

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18099

研究課題名(和文) 材料学的見地からの日本国内でのタウマサイト硫酸塩劣化に関する危険度マップの作成

研究課題名(英文) Development of hazard map concerning Thaumasite form caused by sulfate attack in Japan based on material science

研究代表者

宮本 慎太郎 (MIYAMOTO, Shintaro)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：60709723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、系の内外における環境の違いがThaumasite生成リスクを確認する目的で実験を行った。その結果、Thaumasiteはカルサイトよりもドロマイトがセメントに混合されていた場合に析出しやすいこと、モノカーボネートはエトリンガイトに変質し難いこと、など硫酸塩の作用によるセメント水和物の種々の変質メカニズムを明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to clarify the impact of inside/outside environment to the risk of thaumasite formation through various experiment results. As a result, it was confirmed that thaumasite tends to precipitate when dolomite is mixed in cement rather than calcite, monocarbonate is hardly formed to ettringite. These results shed light on various mechanisms of transformation of cement hydrate caused by sulfate attack.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：Thaumasite エトリンガイト AFm相 硫酸塩

1. 研究開始当初の背景

1998年にイギリスのグロスターにある高速道路の鉄筋コンクリート橋脚において、タウマサイト(Thaumasite, ソーマス石, $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)の生成による劣化が顕在化した¹⁾。この劣化は、タウマサイト生成硫酸塩劣化(TSA: Thaumasite form of Sulfate Attack)と呼ばれており、発生条件については、硫酸塩あるいは硫化物(酸化して硫酸イオンを生成する条件が必要)、水の存在、炭酸塩の存在(石灰石骨材、石灰石微粉末や地下水、大気中の二酸化炭素が起源)、低温(タウマサイトの生成温度領域は15以下とされる)、Siの存在(C-S-Hの分解により供給)の全てを満たした場合に生じることが既往の研究で報告されている²⁾。

上記のTSAに関して日本ではほとんど発生事例が報告されていない。日本におけるTSA発生に関する事例報告が少ない理由について、日本では上記のTSA発生条件を全て満たすような環境が稀である(TSAは特に寒冷地で問題になっている)ためと考えることもできるが、もう一つ、硫酸塩環境下での劣化をTSAと断定することが難しいという点も問題として挙げられる。硫酸塩環境下でのコンクリートの劣化はTSAと比較してエトリンサイト(Ettringite: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)の生成によるものが有名である。エトリンサイトはタウマサイトと同様に針状結晶を有した鉱物であり、結晶の形状が類似しているのみならず、粉末X線回折(XRD)のパターンも類似しており、両者の判別が難しい。ただし、TSAは、寒冷地のみならず、南カリフォルニアで確認された事例³⁾も存在しており、TSAは日本でも十分に発生し得ると考えられる。

ここで、エトリンサイトとタウマサイトの二次鉱物としての生成メカニズムについて、エトリンサイトは主にAFm相に硫酸イオンが作用して生成される鉱物であり、タウマサイトはC-S-Hの分解により生成される鉱物である。そのため、生成メカニズム自体は全く異なる。Schmidtら⁴⁾は、タウマサイトの生成条件について、セメント硬化体内部の Al_2O_3 と SO_3 の比率が1:3を超えた場合にタウマサイトが生成されると報告しており、このことから、タウマサイトはエトリンサイトの生成の後に空隙水中で余剰した SO_4^{2-} がC-S-Hに作用して生じると考えられる。ただし、エトリンサイトの生成で余剰した SO_4^{2-} がタウマサイトの生成に使用されるか、あるいは、二水石膏の生成に使用されるかは詳細に検討すべき現象である。また、炭酸塩の種類がTSAに及ぼす影響について、D.D. Higginsら⁵⁾は、カルサイトと比較して、純度の高くないドロマイト(炭酸マグネシウム含有)や多孔質のウーライトの方がTSAが生じやすいことを報告している。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、申請者が着目した問題について以下の2点が挙げられる。

- (1) エトリンサイトが生成され難い環境下におけるTSA発生リスク
- (2) 耐硫酸塩セメントを用いた場合のTSA発生リスク

本研究は、TSAの発生について、セメント硬化体に作用する外部環境(1)およびセメント硬化体に使用される材料(2)がどのような影響を及ぼすのかをTSAと類似の劣化である二次鉱物としてのエトリンサイトの生成や、硫酸環境下でよく見られる二水石膏の生成と関連付けて明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

研究の方法については、普通ポルトランドセメントを使用したセメントペーストの他に、炭酸根としてカルサイト粉末、ドロマイト粉末を添加したセメントペースト、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末とカルサイト(あるいはドロマイト)、ジプサムを混合して耐硫酸塩性を持たせたセメントペーストを硫酸ナトリウム溶液(濃度0.10 mol/L)に52週間浸せきさせ、Thaumasiteの析出状況をXRDにより分析した。

また、 C_3A 試薬を使用してエトリンサイトに変質し難い特性を有するモノカーボネートを作製し、Thaumasiteと類似した構造を持つエトリンサイトへの変質試験を実施した。

さらには、セメントペースト粉末を用いて、作用する硫酸塩の濃度の違いが生成される二次鉱物に及ぼす影響について整理した。

4. 研究成果

(1) Thaumasiteの析出について

52週の浸せき期間が終了した供試体の浸せき面の外観を図-1に示す。まず、20°Cの硫酸ナトリウムに浸せきさせた実験系について(図-1左側)、カルサイトを添加していないセメントペースト(N)はカルサイトを添加したもの(C)やドロマイトを添加したもの(D)と比較して著しく劣化していた。この理由については、Nには炭酸根が存在していないことや環境温度が20°Cであることを踏まえると、Nではエトリンサイトの析出に伴う膨張破壊が生じたと考えられる。

次に、5°Cの硫酸ナトリウムに浸せきさせた実験系について(図-1右側)、ドロマイトを添加したもの(D)は浸せき面に白色沈殿物が析出しており、表面組織は他の供試体とは異なり非常に脆弱なものとなっていた。これらの劣化性状は既報⁶⁾のTSAの特徴とも一致するため、白色沈殿物は別途採取しXRD測定を行った。

図-2に、5°Cの硫酸ナトリウムに浸せきさせた実験系におけるカルサイトを添加していないセメントペースト(N, S-5)はカルサイトを添加したもの(C, S-5)やドロマイ

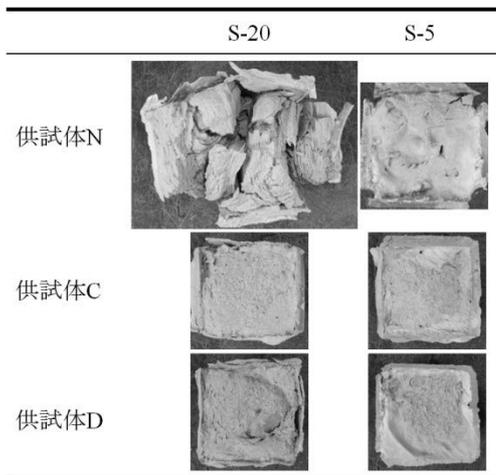


図 1 浸せき面の目視観察

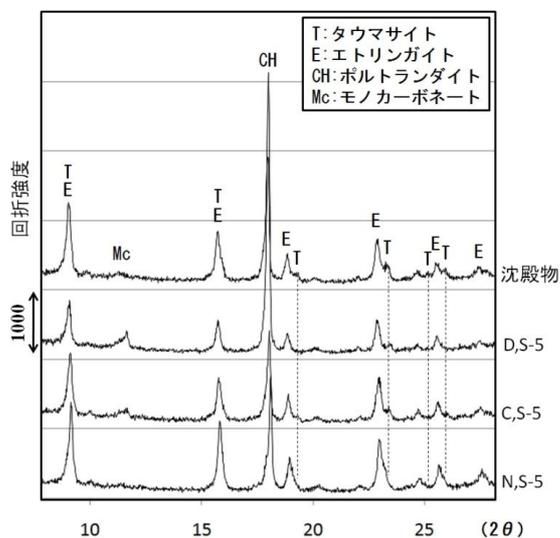


図 2 取得した XRD チャート

トを添加したもの (D, S-5), そして供試体 D で確認できた白色沈殿物 (沈殿物) の XRD チャートを示す. 図 2 を確認すると, カルサイトやドロマイトを添加したセメントペーストについては, Thaumasite と考えられるピークが表れているのが確認できた. その中でも, 沈殿物のチャートは Thaumasite と考えられるピークが最も大きく, 沈殿物は Thaumasite の析出により脆弱化したものである可能性が考えられた.

以上をまとめると, 炭酸根を添加したセメントペーストについては, 硫酸塩を長期的に作用させ, さらに低温環境であることで, Thaumasite の生成リスクがあることが確認できた. 特に炭酸根としてドロマイトを添加した場合には表層の脆弱化は顕著であったため, D.D. Higgins ら⁵⁾の考察を支持する結果であると言える. なお, 耐硫酸塩セメントを使用した硬化体については, 浸せき 52 週時点では, Thaumasite の析出は認められなかった.

表 1 液相中の硫酸イオン濃度

	MF-7d	MF-14d	MFC-7d
	10^{-3} mol		
初期硫酸イオン量	8.95×10^{-3}		
硫酸イオン減少量	2.42	2.35	0.24

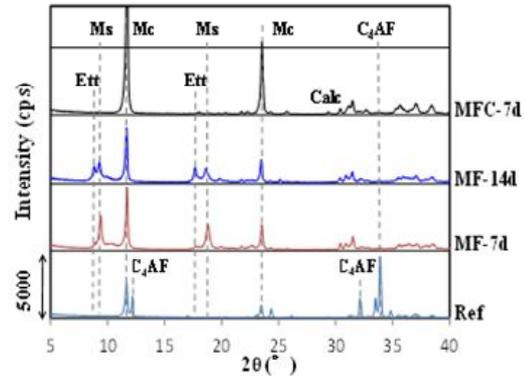


図 3 取得した XRD チャート

(2) モノカーボネートの変質特性について

次にモノカーボネートの変質特性について検討する. モノカーボネートの鉱物組成には Al_2O_3 が含まれる. したがって, モノカーボネートがエトリンガイトに変質し難い場合には, 硫酸根は液相中で余剰し易い環境が形成されるため, Thaumasite が生成され易い環境となる可能性がある. 以上の理由から, 本研究では C_3A 試薬を使用してモノカーボネート単相を合成し, これを用いて硫酸ナトリウム溶液 (濃度 0.20 mol/L) に浸せきすることで, モノカーボネートからエトリンガイトへの変質特性について検討した.

表 1 に, 試験後に攪拌溶液から採取した液相の硫酸イオン減少量を示す. モノカーボネートに C_4AF のみを添加した実験系の攪拌期間 7 日, 14 日の結果 (順に MF-7d, MF-14d) では硫酸イオン量は減少したが, モノカーボネートに C_4AF のほかカルサイトを添加した実験系の攪拌期間 7 日の結果 (MFC-7d) では硫酸イオン量は減少しなかった.

次に, 図 3 に XRD のチャート図を示す. 図 3 を確認すると, MF-7d ではモノカーボネートのほかにモノサルフェートと考えられるピークが生じていた. なお, モノカーボネートのピークについては試験前後を比較 (Ref と MF-7d や MF-14d の比較) しても, その強度に大きな違いは見られなかった. さらに, MF-14d では, MF-7d と比較してモノサルフェートのピーク強度が減少し, 新たにエトリンガイトと考えられるピークが生じていた.

一方で, MFC-7d に着目すると, モノサルフェート・エトリンガイトのどちらのピーク

も生じておらず、モノカーボネートのピーク強度が増加する結果となった。

以上を取りまとめると、まず、本研究の範囲では Mc と C₄AF に硫酸イオンを作用させた場合、C₄AF の反応が優先されてモノサルフェートやエトリンガイトが析出したが、モノカーボネートはほとんど変質しなかったと考えられる。さらには、ここにカルサイトを加えると、C₄AF はモノサルフェートやエトリンガイトではなく、優先的にモノカーボネートに変質すると考えられる。

(3) ジブサムとエトリンガイトの生成境界に関する検討

硫酸根がセメント硬化体に作用すると Thaumasite のほかエトリンガイトやジブサムが形成される。このうち、エトリンガイトとジブサムの生成は作用する硫酸根の濃度や pH が非常に重要と考えられる。本研究では、

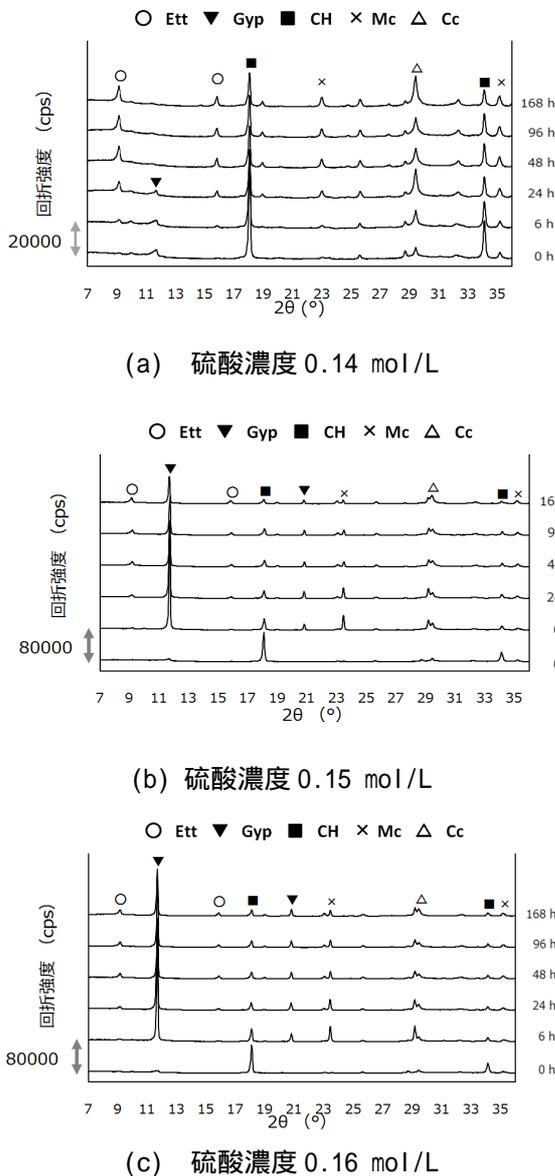


図 4 取得した XRD のチャート図

セメントペースト粉末に濃度の異なる硫酸溶液を作用させて、セメントペーストの変質挙動を確認した。なお、変質挙動については XRD のチャート図により析出している二次鉱物の同定により把握した。図 4, (a) より、硫酸濃度が 0.14 mol/L の実験系では、攪拌期間の経過とともにエトリンガイトのピークの増加が確認できた。また、攪拌前から存在していたジブサムのピークは攪拌期間が 48 時間の段階で消失した。次に、図 4, (b) 及び (c) より、硫酸濃度が 0.15, 0.16 mol/L の実験系では、攪拌期間 6 時間以降にジブサムのピークが確認でき、その後、攪拌期間 24 時間以降でエトリンガイトのピークが確認できた。

Gabrisova, J. Havlica は、飽和水酸化カルシウム溶液中においてアルミネート相に硫酸が作用した場合、溶液中の pH が 10 以下の場合には Gyp が、pH が 10.7 以上の場合にはエトリンガイトがそれぞれ生成されると報告している⁷⁾。本研究の結果では、硫酸濃度が 0.14 mol/L の溶液 (pH12.3) の実験系では、主要な二次鉱物としてエトリンガイトが生成され、硫酸濃度が 0.15 mol/L, 0.16 mol/L の溶液 (それぞれ pH11.4, 2.8) の実験系では、主要な二次鉱物として初期段階ではジブサムが生成し、その後エトリンガイトも徐々に生成されるという結果になった。

ここで、ポルトランダイト (CH) が多量に存在している反応系を考える。pH11.4 の溶液では、CH の溶解が進むことは Gabrisova, J. Havlica の報告からも確認できる。本研究では、この反応系に硫酸イオンが存在していたため、固液平衡を保つために液相中のカルシウムイオンと硫酸イオンが反応して Gyp が生成されたと考えられる。なお、本研究では、液相の pH は攪拌前のみ測定したが、液相の pH は上記の反応に伴い上昇しているものと考えられる。一方で、pH12.3 の溶液では、攪拌前から液相の pH が 12.5 に近いこと上記の反応がほとんど生じず、主要な二次鉱物として AFm 相と硫酸イオンを反応物とする Ett が生成されたと考えられる。なお、pH12.3 の反応系でも CH からカルシウムイオンが若干量リリースされることが予想されるが、リリースされたカルシウムイオンは Ett の生成に使用され、Gyp が生成するには至らなかったと考えられる。

以上をまとめると、pH2.8, 11.4 の系では、攪拌初期にジブサムが生成され、pH12.3 の系では攪拌初期からエトリンガイトが生成された。さらに、ジブサムの生成要因については、ポルトランダイトの溶解と強い関係があると推察した。

参考文献

- 1) T.I.Longworth: Contribution of construction activity to aggressive ground conditions causing the thaumasite form of sulfate attack to concrete in pyritic ground, Cement and Concrete Composites, No25, pp.1005-1013,

- 2003..
- 2) 細川佳史ら：実海洋環境におけるタウマサイト硫酸塩劣化の可能性，コンクリート工学年次論文集，Vol.33, No.1, pp.707-712, 2011.
 - 3) Sadananda Sahu, et al: Mechanism of thaumasite formation in concrete slabs on grade in Southern California, Cement and Concrete Composites, No.25, pp.889-897, 2003.
 - 4) Thomas Schmidt, et al: A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.337-349, 2008.
 - 5) D.D. Higgins, N.J. Crammond: Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack, Cement and Concrete Composites, No.25, pp.921-929, 2003.
 - 6) 吉田夏樹ら：ソーマサイト生成硫酸塩劣化 - 劣化機構の整理とリスクの評価方法のレビュー - , コンクリート工学, Vol.43, No.6, 2005 .
 - 7) Gabrisova, J. Havlica : STABILITY OF CALCIUM SULPHOALUMINATE HYDRATE S IN WATER SOLUTIONS WITH VARIOUS pH VALUES , CEMENT and CONCRETE RESEARCH , Vol. 21 , pp. 1023-1027 , 1991 .

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

宮本 慎太郎，細川 佳史，皆川 浩，井坂 恵実，山口 潤，久我 龍一郎，久田 真：化学的作用に伴うセメント硬化体中の鉱物の変質と物質移動特性，土木学会論文集 E2，査読有（掲載決定）。

[学会発表](計3件)

國嶋 康平，宮本 慎太郎，皆川 浩，久田 真，倉田 和英，細川 佳史：硫酸濃度の異なる溶液がセメント硬化体に作用したときの二次鉱物の生成に及ぼす影響，土木学会年次学術講演会，2016年9月8日，東北大学川内北キャンパス（宮城県・仙台市）。

宮田 俊介，宮本 慎太郎，皆川 浩，久田 真：石灰石微粉末を混合したセメントペーストにおけるタウマサイト生成リスクの検討，平成 28 年度土木学会東北支部技術発表会，2017年3月4日，東北工業大学八木山キャンパス（宮城県・仙台市）。

大石 好紀，宮本 慎太郎，山口 潤，皆川 浩，久田 真：モノカーボネートのエトリンサイトへの変質に関する実験的検討，平成 28 年度土木学会東北支部技術発表会，2017年3月4日，東北工業大学八木山キャンパス（宮城県・仙台市）。

6 . 研究組織

(1)研究代表者

宮本 慎太郎 (MIYAMOTO SHINTARO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60709723