報告　微生物腐食試験による耐硫酸性コンクリートの検討

谷口修[*1]・芝野太一[*2]・荒木俊雄[*3]・Benjamin Koh Yong Jun[*4]

要旨：下水道トンネルでの使用を目的として低水セメント比で高炉スラグ微粉末などの混和材を多量に添加した配合のコンクリートに対して，硫化水素濃度 100ppm，温度 30℃の環境下にて下水を循環させて試験体を 12 ヶ月暴露した微生物腐食性試験を実施した。気中環境下と部分的に下水に浸漬した条件で試験を行い，試験体腐食量や腐食速度の比較を行った。コンクリート表面の pH が低いほど劣化が進行しやすく，本試験の範囲内ではシリカフュームや比表面積の大きい高炉スラグ微粉末の使用による効果は見られなかった。

キーワード：微生物腐食，混和材，耐硫酸性，腐食速度

1. はじめに

下水道トンネルに使用されるコンクリートは，下水から発生した硫化水素に起因して微生物の働きにより硫酸が発生し，セメント水和物の分解や石膏，エトリンガイトなどの生成によって膨張してコンクリート表面が徐々に侵食されることが知られている[1)2)]。

硫酸抵抗性の試験方法として硫酸浸せき試験があり，硫酸濃度 5%溶液への浸漬による耐硫酸性に対する各種検討が行われている[1)]。一方，実環境を模擬した耐硫酸性に対する評価試験方法として微生物腐食性試験がある。この試験は，供用中の下水道から採取された汚水を使用し，さらに硫化水素環境下で暴露させることで微生物による硫酸劣化を模擬したものである。従来の研究[3)]において使用するコンクリートは W/C50%以上で試験が実施されているが，W/C40%以下となるコンクリートに対する試験は行われていないように思われる。そこで本検討では結合材中の単位セメント量の割合を 20%以下として CO_2 低減型となるようにし，W/C40%以下のコンクリートを対象として，各種混和材の添加率を変えた配合に対して硫化水素濃度 100ppm，温度 30℃の環境下で微生物腐食性試験を 12 ヶ月実施した。気中環境下と汚水-気中の中間に位置する環境に試験体を設置して，試験実施後の試験体に対する目視による表面状態や腐食深さ，腐食速度の算出結果などから腐食劣化の進行しやすさの評価を行った。

なお，本検討はシンガポールの大深度下水道トンネル DTSS2 期事業の下水道覆工コンクリートに対して耐硫酸性を有する耐久性の高い配合を選定するために，工事仕様に定められた生物腐食性試験を実施したものである。微生物腐食性試験は，オーストラリアのクイーンズランド大学（Advanced Water Management Centre）にて 12 ヶ月間にわたって実施した。

表－1　使用材料の一覧

項目	種別	略号	品質
結合材	セメント	OPC	D[1)]=3.15, B[2)]=3320
	高炉微粉末 4000	GGBFS4000	D=2.89, B=4440
	シリカフューム	SF	D=2.20, B=180000
	高炉微粉末 8000	GGBFS8000	D=2.92, B=8180
	石灰石微粉末	UFLSP	D=2.70, B=3850
細骨材	川砂	Natural Sand	D=2.62, Wa[3)]=0.7
	砕砂	Rock Sand	D=2.62, War=0.62
	高炉スラグ	Slag Sand	D=2.65, War=1.03
粗骨材	砕石	20～10mm	D=2.62, War=0.44
	砂利	10～ 5mm	D=2.62, War[3)]=1.2
混和剤	高性能減水剤	ad1	ポリカルボン酸エーテルポリマー
	SE 減水剤	ad2	標準形Ⅰ種
	細孔遮断剤	ad3	疎水性の細孔遮断剤

注：1)D=密度（g/cm^3）,骨材の密度は表乾密度とする
2)B=ブレーン比表面積（cm^2/g），3)War=吸水率(%),

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

使用材料を**表－1** に示す。結合材には，普通ポルトランドセメント，高炉スラグ微粉末の比表面積 4000cm^2/g 程度と 8000cm^2/g 程度のもの，石灰石微粉末，シリカフュームを用いた。細骨材には川砂と砕砂および高炉スラグ細骨材を使用した。混和剤は，減水剤の他にコンクリートの吸水率と透水性を低減できる疎水性の細孔遮断剤を使用した。

コンクリートの配合（**表－2**）は，コンクリート強度 60Mpa 以上を目標として水結合材比を 30%~35%とし，結合材中の高炉スラグ微粉末やシリカフュームを 80%以上にして，各混和材の割合を変えた配合とした。また，

*1 五洋建設（株）技術研究所　博士(工学)　(正会員)
*2 五洋建設（株）国際土木本部 土木技術部
*3 五洋建設（株）国際土木本部 土木事業部
*4 Koh Brothers Building & Civil Engineering Contractor (Pte.) Ltd., SINGAPORE

表－2　コンクリート配合の単位量

S/N	配合	単位水量	W/B	結合材					細骨材			粗骨材		混和剤		
No.	Mix ID			OPC	GGBFS 4000	SF	GGBFS 8000	UFLSP	Natural Sand	Crushed Rock	BF-Slag Sand	20mm～10mm	10mm～5mm	ad1	ad2	ad3
		kg/m^3	%	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3	kg/m^3	ml/100 kg binder		L/m^3
0	OPC	175	35	500	-	-	-	-	400	400	-	575	285	-	-	-
1	A	150	30	100	400	-	-	-	400	400	-	575	285	600	500	2
2	B	150	30	50	450	-	-	-	400	400	-	575	285	600	500	2
3	C	160	31	50	450	10	-	-	400	400	-	575	285	800	350	2
4	D	170	34	50	350	75	25	-	400	400	-	575	285	1000	400	2
5	E	170	34	50	375	75	-	-	400	400	-	575	285	1000	450	2
6	F	160	32	50	400	25	25	-	400	400	-	575	285	1550	-	2
7	G	160	32	50	425	25	-	-	400	400	-	575	285	1500	-	2
8	H	160	36	50	375	-	25	50	400	400	-	575	285	1500	-	2
9	A-SS	170	34	100	400	-	-	-	-	-	800	575	285	500	50	2
10	G-SS	170	34	50	425	25	-	-	-	-	800	575	285	600	50	2

配合の A と G にはスラグ細骨材を使用したものも採用し，結合材がセメントのみの配合 OPC の試験体も作製した。

3. 実験方法

3.1 試験内容

コンクリートの特性を把握するために実施した各種試験項目を**表－3** に示す。

3.2 微生物腐食試験

(1) 試験装置と暴露条件

微生物腐食試験装置は H_2S ガス供給発生システム，下水循環システム，冷却水システム，制御システムおよび腐食チャンバー本体で構成されている。腐食チャンバー内は温度 30℃，相対湿度 100％，H_2S ガス濃度 100ppm の環境を維持できるよう調整され，試験体を設置する 4 層トレイ構造（**図－1**）となっている。各トレイには 4cm の深さの下水が保持され，トレイ上段は下水に試験体が浸漬しない気中状態(Gas-Phase)，下段は部分的に試験体が下水に浸漬する部分浸漬状態(Partially-Submerged phase)の試験体を配置することができる。トレイ内には下水道ポンプ場から直接採取された下水を滞留させて，2 週間ごとに新たに採取された下水と交換した。

気中試験体は硫化物の腐食による影響を受けやすく，下水道管内の天井コンクリート付近の環境をシミュレートしたものであり，H_2S ガスに暴露され，露出面は下水の底面から約 170mm 高さに位置している。一方，部分液体浸漬試験体は水面から 20mm を浸漬させて，部分的に水没したコンクリートの腐食環境をシミュレートするものである。

試験体の使用本数は 1 配合あたり 12 個とし，気中と部分液体浸漬にそれぞれ 6 個を配置した。試験体寸法は長さ 10cm×幅 7cm×高さ 5cm である。試験体は鋼製フレームに入れ，フレームと試験体の隙間に樹脂を注入して曝露面 10cm×7cm）以外の 5 面は被覆された状態とした(**写真－1**)。

表－3　コンクリート特性把握のための試験

Test Items	Standard	Age
Compressive Strength	BS EN 12390-3: 2019	28days 90days
Corrected Water Absorption	BS 1881: Part 122	7days
Water Penetration	BS EN 12390-8	28days



写真－1　微生物腐食実施前の試験体

(2) 微生物腐食性試験に対する計測内容

本試験では，下記の耐硫酸性の項目を実施した。

1)試験体表面の pH 値

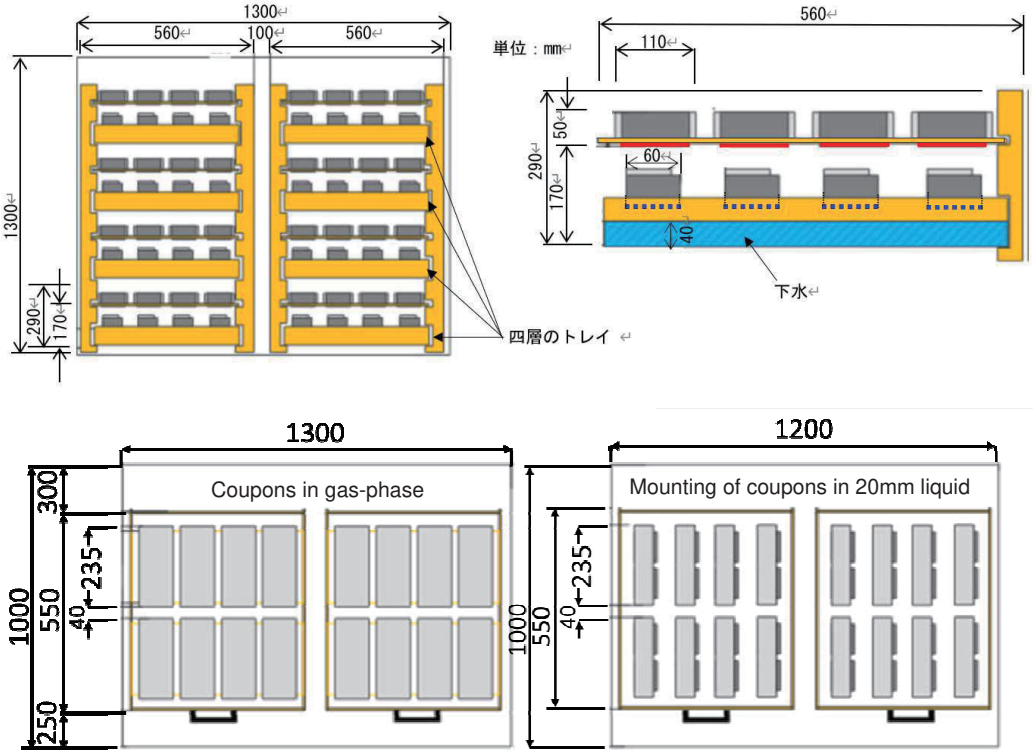
デジタル pH 計測器を用いて約 1mL 水で濡らした測定箇所に電極を接触させ 3 箇所の読取り値の平均結果を表面 pH 値とした。

2)質量損失

試験体の質量を暴露の開始時と終了時に測定し，期間内における質量損失を曝露面積と時間で除した値として質量損失(kg/m^{2}year)として算出した。

3)腐食速度

腐食速度は写真撮影により測定した表面の形状をも



図－1　試験装置の概要

とに算定した。腐食した試験体の暴露面を高圧洗浄機にて洗浄した後に 5 枚の写真を撮影して露出面の 3D 画像を生成し，基準面となる鋼製フレームに対する試験体の平均表面深さを計算した。曝露前後の平均表面深さの差分を試験体の腐食厚さとし，腐食速度 (mm/year)は，腐食厚さ(mm)を腐食時間(year)で除した値とした。

4)可溶性硫黄化合物

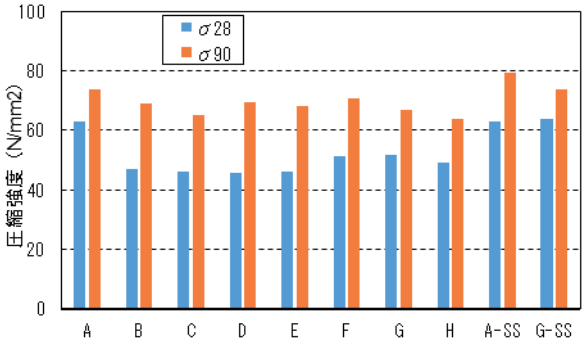
試験体表面の pH を測定した後で各試験体に対して 4 L の水を用いて暴露面を高圧洗浄機にて洗浄し，その洗浄水を全量回収してミキサーにて 2 時間撹拌した後，イオンクロマトグラフ Dionex ICS-2000 IC を使用して可溶性硫黄化合物の測定を行った。

4. 実験結果および考察

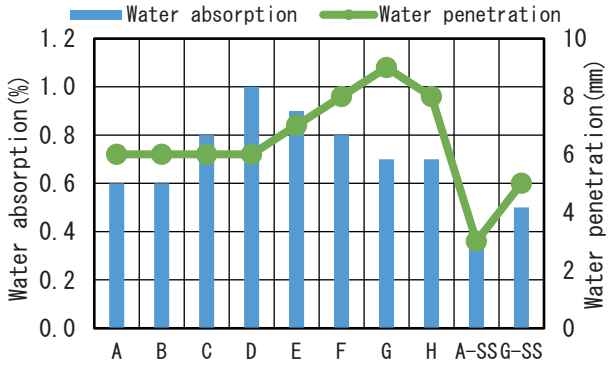
4.1 コンクリート特性

材齢 28 日，90 日の圧縮強度試験結果を**図－2** に示す。配合 G-SS は配合 G に比べ W/C は大きいが，スラグ細骨材を使用することで強度が大きくなる傾向が見られた。配合 A-SS，配合 A も同様である。配合 G-SS のように単位セメント量（50kg/m^3）が少ない場合でもスラグ細骨材の潜在水硬性により，強度の増進に繋がったものと推察する。

コンクリートの表面吸水率（Water absorption）と水分浸透深さ(Water penetration)を**図－3** に示す。スラグ細骨



図－2　各配合の圧縮強度



図－3　各配合の表面吸水率と水分浸透深さ

材を使用した配合 A-SS，G-SS の表面水率と水分浸透深さが小さい値となり，本検討の範囲内ではスラグ細骨材の使用は吸水抵抗性の改善に有効であると推察される。

表－4　試験開始 12 ヶ月後の試験体表面状況

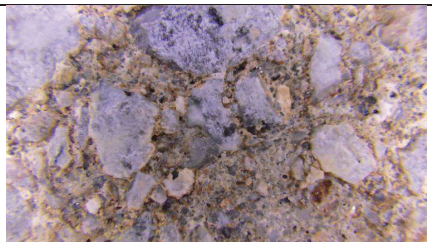
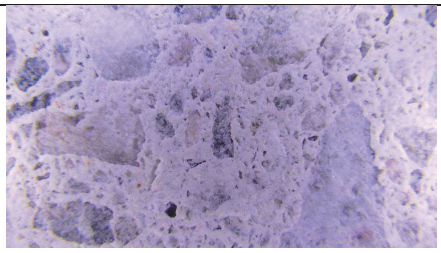
	気中	部分浸漬
OPC		
A		
B		
F		
A-SS		

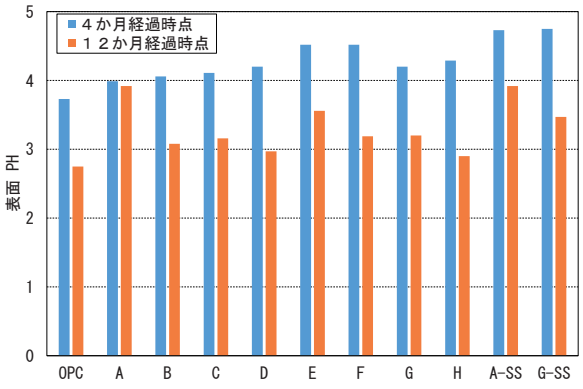
4.2 耐硫酸性について

(1) 腐食による表面状態

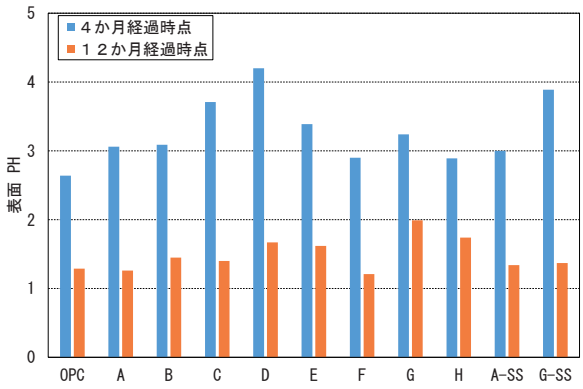
微生物腐食性試験 12 ヶ月経過後の試験体（OPC，A，B，F，A-SS）の表面状況を**表－4** に示す。気中試験体は，A と A-SS の腐食の進行は小さく，B と F は部分的に腐食が進行している箇所が見られ，OPC は全体にわたって腐食が進行しており，コンクリート表面の性質によって腐食性状に違いが生じたものと推測される。他の配合の見た目の性状は，おおよそ B と F と同様の傾向である。部分液体浸漬試験体の表面は気中状態に比べ，汚れや腐食性物質が多く発生しており，目視からのみでは配合の違いは確認できない。

表－5　洗浄後の表面腐食状況

	全面	拡大
配合 OPC の気中供試体		
配合 A の気中供試体		

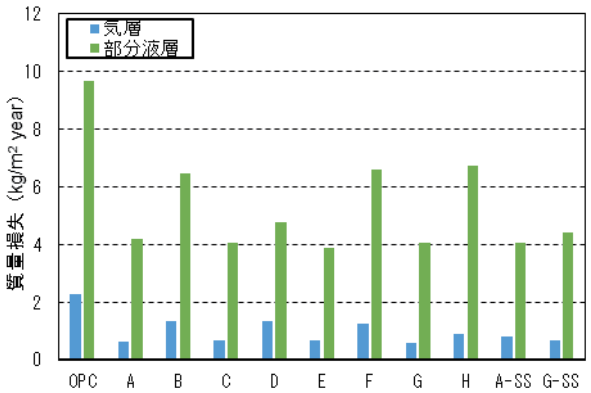


a) 気中

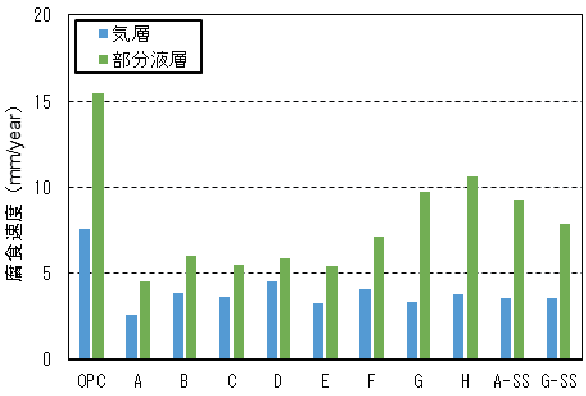


b) 部分浸漬

図－4　試験体表面の pH（暴露 12 ヶ月後）



図－5　質量損失（暴露 12 ヶ月後）

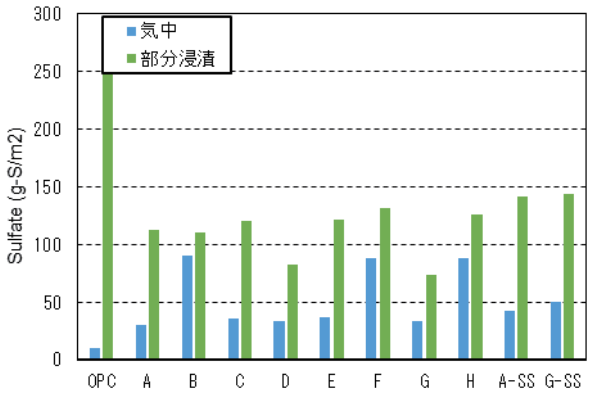


図－6　腐食速度（暴露 12 ヶ月後）

試験体洗浄後の比較一例（配合 OPC と A の気中試験体）を**表－5** に示す。配合 OPC では微生物腐食によって表面のモルタル分の溶出と骨材の露出が見られ，侵食を受けている。一方，配合 A の試験体は，OPC に比べ侵食が小さく試験体の角部は欠損している箇所があるが，中央部付近ではモルタル分も健全であることが目視で確認できる。

(2) 表面の pH 値

気中と部分液体浸漬の試験開始 4 ヶ月後，12 ヶ月後の各配合の表面 pH の推移を**図－4** に示す。時間の経過に伴って，pH 値が下がっていく傾向がみられ，最終的に気中試験体の pH は 3.0 前後に達した。部分液体浸漬の pH は気中に比べ小さく 1.5 前後の値を示した。部分液体浸漬の試験体は下水中に含まれる汚泥が直接コンク



図－7　硫黄化合物（暴露 12 ヶ月後）

リート表面に付着することにより，気中暴露供試体に比べて小さい pH を示したものと考えられる [1]。また，コンクリート表面の pH が中性化領域になると Paraco versutus, Starkeya novella 等に代表される硫黄酸化細菌が，硫化水素を硫酸に変化させ，pH は時間経過に伴ってさらに低くなったものと考える。

(3) 質量損失，腐食速度

暴露期間 12 ヶ月における質量損失の結果を**図－5** に示す。部分液体浸漬の試験体は気中試験体に比べ，損失が大きい傾向を示した。これは前述したように試験体の表面の pH が小さく浸食が進んだためと推察される。

暴露期間 12 ヶ月における腐食速度の結果を**図－6** に示す。配合 OPC を除いた気中試験体の腐食速度は 2.6～4.5 mm/year，部分液体浸漬試験体の腐食速度は 4.6～10.6mm/year で部分液体浸漬の腐食速度は気中の腐食速度の 1.76～2.8 倍程度となっている。

高炉スラグ微粉末を大量置換することで耐硫酸性が向上することが知られているが，本検討の範囲内では配合 B（置換率 90%）に比べ，配合 A（置換率 80%）に優位な差異は見られなかった。また，GGBFS8000 を混入した配合 D の腐食速度は，GGBFS4000 のみを使用した配合 E に対して有意な差が見られなかった。

シリカフュームを添加した配合 C の腐食速度は，シリカフュームを添加しない配合 B と同程度の結果を示しており，本検討の範囲内ではシリカフュームは耐硫酸性の向上に寄与していないと推察される。

また，スラグ細骨材を使用した配合 A-SS は無使用の配合 A より，腐食速度が速い傾向が見られた。ここで，耐硫酸コンクリートの評価方法として，硫酸水溶液の浸漬ではシリカフュームや微粒子の高炉スラグ微粉末およびスラグ細骨材を使用したコンクリートが高い耐硫酸性を示す [4]が，微生物腐食性試験ではそのような結果にはならなかった。硫酸水溶液で直接侵食するものと今回の試験のように下水道を循環させた 100ppm の硫化水素環境下での試験では，腐食のメカニズムが異なるのではないかと考えられる。

(4) 可溶性硫黄化合物

試験体洗浄水の硫黄化合物の測定結果を**図－7** に示す。部分浸漬試験体のほうが比表面積あたりの硫黄化合物は多くなっているが，それ以外に配合等から違いを見出すことはできない。

気中状態の OPC 試験体の硫黄化合物量が最も少なくなっており，その原因を断定することはできないが，質量損失とともに表面の腐食性生成物が流出したことも要因として考えられる。

5. まとめ

本研究でコンクリートに対する各種試験や下水道環境を模擬する微生物腐食試験結果から以下の知見が得られた。

1)　スラグ細骨材の使用により，コンクリートの表面吸水と水分浸透に対する性能の向上が見られた。

2)　本検討の範囲内において，結合材をセメント 20%，高炉スラグ微粉末 80%とした配合Ａが硫酸による腐食速度が最も小さくなった。目視による相対比較ではあるが，気中状態の試験体でも最も劣化が進行していないように見受けられた。

3)　シリカヒュームや比表面積 8000cm^2/g 程度の高炉スラグ微粉末およびスラグ細骨材を使用した配合は，それらを使用しない配合と比較して耐硫酸性の向上が見られなかった。

4)　部分液体浸漬状態では，気中状態に比べ質量損失，腐食速度ともに大きい傾向が見られた。

5)　本検討の範囲内では，表面吸水率・水分浸透深さと微生物腐食性試験結果との相関は見られなかった。

参考文献

1)　三品文雄：下水道施設におけるコンクリートの微生物腐食とその対策，コンクリート工学，VoL41，No.10，2003.1

2)　下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル，一般財団法人 下水道事業支援センター，令和 5 年 3 月

3)　佐々木彰，高橋俊之，新藤竹文，遠山晃二：耐硫酸性を有するコンクリートの下水環境における耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，2008

4)　石塚日和，藤原 浩巳，丸岡正知，王涛：耐硫酸性を付与した低炭素型コンクリートの実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.42，No.1，2020