

大阪市内の下水管路の調査結果に基づく コンクリートの化学的侵食機構の考察

A consideration on the mechanism of concrete deterioration due to chemical attack
based on the results of field investigation on concrete sewer pipe in Osaka city

吉田 夏樹*1、中山 健一*2、山中 明彦*3、鎌田 敏郎*4

1. はじめに

下水道環境、温泉地、硫酸塩を含んだ土壤環境などでは、硫酸 (H_2SO_4) や硫酸塩 (Na_2SO_4 、 CaSO_4 、 MgSO_4 など) の作用により、コンクリートが化学的に侵食されることがある¹⁾。

2015年の本誌 (GBRC、Vol.40、No.4)²⁾ において、吉田と中山は、硫酸と硫酸塩の作用を包括的に検討することを目的とし、pHと SO_4^{2-} 濃度の異なる10種類の溶液にセメントペーストおよびモルタル供試体を浸漬させた室内実験の結果を報告した。その結果、作用する溶液のpHや SO_4^{2-} 濃度に応じ、侵食メカニズム（主にエトリンタイトの生成に起因すると思われる典型的な硫酸塩劣化、または、脆弱な二水セッコウ層の形成を伴う典型的な硫酸劣化）や、侵食速度が異なることを明らかにした。これより、硫酸や硫酸塩の作用が疑われる環境下においては、外部環境（コンクリートに作用する水分）のpHや SO_4^{2-} 濃度を測定する重要性が示唆された。

このような検討を継続するなか、筆者らは、大阪市建設局との共同研究「大阪市下水道管路施設を対象とした劣化予測手法の研究」の一環として、大阪市内のコンクリート製下水管路の調査を行う機会を得た。

下水道環境では、硫酸に起因したコンクリートの劣化現象が生じることが知られている³⁾。コンクリート製下水管路の劣化機構について、まず、下水中に含まれる SO_4^{2-} が硫酸塩還元細菌により還元され、硫化水素ガス (H_2S) が発生する。次に、この H_2S が下水管路内天井

表面の水分（結露水など）に溶け込むと、硫黄酸化細菌の働きにより硫酸が生じ、下水面より上部のコンクリート表面を劣化させる。ただし、環境分析として H_2S 濃度の測定は行われるものの、コンクリートを直接的に劣化させる下水管路内表面の水分の分析はほとんど行われないことから、劣化環境の強弱やコンクリートの侵食メカニズムの詳細は明らかではなかった。

そこで筆者らは、上述した室内実験の結果を念頭に、コンクリートを直接的に劣化させるコンクリート表面の水分（主に結露水）を採取して化学分析を行ったうえで、pHおよび SO_4^{2-} 濃度とコンクリートの劣化機構や侵食速度との関係を考察した。

なお、本報告の内容は、2016年のコンクリート工学年次大会（(公社)日本コンクリート工学会)⁴⁾ および下水道研究発表会（(公社)日本下水道協会)⁵⁾ において報告した概要を紹介するものである。

2. 試料の採取方法および分析方法

2.1 コンクリート表面の水分

本研究では、コンクリート表面の水分に着目し、大阪市内の下水管路の37箇所から水分を採取して化学分析を行った。

採取方法について、当初は結露水の採取を想定していたが、調査時に結露水が見られない箇所が多くあったため、図-1および図-2のフローに示す採取方法を計画した。なお、作業環境の過酷さから、採取位置は1箇所あたり

*1 YOSHIDA Natsuki：(一財)日本建築総合試験所 材料部 材料試験室 専門役(兼)主査 博士(工学)

*2 NAKAYAMA Kenichi：(一財)日本建築総合試験所 材料部 材料試験室

*3 YAMANAKA Akihiko：パシフィックコンサルタンツ(株) 大阪本社 環境創造事業部 水事業推進室 技術部長 兼 室長

*4 KAMADA Toshiro：大阪大学大学院工学研究科 地球総合工学専攻 教授 博士(工学)

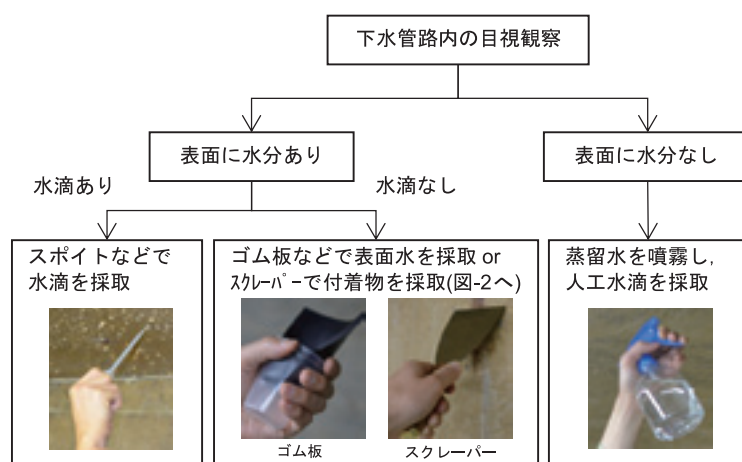


図-1 下水管路内表面の水分の採取フロー

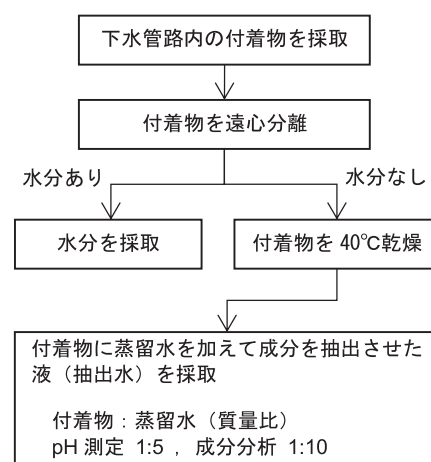


図-2 付着物の分析フロー

1点のみとし、下水管路内の主に天井部分より採取した。

管路表面に水滴がある場合、スポイトなどで水分を採取した。水滴がない場合、ゴム板で表面の水分をかき集めるか、管路表面の付着物（コンクリートの劣化により生成した物質や下水中の物質と思われる）をスクレーパーで採取したのち、遠心分離器にかけて水分を採取した（以上の方法で採取した水分を、「表面水」と呼ぶ）。付着物の遠心分離で水分が採取できない場合、付着物を40℃の空气中で乾燥させたのち、蒸留水を加えて成分を抽出した（以下、「抽出水」と呼ぶ）。抽出時の質量比（付着物：蒸留水）について、地盤工学会が示す土の分析方法（JGS0211および0241）を参考に、pH測定では1：5、成分分析では1：10とした。管路内に表面水や付着物がない場合、蒸留水を噴霧してできた水滴（以下、「人工水滴」と呼ぶ）を直ちに採取することとした。採取方法の違いによる分析値の関係を確認するため、表面水と抽出水を採取したうちの数箇所で、人工水滴を同時に採取した。

分析方法について、各試料を0.20 μm のフィルターでろ過して不純物を取り除いたのち、pHは、少量の水滴で測定できるpH計で測定した。 SO_4^{2-} 濃度は、ろ紙に試料を50 μl 滴下して乾燥後、蛍光X線分析装置（XRF）で硫黄（S）の定量分析を行い、採取水の中で全てのSが SO_4^{2-} に酸化されていると仮定して SO_4^{2-} 濃度に換算した。

2.2 コンクリートコア

コアの採取方法について、コンクリート表面の水分分析を終えたのちに、改めてコアの採取を計画し、水分のpHが1～3およびpH7付近の環境（本論では、前者を酸性域、後者を中性域と呼ぶ）から、それぞれ6箇所お

び3箇所（計9箇所）の採取場所を選定した。採取場所の詳細は後述する。採取位置について、水分を採取した管路内の天井部分ではなく、採取作業および補修作業の容易さなどを考慮し、マンホールの側壁からコアを採取することとした。

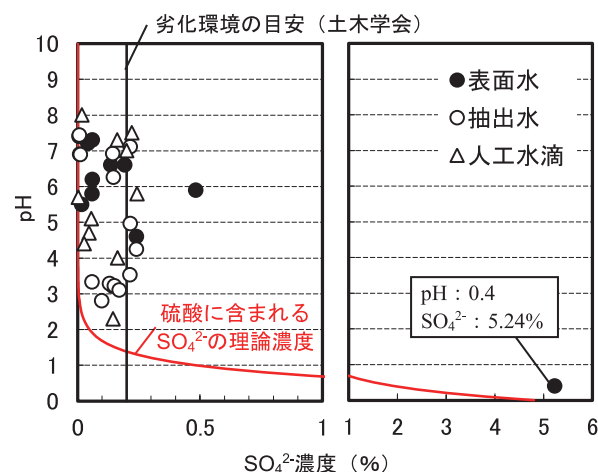
採取したコンクリートコアについて、外観観察及び電子線マイクロアナライザ（EPMA）による分析を行った。EPMA分析は、コアの断面を対象とし、鏡面研磨した後にカーボン蒸着させ、点分析および面分析を行った。

3. 分析結果および考察

3.1 コンクリート表面の水分分析

3.1.1 水分の SO_4^{2-} 濃度とpHの関係

コンクリート表面の水分について、12箇所から表面水、14箇所から抽出水、11箇所から人工水滴を採取した。下水管路のコンクリートは H_2SO_4 によって侵食される

図-3 SO_4^{2-} 濃度(定量値)とpHの関係

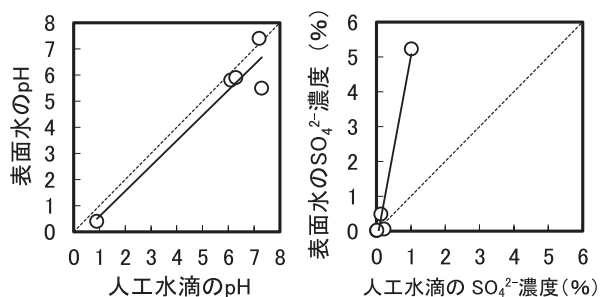


図-4 表面水と人工水滴の分析値の関係

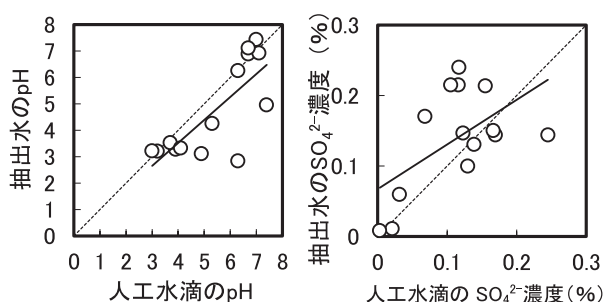


図-5 抽出水と人工水滴の分析値の関係

と考えられていることから、各採取水のpHと SO_4^{2-} 濃度を測定した結果を図-3に示す（●：表面水、○：抽出水、△：人工水滴）。この結果、各試料のpHは中性から強酸性の範囲に広く分布し、下水管路内は様々な環境に曝されていることが明らかとなった。

SO_4^{2-} 濃度について、土木学会のコンクリート標準示方書に示される劣化環境の目安（0.2%）に相当する、もしくはこれを上回る環境が多く存在していた。 SO_4^{2-} 濃度が高い環境は、酸性域だけではなく、中性域に多く存在することが明らかとなった。また、表面水のpHが0.4、 SO_4^{2-} 濃度が5.24%と、極めて厳しい環境条件も見られた。さらに、pH3以下の強酸性域の試料について、 SO_4^{2-} 濃度は図中に示した純粋な硫酸に含まれる SO_4^{2-} の理論濃度よりも高いことから、硫酸だけではなく硫酸塩が混在する（ SO_4^{2-} と共存する陽イオンについて、 H^+ （水素イオン）だけではなく、他の陽イオン（ Ca^{2+} など）が存在する）ことによって、pHは変化せずに SO_4^{2-} 濃度が高まっているものと考えられた。

なお、抽出水と人工水滴は実環境濃度を正確に表すものではない。同一箇所において採取した表面水と人工水滴の分析値の関係を図-4に、抽出水と人工水滴の分析値の関係を図-5に示す。図-4では人工水滴の SO_4^{2-} 濃度の方が低くなる傾向が見られ、図-5では幾つかのデータで人工水滴のpHが中性に近づく傾向と、人工水滴の SO_4^{2-} 濃度の方が低くなる傾向が見られる。これより、

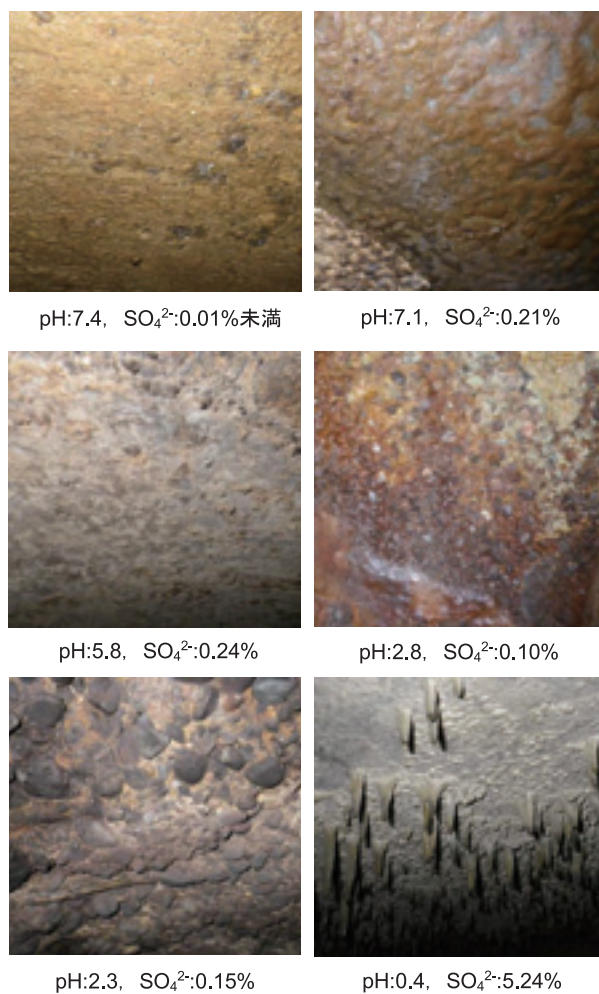


写真-1 コンクリート表面の劣化状況（一例）

図-3に示した抽出水と人工水滴の値は、実際にはpHはさらに低く、 SO_4^{2-} 濃度はさらに高い場合があるものと推察される。ただし、表面水、抽出水、人工水滴の間には概ね相関関係があり、抽出水および人工水滴ともに、定性的には環境条件の強弱を評価できているものと考えられる。

3. 1. 2 pHおよび SO_4^{2-} 濃度と管路表面の外観との関係

下水管路表面の外観の一例を写真-1に示す。総じて、pH3以上の環境では、劣化は見られるものの、劣化状態は相対的に穏やかであった。一方、pH3以下の環境では相対的に劣化が大きく、粗骨材の露出が見られる箇所もあった。

3. 2 コンクリートコアの分析

3. 2. 1 コアの採取場所

水分の分析結果を考慮し、図-6に示すとおり、中性域の環境から3箇所、酸性域の環境から6箇所を選定し、コアの採取を行った。採取場所の詳細（表面水の分析結果、コア採取場所の周辺施設、布設後の供用年数）を

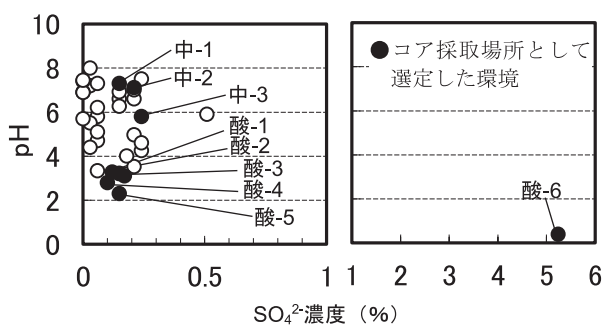


図-6 コア採取場所と水分の分析結果との関係

表-1 コア採取場所の環境

名称	水分分析結果		採取水 種別	周辺 施設*	供用 年数
	pH	SO ₄ ²⁻ (%)			
中-1	7.3	0.15	人工水滴	BP	78
中-2	7.1	0.21	抽出水	—	78
中-3	5.8	0.24	人工水滴	BP	53
酸-1	3.3	0.12	抽出水	BP	44
酸-2	3.2	0.15	抽出水	伏越	80
酸-3	3.1	0.17	抽出水	圧送近	8
酸-4	2.8	0.10	抽出水	圧送	21
酸-5	2.3	0.15	人工水滴	BP	35
酸-6	0.4	5.24	表面水	圧送	12

* BP: ビルビット排水管。腐敗しやすいビルビットの排水からは、多量の H₂S が発生しやすい。
 圧送: 圧送管の吐出し口。圧送する下水の質や、圧送距離により、多量の H₂S が発生しやすい。
 圧送近: 圧送管の吐出し口付近。

表-1に示す。以降、各コアは表-1に示す名称で表記する。

3.2.2 コアの外觀観察

各コアのマンホール内表面側の外觀を写真-2に示す。

全てのコアでコンクリート表面の劣化（スケール層（表層の剥離）や粗骨材の露出）が確認された。酸性環境では相対的に劣化が進んでおり、酸-3～5では、露出した粗骨材が観察された。なお、コアの側面を見ると、酸-2、4、6では、表層に補修跡と思われる被覆層が見られた（写真-3）。ただし、補修履歴の詳細は不明であった。

3.2.3 コアのEPMA分析による劣化現象の考察

分析を行う際に着目すべき点は、典型的な硫酸や硫酸塩による劣化現象が生じている場合には、特徴的な生成物（二水セッコウ（Gyp）とエトリンガイト（Ett））が確認されることである^{6), 7)}。酸-1を例に、EPMAにより点分析を行った結果を図-7に示す。表層部にはGyp（CaO : SO₃ = 1 : 1）が脈をなして生成し、それより深

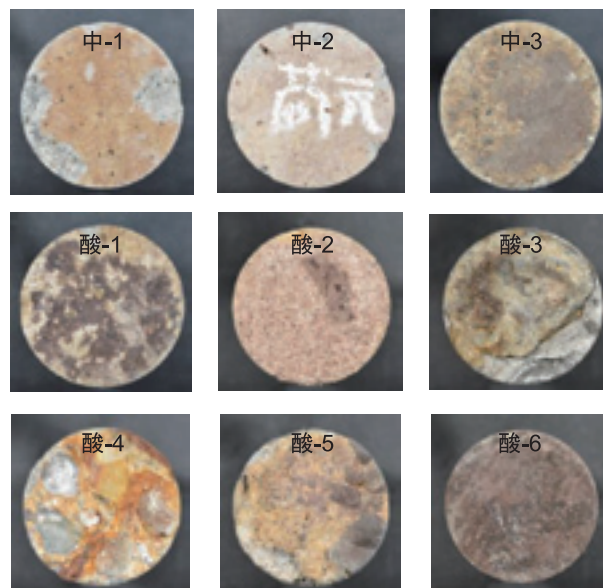


写真-2 各コアのマンホール内表面側の外觀

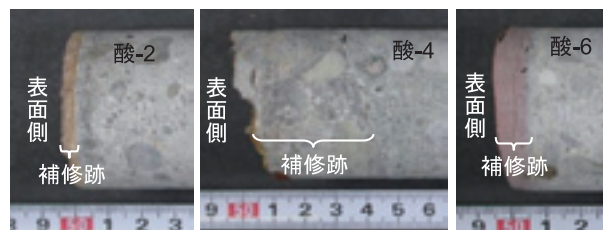


写真-3 一部のコアに見られた補修跡

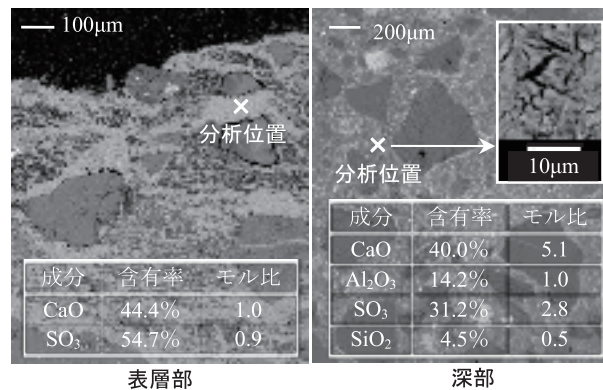


図-7 EPMAによる点分析結果(酸-1)

部では、Ett（CaO : Al₂O₃ : SO₃ = 6 : 1 : 3）と推察される物質が生成していた。Gypに富んだ層の生成は、典型的な硫酸劣化の特徴である^{3), 6), 7)}。このようにして各コアの分析を行った結果を表-2にまとめて示す。酸-1、酸-2において、典型的な硫酸劣化の特徴が観察された。酸性環境下の酸-3～6ではGyp層は検出されなかったが、酸性環境下では硫酸劣化が生じる前提で推察すると、補修時（酸-4、6）にGyp層が取り除かれた可能性や、管内流水の影響を受け、脆弱なGyp層が欠損した可能性が考えられた。

表-2 コアの外観観察及びEPMA点分析結果

名称	外観観察	EPMA 点分析結果*
中-1	スケーリング	Ett
中-2	スケーリング	Ett
中-3	スケーリング	Ett
酸-1	スケーリング	Gyp 層 (3mm 厚), Ett
酸-2	スケーリング, 補修跡	Gyp 層 (5mm 厚), Ett
酸-3	粗骨材露出	Ett
酸-4	粗骨材露出, 補修跡	Ett
酸-5	粗骨材露出	Ett
酸-6	補修跡	Ett

* Gyp : 二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Ett : エトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)

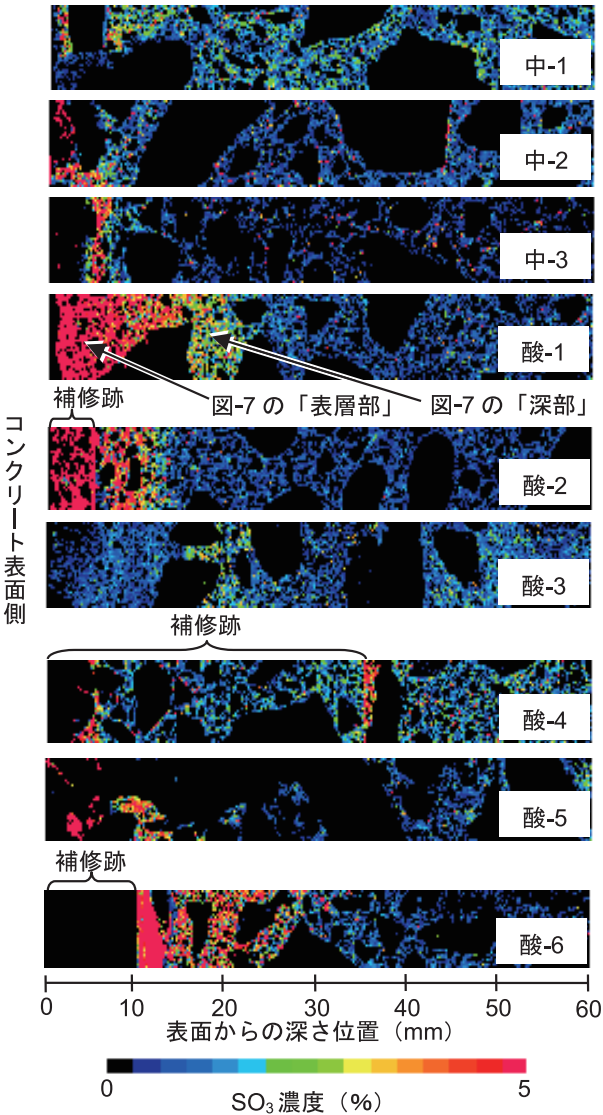


図-8 EPMAによる各コアのSO₃の面分析結果

3. 2. 4 コンクリートの侵食速度の推定

各コアの断面について、コア表面から深さ60mmまで

表-3 コンクリートの見掛けの侵食速度係数

名称	y : 硫黄の浸透深さ (mm)	t : 供用年数 (年)	a : 見掛けの侵食速度係数 (mm/年)
中-1	3.8	78	0.05
中-2	10.5	78	0.13
中-3	8.1	53	0.15
酸-1	23.6	44	0.54
酸-2	9.6	(80)	0.12 (参考値)
酸-3	22.7	8	2.84
酸-4	3.3	(21)	0.16 (参考値)
酸-5	22.1	35	0.63
酸-6	23.9	(12)	1.99 (参考値)

註) 浸透深さは時間に比例すると仮定した ($y=at$)

の範囲を対象とし、EPMAによりS元素の面分析を行った結果を図-8に示す。コンクリートの侵食速度を比較するため、図-8からSの浸透深さを判断し、下水管路の供用年数から見掛けの侵食速度係数を算出した結果を表-3に示す。管内流水の影響を受けることと、既往の室内実験の結果^{6), 7)}を考慮し、浸透深さは時間に比例すると仮定した。被覆層が見られた酸-2、4、6(補修時期不明)は被覆層を除いて算出した結果を、参考値として示す。

中性域では典型的な硫酸塩劣化が、酸性域では典型的な硫酸劣化が生じているものと推察されるが、中性域では侵食速度は相対的に穏やかである一方、酸性域では、侵食速度は相対的に大きい結果が得られ、pHが低く、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど侵食速度が大きくなる結果が得られた。実環境下においても、冒頭で述べた室内実験の結果^{6), 7)}と同様の結論を得ることができた。

4. おわりに

本研究の成果を以下にまとめる。

- (1) 下水管路内表面の水分分析に着目した新たな調査手法を示した。
- (2) 水分のpHは、中性から強酸性の範囲に広く分布し、 SO_4^{2-} 濃度は、土木学会が示す劣化環境の目安(0.2%)以上の環境が多く存在することが明らかとなった。
- (3) 下水管路内の外観について、pH3以上の環境では劣化状態が相対的に穏やかであり、pH3以下の環境では粗骨材の露出などが見られた。
- (4) コンクリートコアの分析結果から、中性環境では、

侵食速度は相対的に穏やかである一方、酸性環境では侵食速度が大きい結果が得られた。中性域では典型的な硫酸塩劣化、酸性域では典型的な硫酸劣化が生じているものと推察された。

(5) 化学的侵食が懸念される環境では、環境分析データに基づいた検討を進めることの重要性を再認識した。

今後の課題について、本調査では、大阪市内の下水管路を広域に調査し、37点の水分分析結果と9点のコンクリート分析結果を得ることができたが、統計的な解析を行うには、さらにデータを蓄積する必要がある。ただし、今回の手法は、調査時の交通整理、管路内の安全確認・換気、有資格者による管路内作業など、多大な労力を要し(写真-4)、1日の調査箇所は7～8箇所が限界であった。無人でデータが取得できるセンサを開発するなど、効率的な調査手法の検討が望まれる。

さらに、本検討で得られた水分の分析値は、水分を採取した時点での分析結果であり、環境変化の履歴を捉えていない。結露水中のpHや SO_4^{2-} 濃度は、コンクリートとの反応、 H_2S 濃度の変化などに伴い、経時的に変化しているものと推察される。今後、環境濃度と劣化現象との関係をより詳しく理解するうえで、表面水の各種イオン濃度を連続的に記録するためのセンサおよび具体的計測方法の検討や、季節による温度変化、水分量の変化、

H_2S 濃度の経時変化などを考慮した検討が必要である。

【謝辞】

本研究は、大阪市建設局と筆者らとの共同研究「大阪市下水道管路施設を対象とした劣化予測手法の研究」の一環として実施したものである。大阪市建設局の関係者各位には、試料採取場所の選定、試料採取作業、調査結果に関する議論等において、多大なるご協力と貴重なご意見を頂戴した。ここに記して感謝の意を表する。

【参考文献】

- 1) 土木学会：セメント系構築物と周辺地盤の化学的相互作用研究小委員会（345委員会）成果報告書およびシンポジウム講演概要集，コンクリート技術シリーズ103，2014.7.
- 2) 吉田夏樹、中山健一：硫酸および硫酸塩の作用によるコンクリートの劣化現象、GBRC、Vol.40、No.4、pp.42-48、2015.10.
- 3) 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、Vol.30、No.3、pp.178-186、1990
- 4) 吉田夏樹、中山健一、山中明彦、鎌田敏郎：表面水の成分に基づく下水管路の劣化機構に関する基礎的検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.38、No.1、pp.777-782、2016.
- 5) 吉田夏樹、中山健一、山中明彦、鎌田敏郎：コンクリート製下水管路の化学的侵食に及ぼす表面水成分の影響、第53回下水道研究発表会講演集、pp.755-757、2016.
- 6) 吉田夏樹、中山健一： H_2SO_4 および Na_2SO_4 の作用によるコンクリートの化学的侵食、土木学会論文集E2、Vol.71、No.2、pp.97-106、2015.4
- 7) 吉田夏樹、中山健一：硫酸および硫酸塩によるコンクリートの化学的侵食に関する一考察、コンクリート工学年次論文集、Vol.35、No.1、pp.715-720、2013

【執筆者】



交通整理・ガス濃度の測定



ガス濃度の測定



管路内の換気作業



水分の採取状況



コアの採取状況



深夜作業

写真-4 現場調査の様子



*1 吉田 夏樹
(YOSHIDA Natsuki)



*2 中山 健一
(NAKAYAMA Kenichi)



*3 山中 明彦
(YAMANAKA Akihiko)



*4 鎌田 敏郎
(KAMADA Toshiro)