

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H02208

研究課題名（和文）C-S-Hの関与が疑われる硫酸塩劣化機構の解明とリスククライテリアの整理

研究課題名（英文）Elucidation of Sulfate Degradation Mechanisms Suspected to be Involved in C-S-H and Organization of Risk Criteria

研究代表者

宮本 慎太郎（Miyamoto, Shintaro）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60709723

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：Thaumasiteと呼ばれる鉱物はコンクリート内で析出し難いが、一度析出するとセメント組織が脆弱化することで構造物の耐久性を低下させてしまう。しかしながら、thaumasiteの析出メカニズムは不明な点が多く残されており、抑制技術の確立には至っていない。本研究では、thaumasiteの析出メカニズムを解明することを目的として研究を行った。その結果、系内へのマグネシウムの浸透によるコンクリート中の細孔溶液のpH低下がthaumasiteの析出に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではthaumasiteの析出メカニズムを検討し、系内へのマグネシウムの浸透が特にthaumasiteの析出に影響を及ぼしていることを、実験および数値計算の両方面から明らかにすることができた。実験と数値計算の両方面からのメカニズムの解明は信頼性が高く、マグネシウムがthaumasiteの析出に影響を及ぼしていることは強く支持して良いと考えられる。さらには、この結果に基づけば、thaumasiteの析出が起こり易い環境も事前に特定し易くなるため、構造物の維持管理にも役立たせることができると考えている。

研究成果の概要（英文）：Although thaumasite is not easily precipitated in concrete, once precipitated, it reduces the durability of the structure by weakening the cement structure. However, the mechanism of thaumasite precipitation is still unclear, and no technology has yet been established to control it.

In this study, we aimed to elucidate the mechanism of thaumasite precipitation. The results suggest that the precipitation of thaumasite may be affected by the decrease in pH of the pore solution in concrete due to the penetration of magnesium into the system.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：硫酸塩劣化 Thaumasite Ettringite 熱力学的相平衡計算

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コンクリートは硫酸塩が存在する環境下において、 $SO_4^{2-}$ とコンクリート中のセメント水和物が反応して二次鉱物が形成されることで劣化が生じることがある。このような反応により生じる劣化を硫酸塩劣化と呼ぶ。硫酸塩劣化の種類については、コンクリートの外部から硫酸イオンが浸透して内部の水和物と反応することで ettringite や gypsum が増加して劣化に至る ESA (External Sulfate Attack) のほか、内在する硫酸塩が硬化した後に ettringite の増加に關与することで劣化に至る DEF (Delayed Ettringite Formation), thaumasite と呼ばれる鉱物が増加することで劣化に至る TSA (Thaumasite formed of Sulfate Attack) などがある。ESA に関する研究は古くから行われており劣化メカニズムのおおよそは把握されてきている。一方で、近年でその存在が報告され始めた DEF や TSA などに関しては、ESA と比較して研究の歴史が浅く、これらの劣化メカニズムも十分には解明されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では環境温度条件や pH 条件、セメントマトリックスを構成する成分に着目し、Ts の析出メカニズムを包括的に整理することを目的とした。具体的には、thaumasite が析出する際に影響を及ぼすと考えられている種々の要因について詳細に整理することで thaumasite の析出メカニズムを包括的に整理することを目的とし、以下の項目について重点的に検討した。

- (1) 系内に内在あるいは外部から作用したイオンがどのような鉱物として析出し、セメントマトリックスを構成する多成分系内にどのような変化を与えているかについて
- (2) 環境温度をはじめとして周辺環境の条件がもたらす、液相または固相の変化について
- (3) thaumasite が析出する際に最も支配的な条件・要因について

3. 研究の方法

3.1 浸せき試験の概要

研究用普通ポルトランドセメント(OPC), calcite 試薬(Cc), dolomite 粉末(Dm)を用いて W/B が 65 %のセメントペースト供試体を作製した。供試体は結合材として OPC のみを用いたもの(N), OPC の 10 mass%を Cc, Dm で置換したもの(それぞれ C, D)の 3 水準作製した。また、材料分離を防ぐ目的で 2 液混合型増粘剤および消泡剤を単位水量に対してそれぞれ 2.0 %, 0.5 %置換した。練混ぜは JIS R 5201 に準拠して行い、寸法 40×40×160 mm の鋼製型枠に打ち込んだ後 24±2 時間後に脱型を行い、20 °C 環境下の湿気箱中で 28 日間の封かん養生を施した。養生終了後の供試体は、モルタルカッターで供試体の長辺を切断し、40 mm 角の立方体を作製した。浸せき面は切断面とし、それ以外の 5 面にアクリル樹脂を塗布し、Ca(OH)<sub>2</sub> 飽和水溶液に 3 週間浸せきし吸水させた。以上の工程を経た供試体を 20 °C または 5 °C 環境において 0.10 mol/L の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> あるいは MgSO<sub>4</sub> 溶液に約 1200 日間浸せきさせた。表-1 に浸せき試験の水準を示す。

表-1 浸せき試験の水準

水準名	供試体	浸せき溶液	浸せき温度[°C]
N-Na05	N	0.10 mol/L	20
N-Na20		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
N-Mg05		0.10 mol/L	20
N-Mg20		MgSO <sub>4</sub>	5
C-Na05	C	0.10 mol/L	20
C-Na20		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
C-Mg05		0.10 mol/L	20
C-Mg20		MgSO <sub>4</sub>	5
D-Na05	D	0.10 mol/L	20
D-Na20		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
D-Mg05		0.10 mol/L	20
D-Mg20		MgSO <sub>4</sub>	5

また、浸せき試験後の供試体は浸せき表面から 3 mm の部位をモルタルカッターで採取し、アセトンで水和停止処理を施し、ドラフトチャンバー内で約半日かけてアセトンを揮発させた。その後 R.H.11 %に調湿したデシケータ内で 7 日間乾燥させた後、メノウ乳鉢で公称目開き 150µm のふるいに通るように粉碎し各種測定に供した。

表-2 攪拌試験の配合

配合名	[mmol]							
	C <sub>3</sub> S	Al を含む鉱物	ケイ酸塩		Cc	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gyp	
C <sub>3</sub> A-X	5.0	C <sub>3</sub> A	1.3	-	0.0	10.0	2.0	0.2
C <sub>3</sub> A-T				TEOS	2.0			
C <sub>3</sub> A-O				オルトケイ酸 Na	2.0			
C <sub>3</sub> A-M				メタケイ酸 Na	2.0			
Ett-X	5.0	Ett	1.3	-	0.0	10.0	2.0	0.2
Ett-T				TEOS	2.0			
Ett-O				オルトケイ酸 Na	2.0			
Ett-M				メタケイ酸 Na	2.0			
X-M	-	-	0.0	メタケイ酸 Na	2.0	-	-	-

### 3.3 熱力学的相平衡計算の概要

熱力学的相平衡計算は地球科学計算コード PHREEQC を使用し、データベースは Cemdata20185) を用いた。また、入力値は浸せき試験の配合及び環境温度と同様とし析出する鉱物相を算出した。ここで、化学反応が平衡に至る速度は物質の浸透速度に対して極めて速いと考えられるため、系内は準静的な状態であるとみなし、反応を離散的にとらえて相平衡計算を実施した。

## 4. 研究成果

### 4.1 浸せき試験の実験結果

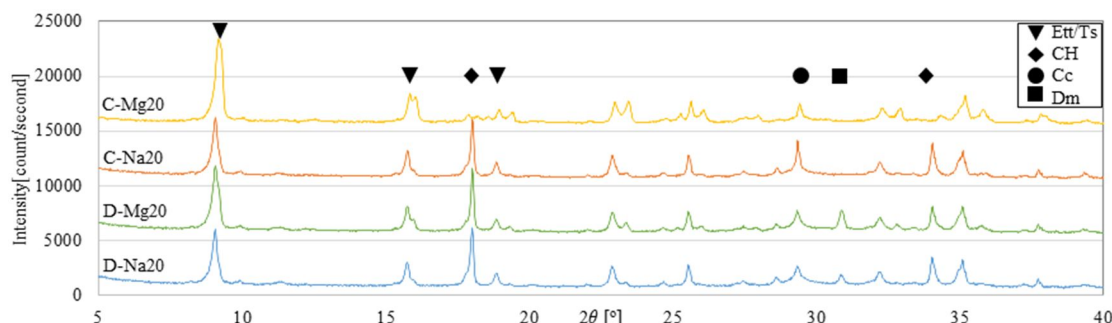


図-1 浸せき試験の XRD チャート

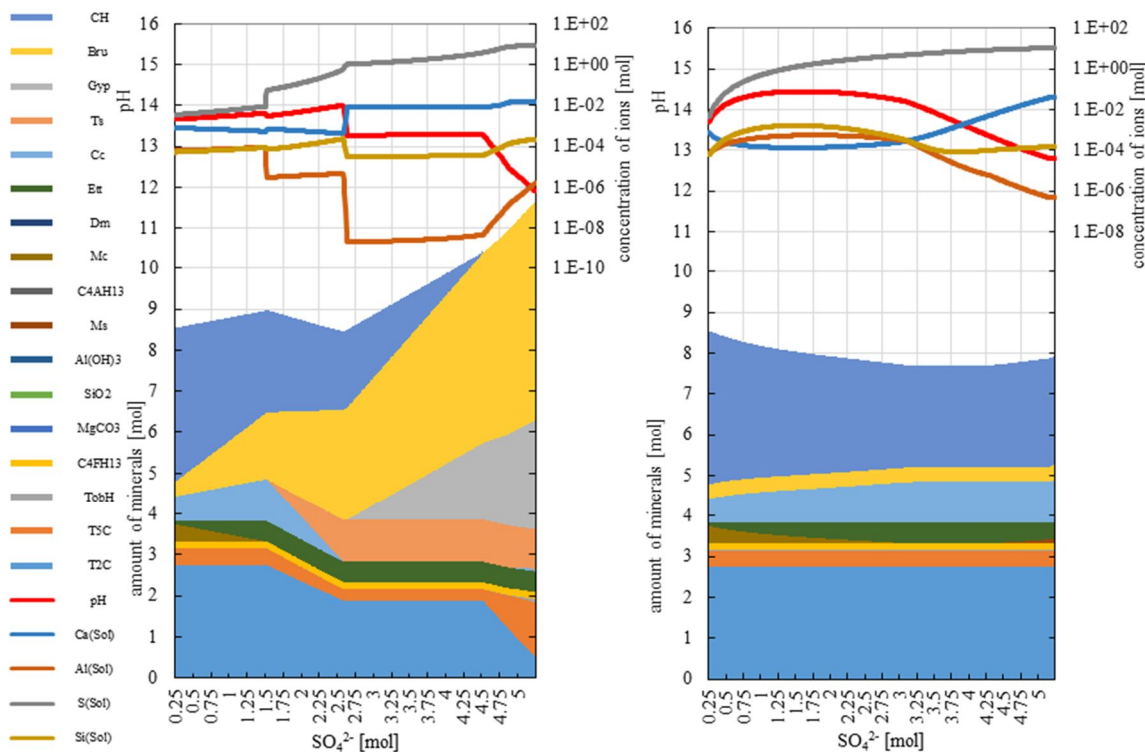


図-2 C-Mg20 の相平衡計算結果

図-3 C-Na20 の相平衡計算結果

浸せき試験の XRD チャートを示す (図-1)。まず、Ts の析出について観察すると、C-Mg20 と D-Mg20 のチャートでは 16 ° および 19 ° 付近のピークが分離していることから、Ts が XRD で観察できるほど多量に析出していることが考えられた。ここで、系内に Mg を含む場合には Ts が析出しやすいことは既報 2) においても報告されているが、一方で D-Na20 では Mg を含むものの Ts の析出は観察されなかった。また、他の鉱物に着目すると C-Mg20 では CH に対応する 18 ° 付近のピークがほとんど消失していた。さらに、Cc に対応する 29 ° 付近のピークについては、C-Mg20 において C-Na20 と比較して減少しており、D-Mg20 と D-Na20 においては Cc を添加していないにもかかわらず Cc が存在していた。

続いて、図-1 においてその違いが特に顕著であった C-Mg20 と C-Na20 についてリートベルト法による鉱物の定量を行うと、Ts、Cc、CH に関しては上記の定性結果を裏付ける定量結果が得られた。さらに、その他の鉱物について、主に C-S-H で構成されると考えられる Am について着目すると、C-Na20 では 42.7 mass% 存在していたのに対して C-Mg20 では 22.9 mass% と C-Na20 と比較して減少していた。その他に、 $Mg^{2+}$  を組成する鉱物である Bru と  $SO_4^{2-}$  を組成する鉱物である Gyp に着目すると、C-Na20 ではそれぞれ 1.1 mass% と 0.4 mass% 析出していたのに対して、C-Mg20 では 2.2 mass% と 3.1 mass% と C-Na20 と比較して増加していた。

#### 4.2 Thaumasite の析出に影響を及ぼす要因

浸せき試験の結果から、Ts が析出するような系では CH, Cc, C-S-H が消失または減少し、Bru, Gyp が析出すると分かった。この結果について、液相中の  $Mg^{2+}$  が Bru として析出し  $OH^-$  が消費されることで、CH が不飽和となり溶解反応が進行した結果、液相中の  $Ca^{2+}$  が増加するため Ts が過飽和になり析出したと考えられた。また、Ts を組成するイオンが液相中で消費され減少したため Cc, C-S-H, CH が溶解し、さらに、CH の消失によって pH が低下したため Gyp が析出したと考えられた。

ここで、Dm を使用した供試体では Ts が析出したものの CH が消失していない現象が観察されたが、これについては Dm の脱ドロマイト反応によって細孔溶液中の  $Mg^{2+}$  濃度が高まり外来塩の浸透が抑制されたことが理由として考えられた。さらに、Ts の析出を促進する Mg の量にはしきい値が存在する可能性が示された。

#### 4.3 Thaumasite が析出する系の化学的安定性の検討

C-Mg20 および C-Na20 の相平衡計算結果をそれぞれ図-2 と図-3 に示す。まず、Ts に着目すると、C-Mg20 では  $MgSO_4$  添加量の増加に伴って Ts が析出したが、C-Na20 では  $Na_2SO_4$  添加量が増加しても析出しなかった。また、C-Mg20 では硫酸塩の添加量に応じて析出相が著しく変化したが、C-Na20 では大きな変化は観察されなかった。さらに、pH およびイオン活量については C-Na20 では緩やかな曲線を描いている一方で C-Mg20 では急激な増減を示す過程が存在していた。

次に、C-Mg20 の析出相の変化について詳細に観察すると、はじめに Bru が大きく増加し、それに伴い CH が減少した。続いて、Ts の析出に伴って Cc と C-S-H (T2C, T5C) が減少した。その後、Cc の消失とともに Ts の析出が止まって、その後 Gyp が析出した。Gyp および Bru の析出は CH が消失した後も継続し、CH 消失後は C-S-H (T2C) が減少していた。なお、Ett については反応初期に析出した後はほとんど変化が認められなかった。

最後にイオン活量の変動について観察すると、 $Ca^{2+}$  の活量は他のイオンと異なり、C-Mg20 において C-Na20 と比較して高い値で推移していた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinichi Takechi, Shintaro Miyamoto, Hiroshi Minagawa, Makoto Hisada, Hiroaki Mawatari	4. 巻 1
2. 論文標題 Influence of environmental temperature on equilibrium phase of minerals in cement matrix forming hardened cement	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of 4th International Symposium on Concrete and Structures for Next Generation CSN2019	6. 最初と最後の頁 137-146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Natsumi Saito, Shintaro Miyamoto, Hiroshi Minagawa, Makoto Hisada	4. 巻 1
2. 論文標題 The Effect of Mg on Thaumassite Formation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of 4th International Symposium on Concrete and Structures for Next Generation CSN2019	6. 最初と最後の頁 100-107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 浅本晋吾, 宮本慎太郎	4. 巻 1
2. 論文標題 熱力学的相平衡計算に基づく系内に存在する炭酸カルシウムがettringiteの安定性に及ぼす影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 「DEFのリスクを考える」に関するシンポジウム論文集	6. 最初と最後の頁 217-220
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 馬渡大壮, 宮本慎太郎, 五十嵐豪, 皆川浩, 久田真	4. 巻 1
2. 論文標題 熱力学的相平衡計算に基づくS03/AI203モル比とpH, 環境温度がettringiteの安定性に及ぼす影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 「DEFのリスクを考える」に関するシンポジウム論文集	6. 最初と最後の頁 221-224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Natsumi Saito, Shintaro Miyamoto, Hiroshi Minagawa, Makoto Hisada	4. 巻 1
2. 論文標題 Thaumasite formation in cement paste in a system containing Mg	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of International Conference on Building Materials	6. 最初と最後の頁 19-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山崎萌々子, 川守田祥吾, 宮本慎太郎, 皆川 浩, 久田 真, 林 建佑
2. 発表標題 クリンカー細骨材の使用が硬化モルタルのEttringite遅延生成に及ぼす影響
3. 学会等名 令和4年度 土木学会東北支部技術研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋 佑香, 宮本 慎太郎, 皆川 浩, 久田 真
2. 発表標題 種々の水和物の近傍における ettringiteの生成し易さの違いに関する検討
3. 学会等名 土木学会東北支部技術研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡辺智也, 宮本慎太郎, 皆川浩, 久田真, 川端雄一郎
2. 発表標題 海水に溶存するイオン種がセメント硬化体の劣化に及ぼす影響
3. 学会等名 土木学会東北支部技術研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	皆川 浩  (Minagawa Hiroshi)  (10431537)	東北大学・工学研究科・准教授   (11301)	
研究 分担者	斎藤 豪  (Saito Tsuyoshi)  (90452010)	新潟大学・自然科学系・准教授   (13101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------