

論文 長期供用された農業用水路のコンクリート通水表面の変質

森 充広*1・渡嘉敷 勝*2・山崎 大輔*3・加藤 智丈*3

要旨：長期間水にさらされる、乾湿繰り返しをうけるなどの特殊な環境下にある農業用水路から採取したコンクリート通水表面の化学組成を電子線マイクロアナライザー (EPMA) により分析した。その結果、コンクリートの通水表面では、カルシウム成分が溶脱して著しく低濃度になっていること、さらに、硫黄成分がカルシウム未溶脱領域に濃縮して存在していることが明らかになった。こうしたコンクリートの変質が、農業用水路の表層脆弱化や摩耗の素因となっている可能性が示唆された。

キーワード：農業用水路、変質、EPMA、溶脱、カルシウム

1. はじめに

農林水産省では、「国営造成施設保全対策指導事業」や「基幹水利施設ストックマネジメント事業」により、受益面積 100ha 以上のすべての基幹水利施設の機能診断を全国各地で開始している。農業水利施設の多くにコンクリートが利用されていることから、機能診断に際してはコンクリート構造物を対象として確立されている様々な診断技術、評価手法、劣化予測手法がおおむね流用できる。しかし、農業用水路、水路トンネルなどを構築するコンクリートについては、長期間流水と接触する、かんがい期・非かんがい期に乾湿を繰り返すという特殊な環境に起因すると考えられる劣化、例えば摩耗などの劣化メカニズムについては、解明されていない。

長期にわたって水と接触する環境下にあるコンクリートの変質については、例えば水道施設におけるコンクリートの劣化事例¹⁾、約 80 年前に建設された水力発電所導水路および放水路コンクリートにおける調査事例²⁾、コンクリートダムおよび水路トンネルにおける調査事例³⁾⁴⁾、信濃川水系大河津分水路の隔壁を対象とした調査事例⁵⁾などが報告されているものの、農業水利施設、特に総延長 40,000km もの長大な延長を有している基幹農業用水路のコンクリートを調査した事例は少ない。

一方、高レベル放射性廃棄物処分施設の建設においては、地下に建設される処分施設からの放射能漏れに対する長期安全性確保という観点から、地下水と長期間接触するコンクリートの変質、特にセメントの水和生成物の溶解と地下水に含まれる遊離炭酸などによる侵食あるいはカルシウム溶脱を数百年オーダーで予測する手法の開発が進められている⁶⁾⁷⁾。かんがい期に常に流水と接触している農業用水路等のコンクリートにおいては、流速が小さい地下水と接触する放射性廃棄物処分施設に代表される地下構造物よりもカルシウム成分の溶脱

等の劣化の進行が著しい可能性があり、これまでに提案されている予測手法の適用妥当性を検証する上でも、その変質の進行程度を把握する意義は大きい。

そこで、建設後数十年を経過した農業用水路コンクリート躯体からコアを採取し、EPMA を用いて長期間流水にさらされた農業水利コンクリートの化学組成分析を行った。本論では、水と長期間接触することによって生じるコンクリート通水表面の劣化の実態を把握し、農業用水路のコンクリート通水表層の変質の深度プロファイルを明らかにすることにより、農業用水路の通水表面の劣化メカニズムについて考察する。

2. 試験方法

2.1 コア採取地区

昭和 30 年代後半から昭和 40 年代前半に建設された様々な規模の農業用水路を対象として、コンクリート躯体からφ100mm のコアを採取した。表-1 に調査対象施設の諸元を示す。調査対象の農業用水路の規模は、壁高 1.2~1.5m、幅 1.2~2.75m である。例として、図-1 に対象地区とした A 地区農業用水路コンクリートの写真を示す。水路躯体に鉛直方向の幅 0.2~0.4mm 程度のひび割れが認められるものの、強度は健全である。しかし、気中部と比較して水中部では著しく摩耗が進行し、粗骨材が露出している様子が確認できる。

部位による変質の相違を明らかにするため、コア採取位置は、現地を目視確認した上で、気中部、水中部（以上は側壁部を対象とする）および底板部からコアを採取した。気中部は常に農業用水に接しない部位を目途としてコアを採取した。

2.2 EPMA による化学組成分析方法

EPMA は、コンクリート供試体に電子線を照射したときに得られる特性 X 線に関する情報を分光器で分離し、

*1 農研機構 農村工学研究所 施設資源部 水利施設機能研究室 主任研究員 農博 (正会員)

*2 農研機構 農村工学研究所 施設資源部 水利施設機能研究室 主任研究員 園修 (正会員)

*3 ショーボンド建設(株) 補修工学研究所 (正会員)

表-1 コア採取した構造物の諸元

記号	地区	構造物種類	建設年	形状(m) 幅×側壁高	流量 (m ³ /s)	採取したコア本数 (本)		
						気中部	水中部	底版部
A	東海	用水路	1966	2.75×1.5	4.542	—	1	1
B	関東	用水路	1963	1.5×1.35	2.97	—	1	1
C	四国	用水路	1965	1.2×1.1	0.993	2	2	—

特性X線の波長ごとの強度から元素の存在の有無や濃度を分析する手法である。2006年、コンクリートを対象とした測定方法が規準化され、劣化因子侵入深さの可視化技術として、長期間供用された構造物のコンクリート変質調査に適用されている^{8),9)}。

図-2に、採取したコアを対象としたEPMAによる分析範囲の概略図を示す。採取したコアをコンクリート通水表面側から奥行き方向に切断し、厚さ約10mmの分析試料を切り出す。切り出した供試体の一方の面を鏡面磨きし、試料の幅50mm×深さ87.5mmの領域を対象としてEPMAによる面分析を実施した。分析試料の研磨、洗浄、真空乾燥、導電性材料の蒸着は、土木学会規準「EPMA法によるコンクリート中の元素の面分析方法(案)」(JSCE-G574-2005)¹⁰⁾に準拠して実施した。EPMAによる測定条件は表-2のとおりである。前述した分析対象範囲を125μm間隔で測定し、1断面あたり幅400ピクセル×深さ700ピクセル、合計280,000ピクセルからの特性X線データを用いて、元素の特定および濃度への換算を行った。濃度への換算方法には、濃度が明らかな標準試料のEPMAのカウント数を基準として、EPMA測定で得られたカウント数から濃度を逆算する比例法を用いた。標準試料には、表-3に示す物質を用いた。このため、X線強度のカウント数から比例法により換算した各元素の濃度は、各元素が表-3に示す化合物の形態で存在した場合を仮定したときの濃度で示される。

2.3 測定対象元素

長期間供用されたダム、水路トンネル等の水利構造物の通水表面の変質として、カルシウムの溶脱や水和生成物の分解などが報告されている^{3),4)}。これらの事例を参考に、EPMAによる測定対象元素は、カルシウムを主体とし、炭素、硫黄、ナトリウム、ケイ素、アルミニウム、鉄とした。以下では、炭素、カルシウム、硫黄の濃度プロファイルを中心に結果を示す。なお、蒸着材料として炭素を使用したため、炭素の濃度プロファイルの絶対値は信頼性に乏しい。しかし、相対的な深度方向の濃度差は反映していると判断し、ここでは結果を示した。中性化に関する詳細な考察は、別途行ったフェノールフタレイン法で求めた値を用いることにした。

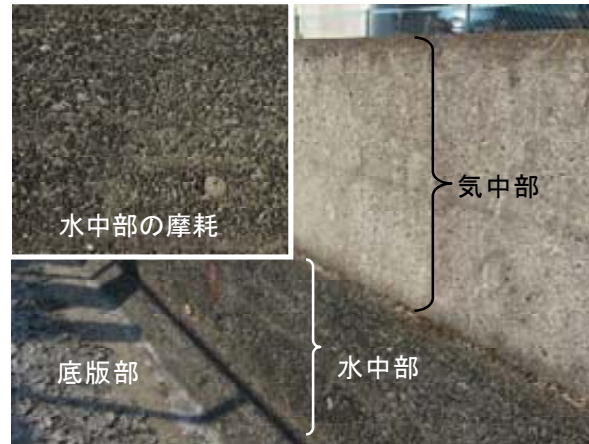


図-1 コア採取箇所の概略位置

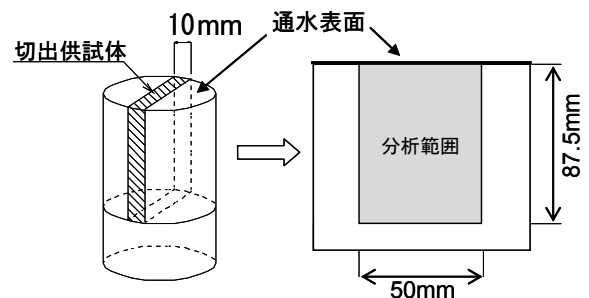


図-2 EPMAによる分析範囲の概略図

表-2 EPMA測定条件

測定装置	島津製作所製 EPMA-1600
測定方式	波長分散型分光法
加速電圧	15kV
照射電流	300nA
プローブ径	100 μm
単位測定時間	30ms
分析点の移動	125 μm
蒸着材料	炭素

表-3 比例法に用いた標準試料

元素	標準物質	含有量 (mass%)	仮定する 化合物の形態
Al	KAlSi ₃ O ₈	20.440	Al ₂ O ₃
C	CaCO ₃	99.854	CaCO ₃
S	CaSO ₄	61.279	SO ₃
Fe	Fe ₂ O ₃	98.689	FeO
Si	CaSiO ₃	50.940	SiO ₂
Ca	CaSiO ₃	48.000	CaO

3. コア採取部位ごとの EPMA 面分析結果

3.1 水中部および底版部における変質の特徴

図-3にA地区農業用水路水中部コアのEPMA分析結果を示す。図中上が流水との接触面で、図中下に向かって農業用水路躯体の奥行き方向である。水中部から採取したコアの通水表面側では、建設当初に存在した表面のセメントペーストは摩耗等により損失しているため、通水面からの深さについては、現存する粗骨材の最も凸になった地点を原点(距離0)として統一した。図の凡例は、比例法によって求められた各種元素のmass%濃度であり、白色が最も高い濃度であることを示し、続いて暖色系、寒色系、黒色の順で濃度が低くなることを示す。

水中部や底版部のコアは特に通水表面付近の組織が脆弱化していたため、そのままでは分析試料の切り出し、研磨などの試料調製に支障をきたす可能性があった。このため、試料調製に先立ち、メタクリル樹脂で全体をコーティングし、硬化させた後、切り出し、研磨などの加工を実施した。メタクリル樹脂はメチルメタクリレートを主成分とするアクリル樹脂で、生成した樹脂硬化物は強靱な炭素-炭素結合を有しているため、メタクリル樹脂が含浸した脆弱部や空隙部で炭素濃度が著しく高くなり、詳細な炭素濃度の深度プロファイルを得ることができなかった。そこで、別途A地区の農業用水路コンクリートの中性化深さをフェノールフタレイン法により測定したところ、気中部は平均3.9mmであったのに対し、水中部では平均19.8mmと、水と接触している部位ほど中性化が進行していた。

図-3のカルシウム濃度プロファイルでは、通水表面ほどカルシウム濃度が低下し、通水表面からの距離が増すごとにカルシウム濃度が増え、約20mmで一定値に近づく。この深さは、中性化深さ19.8mm、同じく図-3に示されているメタクリル樹脂が浸透固化した範囲とほぼ一致している。すなわち、カルシウム濃度の低下している通水表面は、中性化し、かつ脆弱化していたといえる。

図-3下段の硫黄濃度プロファイルでは、通水表面から15mm~25mmの範囲に若干ではあるが硫黄が濃縮する傾向が見られた。また、カルシウムが溶脱した部分では、硫黄がほとんど見られなかった。

次に、図-4にB地区底版部におけるEPMAの面分析結果を示す。本コアに関しても、表層部分の脆弱化が著しく、メタクリル樹脂による浸透固化を行ったのち、処理を実施した。通水表面から約15mmまでの範囲に、カルシウム濃度の低下した部分が見られると同時に、カルシウム濃度が均一値となるフロント部分に硫黄の濃縮が見られるという結果が得られた。フェノールフタレインによるコアの中性化深さは気中部で平均1.5mmであ

ったのに対し、底版部では平均5.4mmであり、A地区水中部と同様、水と接触している部位で中性化が進行していた。また、A地区水中部と同様、メタクリル樹脂の浸透深さとカルシウム濃度低下範囲はほぼ一致していた。

一方、図-5に示したC地区水中部においては、A、B地区に見られたカルシウムの著しい濃度低下が見られなかった。通水表面や粗骨材周辺部での硫黄が確認され、A、B地区の水中部との相違が見られた。なお、C地区では、水路に蓋がかけられており、日射等の影響を受けにくい環境であった。

3.2 気中部における変質の特徴

図-6にC地区における気中部コアのEPMAによる面分析結果を示す。カルシウムの濃度プロファイルで

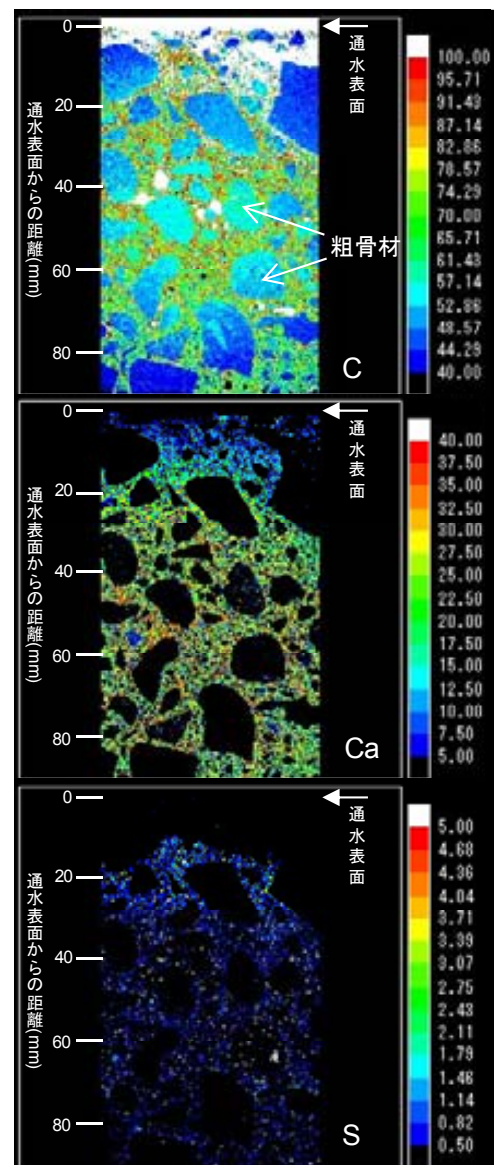


図-3 A地区農業用水路水中部から採取したコアの炭素(上段)、カルシウム(中段)、硫黄(下段)の面分析結果(単位:mass%)

は、通水表面側に明瞭な濃度低下が認められなかった。一方、硫黄の濃度プロファイルでは、気中部と同様、表面から約 7mm より深いセメントペースト部分に、周囲より硫黄の濃度が高い領域が認められた。なお、フェノールフタレイン法によって測定したC地区気中部の中性化深さは、平均 9mm であったため、この硫黄の濃縮は、炭酸化に伴うものと推測される。

4. 考察

4.1 通水表面におけるカルシウム濃度低下の原因

カルシウム成分が消失する原因として、溶脱が挙げられる。水利施設のコンクリートからのカルシウム溶脱については、いくつかの報告がなされており、それらに共

通する現象として、①中性化した部分では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少し、 CaCO_3 が新たに生成される、②中性化した範囲の Ca/Si モル比が通水表面に向かって減少する、ということが示されている¹¹⁾。こうした理由から、現在、カルシウムの溶脱メカニズムは、次のように説明されている¹²⁾。まず、コンクリート細孔溶液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (主に細孔溶液中の Ca^{2+}) が、流水にさらされることにより用水路側に溶脱、流亡する。このため、通水表面側との濃度差を緩和するように、内部の細孔溶液中の Ca^{2+} と OH^- が通水表面に移動するとともに、固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が細孔溶液中に溶出し、 Ca^{2+} を供給する。さらに、溶脱が進むと、C-S-H 中の CaO が細孔溶液中に Ca^{2+} と OH^- として溶解される。このように、水と接触する表層部から次々とカルシウム

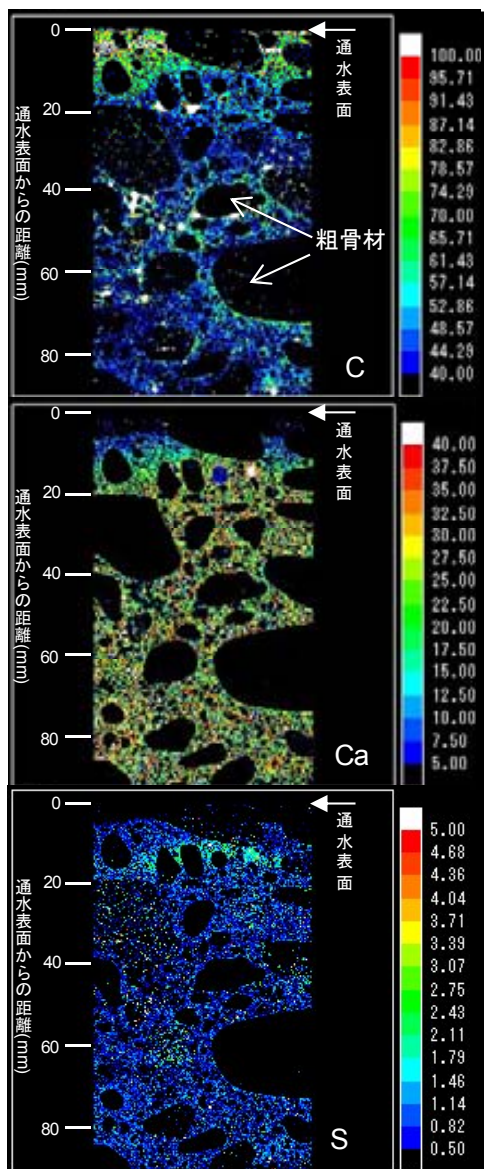


図-4 B地区農業用水路底版部から採取したコアの炭素(上段)、カルシウム(中段)、硫黄(下段)の面分析結果(単位: mass%)

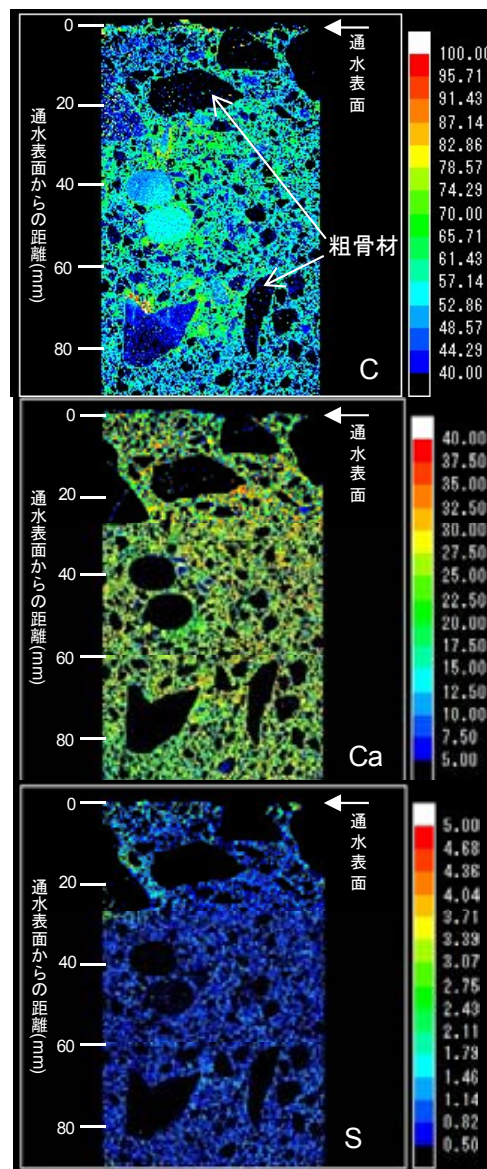


図-5 C地区農業用水路水中部から採取したコアの炭素(上段)、カルシウム(中段)、硫黄(下段)の面分析結果(単位: mass%)

濃度が溶出するため、C-S-H が溶解し、強度を失う。農業用水路においても、こうした作用が繰り返され、流水にさらされる水中部および底版部のカルシウム濃度が低くなったと推定される。

4.2 水中部コンクリートの中性化の原因

A 地区水中部や B 地区底版部で見られたように、一部の農業用水路では、気中部よりも水中部の中性化が進行していた。水道施設におけるコンクリートの劣化の事例では、湿潤状態よりも水中状態、かつ水中では作用する水圧が高い深部ほど中性化し、強度が低下していること、さらにそのメカニズムとして、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が水中に溶出してアルカリ性を失うとともに、Si も水溶液中に溶出していることが示されている¹⁾。また、長期間水にさらされ

たコンクリートの中性化した部分では、Ca/Si モル比が低下すること、また $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出し、pH が低下した領域で C-S-H の溶解が生じていることが報告されている²⁾。

A 地区水中部、B 両地区底版部の Si の面分析結果を図-7 に示す。この結果から、カルシウムが溶脱した範囲の Si 濃度のごくわずかではあるが低下していることが明らかとなった。したがって、農業用水路の水中部コンクリートにおいても、上述した事例のように、セメント硬化体を構成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出し、pH が低下して中性化したものと想定される。

4.3 硫黄濃縮の原因

今回の農業用水路の調査では、特定部位に硫黄が濃縮している現象が確認された。気中部に見られた炭酸化に伴う炭酸化フロントへの硫黄の濃縮については、既に数多くの報告がなされ、そのメカニズムについても解明されている¹³⁾。農業用導水路隔壁に関する調査報告では、空隙部分への硫黄の凝集が確認されている¹¹⁾が、今回のように水中部で特定部位に濃縮されている事例はほとんど報告されていない。流水の影響を直接受けるごく表層部や、流水の影響をほとんど受けない内部の硫黄がほぼ低濃度の一様な分布を示していることを勘案すれば、通水表面、すなわち農業用水路側から肥料や農薬などに含まれる硫黄成分が表面から供給されたとは考えにく

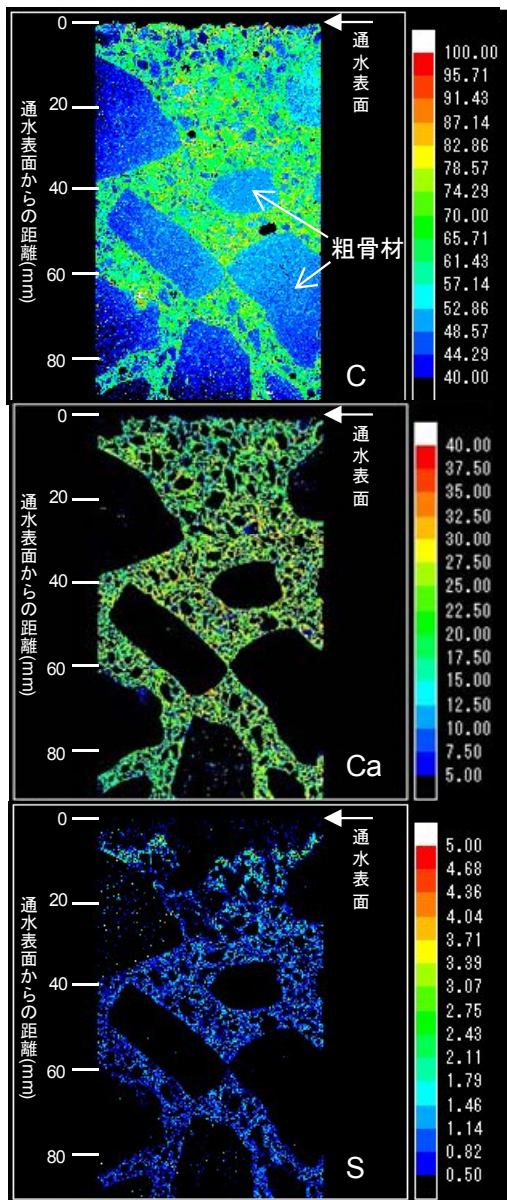


図-6 C 地区農業用水路気中部から採取したコアの炭素（上段）、カルシウム（中段）、硫黄（下段）の面分析結果（単位：mass%）

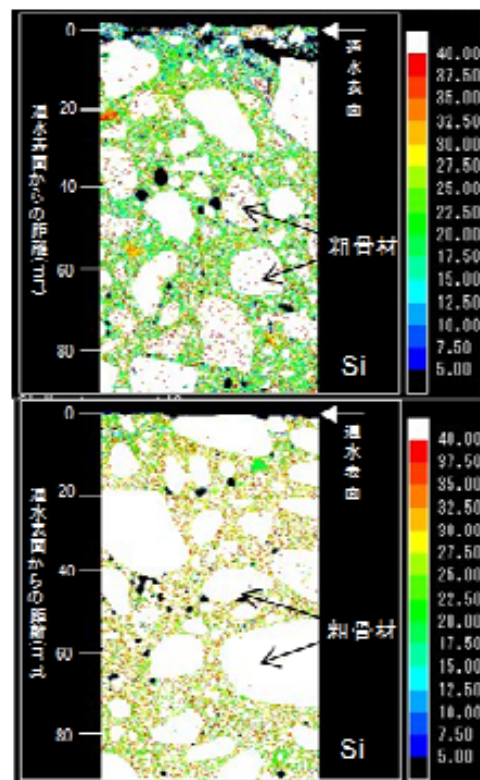


図-7 A 地区水中部（上段）および B 地区底版部（下段）から採取したコアの Si の面分析結果（単位：mass%）

い。もともとセメント中に存在していた硫黄成分が分解、溶出し、細孔溶液中を移動あるいは拡散して、この部位で濃縮したものと想定される。硫黄が濃縮された部位は、カルシウムやSiの濃度分布と関連していることから、今後、カルシウムの溶脱、C-S-Hの崩壊、Siの溶出などと硫黄の濃縮についてその影響度を検討する必要がある。

4.4 表層の変質が農業用水路の摩耗に与える影響

カルシウムの溶脱により、ビッカース硬度が低下することが知られている¹¹⁾。今回の調査でも、カルシウムが溶脱した通水表面にメタクリル樹脂の浸透が顕著に見られたことから、カルシウムの溶脱による脆弱化が確認された。このことから、農業用水路コンクリートでは、表層のカルシウム溶脱が原因で、表層が脆弱化し、水流によって容易に摩耗する可能性がある。また、乾湿繰り返しを受けにくい水路トンネルコンクリート側壁部などでは、顕著な粗骨材の露出が見られないことから、農業用水路の摩耗にはカルシウムの溶脱に加え、乾湿、日射、躯体表面温度などの環境要因の影響があると想定される。

5. まとめ

本研究では、長期間供用された農業用水路からコンクリートコアを採取し、EPMAにより通水表面の化学組成分析を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 長期間供用された農業水利コンクリートの通水表面では、カルシウム成分が溶出して失われている。気中部および水中部でのカルシウム濃度を比較した結果、水中部でのカルシウム溶脱が著しい。

(2) 水中部のカルシウム溶脱領域は、中性化しているとともに、Si濃度もわずかに低下していた。

(3) 水中部のコンクリートでは、カルシウム濃度が一定値となるフロントに硫黄の濃縮が確認された。

今後は、事例を増やし、EPMA画像からの定性評価に加え、定量評価を行うとともに、深さごとの示差熱分析やX線回折によるカルシウム形態の同定、カルシウム溶出に伴う物性の変化、力学的性質の変化などを明らかにすることが課題である。さらに、地区ごとの変質の相違には、コンクリートの配合や農業用水路の水質等が関与していると考えられることから、今後こうした情報を収集し、分析を加えることが不可欠である。

謝辞:本研究におけるコア採取は、農林水産省農村振興局の性能規定化検討委員会構造分科会によるひび割れ調査時に各現場の協力を得て実施したものである。また、(独)農研機構農村工学研究所増川晋氏、森丈久氏、中矢哲郎氏、ショーボンド建設(株)宇野祐一氏、石神暁郎氏からは貴重なご意見を頂きました。記してお礼申し

上げます。

参考文献

- 1) 眞嶋光保, 野田純嗣, 木原義孝, 宮本浩治: 水道施設におけるコンクリートの劣化現象, 材料, Vol.40, No.456, pp.29-35, 1991.9
- 2) 出口朗, 増田良一, 斉藤裕司: 約 80 年間水と接していたコンクリートの変質状態, Cement Science and Concrete Technology, 54, pp.174-179, 2000
- 3) 内田善久, 蓮本清二, 橋本淳, 新村亮: コンクリートダム着岩部の経年劣化に関する研究, 第 36 回ダム技術公園討論会テキスト, pp.111-120, 2004.3
- 4) 安田和弘, 渡邊賢三, 大野俊夫, 横関康祐: 約 60 年経過したダムコンクリートの溶出挙動評価, 土木学会第 56 回年次学術講演会, pp.570-571, 2001.10
- 5) 久田真: 大河津分水路, コンクリート工学, Vol.46, No.9, pp.156-159, 2008.9
- 6) 大即信明, 皆川浩, 宮里心一, 西田孝弘: 100 年にわたるコンクリートのカルシウム溶出による変質の予測に関する実験的研究, 土木学会論文集, No.676, V-51, pp.41-49, 2001.5
- 7) 横関康祐, 渡邊賢三, 古澤靖彦, 大門正機, 大即信明, 久田真: カルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートに関する実態調査と解析的評価, 土木学会論文集, No.697, V-54, pp.51-64, 2002.2
- 8) 星野富夫, 辻正哲, 高橋茂, 魚本健人: 100 年以上供用されているコンクリート構造物の分析と評価, コンクリート工学憲治論文集, Vol.28, No.1, pp.707-712, 2006.7
- 9) 山路徹, 中野松二, 濱田秀則, 山田一夫: 実海洋環境下に長期間暴露されたコンクリートの諸性能に関する調査結果, コンクリート工学年次論文集, 30(1), 2008.7
- 10) (社)土木学会: 硬化コンクリートのミクロの世界を拓く新しい土木学会規準の制定—EPMA法による面分析方法と微量成分溶出試験方法について—, コンクリート技術シリーズ 69, 2006
- 11) (社)土木学会: コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状, コンクリート技術シリーズ 53, 2003
- 12) 古澤靖彦: 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, pp.29-32, 1997.12
- 13) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至: 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.2, pp.69-82, 1990.7