酸影響下におけるコンクリート腐食の解析
－微生物工学的研究－

日大生産工○大木宜章
日大生産工　保坂成司

１．序文

下水道整備は公共用水域の水質保全、公衆衛生の向上、都市の健全な発達に重要な事業であり、全国各自治体において下水道の整備が急がれている。この普及率は平成17年3月末時点で全国平均68%、東京都区内においては、ほぼ100%に達している。

一方、東京都区内など下水道整備が完了した都市では維持・管理、さらには老朽化した下水道の再構築の時代を迎えている。

一般的に下水道施設におけるコンクリート管等の耐用年数は50年とされており、この年数に達した下水道を対象に調査が行われ、結果に基き補修や再構築が実施されている。

しかし近年、耐用年数に達していないコンクリート構造物において早期老朽化が報告されている。なお老朽化の原因として、これまでの報告および研究結果より、

① H_2S ガスは硫黄酸化細菌の介在により H_2SO_4 に生成され、これによるコンクリート腐食

②下水中に含まれる有機酸によるコンクリート腐食

③これら①、②の腐食の進行には CO_2（二酸化炭素）によって引き起こされるコンクリートの中性化による劣化が大きく関与している。

これまで、供試体の質量変化および簡易レーザー変位計（精度 0.1mm） による供試体表面の変化から、腐食現象の解析を行った。結果は微生物による腐食および有機酸による腐食、いずれの腐食の対しても初期段階でコンクリート表面が微量に膨張（体積増加）し、その後腐食が進行することが確認された。しかし簡易レーザー変位計では測定精度の制約も有り、現象の解析は困難であった。

本研究は、高精度のレーザー変位計と解析ソフトを用いて供試体表面の形状変化、体積変化を数値化を試み、この値からコンクリートの腐食メカニズムの解明を試みた。

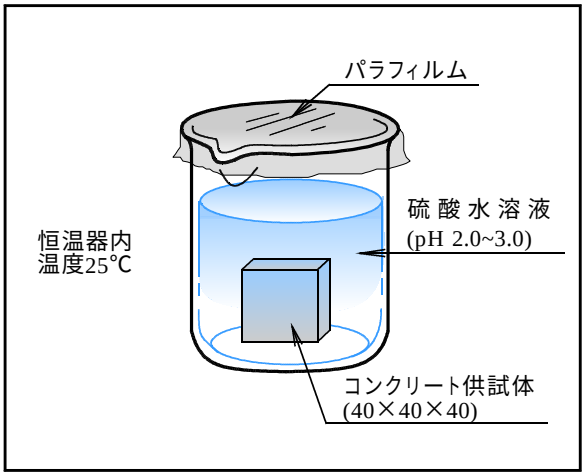
２．実験概要

前記の如く、微生物や有機酸におけるコンクリートの腐食は腐食初期にコンクリート表面が微量に膨張（体積増加）し、その後腐食が進行することが確認されている。

先ず硫黄酸化細菌の生成する酸によるコンクリート表面への影響を検討した。

実験概略図は図－１に示す。

ここで下水道施設で採取した腐食したコンクリート pH が 2.0 ～ 3.0 であることから、硫黄酸化細菌が試料に密着していると想定



図－１　硫酸腐食実験概略図

Analysis for Concrete Corrosion Behavior by Acid Effects

Takaaki OHOKI and Seiji HOSAKA

し、pH2.0 ～ 3.0 の硫酸水溶液 400ml 中に、コンクリート供試体（形状 40 × 40 × 40 ㎜）を静置した。なおフィルムにて密閉した状態で恒温器内で 25 ℃に保ち実験を行った。

測定項目は硫酸水溶液の pH、供試体重量、レーザー変位計による供試体上部の形状変化の測定および、光学顕微鏡による視的観察を 2 日間毎に行った。なお、硫酸水溶液の pH を一定に保つため溶液は 2 日毎に交換した。

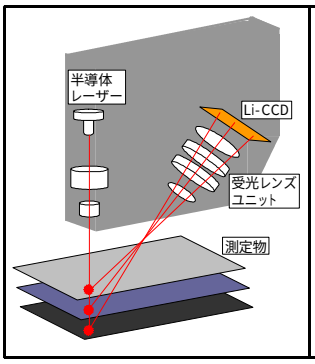
３．測定装置

本研究において、重量測定には METTLERTOLEDO 社製電子分析天秤 PG-503S（測定最小目盛 0.001 ｇ）、視的観察には KEYENCE 社製光学顕微鏡 VH-8000（倍率：× 5 ～ 800）を用い、形状測定には KEYENCE 社製の 3D レーザー変位計を用いた。レーザー変位計は、可動式ステージ KS-1100 とセンサーヘッドからなり、センサーヘッドは用途に応じて付け替えが可能である。本実験では、高速・高精度 CCD レーザー変位計 LK-G30（以下 LK-G と略す）とダブルスキャン高精度レーザー測定器 LT9010M（以下 LT と略す）を測定用途ごとに用い、測定データは解析ソフト KS-Analyzer により解析を行った。

≪レーザー変位計≫

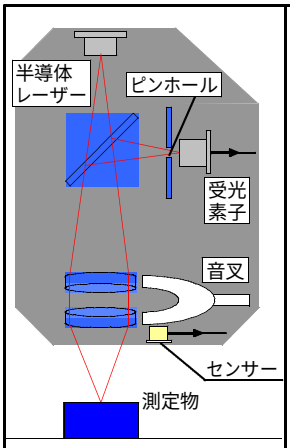
本実験で用いた 2 種類のレーザー変位計の測定方法は図－２、図－３に示す通り異なり、その測定方法の違いおよび特性から、測定レンジと精度が異なり、LK-G の測定レンジは± 4.5 ㎜、精度は 0.1 μ m であり、LT の測定レンジは± 0.3 ㎜で精度 0.01 μ m であり LK-G に比べ高精度に変位を測定することが可能であるが精度が高いため測定には時間を要する。

いずれのレーザー変位計でも測定物の表面形状の変化、その変化に伴う体積の変化率の測定・解析が可能であり、さらに通常のレーザー変位計では測定困難な透明な結晶物の測定も可能である。



三角測量を応用した測定原理。測定物の位置が変動すると、Li-CCD 上の対象が移動し、その位置をレーザーで検出することにより、測定物の変位量を測定する。

図－２　LK-G 詳細図



①レーザー光が音叉により高速に上下する対物レンズを通り測定物上で焦点を結ぶ。
②その時点の反射光はピンホールの位置で一点に集光され、受光素子に入る。
③入光した瞬間の対物レンズの位置をセンサーで測定することにより、測定物までの距離を材質・色・傾きの影響を受けずに正確に測定する。

図－３　LT 詳細図

以上のことから本研究において供試体全体の測定には LK-G、細部の測定には LT を用いることとした。

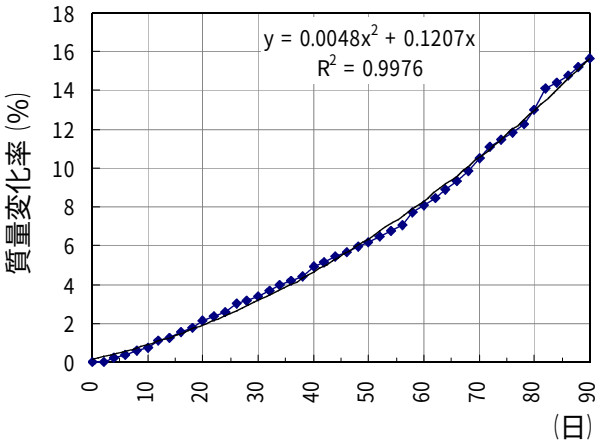
４．実験結果

４．１　供試体質量と硫酸水溶液 pH の変化

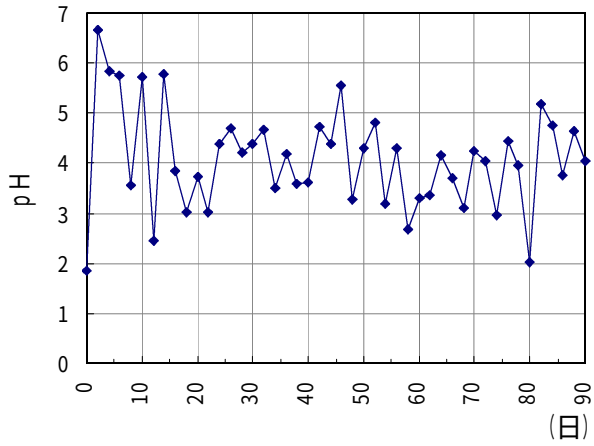
図－４に、質量減少率を示す。

本グラフ上では確認できないが、実験開始 2 日目に微量増加が見られた。これはコンクリートの主成分である $Ca(OH)_2$（水酸化カルシウム）等と H_2SO_4 の反応によって生成された膨張性物質である、二水石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）および、エトリンガイト（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$）等の影響であると考えられる。この初期の微量増加の後は二次曲線的に減少しており、これは Fick の第一法則である濃度拡散の法則と一致している。

図－５に硫酸水溶液の pH の変化を示す。初期の段階においてコンクリート中のアル



図－４　供試体質量の減少率



図－５　硫酸水溶液の pH の変化

カリ分の溶出による pH の急上昇が見られるが、その後 16 日目以降は、pH の変動幅も小さくなり pH の上昇幅も小さくなっている。このことはコンクリート表面のアルカリ分は消失、脆弱化、脱落し、新たな面の露出、アルカリ分の流出、このサイクルの繰り返しによりコンクリート内部のアルカリ分までも溶出すと考えられる。このためコンクリートの組成は順次、化学的に劣化していくと考えられる。

すなわちこのアルカリ分の消失が腐食の進行に大きな影響を及ぼしているといえる。

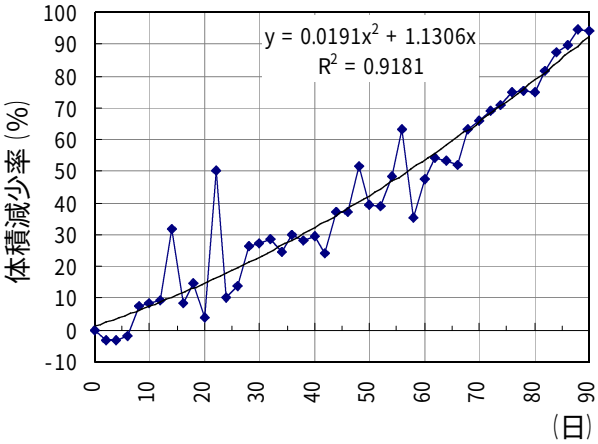
４．２　供試体の形状・体積変化

ａ）LK-G による供試体全体の測定結果

レーザー変位計による測定結果を示す。図－６は、LK-G により測定、解析した供試体表面の体積減少率である。この体積減少率の結果においても 6 日目まで体積の増加が認められた。しかしながら供試体の質量変化の結果を踏まえ考察すると、6 日目まで体積は増加しているが質量は減少している。これより、

①膨張性物質である二水石膏やエトリンガイトはコンクリートの表面だけではなく表面下にも生成し、表面を押し上げている。表面崩壊後、さらにその下層で生成、このサイクルを繰り返す。

②コンクリート表面に生成された二水石膏やエトリンガイトは崩壊と同時にその下の



図－６　供試体体積の減少率

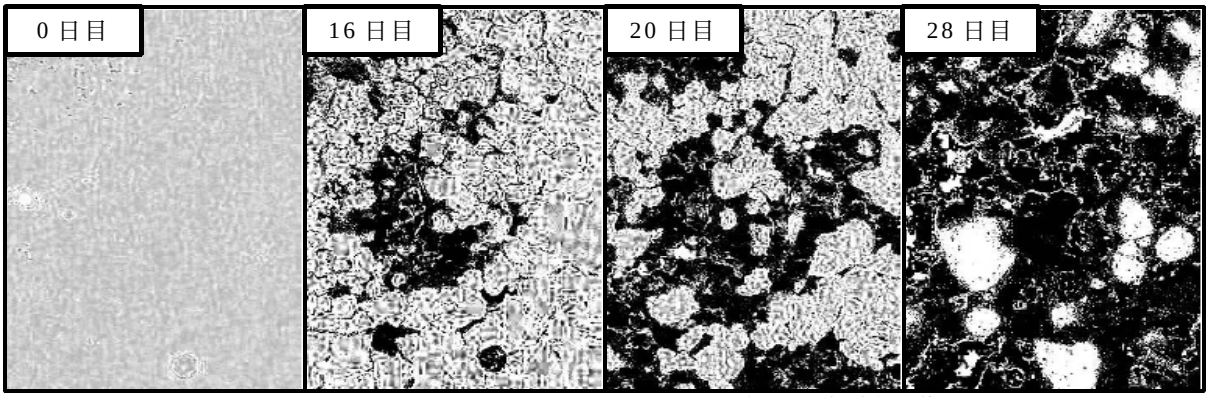
層で再度生成、このサイクルを繰り返している。

以上の２点が考えられ、このサイクルを繰り返すためグラフ上では実験開始直後では膨張しているように見える。

また 8 日目以降は二次曲線的な減少傾向を示しているが、この詳細な変化を見れば膨張、脱落を頻繁に繰り返しながら減少していることが分かる。なお、図－５の硫酸水溶液の pH の変化の結果からも 16 日目以降、pH 値は 2 ～ 4 日周期で上下しており、このことからもコンクリート中のアルカリ分が周期的に溶出し、腐食は一定のサイクルで進行していることが分かる。

b）LT による供試体細部の測定結果

実験開始から 28 日目までの供試体表面の変化を、供試体の同一箇所を LT により測定、解析した画像を図－７に示す。



図－7　ＬＴによるコンクリート表面の解析画像

16 日目の時点では、腐食脱落の進行が見られるが、表面部分はまだ多く残っており、大幅な腐食脱落はまだ起きていないことが確認される。20 日目の画像では、16 日目に比べ、脱落部分が増加して行く様子が確認でき、この時点ですでに下層まで腐食が進行していることがわかる。
大幅な体積の減少が起こった 28 日目では、表面部分は完全に脱落し、下層が露出した状態となった。

以上 LK-G および LT による測定・解析結果より、硫酸によるコンクリート腐食は、初期に膨張現象を生じ、その後、質量減少率、体積変化率の両グラフからも二次曲線的な減少となる。しかし体積減少率および解析画像からは緩やかな減少と急激な減少を繰り返すことが確認でき、これは先の pH の推移からもコンクリート中のアルカリ分の溶出によるものといえる。

すなわち、硫酸による腐食の進行は表面上のみではなく、内部進行型の腐食であり、この硫酸による腐食のサイクルは、コンクリート表面への硫酸の浸透、二水石膏やエトリンガイト等の生成、これに伴う体積の膨張、表面の崩壊、硫酸のコンクリート内部への浸透、というサイクルを繰り返すことが本解析結果からも裏付けされた。今後さらに継続して実験を行い、質量減少率の測定や LK-G を用いた体積減少率の測定・解析および硫酸水溶液の pH の変化と、LT によるコンクリート腐食の微量変化の測定や画像解析により、定量的に腐食現象を解析できるといえる。

５．まとめ

Ⅰ．高精度 CCD レーザー変位計 LK-G とダブルスキャン高精度レーザー測定器 LT を用いたことにより、光学顕微鏡による視的観察では測定不可能だった供試体表面の形状変化や供試体表面の結晶物の形状測定も可能となり、質量や硫酸水溶液 pH の変化に伴う供試体の微細な変化も測定することが可能となった。
Ⅱ．硫酸によるコンクリート腐食は、初期に体積と重量の微量増加が起き、その後は二次関数的な減少を示すことが明らかとなった。

すなわち、コンクリートの主成分である水酸化カルシウムと硫酸の反応によって生成される二水石膏、およびエトリンガイトは、膨張性の物質や結晶物であり、特にエトリンガイトは非常に脆く崩壊しやすい。このため、この生成物の生成および崩壊により、コンクリートの組成はポーラスな状態となるため、コンクリート内部への硫酸浸透が促進され、腐食が進行する。

最後に下水道施設におけるコンクリート腐食は硫黄酸化細菌によるものであることは明らかである。しかし、現在確認されている硫黄酸化細菌だけでも十数種類あり、どの硫黄酸化細菌がコンクリート腐食を進行させるのかは不明である。今後、単一菌による腐食実験を行うべく、プロジェクトリーダーである神野教授の師事を仰ぎ、生命工学的検証実験を行いたい。