低温下におけるエトリンガイトの分解温度に関する実験的研究

（合同会社）鮨みつ川　正会員　○有本　勝紀
金沢大学　正会員　久保　善司
（一社）日本建設機械施工協会　施工技術総合研究所　正会員　渡邉　晋也

1. はじめに

近年，国内のコンクリート二次製品において異常な膨張を起因とした損傷が報告されている．その原因の1つとして，水和過程において生成されたエトリンガイトが高温下において分解し，再生成後，膨張を生じる反応（DEF：Delayed Ettringite Formation）による可能性が指摘されている[1]．DEF の原因や劣化メカニズムについては研究が進められており，その要因として限界量以上の SO_3 の存在，80℃以上の熱履歴によるエトリンガイトの分解が挙げられる[2]．筆者らの既往の研究において[3]は，SO_3 を多量に含むセメントメントペースト試料の粉末 X 線回折（XRD）分析結果から，膨張材混和量の増加に伴いエトリンガイトの含有量が増加することを明らかにした．また，エトリンガイトの分解温度とされる 80℃より低温下においてエトリンガイトの分解がわずかに生じている可能性が懸念された[3]．

本研究では，80℃以下の低温下においてエトリンガイトの分解の可能性を明らかにすることとした．なお，本試験では，既報[3]に基づき，エトリンガイトの含有量を，膨張材の混和量によって変化させたセメントペースト試験体を用いて検討を行った．

2. 試験概要

(1) セメントペースト作製および養生

市販の普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 ブレーン比表面積 3300cm^2/g）と市販の膨張材を混和し，混和量を変化させたセメントペーストを作製した．膨張材の混和方法はセメント質量に対して内割り置換とした．W/B=50%とし，ペースト練混ぜ後，23℃恒温室内にて 28 日間封緘養生を行った．

(2) 加熱過程における XRD 分析

本研究では，80℃以下の低温下におけるエトリンガイトの分解を検討することを目的としているが，従来の分解温度とされている 80℃以上における挙動も確認することとした．膨張材置換率 35%のセメントペーストを用いて，室温（23℃から 28℃）での測定後，10℃/min で昇温し，加熱過程における XRD 分析を連続的に行った．ただし，60℃から 120℃間 10℃ごと，80℃から 90℃間は 1℃ごとに分析を行った．各分析温度において 3 時間保持した後，分析を行った．上記の条件を加熱過程 A と称する．

低温下のエトリンガイト分解については，膨張材置換率の影響についても検討するため，膨張材置換率を，0%，15%および 30%とした．上記と同様加熱過程において連続的にセメントペーストの XRD 分析を行った．ただし，60℃から 80℃までは 1℃ごとに分析を行った．上記の条件を加熱過程 B と称する．いずれも準定量方法（Reference Intensity Ratio 法（RIR 法））により同定鉱物の含有量（mass%）を推定した．

3．結果および考察

(1) 80℃以上におけるエトリンガイトの分解特性

膨張材置換率 35%の場合，加熱過程 A におけるエトリンガイト含有量を図-1 に示す．エトリンガイト含有量は，80℃以降，急激な減少を生じ，100℃付近で含有量はおおむね 0%となった．また，60℃から 80℃の区間においてわずかに含有量が減少する傾向が認められる．ただし，準定量法であるため，60℃から 80℃の減少は生じていない可能性も高い．これを明らかにするため，本研究では，加熱過程 B による検討を行った．

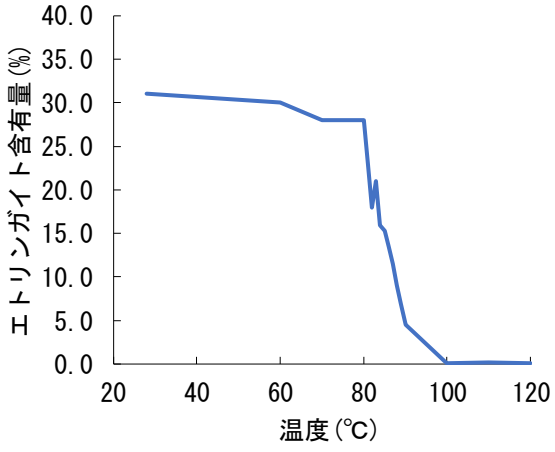

図-１　加熱過程 A におけるエトリンガイト含有量

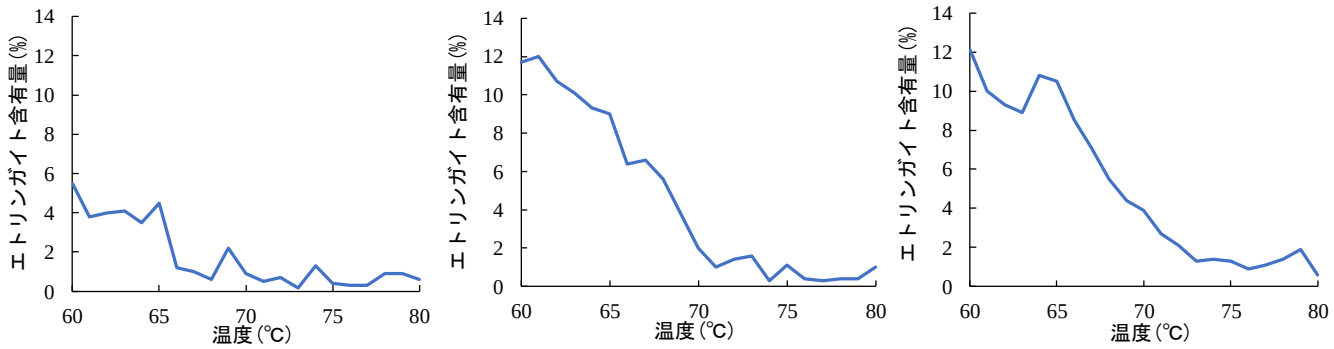

図-２　加熱過程 B におけるエトリンガイト含有量

(2) 80℃以下におけるエトリンガイトの分解特性

加熱過程Bにおけるエトリンガイト含有量を図-２に示す．膨張材置換率ごとによってエトリンガイトの減少量は異なるものの，おおむね 60℃付近からエトリンガイト含有量は減少を始め，70℃付近でほぼ一定となる傾向を示した．試験条件は異なるが，既往の研究[4]において，DEF が発生する可能性がある熱履歴の最低温度は約 70℃とする報告もある．実験結果からは 70℃より低温下においてもエトリンガイトの含有量の減少が認められため，70℃以下の熱履歴でも DEF が発生する可能性が懸念される．ただし，加熱過程 B においては，60℃から 1℃ごとに 3 時間保持しているため，60℃から 70℃までの加熱時間は 30 時間と長く保持しており，80℃以下の熱履歴（加熱時間）は加熱過程 B と大きく異なる．また，エトリンガイトの含有量がエトリンガイトの分解温度に影響を与える可能性も考えられる。

(3) 熱履歴（加熱時間）の影響

加熱過程 A および B の加熱時における分解挙動の相違は，上記の熱履歴が異なることが一因と考えられる．膨張材置換率35%である試験体の加熱過程Aにおいて，60℃から 70℃のエトリンガイト含有量の減少量は 2.0％であり，加熱時間 6 時間で割ると，分解速度は 0.33%/h となる．また，80℃から 90℃のエトリンガイト含有量の減少量は 23.5%であり，加熱時間 33 時間で割ると，分解速度は 0.71%/h となり，80℃から 90℃間はエトリンガイトの分解速度は大きい．同様に，膨張材置換率 30%である試験体の加熱過程 B において，60℃から 70℃のエトリンガイトの含有量の減少量は 8.2%であり，加熱時間 3 時間で割ると，分解速度は 0.25%/h となる．したがって，60℃から 70℃間では分解速度が小さく，加熱時間が短い加熱過程 A では，エトリンガイトの分解はほとんど進行しなかったものと推察される．

蒸気養生などを行う場合に，加熱過程 B のように長期間高温に保持される可能性は少なく，この温度帯における DEF 発生の可能性は高くないものと考えられる．なお，エトリンガイトの定量は準定量法によるため，上記のエトリンガイトの分解速度および量そのものについては検討の余地がある．

4. まとめ

低温下（80℃以下）のエトリンガイトの分解が生じる可能性について検討を行い，熱履歴に依存するものの，60℃付近からエトリンガイトの分解が生じる現象が確認された．エトリンガイトの定量は準定量法によるため，上記のエトリンガイトの分解速度および量そのものについては検討の余地がある．

参考文献

1) 川端雄一郎,松下博通：御影石を模擬したコンクリート二次製品の膨張現象,コンクリート工学, Vol.43,No.12,pp.32-38,2005

2) 羽原俊祐, 福田峻也, 小山田哲也, 藤原忠司：コンクリートの DEF による硫酸塩膨張の生起条件の検討, コンクリート工学論文集，Vol.28, No.1,pp.743-748,2006

3) 有本勝紀，久保善司，渡邉晋也：膨張材混和によるエトリンガイトの生成と DEF に関する実験的研究，土木学会中部支部研究発表会，V-011,pp.535-536（2018.3）

4) Taylor,H.F.W.,Famy,C.,Scrivener,K.：Delayed Ettringite Formation,Cement and Concrete Research,Vol.31,pp.683-693（2001）