

各種セメントを用いたモルタル中のエトリンタイトの遅延生成過程における膨張前の反応

(公財) 鉄道総合技術研究所 正会員 ○山崎 由紀
 (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 上原 元樹

1. はじめに

エトリンタイトの遅延生成 (Delayed Ettringite Formation: DEF) は、打込み後の高温履歴により分解したコンクリート中のエトリンタイトが、硬化後に再生成することでコンクリートが膨張する現象である。既往の研究¹⁾において、DEFの発生条件として、打込み後の高温履歴の他に、硫酸塩成分の多い配合、硬化後の水分供給が挙げられている。また、セメント種がDEFに与える影響について検討されているが、エトリンタイトが遅延生成する過程における反応メカニズムについては、十分には明らかにされていない。そこで、種々のセメントを使用し、硫酸カリウムを添加したモルタル供試体を作製して、その水中浸漬試験を行った。本発表では、浸漬面からの深さごとの生成物、化学組成およびpHの経時変化から膨張前の反応を検討した結果を報告する。

2. 実験

早強ポルトランドセメント (HPC)、普通ポルトランドセメント (OPC)、高炉セメント B 種 (BB)、フライアッシュセメント B 種 (FB) の 4 種類のセメントを使用し、それぞれ水セメント比を 0.5、硫酸カリウムを SO_3 換算でセメント量の 2% 添加したモルタルを JIS R5201「セメントの物理試験方法」に準じて作製した。細骨材にはセメント強さ試験用標準砂を使用し、HPC モルタルにおける砂セメント比 2.0 を基準に、細骨材の単位体積を統一した。養生は、練混ぜ終了後に封かんし、4 時間 20°C で前養生を行った後に、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ で 85°C まで加熱し、 85°C を 12 時間保持した後、降温速度 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ で徐冷する高温養生と、 20°C の常温養生の 2 条件とした。なお、膨張量計測用には $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ の供試体、その他の試験用には $\phi 5 \times 10 \text{ cm}$ の円柱供試体を作製した。供試体は材齢 1 日で脱型を行い、円柱供試体は材齢 2 日において打込み面から 1 cm を切断して除去した後、切断面を除く面をエポキシ樹脂で被覆した。その後、

材齢 7 日で水中浸漬を開始し、所定の水中浸漬日数において円柱供試体を浸漬面から 1 cm 毎に 4 片の試料片に切り出した。各試料片に関して、粉末 X 線回折により生成物を同定し、蛍光 X 線分析により化学組成を測定した。また、各試料片を $300 \mu\text{m}$ 以下に全粉砕し、同質量の水と 2 分間攪拌したろ液の pH を計測することで、硬化体の pH とした。

3. 結果と考察

3. 1 膨張量

図 1 に高温養生の供試体膨張量の測定結果を示す。水中浸漬 35 日時点において、DEF による著しい膨張は生じていない。次節以降に DEF による膨張前における試験結果を示す。

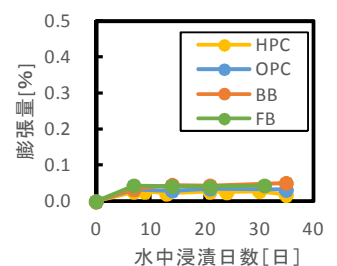


図 1 膨張量

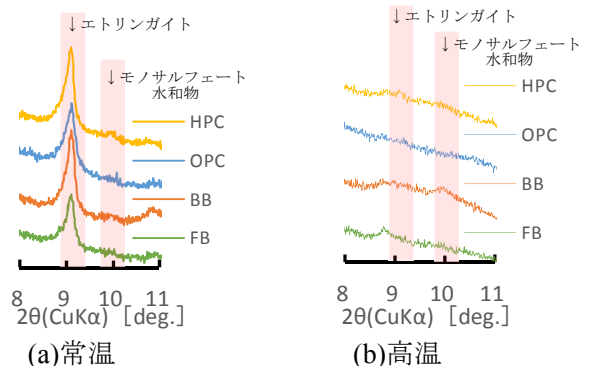


図 2 X線回折図 (水中浸漬 7 日, 0~1cm)

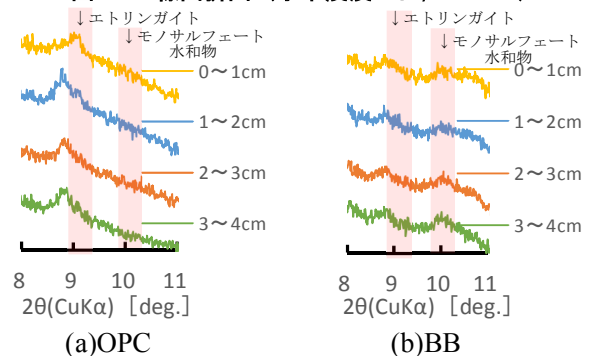


図 3 X線回折図 (高温, 水中浸漬 35 日)

3. 2 生成物

図 2 に水中浸漬 7 日における、浸漬面からの深さ 0~

キーワード DEF, エトリンタイト, 硫酸塩, 遅延生成
 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 TEL. 042-573-7338

1cmの領域のX線回折図を示す。セメント種によらず、常温養生の試料では、生成したエトリンガイトが残存しているのに対し、高温養生の試料ではエトリンガイトが分解して認められない。図3に水中浸漬35日における、OPC、BBの高温養生試料のX線回折図を浸漬面からの深さごとに示す。OPCの試料では浸漬面に近い領域においてエトリンガイトが生成した。一方、BBの試料ではエトリンガイトの生成は確認されず、モノサルフェート水和物が生成した。

3. 3 SO_3/CaO , $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$, pHの経時変化

図4に水中浸漬に伴う試料中の SO_3/CaO （質量比）の推移を示す。常温養生の試料についてはセメント種によらず、水中浸漬日数が増加しても SO_3/CaO はほとんど変動しない。一方、高温養生の試料については、BBおよびFBでは、常温養生と同様に、 SO_3/CaO の変動が小さいのに対し、HPCおよびOPCでは、浸漬面に近い領域ほど SO_3/CaO が減少する傾向であった。これは、常温養生では SO_4^{2-} がエトリンガイトとして固定化されており、 SO_4^{2-} が溶出しにくいのに対し、HPCおよびOPCの高温養生では固定化されている SO_4^{2-} が少なく、 SO_4^{2-} が溶出しやすいためと考えられる。また、BBおよびFBの高温養生試料に関しては、エトリンガイトが生成していないにもかかわらず、 SO_4^{2-} の溶出量が少ない。これは、モノサルフェート水和物等のエトリンガイト以外の生成物として SO_4^{2-} を固定化しているためと考えられるが、今後、生成物の詳細な調査を行い、DEFへの影響につ

いて検討を行う予定である。

図5に水中浸漬に伴う試料中の $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ （質量比）の推移、図6にOPCおよびBBの高温養生試料についてのpHの推移を示す。

図5より、 K^+ の溶出により

浸漬面に近い領域ほど $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ が減少した。また、 $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ の減少は、HPCおよびOPCでは常温より高温養生の試料で大きい、BBおよびFBでは、むしろ高温養生の試料で小さかった。OPCの高温養生試料に関しては、エトリンガイトが遅延生成している浸漬面に近い領域において、 K^+ の溶出が多く、それに関連した硬化体のpHの低下も大きいことから、間隙水中のpHの低下がDEFに影響するものと考えられる。一方、BBおよびFBの高温養生試料においては、高温養生によるBBやFBの反応生成物が K^+ を固定化するため、その溶出が抑制されることにより、硬化体のpHの低下が小さくなるものと考えられる。この挙動がDEFに与える影響に関して、その膨張挙動を含めて今後詳細な検討を行う予定である。

参考文献

1) 福田峻也, 羽原俊祐, 小山田哲也, 藤原忠司: DEF膨張に及ぼすセメント, 骨材, 硫酸塩の影響, セメント・コンクリート論文集, pp.358-362, 2007

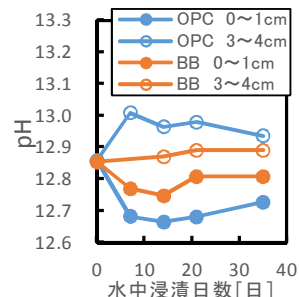


図6 pHの推移(高温養生)

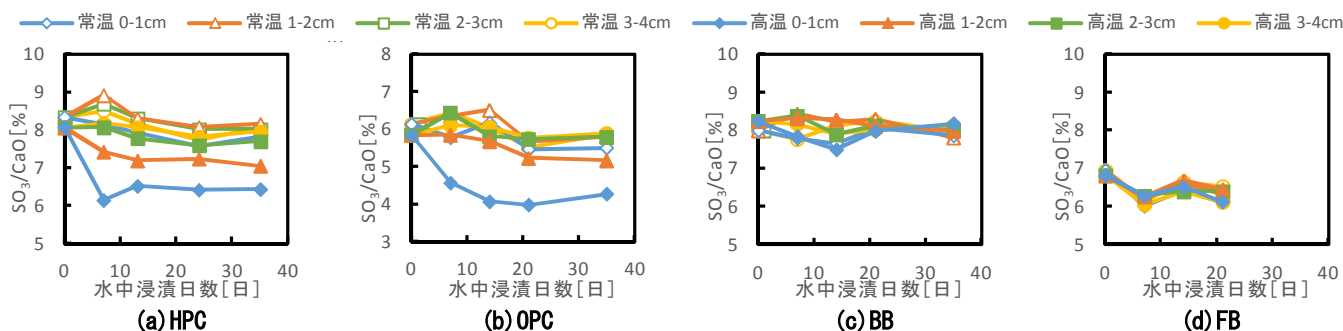


図4 SO_3/CaO 質量比の推移

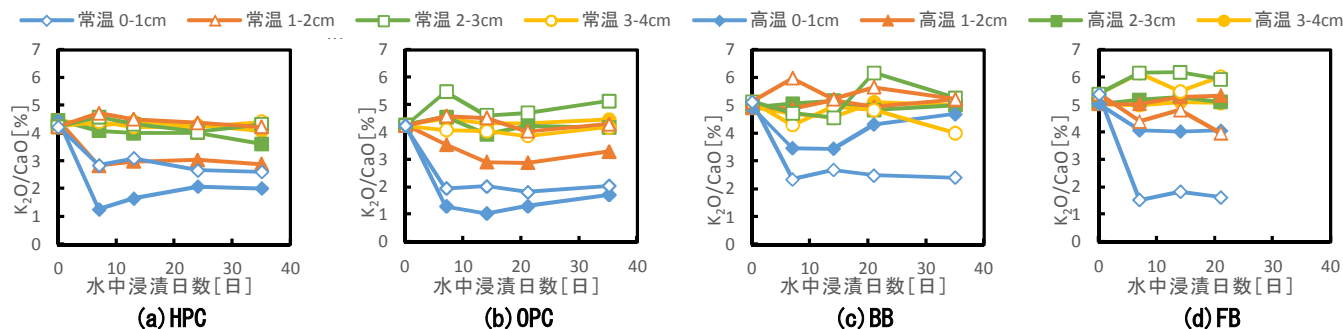


図5 $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ 質量比の推移