

## 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主 査） 教授 鶴 澤 正 美

（副 査） 教授 伊 藤 義 也

教授 澤 野 利 章

教授 齋 藤 利 晃

非常勤講師 大 木 宜 章

下水道施設は公衆衛生を維持するために必須の施設であり、その維持管理や普及率の増加は非常に重要である。また、諸外国にあってはまだ普及率の低い国も多く、インフラストラクチャーを拡大していく上で欠くことのできない施設である。

現在の我が国の現状は、下水道普及率は2012年度末には76.3%で、管渠布設延長は約44万km、処理場数は約2,100箇所と膨大なストックを抱えている。これらの下水道施設は今後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。

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な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では生物学的、化学的劣化や腐食により、通常の構造物より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すこともある。劣化の主因は、セメント中のCa分と硫酸イオンが化合し、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生成することである。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成はコンクリート表面から膨張、剥離、脱落を繰り返すことになる。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が、大きく2つに分類される。ひとつはセメントに高炉スラグなどを混合し、水和によって生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を低減し $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成を抑止するもの、他方は抗菌作用のある金属を混入するなどして、硫黄酸化細菌の活動や増殖を抑制、阻害するものである。しかし、両手法共に根本的な対策ではなく、使用期間の延命措置となっているのが実情であり、より微生物腐食に強い材料の開発は急務である。

本論文は、コンクリート製下水道施設の劣化状態を現在調査している調査項目で劣化度を予測できることを明らかにしている。さらに微生物腐食に強いコンクリート製下水道施設用材料、特に既設施設の補修材や新設の表面のライニングに適用可能な新材料を提案している。この劣化防止プロセスはこれまでにない発想である。具体的には、セメントに $\text{CaF}_2$ を混入し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{CaF}_2$ との反応により表面に緻密な $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 層と $\text{CaF}_2$ 層を生成し以降の硫酸浸食を防止できることを明らかにしている。これは従来常温では反応しないと考えられていた $\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{CaF}_2$ との反応が生じるためであると推定している。これらを総合することにより、本論文の内容は、持続可能な社会資本構築のために大きく貢献することを述べている。

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「緒論」

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をレビューし、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、抱えている問題点を指摘し、その上で本研究の意義を述べている。

### 第2章「既設コンクリート製下水道管における腐食の現状」

東京都下水道局が実施した管路内調査工の報告書と下水道台帳から、管径、勾配、路線延長、使用年数といった管渠の基本データから多変量解析の判別分析法を用いて、コンクリート製下水道管の微生物腐食予測が可能であるか検討した。その結果、管渠の基本データから、早急に対策が必要な腐食ランクを良好

な精度で判別可能である新たな知見を示した。

本手法は既存のデータから危険度の高い路線を選別することが出来るため、低コストかつ精度の良いコンクリート製下水道管の微生物腐食を予測するスクリーニング手法として有効であり、本手法により選別された箇所から優先的に調査を行うことで維持管理費用の削減、および適切な維持管理サイクルの構築などが可能となることから、持続発展可能な社会の構築に寄与できると結論している。

### 第3章「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」

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とコンクリートとの反応について概説し、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とりまとめ、本研究の材料開発の方向性のあり方について述べている。

### 第4章「フッ化物混合セメント硬化体の耐硫酸性に関する検討」

セメントの一部を  $\text{CaCO}_3$  および  $\text{CaF}_2$  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ている。

その結果、以下のような新たな知見を示している。

- ①セメントの質量の50%を  $\text{CaF}_2$  で置換した供試体は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の拡散速度は最も遅く、また表面に結晶性の良い  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  から成る不動態層を生成し、以降の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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、 $\text{CaCO}_3$  で置換した供試体に比べ高い耐硫酸性を有する。
- ②TGの分析結果より、 $\text{CaF}_2$  で置換した供試体において  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{CaF}_2$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の反応を示唆している。

### 第5章「 $\text{CaF}_2$ 混合による耐硫酸性向上の解明」

第4章で示唆された  $\text{CaF}_2$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の反応を検証するために  $\text{CaF}_2$  試薬と10mass%硫酸水溶液による反応性検証実験を行っている。その結果、 $\text{CaF}_2$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は反応するという新しい理論を提案している。これによる防食メカニズムとしては、発生する  $\text{HF}$  が周囲のシリカを溶解、コロイド状のシリカを生成し、さらに  $\text{HF}$  は周囲の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  や  $\text{C-S-H}$  などの  $\text{Ca}$  系化合物と反応し微細な  $\text{CaF}_2$  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  $\text{CaF}_2$  がコンクリート中の細孔を充填・緻密化し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の浸透を抑制する“シリカ・ $\text{CaF}_2$  層”を形成し、さらに結晶性の良い緻密な  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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の新しい防食モデルを提案している。

### 第6章「総括」

本研究で得られた成果を要約し、本研究の結論を以下のように述べている。

①既設下水道管の腐食調査により得られたデータの分析により、腐食の発生しやすい条件が明らかとなり、さらに多変量解析により管径900mm以下の管渠において管径、勾配、路線延長、使用年数といった、各自治体が管理している下水道台帳から容易に抽出可能なパラメータから線型判別関数により良好な精度で腐食予測が可能である。

② $\text{CaCO}_3$  および  $\text{CaF}_2$  でセメントの一部を置換したセメント硬化体は耐硫酸性を有するが、置換率により耐硫酸効果に違いが生じ、耐硫酸効果が現れるのは、 $\text{Ca}$  系化合物をセメントの質量に対し50%以上置換した時である。

③ $\text{CaCO}_3$  混合セメント硬化体は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  との反応により結晶性の良い  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を生成し、組織が緻密化し圧縮強度も増加するが、 $\text{CaCO}_3$  置換量が多いほど内部への  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の拡散が速く、中性化領域も増加することから、強アルカリにより鉄筋を保護する鉄筋コンクリート構造には適さない。

④ $\text{CaF}_2$  混合セメント硬化体は、従来常温では反応しないと考えられていた  $\text{CaF}_2$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の反応が生じ、供試体表面に結晶性の良い緻密な  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  から成る不動態層を生成する。さらに反応により発生する

HF が C-S-H 中のシリカを溶解，コロイド状のシリカを生成するとともに HF は Ca 系化合物と反応し，微細な  $\text{CaF}_2$  を再生成し，セメント硬化体中の細孔をコロイド状シリカと微細な  $\text{CaF}_2$  が充填・緻密化した「シリカ・ $\text{CaF}_2$  層」を形成する。結果， $\text{CaF}_2$  混合セメント硬化体は表面の結晶性の良い緻密な「 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  層」による表面被覆と「シリカ・ $\text{CaF}_2$  層」による相乗効果で  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の拡散速度が低下し，高い耐硫酸性を有すると結論した。

以上，本論文は，コンクリート製下水道施設を対象とした新しいセメント系防食材料を提案するとともに，その防食メカニズムを明らかにしている。また，これらを総合して，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・抽出し，適切な補修を行っていくことが，持続可能な社会資本の構築に寄与できることを提言している。これらの成果は，生産工学，特に環境工学に寄与するものと評価できる。よって本論文は，博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成 26年 10月 9日