり、持続可能な社会の構築に貢献できると結論する。