エトリンガイト遅延生成における混和材の影響に関する研究

埼玉大学大学院　学生会員　○村野　耕基
埼玉大学大学院　学生会員　嘉数　孝志
電力中央研究所　正会員　蔵重　勲
埼玉大学大学院　正会員　浅本　晋吾

1.研究背景と目的

初期に高温履歴が作用したコンクリートで、硬化後継続的な水分供給がなされた場合、硫酸塩劣化の一つであるエトリンガイトの遅延生成（Delayed Ettringite Formation.以下、DEF）による膨張に起因した亀甲状のひび割れの発生が懸念される。一方、スリランカでは低熱セメントを自国で製造することができず、マスコンクリートの温度ひび割れ対策が課題となっている。そこで、水和発熱低減の観点から、セメントの一部を石灰石微粉末に置換し使用しているが、こうしたセメントを用いた構造物においても亀甲状のひび割れが発生する場合が確認されており、その原因として DEF の可能性が挙げられている。本研究では、DEF の発生に対する石灰石微粉末から溶出する炭酸イオンの影響と、DEF の抑制目的の観点から、フライアッシュの効果について合わせて検討した。

2.実験概要

(1)使用材料、試験体について

使用材料は早強ポルトランドセメント、フライアッシュ、石灰石微粉末を使用した。水粉体比（W/P）は 50%とし、早強ポルトランドセメントのみを用いた配合（HPC)、フライアッシュをセメント質量の 25%置換した配合（FA)、石灰石微粉末をセメント質量の 15%置換した配合（LSP）のモルタル、セメントペーストの試験体を作製した。また、セメント中の SO_3 が過剰な場合の現象把握を目的とし、セメントが含有する SO_3 に対し、0、2%となるよう、硫酸カリウム（K_2SO_4）を添加した。モルタルの細骨材は川砂を使用し、質量比で粉体：細骨材＝1：3 の 40x40x160mm の角柱を作製した。

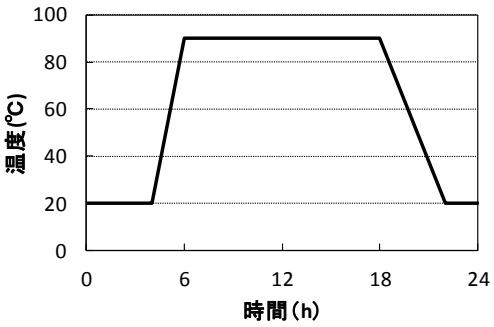

図 1初期高温履歴

(2)初期高温履歴や曝露の条件、および長さ変化の測定方法

図 1 に示すように、型枠に打込んだ供試体を封緘状態にし、20℃一定の前養生を 4 時間行い、その後 2 時間で 90℃まで上昇させ、12 時間高温負荷を与えた後に、4 時間で 20℃まで温度を下げた。さらに 20℃一定で 2 時間静置後脱型した。合計 24 時間をサイクルとした初期高温履歴を供試体に与えた。

上記の初期高温履歴を与えたのち、各供試体を 20℃一定の溶液（水道水、および 0.15mol/L の炭酸イオンを含む水溶液）に浸漬した。既往の研究により、石灰石骨材を用いた場合、石灰石より徐々に溶出する炭酸イオンによって DEF が発生する可能性が示されている [1)]。本研究では、骨材と比べ比表面積の大きな石灰石微粉末を用いたため炭酸イオンの溶出はより速いと考えられるが、炭酸イオンの影響を促進的な条件で評価するため比較的高濃度炭酸イオン水溶液への浸漬条件も加えた。また、供試体の長さ変化は、レーザー変位計によって供試体長手方向の長さ（精度：1μm）を経時的に測定し、長さ変化率（＝ひずみ）に換算し評価した。測定頻度は原則 5 日間毎とした（膨張傾向に応じて測定日間隔を変更する場合もあった)。ひずみは試験体 3 体の平均によって求めた。

3.実験結果及び考察

図 2 にモルタル、図 3 にペーストの供試体別の材齢 109 日までのひずみ変化を示す。なお、凡例は（セメン

キーワード　初期高温履歴　DEF　石灰石微粉末　フライアッシュ
連絡先　〒338-8570　埼玉県さいたま市桜区下大久保 255　埼玉大学大学院理工学研究科　TEL 048-858-3556

ト配合）_（SO3 添加量）_（保存水の種類）とした。ここで図中の HPC は（H)、FA は（F)、LSP は（L)、水道水は（T）炭酸イオン水溶液は（C）とした。

(1)混和材、炭酸イオンの影響

4 ヶ月程度の期間では、いずれも SO_3 を 2%添加したモルタルのみ、明確な膨張及びひび割れが観察された。SO_3 を添加しない一般的なセメントでの LSP の影響、炭酸イオンの影響については、今後の経過観察が必要である。

SO_3 を 2%添加した LSP のモルタルは、HPC より早く膨張した。これは、既往の研究[1)]で指摘されているように、石灰石微粉末から溶出された炭酸イオンが、モノサルフェート中の硫酸イオンと置換され、放出された硫酸イオンがエトリンガイトの生成を促進したと考えられる。

また、炭酸イオン含有水溶液に浸漬し、SO_3 を 2%添加した HPC、OPC 供試体はいずれも膨張が確認されたが、その膨張発生時期は水道水へ浸漬したものより遅くなった。これは、溶液に含まれる炭酸イオンが供試体中から供給されるカルシウムと反応し、供試体表面において炭酸カルシウムの析出層を生成し水分浸透が抑制された影響や、炭酸イオンの混入によって化学平衡関係が変化した影響などが考えられる。その一方で、膨張量は炭酸イオン含有水溶液に浸漬した供試体でより大きな値を示す結果が得られており、長期的には上述の置換反応によって遊離した硫酸イオンによるエトリンガイトの生成が、膨張に寄与することが確かめられた。SO_3 を添加していない供試体について、材齢 4 ヵ月では有意な膨張が認められなかったのは、含有する SO_3 が少ないことと、上記の炭酸カルシウムの析出の影響が原因として挙げられる。

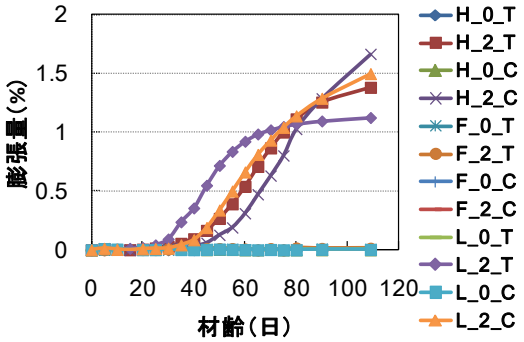

図 2 モルタル供試体のひずみ変化

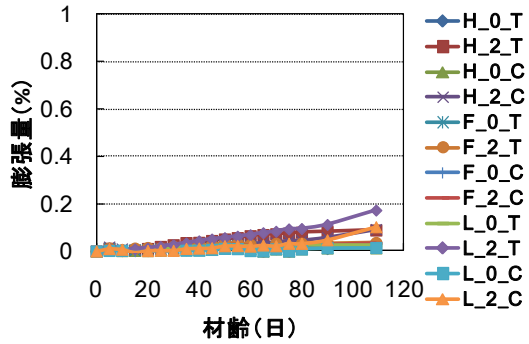

図 3 ペースト供試体のひずみ変化

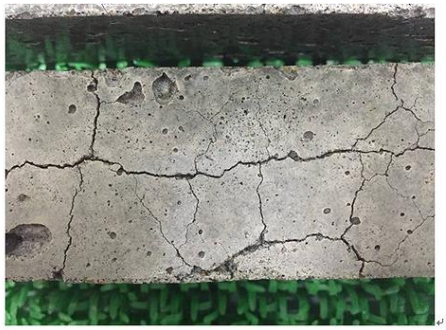

図 4 ひび割れ様子（LSP_2%_co3_m）

フライアッシュを添加した供試体では、SO_3 添加の有無や浸漬溶液の種類にかかわらず、膨張が確認されなかった。これは、セメントの一部をフライアッシュで置換したことで、相対的に供試体の SO_3 含有量が減ったこと、またフライアッシュのポゾラン反応により生成する C-S-H や C-A-S-H が、細孔溶液中に遊離した硫酸イオンを吸着したことが原因として考えられ、今後、フライアッシュの使用による DEF の抑制メカニズムについて検討を加える予定である。

(2)細骨材の有無による違い

モルタル供試体の膨張量が、ペースト供試体より大きい原因は、ペーストと細骨材の界面に生じたひび割れによって、水分の供給が促進された可能性が考えられる。

3.まとめ

石灰石微粉末を混和した場合、膨張の開始時期が早まり、これは、炭酸イオンと硫酸イオンの置換反応の影響と考えられた。一方、フライアッシュを混和した場合、SO_3 を添加した場合も有意な膨張は確認されず、DEF の抑制に効果的な材料として期待される。

参考文献

1) 川端雄一郎、松下博通：高温養生を行ったコンクリートにおける DEF 膨張に関する研究、土木学会論文集 E2,Vol.67,No.4,549-563,2011