論文 Thaumasite の生成によるセメント系補修材の劣化

キーワード: Thaumasite, セメント・コンクリート, 劣化, 化学的侵食, 耐久性

上田 洋*1·西尾 壮平*2·渡邉 恭崇*3·一條 健吾*4

要旨: Thaumasite の生成によるセメント・コンクリートの劣化 (TSA) は、組織が脆弱化することによって耐久性が失われることから、その劣化事象を明らかにすることは構造物の維持管理を行う上で重要である。このたび、レンガ造トンネルの覆工表面に施工したセメント系補修材に生じた劣化について、その原因を調査した結果、TSA であることを見出した。さらに、この TSA は、補修材に含まれる ${\rm SO_4}^2$ 等の成分と覆工背面からの水の浸透等トンネル内の環境条件が重なることによって発生したことを明らかにした。

1. はじめに

Thaumasite の生成によるセメント・コンクリートの劣化(TSA: Thaumasite form of Sulfate Attack)は、1965年にアメリカで見つけられ $^{1)}$ 、その後欧米諸国を中心に報告がなされてきた。1998年には、イギリスの高速道路において橋脚の基礎部分に同様の劣化が見つかり、TSAが広く認識されるようになった $^{2)}$ 。

TSA は、セメントペーストの一部もしくは大部分が Thaumasite に変化することによって組織が脆弱化する現象で、生成した Thaumasite は軟らかい白色の粉末で結合力がない³⁾ こともあって、脆弱化した状態は「マッシュ状」とも表現されている⁴⁾。

セメント・コンクリートからの Thaumasite の生成は, セメントペースト中のケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) と SO_4^{2-} , CO_3^{2-} が水と反応することによるとされる $^{5,6)}$ 。 また, Thaumasite は Ettringite と似た結晶構造を持つ物質 で,その生成の鍵は安定した $[Si(OH)_6]^{2-}$ の形成にあるとい われている $^{3)}$ 。

Ettringite: $2[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O] \cdot 3SO_4 \cdot 2H_2O$

Thaumasite: $[Ca_3Si(OH)_6\cdot 12H_2O]\cdot CO_3\cdot SO_4$ Si が 6 配位となることは珍しいが,Klever によれば低温 では高配位をとりやすく,高温では低配位をとりやすい とされることもあり,Thaumasite は低温環境において生

成しやすいといわれている³⁾。

セメントペーストから Thaumasite が生成するためには, $\mathbf{SO_4}^2$ および $\mathbf{CO_3}^2$ の供給と水の存在が必要とされるほか,低温環境であることも重要と考えられている。

Thaumasite によるセメント・コンクリートの劣化事例は、主に欧米諸国で報告されてきたが、このたび日本国

内の構造物において、その表面に施工したセメント系補 修材に TSA と同様の「マッシュ状」の劣化が認められた。 今後、このような劣化に対して適切な対策を講じていく ためには、その原因について明らかにすることが重要で ある。

本論文では当該構造物の調査ならびに粉末X線回折分析や走査型電子顕微鏡等を用いて行った補修材の分析結果を通じて、補修材の劣化原因とメカニズムを明らかにした結果について述べる。

2. 対象構造物の劣化状況

調査を行った構造物は、1890年に建設された単線馬蹄形の鉄道トンネルで、覆工はレンガ造である。このトンネルは山間部に位置し、近隣の町では夏季の最高気温が35℃程度、冬季の最低気温が-5℃程度となる環境である。1990年代には、一部の覆工表面にセメント系補修材が施工されている。これは、漏水の発生を防止したり、レンガや目地材のはく落を防止したりする目的で、覆工の表面にしばしば施工されるものである。当該箇所では、ポリマーセメントセメントモルタルが湿式の吹き付け工法によって施工されており、急結剤として硫酸アルミニウム系材料が使用されている。

補修の施工から約8年を経過した後に調査を行ったところ,一部の箇所では補修材とレンガとの界面において浮きやはく離が認められた。はく離箇所の補修材は,母材との界面付近が脆弱化しており(以下,この現象を補修材の侵食と呼ぶ),その箇所は白色で軟らかく結合力のない状態であった。白色物質は,厚さ約30mmで施工された補修材のうち大きいところで約15mmに達していた。

^{*1(}財)鉄道総合技術研究所 材料技術研究部(コンクリート材料)理修 (正会員)

^{*2(}財) 鉄道総合技術研究所 総務部(出向)工修

^{*3} 西日本旅客鉄道(株) 鉄道本部 施設部 土木技術課

^{*4} 西日本旅客鉄道(株)大阪支社 大阪土木技術センター

なお、現在、当該トンネルでは劣化した補修材を撤去 するとともに、その周辺部分も含めて補修材やレンガ・ 目地材等のはく落を防止するための措置を講じ、列車運 行の安全を図っている。

3. 試験内容

試験は,劣化を生じたため撤去した補修材と,現地に て採取した漏水を用いて以下のとおり実施した。

3.1 外観観察

撤去した補修材の外観を観察し、侵食の状況や劣化生成物の状況等を目視にて観察した。

3.2 中性化の調査

撤去した補修材を切断し、その切断面に 1%-フェノールフタレインエタノール溶液を噴霧し、赤紫色に変色しない領域(中性化域)を調べた。

3.3 粉末 X 線回折分析

補修材が侵食された箇所に生成していた白色物質を採取し、室温にて72時間乾燥させたものを乳鉢で粉砕して測定試料とし、粉末X線回折(XRD)による分析を行った。また、分析試料の一部は粉砕後 $Na_2CO_35\%$ 水溶液に固液比1:100で10分間攪拌した上でろ過および乾燥させたものを測定試料とし、XRD分析を行った。

分析装置には、リガク社製の X 線回折分析装置 RINT 2500 を使用し、管球には Cu を用いた。

3.4 電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型 X 線分光法

補修材ならびにその侵食された箇所に生成していた白色物質を採取したものを測定試料とし、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて微視的な形態を観察するとともに、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) によって観察箇所近傍の成分を調べた。

SEM には Philips 社製の XL-30 を用い, EDS には EDAX 社製の PV7760 を用いた。加速電圧は 10kV とした。

3.5 漏水の分析

調査対象としたトンネルのアーチ部(2 箇所)において、滴下していた漏水をそれぞれ採取し測定試料とした。 測定項目は pH および SO_4 2 濃度とした。 pH は pH メーターによって計測し, SO_4 2 濃度は採取した漏水をろ過して混入物を除去したのちイオンクロマトグラフ法により測定した。 イオンクロマトグラフ法の測定には,東ソー社製の SO_4 0 を用いた。

4. 試験結果

4.1 外観観察

図-1 は、撤去した補修材の一部を切り出したものである。補修材とレンガとの接着界面(図-1(a))では、白色、灰色および橙色を呈する箇所にそれぞれ分けられる。白色を呈する箇所はレンガと補修材との界面付近に



(a) 補修材とレンガとの界面



(b) 補修材の断面

図-1 撤去した補修材の状況



図-2 補修材の中性化の状況

生成した白色物質であり、多くの部分がこれに該当する。 なお、この白色物質が多量に生成している箇所では補修 材の侵食も目立っていた。

灰色を呈する箇所はセメント系補修材であり、補修材は硬質であった。橙色を呈する箇所はレンガであるが、 これは補修材撤去時にレンガ内部で破断したため、レン ガ表面が補修材側に付着したものである。

補修材とレンガとの界面付近には多くの箇所で白色物質が認められ、多量に生成している箇所も多く、このような箇所では補修材の侵食も目立っていた。

補修材の切断面(図-1(b))では、補修材内部に白色を呈する箇所が散見され、これらはレンガとの界面と同様の白色物質によるものであると考えられる。したがって、補修材内部においても、補修材とレンガとの界面よりは少ないものの白色物質が存在することがいえる。

4.2 中性化の調査

図-2 に、補修材の断面における中性化域の測定状況を示す。レンガとの接着面側では、中性化はみられなか

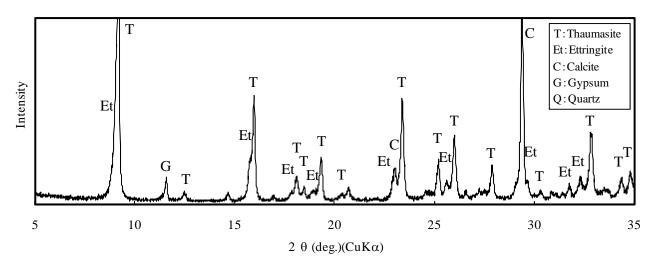


図-3 白色物質の粉末 X 線回折パターン

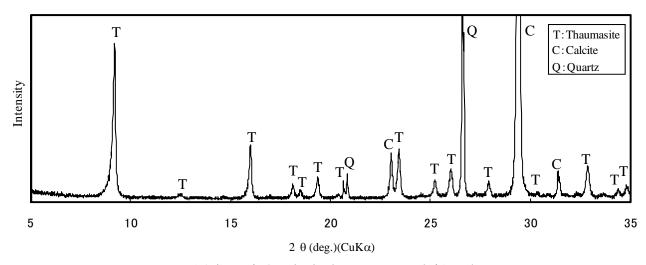


図-4 白色物質の粉末 X 線回折パターン (Na₂CO₃溶液処理後)

った。なお、補修材上方にみられる白色部分は界面付近に生成した白色物質である。補修材の表面側(トンネル内空側)では、0~2mm 程度の中性化を生じていた。

補修材内部では、斑点状に中性化を生じている部分が みられる。これらの箇所では空隙が観察されることから、 補修材内部に生じた空隙を通じて二酸化炭素が浸透し、 空隙周辺で中性化を生じたことによると考えられる。

したがって、この補修材の中性化域は表面側の最大 2mm 程度の領域と空隙周辺であり、それ以外の箇所では中性化は生じていないといえる。

4.3 粉末 X 線回折分析

図-3に、白色物質の XRD 分析結果を示す。おもな回 折ピークは Thaumasite, Ettringite, Calcite, Gypsum, Quartz である。これらの化合物の中で、Quartz は骨材に 由来すると考えられることからここでは検討の対象外と する。他の化合物の中で回折強度の高いピークは、 Thaumasite と Calcite であり、次いで Ettringite である。 その一方で、Gypsum の回折強度は非常に低い。この結果から、白色物質には Thaumasite, Calcite および Ettringite が存在することが示唆される。Gypsum の存在はわずかであると推測されるが、Thaumasite、Ettringite、Gypsum はいずれも硫酸塩鉱物であることから、白色物質の生成には硫酸イオンが影響していると推定される。

これらの回折ピークのうち、特徴的なことは Thaumasite が検出されていることである。しかし、 Thaumasite は結晶構造が Ettringite と似ていることもあって、両者の X 線回折パターンは類似しており、判別しにくいきらいがある。そのため、Thaumasite と Ettringite とを判別する手法として、 Na_2CO_3 溶液を用いる方法が報告されており 1 、 Na_2CO_3 溶液で処理した後には Ettringite は消失するが Thaumasite は消失しないことが示されている 1,7,8 。そこで、Thaumasite の存在をより確かなものと



図-5 採取した白色物質の SEM 写真

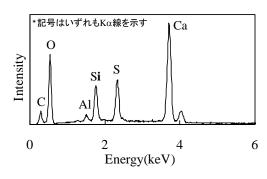


図-6 採取した白色物質の EDS 分析結果

するために、本研究においてもこの方法を試みることと した。

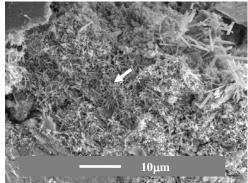
図-4 に、白色物質を Na_2CO_3 溶液で処理した後の試料 について XRD 分析を行った結果を示す。 Ettringite の回 折ピークが全て消失したのに対し、 Thaumasite の回折ピークは残っていることが確認できる。

以上の結果、この白色物質には Thaumasite が含まれているものと判断した。

4.4 電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型 X 線分析

図-5 は、補修材とレンガとの界面付近に生成した自色物質を採取したものの SEM 写真を示したもので、針状結晶が生成していることがわかる。Thaumasite は、Ettringite と同様に針状結晶が観察されることから $^{2),3,4,9}$ 、XRD 分析の結果も踏まえると、この針状結晶はThaumasite もしくは Ettringite であると推定される。

SEM で観察した箇所の周辺を EDS で分析した結果は 図-6 に示すとおりで、O、Si、S、Ca のピーク(いずれ も K α 線を示す。以下同じ)が認められるほか、C、Al の小さいピークも存在する。ここでは主に C、O を除く 元素について考察すると、主要な構成元素は Si,S,Ca であり、これは Thaumasite の EDS 分析結果 $^{3,4,10)}$ と一致する。また、Al のピークがほとんどみられないことから、Ettringite はほとんど含まれていないものと判断される。Thaumasite は Ettringite との固溶体も形成するが 8 、



矢印は EDS 分析の中心点を示す

図-7 補修材破断面における白色物質の SEM 写直

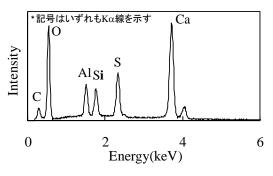


図-8 補修材破断面における白色物質の EDS 分析結果



図-9 補修材破断面の SEM 写真

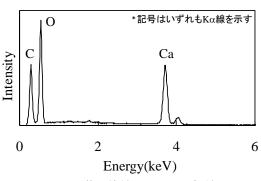


図-10 菱面体結晶の EDS 分析結果

Ettringite がほとんど含まれていないことを踏まえると、図-5 にみられる針状結晶は主に Thaumasite からなるといえる。

図-7に補修材の破断面にみられる白色物質のSEM写真を示す。補修材の内部においても針状結晶が多く生成していることがわかる。針状結晶の周辺をEDSで分析した結果は図-8に示すとおりで、C,O以外ではAl,Si,S,Caのピークが認められる。その形態が針状結晶であること、Si,S,Caのピークが認められることから、補修材内部においてもThaumasiteが生成しているものと考えられる。なお、この部分ではAlもそれなりの強度を有していることから、白色物質にはEttringiteも含まれていると考えられる。

図-9に、図-7とは異なる箇所における補修材破断面の SEM 写真を示す。写真中央の空隙付近に針状結晶および六角板状の結晶が観察されるほか、写真の左上部には菱面体結晶の集合体が観察される。EDSによる分析結果も考慮すると、針状結晶は Thaumasite および Ettringite、六角板状の結晶は Ca(OH)₂(水酸化カルシウム)であると推定される。

図-10 は、図-9 の SEM 写真において中央から左上付近にかけてみられる菱面体結晶の集合体(図中の矢印付近)について EDS で分析した結果であり、C,O の他に目立つピークは Ca のみである。この物質は菱面体結晶であること、試料を XRD で分析すると Calcite が検出されることを考慮すると、Calcite であると推定される。この Calcite は図-9 に示した箇所以外にも斑点状に存在し、その近傍に Ca(OH) $_2$ が残存していること、測定箇所周辺はフェノールフタレイン溶液で赤紫色に呈色することを踏まえると、補修材の中性化によって生成したものではなく、骨材もしくは混和材によるものと推定される。

4.5 漏水の分析

表-1 に、トンネル内の 2 箇所から採取した漏水の分析結果を示す。どちらの試料においても pH は7に近く、ほぼ中性であった。また、 SO_4^2 濃度は $5.4\sim8.7$ ppm と低く、セメント系材料を侵食させることはほとんどないといえる。

5. Thaumasite の生成に関する考察

セメントペーストから Thaumasite が生成するためには、 SO_4^2 -および CO_3^2 -の供給、水の存在が必要とされるほか、Thaumasite の生成に適した温度であることが必要である。この補修材は、吹き付け施工されたものであり、急結剤には $Al_2(SO_4)_3$ を主成分としたものが使用されていることから、 SO_4^2 -はここから供給された可能性がある。なお、 $Al_2(SO_4)_3$ を主成分とした急結剤では硫酸塩による劣化が進行しやすいことが報告されている 11)。

表-1 漏水の分析結果

試料番号	pН	SO ₄ ² -濃度(ppm)
1	6.9	5.4
2	7.7	8.7

 SO_4^2 の供給源としては、レンガの表面付近に残存する蒸気機関車の煤煙や漏水等も考えられるが、今回の調査では煤煙の少ない部分においてもSが多く検出されることに加え、漏水中の SO_4^2 濃度も低いことから、 SO_4^2 の主たる供給源は補修材に含まれる急結剤によるとみられる。

Thaumasite は Ettringite とは異なり、その生成には CO_3^2 の供給が必要である。 CO_3^2 の供給源としては、主に骨材もしくはフィラーであるといわれており 2)、石灰石微粉末の使用量増加や石灰石骨材の使用によって Thaumasite 生成のための CO_3^2 がコンクリート中で最初から供給されるため、低温環境では Thaumasite がどこでも生成するという報告もみられる 5)。今回調査した補修材においても、骨材もしくは混和材に Calcite が含まれていることが推定されることから、これが Thaumasite の供給源になったことが示唆される。

補修材内部に点在しているこれらの化学種が出会うと ともに Thaumasite を生成し、特に補修材とレンガとの界 面付近に多量に生成するためには、水の存在が不可欠で ある。今回調査を行った箇所において補修材を撤去した 後に調べたところ、覆工背面の地山からの漏水がレンガ と目地材との境界等を浸透することによって覆工を通過 し、覆工表面に滲出していた。補修材はレンガと目地材 との境界等に比べると緻密であることから、レンガ表面 に滲出した漏水はレンガと補修材との界面付近に滞留す るとともに、補修材内部に徐々に浸透したと考えられる。 すなわち,補修材の内部はレンガとの界面から水が供給 される環境にあり、特にレンガとの界面付近では常に水 と接する環境にあったといえる。白色物質の生成量が多 い箇所は,漏水の目立つ箇所であったことから,白色物 質の生成に水が関与していることは容易に推測できる。 ちなみに、漏水の滲出がみられない箇所では、補修材と の界面に供給される水もほとんどなく,補修材の侵食も わずかであった。

Thaumasite の生成は温度に依存し、特に 5℃以下の低温環境で生成しやすいといわれている ²⁾。今回調査した箇所はトンネル内であることから、トンネル外よりも一般に温度が低く、日光の直射による温度上昇もない。これらは、Thaumasite が生成しやすい環境条件であるといえる。海外においても、トンネル内のコンクリートライ

ニングが硫酸塩の影響を受けたところで TSA を生じた 事例がある 9,12 。

以上の結果から、今回調査したトンネルにおいて、セメント系補修材が TSA を生じたのは、補修材に含まれる 急結剤から SO_4^{2-} が供給されたこと、補修材に骨材または 混和材として CO_3^{2-} が含まれていたと推定されること、レンガ覆工の背面から水が容易に供給されたこと、トンネル内で低温環境が保持されやすかったことといった諸条件が整ったことが原因であるといえる。

したがって、Thaumasite の生成によるセメント系材料の劣化を防ぐには、これらの供給を断つことが重要であり、特に水が供給されやすく、かつ低温環境が保持されやすい箇所においては、 $\mathbf{SO_4}^2$ および $\mathbf{CO_3}^2$ をなるべく含まない補修材を適用することが望ましいといえる。

6. 結 論

本研究で得られた結論を以下に示す。

- (1) トンネルの覆工表面に施工したセメント系補修材が 侵食され、その原因を調べた結果、TSA による劣化であ ることを見出した。
- (2) Thaumasite の生成は、補修材に含まれる急結剤から SO_4^{2-} が供給されたこと、補修材に骨材もしくは混和材として CO_3^{2-} が含まれていたと推定されること、レンガ覆工の背面から水が容易に供給されたこと、トンネル内で低温環境が保持されやすかったことの各条件が整ったことが原因であるといえる。
- (3) Thaumasite の生成によるセメント系補修材の劣化を防ぐには、これらの供給を断つことが重要であり、特に水が供給されやすく、かつ低温環境が保持されやすい箇所においては、 $\mathbf{SO_4}^2$ および $\mathbf{CO_3}^2$ をなるべく含まない補修材を適用することが望ましいといえる。

今後とも、劣化したセメント・コンクリートに対して はその原因を明らかにし、構造物の良好な維持管理に繋 げていくこととしたい。

参考文献

1) J.H.P. van Aardt and S.Visser: Thaumasite Formation: A

- Cause of Deterioration of Portland Cement and Related Substances in the Presence of Sulphates, Cem. Concr. Res., Vol.5, pp.225-232, 1975
- 2) 吉田夏樹: コンクリート構造物における硫酸塩劣化の現状 -ソーマサイト生成による新たな劣化問題 -, GBRC, Vol.114, pp.32-38,2003
- J.Bensted: Thumasite Un Prodptto di Deterioramento delle Strutture di Cemento Indurio, il Cemento, Vol.85, No.1, pp.3-10, 1988
- 4) 吉田夏樹, 山田一夫: 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ー, コンクリート工学, Vol.43, No.6, pp.20-27, 2005
- 5) M.Santhanam et al.: Sulfate Attack Research Whither Now?, Cem. Concr. Res., Vol.31, pp.845-851, 2001
- M.Collepardi: Thaumasite Formation and Deterioration in Historic Buildings, Cement and Concrete Composites, Vol.21, pp.147-154, 1999
- 7) 本間健一,山田一夫,小津博,市川牧彦:石灰石フィラーセメントおよび石灰石一高炉3成分系セメントの耐海水性,耐硫酸塩性,第56回セメント技術大会講演要旨,pp.198-199,2002
- 8) 平尾宙, 山田一夫, 広野真一, 森大介: 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, Cement Science and Concrete Technology, No.58, pp.225-232,2004
- 9) W.Lukas: Betonzerstorung Durch SO_3 Angriff unter Bildung von Thaumasit und Woodfordit, Cem. Concr. Res., Vol.5, pp.503-518,1975
- GR.Gouda et al.: Thaumasite in Deteriorated Soil-Cements, Cem. Concr. Res., Vol.5,pp.519-522,1975
- 11) 渡邊宗幸, 佐藤正徳, 佐藤雅男, 松田芳範: 急結剤 の種類が吹付けポリマーセメントモルタルの硫酸塩 腐食に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.993-998, 2004
- 12) Baoguo Ma et.al.: Thaumasite Formation in a Tunnel of Bapanxia Dam in Western China, Cem. Concr. Res., Vol.36, pp.716-722, 2006