

水処理関連施設コンクリートの補修に関する研究
A STUDY ON REPAIR OF CONCRETE IN WASTE WATER
TREATMENT FACILITIES

藤澤 健一

2001

専攻名:生物環境科学

連合講座名:生産環境工学

入学年度:平成 11 年度

配置大学名:島根大学

－目次－

1. 研究の背景	1
2. 小口径鉄筋コンクリート管の劣化に関する検討	8
2.1. 緒論	8
2.2. 小口径鉄筋コンクリート管の中性化の状況	11
2.2.1. 目的	11
2.2.2. 試験方法	11
2.2.2.1. 試験項目及び対象試料	11
2.2.2.2. 断片試料の中性化深さ測定方法	11
2.2.3. 断片試料の中性化深さの測定結果	12
2.2.4. 中性化の進行に関する要因	15
2.2.4.1. 水セメント比の影響	15
2.2.4.2. 布設場所の影響	18
2.2.5. 考察	21
2.3. 小口径鉄筋コンクリート管の中性化のメカニズム	22
2.3.1. 目的	22
2.3.2. 試験方法	22
2.3.2.1. 試験項目及び対象試料	22
2.3.2.2. 一本もの試料の中性化深さの測定方法	22
2.3.2.3. コンクリート分析方法	22
2.3.3. 鉄筋コンクリート管断面の中性化深さ測定結果	23
2.3.4. 中性化部と未中性化部(健全部)のカルシウム分の比較結果	27
2.3.5. 試料断面の層毎の分析結果	28
2.3.6. 深さ毎の分析結果	31
2.3.7. 鉄筋コンクリート管の層状剥離の原因について	35
2.3.8. 考察	37
2.4. 小口径鉄筋コンクリート管の中性化から考察した耐久性	38

2.4.1.	目的.....	38
2.4.2.	試験方法.....	38
2.4.2.1.	試験項目及び調査対象試料.....	38
2.4.2.2.	強度試験方法.....	38
2.4.3.	中性化速度式による耐用年数の検討結果.....	39
2.4.3.1.	中性化速度係数.....	39
2.4.3.2.	鉄筋が腐食し始めるまでの期間.....	42
2.4.3.3.	経過年数による鉄筋が腐食し始める割合.....	44
2.4.4.	強度試験による耐久性の検討結果.....	45
2.4.5.	考察.....	47
2.5.	結論.....	48
3.	コンクリート防食被覆の耐久性に関する検討.....	51
3.1.	緒論.....	51
3.2.	コンクリート防食被覆における防食被覆材の樹脂の劣化と耐久性.....	53
3.2.1.	目的.....	53
3.2.2.	試験方法.....	53
3.2.2.1.	試験項目.....	53
3.2.2.2.	試験体.....	54
3.2.2.3.	防食被覆材分析方法.....	54
3.2.3.	外観観察結果.....	55
3.2.4.	SEM 観察結果.....	56
3.2.5.	FT-IR 分析結果.....	57
3.2.6.	EDX による硫黄浸透深さ測定結果.....	58
3.2.7.	考察.....	60
3.3.	コンクリートと素地調整材の接着機構と接着障害について.....	61
3.3.1.	コンクリートと素地調整材の接着機構.....	61
3.3.2.	接着障害の発生機構について.....	64
3.3.3.	防食被覆の接着安定性に関わる検討課題.....	65

3.4.	コンクリート防食被覆における素地調整材の樹脂の劣化と耐久性	66
3.4.1.	目的.....	66
3.4.2.	試験方法.....	66
3.4.2.1.	試験項目	66
3.4.2.2.	試験体.....	67
3.4.2.3.	素地調整材分析方法	68
3.4.3.	外観観察及び付着強さ試験結果.....	68
3.4.4.	FT-IR による分析結果	71
3.4.5.	考察.....	75
3.5.	結論.....	76
4.	コンクリート劣化部除去後の残存硫黄の挙動について.....	78
4.1.	緒論.....	78
4.2.	コンクリート劣化部除去後の残存硫黄の挙動.....	80
4.2.1.	目的.....	80
4.2.2.	試験方法.....	80
4.2.2.1.	試験項目	80
4.2.2.2.	試験体.....	81
4.2.2.3.	コンクリート及びモルタル分析方法	82
4.2.3.	外観状況及び重量変化測定結果.....	85
4.2.4.	蛍光 X 線分析結果	87
4.2.5.	SEM 観察結果	90
4.2.6.	TG-DTA 分析結果	94
4.2.7.	考察.....	96
4.3.	結論.....	97
5.	まとめ.....	98
6.	謝辞	102

使用記号

- C : 中性化深さ(cm)
 t : 経過年数(年)
 A : 中性化速度係数
 σ : 標準偏差

1. 研究の背景

日本に於いてセメントが製造され始めた明治時代より構造物の材料としてコンクリートが用いられ始め、近年ではほとんどの土木、建築構造物に使用されている。

コンクリートは石、砂、水、セメントからなり安価な土木・建築材料の一つとして広く利用されている。特に、コンクリートの熱膨張係数は鉄筋とほぼ同じであることから、鉄筋コンクリート構造として成り立つため強い構造物を成作できることが、コンクリートが構造材の主な材料として使用されている所以である。近年では添加剤(材)の改良が進み、高流動、高強度コンクリートが開発される等、コンクリートの性能は飛躍的に高まり、海洋構造物、高層建築物、地下構造物等、厳しい施工環境や高い要求性能に対応できる材料となっている。

コンクリートは、元来耐久性の高い材料として知られ、鉄筋コンクリート構造物の耐用年数は50年～60年とされ、100年を経過した構造物も存在する^{1)~3)}。

しかし、最近新幹線トンネルのコンクリート剥落事故が話題になったように、コンクリートが劣化することは避けられない。

一般的なコンクリート構造物の劣化として知られるのは、中性化、塩害、凍害、アルカリ骨材反応、化学的劣化である。

鉄筋コンクリートは、圧縮力をコンクリートが支え、引張力を鉄筋が支えることにより、圧縮、引張に強い構造体を形成している。そこで、鉄筋コンクリート構造物の劣化現象はコンクリートが強度を失う場合と、鉄筋が腐食する場合の2種類に大別して考えることができる。

上記したコンクリート構造物劣化現象のうち、中性化と塩害は、鉄筋が腐食する劣化現象である。

コンクリート中の鉄筋はコンクリートのアルカリ性(初期は pH12.3)により、電氣的に安定な状態の被膜(不動態被膜)に保護され錆びない。しかしコンクリートに空気中の二酸化炭素ガスが接触することにより、コンクリートのアルカリ分である水酸化カルシウムが炭酸カルシウムとなりアルカリが消失することにより、不動態被膜が破壊され鉄筋が腐食する。この現象が中性化と呼ばれる。中性化により鉄筋が腐食した場合、錆が形成されることにより鉄筋が膨張し、この膨張圧によりコンクリートが破壊される。最近のニュースで報じられた高架橋からのコンクリート片剥落の原因の一つとされている。

塩害は、塩素イオンがコンクリート中に存在する場合に、たとえ鉄筋廻りのコンクリートがアルカリ性に保たれていた場合でも、不動態皮膜が破壊され鉄筋が錆びる劣化現象である。

これらの現象では、2次的にひび割れが発生するが、中性化や塩素イオンによりコンクリート自体の強度は低下しない。したがって、鉄筋を含まない無筋コンクリートでは中性化は劣化とされない。

凍害及びアルカリ骨材反応はコンクリート中に含まれる水の氷結による膨張圧、または、骨材周辺に発生する結晶の形成による膨張圧によりコンクリートにひび割れが発生し、コンクリートの強度が低下し、さらに、2次的にひび割れから酸素又は水が侵入し鉄筋が発錆する。これらは、コンクリート自体の劣化現象といえる。

化学的劣化は、主に酸性物質によりコンクリートが浸食される現象である。コンクリート中のセメント水和物(C·S·H)は酸によって分解され易く、酸と接触すると強度を失う。浸食面が鉄筋に達すれば酸性物により鉄筋も腐食し急激に構造物の耐久性が低下する。

化学的劣化に関与する酸性物は多種類あり、表 2.1.1 のようにまとめられている 4)。

表 2.1.1 普通セメントモルタルの耐酸性

酸の種類	名称	浸食程度
無機酸	硫酸	激しい浸食
	塩酸	激しい浸食
	硝酸	激しい浸食
	フッ化水素酸	激しい浸食
有機酸	酢酸	浸食
	酪酸	わずかに浸食
	乳酸	浸食
	クエン酸	わずかに浸食
	シュウ酸	白色化

上述してきたように、コンクリート構造物には多様な劣化形態があり、環境要因により

劣化現象は分かれ時には激しい劣化現象を引き起こす場合がある。

近年、マスゴミに取り上げられ話題になっているコンクリートの劣化現象は地上構造物が主であるが、地下に埋設された構造物でも同様の劣化が発生する。特に排水処理施設に特有の激しい劣化現象として、微生物が生成する硫酸による劣化(微生物腐食)が注目され研究されてきた。

微生物腐食は、当初コンクリート製下水道管で発生する現象として報告された^{5),6)}。その後、微生物腐食は、各国で報告され多くの研究がなされた^{7~13)}。

日本に於いても、これまで多くの研究報告があり、微生物腐食の機構、発生条件、発生場所に関して詳細な知見がある^{14~25)}。

図 2.1.1 に微生物腐食発生の機構を示す。微生物腐食に関わる微生物は、硫酸塩還元細菌および硫黄酸化細菌の 2 種類である。

硫酸塩還元細菌(*Desulfovibrio* 属等)は、排水中に含まれる硫酸塩を還元し硫化水素を発生させる。発生した硫化水素は水中では溶存硫化物などの形で存在しているが、攪拌などにより容易に空气中へ拡散し硫化水素ガスとなる。硫黄酸化細菌(*Thiobacillus* 属等)は液面より上の湿潤した壁面に生育し、硫化水素ガスを酸化し硫酸を生成する。この生成された硫酸によりコンクリートが劣化する。

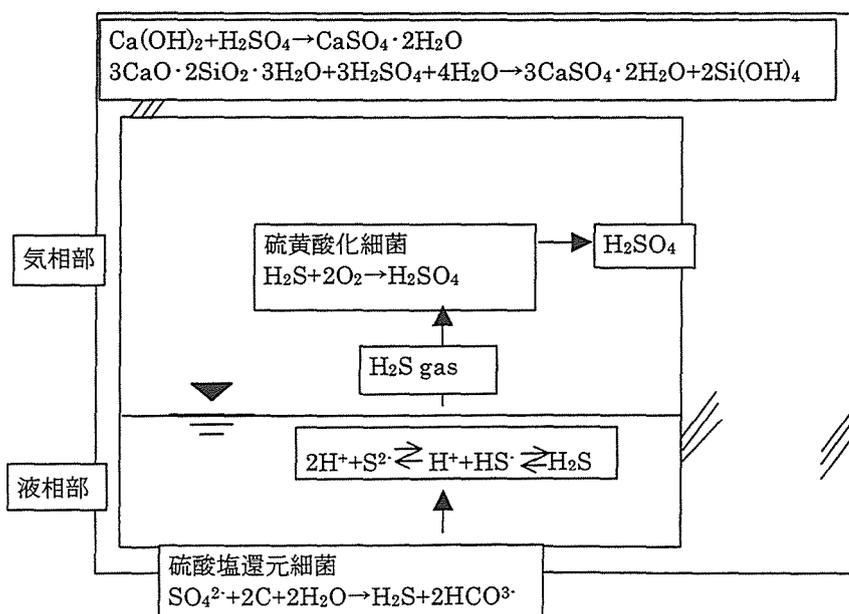


図 2.1.1 微生物腐食の発生機構

酸溶液による劣化の場合、床などにこぼした酸がコンクリートと完全に反応してしまえば劣化は停止するが、微生物腐食の場合硫酸が生成されつづけるため劣化は継続して進行する。

通常、微生物は低 pH の環境では生育できない。一般的な微生物の生育 pH 範囲は pH6 ~8 ぐらいである。しかし、硫黄酸化細菌の中には低 pH の環境下で生育可能な *Thiobacillus thooxidans* などの種類があり、pH が低下しても硫酸の生成は持続する。また、pH が低下することで、硫黄酸化細菌以外が生育できなくなると、生存競争が無くなるため、硫黄酸化細菌は活発に増殖することが可能になり、コンクリートの腐食は急激に進行し、やがては内部鉄筋までもが腐食され早期に構造物の耐久性が失われる。

微生物腐食が発生する条件は、排水が嫌気条件で硫酸塩還元細菌が活動でき、かつ、気相部のコンクリートが湿潤した状態で硫黄酸化細菌が生育できることである。

排水処理施設は、大別すると家庭、工場などから排水を集約する管きょ施設と、集約された排水を浄化する排水処理場(下水処理場、農業集落排水処理施設、漁業集落排水処理施設、屎尿処理施設など)に分けられる。

微生物腐食は、排水中からの硫化水素ガスの発生に起因するため、管きょ施設、排水処理場のどちらでも発生する。

コンクリート製下水道管において、微生物腐食が発生した事例は多く報告され、劣化が激しい場合には下水道管の管頂部が消失し、道路の陥没事故を引き起こすなど、大きな問題となる^{26)~30)}。

平成 10 年度末には管きょの総布設延長は 30 万 km に達し³¹⁾、政令指定都市における排水処理はほぼ 100%に達している。全国的に見れば、処理対象人口は平成 11 年度末には約 60%³²⁾で新規に布設する必要があるが、今後政令指定都市では補修・改修事業が主となる。管きょはその大きさ、布設時期により数種類の管が用いられているが、近年では耐震性への配慮から小口径管では塩ビ管の使用頻度が増し鉄筋コンクリート製管の発注シェアは低くなっている。しかし、鉄筋コンクリート管の耐用年数は 50 年とされ、今後も使用しなければならぬ管は非常に多い。

大口径管では詳細な調査が行われており、微生物腐食対策も検討されてきた。しかし、小口径管では、ほとんどの場合は目視により調査が行われており、補修時期を決定するための資料が少ないのが現状である。

補修時期の決定には、管の耐用年数を推定する必要があるが、このためには、小口径管

の耐用年数決定に関わる劣化要因を詳細に調査する必要がある。

排水処理施設では微生物腐食対策として、図 2.1.2 に示すように大きく 3 つの方法が採られている。一つは、硫化水素の発生を押さえる方法として、鉄塩・硝酸塩などの薬品を排水中へ注入する方法である。2 つ目は、発生した硫化水素を取り除く方法として、換気または脱臭する方法である。そして 3 つ目に、微生物の生成した硫酸からコンクリートを保護する方法として防食被覆がある^{33)~40)}。

これらの方法のうち、薬品注入および換気・脱臭による方法は、近年では改良が進んでいるものの、コストおよび硫化水素の毒性・臭気の点から全ての施設に適応することはできない⁴¹⁾。

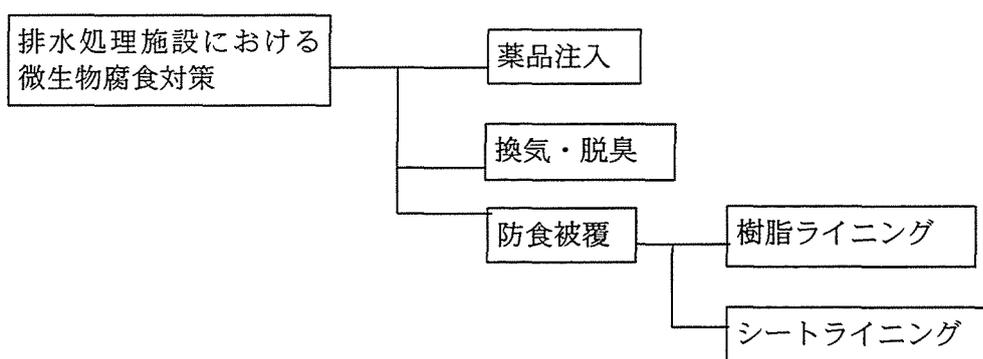


図 2.1.2 排水処理施設の微生物腐食対策

したがって、現在では有機質被覆によるコンクリートの保護(防食被覆)が最も一般的な方法として適用されている。しかし、その歴史は防食被覆が適用され始めて 20 年前後と防食被覆に求められるおよそ 10 年の耐用年数に比較して短い。このため、防食被覆の耐久性に関する評価方法や劣化原因の解明が十分に進んでいないのが現状である。

これまで、主に新設の施設に対する対策が論じられてきたが、管きょ施設と同様に大規模処理場の新設は今後少なく、耐用年数 50 年とされている既存の処理場を如何に長く使用するかが重要な課題となっている⁴²⁾。この為、平成 13 年には社団法人日本農業集落排水協会より「農業集落排水処理施設ーコンクリート劣化点検, 診断, 補修技術指針(案)」が発行予定であるなど補修対策について広く論じられるようになってきたが、いくつかの問題点に関しては、未解決である。

補修対策の決定には、防食被覆の耐久性または耐用年数の評価が必要である。この項目は、補修時期及び補修工法の決定において重要な資料となる。一般に防食被覆の耐用年数はおよそ 10 年が期待されているが、耐用年数について検討された報告は少ない⁴⁴⁾。

防食被覆に要求される性能は、耐酸性、遮断性、接着安定性の 3 つである。

耐酸性は現在の品質検査項目として硫酸溶液への浸漬試験で確認されているが、供用施設における耐酸性を評価した結果がほとんどないため、硫酸溶液浸漬試験では耐用年数を求めることができない。さらに、遮断性については評価される項目がない。

微生物腐食により劣化したコンクリートの補修工事では、まず、劣化部の除去が行われる。コンクリートの劣化部は脆弱化部、中性化部、硫黄浸透部の 3 種類がある。

脆弱化部はコンクリートの強度がないため完全に除去をする必要があることは明白である。これは脆弱化したコンクリート面に防食被覆を施しても、接着しないため耐久性が確保できないからである。

中性化部は、鉄筋位置に達していなければ、コンクリートへ与える影響がないため除去する必要はない。ただし、中性化が鉄筋に達していればアルカリ付与などの対策が採られる。

コンクリート中に侵入した硫黄(硫酸イオン)は、エトリンガイトを形成することが予想される。エトリンガイトは膨張性の結晶であり、コンクリートに微細ひび割れを発生させ、強度低下を引き起こすことが考えられる。したがって、硫黄侵入部の除去を検討しなければならない。

劣化部除去方法は高圧水処理、超高圧水処理、サンドブラスト処理、チップング、サンディング等があるが、75MPa 以上の超高圧水処理が有効であると報告されている⁴⁵⁾。また、現在では 150MPa 以上の超高圧水処理を行う工事が増えている。

しかし、超高圧水処理の場合でも除去深さは数 mm であり、硫黄侵入部を完全に除去するにはチッパーなどを持ちいる必要がある。チップングは時間当たりの処理能力が低く、処理コストが莫大になる。したがって、超高圧水処理後にコンクリート中に残存した硫黄によるコンクリートへの影響を確認する必要がある。

本論文は 5 章から構成されている。第 1 章「研究の背景」では、本研究を行う背景と目的について述べた。

第 2 章「小口径鉄筋コンクリート管の劣化に関する検討」では小口径管の劣化状況の調査を行い、さらに、耐用年数推定に必要な資料を得るために調査を行った。

神戸市では、平成 7 年に発生した阪神淡路大震災により小口径鉄筋コンクリート管が被災し更新工事が行われた。これに伴い、市内全域から小口径鉄筋コンクリート管を収集できる機会が得られた。

2.2 項では、収集した試料を布設年、使用材料、布設地域に分け、中性化に影響する要因を考察した。

中性化深さを測定した結果、通常、気相部で進行する中性化が液相部で進行している状態が確認された。そこで 2.3 項では、この小口径鉄筋コンクリート管に特有に見られる中性化現象についてその機構を検討した。

2.4 項では、鉄筋コンクリート管の耐用年数について、中性化速度及び強度試験の結果から検討を行った。

第 3 章「コンクリート防食被覆の耐久性に関する検討」では、小規模処理施設において、防食被覆を施した試験体を 5 年間曝露することにより、供用環境下における被覆の耐久性の評価を行った。

3.2 項では、耐酸性及び遮断性の評価として、上塗り材への硫黄の浸透状況及び樹脂の変質を調査した。

3.3 項では、防食被覆のコンクリートに対する接着安定性に関する知見をまとめ、検討課題を整理した。

3.4 項では供用施設でコンクリートへ水分が浸透するようにした試験体を 5 年間浸漬し、素地調整材の樹脂の変質と接着安定性に関わる被覆異常の発生状況を調査した。

第 4 章「コンクリート劣化部除去後の残存硫黄の挙動について」では硫酸溶液に浸漬して劣化させたコンクリート片を補修し、防食被覆を施した試験体を用いて、残存硫黄の移動及びエトリンガイト結晶の形成について調査した。

第 5 章「まとめ」では、本研究で得られた成果を総括し要約している。

2. 小口径鉄筋コンクリート管の劣化に関する検討

2.1. 緒論

近年、マスコミにより鉄筋コンクリート構造物の劣化として地上構造物が注目されているが、地下構造物においてもコンクリートは劣化し、環境条件が整えば非常に激しい劣化が起きる。

地下構造物の一つに排水処理施設がある。排水処理施設では、微生物が関与した硫酸腐食(微生物腐食)が発生する。微生物腐食は年間 5mm¹⁶⁾の早さで劣化が進行する場合があります、施設の寿命を著しく低下させることが知られている。

微生物腐食は 1945 年に管きょ施設において発見され報告されて以来、腐食機構、条件、速度に関して深く研究されてきた^{5),6)}。

微生物腐食機構は、排水中の硫酸塩を硫酸塩還元細菌が硫化水素へ還元し、発生した硫化水素を気相部壁面の硫黄酸化細菌が硫酸へと酸化することにより発生する。硫黄酸化細菌の生育 pH は種により異なるが、*Thiobacillus thiooxidans* は pH2 の酸性下でも生育できるため、コンクリートは分解され強度を失ってしまう。

排水処理施設は、臭気等の問題から処理槽に蓋を付けるため、硫化水素濃度が高まり微生物腐食環境が整うことになる。特に管きょ施設は道路の下に埋設されるため、硫化水素は管内に溜まり、条件が整えば、数年で管の上部が完全に消失した例も報告されている³⁰⁾。

下水道管きょは、汚水および雨水を速やかに下水道施設へ流下させる役割として広範囲に建設され、平成 10 年度末では、総布設延長は約 30 万 km に達している³¹⁾。

このうち、管径 600mm 未満の小口径管は 84%を占めている。

管きょの種別は、鉄筋コンクリート管、陶管、塩ビ管、ダクトイル管等がある。近年では耐震性の向上等の点から、特に小口径管では塩ビ管が発注シェアの 76.6%を占めており、鉄筋コンクリート管は少なくなってきたが、鉄筋コンクリート管が使用されている総延長は非常に長い³¹⁾。

平成 11 年度末の、日本全国の処理人口普及率は約 60%に達し³²⁾、更に普及率を上げるべく下水道事業が推進されているが、政令指定都市では既に処理人口普及率が実質 100%に達しており、補修事業も重要視されている。鉄筋コンクリート管の耐用年数は、他の構造物と同じく 50 年が見込まれ今後も使用しなければならない管は多い。

鉄筋コンクリート管の劣化状況について調査報告は多いが、その多くは幹線管きよ等の大口径管に対して行われており、小口径管の調査報告は少ない^{46)~48)}。

鉄筋コンクリート管の劣化については、外力によるひびわれ・欠損などの物理的劣化と下水中の微生物が発生する二酸化炭素等によるコンクリートの中性化、それに伴う鉄筋の酸化による管の破壊、微生物腐食等、微生物作用に起因する化学的劣化がある。

現在行われている小口径管の調査は、人が入ることが出来ないため、TVカメラによる調査が主であり、調査項目は、ひび割れ、破損、漏水、詰まり等の物理的な損傷と、骨材露出等の微生物腐食を原因とした項目がある。しかし、目視による微生物腐食の調査では、劣化深さを特定することが難しく、大まかな劣化度の判定しか行えないのが現状である。

したがって、詳細な補修対策を計画するために必要な、管の残存耐用年数は不明である。特に中性化に関しては調査記録がないのが現状である。

鉄筋コンクリート管の劣化調査については、管きよが土中に埋設されているため劣化部位の特定や劣化状況等の調査には多くの時間や費用を要するため大規模な調査は難しい状況である。しかも、鉄筋コンクリート管の耐久性の評価は、広範囲から多数のサンプルを収集し検討を行う必要がある。

平成7年1月17日に起きた阪神淡路大震災で神戸市は多大な被害を受け、下水道管きよの鉄筋コンクリート管も甚大な被害を受けた。そのため、神戸市では総延長が約30kmにおよぶ市全域の破損した鉄筋コンクリート管の改築・更新工事を行った⁴⁹⁾。

本章では、更新工事の際に掘り上げられた、小口径鉄筋コンクリート管を用いて中性化の特性、中性化のメカニズム、中性化から見た耐久性に関して検討を行った。

2.2項では鉄筋コンクリート管の中性化に関する要因について検討を行った。小口径鉄筋コンクリート管の化学的な要因による劣化は、中性化が主であった。

中性化速度に関連する要因は、第一にコンクリートの水セメント比が挙げられる。コンクリートの水セメント比が大きくなれば、強度が低くなり、また、コンクリートの密度が小さくなるために中性化が進行しやすくなる。中性化は、空気中の二酸化炭素がコンクリート中の水酸化カルシウムと反応しアルカリが消失する現象であるから、二酸化炭素濃度が高ければ進行速度が速くなる。したがって、第二に布設された場所の排水のBODが高いければ微生物分解により二酸化炭素濃度が高くなるなどして、中性化の進行程度に差が生じることが予想される。

2.3項では、小口径鉄筋コンクリート管の中性化のメカニズムに関して検討を行った。

小口径鉄筋コンクリート管断面の中性化状況を測定した結果、吃水線部から管底部にかけて中性化が進行していた。通常中性化は空気中で進行し、水中ではあまり進行しないとされている⁵⁰⁾。

このことから、小口径鉄筋コンクリート管では一般のコンクリートとは異なったメカニズムで中性化が進行していると考えられた。

2.4 項では、小口径鉄筋コンクリート管の耐久性について検討を行った。

鉄筋コンクリート構造物の耐用年数は、中性化が鉄筋位置まで達する年数で検討される場合が多い⁵¹⁾。小口径鉄筋コンクリート管も、鉄筋により補強されていることから、他の鉄筋コンクリート構造物と同様に鉄筋位置まで中性化が達するまでの期間を耐用年数と考えることができる。そこで、中性化速度式を用いて耐用年数の検討を行い、さらに、強度試験の結果も合わせて検討を行った。

2.2. 小口径鉄筋コンクリート管の中性化の状況

2.2.1. 目的

小口径鉄筋コンクリート管は、家庭へ直結する下水道管きょ施設の末端として広く布設されている。小口径鉄筋コンクリート管の劣化状況の調査にはロボットカメラを用いるため、調査箇所をある程度特定することが求められている⁵²⁾。しかし、小口径管の劣化状況と布設環境に関する調査報告は少ない^{47)~48)}。

そこで、本項では小口径鉄筋コンクリート管(口径 200~250mm)の中性化に関する要因について検討した。

2.2.2. 試験方法

2.2.2.1. 試験項目及び対象試料

調査対象は小口径鉄筋コンクリート管(口径φ200~250mm)とした。試料は更新工事などの際に掘り上げられた鉄筋コンクリート管(写真 2.2.1)の管頂部から長さ 30cm、幅 30cm 程度の円弧状のコンクリート片を切り出し断片試料とした。

調査対象とした小口径鉄筋コンクリート管は布設場所、布設年、口径、管種により分類し中性化深さの測定を行い、中性化深さとその要因について検討を行った。

2.2.2.2. 断片試料の中性化深さ測定方法

中性化深さ測定の方法は、フェノールフタレイン法を用いた。測定では試料の一部を割裂した後、その断面へフェノールフタレイン 1%溶液を噴霧し、中性化深さの測定を行った。試料内面は劣化が見られずなめらかであったため、図 2.2.1 に示すように現在の内面が鉄筋コンクリート管製造時と同一であると判断し、中性化深さを試料の現在の内面よりの深さとした。



写真 2.2.1 掘り上げ時の破損鉄筋コンクリート管

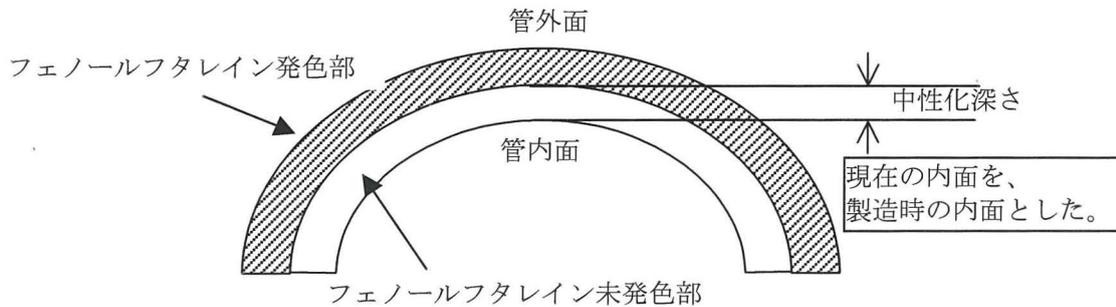


図 2.2.1 中性化深さの測定方法概略図

2.2.3. 断片試料の中性化深さの測定結果

試料の採取場所を表 2.2.1 に示す。収集した試料は東灘区が全体の 58.7%を占め、その他は、長田区と兵庫区を合わせて 21.4%、須磨区と垂水区合わせて 13.1%であった。また、収集場所が不明な試料が 3.3%あった。

中央区と灘区の試料採取量が少ないのは、更新工事の着工時期が早く、本調査で収集を開始した時点ではほとんど工事が完了し、試料採取ができなかったためである。また、西区及び北区で試料数が少ないのは、地震による被害が少なく鉄筋コンクリート管の損傷が

少なかったためである。

表 2.2.1 採取場所

区別									不明	計
西区	北区	須磨区	垂水区	長田区	兵庫区	中央区	灘区	東灘区		
4	8	52	27	85	44	6	3	354	20	603

収集した試料を布設年代毎に分け、中性化深さ測定結果の度数分布を表 2.2.2 に、またその度数分布グラフを図 2.2.2 に示す。

今回調査対象とした鉄筋コンクリート管の、布設年は約 30 年の幅があった。そこで、中性化深さと経過年数の大まかな関係を得るため、布設年を 5 年ごとに区切り各年代の試料は同じ時期に布設されたと仮定した。

表 2.2.2 中性化深さと年代

年代 (昭和年)	中性化深さ													計
	0mm	1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm	8mm	9mm	10mm	11mm	12mm	
30-35	2	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	5
36-40	46	36	21	10	4	1	1	1	1	0	0	0	0	121
41-45	83	69	42	21	8	7	4	3	2	0	0	0	1	240
46-50	66	57	17	4	2	3	4	1	1	0	0	0	0	155
51-55	11	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13
56-60	0	2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	4
不明	22	20	11	4	4	1	1	0	1	0	1	0	0	65
計	230	187	93	39	19	12	10	5	6	0	1	0	1	603

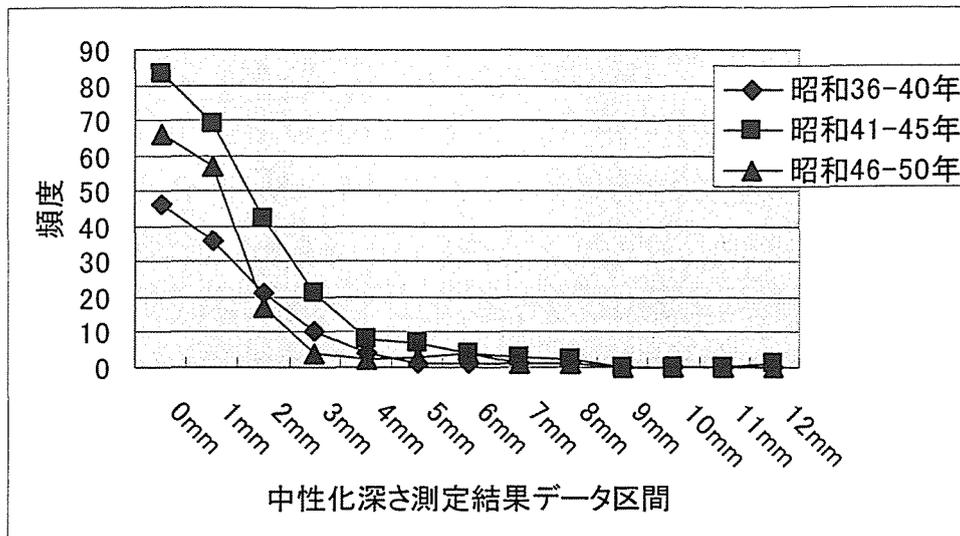


図 2.2.2 年代毎の中酸化深さ測定結果の度数分布

中酸化深さ測定の結果、全体の約 69.2%の試料が 1mm以下であった。中酸化が最も進んでいたのは昭和 45 年布設の試料で 12mmであった。布設年が明らかな試料のうち、約 38.1%が中酸化深さ 0mm、約 31.0%が 1mm、約 15.4%が 2mmであり、これらで全体の 84.6%を占めていた。

度数分布の結果をみると、その形は正規分布していなかった。これは、管頂部の中酸化がほとんど進行しないため、中酸化深さ 0mm を中心とする分布になったためである。

このような分布を示す調査結果では、中酸化の進行程度を中酸化深さの平均値や中酸化速度で表すことは出来ない。

そこで、布設年代毎の度数分布の形を比較すると、布設年代が早くなると分布の広がりが大きくなることがわかる。度数分布の広がりが大きいほど中酸化が進行している確率が大きいといえ、中酸化が進行しやすいといえる。

つまり、小口径鉄筋コンクリート管の中酸化の程度は、度数分布の広がりにより比較できるといえる。

中酸化が進行していた試料の鉄筋を目視により確認した結果、中酸化を一次的な要因とする錆の発生はなかった。ひび割れが発生している部分で若干の赤錆がみられたが、この錆はひび割れ部のみに発生していることから、外力によりひび割れが発生し、鉄筋が錆びたと考えられる。

中性化を測定した 603 個の試料を目視観察した結果、微生物が生成した硫酸による顕著な劣化が確認された試料はなかった。試料の内面は、滑らかで硫酸により脆弱化した状態の試料は確認されなかった。試料は鉄筋コンクリート管(約 2m)1 本に付き 1 個採取していることから、今回、試料を採取した約 1.2 km の布設区間では微生物が生成した硫酸による顕著な腐食劣化はなかったと考えられる。

TV カメラによる管路内調査結果で腐食磨耗が見られた頻度は布設後の経過年数 30 年で約 50 箇所/km であると報告されている。そのうち「緊急の対策の必要がある」A ランクはなく、「2~5 年の間に処置」の B ランクが約 25 箇所/km、「当分処置しなくてよい」C ランクは約 25 箇所/km であったとされている⁴⁷⁾。

今回得た結果は、この結果と違い腐食磨耗は見られなかった。原因として考えられることは、今回の試料の多くが家庭の排水設備などに直結したφ250mmの小口径管であったため、管内の下水の流れは速やかで、また、下水が全く流れない時間帯も存在すると考えられる。このため、管内における下水の滞留が原因で生じる、微生物からの炭酸ガスの生成および硫化水素の生成がほとんど起こらなかったと考えられる。

2.2.4. 中性化の進行に関する要因

2.2.4.1. 水セメント比の影響

中性化の進行速度に関連する要因の一つにコンクリートの水セメント比(W/C)があげられる。鉄筋コンクリート管等のコンクリート配合の変遷を表 2.2.3 に示す。

表 2.2.3 鉄筋コンクリート管等のコンクリート配合の変遷

	水セメント比 (W/C)	セメント量	減水剤	粗骨材
昭和 30 年代の 鉄筋コンクリート管	約 50%	約 350kg	無し	砂利
昭和 40 年代以降の鉄 筋コンクリート管	約 38%	約 450kg	有り	碎石
現在の一般的な土木 コンクリート	55~65%	270kg 以上	有り	碎石

一般にコンクリートの W/C が小さくなると、コンクリートが密実になり二酸化炭素の侵入速度が遅くなるため、中性化の進行は抑制される。逆に W/C が大きい場合は、コンクリ

ートが粗になり中性化の進行は早い。一般的な土木用コンクリートの W/C は 55~65%である⁵³⁾。

これに対し、聞き取り調査等によると鉄筋コンクリート管は昭和 40 年以前(30 年前の製造)は粗骨材に砂利を用い、減水剤を使用しない配合であったため、W/C は約 50%であった。その後高度成長期に入り粗骨材としての砂利が枯渇してきたため、碎石が用いられるようになった。碎石を用いたコンクリートはワーカビリティが低くなるため、その改善のため減水剤が開発され使用された。このため現在の配合では W/C=約 38%となっている⁵⁴⁾。

採取した試料に使用されていた粗骨材は、砂利と碎石の 2 種類であった。使用方法としては、砂利だけの場合、碎石だけの場合、砂利と碎石を混合して用いた場合の 3 つに分かれていた。コンクリートの中性化の進行に大きく関連する W/C は、粗骨材の形状・種類に関係することから、粗骨材の種類と中性化深さについて考察した。

粗骨材の使用方法を、砂利・碎石・混合(砂利と碎石を混合)の 3 種類に分類して、布設年代毎にサンプル割合を図 2.2.3 にまとめた。

砂利は昭和 40 年代を境に使われなくなっている。また、このころから碎石が使用されはじめ、昭和 30 年代後半から砂利と混合して使用している。現在では、ほとんどが碎石を粗骨材として使用している。

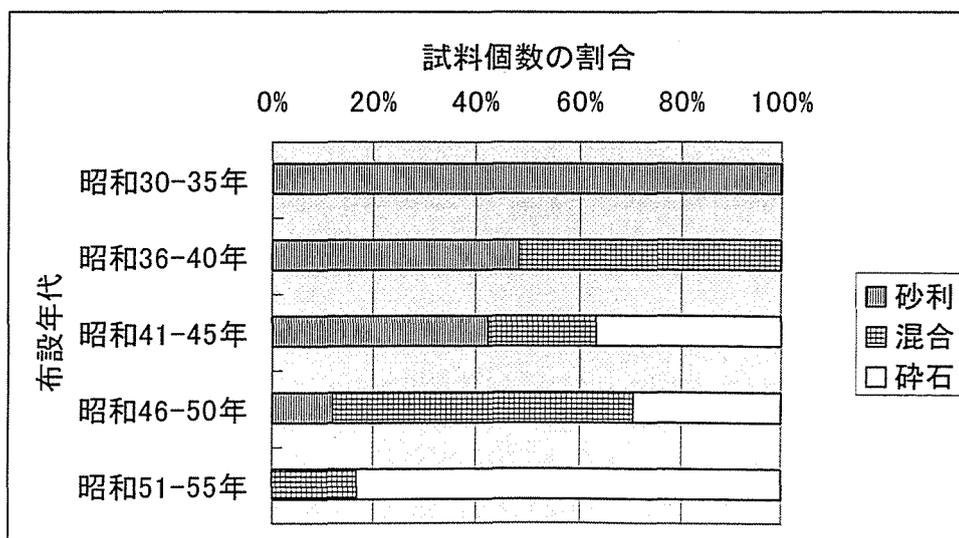


図 2.2.3 粗骨材と年代の関係

粗骨材の種類別に分けた度数分布の図を図 2.2.4 に示す。使用粗骨材の種類は、布設年(製造年)に関連して変化しているため、3 種類の材料がほぼ一様に使用されている昭和 40 年代の試料について、同時期に布設された試料と仮定し検討を行った。

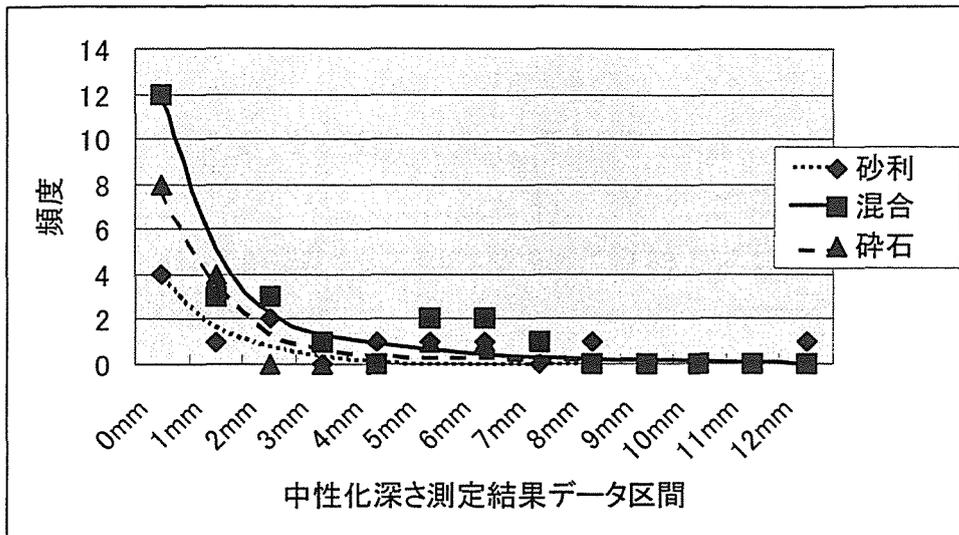


図 2.2.4 粗骨材の使用方法別の中性化深さ測定結果の度数分布

粗骨材の種類別に分けた結果では、調査対象の試料数が少なかったため、明確な傾向が得られなかったが、混合及び碎石に比較して砂利の場合に度数分布が広がっていた。

したがって、使用された粗骨材により W/C が変化し、中性化の進行程度に差が生じたと考えられる。

中性化がほとんど進行しなかった理由として鉄筋コンクリート管の W/C がかなり小さいことが考えられる。また、今回調査を行った試料のほとんどは、遠心力鉄筋コンクリート管であったことから、管内面にセメント分が集まり緻密化されたこと、さらに、一般的な土木構造物に比較して単位セメント量が大きいことも、中性化が進行しなかった要因であると考えられる。

2.2.4.2. 布設場所の影響

中性化の進行に影響する要因の1つとして、これまでの検討結果で述べてきたようにコンクリートのW/Cがあげられる。その他の要因としては、鉄筋コンクリート管内の二酸化炭素濃度の違いが考えられる。下水道管きよは一般的に換気しない。したがって、主に下水中の微生物の活動により二酸化炭素濃度が左右される。

微生物の活動は、鉄筋コンクリート管内の流量や流速、または汚水のBOD濃度等に影響される。これらの要因は、管きよ布設場所の環境条件(業種)により影響を受けると考え、鉄筋コンクリート管の採取場所を業種別に分類し、その影響を検討した。

図2.2.5に各区毎の業種別の割合を示す。全試料603検体中で業種の判明したのは全体の80.8%であった。判明した業種のうち工業区が最も多く約39.1%、ついで住宅区が27.7%であった。商業区は13.9%であった。

商業区の試料が少ないのは、兵庫区・中央区・灘区で改築・更新工事の着工時期が早く、試料採取時にはほとんど工事が完了していたためである。

工業区の試料が多かったのは、東灘区の海浜部の工業地帯、および長田区の工業地帯からの試料が多く収集できたためである。

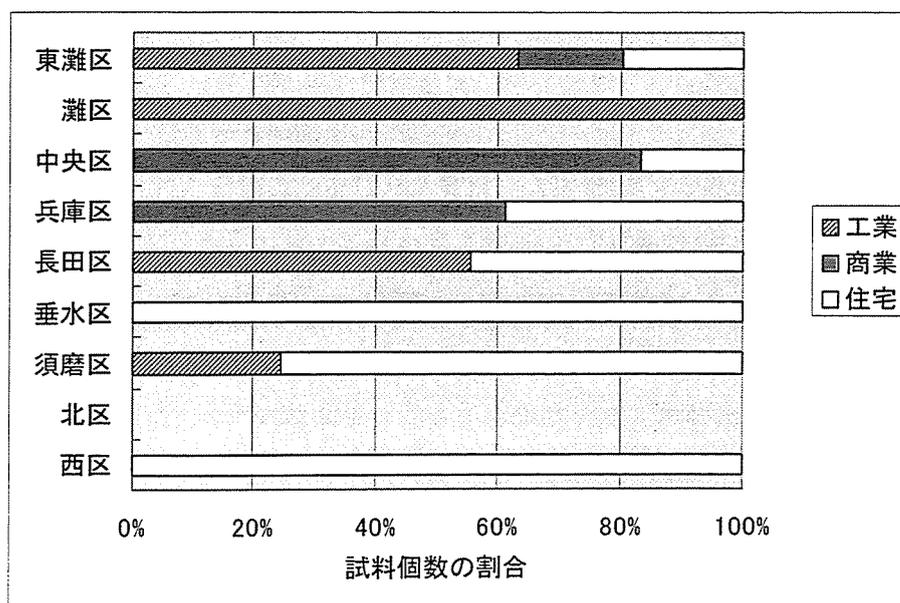


図 2.2.5 区別の業種の割合

布設場所の業種別に分けた度数分布を図 2.2.6 に示す。経過年数の影響を避けるため、昭和 40 年代に布設された試料を、同時期に布設されたと仮定し検討を行った。

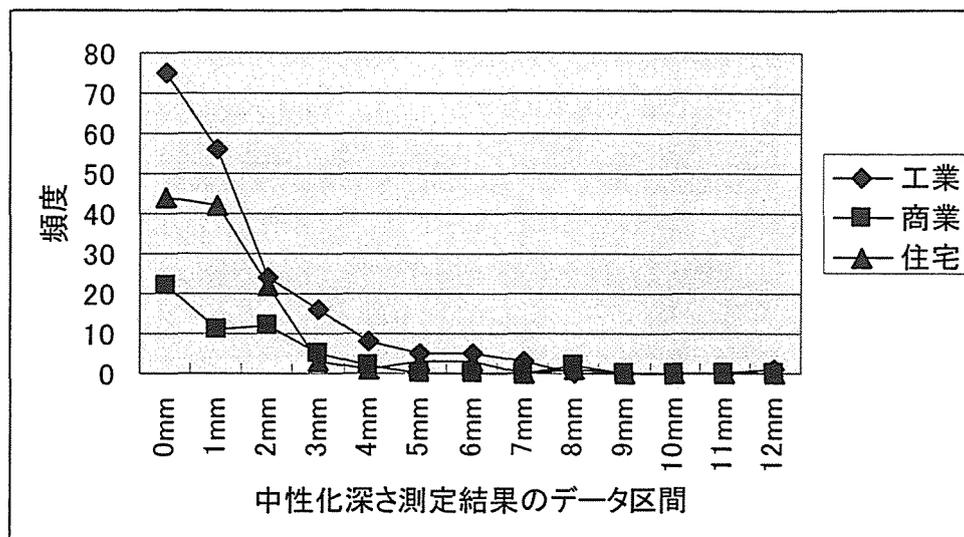


図 2.2.6 年代毎の業種別の中酸化深さ

度数分布の形状を比較した場合、工業区及び住宅区ではほぼ同様の形状であったが、商業区の結果は、広がりを持った分布を示した。この結果から、見かけ上商業区の試料では中性化の進行程度が大きいといえる。

試料として採取された鉄筋コンクリート管は、A形管(継ぎ手部にコーン状の受けがない管)、B形管(継ぎ手部にコーン状の受けのある管)およびC形管(継ぎ手部にコーン状の受けがないが、かみ合わせのある管)の3種類に分けられ、管種により、布設されている地区や年代などが異なっていた。

図 2.2.7 より中性化の進行程度が大きかった商業区では A 型管が多く用いられていた。これは図 2.2.5 から、商業区が広がっている兵庫区・中央区は神戸市の中心部であり、下水道管きよの布設が昭和 30 年代前半に始まったため、当時主流であった A 型管が使用されたためである。

図 2.2.8 より A 型管では骨材として主に砂利が使用されていた。

したがって、商業区で中性化の進行程度が多かった理由として、上述したようにコンクリートに砂利が用いられ、結果として W/C の大きなコンクリートとなり中性化の進行程

度が大きくなったと考えられる。

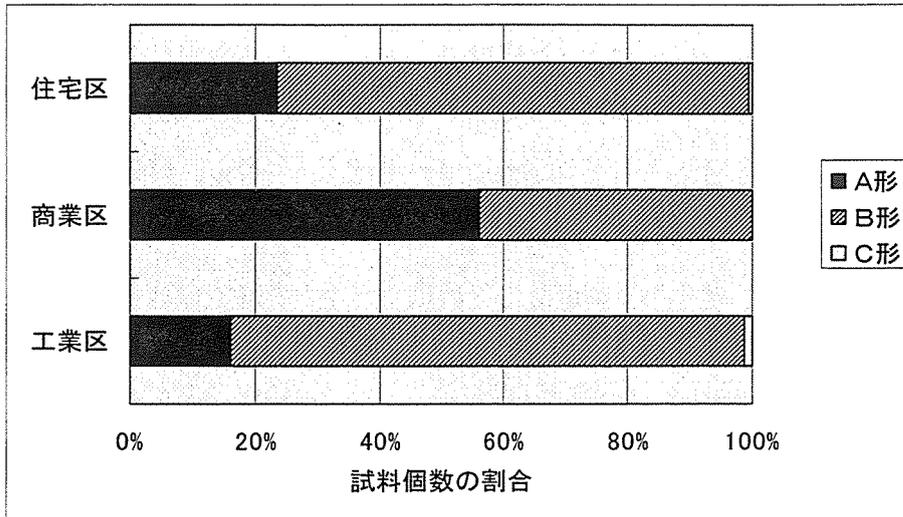


図 2.2.7 布設場所の業種と管種の関係

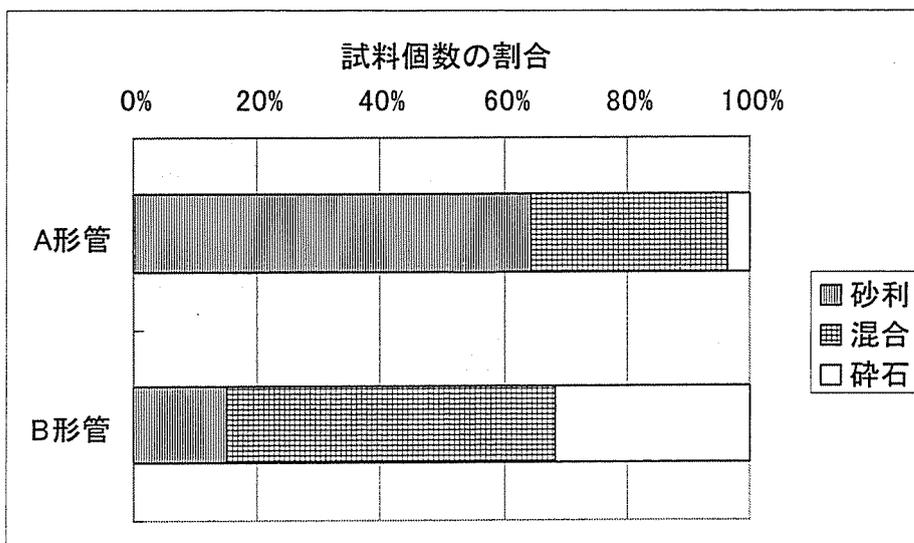


図 2.2.8 管の形状と使用骨材の関係

以上の結果から、小口径鉄筋コンクリート管の中酸化程度は、布設場所(業種)の影響より、鉄筋コンクリート管の W/C の影響が大きいと考えられる。

2.2.5. 考察

- 1) 今回調査した小口径鉄筋コンクリート管の管頂部の中性化は、中性化深さ 0mm を中心とする分布であった。したがって、中性化の進行程度を中性化深さの平均値や中性化速度で表すことは出来ないため、小口径鉄筋コンクリート管の管頂部の中性化の程度は、度数分布の広がりにより比較を行う必要がある。
- 2) 試料を採取した約 1.2 km の区間では微生物が生成した硫酸による顕著な腐食劣化はなかった。
- 3) 中性化が進行していた試料の鉄筋を目視により確認した結果、中性化を一次的な要因とする錆の発生はなかった。
- 4) 小口径鉄筋コンクリート管の中性化の進行程度に関する要因として、使用粗骨材の変化に伴うコンクリートの W/C の違いが大きく関与していると考えられた。

ッターを用いて深さ方向にカットし約 3mm 幅の薄片試料を調整した。試料は無蒸着の状態
で観察及び分析を行った。

また、示差熱重量分析用の試料は、マイクロカッターを用い管内面と平行に 3mm 毎にカ
ットした後粉碎し、0.75mm のフルイを通して、セメント粉末を採取し各深さ毎の試料を調
整した。

(2)分析方法

各試料の分析では、電子顕微鏡(SEM:scanning electron microscope)によりコンクリート
中の結晶の観察を行い、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX: energy dispersed X-ray
spectrometry)によりコンクリート中の元素分析を行った。また示差熱重量分析装置
(TG-DTA: thermo gravimetric analysis-differential thermal analysis)によりカルシウム
化合物(硫酸カルシウム, 炭酸カルシウム, 水酸化カルシウム)の分析を行った。

SEM 観察では(株)島津製作所製 Super Scan model 330 を用い、EDX 観察ではフィリップ
スエレクトロンオプティックス株式会社製 EDAX DX4-i CDU/UTW を用い、TG-DTA 分析
では(株)島津製作所製 DTG 50h を用いた。

2.3.3. 鉄筋コンクリート管断面の中性化深さ測定結果

鉄筋コンクリート管断面の中性化状況は、採取した 630 検体の試料中破壊されていない
2.3m の一本物試料で確認を行った。一本物試料は、22 本が収集された。

写真 2.3.1 に示すように、管内面には水跡が残っており、これにより管の上下の判別を行
った。水跡により管内の流量は小さいことがわかる。また、吃水を示す線が数本見られた
ことから水量の増減があり間欠的な水の流れであったといえる。これは、調査対象とした
鉄筋コンクリート管が家庭に直結した小口径管(φ200~250mm)であったためである。

中性化の進行状況は、管断面の部位により差がみられ、また、いくつかの試料では外面
からの中性化も見られた。中性化深さ測定結果を表 2.3.1 に示す。測定は図 2.3.1 に示す位
置で行った。また、各部位の経過年数と中性化深さの関係を図 2.3.2~2.3.4 に示す。

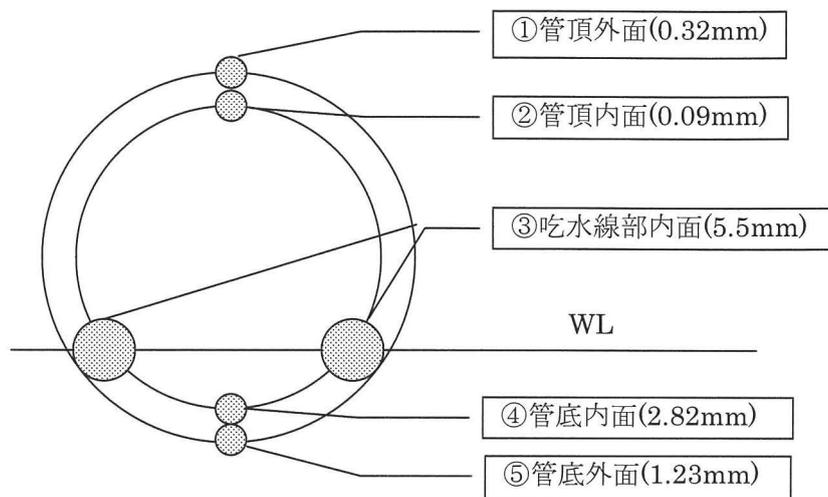


図 2.3.1 中性化深さ測定位置と平均中性化深さ

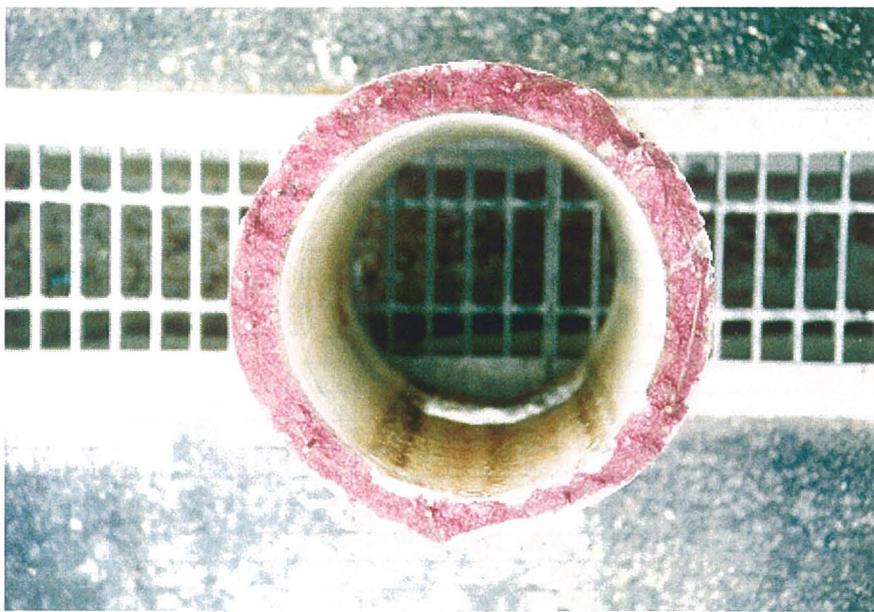


写真 2.3.1 試験体番号 3 の中性化状況

測定の結果、中性化が最も深かったのは管内面の吃水線部であった。次に中性化が進行していたのは、管底内面、管底外面であった。

多くの場合中性化は吃水線部から管底部にかけて進行しており、気相部ではほとんど中

性化が見られなかった。管頂内面で中性化が見られたのは2 験体のみであった。また、5 つの試験体では外面からも中性化が進行しており、吃水線部より下の部分でより進行していた。

管内面の吃水線部から管底部にかけて中性化が進んだ理由として、採取試料が家庭に直結した小口径管であったことから、常に水が流れている状態ではなく、湿潤、乾燥の繰り返しが行われていたことが考えられる。つまり、水が流れた場合にコンクリート中のアルカリ分が洗い流され乾燥した場合に二酸化炭素により中性化される繰り返しの作用により、中性化が進行しやすい条件であったと考えられる。

中性化深さと経過年数の間に、はっきりとした関係は認められなかった。これは、2.4 項に詳述するが中性化の進行速度に大きなばらつきがあるためと考えられる。

表 2.3.1 中性化深さ測定結果

番号	形式	設置年度 (昭和年)	管径	①管頂外面 (mm)	②管頂内面 (mm)	③吃水線部内面 (平均値mm)	④管底内面 (mm)	⑤管底外面 (mm)	最大中性化深さ (mm)	
1	A	33	250	0	0	4	2	0	4	
2	A	39	200	2	0	7	3	4	7	
3	A	39	200	0	0	8.5	6	7	10	
4	A	39	200	0	0	7	2	5	8	
5	A	41-45	250	5	0	5	1	5	5	
6	B	47	250	0	0	5.5	0	0	6	
7	B	47	250	0	0	6	0	0	7	
8	B	47	250	0	0	9.5	10	0	10	
9	B	49	250	0	0	4	4	0	4	
10	B	49	250	0	0	5.5	0	6	6	
11	B	49	250	0	0	5	2	0	5	
12	B	51	250	0	0	5.5	2	0	6	
13	B	51	250	0	0	8	6	0	8	
14	B	51	250	0	0	6.5	2	0	7	
15	B	平成8年	250	ブランク(未使用)						
16	B	36	250	0	0	5	5	0	5	
17	A	45	250	0	0	7	6	0	7	
18	B	44	250	0	0	2.5	1	0	3	
19	B	44	250	0	0	3.5	1	0	4	
20	B	44	250	0	1	4	3	0	4	
21	B	44	250	0	0	5	3	0	6	
22	B	44	250	0	1	2	1	0	2	
23	B	44	250	0	0	5	2	0	5	
平均値				0.32	0.09	5.5	2.82	1.23	5.86	

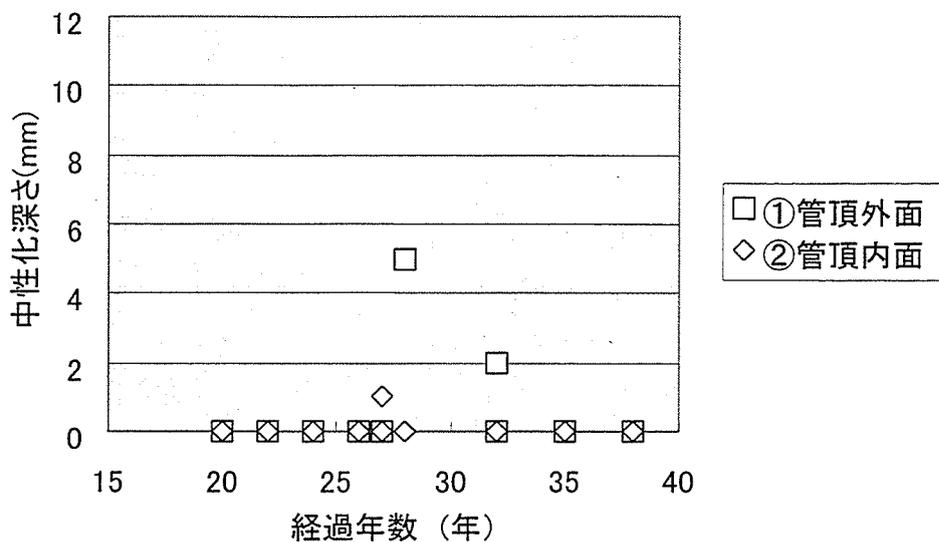


図 2.3.2 管頂部の中性化深さと経過年数の関係

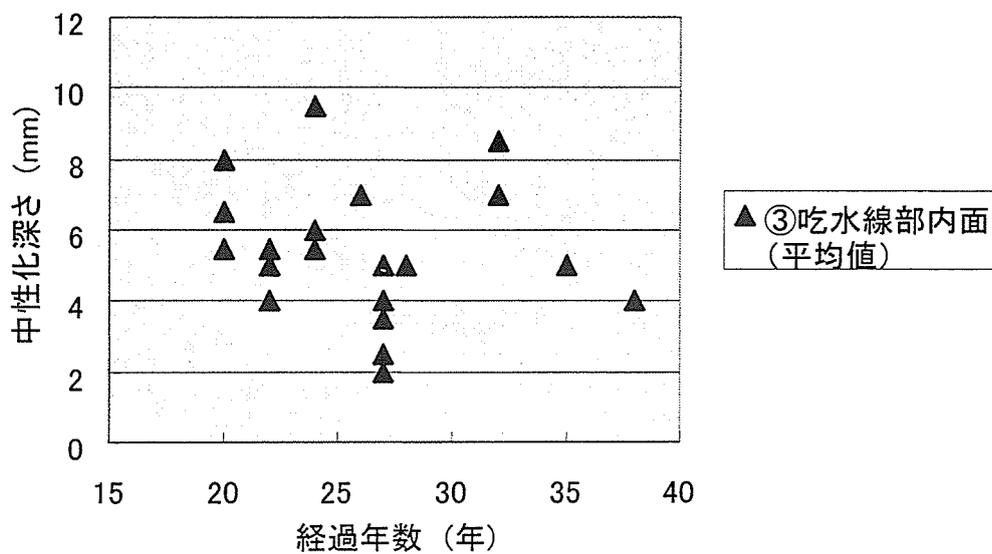


図 2.3.3 吃水線部内面の中性化深さと経過年数の関係

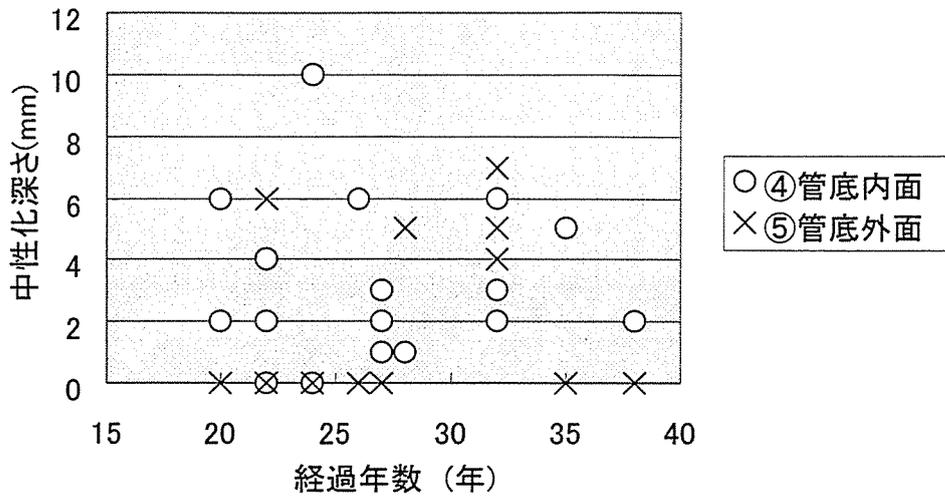


図 2.3.4 管底部の中性化深さと経過年数の関係

2.3.4. 中性化部と未中性化部(健全部)のカルシウム分の比較結果

一般にコンクリートの中性化は、気相部では早く液相部では進行しないと言われている。しかし、管断面の中性化深さ測定結果では、吃水線部から管底部にかけて中性化が早く進行することが確認された。そこで、中性化部と未中性化部(健全部)の違いを明らかにすることとした。

比較の方法としては、各部位を EDX により分析し、カルシウム/シリカ比(Ca/Si)の違いを見た。EDX による元素分析の定量値は相対的な値であるので、カルシウム量の比較のためコンクリート中に安定して存在していると考えられるシリカとの比により比較を行った。

分析対象は、一本物試料の 15 本(試験体番号: 1~15)とした。また、比較のため 1 本はブランクとして未使用の鉄筋コンクリート管を分析した。

分析位置は、鉄筋コンクリート管断面で最も中性化が進行していた吃水線部とした。

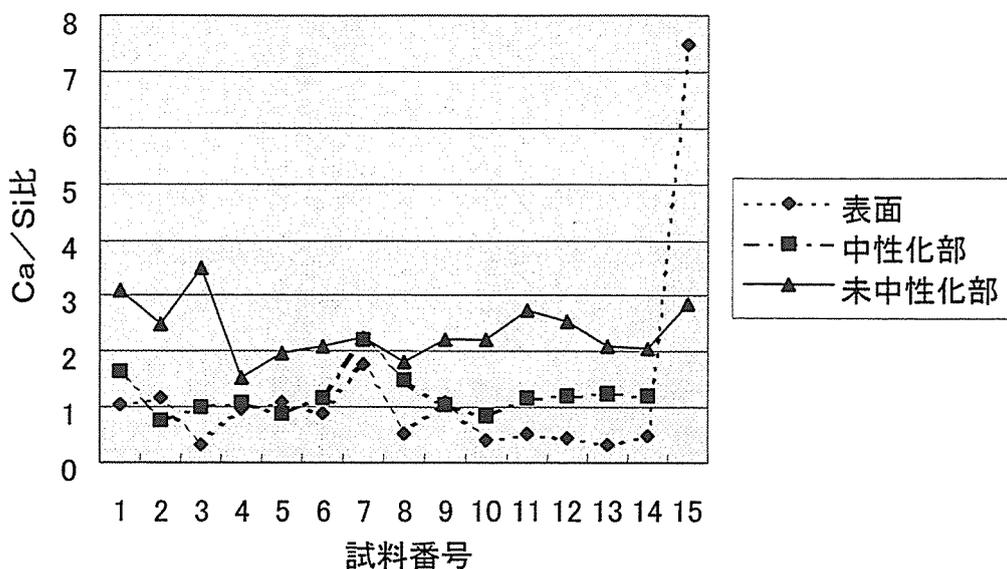


図 2.3.5 EDX 分析結果(Ca/Si 比)

図 2.3.5 より、中性化部では Ca/Si 比は 1 前後であるのに対し未中性化部(健全部)では 2 前後であり、中性化部では相対的にカルシウムの量が減少していることがわかる。普通ポルトランドセメントの Ca/Si 比を化学成分より計算した場合は、約 4.5 である⁵⁴⁾。今回、未中性化部で Ca/Si 比が小さかったのは、なるべくセメントペースト部分を分析してはいたが、若干の細骨材も分析範囲に含まれていたためと考えられる。

また、試料番号 15 のブランク(未使用)試験体の表面で相対的にカルシウム量がかかり多いのは、鉄筋コンクリート管作成時に内面の仕上げ方法として石膏を用いて内面を平滑にするためである。

2.3.5. 試料断面の層毎の分析結果

前述の中性化部と未中性化部(健全部)の分析結果の比較から、中性化部ではカルシウム量が減少していることが確認された。

しかし、遠心成形を行う鉄筋コンクリート管ではその断面が図 2.3.6 に示すようにペースト層、モルタル層、コンクリート層に別れていることが確認された。このため、カルシウム量の違いは、形成されている層による違いとも考えられる。

そこで、中性化部のカルシウム量の減少が、鉄筋コンクリート管製造時からの違いか、中性化を原因とするものかを明らかにすることを目的に、各層毎の分析を行った。

分析には試料数の多い断片試料を用いた。断片試料は鉄筋コンクリート管の管頂部から採取しており総数は 603 検体である。分析試料は布設年による比較、中性化深さによる比較を行うことを目的として表 2.3.2 に示す試料を選択した。

選択した試料は昭和 36 年（1961 年）布設管の断片試料 7 検体と昭和 48 年（1973 年）布設管の断片試料 4 検体である。各年代とも同一地区から採取した試料を選択した。

表 2.3.2 分析を行った断片試料一覧

No.	形式	設置年度	口径 (mm)	中性化深さ (mm)	断面形状
24	B	36	250	0	W-B-M-C
25	B	36	250	0.5	W-B-C
26	B	36	250	1	W-B-C
27	A	36	250	1	W-B-M-C
28	B	36	250	2	W-B-M-C
29	B	36	250	2	W-B-C
30	B	36	250	3	W-B-M-C
31	B	48	250	0	W-B-M-C
32	B	48	200	0	W-B-M-C
33	B	48	250	1	W-B-M-C
34	B	48	250	5	W-B-M-C

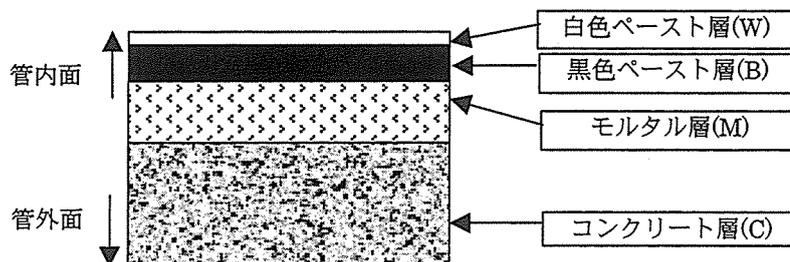


図 2.3.6 試料断面の概念図

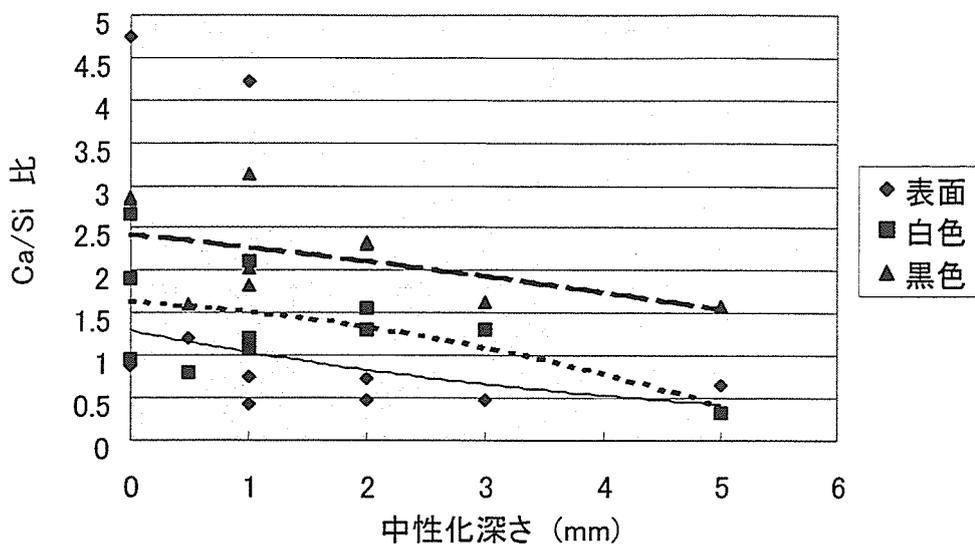


図 2.3.7 各層毎の EDX 分析結果

図 2.3.7 に層毎の EDX 分析結果を示す。その結果、カルシウム量が多いのは黒色ペースト層とわかる。また、すべての部位で中性化の進行とともにカルシウム量が減少している。この傾向は布設年に関連なく見られた。

次に各層中のカルシウム化合物についての分析を行った。分析対象としたカルシウム化合物は、2 水硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムである。

図 2.3.8 に分析結果の代表的な例として、試料番号 29 の分析結果を示す。

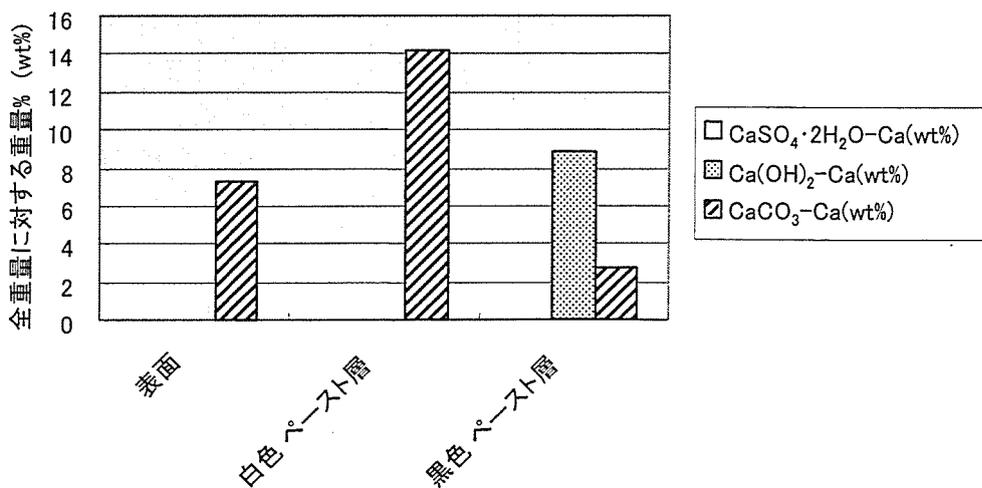


図 2.3.8 試料番号 29 の各層の TG-DTA 分析結果

分析結果から、炭酸カルシウムは表面より内部で多く存在し、また、水酸化カルシウムについては黒色ペースト層からしか検出されなかった。これは、表面及び白色ペースト層では、水酸化カルシウムが二酸化炭素と反応し炭酸カルシウムへ変化したことによる。また、硫酸カルシウムはどの層からも検出されなかった。このことから硫化水素に起因する微生物腐食は発生していなかったといえる。これらの結果は分析を行ったすべての試料で確認された。

通常セメント中の炭酸カルシウムは二酸化炭素と水酸化カルシウムが反応し形成されるため、表面部分で最も量が多くなる。しかし、今回の結果では表面の炭酸カルシウム量が内部より少なかった。

この結果から、中性化部においてカルシウム量が減少していた原因は、中性化の進行に関連していると判断でき、特に中性化により形成された表面部分の炭酸カルシウムが何らかの原因により減少することで、相対的にカルシウム量が減少していると考えられる。

2.3.6. 深さ毎の分析結果

中性化部、未中性化部の相対的なカルシウム量の比較、また、遠心成形により形成される各層の分析結果から、鉄筋コンクリート管では中性化の進行に関連して内部に比較して表面部では相対的にカルシウム量が減少していることが確認された。また、中性化部のカルシウム量の減少は表面部分の炭酸カルシウム量の減少と関連があると考えられた。

以上のことから、中性化の進行が早かった吃水線部とほとんど中性化していなかった管頂部の比較により、吃水線部から管底部にかけて中性化の進行が早かった原因を考察した。

分析試料は、管頂部、吃水線部の試料が採取可能な一本物試料(23 検体)の中から選択を行った。分析結果の代表的な例として、試料番号 5(図 2.3.9,2.3.10)及び試料番号 8(図 2.3.11,2.3.12)の分析結果を示す。分析位置は内面からの深さを示しており、27mm—の部分は外面の表面部分である。今回測定した、鉄筋コンクリート管の厚みは 30~32mm であった。

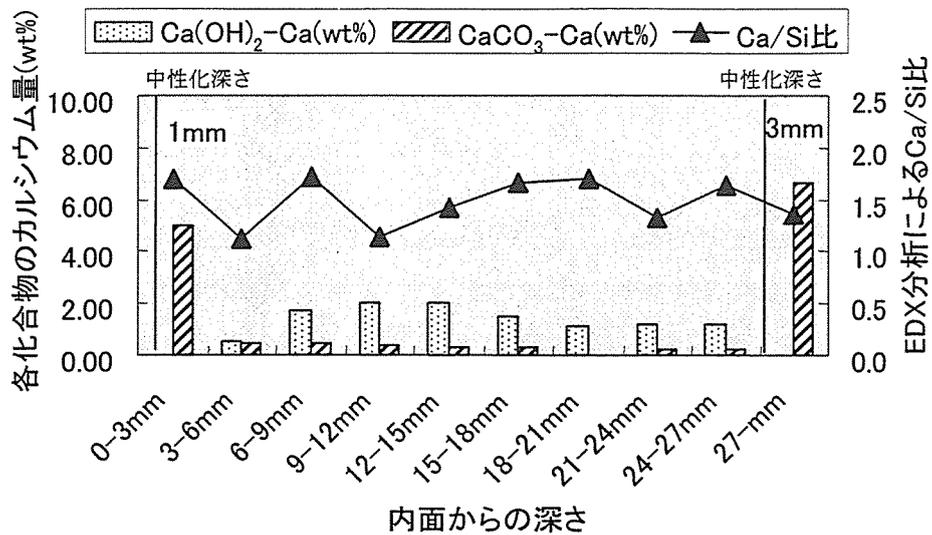


図 2.3.9 試料番号 5 の管頂部 深さ毎の EDX 分析結果(Ca/Si 比)および TG-DTA 分析結果(カルシウム形態別存在量)

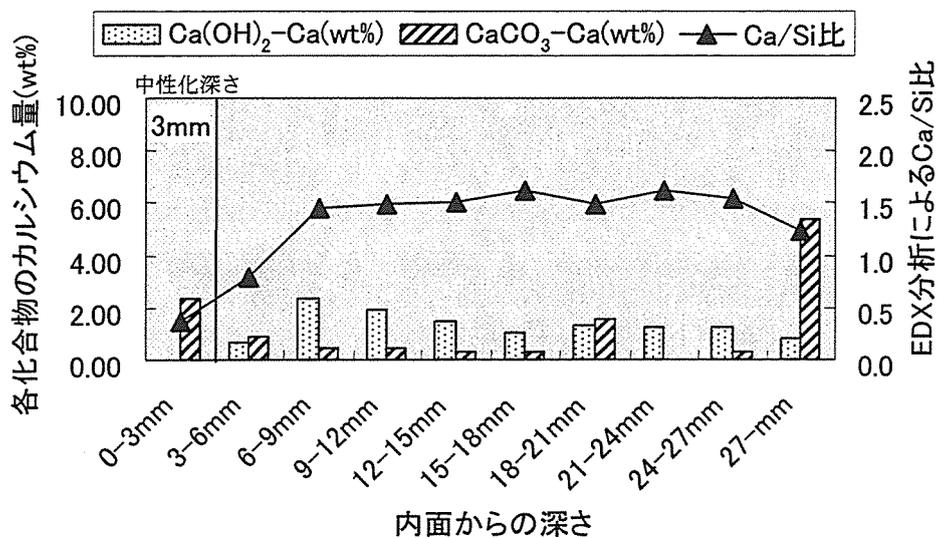


図 2.3.10 試料番号 5 の吃水線部 深さ毎の EDX 分析結果(Ca/Si 比)および TG-DTA 分析結果(カルシウム形態別存在量)

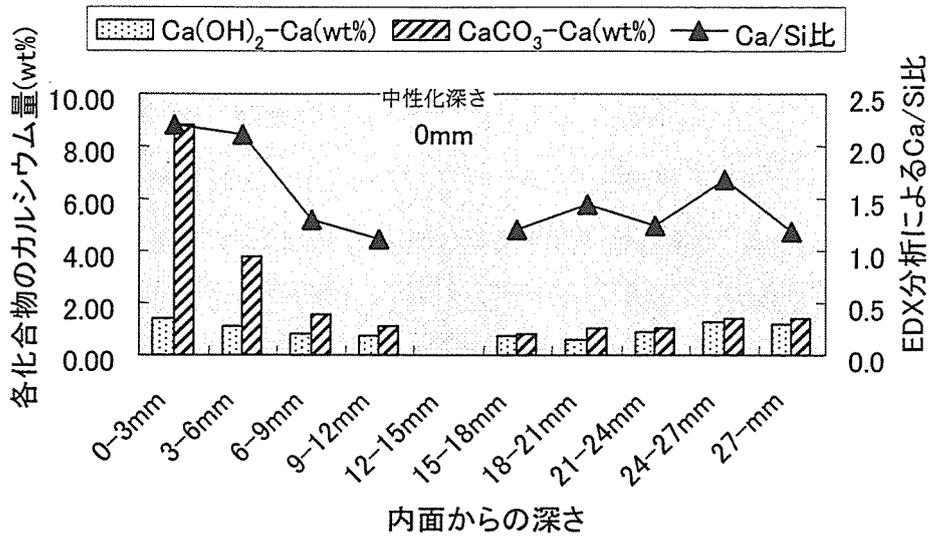


図 2.3.11 試料番号 8 の管頂部 深さ毎の EDX 分析結果(Ca/Si 比)および TG-DTA 分析結果(カルシウム形態別存在量)

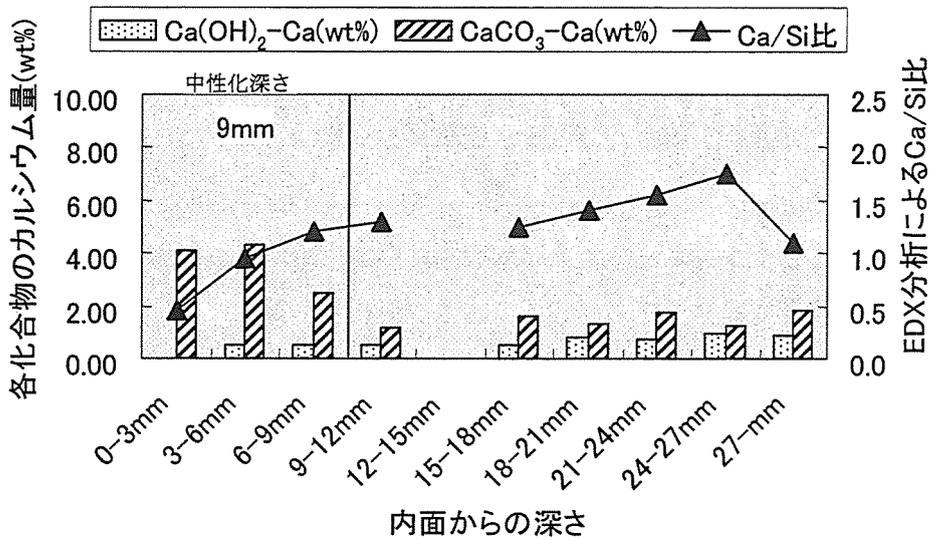


図 2.3.12 試料番号 8 の吃水線部 深さ毎の EDX 分析結果(Ca/Si 比)および TG-DTA 分析結果(カルシウム形態別存在量)

EDX 分析の結果、Ca/Si 比の変化の傾向は大きく 2 つに分かれた。一つは管頂部(図 2.3.9,2.3.11)のように中性化深さに関係なく相対的なカルシウム量(Ca/Si 比)が一定である場合であった。もう一つは吃水線部(図 2.3.10,2.3.12),のように中性化部では Ca/Si 比が内

部から表面に向かって減少している場合である。

TG-DTA の分析の結果、中性化部では炭酸カルシウムが多量に存在していることが確認された。また、中性化部と未中性化部の境目(フェノールフタレインによる確認)の部分では水酸化カルシウムと炭酸カルシウムが混在していることが確認された。

管頂部の試料の分析では管内面の表面部の炭酸カルシウム量が 5wt%以上存在しているが、吃水線部の試料では 5wt%以下と少なくなっている。また、吃水線部では通常は表面部分に多いはずの炭酸カルシウムが、表面部より内部の方が高い割合で存在していた場合があった。

二酸化炭素浸入深さは、図 2.3.11 より管頂部では炭酸カルシウム量から二酸化炭素は 9～6mm 深さまで浸入しているといえ、図 2.3.12 より吃水線部でも同様に二酸化炭素浸入深さは 9～12mm といえる。他の試験体についても、管頂部と吃水線部の二酸化炭素浸入深さはほぼ同じである。しかし、フェノールフタレイン 1%溶液の発色による中性化深さの測定では、未発色部(pH10 以下)の範囲が大きく違っていた。これは、図 2.3.11 からわかるように、二酸化炭素が浸入し炭酸カルシウムが形成されている部位でも、水酸化カルシウムが存在しているために、pH が低下していなかったためである。

以上のことから、管頂部で中性化が進行しなかった理由として、カルシウムの溶出があまり起きないためコンクリートは緻密さを保ち、さらに、水酸化カルシウムが多く存在していたため、中性化を遅らせる結果となったと考えられる。

これに対し吃水線部は、二酸化炭素濃度は管頂部と変わらないと予想されるが、カルシウムが溶出しコンクリートが緻密さを失うことにより、二酸化炭素が浸入しやすくなり全ての水酸化カルシウムが炭酸カルシウムへと変化してしまい中性化が大きく進行する結果になったと考えられる。

カルシウム分溶出の機構は 2 つ考えられる。一つは炭酸カルシウムが重炭酸カルシウムとして下水中へ溶出する機構である^{57)~60)}。つまり、①コンクリート中への二酸化炭素ガスの浸入により、②炭酸カルシウムが形成する。次に③二酸化炭素が溶解している下水のフラッシング等による接触により、④下水中へ炭酸カルシウムが重炭酸カルシウムとして溶解し、⑤コンクリート表面部のカルシウム量が低下する機構である。もう一つは、水酸化カルシウムが溶解しコンクリート中のカルシウム量が減少する機構である。

コンクリート管断面の中性化の状況を見た場合に、液相部のみが中性化している状況が確認できる。このことから、特に吃水線部でカルシウムの溶出が発生しやすかったと考え

られる。したがって、今回確認されたカルシウムの減少は、炭酸カルシウムが下水中の二酸化炭素と反応し重炭酸カルシウムとして下水中へ溶出した事が主な原因であると考えられる。

2.3.7. 鉄筋コンクリート管の層状剥離の原因について

採取した鉄筋コンクリート管断片を、中性化深さを測定するために割裂した場合に、コンクリート管内面が層状に一定の厚みで剥離する状況が見られた。剥離現象が見られた試験体の割合は少なかったが、剥離は簡単な衝撃により発生することから、鉄筋コンクリート管の劣化要因の一つとなる可能性がある。

剥離した面には白色の結晶が生成しており、写真 2.3.2 に示すように、断面には白色の結晶が層状に形成している様子が見られた。そこで、剥離面を EDX により分析するとともに、電子顕微鏡により生成物の結晶の形状を観察し結晶物を特定することとした。

剥離面の結晶生成物を EDX により分析した結果を図 2.3.13 に、また写真 2.3.3 に SEM 写真を示す。

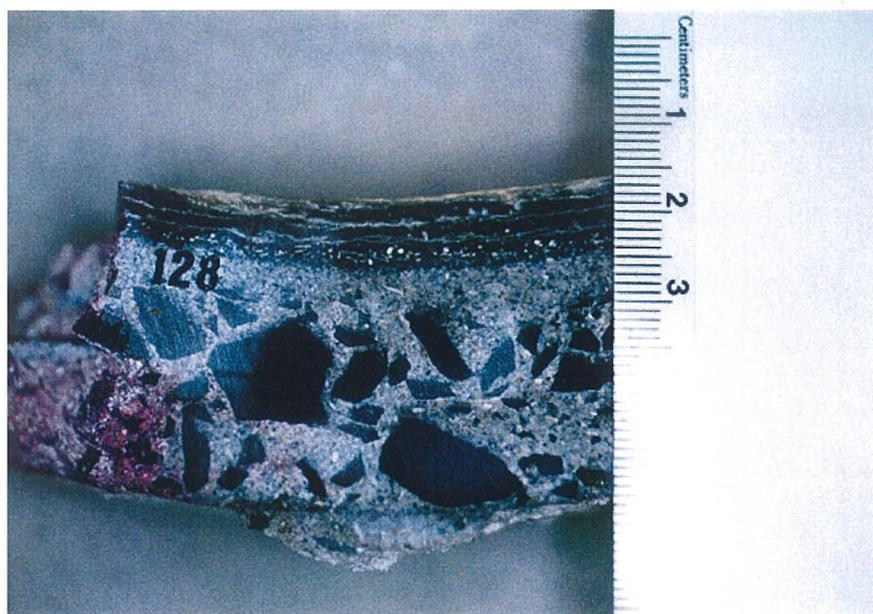


写真 2.3.2 鉄筋コンクリート管断面写真(層状剥離発生部)

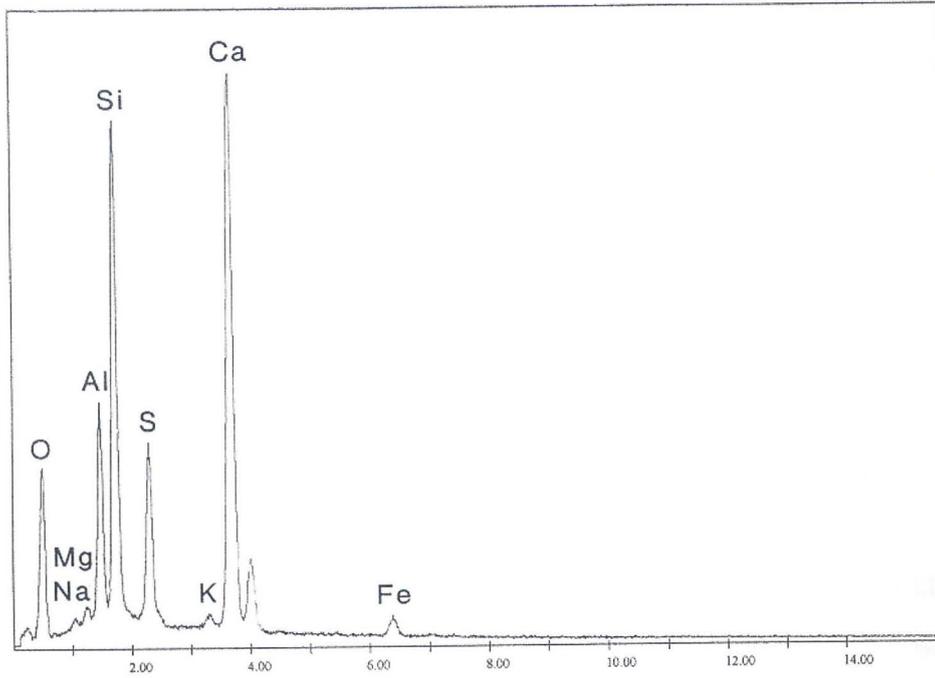


図 2.3.13 剥離面層状結晶の EDX 分析結果

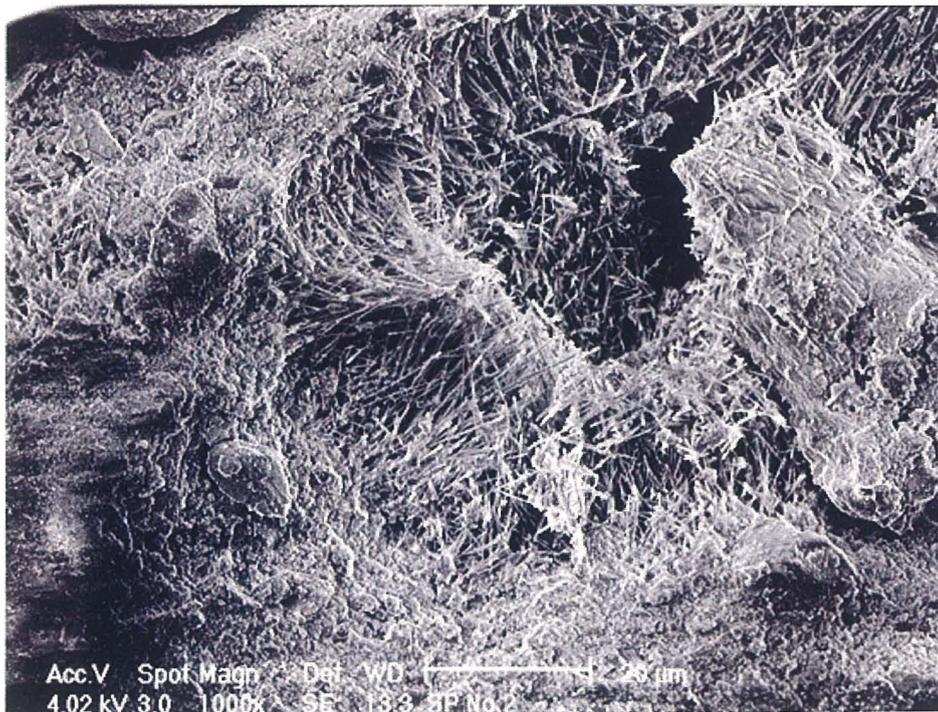


写真 2.3.3 剥離面層状結晶の SEM 写真(針状結晶をなすエトリンサイト)

結晶の分析の結果、アルミニウム、イオウが通常のセメントペーストに比較して多く含まれていることがわかる。また、電子顕微鏡の観察結果から、結晶は針状結晶であることがわかる。

以上のことから、結晶はエトリンガイト($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)であると考えられる。

剥離面に見られたエトリンガイトは結晶水を多く含むため膨張性があり、この特性を生かしてコンクリートの収縮のひび割れを抑制する、混和剤として用いられている。

今回、層状に剥離が起こった原因としては、鉄筋コンクリート管の表面から一定の深さの部分に、混和剤として使用されたエトリンガイトが集まり、そこで再結晶化、膨張し剥離に至ったと考えられる。

通常のコンクリートの場合には、混和剤は分散し一定の部位に集中することはないが、鉄筋コンクリート管は遠心成形を行うため、比重の差により内面からペースト層、モルタル層、コンクリート層と層が形成されやすい。

エトリンガイトも同様にコンクリート中に混合され分散していたものが、遠心成形の過程で一定の部分に層状に集中していったものと考えられる。

2.3.8. 考察

- (1)測定の結果、中性化が最も進行していたのは管内面の吃水線部から液相部に掛けてであった。
- (2)試料の分析の結果、吃水線部では、中性化部と未中性化部の境から、管内面に向かい Ca/Si 比が減少し、管頂部では一定であった。吃水線部では中性化部の炭酸カルシウム量は、表面部よりも内部で多量に存在していることが確認された。
- (3)管頂部での二酸化炭素による中性化は、カルシウムの溶出が少ないためコンクリートの緻密さが保たれ進行が小さかったと考えられる。
- (4)吃水線部では、下水によるフラッシングにより炭酸カルシウムが可溶性の重炭酸カルシウムへと変化し溶出したと考えられる。この結果、中性化は促進され管頂部よりはるかに大きなものとなったと考えられる。
- (5)層状に剥離が起こった原因としては、鉄筋コンクリート管の表面から一定の深さの部分に、混和剤として使用されたエトリンガイトが集まり、そこで再結晶化、膨張し剥離に至ったと考えられる。

2.4. 小口径鉄筋コンクリート管の中性化から考察した耐久性

2.4.1. 目的

小口径鉄筋コンクリート管の主な劣化は中性化であった。この中性化は通常の構造物とは逆に、液相部で進行していることが確認できた。鉄筋コンクリート管は補強などのために内部に鉄筋を配置していることから、鉄筋コンクリート構造物と同様に、中性化により内部鉄筋の腐食が発生する時期を寿命と考えることができる。

本項では、管を丸ごと採取した1本物試料で、約1mの長さに切断した後の、強度試験結果による耐久性の検討、および、中性化深さの測定結果より中性化速度式を用いて、内部鉄筋の腐食が発生するまでの期間を計算し、これを耐用年数として検討を行った。

2.4.2. 試験方法

2.4.2.1. 試験項目及び調査対象試料

調査項目は強度の面から耐久性を検討する目的でひび割れ強度を測定し、また、同時に中性化深さ測定結果より中性化速度係数を計算し、中性化及び強度から耐久性の検討を行った。

調査対象試料は、強度試験を行うために管を破壊せずに取り出した一本物試料とした。

2.4.2.2. 強度試験方法

強度試験は、JIS A 5303 に準じひび割れ強度を測定した。試験状況を写真 2.4.1 に示す。

試験は現地での採取の際に管の端が欠けた場合があったため、管の中央部にひび割れのないもの 14 本を選択し、ひび割れのない中央部約 1m を切断し、1m 当たりの荷重(kN/m)で比較した。

管の切断には、直径約 1 m のスラブ切断用のカッターを用い切断を行った。

また、比較対象として未使用の鉄筋コンクリート管も同様に試験を行った。

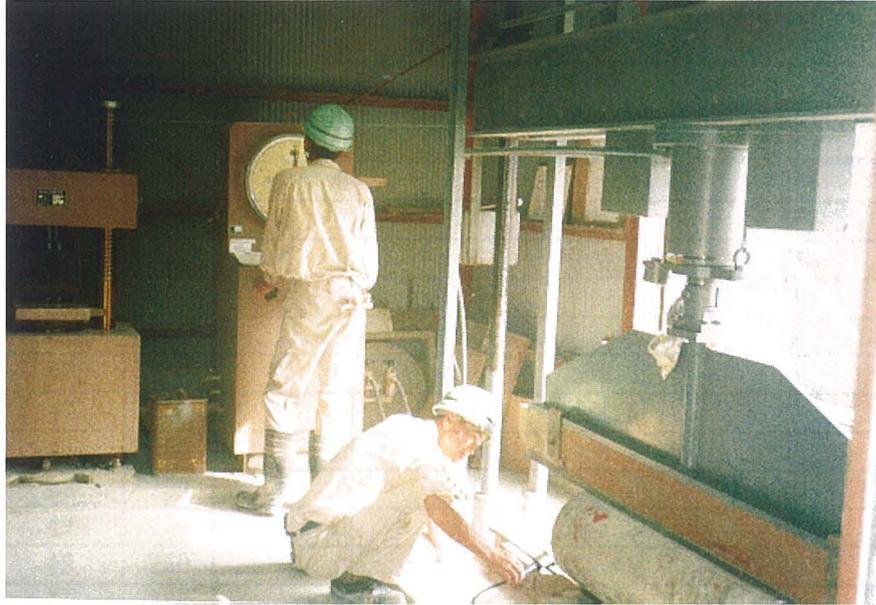


写真 2.4.1 鉄筋コンクリート管の強度試験状況

2.4.3. 中性化速度式による耐用年数の検討結果

2.4.3.1. 中性化速度係数

中性化深さ測定結果を表 2.4.1 に示す。鉄筋コンクリート管断面の中性化は、多くの場合吃水線部から管底部で進行し、管頂部でほとんど中性化していなかった。管頂部で中性化していたのは 2 試料だけであった。また、5 試料では外面からも中性化していた。外面からの中性化が進行していた部位は、吃水線部より下の部分であった。

以上の結果より、耐用年数の計算は最も安全側を考慮し、中性化の進行が早かった吃水部内面の測定結果を基に中性化速度係数を計算した。

表 2.4.1 中性化深さ測定結果

番号	形式	設置年度 (昭和年)	管径	①管頂外面 (mm)	②管頂内面 (mm)	③吃水線部 内面 (平均値mm)	④管底内面 (mm)	⑤管底外面 (mm)	最大中性化深さ (mm)	
1	A	33	250	0	0	4	2	0	4	
2	A	39	200	2	0	7	3	4	7	
3	A	39	200	0	0	8.5	6	7	10	
4	A	39	200	0	0	7	2	5	8	
5	A	41-45	250	5	0	5	1	5	5	
6	B	47	250	0	0	5.5	0	0	6	
7	B	47	250	0	0	6	0	0	7	
8	B	47	250	0	0	9.5	10	0	10	
9	B	49	250	0	0	4	4	0	4	
10	B	49	250	0	0	5.5	0	6	6	
11	B	49	250	0	0	5	2	0	5	
12	B	51	250	0	0	5.5	2	0	6	
13	B	51	250	0	0	8	6	0	8	
14	B	51	250	0	0	6.5	2	0	7	
15	B	平成8年	250	ブランク (未使用)						
16	B	36	250	0	0	5	5	0	5	
17	A	45	250	0	0	7	6	0	7	
18	B	44	250	0	0	2.5	1	0	3	
19	B	44	250	0	0	3.5	1	0	4	
20	B	44	250	0	1	4	3	0	4	
21	B	44	250	0	0	5	3	0	6	
22	B	44	250	0	1	2	1	0	2	
23	B	44	250	0	0	5	2	0	5	
平均値				0.32	0.09	5.5	2.82	1.23	5.86	

一般に中性化深さ(C)は経過年数(t)の平方根に比例するという中性化速度式(式2.4.1)として表される⁶⁰⁾。

中性化速度式 : $C = A\sqrt{t}$ 式 2.4.1

C : 中性化深さ(cm) A : 中性化速度係数

t : 経過年数(年)

ここで、中性化速度係数(A)は中性化に関わるコンクリートの水セメント比や二酸化炭素濃度により決定される値である。したがって、中性化に関わる種々の要因を個々に考慮することなく、中性化速度係数により耐用年数の推定が行えると推定し検討を行った。

吃水線部内面の測定値より中性化速度係数を計算した結果、表 2.4.2 の値となった。値のばらつきは図 2.4.1 に示すように、正規分布グラフに近い状態であった。

表 2.4.2 吃水線部内面の中性化速度係数計算結果

番号	布設年代 (昭和年)	経過年数	③吃水線部内面 (平均値 mm)	中性化 速度係数
1	33	38	4	0.065
2	39	32	7	0.124
3	39	32	8.5	0.150
4	39	32	7	0.124
5	41-45	28	5	0.094
6	47	24	5.5	0.112
7	47	24	6	0.122
8	47	24	9.5	0.194
9	49	22	4	0.085
10	49	22	5.5	0.117
11	49	22	5	0.107
12	51	20	5.5	0.123
13	51	20	8	0.179
14	51	20	6.5	0.145
15	平成 8 年			
16	36	35	5	0.085
17	45	26	7	0.137
18	44	27	2.5	0.048
19	44	27	3.5	0.067
20	44	27	4	0.077
21	44	27	5	0.096
22	44	27	2	0.038
23	44	27	5	0.096
平均値			5.5	0.104*
標準偏差				0.039

*：平均値は全体平均 (0.109) から 2σ 以上離れた No.8 を除いた値である。

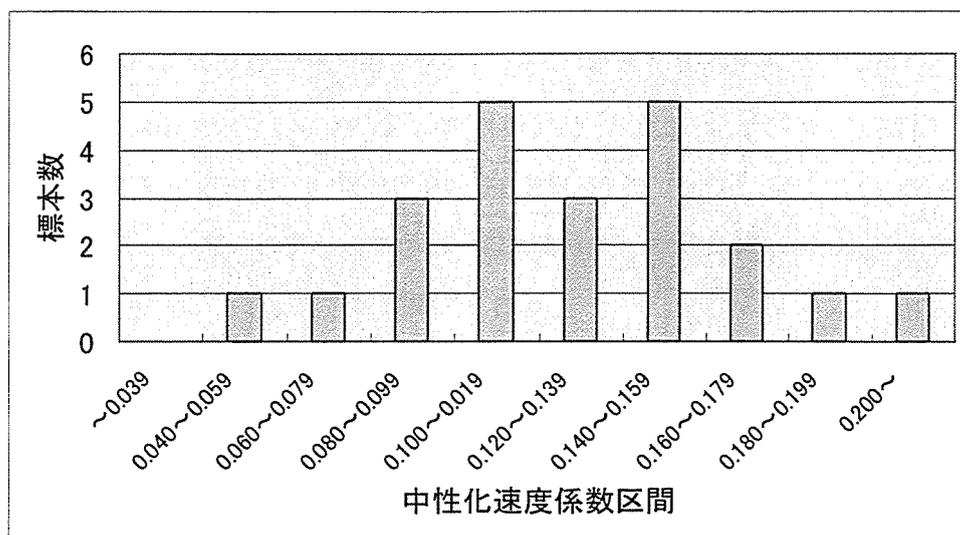


図 2.4.1 中性化速度係数分布

中性化速度係数の計算結果から、全体平均値の 0.109 より 2σ 以上離れた値を除くと、最大中性化速度係数は、経過年数 20 年で 8mm 中性化が進行した場合の 0.179 であった。また、その平均値は 0.104 であった。

以上の結果から、耐用年数の推定は単純に中性化速度係数を用いて検討できると考えられ、そのばらつきは確率的な変動として捕らえることができる。

2.4.3.2. 鉄筋が腐食し始めるまでの期間

鉄筋コンクリート構造物では、鉄筋が腐食するまでの期間が耐用年数とされている。そこで、平均中性化速度係数及び最大中性化速度係数より鉄筋が腐食するまでの期間をもとめ検討を行った。

鉄筋の腐食はフェノールフタレイン発色位置より 3mm~6mm 内側の部分に腐食限界ラインがあるとされている⁶⁰⁾。これは、pH が水酸化カルシウムと炭酸カルシウムが混在する部分で、それらのバランスによって変化していくことによる。フェノールフタレインの発色 pH は pH8.2~10.0 で、鉄筋の腐食限界 pH は pH11 程度である。

2.3 項で詳述した、吃水線部コンクリートのカルシウム化合物の分析結果から、フェノールフタレイン発色部より 3mm 程度内部まで炭酸カルシウムが侵入し水酸化カルシウム量が減少していたことから、ここでは、フェノールフタレイン法により測定した中性化深さ

が、鉄筋位置から 3mm 離れた位置に到達する期間を耐用年数として計算した。

鉄筋コンクリート管の配筋は、中央部に主筋として円周方向に鉄筋が配置され、その内側に補強筋が軸方向に配置されている。今回採取したφ250mm 口径管で使用されている鉄筋はφ3.2mm であった。また、管厚は 32mm であったことから、図 2.4.2 に示すようにかぶり厚さを 11mm と考えることができる。したがって、中性化深さが 8mm に達するまでの期間を鉄筋が腐食し始めるまでの期間とした。

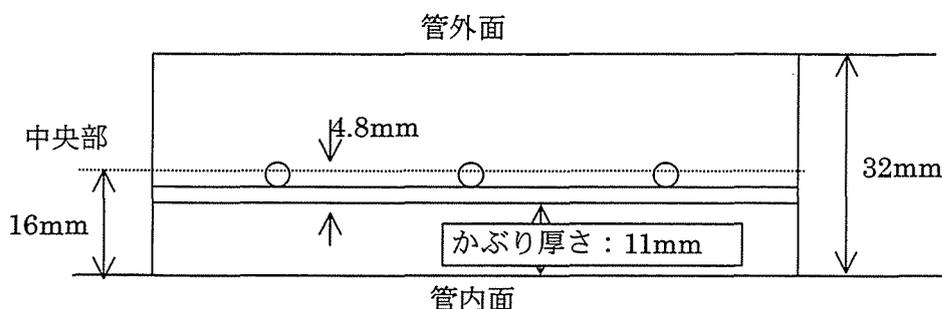


図 2.4.2 鉄筋コンクリート管(φ250mm)鉄筋位置図

中性化速度式による理論値と実測値の関係を図 2.4.3 に示す。平均中性化速度係数を用いた場合、中性化が 8mm に達するのは使用開始から約 60 年後となった。また、最大中性化速度係数を用いた場合は 20 年となった。今回採取した試料の鉄筋は、若干の点錆が確認された程度であった。

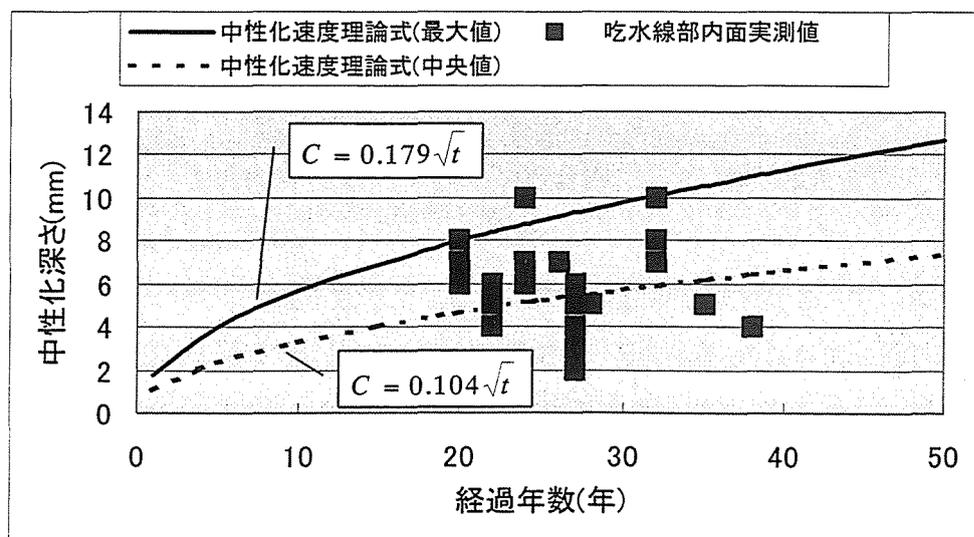


図 2.4.3 中性化速度式と理論値の関係

2.4.3.3. 経過年数による鉄筋が腐食し始める割合

中性化深さが 8mm に達する割合を鉄筋腐食確率とし、経過年数による鉄筋腐食確率の変化を検討した。

中性化が 50 年で 8mm に到達する中性化速度係数は 0.113 である。この値は、吃水線部内面の平均中性化速度係数に 0.23σ を足した値と同じであることから、正規分布の確率変数より、50 年経過後には約 40% の割合で中性化が 8mm に到達していると考えられる。

同様に正規分布の確率変数より求めた、鉄筋腐食確率を図 2.4.4 に示す。

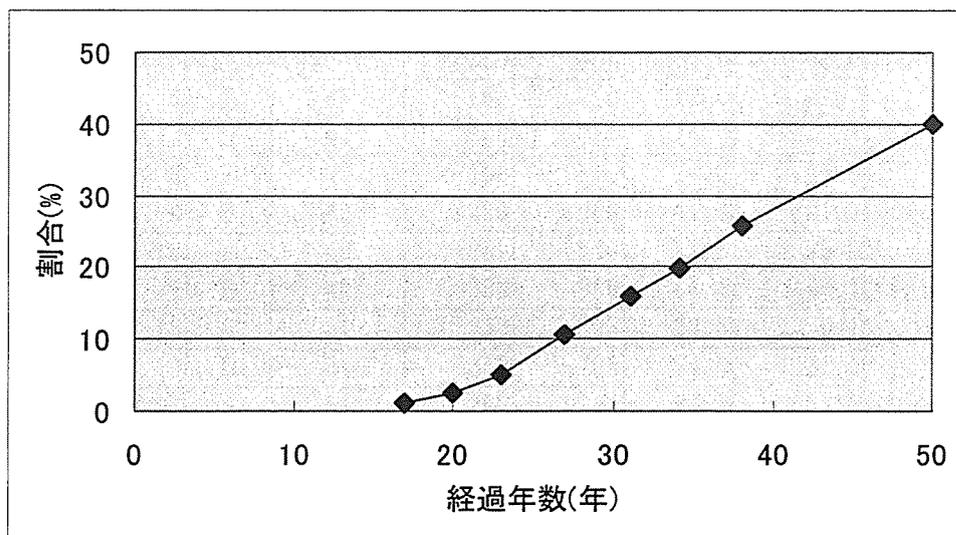


図 2.4.4 経過年数毎の中性化が鉄筋位置に達すると予想される割合

鉄筋コンクリート造構造物では、工場あるいは倉庫などでは鉄筋腐食確率が 50% に達した時点を経過年数としている。

鉄筋コンクリート管の耐用年数の基準となる鉄筋腐食確率は規定されていないが、工場や倉庫など同様に考えると、今回の調査結果では、小口径鉄筋コンクリート管の腐食確率は 50 年後に 40% であり、耐用年数を満足していると判断できる。しかし、吃水線部における中性化の進行が耐久性に影響を与える可能性がないとはいえず、今後更に検討が必要と考えられる。

2.4.4. 強度試験による耐久性の検討結果

強度試験結果を表 2.4.3 に示す。

表 2.4.3 強度試験結果

番号	型式	設置年度	口径	有効長 (mm)	荷重 (kN)	荷重 (kN/m)
1	A	33	250	902	24.0	26.6
2	A	39	200	990	36.8	37.1
3	A	39	200	970	15.5	16.0
4	A	39	200	970	37.8	38.7
5	A	41~45	250	992	52.0	52.0
6	B	47	250	780	15.4	19.7
7	B	47	250	720	26.0	36.1
8	B	47	250	715	24.0	33.5
9	B	49	250	1008	41.4	41.4
10	B	49	250	646	22.8	35.0
11	B	49	250	960	44.4	46.1
12	B	51	250	863	26.0	30.1
13	B	51	250	795	24.6	31.6
14	B	51	250	996	33.8	33.8
15	B	平成8	250	965	31.8	32.8

強度試験の結果、JIS A 5303「遠心力鉄筋コンクリート管」の規格値(16.67kN/m)と比較した場合に、ほとんどの試験体はひび割れ荷重の規格値を超えていた。しかし、昭和 39 年に布設された試料番号 3 は規格値を下回っていた。

平均値は経過年数により大きな差はないが、昭和 30 年代(試料番号 1.2.3.4)および昭和 40 年代(試料番号 5.6.7.8.9.10.11)布設の試料ではひび割れ強度に大きなばらつきがあった。経過年数と強度のばらつきを図 2.4.5 に、標準偏差と経過年数の関係を図 2.4.6 に示す。

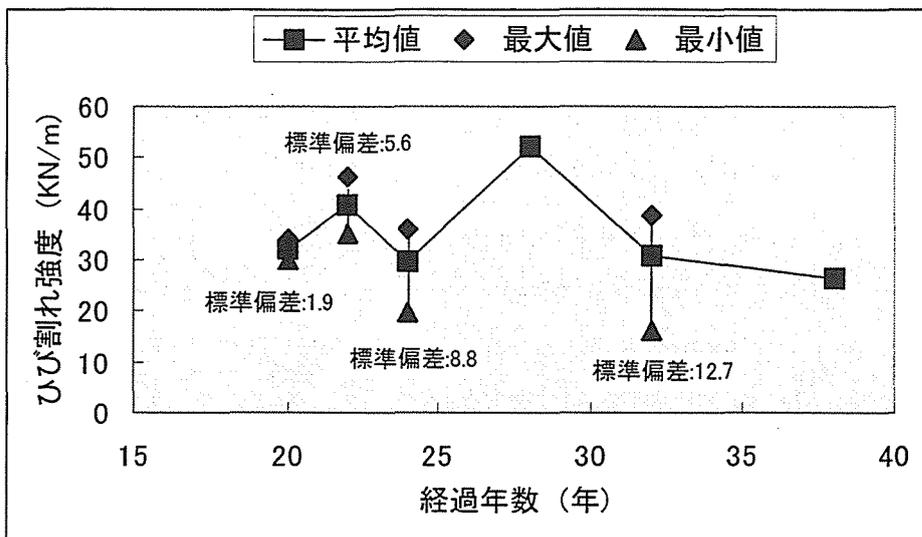


図 2.4.5 経過年数と強度のばらつき

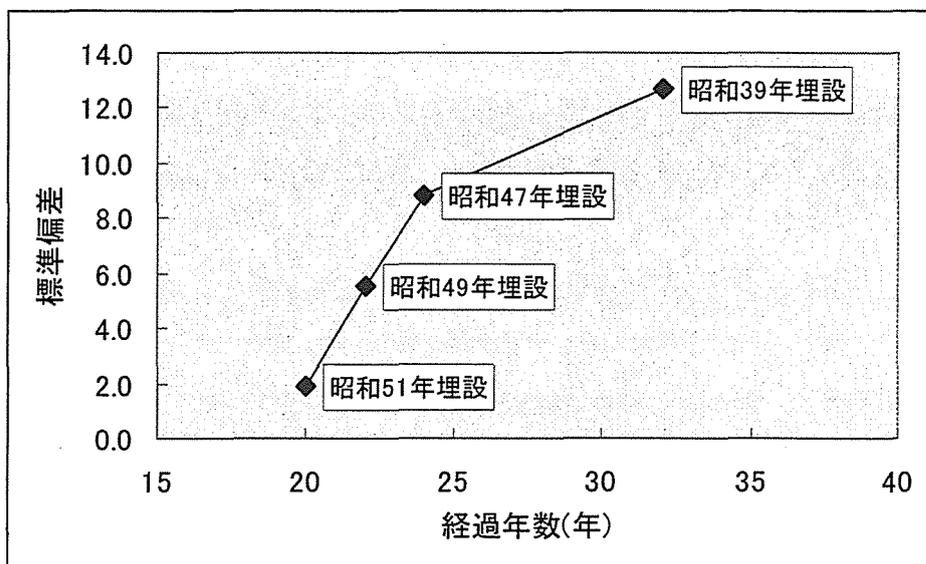


図 2.4.6 ひび割れ強度の標準偏差の経年変化

経過年数が 20 年では標準偏差は 1.9kN/m と小さな値を示し、また基準値を上回っていたので耐久性に問題は生じていないといえる。

しかし、年数が経過するとこれに比例する形で標準偏差が大きくなっており、経過年数が 32 年では標準偏差は 12.7kN/m とかなり大きな値となり、また一部の試験体では規格値を下回っていた。

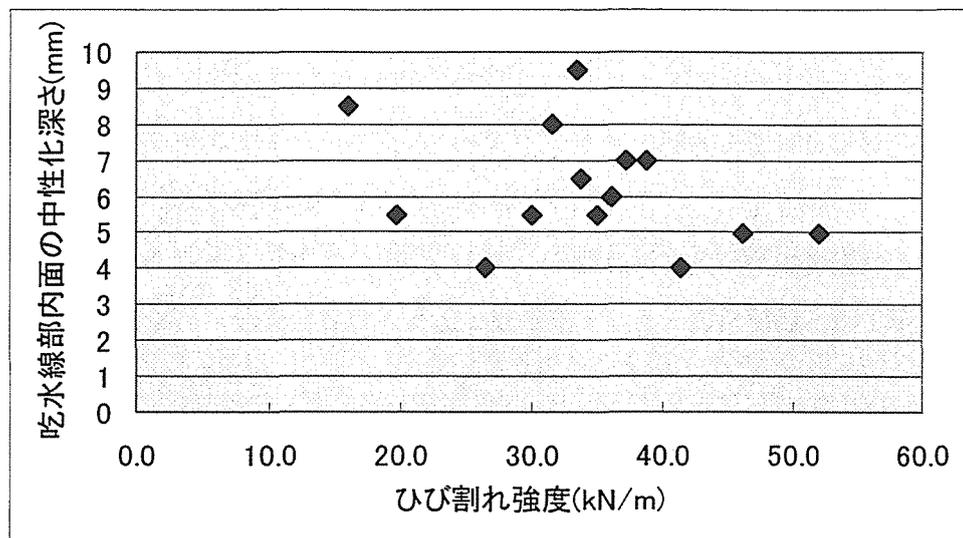


図 2.4.7 ひび割れ強度と吃水線部内面の中性化深さの関係

鉄筋コンクリート管の液相部で中性化が進行し、液相部の中性化はコンクリート中のカルシウムが溶出していることから⁵⁶⁾強度に何らかの影響を与えることが予想される。

図 2.4.7 にひび割れ強度と中性化深さの関係を示す。

今回の試験結果では、中性化深さと強度の明確な関係が見られなかったが、カルシウムが溶出する吃水線部等の中性化に伴い強度が低下する傾向が伺える。

今後、更に調査を進め強度と吃水線部から管底部にかけての中性化との関連を明確にする必要があると考えられる。

2.4.5. 考察

- 1) 中性化が鉄筋位置に到達する期間は、平均中性化速度係数を用いた計算では 60 年であった。また、最大中性化速度係数を用いた場合には 20 年であった。
- 2) 耐用年数を鉄筋の腐食確率から検討した結果、50 年以上と考えられる。また、今回調査した試験体の鉄筋状態は、点錆び程度であった。
- 3) 強度試験結果から、経過年数に関連して強度のばらつきが大きくなった。
- 4) 今回の試験結果では強度と中性化深さの間に明確な関係が得られなかったが、カルシウムが溶出する吃水線部等の中性化に伴い強度が低下する傾向が伺える。

2.5. 結論

本研究では、平成 7 年に発生した阪神大震災に伴い掘り上げられた神戸市内の小口径鉄筋コンクリート管を収集することにより、サンプル収集の問題を解決し小口径鉄筋コンクリート管の劣化について調査を行った。

小口径鉄筋コンクリート管の調査項目として、中性化深さ及び微生物腐食を挙げた。これは、塩害や凍害などは土中埋設であることを考慮すると、劣化要因として除外できる為である。

微生物腐食と中性化深さを調査項目としたことから、コンクリート管の管頂部を断片試料として収集した。サンプルの収集は神戸市内の 9 つの区全域で行い、総数は 600 個以上に達した。その布設年代は昭和 30 年代から 50 年代まで約 20 年間の幅があった。また、管を丸ごと掘り上げた一本物試料も収集した。

収集した試料 603 検体、管の総延長約 1.2 km の区間では微生物腐食による顕著な腐食劣化はなかった。これは、家庭への直結管であることから、排水が滞留することなく硫化水素が発生しなかったためと考えられる。

小口径鉄筋コンクリート管の管頂部で中性化はほとんど進行していなかった。中性化深さ測定結果は 0mm を中心とする分布であった。したがって、中性化の進行程度を中性化深さの平均値や中性化速度で表すことは出来ないため、小口径鉄筋コンクリート管の中性化の程度は度数分布の広がりによって比較した。

中性化の進行速度は、二酸化炭素濃度、湿度等の環境要因とコンクリートの強度または密度に関与する水セメント比(W/C)に関連する。W/C は、鉄筋コンクリート管の作成年度によって、使用材料の変化に伴い変更されてきた。そこで、同一年代の試料により使用材料(粗骨材)で分けて検討を行った。二酸化炭素濃度等の環境要因は、排水の特性により変化すると考え、布設地域の業種別に検討を行った。

これらの検討の結果、小口径鉄筋コンクリート管の中性化の進行程度に関する要因として、使用粗骨材の変化に伴うコンクリートの W/C の違いが大きく関与していると考えられた。

管を丸ごと掘り出した一本物試料の断面の中性化深さを測定した結果、吃水線部から管底部の排水で満たされる部分で進行していた。これは全ての試料で同様に見られた。

一般に中性化は水中では進行しないと言われている。小口径鉄筋コンクリート管の中性

化状況は全く逆の結果であった。したがって、小口径鉄筋コンクリート管には特有の中性化の機構があると考えられ、これを検討した。

管頂部のコンクリートにおいて、炭酸カルシウムの形成状況から二酸化炭素の侵入が認められた。しかし、水酸化カルシウムも確認でき、この水酸化カルシウムによりアルカリ性が保たれ中性化が進行していないと考えられた。

一方、吃水線部の中性化部では、水酸化カルシウムが確認できなかった。さらに、吃水線部のコンクリート表面はEDX分析結果によるCa/Si比からカルシウムが減少していることが確認できた。

以上の結果から、小口径鉄筋コンクリート管の管頂部の二酸化炭素による中性化は、カルシウムの溶出が少ないためコンクリートの緻密さが保たれたため、進行が小さかったと考えられる。一方、吃水線部では、下水のフラッシングにより炭酸カルシウムが可溶性の重炭酸カルシウムへと変化し溶出し、この結果、中性化は促進され管頂部よりはるかに大きなものとなったと考えられる。

層状に剥離が起こった原因として、鉄筋コンクリート管の表面から一定の深さの部分に、混和剤として使用されたエトリンナイトが集まり、そこで再結晶化、膨張し剥離に至ったと考えられる。

中性化が進行していた試料の鉄筋を目視により確認した結果、中性化が一次的な要因と考えられる錆の発生はなかった。しかし、鉄筋コンクリート管も鉄筋による補強を行っていることから、鉄筋コンクリート構造物の一つと考えられ、中性化が鉄筋位置に達するまでが耐用年数と考えられる。

小口径鉄筋コンクリート管の耐久性に関して強度試験及び中性化速度係数より検討した結果、中性化が鉄筋位置に到達する期間は、平均中性化速度係数を用いた計算では60年であった。また、最大中性化速度係数を用いた場合には20年であった。

耐用年数を鉄筋の腐食確率から検討した結果、50年以上と考えられる。また、今回調査した試験体の鉄筋状態は、点錆び程度であった。

強度試験結果から、経過年数に関連して強度のばらつきが大きくなった。

強度が低下する要因として、吃水線部から管底部にかけての中性化でカルシウムが溶出することと関連することが考えられたが、今回の試験結果では明確な関係は得られなかった。

以上のことから、小口径鉄筋コンクリート管の劣化度調査において、微生物腐食だけで

なく、中性化の進行状況も確認する必要があるといえる。

中性化の進行状況には大きなばらつきがあるため、いくつかのサンプルを取る必要があるが、そのサンプルは、吃水線部において採取し耐用年数を検討する必要があるといえる。

また、今回の調査結果から最低でも20年の耐用年数が確保できると考えられることから、劣化度調査は布設後20年を目安に計画すれば良いといえる。

3. コンクリート防食被覆の耐久性に関する検討

3.1. 緒論

近年、排水処理施設において微生物腐食が、大きな問題の一つとして取り上げられている。微生物腐食は、排水中から発生する硫化水素に起因する劣化であるため、排水処理施設に特有で苛酷な劣化現象である。

微生物腐食対策として、日本では樹脂ライニングによるコンクリートの保護（防食被覆）が一般的に適用されてきた。

防食被覆の適用方法については、日本下水道事業団より「コンクリート防食指針(案)」(以下 JS 指針(案))が平成 3 年に発行されている⁶¹⁾。この JS 指針(案)は平成 5 年⁶²⁾及び平成 9 年³²⁾に改訂され現在に至っている。また、小規模排水処理施設に対しては、社団法人日本農業集落排水協会より平成 6 年に「JARUS 型農業集落排水処理施設 コンクリート防食指針(案)」⁶³⁾が発行され、平成 12 年に「日本農業集落排水協会－コンクリート防食設計指針－、日本農業集落排水協会－コンクリート防食施工指針－」(以下 JARUS 指針)⁴²⁾が発行されている。

防食被覆の耐用年数は、およそ 10 年が要求されているが、施設の標準耐用年数 50 年に比較して短く、定期的に補修を行う必要がある。さらに、近年では様々な材料を用いた高耐久性工法が開発されていること、また、既存コンクリート構造物の補修について広く検討されている中で、初期の防食被覆も補修の時期を迎えていることから、防食被覆の耐久性を見直すことは重要な課題の一つとなっている⁴³⁾。

防食被覆の耐久性に関わる要求性能として、①耐酸性(耐硫酸性)、②遮断性(硫酸の遮断性)、③接着安定性の 3 つがあげられる。

耐酸性及び遮断性に関して JS 指針(案)、JARUS 指針共に、コンクリート処理槽の硫化水素濃度及び表面 pH により、各処理槽の劣化環境を A～D 種または 1～3 種に分類し、これに対応して防食被覆工法を材質及び被覆層の厚みにより分類し、それぞれの環境に応じた仕様を選択することにより、耐酸性及び遮断性を確保している。

耐酸性及び遮断性の耐久性は、酸による樹脂の変質の他に自然劣化も関与していると考えられるため、供用施設に於いて長期間の暴露試験を行い、現場の状況を把握し促進試験方法を決定する必要がある。

これまで、防食被覆の耐久性に関していくつかの知見があるが^{64),65)}、樹脂自体の劣化状況は調査されていない。樹脂の耐久性に関する調査手法は樹脂への侵食性物質の浸透状況を測定する方法^{66),67)}や赤外線分析によるポリマーの分析が考えられる^{68)~70)}。

また、劣化状況の判定手法に関してはまだ明確に規定されていない。

接着安定性を確保するため、防食被覆の仕様は躯体と素地調整材間のプライマー（プライマー①）、素地調整材、素地調整材と防食被覆材間のプライマー（プライマー②）、防食被覆材の4つの材料の組み合わせにより決定されている。

しかし、材料によっては適切な接着力が得られない組み合わせや、様々な環境要因による物理的な負荷により障害を生じる場合がある。

特に、無機材料であるコンクリートと有機材料である防食被覆の接着を介在するプライマー①、及び素地調整材は防食被覆の接着性に強く関連していると考えられる。

接着安定性の試験はコンクリート中に含まれる水分の影響を考慮した湿潤面に対する接着性の評価しか行っていない。しかし、供用環境においては様々な環境要因が加わることにより、期待される耐用年数を満足しない材料が見受けられる。

接着性を低下させる要因として、温度変化^{72),73)}やコンクリート中の水分の移動による圧力が考えられる。

供用環境においては、さらに、樹脂の自然劣化による強度低下がふくれやはがれ等の接着障害に関与していると考えられる。

そこで、3.2項では小規模処理施設に防食被覆を施した試験体を5年間曝露し、長期的な樹脂の変質および樹脂への硫黄の浸透状況について確認を行った。

これらの結果は、防食被覆の耐久性評価方法の資料として重要であり、さらに、実際の現場における耐久性の評価結果としても重要である。

3.3項では、接着安定性の耐久性に関わる機構について、これまでの知見をまとめ接着安定性に関わる検討課題を整理した。

そして、3.4項では、供用施設においてコンクリートに水分が浸透するようにした試験体を5年間浸漬し、長期的な素地調整材の樹脂の変質と、接着性に関わる損傷状況を調査した。

3.2. コンクリート防食被覆における防食被覆材の樹脂の劣化と耐久性

3.2.1. 目的

コンクリート防食被覆の目的は、微生物により生成された硫酸をコンクリート躯体へ接触させないように保護することである。このため、防食被覆材には耐酸性と遮断性が求められる。しかし、有機質材料である防食被覆材は自然劣化し、また、硫酸もゆっくりと浸透しているはずである。したがってこれらの点から防食被覆材の耐久性は検討されるべきである。しかし、水槽内での樹脂の劣化と耐久性能に関する報告は少ない⁷⁰⁾。

そこで本項では、小規模污水处理施設に5年間防食被覆を施した試験体を設置することにより、防食被覆材の長期的な耐久性について検討を行った。

3.2.2. 試験方法

3.2.2.1. 試験項目

試験は、日本農業集落排水協会 JARUSⅢ型施設である H 地区処理施設で行った。試験期間は、平成6年3月～平成11年3月までの5年間である。

試験では、コンクリート角柱の全面を防食被覆したものを試験体とし、硫化水素濃度が比較的高く、微生物腐食が発生しやすい環境である嫌気性ろ床槽に曝露した。暴露試験状況を図3.2.1に、また、試験を行った嫌気性ろ床槽第3室の環境を表3.2.1に示す。

曝露した試験体は、重量変化及び外観観察を行うと共に、2年経過後及び5年経過後に防食被覆の樹脂の変化及び硫黄の浸透状況を分析した。

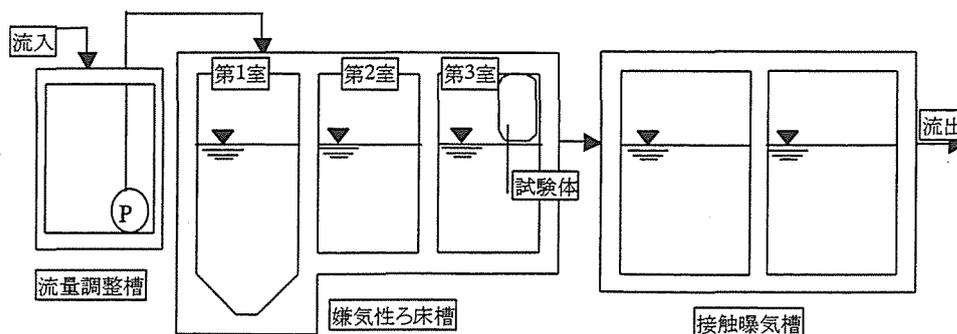


図 3.2.1 暴露試験状況

表 3.2.1 環境測定結果

測定場所	嫌気性ろ床槽第3室					
	6ヶ月	1年	2年	3年	4年	5年
経過年数						
槽内気温 (°C)	24.1	18.1	14.5	18.2	12.7	18.8
槽内湿度 (%)	83	65	75	65	65.7	62
硫化水素濃度(ppm)	21	13	5	1.5	2.5	12
二酸化炭素濃度(ppm)	400	1,000	1,000	500	800	800
水温 (°C)	24.6	17.3	15.5	17.0	16.2	17.7
pH	7	7	7.28	-	6.9	7.1
溶存酸素濃度 (mg/ℓ)	0.41	0.28	0.57	0.27	0.25	0.1
溶存硫化物濃度 (mg/ℓ)	9	4.5	.	7	6	3

3.2.2.2. 試験体

試験には 15×25×6cm のコンクリートに防食被覆を施した試験体を用いた。用いたコンクリートは設計基準強度 23.5MPa とし、コーナー部は被覆欠陥が生じないように面取りを行った。コンクリートは打設後 28 日間水中養生を行った。防食被覆を施す際には、表面水分量が 5%以下になるまで室内で乾燥を行った。

試験体に施した防食被覆工法を表 3.2.2 に示す。

試験体数は各被覆仕様に対して 4 体とし、1 体は未浸漬の比較用とした。

表 3.2.2 防食被覆工法

試験体 番号	防食被覆仕様			
	プライマー①	素地調整材	プライマー②	上塗り材
1	なし	エポキシポリマー セメントモルタル	水系エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1プライ
2	ポリウレタン樹脂	ポリエステルパテ	なし	不飽和ポリエステル樹脂1プライ
3	なし	エポキシポリマー セメントモルタル	ビニルエステル樹脂	ビニルエステル樹脂1プライ
4	なし	エポキシポリマー セメントモルタル	混和用樹脂	自己乳化型エポキシレジンモルタル
5	-	-	-	コンクリート (未被覆)

3.2.2.3. 防食被覆材分析方法

上塗り材の耐酸性及び遮断性の確認を目的に、浸漬開始 2 年後及び 5 年後に各被覆仕様毎に 1 体ずつ引き上げ、目視による外観状況の観察および走査型電子顕微鏡

(SEM:scanning electron microscope) による上塗り材の表面観察を行った。同時に、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX: energy dispersed X-ray spectrometry)を用いて、樹脂中への硫黄の浸透深さの測定を行った。SEM 観察では、株式会社島津製作所製 SUPER SCAN model 330 を用い、EDX 分析では、フィリップスエレクトロニクス株式会社製 EDAX DX4-i CDU/UTW を用いた。EDX 分析は、上塗り材表面及びマイクロカッターにより切断した断面について、樹脂に元来含有される元素及び硫黄(S)を対象に測定した。

また、フーリエ変換赤外分光分析器 (FT-IR: Fourier transform infrared spectroscopy) を用いて、樹脂の状態確認を行った。FT-IR 分析では、日本分光工業株式会社製 IR-810 を用い JIS K 5551 「エポキシ樹脂塗料」の 4.21 項に規定する、JIS K 5407 の 37 「樹脂分の赤外分光法による定性」により分析し、「有機化合物のスペクトルによる同定法」⁷⁴⁾を参考に解析した。測定には KBr 錠剤法を用いた。

3.2.3. 外観観察結果

外観観察結果を表 3.2.3 に示す。外観状況は、表 3.2.4～3.2.6 に従い記録した。

外観観察の結果、エポキシ樹脂 1 プライ被覆に変化は無かった。自己乳化型エポキシ樹脂を用いたレジンモルタルでは、表面の光沢が失われつやがない状態であった。

ビニルエステル樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂 1 プライ被覆では、表面が白く粉を吹いたような状態となり、白化が発生した。ただし、ここで見られた白化は、紫外線による劣化とは異なり、こすっても粉状になった樹脂が手に着くことは無かった。

表 3.2.3 外観観察結果

試験体 番号	防食被覆仕様	2年後外観状況	5年後外観状況
1	エポキシ樹脂1プライ被覆	劣化現象無し	劣化現象なし
2	不飽和ポリエステル樹脂1プライ被覆	白化50%0点	白化50%0点 コーナー部2ヶ所爆
3	ビニルエステル樹脂1プライ被覆	つや引け	白化3点
4	自己乳化型エポキシレジンモルタル (セラミックパウダー入り)	つや引け	つや引け

表 3.2.4 外観観察による劣化現象項目

つやひけ	防食被覆表面がつや（光沢）を失った状態を言う。
白化	防食被覆の表面が変化して白い粉状になった状態を言う。白化の程度はJIS K 5400「塗料一般試験方法, 9.6, 白亜化度」に基づき, その評価写真と比較し白亜化評価点をつけた。白化の程度と評価点方法を表3.2.5に示す。
ひびわれ・はがれ	ひびわれとは防食被覆が何らかの要因により割れてしまった状態や, さらに進行して被覆がめくれた状態をいい, はがれとはひびわれが進行し, 防食被覆が接着性を失って素地と剥離した状態を言う。
ふくれ	防食被覆がガスまたは水などの液体を含んで盛り上がった状態を言う。ふくれの程度は, その大きさと発生面積を測定して表3.2.6に示す方法で示した。

表 3.2.5 白化の程度と評価点

白化の程度	評価点
白化が見られない	10点
ほとんど白化の状態ではない	8点
点々と白化の部分が目立ち始める	6点
白色部と元の色の部分が半々の状態	4点
ほとんど一面白くなり点々と元の色が見える	2点
一面白化	0点

表 3.2.6 ふくれの程度の表示

面積 (%)	ふくれの大きさ(mm)					
	1以下	1~2	2~5	5~10	10~20	20以上
0.5以下	8-A	8-B	8-C	8-D	8-E	8-F
0.5~5	6-A	6-B	6-C	6-D	6-E	6-F
6~10	4-A	4-B	4-C	4-D	4-E	4-F
11~30	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E	2-F
30以上	0-A	0-B	0-C	0-D	0-E	0-F

3.2.4. SEM 観察結果

SEMによる観察の結果、エポキシ樹脂 1 プライ被覆では変化は確認されなかった。また、目視ではつやひけが発生していたエポキシレジンモルタル表面も、特に異常は見られなかった。しかし、白化が見られた不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂の表面には、写真 3.2.1 に示すような微細なひび割れが発生していた。このひび割れは、2 年経過後から発生していた。しかし、5 年経過後に大きく成長している様子は見られなかった。

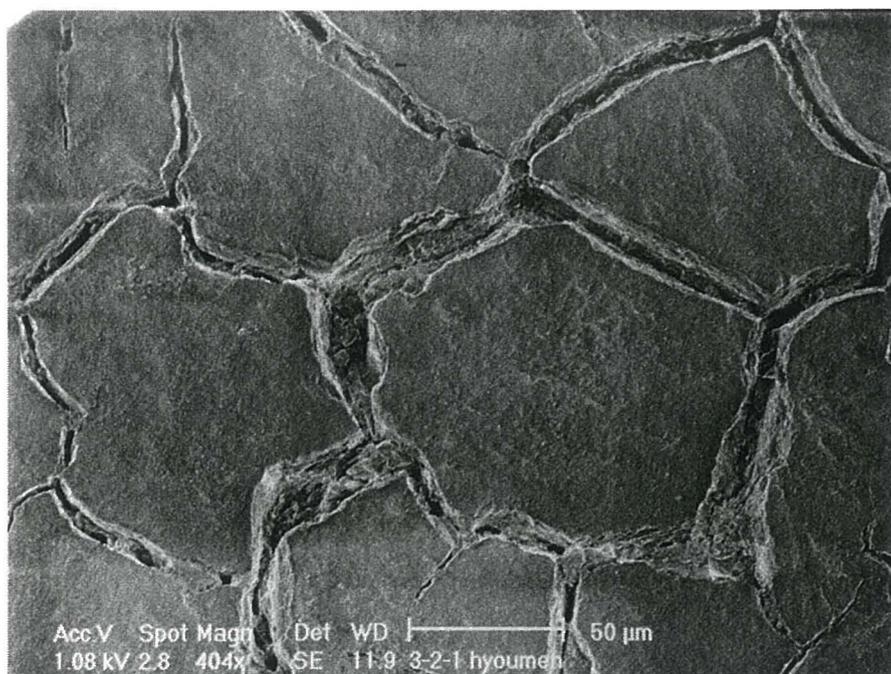


写真 3.2.1 2年経過後ビニルエステル樹脂 1 プライ被覆表面 SEM 写真

3.2.5. FT-IR 分析結果

FT-IR により上塗り材表面部と中心部の分析を行った結果、SEM による観察で変化が見られなかったエポキシ樹脂を用いた被覆では、中心部と表面部のスペクトルに大きな差はなかった。

しかし、不飽和ポリエステル樹脂の場合、樹脂の変化を示すスペクトルの変化が確認された。

図 3.2.2 に不飽和ポリエステル樹脂の分析結果を示す。

3本のスペクトルは、上から被覆中心部、2年経過後、5年経過後の結果である。図 3.2.2 に示すように 5年経過後のスペクトルに大きな変化が見られ、エステル結合の吸収ピークが小さくなり、アルコールの水酸基(-OH)と見られる吸収が大きくなるなど、エステルの加水分解が進行していることが考えられる。

以上の結果から、SEM で確認された微細なひび割れは、エステルの加水分解が原因と考えられる。しかし、不飽和ポリエステル樹脂と同様に、ひび割れが確認されたビニルエステル樹脂では、変化は確認されなかった。これは、ビニルエステル樹脂は不飽和ポリエステル樹脂と比較して、白化の程度が小さく、変化をとらえられなかったためと考えられる。

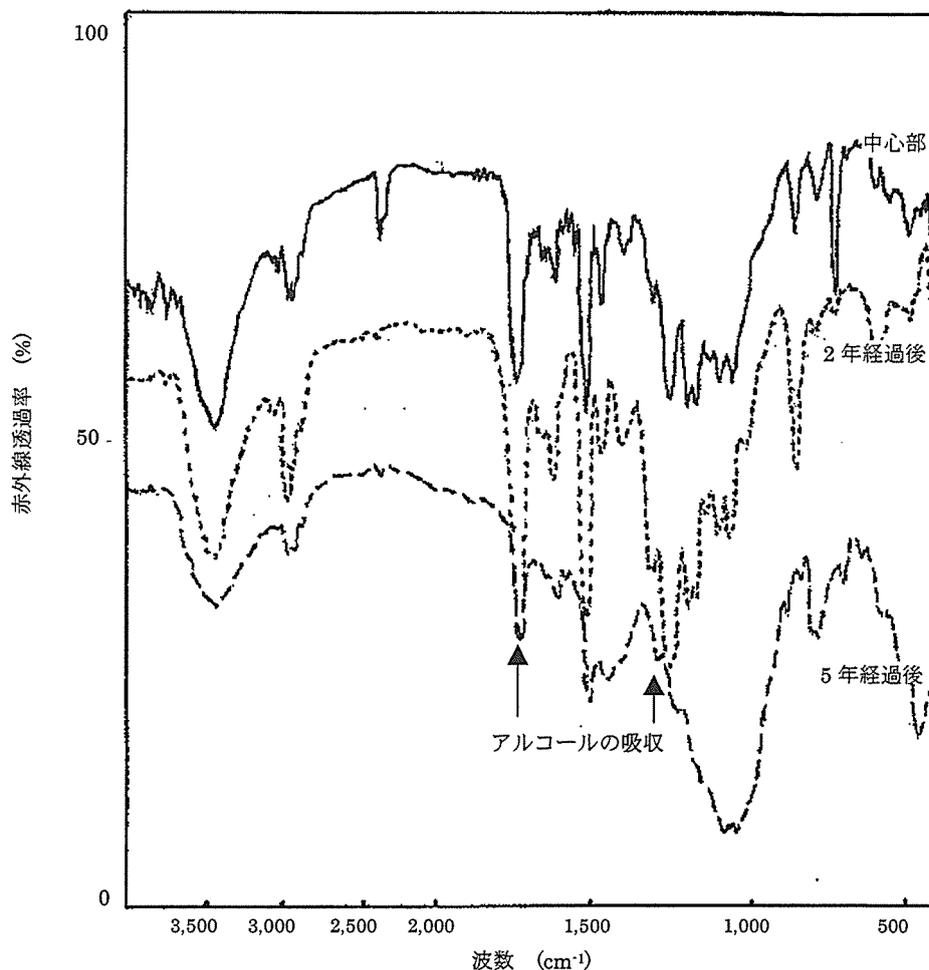


図 3.2.2 不飽和ポリエステル樹脂 1 プライ被覆 FT-IR スペクトル

3.2.6. EDX による硫黄浸透深さ測定結果

EDX により、上塗り材への硫黄浸透状況を分析した結果、エポキシ樹脂 1 プライ被覆、不飽和ポリエステル樹脂 1 プライ被覆、ビニルエステル樹脂 1 プライ被覆では、上塗り材表面には硫黄が確認されたが、被覆中への浸透は確認されなかった。例として、図 3.2.3 に不飽和ポリエステル樹脂 1 プライ被覆の上塗り材断面の硫黄の分布状況を示す。

暴露試験の環境条件は硫化水素濃度が平均約 10ppm であった。無被覆の試験体は、表面は脆弱化し骨材が露出しており中性化深さは 5mm、硫黄浸透深さは約 6mm であった。コンクリート劣化速度は約 1mm/年であり、コンクリートにとって比較的過酷な劣化環境であるといえる。

この環境に対して、エポキシ樹脂 1 プライ被覆は、樹脂の顕著な劣化は確認されず、ま

た、硫黄の侵入も確認されなかったことから、耐環境性および遮断性は十分であるといえる。

ビニルエステル樹脂および不飽和ポリエステル樹脂は、表面に白化があり微細なひび割れが発生していたが、硫黄の浸透は無く表面のみの変化と考えられ、遮断性は保たれているといえる。

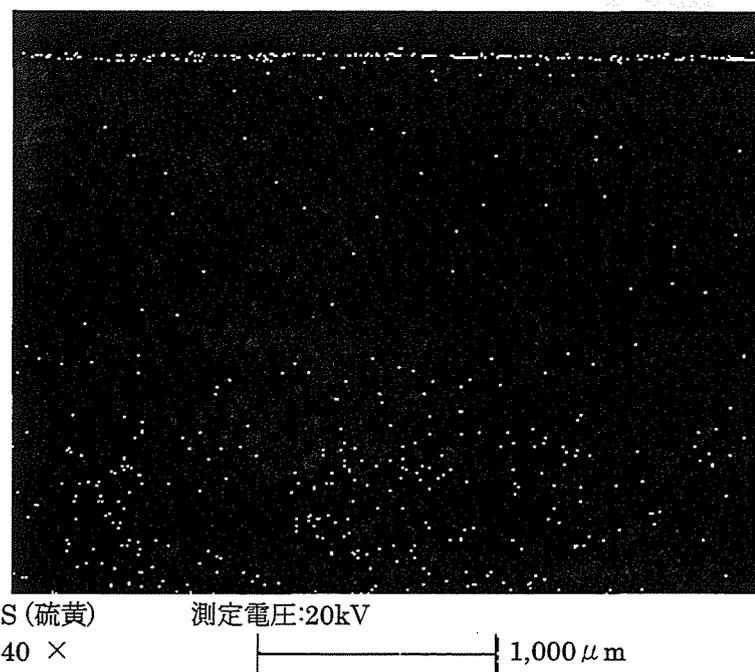
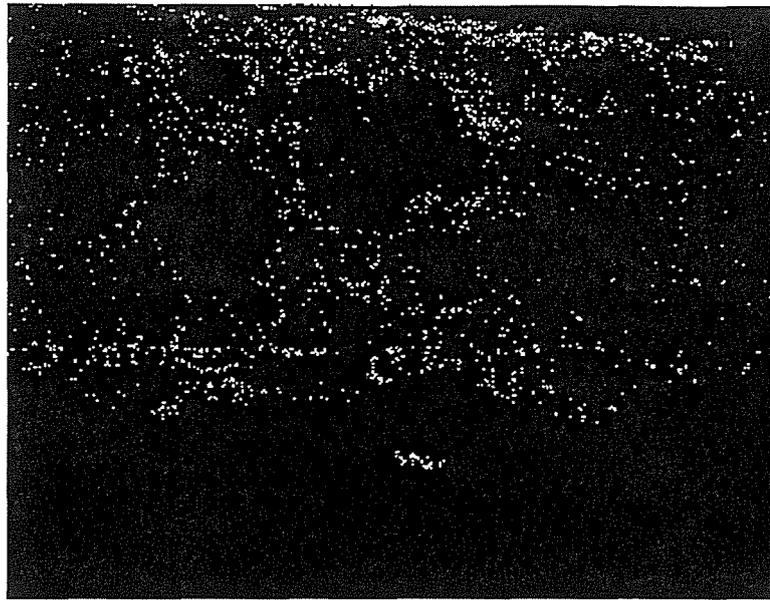


図 3.2.3 不飽和ポリエステル樹脂被覆断面硫黄分布状況

一方、自己乳化型エポキシ樹脂を用いたレジンモルタルの被覆では、外観的な変化等がなく、耐酸性は良好であったにもかかわらず、硫黄は被覆中へ深く浸透しており遮断性に問題があった。図 3.2.4 に硫黄の浸透状況を示す。レジンモルタルの被覆厚さは 5mm で、硫黄の浸透深さは約 1.5mm であった。



S (硫黄) 測定電圧:20kV
40 × |—————| 1,000 μm

図 3.2.4 エポキシレジンモルタル被覆断面硫黄分布状況

3.2.7. 考察

- (1) エポキシ樹脂 1 プライ被覆では耐酸性、遮断性ともに良好な結果が得られた。また、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂では、エステルの加水分解によると考えられる微細なひび割れが発生したが、硫黄の浸透は無く十分な耐久性を示した。
- (2) 自己乳化型エポキシ樹脂を用いたレジンモルタルでは、耐酸性は良好であったが、硫黄が深く浸透し遮断性が低かった。
- (3) 耐酸性と遮断性に関わる樹脂の品質を個別に検討する必要がある。つまり、耐酸性では化学的安定性が求められるのに対し、遮断性では、おそらく樹脂の高密度が求められると考えられる。
- (4) エポキシ樹脂は、硬化剤の種類によって、硬化物の性状が大きく異なるため、種類によって大きな性能の差が発生すると考えられる。

3.3. コンクリートと素地調整材の接着機構と接着障害について

3.3.1. コンクリートと素地調整材の接着機構

コンクリートと防食被覆の接着には 1.化学的相互作用, 2.物理的相互作用, 3.機械的結合の3つが考えられている。

化学的相互作用とは共有結合および水素結合と呼ばれているもので、強い結合力を示す。簡単には化学反応による結合と考えても良い。

物理的相互作用とは分子の引き合う力(ファン・デル・ワールスカ)をいう。接着剤の基本的な原理とされていて、密着することにより生まれる力である。

機械的結合は投錨効果といわれるもので、図 3.3.1 に示すようにコンクリート表面の凹凸に引っかかる力により接着する機構である。

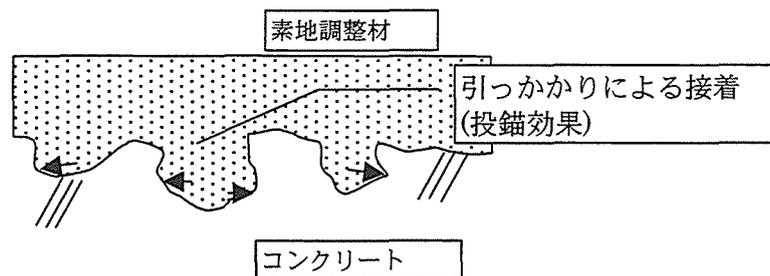
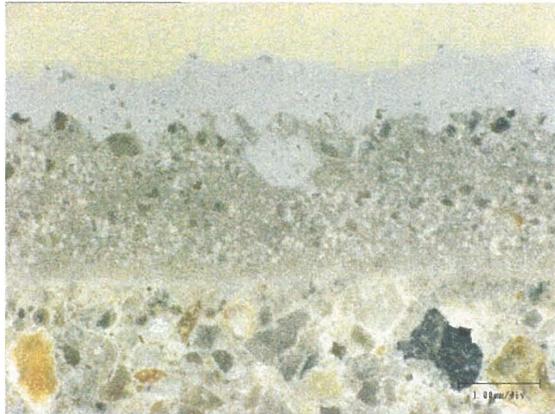


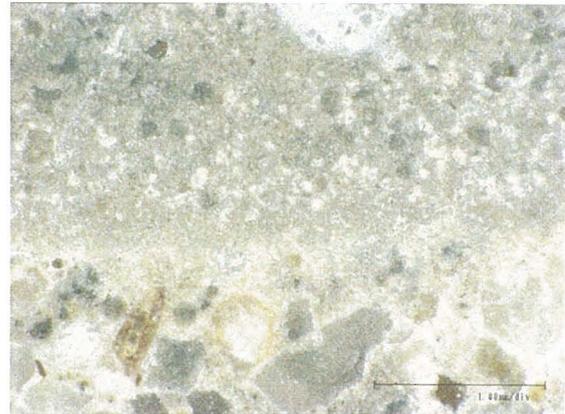
図 3.3.1 投錨効果概念図

接着機構から考えた場合、素地調整材は大きく 2 種類に分けられる。一つは、ポリマーセメントモルタル、もう一つはパテ及びレジンモルタルである。

ポリマーセメントモルタルの場合、接着機構は全てが相互に作用していると考えられる。



(×50)



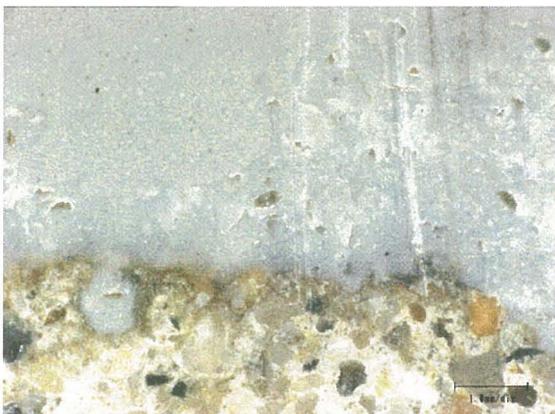
(×100)

写真 3.3.1 ポリマーセメントモルタルとコンクリート界面の写真

写真 3.3.1 に素地調整材にポリマーセメントモルタルを用いた防食被覆とコンクリートの界面部分の拡大写真を示す。

コンクリート表面にポリマーセメントモルタルが密着している様子が観察できる。また、界面部分を電子顕微鏡により更に拡大した場合には、セメントの水和物結晶が絡み合い結合している様子が確認できる。

一方、パテ及びレジンモルタルの場合には、セメントと反応しないことから投錨効果と物理的相互作用(密着)による接着と考えられる。写真 3.3.2 及び写真 3.3.3 にエポキシパテ材及びレジンモルタルとコンクリート界面の写真を示す。



(×50)



(×100)

写真 3.3.2 エポキシパテ材とコンクリート界面の写真

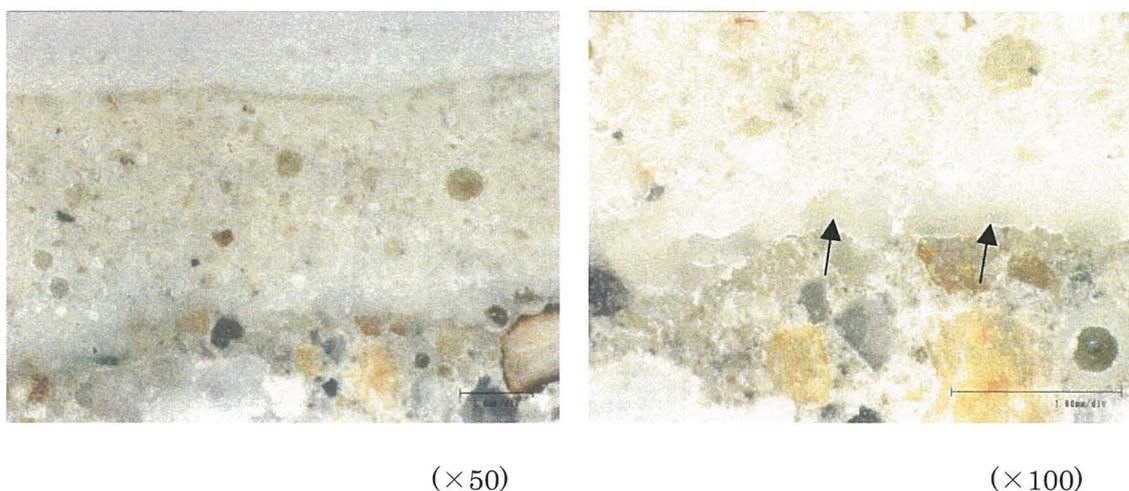


写真 3.3.3 レジンモルタルとコンクリート界面の写真

それぞれの写真で、コンクリート表面の若干色が濃い部分はプライマーが染み込んだ部分と考えられる。ただし、この写真は図 3.3.2 に示すように被覆を斜めに削った部分を撮影しているため、幅を持った層として確認できるが、実際には非常に薄い層である。

写真 3.3.2 及び写真 3.3.3 の右側の写真中に矢印で示した部分は、図 3.3.2 に示すように素地調整材もしくはプライマーが薄くめくれている部分と考えられる。このことから、コンクリートに対する樹脂の馴染みは樹脂同士より劣ることが考えられ、パテ材及びレジンモルタルの接着力は投錨効果に大きく依存していると考えられる。

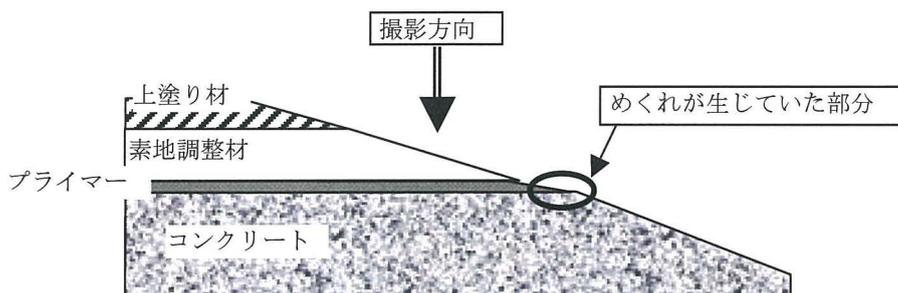


図 3.3.2 写真撮影状況

つまり、レジンモルタル及びパテ材を用いた場合には、コンクリート表面に十分にプライマーが染み込み硬化することが必要であるといえ、接着性は樹脂の状態に左右されると考えられる。

3.3.2. 接着障害の発生機構について

3.3.2.1. 温度変化の影響

60℃の温水と 20℃の水の中への繰り返し浸漬試験(温水浸漬試験)の結果から、素地調整材にポリマーセメントモルタルまたはレジンモルタルを用いた場合には、防食被覆が温度変化による損傷を受けにくいことが考えられた⁷²⁾⁷³⁾。

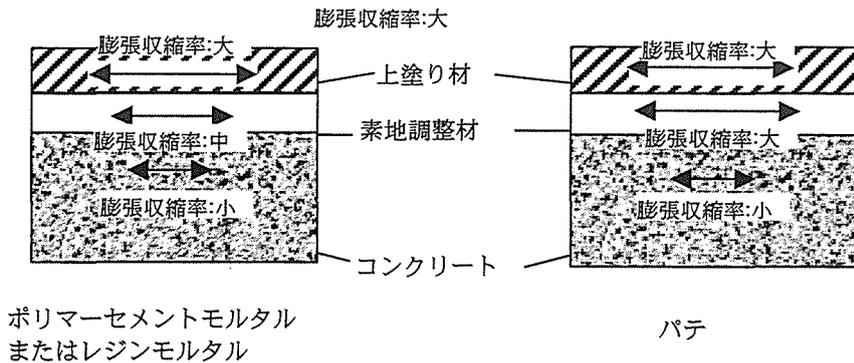


図 3.3.3 温度変化による膨張収縮

これは、図 3.3.3 に示すように、ポリマーセメントモルタル及びレジンモルタルは膨張収縮率が、上塗り材より小さい⁷⁴⁾ためコンクリートとの界面部分にかかる応力が小さくなっているのに対して、パテ材はコンクリートに比較して膨張収縮率が高い⁷⁶⁾ため接着界面部分にかかる応力が大きいことが、一つの要因として考えられる

3.3.2.2. コンクリートからの浸透水の圧力の影響

コンクリートからの浸透水の圧力の影響に関しては、圧力に対抗する被覆の厚みが大きく関与している。例えば図 3.3.4 に示すように、素地調整材にポリマーセメントモルタルまたはレジンモルタルを用いた場合には、素地調整材中へも水が浸透することにより、圧力に抵抗するのは上塗り層だけになることから、ふくれが発生しやすいと考えられる⁷⁷⁾。

一方、パテ材の場合には、浸透水の圧力に抵抗するのはパテ材及び上塗り層の比較的厚

い層であるため、ふくれが発生しにくいと考えられる。

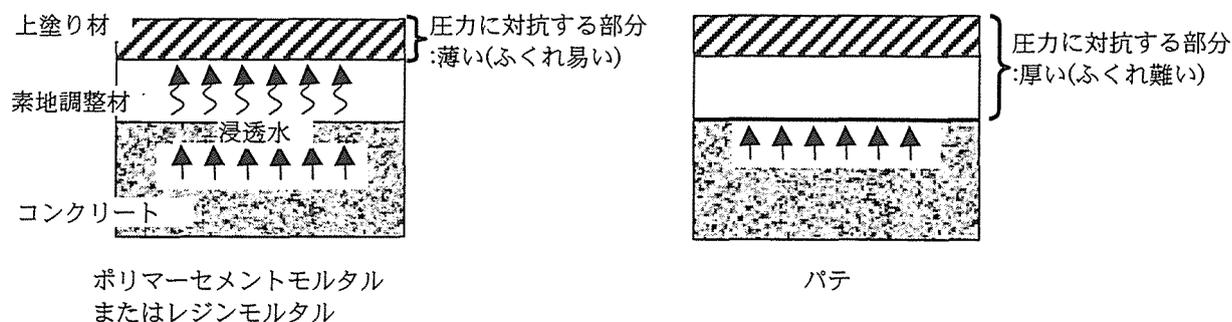


図 3.3.4 浸透水の圧力の影響

3.3.3. 防食被覆の接着安定性に関わる検討課題

素地調整材にポリマーセメントモルタルを使用した場合は、コンクリートとの接着機構としてセメント同士の結晶化による結合、樹脂及びセメント結晶の成長による密着そして投錨効果の3つが相互に関連して接着していることが考えられ、パテ材及びレジンモルタルはプライマーの浸透による投錨効果に大きく依存している。

このように、素地調整材の種類により接着の機構が若干違っているが、どちらの素地調整材も樹脂によるコンクリートへの密着および投錨効果に接着性が依存していることに違いはない。樹脂は、3.2項での結果で明らかなように、経年的に自然劣化していく。したがって、経年的な樹脂の劣化が接着性へ与える影響は大きいと考えられ、接着安定性に対する樹脂の変化の影響を検討する必要がある。

3.4. コンクリート防食被覆における素地調整材の樹脂の劣化と耐久性

3.4.1. 目的

防食被覆は長期間安定して躯体に接着することが求められるが、様々な要因によりふくれ、はがれ等、接着性に関する障害が生じる。防食被覆材とコンクリート躯体の間には、コンクリート表面の凹凸を無くし均一な膜厚を確保するためと、接着性の改善のため素地調整材が用いられる。素地調整材の種類として、大きくポリマーセメントモルタル系、レジンモルタル系、パテ系の 3 種類がある。これらの材料は、樹脂を用いており、樹脂がコンクリート及び防食被覆材との接着性に大きく関与していると考えられる。

そこで本項では、小規模汚水処理施設に躯体に水が浸透するように被覆した試験体を、長期間浸漬し、経年的な膨れの発生状況の確認を行った。また同時に、フーリエ変換赤外分光分析機(FT-IR)を用いて、樹脂の状態確認をする事により、膨れの発生と樹脂の劣化の関連を検討した。

3.4.2. 試験方法

3.4.2.1. 試験項目

試験は日本農業集落排水協会 JARUSⅢ型施設である H 地区処理施設で行った。試験期間は、平成 6 年 3 月～平成 11 年 3 月までの 5 年間である。

試験では、コンクリート角柱に防食被覆を施し一部を未被覆とした試験体を用いた。試験体の未被覆の部分が水中になるように、半浸漬の状態を設置し、躯体コンクリートへ水が浸透するようにした。図 3.4.1 に試験体の浸漬状況を示す。また、浸漬環境を表 3.4.1 に示す。

浸漬した試験体は、一定の期間で引き上げ、外観観察及び付着力試験を行い、また素地調整材の分析を行った。

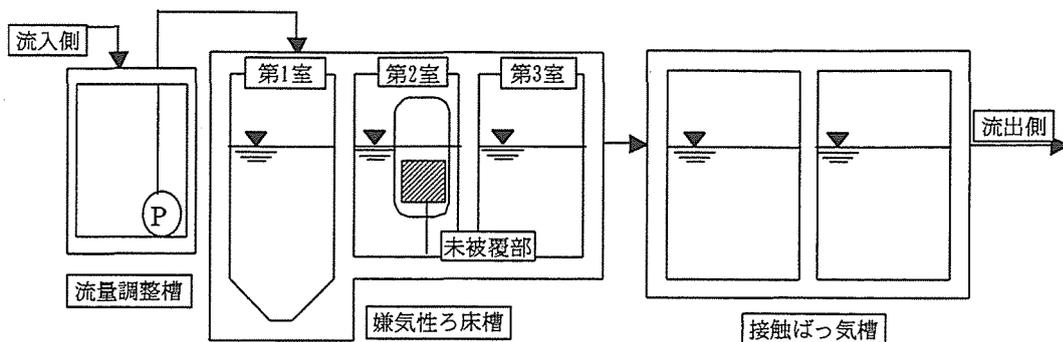


図 3.4.1 試験体浸漬状況

表 3.4.1 環境測定結果

測定場所	嫌気性ろ床槽第2室					
	6ヶ月	1年	2年	3年	4年	5年
槽内気温 (°C)	24	17.8	14.5	17.6	13.7	19.1
槽内湿度 (%)	94	80	75	78	83.9	57
硫化水素濃度(ppm)	21	15	12	7	2.5	5
二酸化炭素濃度(ppm)	400	1,200	1,000	900	600	500
水温 (°C)	24.6	17.5	15.5	17.2	16.2	17.8
pH	7	6.8	7.13	-	6.7	7.2
溶存酸素濃度 (mg/l)	0.48	0.31	0.56	0.25	0.35	0.15
溶存硫化物濃度 (mg/l)	4	1.5	5	5	5	1

3.4.2.2. 試験体

試験には 15×25×6cm のコンクリートに、防食被覆を施した試験体を用いた。用いたコンクリートは設計基準強度 23.5MPa とし、コーナー部は被覆欠陥が生じないように面取りを行った。コンクリートは打設後 28 日間水中養生を行った。防食被覆を施す際には、表面水分量が 5%以下になるまで、室内で乾燥を行った。

試験体に被覆した防食被覆工法を表 3.4.2 に、積層図を図 3.4.2 に示す。試験体に防食被覆を施す際には、10×10cm 角の未被覆の部分进行、躯体に水が浸透するようにした。

試験体の数は各被覆仕様に対して 4 体ずつ作成を行い、1 体は未浸漬の比較用とした。

表 3.4.2 現地浸漬試験使用被覆工法

試験体 番号	防食被覆仕様			
	プライマー①	素地調整材	プライマー②	上塗り材
1	なし	エポキシポリマー セメントモルタル	水系エポキシ樹脂	エポキシ樹脂 3 回被覆
2	無溶剤型エポキシ樹脂	エポキシレジンモルタル	なし	エポキシ樹脂 3 回被覆
3	無溶剤型エポキシ樹脂	エポキシパテ	なし	エポキシ樹脂 3 回被覆
4	ビニルエステル樹脂	ビニルエステルパテ	なし	ガラスフレーク入り ビニルエステル樹脂 3 回 コンクリート (未被覆)
5	—	—	—	—

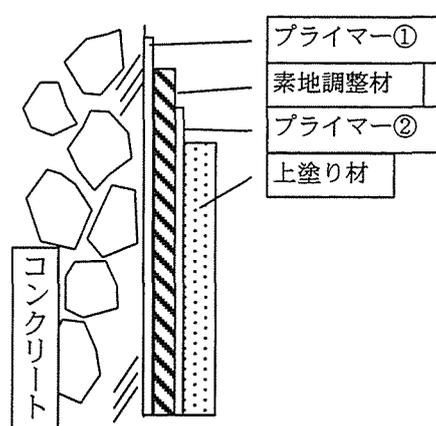


図 3.4.2 防食被覆積層図

3.4.2.3. 素地調整材分析方法

試験では、浸漬開始 2 年後及び 5 年後に各被覆仕様毎に 1 体ずつ引き上げ、付着強さ試験及び素地調整材のフーリエ変換赤外分光分析器 (FT-IR: Fourier transform infrared spectroscopy) を用いて樹脂の状態確認を行った。また、同時に外観状況の確認を行った。

付着強さ試験は、1 試験体に対し 3 カ所行った。

FT-IR 分析では、日本分光工業株式会社製 IR-810 を使い、JIS K 5551「エポキシ樹脂塗料」の 4.21 項に規定する、JIS K 5407 の 37「樹脂分の赤外分光法による定性」により分析した。測定には KBr 錠剤法を用いた。分析試料の採取は、コンクリートと素地調整材の界面部分より行えるように、マイクロカッターにより切り出し及び研磨を行った。

3.4.3. 外観観察及び付着強さ試験結果

付着強さ試験結果を表 3.4.3 に、外観観察結果を表 3.4.4 に示す。外観観察は 3.2 項の表

3.2.4～3.2.6 に従い、ふくれ、割れ等、接着障害に関する項目を確認した。

表 3.4.3 付着強さ試験結果

番号	防食被覆仕様	付着強さ(MPa)	
		2年経過後	5年経過後
1	エポキシ樹脂3回被覆 (エポキシポリマーセメントモルタル)	3.1 ◎◎◎	2.6 ◎◎◎
2	エポキシ樹脂3回被覆 (エポキシレジンモルタル)	—	2.7 ◎◎◎
3	エポキシ樹脂3回被覆 (エポキシパテ)	2.8 ◎◎◎	2.7 ◎◎◎
4	ガラスフレーク入りビニルエステル樹脂3回被覆 (ビニルエステルパテ)	2.8 ◎◎◎	1.1 ××△

付着強さは平均値で示している。また、結果中の記号は破断状態を現し、母材破断 100% の場合…◎, 付着強さ 1.96MPa 以上破断面母材以外を含む場合…○, 付着強さ 1.47～1.96MPa 破断面母材以外を含む場合…△, 付着強さ 1.47MPa 以下破断面母材以外を含む場合…×としている。

表 3.4.4 外観観察結果

番号	防食被覆仕様	2年後外観状況	5年後外観状況
1	エポキシ樹脂3回被覆 (エポキシポリマーセメントモルタル)	ふくれ無し	0-C,6-D、5箇所爆裂
2	エポキシ樹脂3回被覆 (エポキシレジンモルタル)	C-4, D-4, E-4	0-C, 2-D, 6-E, ふくれ部割れ
3	エポキシ樹脂3回被覆 (エポキシパテ)	劣化現象なし	8-B, コーナー部割れ
4	ガラスフレーク入りビニルエステル樹脂3回被覆 (ビニルエステルパテ)	白化 30%2点	白化 40%2点, コーナー部爆裂 2ヶ所

付着強さ試験の結果、エポキシ樹脂を用いた被覆では十分な強度を示した。しかし、ビニルエステル樹脂を用いた被覆では、5年経過後に大きな強度低下が見られた。

外観観察の結果、2年経過後では、素地調整材にエポキシレジンモルタルを用いた被覆で膨れが見られたが、その他の被覆で大きな異常はなかった。

5年経過後では、エポキシレジンモルタルを用いた被覆で、膨れが数、大きさともに増し、大きく膨れた部分で割れが生じた。ポリマーセメントを用いた被覆では、直径 2mm 程度の膨れが多数発生し、小さな割れも生じていた。

これらの試験体の膨れは、液相部に浸漬した部分から発生し始め、経過年数とともに気相部へ広がった。膨れは素地調整材部分または素地調整材と上塗り材の界面部分より発生しており、ふくれ内部には水が貯まっていた。

エポキシパテを用いた被覆では、膨れはほとんど見られなかったが、コーナー部には割れが生じていた。ビニルエステルパテを用いた被覆に膨れは見られなかった。

以上のことから、膨れの発生原因には水の浸透が関与していることが推測された。また、ポリマーセメントモルタルやレジンモルタルに比較して、パテ材を用いた場合には膨れが発生しにくかった。特に、ビニルエステルパテでは付着強さが低下していたが、膨れの発生が見られなかった。

3.4.4. FT-IR による分析結果

FT-IR による分析スペクトルを図 3.4.3～図 3.4.6 に示す。3 本のスペクトルは上から、未浸漬、2 年経過後、5 年経過後の結果である。

3.4.4.1. エポキシポリマーセメントモルタルの分析結果

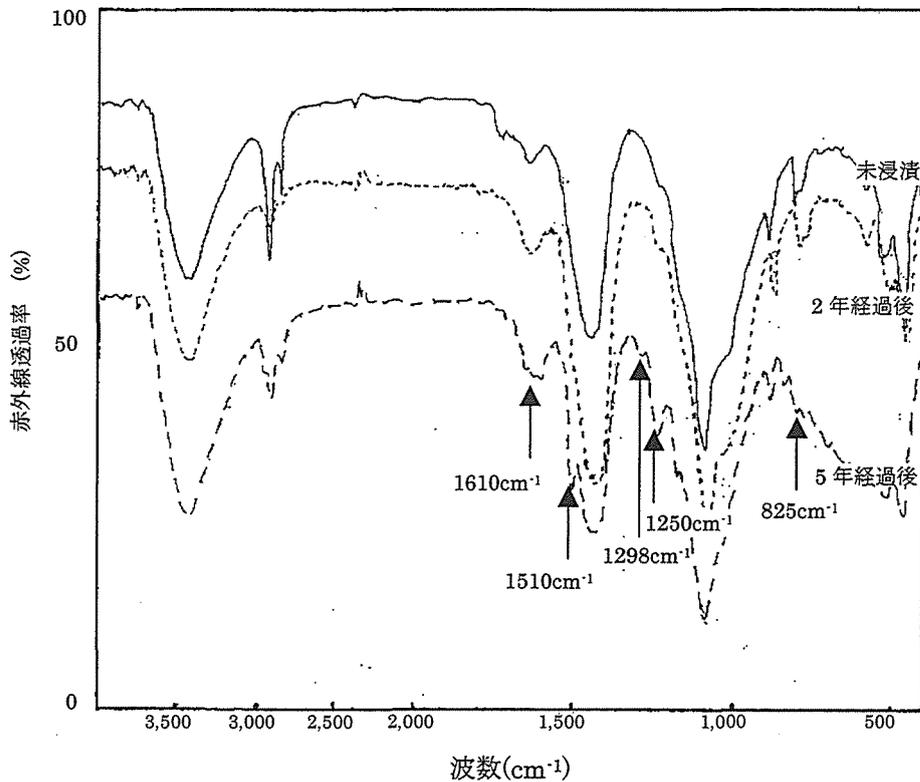


図 3.4.3 エポキシポリマーセメントの FT-IR 分析結果

未浸漬と2年経過後の FT-IR スペクトルを比較した場合、大きな変化は見られなかった。

5 年経過後では、他では見られなかったいくつかの特徴的なピークが確認できた。1610cm⁻¹及び 1510cm⁻¹付近のベンゼン核の C=C 伸縮運動、1298cm⁻¹付近の C-O 伸縮運動と考えられる吸収、1250cm⁻¹付近の芳香族エーテル結合等の強い吸収が確認された。また、825cm⁻¹に置換ベンゼン環の C-H 変角振動によると見られるピークが確認された。

以上のことから、何らかの構造的な変化が生じていることが考えられる。

3.4.4.2. エポキシレジンモルタル（珪砂）の分析結果

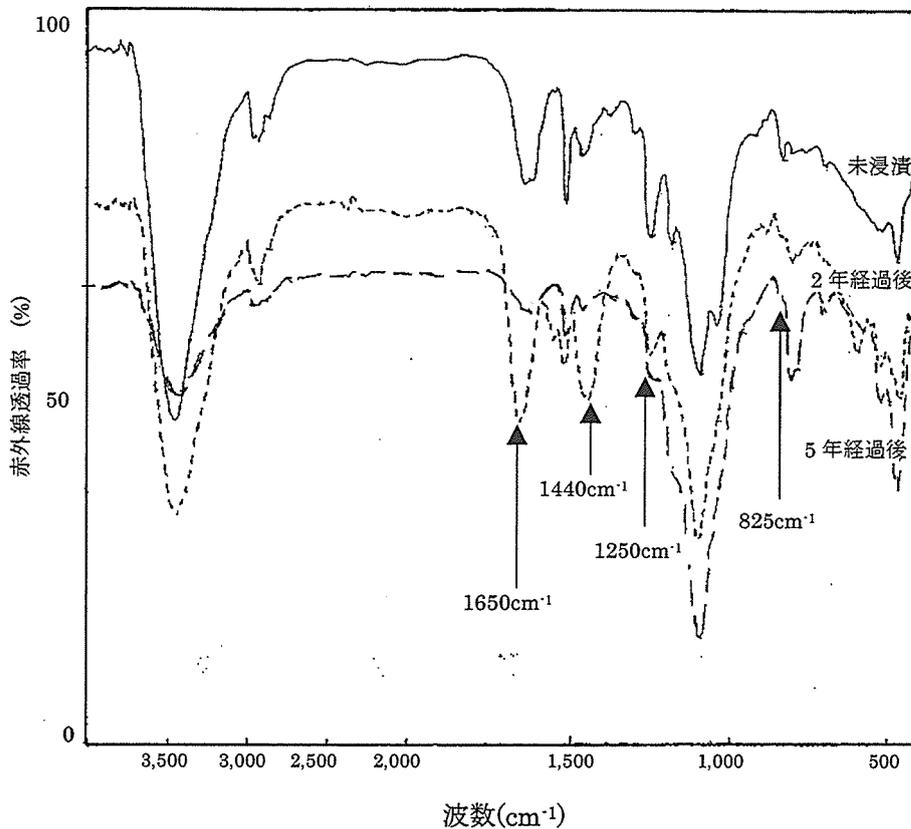


図 3.4.4 エポキシレジンモルタル（珪砂）の FT-IR 分析結果

未浸漬及び 2 年経過後の比較では、 1440cm^{-1} に見られる CH_2 の C-H 変角振動による強い吸収が見られた。

5 年経過後では、 1650cm^{-1} 付近に見られる、アミドの伸縮運動と見られる吸収が、小さくなった。 1250cm^{-1} に見られる芳香族エーテル結合による吸収が経過年数とともに小さくなった。また、 825cm^{-1} に見られる P-1 置換ベンゼン環の C-H 変角運動によるピークが小さくなった。

これらの結果から、エポキシ樹脂が硬化する際に形成されるアミドが壊れ、エポキシ樹脂のポリマー鎖が切り離されていることが考えられる。

3.4.4.3. エポキシ樹脂パテの分析結果

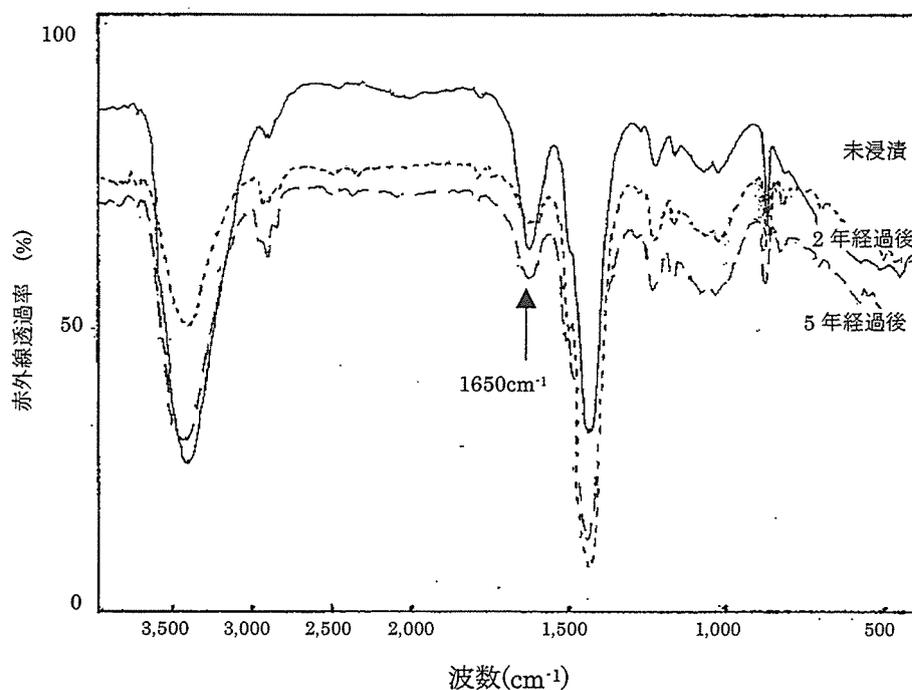


図 3.4.5 エポキシパテの FT-IR 分析結果

全体的には大きなスペクトルの差は見られなかった。

ただし、未浸漬に比較して、1650cm⁻¹付近に見られるアミドによる吸収が2年及び5年経過後では小さくなった。その他では、特異なピークは確認できなかった。

この変化は、前述の2つに比較して小さな変化であったが、若干エポキシ樹脂のアミドによる結合が壊れていると考えられる。

4) ビニルエステルパテの分析結果

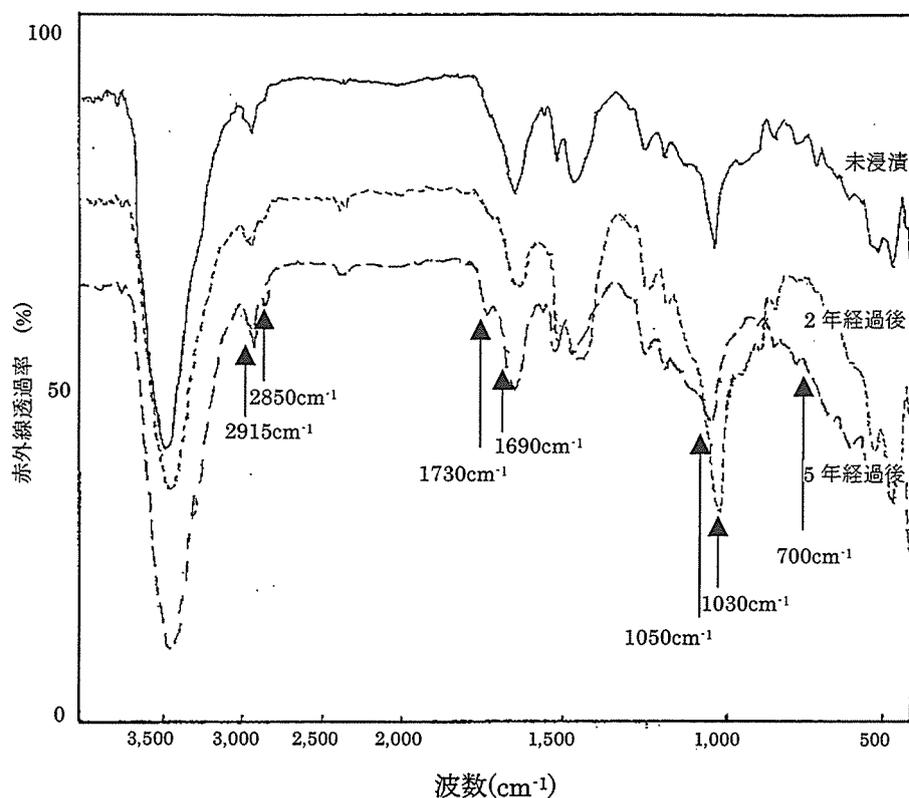


図 3.4.6 ビニルエステルパテの FT-IR 分析結果

全体的にスペクトルに大きな変化は見られなかった。しかし、5年経過後では若干の特異な吸収が見られた。2915cm⁻¹及び2850cm⁻¹にCH₂のC-H伸縮運動による吸収が強く確認された。700cm⁻¹に見られる、スチレンの吸収が2年及び5年経過後には確認されなかった。

また、はっきりとはしないが、1690cm⁻¹付近のケトンのC=O伸縮運動による吸収が2年及び5年経過後では小さくなったとみられる。この結果、1730cm⁻¹にみられる、エステル結合による吸収がはっきりと確認されたと考えられる。1030cm⁻¹にあるエステルのC-O伸縮運動の吸収に重なっているが、1050cm⁻¹にアルコールのOHと見られる吸収が、5年経過後では確認できた。

以上のことから、エステル結合の加水分解が起こり、ポリマー鎖が切断されていることが考えられる。

3.4.5. 考察

- (1) ポリマーセメントモルタルおよびレジンモルタルでは膨れが発生していたが、付着強さは低下していなかった。しかし、FT-IR による分析の結果、樹脂が劣化していると考えられた。
- (2) エポキシパテの仕様では付着力の低下および樹脂の劣化はほとんど確認されなかった。
- (3) ビニルエステルパテの仕様では、付着力の低下は大きく、FT-IR 分析の結果から、樹脂が劣化していると考えられる。樹脂の劣化による FT-IR スペクトルの変化は、経年的に大きくなっており、特に、膨れの発生量が多くなった、2 年から 5 年後にかけては、顕著に確認できた。
- (4) 素地調整材の種類により膨れの発生状況に違いが出た理由として、ポリマーセメントモルタルやレジンモルタルでは、素地調整材内部まで水が浸透したため、上塗り材だけに圧力がかかったのに対し、パテ材を用いた場合には、水が浸透しなかったため、素地調整材と上塗り材により水の圧力に対抗することができ、膨れが発生しにくかったと推測される。
- (5) 防食被覆の膨れの発生には、躯体からの水分の浸透とともに、樹脂の経年的な劣化も大きく関与していることが考えられる。

3.5. 結論

コンクリート防食被覆材の基本的な要求性能は、コンクリート腐食環境下で微生物により生成された硫酸に対する耐酸性、この硫酸をコンクリート躯体へ浸透させないための遮断性、そして、長期の接着安定性の3つが挙げられる。

防食被覆材の耐久性の指標として、耐硫酸性と接着性が重要視され、品質規格項目としても硫酸浸漬した塗膜の外観状況確認と、コンクリートの乾燥面、湿潤面における付着強さ試験が規定されている程度であったが、より高い耐久性を求めるため(社)日本農業集落排水協会では、現場状況を想定した品質規格を提案している⁴³⁾。

しかし、これまでの研究報告では耐久性についての詳細な調査結果は報告されていない。

本研究では、小規模処理施設に5年間曝露試験を行い、耐酸性、遮断性、接着安定性の耐久性について検討を行った。

耐酸性、遮断性に関してエポキシ樹脂1プライ被覆では耐酸性、遮断性ともに良好な結果が得られた。また、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂では、エステルの加水分解によると考えられる微細なひび割れが発生したが、硫黄の浸透はなく十分な耐久性を示した。

しかし、自己乳化型エポキシ樹脂を用いたレジンモルタルでは、耐酸性は良好であったが、硫黄が深く浸透し遮断性が低かった。

これらの結果から、耐酸性と遮断性に関わる樹脂の品質を個別に検討する必要があると考えられる。つまり、耐酸性では化学的安定性が求められるのに対し、遮断性では、おそらく樹脂の高密度が求められると考えられる。

接着安定性に関して素地調整材の耐久性を調査した結果、ポリマーセメントモルタルおよびレジンモルタルでは、膨れが発生していたが、付着強さは低下していなかった。しかし、FT-IRによる分析の結果、樹脂が劣化していると考えられた。エポキシパテの仕様では付着力の低下および樹脂の劣化はほとんど確認されなかった。

ビニルエステルパテの仕様では、付着力の低下は大きく、FT-IR分析の結果では、エステルの加水分解が発生し、樹脂が劣化していると考えられた。

樹脂の劣化によるFT-IRスペクトルの変化は、経年的に大きくなっており、特に、膨れの発生量が多くなった、2年から5年後にかけては、顕著に確認できた。

このことから、防食被覆の膨れの発生には、躯体からの水分の浸透圧だけでなく、素地

調整材の樹脂の経年的な劣化も大きく関与していることが考えられた。

以上の結果から、防食被覆の耐久性は耐酸性、遮断性、接着安定性の個々の要求性能を検討して、総合判断を行う必要があるといえる。耐酸性、遮断性に関しては、樹脂の変質状態及び硫黄の浸透深さにより耐久性を検討することが可能と考えられる。

接着安定性に関わる要因として、これまで温度変化などの物理的な要因を中心に研究されてきたが、耐用年数に関しては、樹脂の変質による付着強さの低下も考慮する必要性が示唆された。

4. コンクリート劣化部除去後の残存硫黄の挙動について

4.1. 緒論

微生物腐食を受けた施設の補修では、まず最初にコンクリート劣化部をサンドブラスト処理または高圧水処理、チップングなどの方法により除去する。コンクリート劣化部の除去後に鉄筋のかぶりを確保するためと除去面を平滑にするために、無収縮モルタル等を用いて断面修復を行う。断面修復が行われた躯体は、新設の場合と同様の仕様を用いて防食被覆を施し補修される。

微生物腐食によるコンクリートの劣化部は図 4.1.1 に示すように、3つの部位に分けることができる^{78),79)}。それぞれ、①脆弱化部、②中性化部、③硫黄侵入部である。

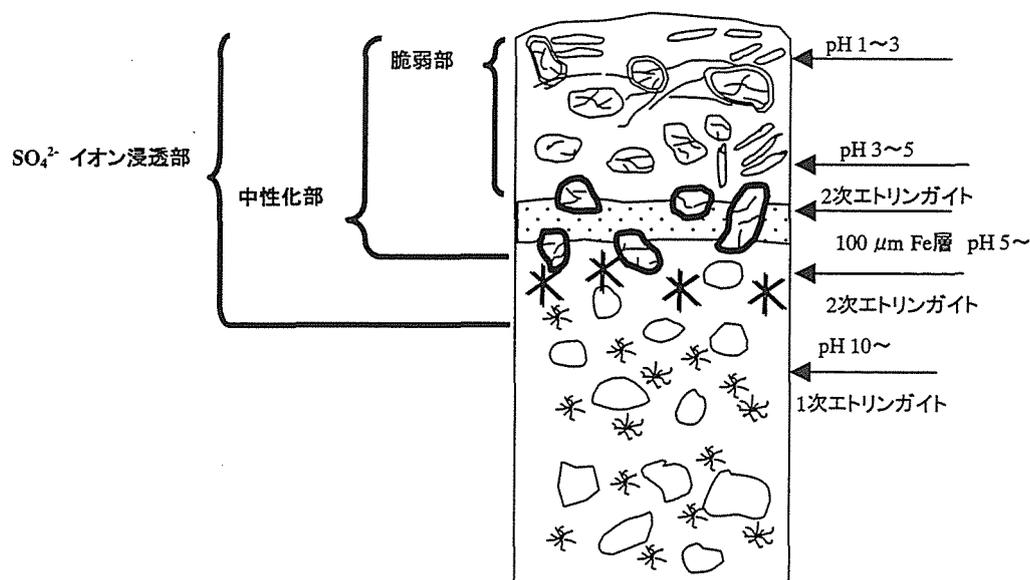


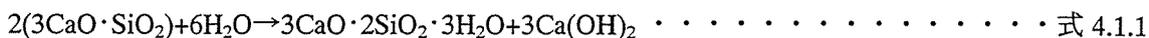
図 4.1.1 微生物腐食を受けたコンクリートの断面図

微生物腐食により劣化したコンクリートは、表面部が完全に脆弱化しているため、補修時には完全に除去する必要がある。

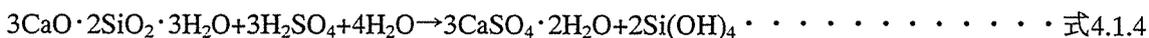
脆弱化部より内側のコンクリートは強度を保っているが、中性化している部位がある。中性化はコンクリート強度に影響がないため、中性化が鉄筋位置に達していなければ、特別な処理をする必要はない。

中性化部より深い位置に、硫酸イオンが侵入している部位がある⁸⁰⁾。コンクリートに硫酸イオンが浸透した場合には、式 4.1.5 および式 4.1.6 に示すようにエトリンガイトが形成され、その膨張圧によりひび割れが発生することが予想される。

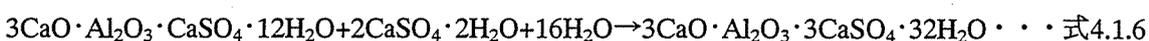
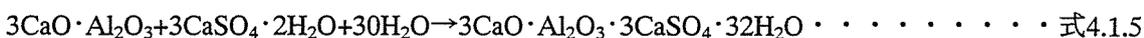
セメントの代表的な水和反応



硫酸とカルシウム化合物の反応



エトリンガイトの形成反応



したがって、硫酸イオンが大量に残存しエトリンガイトが形成された場合には、防食被覆が損傷し早期に劣化することが予想される。

コンクリートの劣化部除去方法は、チッピングによるはつり、サンドブラスト処理、高圧水処理、超高压水処理が主に使用される。硫黄侵入部を完全に除去するには、チッピングを行う必要があるが、作業効率が悪くコストが非常に高くなる。

コンクリート劣化部処理方法に関して、超高压水を使用する方法が提案^{81),82)}され、現在では 200MPa 程度の圧力による超高压水処理が適用され始めている。

しかし、超高压水処理により劣化部除去を行った場合でも処理深さは数 mm であり、硫黄侵入部を完全に除去できない。このため、残存硫黄の挙動を調査する必要がある。

4.2 項では硫酸溶液により劣化させた試験体を補修し、1 年間の残存硫黄の挙動の調査を行った。

4.2. コンクリート劣化部除去後の残存硫黄の挙動

4.2.1. 目的

微生物腐食を受けたコンクリートの補修では、まず、劣化部除去が行われる。しかし、200MPa の超高压水処理方法を用いた場合でも若干の硫黄はコンクリート内部に残存する⁸³⁾。

除去後残存した硫酸イオンがコンクリート中のアルミネート水和物やモノサルフェートなどと反応した場合には、膨張性のエトリンガイトを形成する可能性が考えられ⁸⁰⁾、防食被覆の長期間の接着性安定性に影響を与えることが予想される。

本項では、3種類の方法を用いて劣化部を除去したコンクリート供試体に防食被覆を施した試験体を用いて、劣化部除去後の残存硫黄の挙動を調査した。

4.2.2. 試験方法

4.2.2.1. 試験項目

試験の流れを図 4.2.1 に示す。

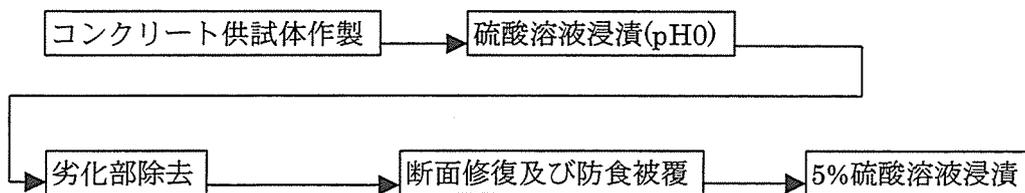


図 4.2.1 試験の流れ

試験では、劣化部除去後の残存硫黄の挙動を確認するために、コンクリート供試体を作成後、硫酸溶液に浸漬し劣化させた。その後、3種類の劣化部除去方法を用いて劣化部除去を行い、断面修復及び防食被覆を行い試験体とした。

作製した試験体は、5w/v%の硫酸溶液に浸漬し、所定の期間経過後、硫黄の分布状態、及び硫黄化合物の分析などを行った。

4.2.2.2. 試験体

試験に用いるコンクリートは、大きさ 15×15×6cm、呼び強度 21MPa、スランプ 10cm、粗骨材最大寸法 20mm、標準水中養生 28 日として作製を行った。

養生終了後、pH0 の硫酸溶液中へ 1 ヶ月間浸漬し粗骨材が露出するまで劣化させた。

劣化部除去には 15MPa の高圧水処理、150MPa の超高圧水処理、サンドブラスト処理の 3 種類の方法を用いた。

劣化部除去後のコンクリート供試体は無収縮モルタルを用いて粗骨材が隠れるように約 6mm の厚みで修復した。

断面修復後、(社)日本農業集落排水協会の JARUS 型農業集落排水処理施設コンクリート防食指針(案)⁶³⁾に基づいて、エポキシ樹脂 2 回被覆、エポキシ樹脂 3 回被覆、エポキシ樹脂 1 プライ被覆の 3 種類の工法により被覆した。使用材料及び工法を図 4.2.2 に示す。

被覆及び養生の完了した試験体を 4 ヶ月及び 8 ヶ月 5%硫酸溶液へ浸漬した。

浸漬条件を表 4.2.1 に示す。

図 4.2.2 防食被覆仕様

	エポキシ樹脂 2 回塗り	エポキシ樹脂 3 回塗り	エポキシ樹脂 1 プライ
厚み	0.2mm	0.35mm	0.7mm
補強材	—	—	ガラスクロス
被覆概要図			

表 4.2.1 5%硫酸浸漬試験体

劣化部除去方法	4ヶ月浸漬			8ヶ月浸漬			未浸漬		
	2回塗り	3回塗り	1プライ	2回塗り	3回塗り	1プライ	2回塗り	3回塗り	1プライ
15MPa 高圧水処理	No.2	No.5	No.8	No.3	No.6	No.9	No.4	No.7	No.10
150MPa 高圧水処理	No.12	No.15	No.18	No.13	No.16	No.19	No.14	No.17	No.20
サンドブラスト処理	No.22	No.25	No.28	No.23	No.26	No.29	No.24	No.27	No.30

4.2.2.3. コンクリート及びモルタル分析方法

所定の浸漬期間が終了した試験体は、外観観察、重量測定、及び機器分析を行った。

残存硫黄の挙動を確認するために、4ヶ月浸漬後及び8ヶ月浸漬後に、走査型電子顕微鏡 (SEM) によるコンクリート中及びモルタル中でのエトリングایت結晶の観察を行い、同時に、蛍光 X 線分析装置(XRFS)を用いて、コンクリート又はモルタル中への硫黄移動を確認した。さらに、示差熱重量分析装置(TG-DTA)を用いて、硫黄化合物量の測定を行った。SEM 観察では、株式会社島津製作所製 SUPER SCAN model 330 を使い、TG-DTA では島津株式会社性 DTG-50h を用いた。

(1)SEM 分析サンプル

SEM 分析対象のサンプルは、防食被覆表面からの硫黄の侵入量の多かった2回塗り被覆を選択した。また、残存硫黄量と結晶の形を比較するために、硫黄量の変化の大きなサンドブラスト処理を行った試験体を対象に観察を行った。分析対象を表 4.2.2 に示す。

比較用として、水中に8ヶ月間浸漬したものと、被覆を行わずに4ヶ月間5%硫酸溶液中に浸漬した試験体の観察を行った。

表 4.2.2 SEM 分析対象サンプル

試験体番号	No.22	No.23	No.24	No.31
浸漬期間	4ヶ月	8ヶ月	8ヶ月	4ヶ月
浸漬溶液	5%硫酸溶液		水	5%硫酸溶液
表面処理方法	サンドブラスト処理			—
被覆回数	2回塗り			—

(2)XRFS 分析サンプル

XRFS の分析では、分析対象試験体を深さ方向にカットし薄片試料を作製し分析サンプルとした。

分析位置は、表面部分、塗料-モルタル界面部分、モルタル、モルタル-コンクリート界面、表面から 12mm 部分、表面から 15mm 部分、表面から 18mm 部分及び表面から 20mm 部分の 9 箇所を対象とした。

分析は全ての試験体を対象として行った。

(3)TG-DTA 分析サンプル

今回測定の対象とした 2 種類の硫黄化合物の重量減少ピークが、試料中の水分の蒸発ピークと重なるため、重量減少量からは求めることが出来ない。そこで、それぞれの化合物の吸熱量を DTA 曲線の吸熱ピークから読みとった。

2 水硫酸カルシウム($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)は約 130°C で 1 次脱水が始まり $1/2\text{H}_2\text{O}$ となり、約 190°C で 2 次脱水が始まり CaSO_4 となる。この脱水の時に吸熱のピークが見られる。

エトリンガイトは、硫酸カルシウム水和物より初期の段階で $32\text{H}_2\text{O}$ の脱水が始まり吸熱のピークがみられる。吸熱のピークは約 80°C 及び 100°C の部分でみられるが、今回のサンプルでは、一部モルタルが付着したサンプルがあり、約 100°C にみられるピークはその吸熱のピークと重なるため、 80°C 近辺のピークをエトリンガイトの脱水のピークとして吸熱量の測定を行った。

測定に用いたサンプルを表 4.2.3 に示す。

表 4.2.3 TG-DTA 分析サンプル

試験体番号	表面処理方法	防食被覆工法	硫酸 10% 浸漬期間
No.1	150MPa 超高压水処理	—	—
No.2		エポキシ樹脂 2 回被覆	4 ヶ月
No.11	15MPa 高压水処理	—	—
No.12		エポキシ樹脂 2 回被覆	4 ヶ月
No.21	サンドブラスト処理	—	—
No.22		エポキシ樹脂 2 回被覆	4 ヶ月
No.31	なし	—	4 ヶ月
No.33	—	—	0 ヶ月

サンプルのうち、No.1・11・21 は表面処理を行った後の状態を確認するために、防食被覆及び硫酸浸漬などは行わず保管しておいたサンプルである。

また、No.2・12・22 は表面処理を行った後、約 6mm 厚さのモルタルを断面修復として用いている。

No.31 のサンプルは、硫酸による劣化の状況を確認するためのサンプルとして分析を行った。ただし、このサンプルは、表面部分(0-6mm)が脆弱化しておりカットが行えなかったので、1つのサンプルとした。脆弱化していた部分の厚さは約 6mm であった。

試験に用いたコンクリート中の、エトリンガイト及び硫酸カルシウム量を求めるために、予備として保管していた No.33 のサンプルを分析した。

4.2.3. 外観状況及び重量変化測定結果

外観観察の結果、2ヶ月後にNo.22及び23の試験体で爆裂の発生が確認された。最大サイズはNo.23の試験体で5ヶ月後で直径35mmに達した。2回塗りの場合には全ての試験体で硫酸の浸透による爆裂が確認された。3回塗りでは80%の試験体で7ヶ月後には爆裂が確認された。8ヶ月後には2回塗り3回塗りの全ての試験体で爆裂が確認された。

1プライ被覆では爆裂は確認されなかった。

重量変化の測定結果を図4.2.3～4.2.5に示す。

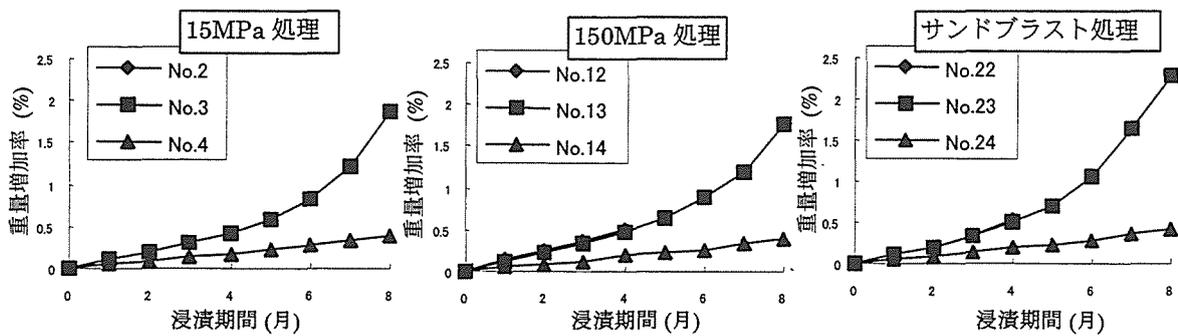


図 4.2.3 エポキシ樹脂 2 回塗り被覆 重量変化測定結果

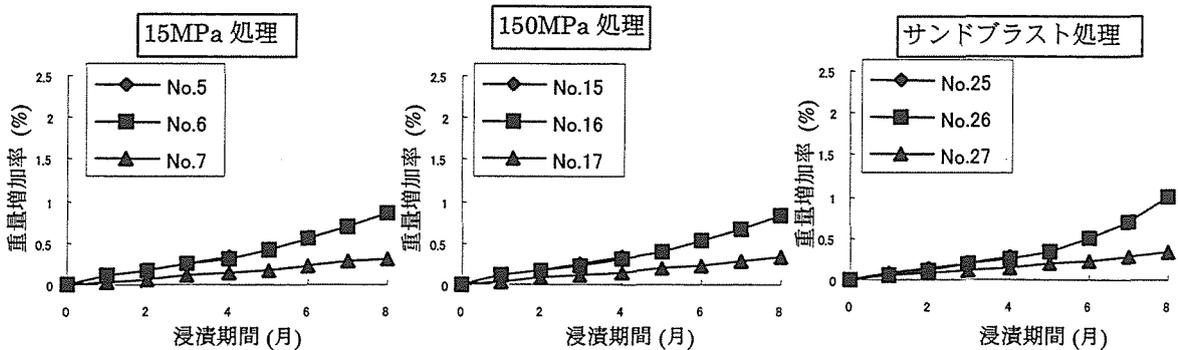


図 4.2.4 エポキシ樹脂 3 回塗り被覆 重量変化測定結果

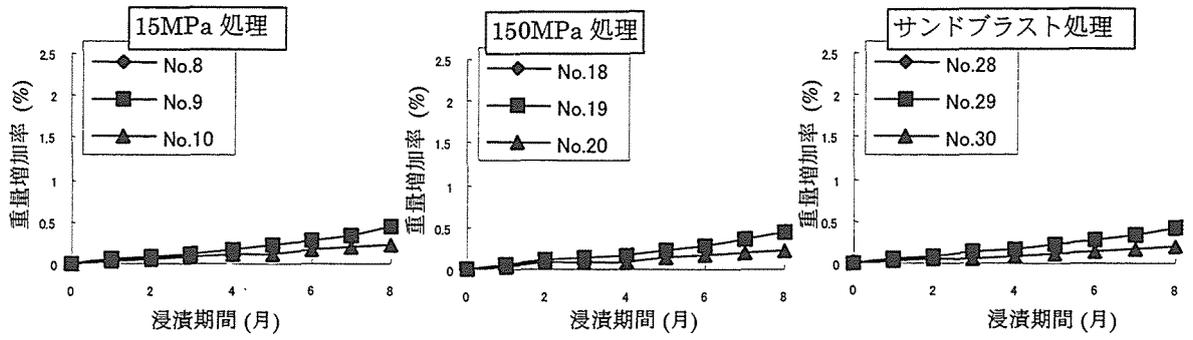


図 4.2.5 エポキシ樹脂 1 プライ被覆 重量変化測定結果

重量変化測定の結果、全ての試験体で時間の経過と共に重量が増加していた。

重量増加率が最も大きかったのは 2 回塗り被覆で最も小さかったのが 1 プライ被覆であった。これは、被覆厚に対応して遮断性能が変化していることを示している。

4.2.4. 蛍光 X 線分析結果

蛍光 X 線分析結果を図 4.2.6～4.2.8 に示す。

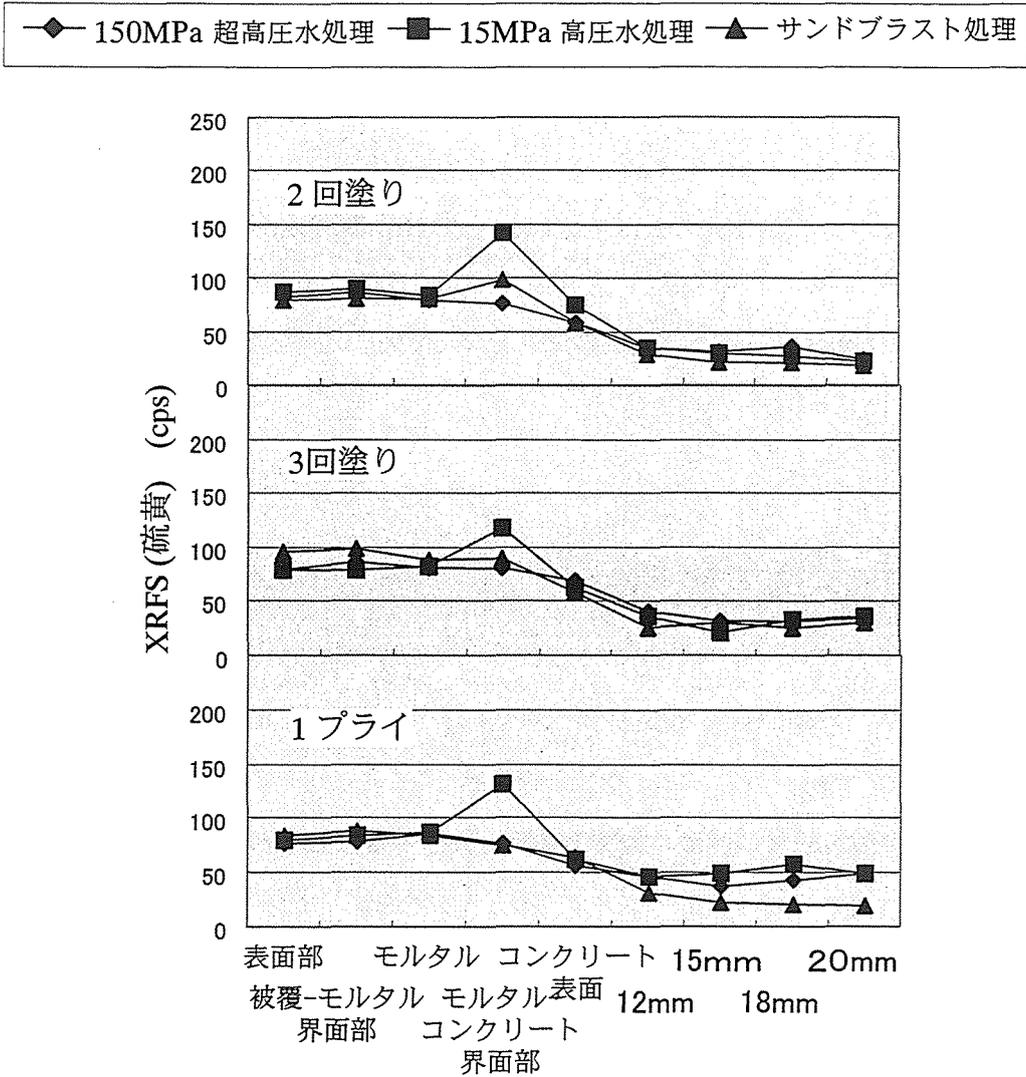


図 4.2.6 5%硫酸溶液 4ヶ月浸漬後の試験体断面の S 強度の変化

◆ 150MPa 超高压水処理 ■ 15MPa 高压水処理 ▲ サンドブラスト処理

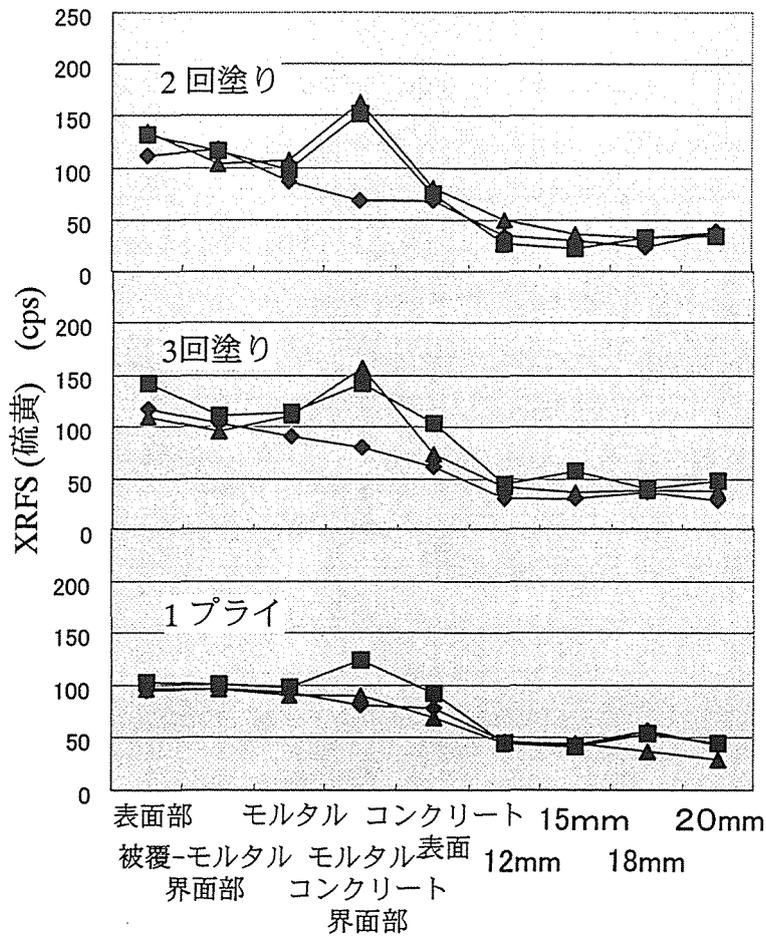


図 4.2.7 5%硫酸溶液 8ヶ月浸漬後の試験体断面の S 強度の変化

蛍光 X 線分析による試験体断面の硫黄の分析の結果、2 回塗り被覆及び 3 回塗り被覆では、4ヶ月後には被覆を硫酸イオンが透過していることがわかる。8ヶ月後には 1 プライ被覆の場合にも硫酸イオンの若干量の透過があることがわかる。

また、モルタルーコンクリート界面に見られるピークは除去後の残存硫黄である。

残存硫黄量は、15MPa 高压水処理の場合が最も多かった。150MPa 超高压水処理の場合には残存硫黄量は 15MPa 高压水処理の約半分程度であった。サンドブラスト処理の場合には、150MPa 超高压水処理と同様に処理が出来ている場合もあったが、試験体間でばらつきがあり、均一な処理が出来ていないといえる。

◆ 150MPa 超高压水処理 ■ 15MPa 高压水処理 ▲ サンドブラスト処理

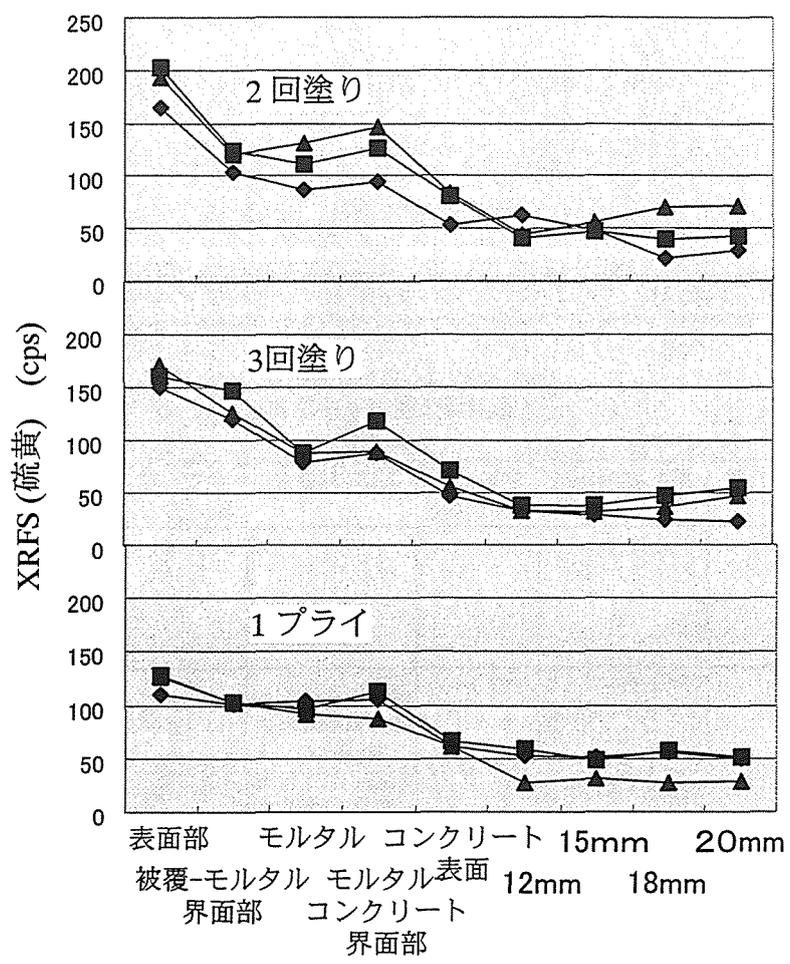


図 4.2.8 水中 8ヶ月浸漬後の試験体断面の S 強度の変化

ピークの位置から、残存硫黄が移動した形跡は無かった。

これは、劣化部が完全に除去が出来ていなくても断面修復材などへ硫黄が移動しエトリンガイトなどを形成することがないことを示している。

4.2.5. SEM 観察結果

SEM によりコンクリート細孔中のエトリンガイト結晶の観察結果を表 4.2.4 に示す。また、その写真を写真 4.2.1~4.2.4 に示す。ここで、硫酸によるコンクリート劣化で生じる酸化鉄の集中した Fe 層⁷⁹⁾を硫酸による劣化部と未劣化部の境界とした。

表 4.2.4 SEM 観察結果

試験体番号	No.22		No.23		No.24		No.31	
劣化部除去方法 および 防食被覆工法	サンドブラスト処理 エポキシ樹脂2回被覆							
浸漬期間	硫酸溶液4ヶ月		硫酸溶液8ヶ月		水中8ヶ月		硫酸溶液4ヶ月	
	SEM観察結果	蛍光X線 分析結果	SEM観察結果	蛍光X線 分析結果	SEM観察結果	蛍光X線 分析結果	SEM観察結果	蛍光X線 分析結果
コンクリート 劣化部	—	—	—	—	—	—	硫酸カルシウム の結晶がほとん どであり、エトリン ガイトの結晶は確 認できなかった。	—
Fe層 (劣化部 除去後表面)	大きな結晶はみ られなかった。 多くは4 μm程度 の長さであった。	140cps	ポアの内面に約 10 μmの層を形 成している。層の 断面では、結晶 は完全に密着し ている。	200cps	エトリンガイトの 結晶は、針または 棒状の結晶から 球状の結晶にな っているようにみ られる。大きさは 約5 μm	80cps	1.5~3.0 μmの太 さで10~15 μmの 長さの結晶がみ られた	—
Fe層より 3mm	同上	100cps	ポアの内面に約 10 μmの層を形 成している。層の 断面では、3~4 μmの太さの結晶 が並んでいる様 子が見られる。	150cps	同上	80cps	同上	—
Fe層より 6mm	エトリンガイトの 結晶がほとんど 見られなくなっ ている。	100cps	球状の結晶に変 化しており、結晶 のみられるポアと 見られないポア が半々の状態だ る。	160cps	同上	60cps	太さ3.0 μm前後 の結晶であるが、 1.0 μm前後の結 晶が集まっている 様子が確認でき る。	—
Fe層より 9mm	長さ5.0 μm前後 幅10 μm以下の 小さなひげ状の 結晶が見られる。	100cps	1.0~3.0 μmの球 状結晶が見られ、 同時に、炭酸カル シウムの結晶が 見られる。	50cps	同上	30cps	ポア中の結晶量 が少なくなっ てきている。1.0 μm前 後の太さの結晶	—
Fe層より 12mm	ほとんどのポアで 炭酸カルシウム の結晶が見られ る。	50cps	同上	50cps	—	—	1.0 μm以下の結 晶(針状結晶)に なっているか、長 さ10 μm前後の短 い結晶に変化し ている。	—

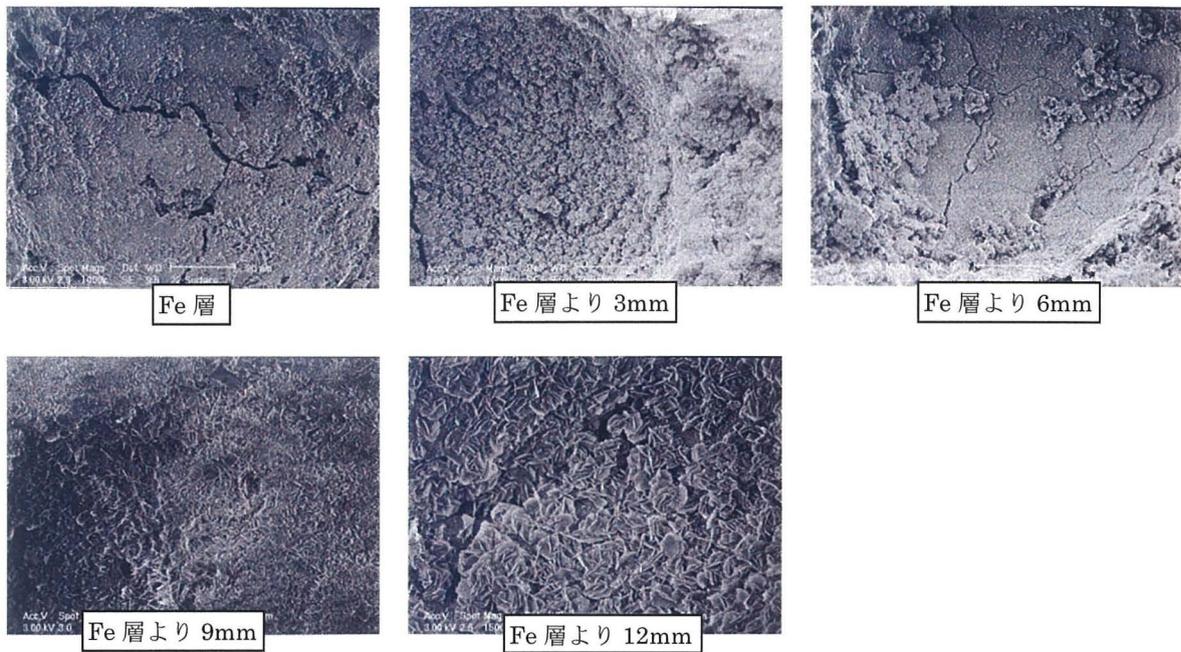


写真 4.2.1 No.22 SEMによるエトリンガイト結晶観察結果

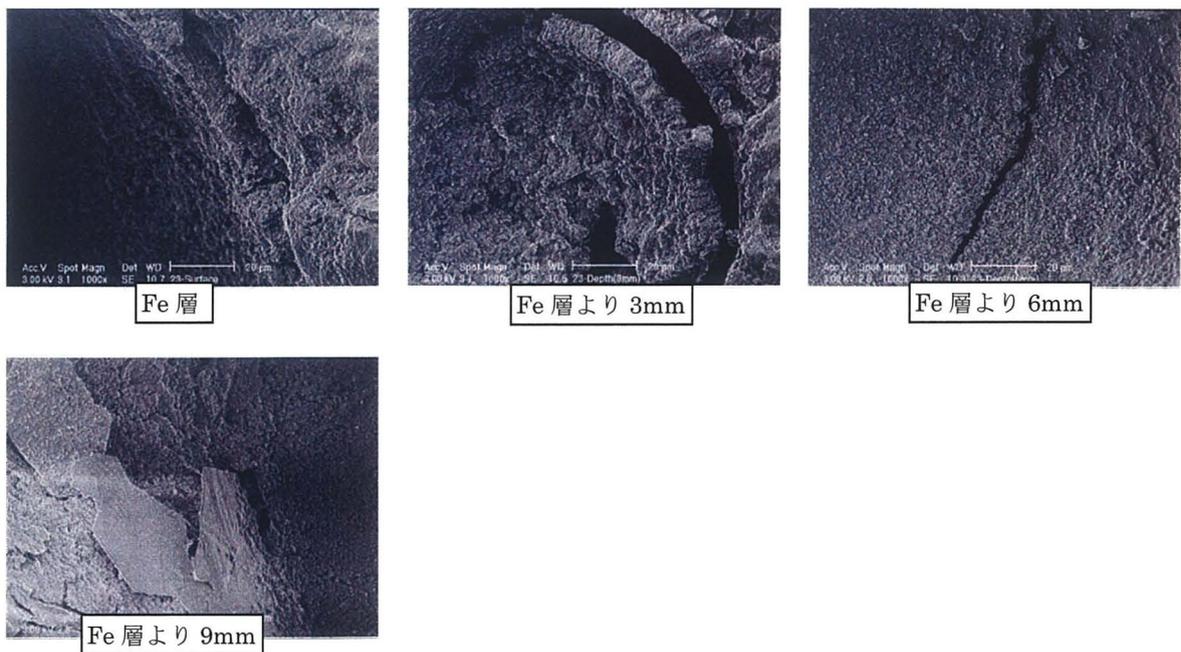


写真 4.2.2 No.23 SEMによるエトリンガイト結晶観察結果

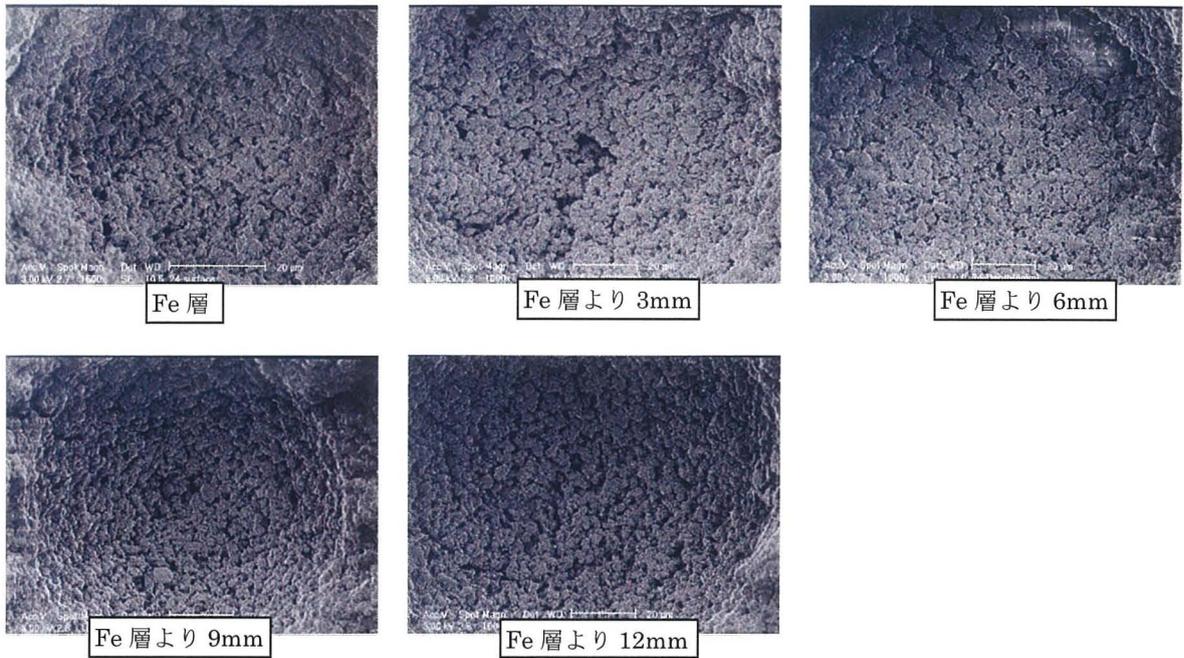


写真 4.2.3 No.24 SEMによるエトリンガイト結晶観察結果

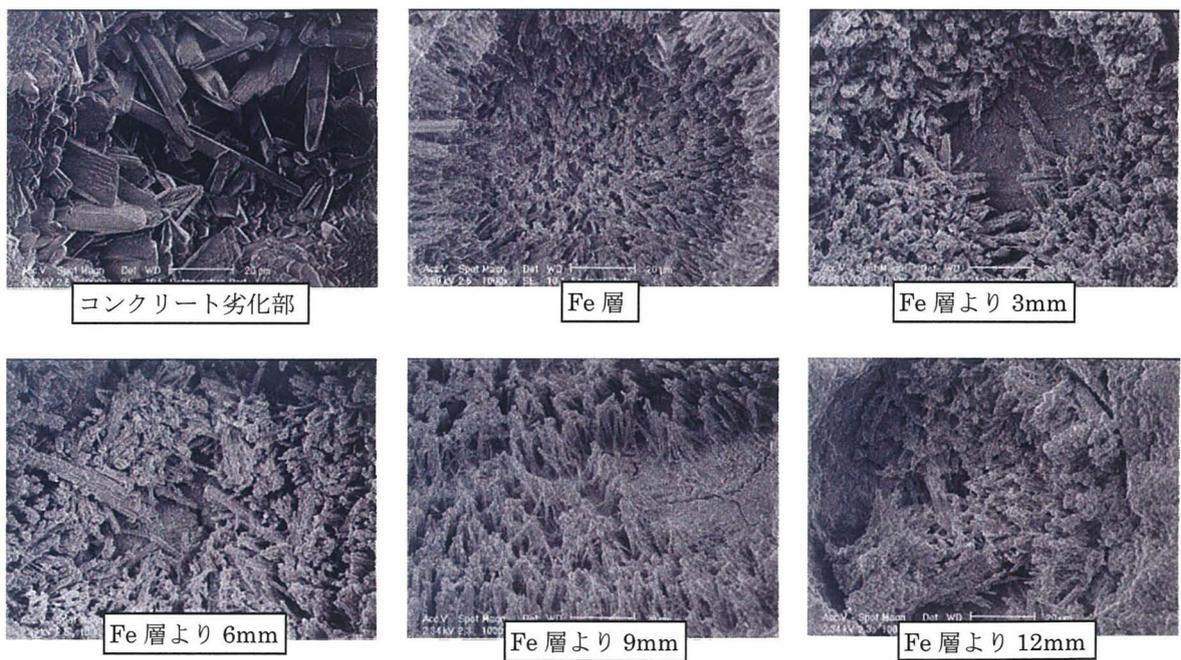


写真 4.2.4 No.31 SEMによるエトリンガイト結晶観察結果

全体的には劣化部除去を行った後にはエトリンタイトの結晶は大きく成長していなかった。

また、4ヶ月浸漬後と8ヶ月浸漬後の比較を行っても結晶の形態は違っておらず、時間が経過しても、結晶は成長していないとみられた。

結晶の形態は、浸漬時間よりも残存硫黄の量に関係しているとみられ、大きく分けると、表 4.2.5 のように分類される。

表 4.2.5 硫黄量とエトリンタイトの形態

硫黄の X 線強度	エトリンタイトの形態	備考
200cps 以上	層状の結晶	
100~200cps	短い結晶, 球状の結晶	
100cps 以下	ひげ状の結晶, 炭酸カルシウムの結晶が多く見られる。	バックグラウンドの濃度

以上のことから、残存硫黄量が蛍光 X 線強度で 100cps 前後であれば、エトリンタイトの結晶は大きく成長せず、コンクリートへほぼ影響しないと考えられる。

4.2.6. TG-DTA 分析結果

TG-DTA による、コンクリート中のエトリンガイト及び 2 水硫酸カルシウム の分析結果を 図 4.2.9～4.2.11 に示す。

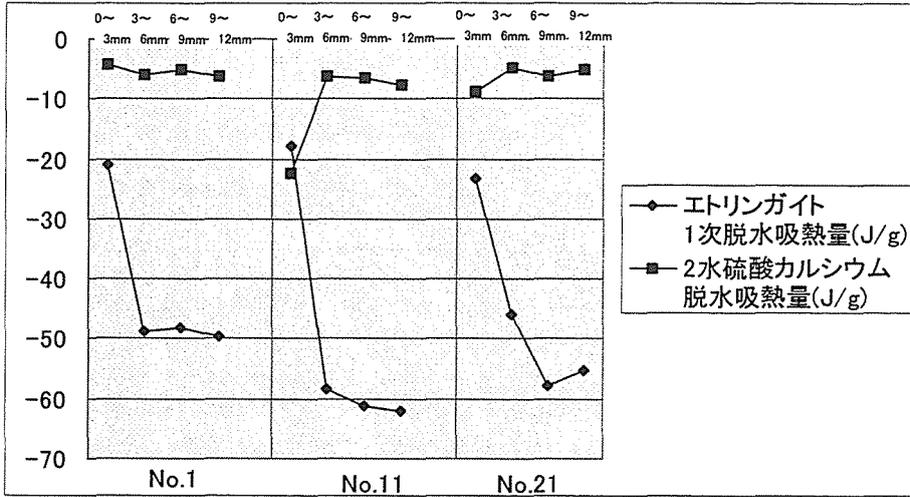


図 4.2.9 劣化部除去後試験体

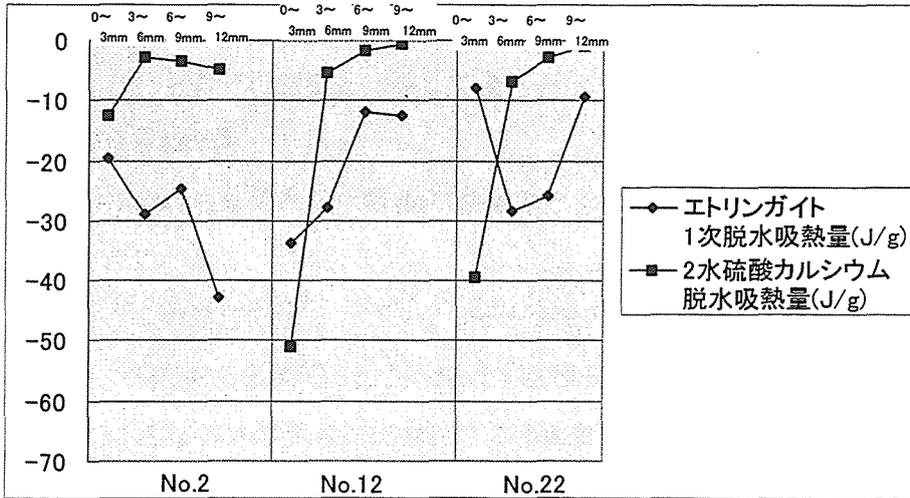


図 4.2.10 劣化部除去・防食被覆後 5%硫酸 4ヶ月浸漬後試験体

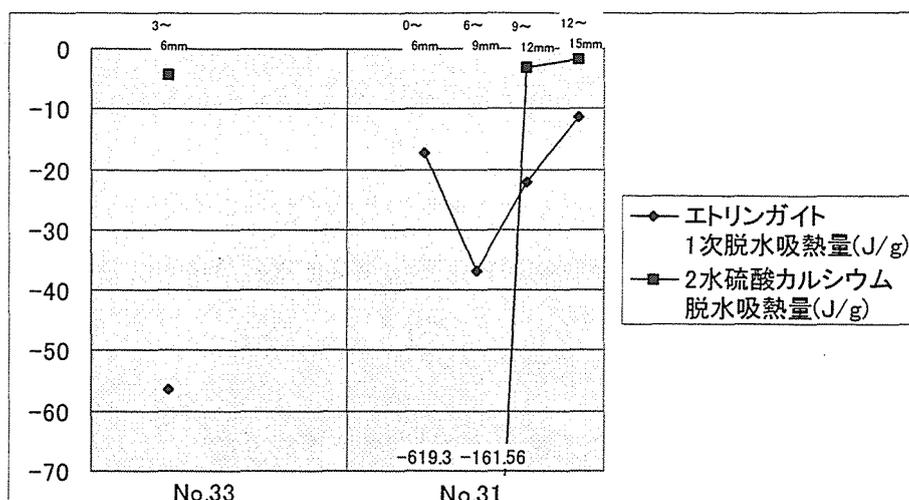


図 4.2.11 未劣化及び4ヶ月5%硫酸浸漬コンクリート

全体の分析結果より、硫酸イオンの侵入による硫酸カルシウムの形成は劣化部除去後の表面より約3mm深さまでであると判断できる。劣化部除去後の表面は、サンプルの目視観察結果よりFe層とほぼ同一と判断できる。

蛍光X線分析結果より、劣化部除去後コンクリート表面より3mm深さの部分のS強度は約100cpsであった。

侵入した硫酸イオンにより形成されると考えられていたエトリンガイトに関して、No.33未劣化のコンクリートの分析結果と比較して全てのサンプルでエトリンガイト量が顕著に増加した様子は見られなかった。

No.1及びNo.2(150MPa超高压水処理)試験体の分析結果より、生成された硫酸カルシウムはほぼ除去できていることが確認された。No.11及びNo.12(15MPa高压水処理)試験体の分析結果より、この処理方法ではコンクリート表面に未除去の硫酸カルシウムが他の方法に比較して多く残存すると確認された。No.21及びNo.22(サンドブラスト処理)試験体の分析結果より、15MPa高压水処理に比較してよく除去できているが、完全には除去できていないと判断できる。

劣化部除去後補修を行ったNo.2・12・22の試験体の分析結果より、硫酸イオンが移動したような傾向や、エトリンガイトが多量に形成されるような傾向も確認できなかったことから、残存した硫酸イオンは特に悪影響がないと判断できる。

4.2.7. 考察

- (1)5%硫酸溶液浸漬結果より、2回塗り被覆及び3回塗り被覆では、5%硫酸溶液に対する十分な遮断性が無かった。
- (2)蛍光 X 線分析の結果より、残存硫黄は移動していないことが確認できた。
- (3)電子顕微鏡観察及び示差熱重量分析結果より残存硫黄による硫黄化合物の成長は確認されなかった。
- (4) 残存硫黄量が蛍光 X 線強度で 100cps 前後であれば、エトリンガイトの結晶は大きく成長せず、コンクリート防食被覆へ影響しないと考えられる。
これは、150MPa 超高压水処理により Fe 層を完全に除去した場合の硫黄量である。

4.3. 結論

微生物腐食を受けたコンクリートの補修時には、防食被覆の耐久性だけでなく、劣化部除去後の残存硫黄の挙動も耐久性に関与することが考えられる。

劣化部の除去は、サンドブラスト処理、超高压水処理等が用いられているが、強度が保たれた部分に浸透している硫黄まで完全に除去することは出来ない。残存した硫黄は膨張性のエトリンガイトを形成し、コンクリートにひび割れを発生させることが考えられ、さらに、防食被覆の剥離につながり、耐久性を著しく低下させることが考えられる。

そこで、硫酸溶液に浸漬し劣化したコンクリートを補修した試験体を作製し、残存硫黄の挙動に関して検討を行った。

8ヶ月間の5%硫酸溶液浸漬及び水道水へ浸漬した結果では残存硫黄は移動していないことが確認できた。また、SEM 観察結果及びTG-DTA 分析結果より残存硫黄による硫黄化合物の成長は確認されなかった。

以上のことから、超高压水処理を用いた場合の状態である、残存硫黄量が蛍光 X 線強度で100cps 前後であれば、エトリンガイトの結晶は大きく成長せず、コンクリート防食被覆へほとんど影響しないと考えられる。

5. まとめ

第 1 章述べたように、コンクリートは現在多様な土木、建築物で用いられ、高い耐久性が要求されている。しかし、様々な原因による劣化が問題となっている。コンクリート構造物の耐用年数は通常 50 年～60 年と言われてきた。しかし、近年では補修や改修を行うことににより長く供用していくことが望まれている。

水処理関連施設も例外ではなく、特に排水処理施設は休止が許されないことから、計画的な補修及び改修工事を行う必要がある。

コンクリートの劣化現象は数種類あるが、水処理関連施設における特有のコンクリート劣化現象として、微生物腐食が注目され研究されてきた。水処理関連施設は管きょ施設と排水処理施設に分けられるが、最初に微生物腐食が報告されたのは大口径管きょで、微生物腐食の機構、進行速度について深く研究されている。

微生物腐食の発生条件は、排水が滞留し嫌気条件になり、硫化水素が発生することである。

この条件から考えれば、大口径管きょは排水がほぼ一定量流下しており、流速も比較的穏やかであることから、微生物腐食が発生しやすい環境であるといえる。

一方、管きょ全体のうち約 84%を占めるφ600mm以下の小口径管きょは、家庭に直結した末端の管であることから、排水が常に流れているとはいえ、大口径管きょと同じように微生物腐食が発生しているかは疑問であった。

管きょで微生物腐食が発生した場合には、管頂部の欠損による道路の陥没など大事故につながるため、調査及び補修は維持管理の必須項目といえる。

現在、小口径管の調査は、人が入ることができないため、ロボットカメラによる目視調査が主である。

しかし、目視調査のみでは、詳細な劣化状況を把握することはできない。また、小口径管のサンプルを収集するには、改修工事などの際に掘り上げられた管を収集する必要があるが、多数のサンプルを収集するには多くの労力と時間を要するため、調査報告は少なかった。

第 2 章において小口径鉄筋コンクリート管の劣化を調査した結果、微生物腐食の発生は確認されなかった。この結果から、小口径管では微生物腐食対策を重要項目とする必要はないといえる。ただし、これまで報告されたビルピット排水の出口や、圧送管出口など特

有の場所に限っては対策が必要である。

一方で、これまで調査項目として挙げられていなかった中性化については、コンクリート管の吃水線部から管底部にかけて、進行することが明らかとなった。また、吃水線部から管底部の中性化の機構は、カルシウムの溶出が関係していた。カルシウムの溶出機構は、これまでの知見から炭酸カルシウムを経て重炭酸カルシウムへ変化し排水中へ溶解していると考えられた。この機構は炭酸化と呼ばれる現象として知られているが、発生場所は腐食性炭酸濃度が高くなる長時間曝気処理施設等であった。

今回確認できた液相部での炭酸化は、小口径鉄筋コンクリート管における特有の劣化現象として捕らえる必要があるといえる。

中性化は鉄筋コンクリート構造物の耐用年数に関わる重要な項目である。中性化の進行速度はばらつきがあるが、標準耐用年数の50年は満足しており早急な対策は必要ないといえる。しかし、最も早い場合には20年で鉄筋が腐食し始めると予想された。

以上の結果から、小口径鉄筋コンクリート管の劣化項目には、中性化深さの測定も考慮する必要があるといえる。また、今回の調査結果から最低でも20年の耐用年数が確保できると考えられることから、劣化度調査は布設後20年を目安に計画すれば良いといえる。

通常、小口径管の調査では人が入ることが出来ないため、中性化深さの測定を行うことは不可能である。しかし、例えばひびわれ、漏水などを原因とした更新工事の際に開削し掘り上げたコンクリート管の中性化深さを測定することができると考えられる。

鉄筋コンクリート管の強度からみた耐久性に関して、経過年数と共に強度にばらつきが生じることが確認できた。強度の低下は、吃水線部から管底部にかけての中性化によるカルシウムの溶出が一因となる可能性が考えられたが、本研究の結果からは明確な関係を求められず、今後の課題として残った。

次に、排水処理場における微生物腐食対策について検討した結果をまとめる。

排水処理施設等のコンクリート構造物は、標準耐用年数50年と言われてきたが、多くの施設が耐用年数をむかえるなか、適切な補修を行いより長く使用する考えが広まっている。

特に排水処理施設は、その特性上、停滞無く排水を処理する必要があるため、既存の施設を取り壊し、新規に施設を作るためには、処理する汚水の分散または新施設を先に建設し処理を移行する等、膨大な時間と費用が必要となる。特に、住宅地が郊外まで広がっている都市部の処理場では、新たな施設を建設するための用地確保がほとんど不可能となっている。この現状の中、施設をより長く使用するために、コンクリートに耐久性を付加す

ることは重要な要件となっている。

排水処理場における微生物腐食対策は、20年以上前から検討されており、対策方法について、日本下水道事業団、社団法人日本農業集落排水協会から指針が出されるなど、管きょ施設に比較して進んでいる。

排水処理施設における微生物腐食対策は、薬品注入や換気、脱臭の方法が提案されているが、コスト面から広く実用化されておらず、防食被覆が一般的である。上述した指針も、防食被覆の方法について規定したものである。

防食被覆の耐用年数はおよそ10年が見込まれている。これはコンクリート躯体の標準耐用年数50年に比較して短く、補修を必要とするのは明らかである。

防食被覆の耐久性は侵食性物質の浸透深さにより評価されることが考えられていた。しかし、その試験方法は明確にされていなかった。しかし近年では、東京都下水道局発行の「コンクリート改修技術マニュアル 汚泥処理施設編」⁸⁴⁾において、硫黄浸透深さをEPMAやEDXを用いた元素分析により評価する方法が提案されている。しかし、供用環境下での報告がほとんど無く、室内試験における硫酸溶液濃度、浸漬期間の基準はあいまいなままであった。

第3章において、5年間の現場浸漬試験の結果から耐酸性、遮断性、接着安定性の耐久性を検討した。

耐酸性及び遮断性に関して樹脂の変質及び硫黄の浸透深さから耐久性について検討を行った結果、現行の仕様で耐久性は十分であるという結果を得た。

今後は、硫黄浸透速度について詳細に検討を行い、性能照査の観点から被覆材の評価を行える基準作りが必要と考える。

防食被覆に発生する接着障害は、ふくれ、付着力の低下、はがれ等に代表される。これらの障害が発生する要因として、これまでは温度変化の影響及びコンクリート中の水分の移動による圧力(背面水圧)または蒸気圧等が考えられていた。⁸⁵⁾

今回の研究では長期的な接着安定性に関わる損傷には、素地調整材の樹脂の劣化も関与していることが示唆された。また、耐用年数を決定するには至らなかったが、耐久性の指標としてFT-IRを用いた評価方法も適用できる可能性があるといえる。

施設を長期間使用するためには、補修技術を確立することは絶対条件である。地上構造物で言えば、塩害等に対する補修技術に対しては多数の報告がある。特に塩分の浸透速度予測に関しては多数の報告がある。

微生物腐食を受けた施設の補修技術も、近年研究が盛んになっている。

微生物腐食を受けたコンクリート劣化部は、強度の低下した脆弱部、中性化部、硫黄浸透部に分けられるが、劣化部除去深さの判断基準が明確に示されていない。

第4章で詳述したが、本研究の結果、残存硫黄量が蛍光X線強度で100cps前後であれば、除去後のコンクリートが健全であると判断できる。

この残存硫黄の問題は除去深さ、除去方法に深く関わり、しいては施工費用に大きく関わる問題であった。今回の研究成果は、200MPa程度の超高压水処理方法が適用できることを明らかにしており、確実な補修を行う為の基礎資料として有効であると考えられる。

コンクリート防食被覆に使用されてきた有機質材料は、エポキシ樹脂^{86),87)}、タールエポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等であった。

近年では、ランニングコストの低減のため高耐久性の工法を開発する研究が活発に行われ、ウレタン樹脂⁸⁸⁾、ポリウレア樹脂、アクリロイル樹脂⁸⁹⁾、変性シリコーン樹脂等を用いる工法が開発された。

さらに、施工時に発生するピンホール等の欠陥を最小限に押さえるため、レジンモルタルを用いた埋設型枠⁹⁰⁾、ビニルエステル樹脂や塩ビ樹脂を用いたシートライニング工法^{91),92)}が開発された。

このように高耐久性工法が開発される半面、耐硫酸性または抗菌性を付加したコンクリートやモルタルが実用化されつつある^{93)~96)}。耐硫酸性または抗菌性モルタル・コンクリートは微生物腐食により劣化するが、通常のコンクリートに比較して劣化速度が遅くなる特性を生かして、予め劣化してもかまわない余分な厚みを付けることにより、要求される耐用年数を確保することを目的としている。

以上のように新しい工法、材料が開発されているが、防食被覆の要求性能は、耐酸性、遮断性、接着安定性であることに変わりはない。したがって、本研究で行った防食被覆性能の耐久性評価は基本性能に基づいたものであり、新規の材料あるいは工法であっても、同様に適用できるといえ、今後性能照査による補修工法選択に活用できると考えられる。

6. 謝辞

本研究をまとめるにあたり、終始ご懇切なご指導・ご助言いただいた島根大学生物資源科学部・野中 資博教授に深甚の謝意を表します。

さらに、有益なるご教示とご指導を賜りました、鳥取大学農学部・服部 九二雄教授、島根大学生物資源科学部・佐藤 利夫先生に心より感謝申し上げます。

また、本研究の遂行に当たりご協力いただいた神戸市建設局 佐賀井 雅彦氏、浜口 哲男氏、(財)下水道業務管理センター 金刺 敏朗氏、日本下水道事業団 木下 勲氏、(財)下水道新技術推進機構 三品 文雄氏、(社)日本農業集落排水協会 糸井 徳彰氏にここに記して謝意を表します。

また、懇切なるご助力、ご助言をいただいた但田 広次氏、日本ヒューム管(株)井川 秀樹氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 依田 彰彦：明治のコンクリートに学ぶ，セメントコンクリート，No612，14-17(1998)
- 2) 山上 正之，小谷内 史義，丸山 記美雄，井上 雅弘：旧十勝大橋の保存計画－150年長期耐久性試験－，コンクリート工学，VOL.34，NO.12，p.30-33(1996)
- 3) 鳥居 和之，上田 信二，西本 俊晴，川村 満紀：80 数年経過した鉄筋コンクリートアーチ橋(石川橋)の解体調査，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.16，No.1，p.983-988(1994)
- 4) 日本コンクリート工学協会：コンクリート便覧，p.565(1976)
- 5) Parker, C. D.:The Corrosion of Concrete, 1. The isolation of species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing sulfide, Austral. J. Exp. Biol., 23, 81~90(1945a)
- 6) Parker, C. D.:The Corrosion of Concrete, 2. The function of *Thiobacillus concretivorus*(nov. spec.) in the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing sulfide, Austral. J. Exp. Biol., 23, 91~98(1945b)
- 7) Pomeroy, R. D.: Sanitary Sewer Design for Hydrogen Sulfide control. Pubric Works, 130. 93(1970)
- 8) Pomeroy, R. D. and Parkhurst, J. D.: The Forecasting of Sulfide Build up Rates in Sewers, Prog. Wat. Tech., (1977)
- 9) US Environmental Protection Agency: Process Design Manual for Sulfide Control in Sanitary Sewerage System, EPA 625/1-74-005(1974)
- 10) US Environmental Protection Agency:: Design Manual, Order and Corrosion Control in Sanytary Sewerage Systems and Treatment Plants, EPA/625/1-85/018(1985)
- 11) Per Halkiaer Nielsen, Thorkild Hvitved-Jacobsen: Effect of sulfate and organic matter on the hydrogen sulfide formation in biofilms of filled sanitary sewers, J. Water Pollut. Control Fed., Vol.60, No.5, p.627-634(1988)
- 12) Karin Milde, Wolfgang sand, Werner Wolff, Eberhard Bock: Thiobacilli of corroded concrete walls of Hamburg Sewer System, Journal of General Microbiology, 129, p.1327-1333(1983)

- 13) Wolfgang Sand, Eberhard Bock: Concrete corrosion in the hamburg sewer system, Environmental echnology Letters, Vol.5, p.517-528(1984)
- 14) 森 忠洋, 古賀 みな子, 米倉 義和, 堺 好雄, 三品 文雄, 立脇 征弘, 小泉 淳一: 下水管生物腐食の原因と対策(1)―腐食の現状と沈殿物からの硫化水素生成, 下水道協会誌論文集, Vol.27, No.316(1990a)
- 15) 三品 文雄, 中澤 貴生, 半田 俊充, 森 忠洋: 下水管生物腐食の原因と対策(2)―生活排水中の硫酸イオンの由来に関する調査研究―, 下水道協会誌論文集, Vol.27, No.316(1990)
- 16) 森 忠洋, 彦坂 康夫, 野中 資博, 古賀 みな子, 野田 修司, 三品 文雄, 堺 好雄, 小泉 淳一: 下水管生物腐食の原因と対策(3)―腐食速度―, 下水道協会誌論文集, Vol.27, No.316(1990b)
- 17) 森 忠洋: コンクリート構造物の微生物腐食, 用水と廃水, 31, 391-396(1989)
- 18) Tadahito Mori, Tsuguhiro Nonaka, Kazue Tazaki, Minako Koga, Yasuo Hikosaka, Shuji Noda: Interaction of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes, Water Reserch, Vol.26, No.1, pp.29-37(1992)
- 19) 野中 資博, 森 忠洋, 服部 九二雄: モルタルの微生物腐食について, 農業土木学会論文集, 146, p.79-84(1990)
- 20) 野中 資博, 但田 廣次, 杉田 秀雄, 森 忠洋: 汚水処理施設におけるコンクリート微生物腐食の階層関係, 農業土木学会論文集, No,174, pp.15~22, 1994a.12
- 21) 野中 資博, 杉田 秀雄, 但田 廣次, 森 忠洋: 汚水処理施設におけるコンクリート腐食対策に関する考察, 農業土木学会論文集, No,174, pp.23~31, 1994b.12
- 22) 中本 至, 吉本 国春, 沼野 良介, 浦上 良樹: 終末処理場におけるコンクリート施設の腐食 劣化防止対策に関わるケーススタディ, 下水道協会誌, 27, 38-48(1990)
- 23) 中本 至, 吉本 国春, 河野 良介, 浦上 良樹: 終末処理場におけるコンクリート施設の腐食 劣化のメカニズムと防止対策, 下水道協会誌, 27, 49-58(1990)
- 24) 中本 至: 下水道施設におけるコンクリート構造物の化学的劣化, 土木学会論文集, , 472/V-20, (1993) 1-11
- 25) 山中 健生: 細菌によるコンクリート腐食, Journal of Society of Inorganic Materials, No.7, 85-91(2000)
- 26) 知花 寛, 国吉 巖: 下水管きよの腐食調査について, 下水道協会誌, Vol.26, No.296,

- p.63-70(1989)
- 27) 西崎 耕造, 美馬 宏光, 竹村 育郎: 下水管路の硫化水素による浸食と管路更新工事例, 第 22 回下水道研究発表会講演集, p.46-48(1985)
 - 28) 古賀 みな子, 徳永 亨介, 米倉 義和: 大牟田市におけるリホーミングに際しての腐食下水管調査, 下水道協会誌, 27, 64-68(1990)
 - 29) 加茂 和義, 山本 泰寛, 深田 泰三: 硫化水素による下水管腐食について, 第 22 回下水道研究発表会講演集, p.49-51(1985)
 - 30) 三品文雄: 下水道施設における硫化水素の生成と制御に関する研究, 東北大学学位論文, pp.8~48(1990)
 - 31) 財団法人日本下水道協会: 平成 10 年度版下水道統計要覧, 平成 12 年 5 月
 - 32) 建設省都市局下水道部公共下水道課: 平成 11 年度末の下水道普及率について, 下水道協会誌, Vol.37, No.456, p.53-75(2000)
 - 33) 日本下水道事業団,(財)下水道業務管理センター: コンクリート防食指針(案), (財)下水道業務管理センター, 平成 9 年 6 月
 - 34) 茅野 頌二, 岡本 雄次, 井上 博明, 三木 一憲: 下水処理場における臭気対策, 第 23 回下水道研究発表会講演集, p.101-103(1986)
 - 35) Hydrogen Peroxide Demonstration Report, City of Baltimore, Interlox America Environmental Services, Huston, TX(1983)
 - 36) 安藤 輝男: 土壌脱臭装置の実施例, 悪臭公害対策セミナー講演集, 悪臭公害研究所(1982)
 - 37) 豊田 富士雄, 嵯峨 昌隆, 有川 彰浩, 森 洋一: 活性汚泥による臭気除去, 第 23 回下水道研究発表会講演集, p.104-106(1987)
 - 38) 堂本 伸一, 檜山 和成: 下水排気脱臭方法の比較, 第 24 回下水道研究発表会講演集, p.76-78(1987)
 - 39) 吉本 国春, 三品 文雄: 田原町公共下水道の防食設計に関する調査—硫化水素による腐食対策—, 日本下水道事業団技術開発部報 63-002, p.229-237(1988)
 - 40) 佐竹 裕也, 貝戸 弘樹: 硝酸塩を用いた汚水圧送管路における硫化水素対策について, 第 35 回下水道研究発表会講演集, p.394-396(1998)
 - 41) 木下 勲: 施設の耐久性を向上させるには—コンクリート構造物の劣化原因とその対応策, 月刊下水道, 19(5), pp.7-11(1996)

- 42) 国分 邦紀, 土井内 元: コンクリート構造物の維持管理の動向, NIKKEI CONSTRUCTION, p.115-129(1998.4)
- 43) 社団法人日本農業集落排水協会: 日本農業集落排水協会-コンクリート防食設計指針-, 日本農業集落排水協会-コンクリート防食施工指針-, 社団法人日本農業集落排水協会, 2000.1
- 44) 中沢 均, 遠田和行, 山本耕三, 宇野祐一: 下水道施設コンクリートを対象とした新しい防食被覆工法の開発, コンクリート構造物のリハビリテーションに関するシンポジウム論文集, pp.93~100(1998)
- 45) Yang, W., Nonaka, T. and Fujisawa, K.: Classification of damage intensity on microbial corrosion of concrete, Proc. of the Second International Conference on Concrete under Severe Conditions, Vol.3, 1731~1740(1998)
- 46) 伊藤 英男: ポンプ場・処理場の施設点検と対応について, 月刊下水道, Vol.19, No.5, p.12-16
- 47) 田中 修司, 北川 三夫, 深谷 渉: 下水道施設の維持管理・更新費の低減手法に関する調査, 建設省土木研究所: 土木研究所資料 平成6年度下水道関係調査研究年次報告書集, pp.319~322(1995)
- 48) 東京都下水道局計画部技術開発課: 老朽管渠の機能低下度判定技術の開発, 東京都下水道局技術調査年報, p.66-96(1991)
- 49) 日本下水道事業団,(財)下水道業務管理センター,(社)日本下水道管路維持管理業協会: 下水道耐久性調査-神戸市被災管路腐食度調査-, 平成8年3月
- 50) 佐伯 竜彦, 大賀 宏行, 長瀧 重義: コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, 414/V-12, p.99-108(1990)
- 51) (財)国土開発技術センター 建築物耐久性向上技術普及委員会 編: 鉄筋コンクリート造建築物の耐久性向上技術, 技報堂出版, p.46(1986)
- 52) 下水道実務研究会: 下水道実務選書第5巻下水道の維持管理, 山海堂, 1999年10月
- 53) 土木学会: コンクリート標準示方書, 平成8年
- 54) 日本コンクリート工学協会: コンクリート便覧, (1976)
- 55) 藤澤 健一, 金刺 敏郎, 三品 文雄: 小口径鉄筋コンクリート管の中性化実態調査の結果に関する一考察, 下水道協会誌, Vol.36, No.443, p.135-146(1999/9)
- 56) 藤澤 健一, 三品 文雄, 野中 資博: 小口径鉄筋コンクリート管の中性化の特性と劣

- 化メカニズムに関する一考察, 下水道協会誌, Vol.38, No.463, p.115-126(2001/5)
- 57) 田沢 栄一,金子 誠二,坂本 全布,安 伸二: 酸素活性汚泥法施設に用いたコンクリートの表面劣化,セメント技術年報,vol.37, pp374~377,1983
- 58) 河合 研至, 河野 克哉, 森永 力, 田澤 栄一: 好気性微生物が関与したコンクリート劣化における有機酸及び炭酸の影響, 土木学会論文集, No.550/V-33, p.105-115(1996)
- 59) 文献調査委員会: カルシウムの溶出によるコンクリート劣化とモデル化に関する研究動向, コンクリート工学, Vol.35, No.12, p.29-32(1997)
- 60) 岸谷孝一, 西澤紀昭 他編: コンクリート構造物の耐久性シリーズ 中性化, 技報堂出版,1990
- 61) 日本下水道事業団: コンクリート防食指針(案), (財)下水道業務管理センター, 平成 3 年 3 月
- 62) 日本下水道事業団: コンクリート防食指針(案), (財)下水道業務管理センター, 平成 5 年 6 月
- 63) 社団法人日本農業集落排水協会: JARUS 型農業集落排水処理施設コンクリート防食指針(案), 1994.3
- 64) 丸生 能之, 喜志多 聡, 古賀 みな子: 防食指針(案)材料の腐食調査(1), 第 34 回下水道研究発表会講演集, p.294-296(1997)
- 65) Jhon A. Redner, Randolph P. Hsi, Eklward J. Esfandi: Evalouating coatings for concrete in wastewater facilities:an update, Journal of Protective Coatings & Linings, p.50-61(1994,11)
- 66) 奥田 聡: 塗膜の環境劣化とその評価方法, 塗装工学, Vol.21, No.4, p.171-177(1986)
- 67) 奥田 聡: 片面浸漬試験法による有機ライニングの耐久性評価, ケミカル・エンジニアリング, Vol.34, No.5, p.41-46(1989)
- 68) 大武 義人, 小林 智子, 浅部 仁志, 矢吹 増男, 村上 信直, 小野 勝道: 32 年以上土壌埋没したポリエチレンの生分解挙動とその機構, 日本化学会誌, No.4, p.325-333(1996)
- 69) 小山 英世, 小池 俊治, 林 吉伸, 三輪 三郎: 赤外線吸収スペクトルによる高分子物質の定量分析(その 2), 関税中央分析報, No.2, p.63-74(1966)
- 70) 浦上良樹,宇田 浩,前田 剛(1997):FT-IR 分析による樹脂劣化の定量的評価について,

下水道協会誌, Vol.34, No.411, P.69-73.

- 71) Rostislav Drochtka, Petr St panek: The Problems with The Bond Strength of Repair Mortar, Proc. of the 2nd International Symposium on "Adhesion between Polymers and Concrete", pp.331-338(1999)
- 72) 糸井徳彰, 藤澤健一, 野中資博: コンクリート防食材の接着安定性に関する検討, コンクリート構造物のリハビリテーションに関するシンポジウム論文集, pp.101~108(1998a)
- 73) 糸井徳彰, 藤澤健一, 野中資博: コンクリート防食被覆工法の耐久性に関する調査研究報告, 平成 10 年度農業集落排水技術研究発表会, 日本農業集落排水協会, p.31-39. (1998b)
- 74) R.M.Silverstein, F.X.Webster 著, 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修, 鎌田利紘 訳(1999): 有機化合物のスペクトルによる同定法・MS, IR, NMR の併用・第 6 版, 東京化学同人, p.73-141.
- 75) Dong-UK Choi, David W. Foler, Dan L. Wheat: Thermally-Induced Interface Stresses in Polymer concrete-Portland Cement concrete Composite Beams, Proc. of the 2nd International Symposium on "Adhesion between Polymers and Concrete", pp.67-81(1999)
- 76) 垣内 弘: エポキシ樹脂, pp.271-279(1970)
- 77) M.Gunter, H. K. Hilsdorf: Stresses due to Physical and Chemical Action in Polymer coating on a concrete Substrate, Universitat Karlsruhe, Germany(1986)
- 78) 田崎和江, 野中資博, 森 忠洋, 野田修司: 微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究(2)モルタルの微生物腐食実験, 粘土科学, 第 30 巻, 第 3 号, pp.178-186(1990)
- 79) Tsuguhiko NONAKA, Nasir ISMAIL, Kazue TAZAKI, Tadahiro MORI: Significance of iron layer as an indicator to determine the microbial corrosion of concretes, J.Construction Man. and Eng. , No.474/VI-20, pp.125-131(1993)
- 80) Negishi Atsumori, Maeda Terunobu: A repair system of concrete corroded by bacteria using HDPE sheets and mortar admixed with inhibitor, Proc. of the 2nd International Symposium on "Adhesion between Polymers and Concrete", pp.67-81(1999)
- 81) Yang, W., Fujisawa, K., Itoi, N. and Nonaka, T.: A study on the removal method of deterioration concrete in wastewater treatment plants, Transaction of the Japanese Society of Irrigation, Drainage and Reclamation Engineering, No.201, pp.81-87(1999)

- 82) Yang, W. and Nonaka, T. : A study on estimation of deterioration depth on microbial corrosion of concrete, Cement scienc and Concrete tecnology, No.52, pp. 726-733
- 83) Fujisawa,K.,Yang,W. and Nonaka,T.:Effect of remainder SO_4^{2-} ions on durability of concrete protective coating, Proc. of the 2nd International Symposium on “Adhesion between Polymers and Concrete”,pp.531-543(1999)
- 84) 東京都下水道局：コンクリート改修技術マニュアル，東京都下水道局，(2000)
- 85) Martin Günter(1999): The blister-test to determine the bond strength between polymer coatings and concrete, Proc. of the 2nd International Symposium on “adhesion between Polymers and Concrete”, p.21-33.
- 86) 日本下水道事業団：民間開発技術審査証明報告書 下水道用コンクリート防食被覆材（ノリタケセラミックライニング材），日本下水道事業団，平成元年 4 月
- 87) 日本下水道事業団：民間開発技術審査証明報告書 コンクリート防食被覆工法(ジックレジン JE 工法)，日本下水道事業団，平成 5 年 4 月
- 88) 日本下水道事業団：民間開発技術審査証明報告書 コンクリート防食被覆工法(ミゼロン被覆工法)，日本下水道事業団，平成 7 年 4 月
- 89) 日本下水道事業団：民間開発技術審査証明報告書 コンクリート防食被覆工法(ポリウレアスプレー工法)，日本下水道事業団，平成 9 年 4 月
- 90) 財団法人土木研究センター：土木系材料技術・公募型技術審査証明報告書 AS フォーム，財団法人土木研究センター，平成 6 年 3 月
- 91) 日本下水道事業団：民間開発技術審査証明報告書 コンクリート防食被覆工法(BKU システムを利用したコンクリート防食被覆工法及びコンクリート二次製品の防食被覆工法)，日本下水道事業団，平成 4 年 4 月
- 92) 日本下水道事業団：民間開発技術審査証明報告書 コンクリート防食被覆工法(アンカーシート工法)，日本下水道事業団，平成 7 年 4 月
- 93) 松下 博道，鶴田 浩章，中江 純一郎，陶 佳宏：防菌剤を混入したモルタルの物理的性状及び防菌効果，Cement Science and Concrete Technology, No.52, p.256-261(1998)
- 94) Thomas Emmel, Holger Brill, Wolfgang Sand, Eberhard Bock: Screening for biocides to inhibit biogenic sulphuric acid corrosion in sewarege pipelines, Proc. of the International Biodeterioration Symposium (7th) cambridge, p.118-122(1988)

- 95) 財団法人下水道新技術推進機構：下水道技術・技術審査証明報告書 下水道の防食材料
ゼオマイティー(コンクリート用抗菌材)，(財)下水道新技術推進機構，平成 12 年 3 月
- 96) 財団法人下水道新技術推進機構：下水道技術・技術審査証明報告書 下水道の防食材料
ビックリート(防菌コンクリート)，(財)下水道新技術推進機構，平成 11 年 3 月
- 97) 廣永 道彦，佐々木 肇，遠藤 孝夫，谷口 公一：X 線マイクロアナライザーを用いた硫酸ナトリウムによる劣化進行に関する検討，コンクリート工学論文集，Vol.12，No.1，
p.1-12(2000)

学位論文の基礎となる学術論文及び参考論文

1. 藤澤 健一, 金刺 敏郎, 三品 文雄: 小口径鉄筋コンクリート管の中性化実態調査の結果に関する一考察, 下水道協会誌, Vol.36, No.443, p.135-146(1999/9) (第2章)
2. 藤澤 健一, 三品 文雄, 野中 資博: 小口径鉄筋コンクリート管の中性化の特性と劣化メカニズムに関する一考察, 下水道協会誌, Vol.38, No.463, p.115-126(2001/5) (第2章)
3. 藤澤 健一, 野中 資博: コンクリート防食被覆の樹脂の劣化と耐久性, 農業土木学会論文集, No.212(Vol.69, No.2), p.9-15(2001/4) (第3章)
4. Fujisawa, K., Yang, W. and Nonaka, T.: Effect of remainder SO_4^{2-} ions on durability of concrete protective coating, Proc. of the 2nd International Symposium on "Adhesion between Polymers and Concrete", p.531-543(1999) (第4章)
5. Kenichi Fujisawa, Noriaki Itoi, Wei Yang and Tsuguhiko Nonaka : Decreasing of adhesion in concrete protective coatings, Proc. of the 25th Conference on Our World in Concrete & Structures, p.301-308(2000) (第3章)
6. Kenichi Fujisawa, Wei Yang, Noriaki Itoi and Tsuguhiko Nonaka : Adhesion durability of anticorrosive coatings for concrete, Proc. of the Third Asia Symposium on Polymers in concrete, p.93-99(2000) (第3章)

摘要

水処理関連施設におけるコンクリートの劣化として、近年、微生物腐食による劣化が注目され研究されてきた。水処理関連施設は管きよ施設と排水処理施設に分けられる。

本研究では、平成 7 年に発生した阪神大震災に伴い掘り出された神戸市内の小口径鉄筋コンクリート管について調査した結果をまとめた。

今回調査を行った小口径鉄筋コンクリート管の管頂部では中性化はほとんど進行していなかった。また、試料を採取した約 1.2 km の区間では微生物が生成した硫酸による顕著な腐食劣化はなかった。

中性化に関わる要因を検討した結果から、骨材の種類により中性化の進行に差があることが確認された。これは、製造年代による骨材の変化と減水剤の使用による水セメント比の変化が関連していると考えられる。

中性化が最も進行していたのは管内面の吃水線部から液相部にかけてであった。これは、コンクリートからのカルシウムの溶出量に関連していると考えられる。

小口径鉄筋コンクリート管の耐久性に関して中性化速度式より計算した結果、平均的には耐用年数 50 年以上であるといえる。

排水処理施設における微生物腐食対策として、有機質材料を用いた防食被覆による保護が一般的に行われている。

本研究ではさらに、防食被覆の 3 つの要求性能、つまり耐酸性、遮断性、接着安定性について供用環境に浸漬した試験体の分析結果より検討を行った。

耐酸性、遮断性に関して、それぞれに関わる樹脂の品質を個別に検討する必要があると考えられる。つまり、耐酸性では化学的安定性が求められるのに対し、遮断性では、おそらく樹脂の高密度が求められると考えられる。

接着安定性に関して素地調整材の耐久性を調査した結果、防食被覆の膨れの発生には、躯体からの水分の浸透圧だけでなく、素地調整材の樹脂の経年的な劣化も大きく関与していることが考えられる。

微生物腐食を受けたコンクリートの補修時には、防食被覆の耐久性だけでなく、劣化部除去後の残存硫黄の挙動も耐久性に関与することが考えられる。

試験の結果、残存硫黄量が蛍光 X 線強度で 100cps 前後であれば、エトリンガイトの結晶は大きく成長せず、コンクリート防食被覆へ影響しないと考えられる。これは、150MPa 超高圧水処理により Fe 層を完全に除去した場合の硫黄量である。

ABSTRACT

It paid attention to the deterioration due to the microbial corrosion recently, and it had been studied as a concrete deterioration at the facility related to the water treatment. Facilities related to the water treatment are divided into the pipe facility and the wastewater treatment facility.

This report is concerned with the result researched about the small diameter reinforced concrete pipes of Kobe city which broken by Hanshin Great Earthquake in 1995.

Neutralization hardly progressed in the top part of the small diameter reinforced concrete pipes in this investigation. And, there was no remarkable corrosion by microbial corrosion in the section about 1.2km that samples were collected.

It confirmed that there was a difference in progress of the neutralization by the kind of aggregate from the result that the factor concerned with the neutralization was examined. This can think that a change in the aggregate by manufacture generation and change in the water cement ratio by the use of water-reducing agent related.

The areas around the sewage level and liquid phase were most severely neutralized. This can be thought to relate to the amount of calcium dissolved from concrete.

From coefficient of neutralization, the durability of small diameter reinforced concrete pipe is more than a life 50 years on the average.

Generally applying anticorrosive coatings of organic material are used for protecting the concrete at the wastewater treatment facilities.

In this research, concerning the three performance of sulfuric acid resistance, interception of sulfuric acid and adhesion durability, an examination was done according to the analysis result of the test specimens, which immersed in the wastewater treatment facility.

It is considered that the quality of the resin concerned with each about sulfuric acid resistance and interception must be examined independently. In other words, the sulfuric acid resistance requires chemical stability, and the interception requires high density of resin.

From the results of investigation the durability of the surface preparation compound about the adhesion stability, not only the seepage pressure of water from concrete body but also the ageing of the resin of surface preparation compound related to the occurrence of blister.

About the repair of concrete, not only the durability of anticorrosive coating but also the action of remainder sulfuric ion after the deterioration part removal related to the durability of repair.

If the amount of remainder sulfur were under about 100cps with X-ray fluorescence strength, the crystal of ettringite didn't grow greatly, and it can not be thought to have an influence to the anticorrosive coating of concrete. This is the amount of sulfur when it gets rid of Fe-layer completely by the 150MPa super high-pressure water treatment.