

EPMA によるコンクリートの劣化分析例

－下水道施設におけるコンクリートの劣化防止剤の開発－

ハザマ 技術・環境本部

根岸 敦規

〒305-0822 茨城県つくば市荻間 515-1

e-mail: pdf02314@hazama.co.jp

1.はじめに

下水道施設に用いられるコンクリート構造物が劣化を受ける事例があり、下水道機能の低下のみならず道路陥没などの併発により、一般市民をも巻き込む社会問題として顕在化してきている。このような事故は、1980 年ごろまではコンクリート品質の問題として扱われる場合が多く、施工不良ととられる例も少なくなかった。当社ではこの問題の重要性を認識し、劣化したコンクリートの分析ならびに劣化原因の調査を開始した。劣化物質はX線回折分析の結果 2 水石膏と同定された。また、下水道の環境からは硫化水素ガスが検出された。硫化水素は化学的に酸化されても硫黄を経て亜硫酸までしか変化せず、硫酸になることは無い。調査を進めるに従い、微生物学においては古くから知られていた硫黄酸化細菌が関与していることがわかった。その後、硫化水素濃度とコンクリートの腐食速度などの関係を EPMA を屈指することにより解明し、硫黄酸化細菌の活動を防ぐ防菌剤を開発した。

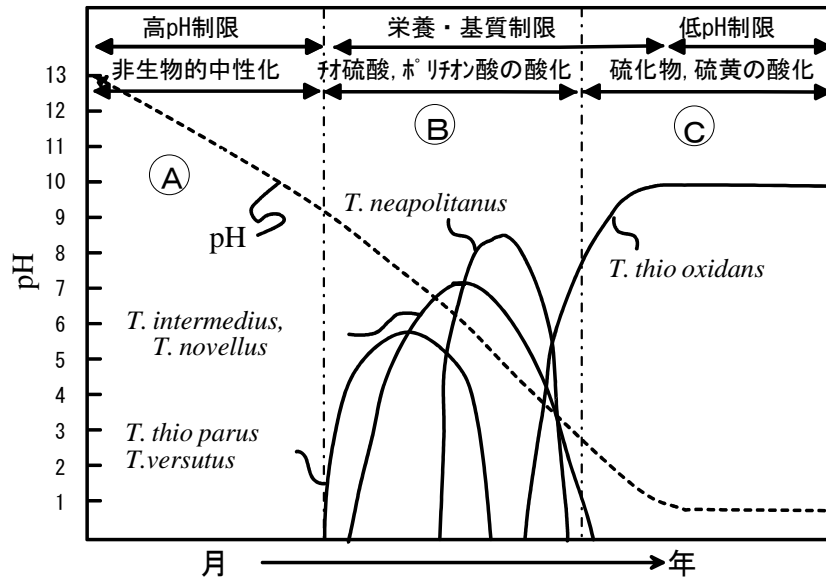
2.コンクリート劣化のメカニズム

コンクリートはセメントと骨材(砂)と水から作られるが、その硬化する過程で、水酸化カルシウムが生じ、出来上がったコンクリートは強アルカリ性(pH12~13)を示す。この状態では劣化原因である硫黄酸化細菌は生息することができない。コンクリートは空気中の炭酸ガスにより徐々に中性化(炭酸化)していき、表面の pH は低下していく。表面の pH が 9 程度になると弱アルカリ性でも生息できる硫黄酸化細菌(表-1)が活動し、硫酸を生成しはじめる。pH の低下に伴い、図-1 に示すように硫黄酸化細菌が活動するようになり、pH の低下が加速される。最終的にコンクリート中のカルシウム成分が硫酸と反応して 2 水石膏に変化する。生成した 2 水石膏は非常に多孔、少しの衝撃で崩壊する。

表-1 *Thiobacillus*属細菌の生育条件^{1), 2)}

<i>Thiobacillus</i> 属 細菌の種	利用できるエネルギー源					独立栄養性	生育 pH 範囲	至適温度 (生育温度) (°C)	備考
	S ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	S	有機物				
<i>T.thioparus</i>	+	+		+	-	絶対独立栄養	4.5~7.8	28	
<i>T.intermedius</i>	+	+		-	+	通性独立栄養	1.9~7.0	30~35(15~37)	
<i>T.novellus</i>	+	+	+	-	+	通性独立栄養	5.0~9.2	25~30(10~37)	
<i>T.versutus</i>	+	+	-	-	+	通性独立栄養	5.0~10.0	20~45	RO-1 株
<i>T.neapolitanus</i>	+	+		+	-	絶対独立栄養	3.0~8.5	28~32(8~39)	
<i>T.thiooxidans</i>	+	+	+	+	-	絶対独立栄養	1.0~5.0	28~30(10~37)	NB1-3 株

+ : 利用可能、- : 利用不可能



硫化水素に曝露されるコンクリートにおける硫黄酸化細菌（*Thiobacillus* 属）の生態変遷モデル

図-1 コンクリート表面の pH と硫黄酸化細菌の活動範囲³⁾

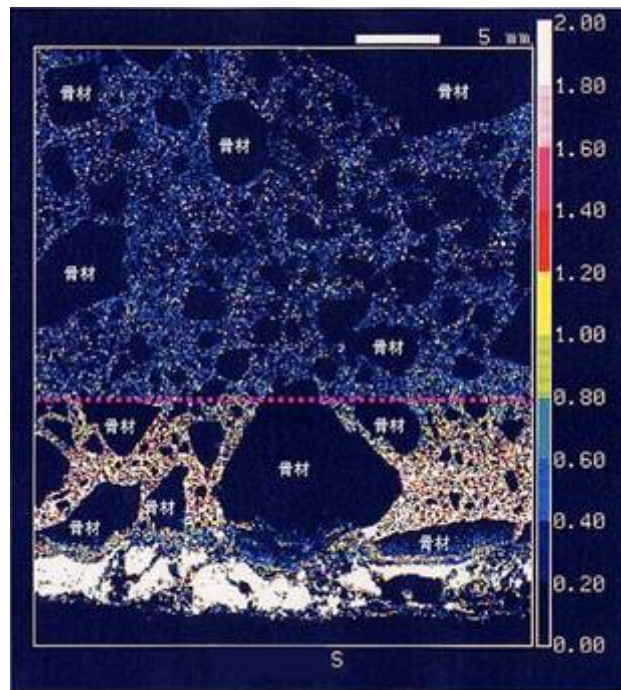
3.EPMAによる劣化コンクリートの分析

従来、コンクリートの劣化部分は、フェノールフタレインエタノール溶液をコンクリートに噴き付けて、発色しない領域で判断していた。しかし、この方法で劣化部を除去しモルタル(コンクリート)で補修した構造物は、モルタルと既存構造物の界面での付着不足が生じた。剥離した界面の成分を調査したところ、エトリンガイト($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) という鉱物が同定された⁴⁾。エトリンガイトは膨張性の鉱物で、コンクリートの硬化時から存在しており、コンクリートの初期強度発現に寄与している重要な物質である。セメントに混和している半水石膏の水和反応で生じるものであるが、顕著な膨張性を有することから、セメントへの石膏成分の添加量が J I S により規定されているほどである。フェノールフタレインでは健全と判断される領域にもエトリンガイトが存在することがわかったので、劣化指標として残留硫酸濃度の重要性が高まった。コンクリート中の硫黄の濃度分布を知るためには EPMA 分析が有効であるため、EPMA を用いて劣化物質の同定も含め、分析手法の検討をした。

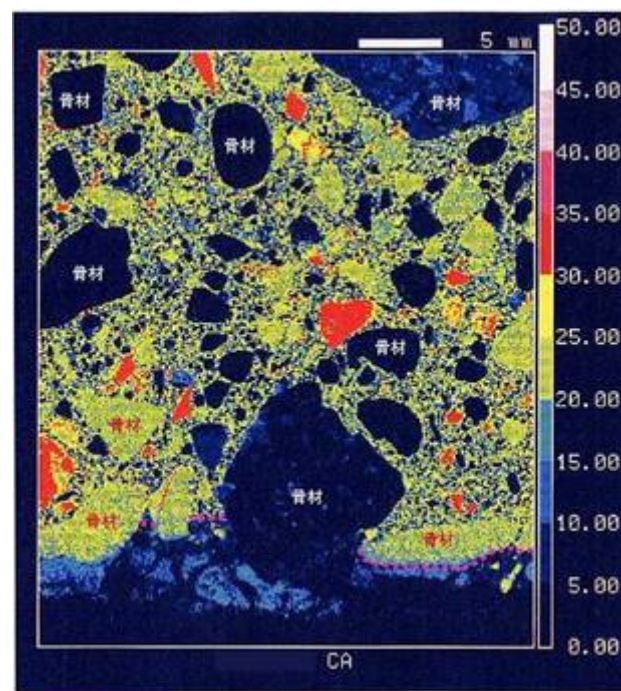
コンクリートの劣化調査をする場合、骨材の大きさが 40mm 程度あるので、直径 50mm 以上のコアを採取する必要がある。採取したコアは長軸方向(深さ方向)に切断し、樹脂に埋め込む。特に劣化コアは硫化水素ガスを吸着しているので樹脂に埋め込まないと、分析時に真空に達しないという問題がある。埋め込んだサンプルは鏡面研磨を施し、カーボン蒸着する。さらに、真空デシケータ中で 1 日程度脱気する。劣化深さのレベルとして、mm 単位までわかれば十分なので、5cm×6cm のサンプルで 4cm×5cm の分析領域 (0.1mm 角：約 20 万点) を設定することが多い。分析領域が広いので、研磨と蒸着は十分に行わないと分析むらが生じることになる。標準物質には 2 水石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を用いている。

図-2 に一般的な硫酸劣化コンクリートサンプルのカルシウムと硫黄の面分析結果を示す。カルシウムは表面に向かうほど濃度が少なくなり、硫黄は濃度が増しているのがわかる。これは、反応したエトリンガイトや 2 水石膏の存在を示唆しており、健全なコンクリートに存在する水酸化カルシウムの水酸

基が、硫酸など水酸基以上に重い物質に置き換わっているためである。カルシウムと硫黄から成る劣化物質の分布を把握することは補修を行う際に重要なことは先に述べたが、表-2 に示すように各分析点でのカルシウムと硫黄のモル比を求め、2次元マップ表示をすることにより、おおよその分布を知ることができる。



硫黄の分布



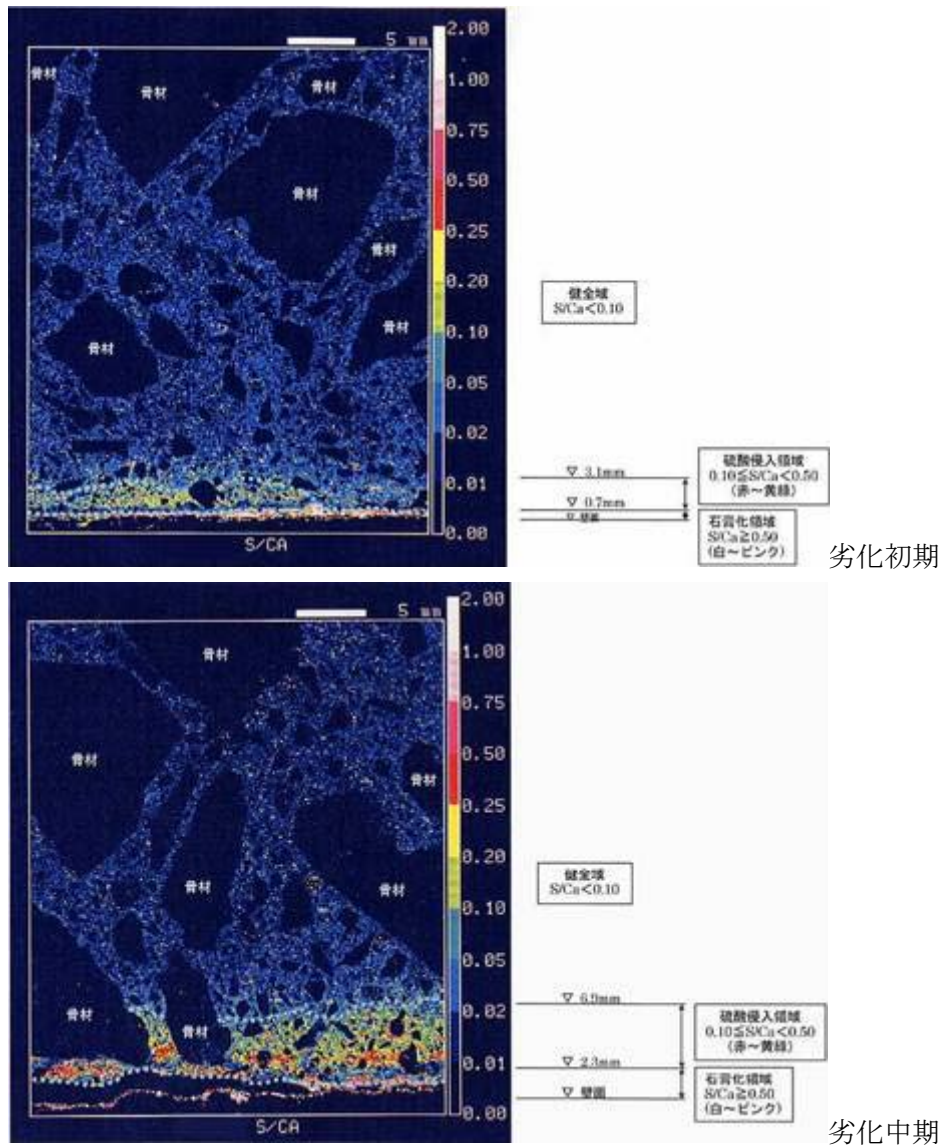
カルシウムの分布

図-2 劣化コンクリートの面分析結果

表-2 各生成物の組成と S/Ca モル比⁵⁾

生成物	組成式	S/Ca モル比
二水石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1/1=1
エトリンガイト	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	3/6=0.5
モノサルフェート	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1/4=0.25
水酸化カルシウム	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0/1=0
C-S-Hゲル	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0/1=0

図-3 にコンクリート中での劣化初期(中性化により表面の pH が低下し、硫黄酸化細菌が活動できる状態)、劣化中期(エトリンガイトが主に生じている状態)、劣化末期(pH がさらに低下し、2 水石膏が多く生成している状態)の劣化物質の分布状況を示す。明確に劣化物質が同定されていることがわかる。フェノールフタレインによる無発色領域は 2 水石膏の生成領域に一致し、より深いところにエトリンガイトの生成領域が存在することが明らかになった。この手法によれば若干の誤差は含まれるが比較的簡便に劣化領域の分析が可能になった。



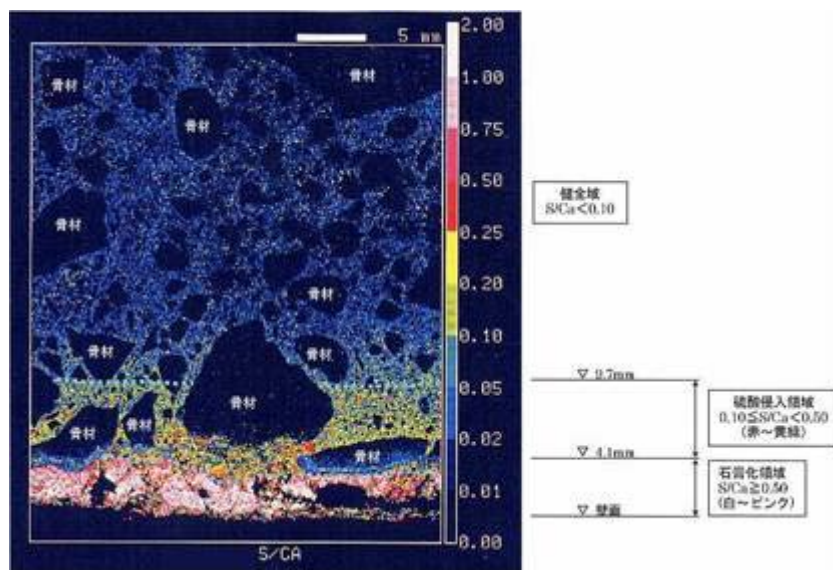


図-3 劣化物質の分布状況

4.コンクリートの劣化防止剤の開発

劣化コンクリートの調査を行っているとき、ステンレス部材の損傷が比較的少ないことに気づき、ステンレスに含まれている金属を混和したコンクリートサンプルを作成し、下水処理場に曝露した。約6年間の曝露試験の結果、ニッケルや銅などに防菌性能があることが判明した。その後、硫黄酸化細菌の権威である岡山大学農学部杉尾剛教授のご指導の下、研究が続けられ現在はニッケル系化合物とタンゲステン系化合物を用いてコンクリート用防菌剤と呼ばれ販売されている⁹⁾。

防菌剤の開発にも EPMA 分析は非常に役立っており、曝露試験においては対照となる無添加のサンプルとの劣化状況の比較において、硫黄侵入深さの測定に用いられた。この研究には、日本下水道事業団、日本ヒュームも加わり、最新の下水道施設におけるコンクリートの防食設計の基礎となっている。図-4 に共同研究により得られた硫化水素濃度と硫黄侵入深さの関係を示す。防菌剤を混和したコンクリートは、無添加コンクリートより4倍程度寿命が伸びていることがわかる。

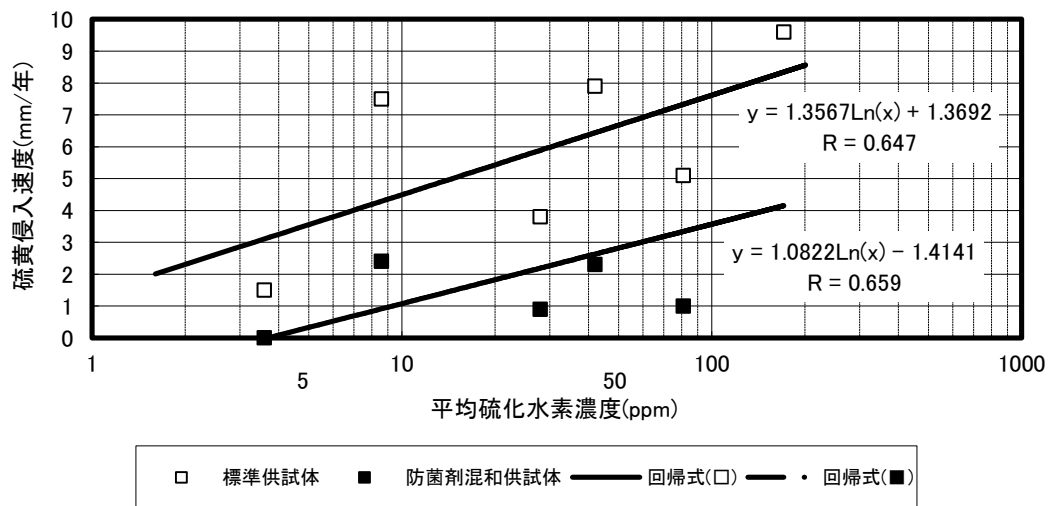


図-4 平均硫化水素濃度と硫黄侵入速度の関係¹⁰⁾

5.まとめ

下水道施設はライフラインの要であり、上水道以上に維持管理が求められる。その下水道施設が早期に劣化を起し、維持管理費を押し上げていることは国民にとっても非常に不利益なことである。劣化原因が微生物起因の硫酸によるものとわかり、対症療法的な対応がなされてきたが、ようやく日本下水道事業団の維持管理マニュアルの発刊で根本的な対策をする方向に向かうことになる。このマニュアルは、EPMAにより得られた膨大なデータの上に成り立っており、防食材料の基準として硫酸溶液に浸漬した際の硫黄侵入深さをEPMAで測定することが規定されている。

最後に、昨年には防菌コンクリートによる施工が日経BP賞(2001.3.11)に、防菌コンクリートの開発が国土開発技術賞(2001.7.11)に選ばれたが、施工、技術開発ともにEPMA分析技術が多いに役立っている。

参考文献

- 1) 硫黄酸化細菌によるコンクリート劣化の補修・防食工法に関する技術開発(防菌剤を用いた省力化施工に適した材料の開発)、pp.2、日本下水道事業団、日本ヒューム、ハザマ、共同研究報告書、平成10年3月
- 2) Terunobu Maeda, Atsunori Negishi, Yuko Oshima, Yasuo Nogami, Kazuo Kamimura, and Tsuyoshi Sugio : Isolation of a Sulfur-oxidizing Bacterium That can Grow under Alkaline pH, from Corroded Concrete, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **62**(6), pp.1087-1092(1998)
- 3) Robert L. Islander, Joseph S. Devinny, Florian Mansfeld, Adam Postyn, and Hong Shin : Microbial Ecology of Crown Corrosion in Sewers, *Journal of Environmental Engineering*, pp751, Vol.117, No.6(1991)
- 4) 田中 修司、北川 三夫、岡本 誠一郎、前田 照信、根岸 敦規他 : 下水道施設における経済的な硫化水素対策技術の開発、建設省土木研究所共同研究報告書 第194号、pp.90-100(1998)
- 5) 野中 資博 : コンクリートの腐食機構と防食、各種イオンのコンクリート劣化と補修に関する研究報告書、島根大学、pp.21-31(1997)
- 6) 野上 康雄、前田 照信、根岸 敦規、杉尾 剛 : *Thiobacillus*属細菌によるコンクリート腐食に関する研究(第1報)、日本農芸化学会1995年度大会講演集、pp.197(1995)
- 7) Terunobu maeda, Atsunori Negishi, "Fracture and Damage of Concrete and Rock-FDCR-2," ed. by H.P. Rossmanith, E&FNSpon, 1993
- 8) Yasuo Nogami, Terunobu maeda, Atsunori Negishi, and Tsuyosi Sugio : Inhibition of Sulfur Oxidizing Activity by Nickel Ion in *Thiobacillus thiooxidans* NB1-3 Isolated from the Corroded Concrete, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **61**(8), pp.1373-1375, 1997
- 9) Atsunori Negishi, Terunobu maeda, "Application of Tungsten Compounds to an Inhibitor against Bacterial Damage of Concrete", ITIA Annual conference 1999
- 10) 下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術及び防食技術の評価に関する報告書—硫酸によるコンクリート腐食の機構と総合的対策の方針—、pp.96、日本下水道事業団、平成13年3月