

モルタル浸漬試験におけるタウマサイトの生成条件

太平洋セメント(株) 正会員 ○野崎 隆人, 河野 克哉, 山田 一夫

1. はじめに

骨材に石灰石を用いたコンクリートに生じるリスクのひとつとして、低温環境下における外部からの硫酸イオン供給によるタウマサイト(Thaumasite, ソーマサイトとも呼ばれる)硫酸塩劣化が挙げられる。国外では硫酸塩土壌において石灰石骨材やフィラーを使用したコンクリート構造物にタウマサイト劣化を生じたことが報告されているが¹⁾, その生成メカニズムに関しては不明な点が多い。特に、同じく硫酸塩供給環境と考えられる海洋環境でのタウマサイト生成に関しては、明確な知見が存在していない。本検討は、海洋中におけるタウマサイトの生成に関し、液相の滞留の影響に着目して、浸漬試験を行ったものである。

2. 試験概要

(1) 使用材料と配合

セメント(C)には市販品の普通ポルトランドセメント(以下, OPC)と高炉セメント B 種(以下, BB)を用いた。なおセメント中の総 SO_3 量は OPC, BB でそれぞれ 2.0, 2.1mass%であり, OPC は石灰石微粉末を 3mass%ほど含有していた。細骨材(S)には石灰石砕砂(以下, LS)と, 石灰石を含有しない JIS 標準砂(以下, Si)を用いた。モルタルの配合および練混ぜは JIS R 5201 に準じ, 単位水量と細骨材量を同一(S/W = 6.0)とし, 水セメント比 0.50, 0.30 にて供試体(寸法 4×4×16cm)を作製した。

(2) 供試体の浸漬試験方法

28 日間水中養生を行った後, 浸漬試験を行った。本試験で検討した条件を表 1 に示す。人工海水(以下, SW)は市販品を用い, 硫酸ナトリウム溶液(以下, Na)は人工海水と同濃度の硫酸イオン濃度(2630ppm)に調製した。浸漬溶液量は寸法 4×4×16cm の供試体 1 本あたり溶液 1000ml として, 供試体の体積と溶液量の比を一定とした。浸漬の様子を写真 1 に示す。溶液交換頻度を週 1 回としたもの(以下, 1w)は, 水粉体比・温度環境・溶液種類の条件毎に槽を用意し, セメント種類・細骨材種類が異なる供試体を同一の槽内に浸漬させた。溶液交換頻度を月 1 回としたもの(以下, 1m)は, 全ての条件毎に個別の容器を用意し浸漬させた。以

表 1 検討した条件

水セメント比	0.50, 0.30
温度環境	20℃, 5℃
セメント種類	普通ポルトランドセメント(OPC), 高炉セメントB種(BB)
細骨材種類	JIS標準砂(Si), 石灰石砕砂(LS)
溶液交換頻度	週1回(1w), 月1回(1m)
溶液種類	水(W), 人工海水(SW), 硫酸ナトリウム(Na)



写真 1 浸漬試験の様子

(左: 浸漬槽 週 1 回交換, 右: 個別容器 月 1 回交換)

下, 検討条件を細骨材種類—溶液交換頻度—溶液種類の順で, LS—1m—SW のように示す。

(3) 測定項目

測定項目は, 供試体の外観, X 線回折(以下, XRD), 浸漬溶液の pH とした。XRD に関しては, 表面全体から組織の剥離が確認された供試体の剥離片を採取して粉碎を行った。粉碎はめのう乳鉢を用いて行い, 目視で骨材粒子を除去しながら, 150 μm ふるいを通過した粒子を試料とした。また, タウマサイトと回折ピークが近接するエトリンガイトを選択的に溶解させるため, Na_2CO_3 溶液処理を施した試料を調製した²⁾。前述の粉体試料 1g を 5mass% Na_2CO_3 溶液 20ml に 60 分間浸漬させた後に吸引ろ過を行い, 残渣を採取して測定に供した。浸漬溶液の pH は, 週 1 回および月 1 回の溶液交換の際に浸漬溶液を採取し, 20℃環境下で溶液の温度が安定した状態で pH メーターにて測定した。

3. 結果・考察

(1) 供試体の外観

20℃環境下では, いずれの供試体からも劣化は認められなかった。また, 5℃環境下でも, 水セメント比 0.30 および BB を用いた供試体からは劣化が認められなかった。そのため, 水セメント比 0.50, 5℃環境下, OPC を用いた供試体に関して劣化状況を説明する。水に浸漬した供試体が

キーワード タウマサイト (ソーマサイト), 硫酸塩劣化, 石灰石, 海水, XRD

連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント(株)中央研究所 TEL. 043-498-3909

表 2 細骨材種類, 溶液交換頻度, 溶液種類による供試体の外観の違い (W/C=0.50, 5°C, OPC)

検討条件			標記	劣化性状
細骨材種類	浸漬溶液		浸漬期間(月)	
	交換頻度	種類		
Si	1w	SW	6	健全
		Na		△
	1m	SW	12	健全
		Na		健全
LS	1w	SW	6	健全
		Na		△
	1m	SW	12	健全
		Na		▲



写真 2 供試体外観 (W/C=0.50, 5°C, OPC, 浸漬 18 ヶ月)

左: LS-1w-SW, 中央: LS-1m-SW, 右: LS-1w-Na

らは劣化は認められなかった。これは浸漬溶液からの硫酸イオンの供給がなかったためと考える。細骨材種類, 溶液交換頻度, 溶液種類(SW, Na)毎に供試体の外観の違いを表2にまとめ, 外観の例を写真2に示す。溶液交換頻度1wでは, 細骨材の種類によらず Na 浸漬下で, 供試体の縁や角など局所的なひび割れや欠損が確認された(表2中の△, 写真2右)。このような劣化の性状は, エトリンガイトの生成による典型的な外部硫酸塩劣化である。一方, 溶液交換頻度1mでは, 細骨材にLSを用いた水準のみ, 表面全体から組織が剥離する特異な外観の劣化が認められた(表2中の▲, 写真2中央)。

(2) XRD

LS-1m-SWのXRDパターンを図1に示す。エトリンガイトとタウマサイトはどちらも 9.0° , 16.0° 付近に回折ピークを有している。しかし, Na_2CO_3 溶液処理を行った場合, エトリンガイトは溶解し, タウマサイトは残存する。図1に示すように剥離劣化を生じた供試体では, Na_2CO_3 処理後も 9.0° および 16.0° 付近の回折ピークが残存しており, タウマサイトが存在しているものと判断された。

(3) pH

セメント種類, 溶液交換頻度, 溶液種類による浸漬溶液のpHの違いを表3にまとめた。なお, 水セメント比, 温度環境, 細骨材種類によって溶液のpHに明確な違いは認められなかった。SWのpHに関し, 交換頻度1wでは, 実際の海水のpHと同じ8.0前後であり, 実環境に近い状態といえる。一方, タウマサイトが生成した交換頻度1mでは, pHが10.0前後となっていることが特徴的である。タウマサイトはpH11以上の高pH下で安定に存在するといわれているものの, pH9~10でもXRDにより検出されたという報告がある³⁾。交換頻度1mのみタウマサイトの生成が確

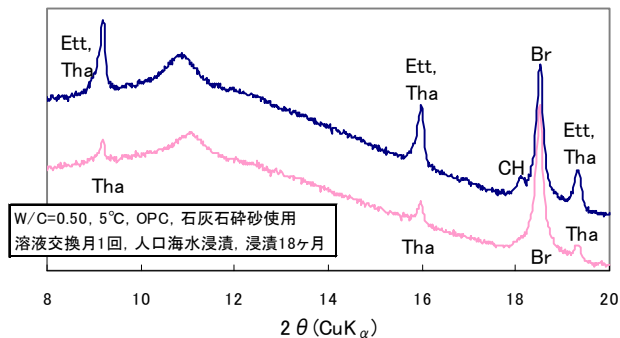


図1 劣化供試体(LS-1m-SW)のXRDパターン

上: Na_2CO_3 処理前 下: Na_2CO_3 処理後

(Ett:エトリンガイト, Tha:タウマサイト, CH:ポルトランドイト, Br:ブルーサイト)

表 3 セメント種類, 溶液交換頻度, 溶液種類によるpHの違い (5°C, W/C=0.5, OPC)

浸漬溶液		浸漬2~12ヶ月		浸漬13~18ヶ月	
交換頻度	種類	OPC	BB	OPC	BB
1w	W	8.5~9.0		7.8~8.8	
	SW	8.0~8.3		8.0~8.2	
	Na	8.8~9.7		8.3~9.5	
1m	W	11.8~12.3	11.7~11.9	11.5~11.9	11.4~11.7
	SW	10.4~10.8	9.5~10.0	9.5~9.8	9.1~9.8
	Na	12.4~12.7	12.1~12.3	12.0~12.5	11.7~11.9

認されたのは, 浸漬溶液のpHの増加に一因があると考えられる。高pHにも関わらずBBを用いた供試体で劣化が抑制された一因として, 水酸化カルシウムの消費が考えられる。また水セメント比0.30の供試体は健全であったことから, 組織の緻密化も劣化の抑制効果があると考えられる。なお, 本試験で剥離劣化を生じた閉鎖的な液相環境は, 海水に直接暴露されるようなコンクリート構造物では少ないと考えられるが, 海水の滞留する箇所では局所的に生成を生じる可能性がある。

4. まとめ

石灰石骨材を使用した供試体のみ, 溶液交換頻度を月1回とした場合に, 表面組織の剥離劣化が認められ, 剥離片にはタウマサイトが生成していた。これは, 浸漬溶液のpH増加によるタウマサイトの安定化が原因と考えられる。

参考文献

- 1) Thaumassite Expert Group: Thaumassite Expert Group report Review after three years experience
- 2) 平尾宙ほか: モルタル中に生成したソーマサイトの分析方法とコンクリートへの適用, セメント・コンクリート論文集, 58, pp.225-232, (2004)
- 3) Kalim N. Jallad et al.: Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels, Cement and Concrete Research, 33, pp.433-437, (2003)