

# Mineralogical Investigation of Microbially Corroded Concrete: (2) Microbial Corrosion on Mortar Bar

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-07-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00061657">https://doi.org/10.24517/00061657</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



報 文

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

田崎和江・野中資博\*・森 忠洋\*\*・野田修司\*\*\*

島根大学理学部地質学科

\* 島根大学農学部地域開発科学科

\*\* 島根大学農学部生物資源科学科

〒690 松江市西川津町1060

\*\*\* 島根県立工業技術センター化学科

〒699-01 島根県八束郡東出雲町出雲郷219

Mineralogical Investigation of Microbially Corroded Concrete

— (2) Microbial Corrosion on Mortar Bar —

Kazue TAZAKI, Tsuguhiro NONAKA\*, Tadahiro MORI\*\*, Shuji NODA\*\*\*

Department of Geology, Shimane University,

\* Department of Agricultural Engineering, Shimane University.

\*\* Department of Biochemical Engineering, Shimane University,  
Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690

\*\*\* Institute of Industrial Science and Technology, Shimane,  
Adakae, Higashiizumo, Shimane 699-01

Abstract

Mortar bars are exposed to H<sub>2</sub>S gas (25~300 ppm) for 10 months at 12~30°C. Sulfate-generated deteriorations in the mortar bars include expansion, cracking and disintegration. The heavily corroded mortar bar produced gypsum, calcite and secondary ettringite with a trace amount of barite. The secondary ettringite shows the same chemistry as the primary ettringite, but the morphology is quite different from the primary one. Ettringite crystals with sharp point, 10-20 μm long, are primary formed during the hydration of mortar bar, whereas small lath-shaped crystals, about 3 μm long as observed by SEM are high concentration of hydroxyl ions. Gypsum, calcite and the secondary ettringite are formed step by step under acidic condition. The iron oxides layer is presented significantly between corroded and un-corroded zones which is the same process of deterioration on portland cement concrete.

**Key words** : corroded mortar bar, microbial corrosion, ettringite, sulfate-generated deterioration.

## 1. ま え が き

コンクリート構造物の劣化現象としてはアルカリ骨材反応がよく知られているが、イオウ化合物による腐食も重要である。これは嫌気条件下で硫化水素が生成し、次いで好気条件下で硫酸が生成することによって劣化が進む。すなわち、チオバチルス属(*Thiobacillus*)が硫化水素を硫酸に酸化し、コンクリート腐食を進行させるといわれている。

筆者等は、コンクリートの微生物腐食機構の解明とその対策について、衛生工学的、微生物学的、土木工学的、さらに粘土鉱物学的立場から研究を行ってきた<sup>1)~4)</sup>。前報においては、コンクリートの腐食部分におけるジャロサイトの存在とその生成機構について報告した<sup>5)</sup>。本報では、モルタルバーを用いた微生物腐食を検討し、前報のコンクリート腐食機構と比較する。モルタルバーは実験室で容易に作る事ができ、コンクリートより微生物腐食を受け易いと考えられる。したがって、モルタルバーを用いることにより腐食促進再現実験が可能であり、微生物腐食機構、および腐食速度を検討する上で有効であるといえよう。

## 2. 実験方法

### 2.1 モルタルバー

供試体は土木学会材料実験指導書<sup>6)</sup>に準じて断面40mm平方、長さ160mmのモルタル角柱を作成した。実証プラントに設置するために上部10mmを研磨機で削った。

モルタルの配合は質量比でセメント1、豊浦標準砂2、水セメント比0.65とした。すなわち1回に混練した量は普通ポルトランドセメント520g、標準砂1,040g、水338gとした。その作り方は、まず型わくにモルタルを入れ、突き棒で突き湿気箱に入れる。モルタルを詰めてから5時間以上経た後、ナイフで型わくの上のモルタル盛り上げ部分を削り取り、ストレートエッジで上面を平滑にする。モルタルを詰めてから20時間以上経た後、供試体を型わくから取り外す。24時間経た後は水温 $20 \pm 2$ ℃の水のタンクに完全に浸す。水中養生を28日間行った後、実験に用いた。

### 2.2 実験方法

腐食実証プラントはFig.1に示すように $\Phi 150$ mmのヒューム管20mを勾配1/1000で設置し、そこに上部10mmを削ったモルタル供試体を2又は4m毎に6本入れた。腐食試験に供した試料は入り口から2番目(H-2)および5番目の試料(H-5)である。供試体は下部が下水に浸るように設置した。下水は50cm/sec程度の流速で流下させた。このコンクリート管中の空気 $H_2S$ 濃度は25~300ppm、気温は12~30℃の範囲であった(Fig.2)。腐食実験は1988年9月から1989年7月までの10ヶ月間行った。腐食したモルタルバーの薄片試料作成方法、X線粉末回折分析、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散分析は、すべて、前報<sup>5)</sup>と同じ方法を用いた。

炭素、水素及びピッチ素の定量分析は、YAMACO MT-3、CHN-CORDERを用い、無処理と塩酸処理をほどこした試料の両方についておこない、有機物と無機物の含有量を比較した。なお、検出限界は、 $H=0.02$ 、

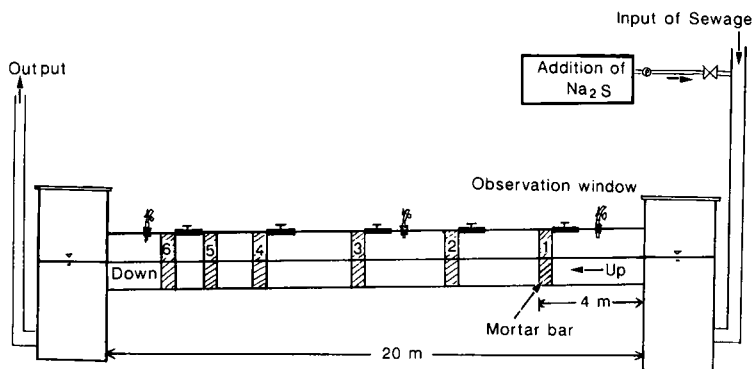


Fig. 1 Experimental concrete sewer pipe for microbial corrosion. Six mortar bars were set in the pipe.

C=0.14, N=0.06マイクロg/カウントである。

pHの測定には東洋濾紙社製のpH試験紙を用い、検体の表面で測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 偏光顕微鏡観察

実験に用いたモルタルバーは、数ヶ月後いずれも喫水部分の腐食が著しく、くびれを生じており (Fig.2, Fig.3矢印)、喫水部以上の表面は黒色の被膜でおおわれていたり、茶褐色に変化している。これらの表面は軟弱化し容易に欠落崩壊する。そのpHは2以下で強酸性である。このモルタルバーを長軸方向に切断し、断面を観察したものがFig.3Bである。気相中の先端部 (写真における上端) は、下水管と接触していたため、見かけの腐食はほとんど認められないが、側面は脱色および膨張が著しく、新鮮な部分と腐食された部分との境界が明瞭である。その境界は黄褐色を呈して、肉眼的には腐食の最先端に見え、白色の腐食部分と灰色の新鮮部分を区別している。腐食の進む方向はモルタルバーの長軸に対してはほぼ垂直であるが、喫水部に於いては進行の度合いが異なるため湾曲している。試料H-2においてもH-5と同様の断面が観察されたが、腐食部分の厚さはH-2の方が薄い。

乾燥後シアノボンドで固定し、研磨した薄片試料をFig.4~6に示した。モルタルバーの新鮮な中心部分は、石英・長石類・砂岩などの骨材がセメント物質により

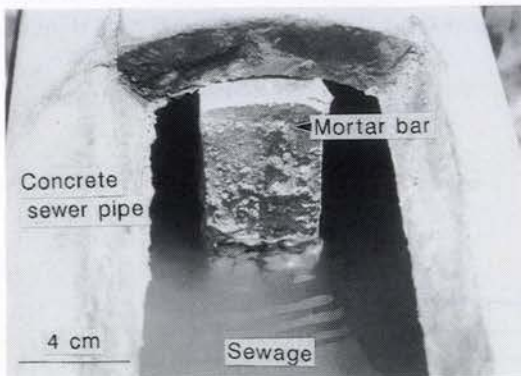


Fig. 2 Mortar bar exposed to  $H_2S$  gas (25-300 ppm) for 8 months, looking down the bar from the window of pipe.

縁取りされて固定されている (Fig.4)。マトリックスにはモルタル生成時の水和反応により生じた細粒のエリトングイトが認められる。一方、薄片試料の縁辺部分、すなわち腐食部分に於いては骨材の縁取りが認められないだけでなく、マトリックスには二次的に生成した細粒結晶が密集している (Fig.5右側)。その二次的細粒結晶の生じた末端 (写真のほぼ中央) には、酸化鉄の沈着がみとめられる。Fig.5Aの右側、縁辺に近いところには、マトリックスを走る亀裂がみられるが、Fig.6に示すように、骨材自体にも細かい亀裂が無数に入り、接着力が低下し軟弱化していることを示している。マトリックスの亀裂は、モルタルバーの長軸方向

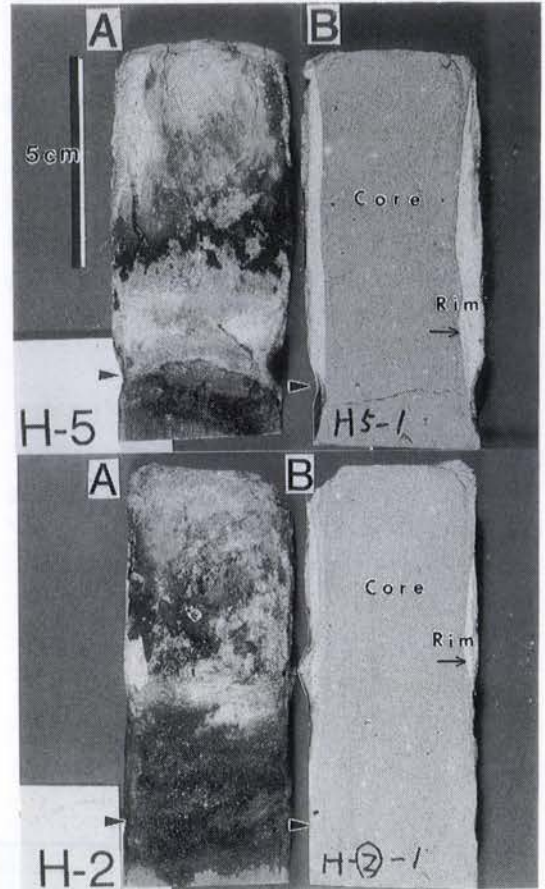


Fig. 3 Mortar bar (Samples H-5 and H-2) exposed to  $H_2S$  gas for 10 months showing corrosion parts near rim.  
A : Surface, B : Crossed section.

にはほぼ平行であるのに対し、骨材の亀裂の方は一定していない、左上角の縁辺部には、二次的に生成した細粒結晶が認められる。

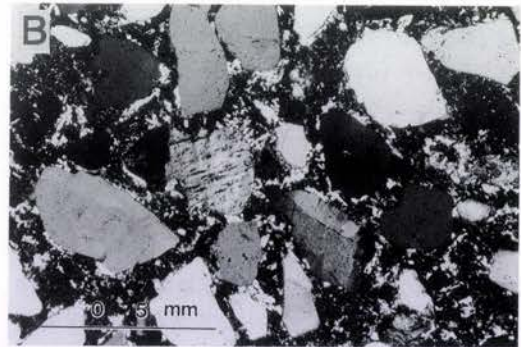
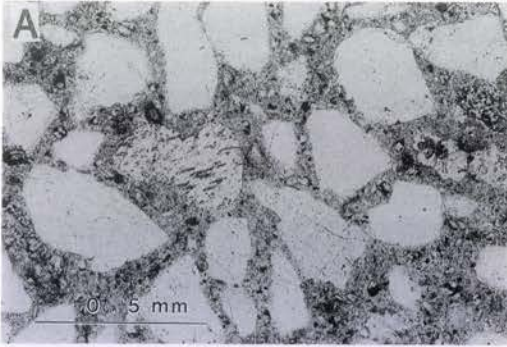


Fig. 4 Polarizing micrographs of thin section of mortar bar (Sample H-2) showing uncorroded sand grains and the matrix with primary ettringite which are hardly cemented.  
A : Opened nichols, B : Crossed nichols.

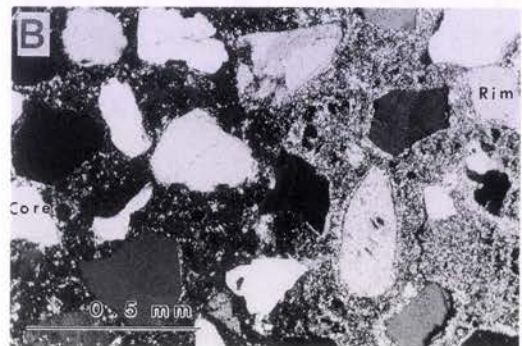
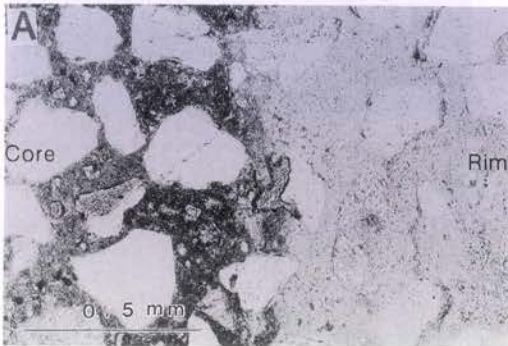


Fig. 5 Polarizing micrographs of thin section of corroded mortar parts showing Fe-rich zone (center) and secondary products by corrosion in the matrix (right side). In the left side uncorroded matrix still remains. The secondary products are mainly gypsum.  
A : Opened nichols, B : Crossed nichols.

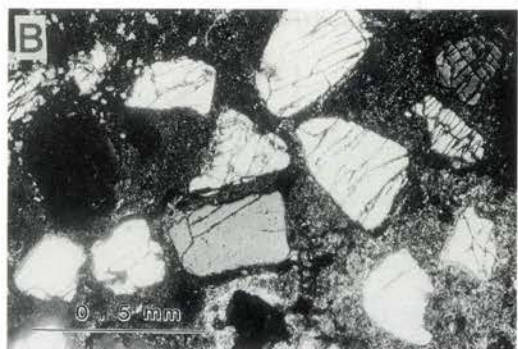
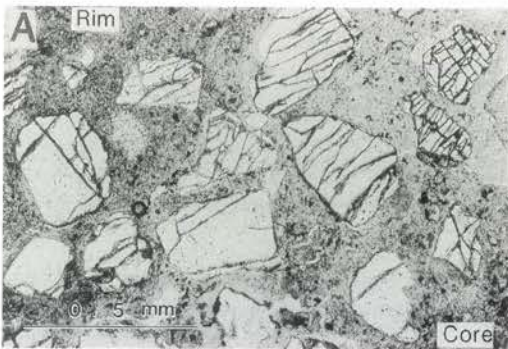


Fig. 6 Polarizing micrographs of thin section of corroded mortar parts showing abundant cracking in the sand grains and its matrix.  
A : Opened nichols, B : Crossed nichols.

### 3.2 X線粉末回折

モルタルバーの最も著しく腐食した部分のX線粉末回折結果をFig.7に示した。試料H-5(A)およびH-2(B)は、いずれも同じような回折パターンを示しエトリンガイト ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ )、ジプサム ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、石英および方解石と同定される。さらに、後述するように、腐食部にはバライト ( $\text{BaSO}_4$ ) も生成しているが、微量のためX線粉末回折では、その特徴回折線3.445 Å (021)は不明瞭である。H-5の腐食部におけるジプサムおよび方解石の生成量は、H-2に比較しその特徴回折線の強度から卓越しているといえる。Fig.3で示した断面をみても、腐食部の厚さはH-5の試料の方が厚い。なお、モルタル作成時に生じる初生エトリンガイトと、腐食により生成した二次エトリンガイトとは、X線粉末回折では区別できない。長石 (3.28 Å) も極少量含有しているが、スメクタイトなどの粘土鉱物は、両試料とも殆ど認められない。バックグラウンドの盛り上がりも少ないことから、非晶質物質の存在はあっても極少量であることが推定できる。

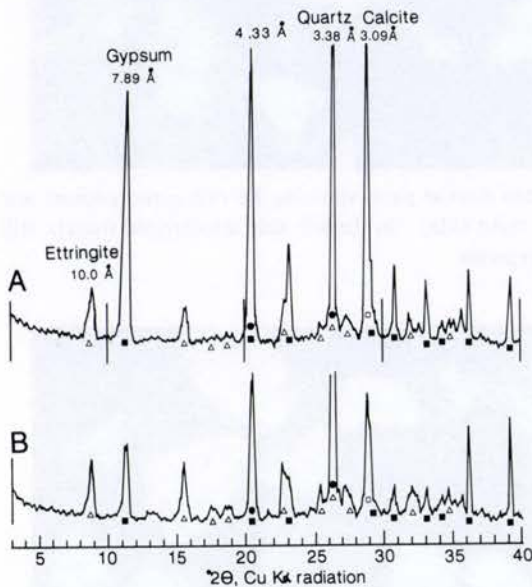


Fig. 7 X-ray powder diffraction patterns of the most corroded parts of mortar bars.  
A : Sample H-5, B : Sample H-2,  $\triangle$  : Ettringite,  $\blacksquare$  : Gypsum,  $\bullet$  : Quartz,  $\square$  : Calcite.

### 3.3 走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散分析

モルタルの新鮮部分には、骨材と骨材の隙間に先端のどがった板状の初生エトリンガイトの結晶が、矢筈状に集合しているのが認められる (Fig.8). その結晶の部分の化学組成は、大量のCaと少量のSi, Al, Sより成り (Fig.8A), マトリックスの化学組成 (Fig.8B) と殆ど同じである。通常、ポルトランドセメントの水和物として報告されているエトリンガイトの化学組成と

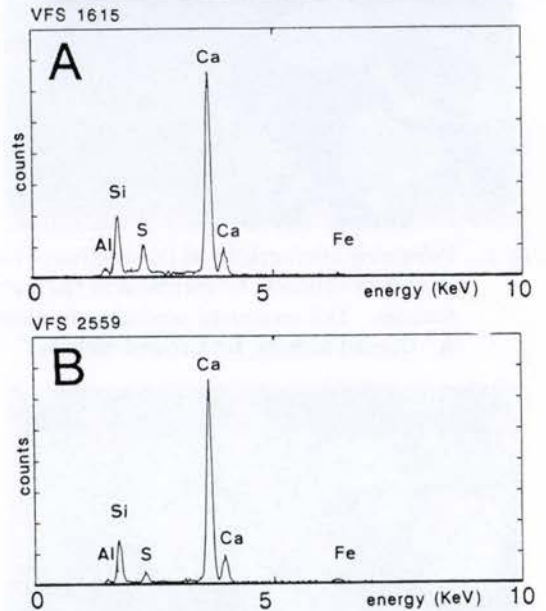
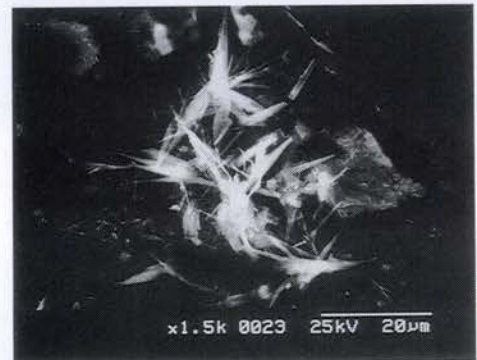


Fig. 8 Scanning electron micrograph of primary ettringite in the uncorroded parts of mortar bar (Sample H-5) and its energy dispersive X-ray patterns of point analyses at the ettringite crystalline material (A) and the matrix (B).

比較し、Alの量が少なくSiが加わっているのが特徴である。マトリックス部分には、微量のFe成分の含有が認められる。

モルタルの腐食部分のマトリックスには長柱状の結晶が密集しており、その部分の化学組成はSとCaであり、X線粉末回折結果よりジプサム( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )が生成していることを示している(Fig.9)。さらに、腐食部分の薄片の反射電子像は、細かい亀裂の入った石英や長石を含むマトリックスに、細粒の結晶が存在することを示している(Fig.10)。灰色の粒は石英(Fig.10A)、白色の粒は長石であり、白く輝く小粒結晶はジプサムとバライト( $\text{BaSO}_4$ )(Fig.10B)および、腐食により二次的に生成したエトリンガイト(Fig.10C)である。この二次のエトリンガイトの化学組成は、初生エトリンガイトの組成(Fig.8A)とよく似ている。Fig.10Bの化学組成は、バライトが方解石やジプサムを密接に伴っていることを示している。

モルタルバー(H-5)の腐食部分のバルク試料によ

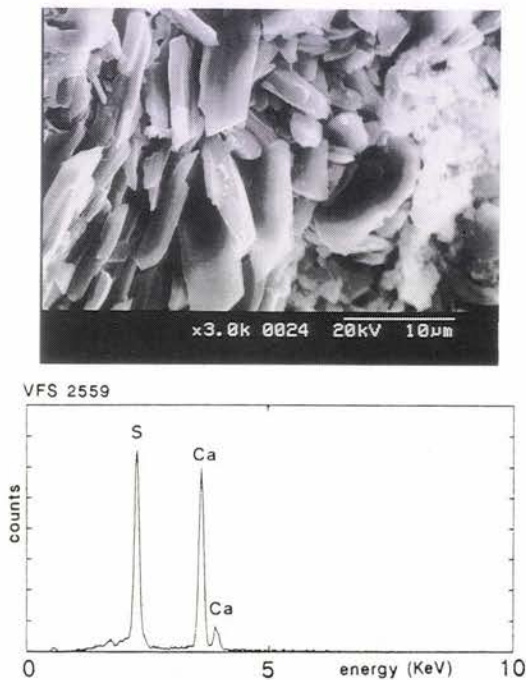


Fig. 9 Scanning electron micrograph of gypsum (as secondary products) at the most corroded parts of the mortar bar (H-5) and its energy dispersive X-ray pattern.

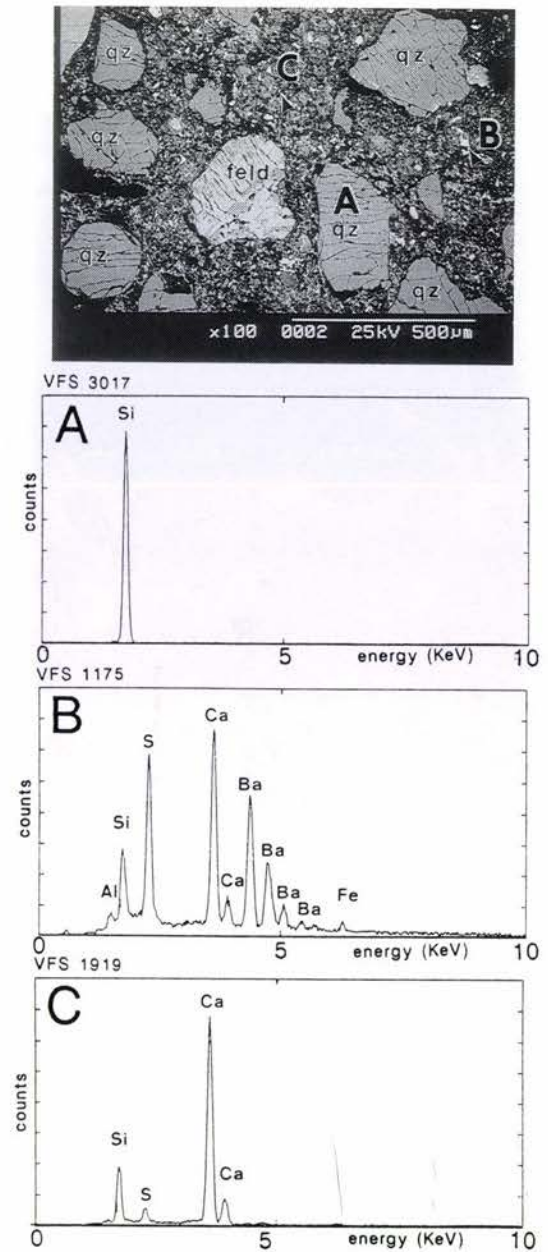


Fig.10 Back scattered electron image of the polished thin section (Sample H-5) showing different brightness due to their elemental components, and the point analyses at the quartz grain (A), the barite and the gypsum grains (B and arrows), and the secondary ettringite (C and arrows).  
qz : Quartz, feld : Feldspar.

る走査型電子顕微鏡観察は、上述の二次生成鉱物の共存関係を明瞭にあらわしている。腐食の最も顕著な部

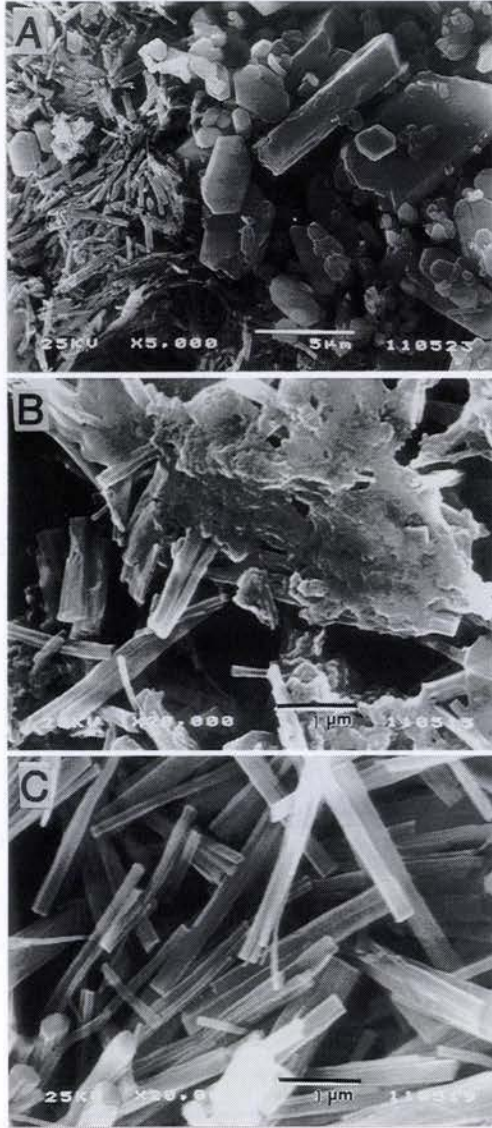


Fig.11

Scanning electron micrographs of the corroded mortar bar (sample H-5) showing secondary products of gypsum and calcite (right side in A) secondary ettringite (left side in A) and the higher magnification of ettringite (B and C). Note that the morphology of secondary ettringite is quite different from the primary ettringite in Fig.8, even though the chemical composition is the same between them.

The lath-shaped crystalline materials occur from gel-like material of the matrix (B). The secondary ettringite crystal is splitted into pieces (C).

分には、長柱状、菱形および六角板状のジプサム、方解石、バライトが認められ (Fig.11A 右側)、その直下には明瞭な境界で、二次的に生成したエトリンガイトの層が接している (Fig.11A 左側)。二次的エトリンガイトは、前にも述べたように化学組成は初生エトリンガイトと非常によく似ているが、その形態は異なっている。初生エトリンガイトの結晶の先端がとがっているのに対して、二次的エトリンガイトの先端は、長軸に対して垂直であり、しばしば2~4つに分裂している (Fig.11C)。更に、両者の結晶の大きさにも差がある。初生エトリンガイトは、Fig.8に示したように、長さが10~20 $\mu\text{m}$ に対して、二次的エトリンガイトは、長さ3 $\mu\text{m}$ 前後の長柱状または拍子木状である (Fig.11C)。集合の仕方は前者はカリフラワー状で、後者は方向性が認められない。Fig.11Bの形態は、二次的エトリンガイトがモルタルバーの不定形のマトリックスから直接生成し、ジプサムの結晶を経由して生成するものではないことを示している。

腐食したモルタルバーの偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散分析、X線粉末回折による観察結果を Fig.12にまとめた。腐食の最も顕著な縁辺部にはジプサム生成層があり、方解石やバライトを伴っている。その直下には、腐食に伴って生成した二次的エトリンガイト層がある。いずれも、骨材の粒子には細かい亀裂が生じており、セメント物質による縁取りはなく固定されていない。腐食部分と新鮮部分の境界には、厚さ100 $\mu\text{m}$ の鉄の沈着層が存在する。この部分の骨材の粒子の周囲は、酸化鉄により縁取りされている。新鮮で腐食の生じていないモルタルのマトリックスの部分には、水和反応により生じた初生エトリンガイトが存在し、骨材はしっかりと周囲が固定されている。モルタルバーのマトリックス部分、初生エトリンガイトおよび二次的エトリンガイトの化学組成は、いずれもほとんど同じであるが、その形態や大きさ、結晶の集合の仕方は、異なっている。新鮮部分の



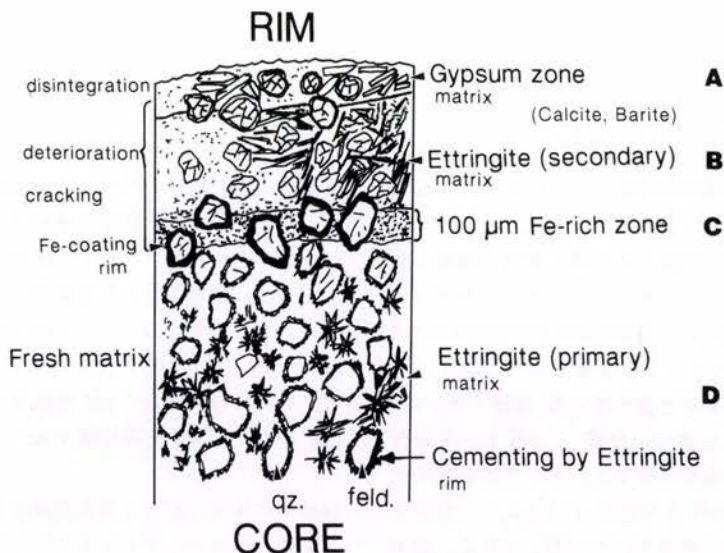


Fig.12 Corroded mortar bar zonally formed gypsum, calcite, barite (A), secondary ettringite (B) iron oxides (C), and primary ettringite (D) on the basis of differences in the crystal habit and the chemistry.

Table 1. H-C-N compositions of the most corroded part of the mortar bar before and after HCl-treatment.

Sample	Non-treatment			
	H	C	N	C/N
H5	0.185	0.885	0.038	23.052 %
H2	1.559	1.213	0.009	Large
Sample	HCl-treatment			
	H	C	N	C/N
H5	1.130	0.459	0.039	11.853 %
H2	1.132	0.255	0.009	Large

骨材には、ほとんど亀裂が認められない。以上のように、モルタルの腐食は層状構造を持ちながら深部に進行していく。

3.4 C, H, N の定量分析

モルタルバーの腐食部分のC, H, Nの含有量を、Table.1に示した。無処理とHCl処理により有機物と無機物の含有量を求め、C/N比を比較した。H-5およびH-2におけるC/N比はいずれも大きく、バクテリアの関与が少ないことを裏づけている。有機物含有量については、次報で詳しく述べる予定である。

4. 考 察

モルタルバーによる腐食実験は、前報のコンクリートの腐食と同様、腐食の進行はなだらかに進むのではなく、酸化鉄の浸透を境界にもつ層状的な腐食反応であることが裏付けられた。コンクリートの腐食では、ジャロサイトとジブサムが生成したが、モルタルバーの腐食では、主として二次的エトリンサイトとジブサムが生成した。モルタルバーの腐食実験でジャロサイトが生成しなかった原因は、ジャロサイトの成分となるKやFeの供給がなかったこと、すなわち、骨材中にカリ長石が少なかったことが考えられる。従って、モルタルバーのマトリックス中の水和反応による初生エトリンサイトが崩壊し、溶脱した同じ成分で二次的エトリンサイトが生成したと考えられる。初生エトリンサイトまたはマトリックスは、腐食により一時的にFig.11 Bのような不定形のゼリー状物質に変わり、長柱状または拍子木状へと再結晶する。今回の実験結果は、Mehta (1983)<sup>7)</sup>のポルトランドセメントの硫酸塩腐食実験と一致する。Mehtaは、水和反応によって生成した初生エトリンサイトと腐食によって二次的に生成し

たエトリンガイトを区別している。二次的エトリンガイトは、ジプサムと同時に生成され、比表面積が大きく、多量の水分を吸収し膨張しやすいと報告されている。本実験で観察された二種のエトリンガイトの結晶の大きさは、Mehtaのそれと近い値を示すが、形態は全く異なる。これは環境条件およびモルタルの性質の違いが反映しているのであろう。

多量の硫酸イオンが供給される最も腐食の顕著な部分では、pHが低下し、二次的エトリンガイトが分解してジプサム等が生成する。Moun and Rosenqvist<sup>8)</sup>はCO<sub>2</sub>が存在すればカルサイトが生成するのでエトリンガイトの分解を促進すると述べている。硫酸イオンは、何度もたえまなくモルタルを分解し、pH 5~6の付近でカルシウム化合物が沈殿する。そして本実験結果にみられるように、pH 2付近でジプサムと方解石がモルタルの表面部分に形成されたと考えられる。微量ながら生成したバライト (BaSO<sub>4</sub>) は、ジプサムや方解石との塊状集合体の中で(定方位)連晶しているか、または、自然界において石灰岩の風化残留産物としても産出することから、モルタルバーの骨材に混入していたと考えられる。

今回のモルタルバー腐食実験においては、腐食の最も顕著な部分のC/N比は11~23、又はそれ以上であった。前報のコンクリート腐食部分のC/N比は7であった。これらの結果から、モルタルバー腐食生成物中には、コンクリートのそれに比較して生物の現存量が少ないことがわかった。生物現存量と腐食促進との関係については今後の検討課題である。

## 5. ま と め

実証プラントを用いてモルタルバーを10ヶ月間腐食させ、腐食部分を偏光顕微鏡・X線粉末回折・走査型電子顕微鏡・エネルギー分散分析により検討した結果、次のような点が明らかになった。モルタルも、コンクリート同様、層状構造を持ちながら深部に腐食が進行する。腐食部分の骨材には、無数の小さな亀裂が、また、マトリックス部分にも大きな亀裂が走り、モルタルを膨張、軟弱、崩壊させている。腐食の最も顕著な部分には、ジプサム、方解石、および微量のバライトが生成している。そのジプサム層と明瞭な境界を持って、長柱状~拍子木状の二次的エトリンガイトが生成

している。このエトリンガイトの化学組成は、モルタルのマトリックス部分および初生エトリンガイトとはほとんど同じであるが、エトリンガイトの形態は、初生と二次的なものとは大きく異なっている。腐食部分と新鮮な部分との間に約100 $\mu$ mの鉄の沈着層が存在するが、その部分の骨材の表面は鉄で縁取りされている。モルタルの新鮮部分の骨材は、亀裂もなく周囲もしっかりとエトリンガイトで固定されている。モルタルバーは、微生物により生成された硫酸と接し、モルタルの成分をたえまなく何度も溶解することによりpHが5~6の付近で二次的エトリンガイトを生成し、それに引き続いてpHが低下したところでジプサムとカルサイトを沈澱生成する。

**謝辞** 本研究における腐食実験は日本下水道事業団の八王子パイロットプラントで行った。この試験で日本下水道事業団業務部調査役、堺 好雄氏はじめ事業団の方々には、また、サンプルの薄片作成については、岡山大学地球内部研究センター麻田斉氏にお世話になった。サンプル中のC, H, Nの含有量を、島根大学理学部の鈴木德行博士に分析して戴いた。ここに深くお礼申し上げる。

## 文 献

- 1) 森 忠洋 (1989) 用水と排水, **31**, 391-396.
- 2) 野中資博・森 忠洋・服部九二雄 (1990) 農業土木学会論文集, **146**, 79-84.
- 3) 森 忠洋・古賀みな子・米倉義和・堺 好雄・三品文雄・立脇征弘・小泉淳一 (1990) 下水道協会誌論文集, **27**, 122-129.
- 4) 森 忠洋・彦坂康夫・野中資博・古賀みな子・野田修司・三品文雄・堺 好雄・小泉淳一 (1990) 下水道協会誌論文集, **27**, 137-144.
- 5) 崎和江・森 忠洋・野中資博・野田修司 (1990) 粘土科学, **30**, 91-100.
- 6) 土木学会編 (1984) 土木材料実験指導書(基礎編) 12-17.
- 7) Mehta, P. K. (1983) Cement and Concrete Research, **13**, 401-406.
- 8) Moun, J. and Rosenqvist (1959) Journal of the American Concrete Institute, **56-18**, 257-264.