

炭酸塩の種類が thaumasite の生成に及ぼす影響

東北大学 学生会員 ○齋藤 夏実

東北大学 正会員 宮本 慎太郎 皆川 浩 久田 真

1. はじめに

石灰石を骨材として使用することで、コンクリートの乾燥収縮の抑制、初期圧縮強度の向上などが期待される¹⁾。しかしながら、石灰石骨材を使用したコンクリート構造物に硫酸塩が作用するような環境では thaumasite 生成硫酸塩劣化 (TSA) と呼ばれる重篤な劣化現象が起こる危険性がある。ここで、既報²⁾において Mg を含む炭酸塩である dolomite 骨材を使用した方が calcite 骨材を使用した場合と比較して thaumasite (以下 Ts) が析出し易くなるとの報告がある。以上を踏まえて、本研究では系内に存在する炭酸塩の種類が Ts の析出し易さに及ぼす影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で使用した材料は alite (化学式: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 太平洋コンサルタント社製), 炭酸カルシウム試薬 (化学式: CaCO_3 , 関東化学株式会社製, 以下 Cc), dolomite 粉末 (化学式: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 以下 Dm. Dolomite 粗粒を $75 \mu\text{m}$ 以下に粉砕したもの), 二水セッコウ試薬 (化学式: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 関東化学株式会社製, 以下 Gyp), C_3A (化学式: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 太平洋コンサルタント社製), lime (化学式: CaO . Cc を 900°C で 10 時間焼成したもの) である。

なお, alite は 3.0 g (13.2 mmol) を量りとり, 煮沸により脱炭酸したイオン交換水 30 mL とともに混合して 20°C に設定した恒温室内で 28 日間攪拌し, その後, 速やかにアセトンに晒して水和停止処理を施した。その後, $11\% \text{ R.H.}$ に調湿した窒素循環型デシケータ内で十分に乾燥させてアセトンを揮発させた。この工程を経た水和 alite (XRD チャートは図-1) を攪拌試験に供した。

2.2 攪拌溶液の作製

攪拌試験で使用した溶液は, H.J.H.Brouwers³⁾ らの論文を参考にしてコンクリート内部の細孔溶液を模擬し, 水酸化ナトリウム試薬と水酸化カリウム試薬 (いずれも関東化学株式会社製) を用いて各々の濃度が $[\text{Na}^+] = 0.13 \text{ mol/L}$,

表-1 攪拌試験に使用した粉末の配合

試験体名	配合[mmol]					
	alite	Gyp	C_3A	Cc	Dm	lime
Ts-Cc	6.6	0.20	1.70	10.00	-	-
Ts-Dm				-	5.00	5.00

$[\text{K}^+] = 0.48 \text{ mol/L}$ になるようにイオン濃度を調整し, さらに, 硫酸ナトリウム試薬 (関東化学株式会社製) を使用して溶液中の硫酸イオン濃度が $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.20 \text{ mol/L}$ になるように調整した。なお, このときの pH は 13.9 であった。

2.3 攪拌試験の方法と配合

水和 alite および各試薬を表-1 に示した配合に調整し, 攪拌溶液 10 mL とともに混合して攪拌試験に供した。なお, 攪拌試験は 5°C に設定した恒温槽内で行い, 攪拌期間は 28 日間とした。攪拌後の試料は吸引ろ過により粉末試料を採取し, 速やかにアセトンに晒して水和を停止させた。

2.4 化学測定の概要

(1) 粉末 X 線回折 (XRD) の測定条件

水和停止した粉末試料は $11\% \text{ R.H.}$ に調湿したデシケータ内で 7 日間乾燥させた後, 粉末 XRD (RIGAKU 製) を用いて含有する鉱物を同定した。XRD の測定条件は, X 線光源 Cu-K α , 管電圧 40 kV , 管電流 40 mA , 走査範囲 $2\theta = 5 \sim 65^\circ$, ステップ幅: 0.02° , スキャンスピード: $2^\circ/\text{min}$ である。

(2) 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) の測定条件

水和停止した粉末試料は油回転真空ポンプにより減圧したデシケータ内で 10 日間乾燥させた後, FE-SEM (日立ハイテック製) を用いて結晶の観察および元素分析を行った。なお, FE-SEM の加速電圧は 15.0 kV である。

3. 結果と考察

3.1 XRD の測定結果

XRD 測定結果を図-1 に示す。なお, 得られたチャートについては, Cc, Dm, portlandite (化学式: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 以下 CH), monocarbonate (化学式: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, 以下 Mc), ettringite (化学式: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, 以下 Ett), thaumasite (化学式: $\text{Ca}_3\text{SO}_4 \cdot \text{Si}(\text{OH})_6 \cdot \text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

キーワード 化学的侵食 硫酸塩劣化 炭酸塩 thaumasite

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

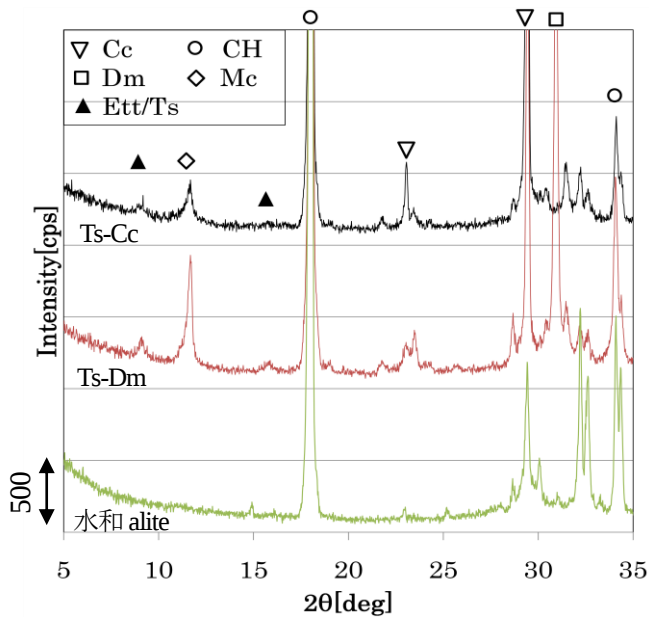


図-1 XRD 測定結果

以下 Ts) の帰属を付記した。なお、9.1°付近において確認できるピークは Ett あるいは Ts の (100) 面に対応しているものと推察されたが、本測定結果のみではどちらの鉱物かは判断できなかったため Ett/Ts と表記した。

図-1 に着目すると、Ts-Cc および Ts-Dm の両方において、alite 由来と考えられる CH の他に、Ett あるいは Ts と、Mc が生成していることが確認できた。一方、Ts-Cc において添加した Cc および Ts-Dm において添加した Dm は残存しており、さらに、Cc を加えていない Ts-Dm において、Cc が存在していることが確認できた。これは、Dm の Mg が溶け出すことで Cc に変化したためだと考えられる。

3.2 FE-SEM の観察・元素分析結果

FE-SEM における各試料の観察結果を図-2 に示す。図-2 より Ts-Cc および Ts-Dm の両方において針状結晶が生成している様子が確認できた。したがって、XRD で確認できた 9.1° 付近のピークは Ett あるいは Ts の (100) 面に対応したピークであると考えられる。さらに、この針状結晶に対して EDS により元素分析を行った結果 (表-2)、Ts-Cc の実験系では Ca, Si, Al の含有率 (%) がそれぞれ、6.38, 0.63, 2.46 であり、Ca/(Si+Al) 比が 2.1, Si/Al 比が 0.26 であった。一方で、Ts-Dm の実験系では Ca, Si, Al の含有率 (%) がそれぞれ 19.93, 11.04, 0.95 であり、Ca/(Si+Al) 比が 1.7, Si/Al 比が 11.6 であった。すなわち炭酸源として Dm を使用した Ts-Dm の実験系の方が、針状結晶内に含有する Al に対する Si の比が非常に多く、Ts が析出している可能性が高いことが示唆される結果となった。

表-2 元素分析結果

試験体名	原子数濃度[%]								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca
Ts-Cc	25.77	59.14	2.02	-	2.46	0.63	2.18	1.42	6.38
Ts-Dm	15.38	48.91	1.81	0.42	0.95	11.04	0.66	0.6	19.93

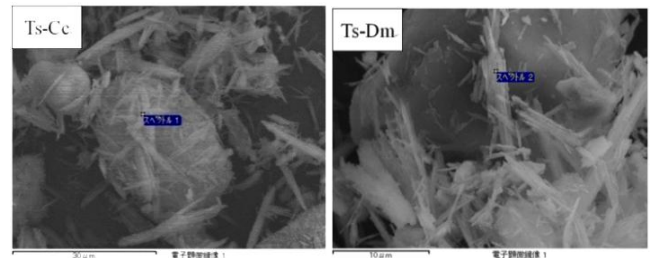


図-2 FE-SEM 測定結果

既報²⁾では Dm が存在している環境において Ts が析出し易い等の考察がなされており、本研究においても同様の結果となった。この現象について、Hobbs の報告⁴⁾では、Dm から Mg イオンが溶け出して Brucite (化学式: $\text{Mg}(\text{OH})_2$) が析出することで、液相中の水酸化物イオンが減少して pH が低下し C-S-H が溶解しやすくなるため、Ts が生成しやすくなるとしている。一方で、本実験では CH が残存する程度の高 pH 環境に置いても Ts が生成していることから、pH の低下以外の Mg イオンの効果、例えば Mg 系水和物の析出による相互作用が Ts の析出を促進していると考えた。

4. まとめ

Dolomite を用いた場合、calcite を用いた場合と比較して thaumasite が析出しやすことが確認できた。この理由については、pH の低下以外の Mg イオンの効果、例えば Mg 系水和物の析出による相互作用が thaumasite の析出を促進していると考えた。

謝辞

本研究で使用した dolomite 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。

参考文献

- 1) 多田克彦, 高尾昇, 山田一夫, 河野広隆: 石灰石骨材がコンクリートの諸特性に及ぼす影響—微粉分量, 乾燥収縮, ASR, 硫酸塩劣化, 圧縮強度—, コンクリート工学 50巻10号 p.904-911, 2012
- 2) N.J. Crammond: The thaumasite form of sulfate attack in the UK, Cement and Concrete Composites 25 pp.809-818, 2003
- 3) H.J.H. Brouwers, R.J.van Eijk: Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC, Cement and Concrete Research 33 pp. 191-196, 2003
- 4) D.W.Hobbs: Thaumasite sulfate attack in field and laboratory concrete: implications for specifications, Cement and Concrete Composites 25 pp.1195-1202, 2003