

硫酸塩の添加量が硫酸塩の遅延生成に及ぼす影響

(公財) 鉄道総合技術研究所 正会員 ○鶴田 孝司
 (公財) 鉄道総合技術研究所 正会員 鈴木 浩明
 (公財) 鉄道総合技術研究所 正会員 上原 元樹

1. 目的

コンクリートの劣化現象の1つである、エトリンガイトの遅延生成(DEF)を含む硫酸塩の遅延生成に関する研究は、他の劣化に比べて比較的近年になってから取り組まれているため、その反応機構やコンクリートが膨張するメカニズム、実構造物への影響など明らかになっていない点が多い。実構造物における硫酸塩の遅延生成に関する発生機構を把握するためには、実構造物で起こり得る条件下における、硫酸塩の遅延生成の発生条件や膨張メカニズムを把握する必要がある。本研究では、このうち硫酸塩の遅延生成の発生機構に関する知見を得るため、実構造物で起こり得る条件として、硫酸塩添加量を変化させたコンクリート供試体を用いた試験を行い、コンクリートの膨張量や生成物を分析した。

2. 硫酸塩の添加量が硫酸塩の遅延生成に及ぼす影響

2. 1. 作製供試体および試験方法

作製コンクリート供試体の配合は、単位水量 170kg/m^3 、水セメント比は 50%、セメントは早強セメント、細骨材は珪砂、粗骨材は ASR に対して無害な硬質砂岩とし、硫酸塩の添加には硫酸カリウムを用いた。硫酸塩の添加量は、 SO_3 量換算でセメント量の 0%, 0.25%, 0.5%, 1%, 2%の5種類とした。供試体の寸法は長さ試験用角柱供試体($100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 400\text{mm}$)および分析用円柱供試体($\phi 100\text{mm}\times 200\text{mm}$)であり、角柱供試体はあらかじめ長手方向の対となる2面にガラスチップを貼り付けて作製した。打設した供試体は湿空養生を4時間行った後、 85°C ないし 65°C の蒸気環境下にて 12 時間初期養生をした。蒸気養生後に脱型を行い、 20°C の水槽に浸漬して供試体を養生した。各養生期間にて角柱供試体を取り出し、長さ変化を JIS A 1129-1 に基づいて測定した。また各養生期間にて取り出した円柱供試体を粉砕して作製した $75\mu\text{m}$ 以下の粉体試料を用い、粉末X線回折装置により分析した。また測定直前に円柱供試体を粗割りし、その破断面を対象として電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型X線分析装置(EDS)により分析した。

2. 2. 長さ変化測定結果

初期養生温度が 85°C の供試体および 65°C のうち SO_3 量 2%の供試体における、養生期間と膨張量との関係を図1に示す。なお、図1中の凡例は養生温度および SO_3 量である。 SO_3 量 2%(養生温度 85°C , 65°C)および 1%の供試体は大きな膨張量を示している。しかし、 SO_3 量が 0.5%でも水中養生 12 ヶ月の膨張量が約 0.26%、 SO_3 量が 0.25%でも水中養生 12 ヶ月の膨張量が約 0.09%と、ASR の促進膨張試験において一般的に用いられている判定基準の膨張量である 0.1%を超える、もしくはそれに近い値を示していることがわかった。

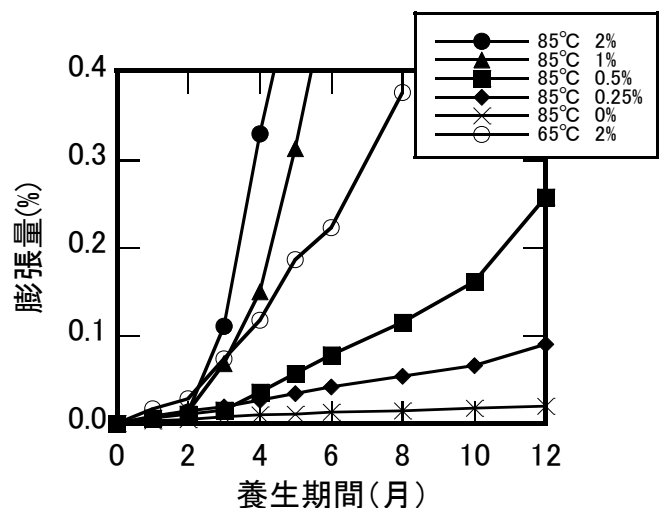


図1 水中養生期間と膨張量との関係

2. 3. 生成物の粉末X線回折結果

初期養生温度が 85°C の供試体から採取した試料の、4ヶ月水中養生後および8ヶ月水中養生後における粉末X線回折の結果を図2に示す。4ヶ月水中養生および8ヶ月水中養生ともに、急激に大きな膨張傾向を示している SO_3 量 2%および 1%ではエトリンガイトの再生成が確認されるが、徐々に膨張している SO_3 量 0.5%および 0.25%では、エトリンガイトのピークは 0%と同等程度であった。また、 SO_3 量 0.5%の供試体は、図1で

キーワード 硫酸塩, 遅延生成, DEF, エトリンガイト

連絡先 〒185-8540 東京都国分寺市光町 2-8-38

(公財)鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 コンクリート材料 TEL 042-573-7338

水中養生8ヶ月での膨張量は約 0.12%と膨張量は比較的大きいが、図2では粉末X線回折におけるエトリンガイトの再生成は確認されなかった。

2. 4. 生成物の形態および化学組成

初期養生温度が 85℃の供試体から採取した試料の、4ヶ月水中養生後における SEM および EDS 分析の結果を図3および図4に、8ヶ月水中養生後の結果を図5に示す。これらの写真は、いずれもセメントペースト部を撮影したものである。温度 85℃- SO₃ 量 0.5% 4ヶ月の試料は、図1における膨張量は約 0.04%であるが、セメントペースト中に蟹肉状の生成物が確認された(図3)。またこの生成物の化学組成は、Ca, S, Alを主成分とし、エトリンガイトに類似していることがわかった。ただし、各元素の化学組成比(原子比率)を比較すると、エトリンガイトはCa:S:Alが6:3:2であるのに対して、この生成物は6:2.3:1.5であり、SやAlに対してCaがやや多く含まれている。また温度 85℃- SO₃ 量 2% 4ヶ月の試料は、図1における膨張量は約 0.33%であり、セメントペースト中に針状結晶を呈するエトリンガイトの他、図3と同様の蟹肉状の生成物も確認された(図4)。この生成物の化学組成も図3と同様の傾向を示した。また温度 85℃- SO₃ 量 0.5% 8ヶ月の試料は、図3からさらに4ヶ月水中養生を行った後の試料であり、図1における膨張量は約 0.12%であるが、蟹肉状の生成物は図3に比べて明らかに多く確認されるものの、針状結晶のエトリンガイトは確認されなかった(図5)。この生成物の化学組成も図3と同様の傾向を示した。これらのことから、SO₃ 量が多いコンクリート中のセメントペーストでは、蟹肉状の生成物と針状結晶のエトリンガイトがともに生じていること、これに対して SO₃ 量が少ない場合では、蟹肉状の生成物のみが生じていることがわかった。

2. 5. 硫酸塩の遅延生成の反応機構に関する考察

以上の試験結果から考えられる硫酸塩の遅延生成の発生機構として、初期のコンクリート温度が65℃以上になるとセメント中のエトリンガイトが一旦溶解し、その後の水分供給により、エトリンガイトに似た組成である蟹肉状の物質が大きく膨張する前に生成することがわかった。その後、硫酸塩量が多い場合には針状結晶のエトリンガイトが生成し膨張量が急激に大きくなること、一方硫酸塩量が少ない場合には、エトリンガイトの生成が見られなくても、蟹肉状の物質により膨張量が徐々に大きくなることがわかった。

4. まとめ

(1) 硫酸塩の添加量が少なくても、初期に高温履歴を受けると膨張傾向を示すことがわかった。また硫酸塩の遅延生成に特徴的な生成物として、供試体が大きく膨張する前のセメントペースト中では、エトリンガイトに似た組成の蟹肉状の生成物が確認できることがわかった。

(2) 硫酸塩の遅延生成の発生機構として、再生成の初期では、エトリンガイトに似た蟹肉状の物質が大きく膨張する前に生成することがわかった。その後、硫酸塩量が多い場合には針状結晶のエトリンガイトが生成し膨張量が急激に大きくなること、硫酸塩量が少ない場合には、蟹肉状の物質のみにより膨張量が徐々に大きくなることがわかった。

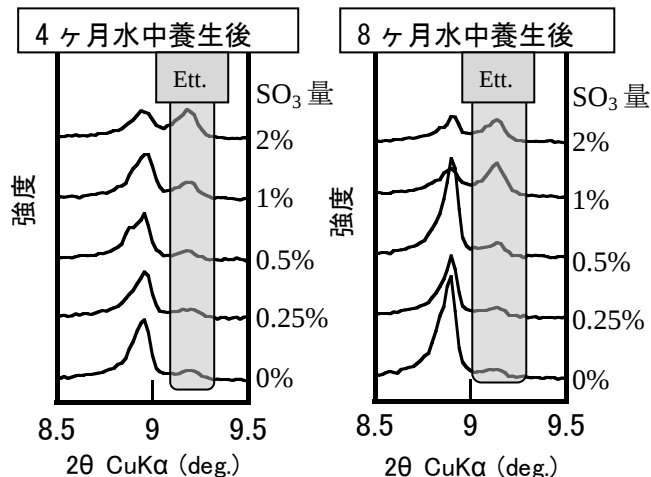


図2 粉末X線回折分析結果

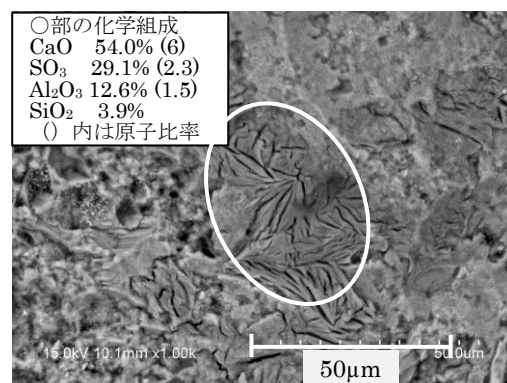


図3 SEM-EDS 結果(85℃-0.5%, 4ヶ月)

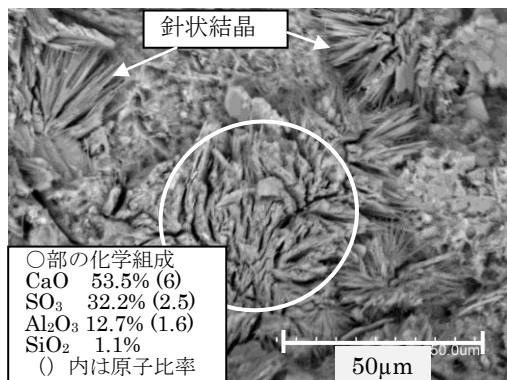


図4 SEM-EDS 結果(85℃-2%, 4ヶ月)

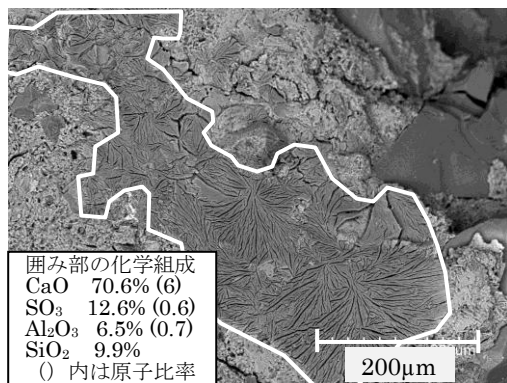


図5 SEM-EDS 結果(85℃-0.5%, 8ヶ月)