

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

東北大学 学生会員 ○宮田 俊介

東北大学 正会員 宮本 慎太郎 皆川 浩 久田 真

1. はじめに

コンクリートの劣化現象の1つである硫酸塩劣化は、セメントの一部を石灰石微粉末（以下、LSP）で置換することで抑制できることが知られているが¹⁾、炭酸根の混入によりタウマサイト生成硫酸塩劣化（TSA）と呼ばれる劣化現象を引き起こす可能性がある。タウマサイト（以下、Ts）の生成にはシリケートイオン、硫酸イオン、炭酸イオン、水の供給と15℃以下の低温環境が必要とされており、これらの条件が揃えばTSAによりコンクリート構造物が劣化する危険性がある。そこで本研究では、TSA発生のリスクの検討を行うため、セメントペースト供試体の浸せき実験を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

本研究では、研究用普通ポルトランドセメント（以下、OPC、密度：3.16 g/cm³、比表面積：3490 cm²/g）、炭酸カルシウム試薬（以下、Cc、関東化学株式会社製、特級）、ドロマイト粉末（以下、Dm）を用いて、水結合剤比が65%のセメントペースト供試体を作製した。供試体は結合剤としてOPCのみを用いたもの（N）、OPCの10 wt%をCc、Dmで置換したもの（それぞれC、D）の3水準を用意した。Dmに関してはドロマイト骨材を粉砕し75 μmふるいを通過したものを用いた。また、材料分離を防ぐ目的で2液混合型増粘剤（A剤：アルキルアリルスルホン酸塩、B剤アルキルアンモニウム塩）および消泡剤（シリコン系）を単位水量に対してそれぞれ2.0%、0.5%ずつ置換した。

2.2 供試体作製

本実験では、JIS R 5201にしたがってセメントペーストの練混ぜを行い、内寸法40×40×160 mmの鋼製型枠に打ち込んだ。増粘剤については、増粘剤A剤と消泡剤はあらかじめ練混ぜ水に添加しておき、増粘剤B剤は1回目の掻き落としが終了した後に添加した。打込みから24±2時間後に脱型を行い、20℃、R.H.95%以上の環境下で28日間の封かん養生を施した。その後、イオン交換

表-1 溶液水準

Name of Solutions	Na ₂ SO ₄	Temperature
	mol/L	℃
IEW-20	0.00	20±2
IEW- 5	0.00	5±2
S-20	0.10	20±2
S- 5	0.10	5±2

水による湿式モルタルカッターにて供試体を4等分し、高さ40±2 mmとなるように切断した。切断面を浸せき面とするため、浸せき面以外の5面にエポキシ樹脂を塗布した。また、エポキシ樹脂塗布後、水酸化カルシウム試薬（関東化学株式会社製、特級）を使用した水酸化カルシウム飽和水溶液に3週間浸せきし吸水させた。以上の過程を経たものを、本実験の供試体とした。

2.3 浸せき条件

吸水処理を施した後、浸せき試験を実施した。浸せき溶液は硫酸ナトリウム試薬（関東化学株式会社製、特級）を用いて、表-1に示す硫酸イオン濃度および温度に調整した。ここで、IEWはイオン交換水、Sは硫酸ナトリウム溶液を示している。なお、浸せき期間は52週とした。

2.4 測定項目

本実験では、供試体の浸せき面の目視観察および粉末X線回折（以下、XRD）を行った。浸せきが終了した供試体の浸せき面から表層3 mmの部位を湿式モルタルカッターにて切断・採取し、アスピレーター減圧下でアセトン中に15分間浸せきさせる水和停止処理を2回施した。その後、粗砕試料を11 %R.H.に調整したデシケーター内に保管して7日間の乾燥処理を施した。これをメノウ乳鉢にて粉砕し、150 μmふるいを通ったものをXRD測定用試料とした。XRDの測定は、X線源 Cu-Kα、管電圧40 kV、管電流40 mA、走査範囲2θ=5～65°、ステップ幅:0.02°、スキャンスピード:2°/minの条件で実施した。

3. 結果・考察

3.1 目視観察

浸せき期間が終了した供試体の浸せき面の外観を図-1

キーワード セメント 硫酸塩劣化 石灰石微粉末 タウマサイト エトリンサイト

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻 Tel 022-795-7427

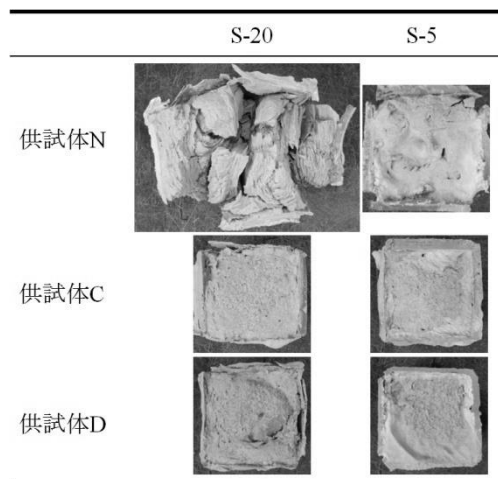


図-1 浸せき面の目視観察

に示す。IEW に浸せきさせた供試体では目視で確認できる程度の劣化は生じておらず、S に浸せきさせた供試体にも劣化が確認された。特に供試体 N では供試体 C、D に比べ著しく劣化しており、後者では LSP の混入により硫酸塩劣化が抑制されたことが考えられる。また、S-5 に浸せきさせた供試体 D で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²⁾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。

3.2 XRD 結果

S-5 に浸せきさせた供試体の XRD 測定結果を図-2 に示す。Ett および Ts の回折パターンについては上田洋らの研究³⁾を参考にした。9.1° 付近に着目すると供試体 N は供試体 C、D に比べ高いピークを示しており、LSP の混入によって Ett の生成による硫酸塩劣化が抑制されていることが分かる。これは 3.1 項で述べた内容とも一致している。次に、高角側に着目すると白色沈殿物および供試体 C、D の 23.5° 付近に Ts に特有の回折ピークが確認できる。23.5° 付近ではモノカーボネート（以下、Mc）も回折ピークも示すが、白色沈殿物では Mc の第一ピークである 11.7° 付近の回折ピークがほとんど見られないため、23.5° の回折ピークは Mc ではなく Ts である可能性が高い。また 19° 付近および 25° 付近においても、白色沈殿物では供試体 C、D に比較して明瞭なピークを示していることが分かる。以上より白色沈殿物には Ts が含まれていると判断した。

供試体 C、D で差異を生じた理由としては、使用材料である LSP の違いが考えられる。Dm は Cc と異なり Mg^{2+}

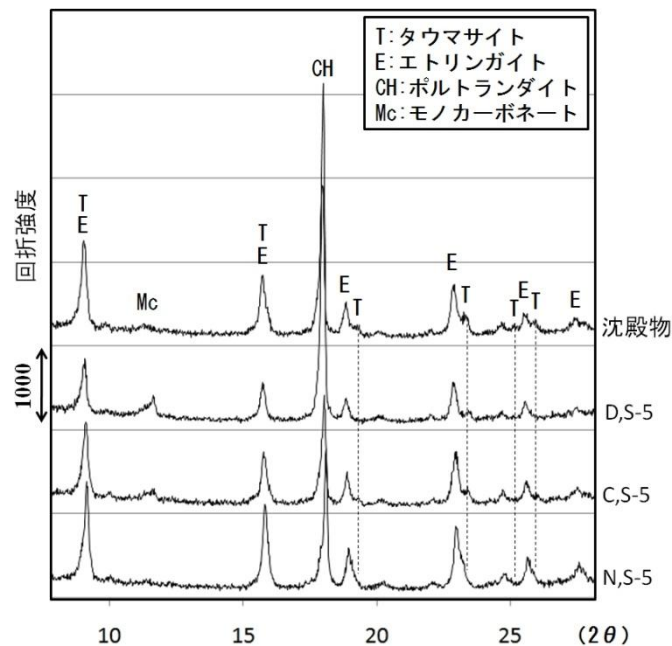


図-2 XRD 測定結果

を含むが、 Mg^{2+} は C-S-H を分解し M-S-H へ変質させ組織を脆弱化させることが知られており⁴⁾、C-S-H の分解が Ts 生成に必要なシリケートイオンの供給に寄与した可能性がある。

4. まとめ

石灰石微粉末（LSP）のセメントへの少量混合により耐硫酸塩性が向上するが、低温環境下ではタウマサイト（Ts）が生成する可能性がある。また、LSP の種類によっても Ts の生成に差異を生じさせる可能性があり、ドロマイトに含まれる Mg^{2+} が Ts の生成促進に寄与する可能性がある。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費若手研究 (B) (課題番号：15K18099) により行われたものである。また、本研究で使用したドロマイトは（株）太平洋コンサルタント 小川彰一氏に提供していただいたものである。ここに記して、深甚なる謝意を表する。

参考文献

- 1) 山下弘樹ら：普通ポルトランドセメントの耐硫酸塩性に及ぼす混和材の効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，2007。
- 2) 吉田夏樹ら：ソーマサイト生成硫酸塩劣化一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。
- 3) 上田洋ら：Thaumasite の生成によるセメント系補修材の劣化，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，2008。
- 4) AGUS SANTOSA SUDJONO ら：セメントペースト中の硫酸イオン拡散シミュレーションについて，第 57 回セメント技術大会講演要旨，No.83，2003。