

## C-S-H の共存によるエトリングイト二次生成挙動の経時変化

山梨大学大学院 学生会員 ○渡邊 直哉  
 山梨大学大学院 正会員 佐藤 賢之介  
 山梨大学大学院 正会員 齊藤 成彦

## 1. はじめに

近年、エトリングイト二次生成に起因するセメント・コンクリート硬化体の膨張劣化（硫酸塩劣化）が問題視されている。エトリングイトの二次生成やその膨張のメカニズムについては不明な点が多く存在する一方で、エトリングイトの膨張性にはエトリングイト周囲の C-S-H 等の共存水和物の性質が関係している可能性が指摘されていた。著者ら<sup>1)</sup>はこの指摘に着目した検討を行い、モノサルフェートに C-S-H を共存させて硫酸イオンを供給した場合、材齢 1 日でエトリングイト生成量が顕著に増大することを明らかにした。しかし、C-S-H およびその他共存物質がより長期間経過後のエトリングイト二次生成挙動に及ぼす影響は不明であった。

そこで本研究では、C-S-H 等の共存物質がエトリングイト二次生成挙動の経時変化に及ぼす影響を把握することを目的として検討を行った。

## 2. 実験概要

## 2. 1 試料の作製

モノサルフェート (Ms) は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  を 12 : 4 : 1 とし 20 質量倍のイオン交換水と混合し、60°C 環境で 14 日間反応させ、減圧濾過して作製した。また共存物質として合成 C-S-H (C/S=0.8, 1.0, 1.2, 1.4) (CSH)、水酸化カルシウム (CH)、非晶質シリカ (AS)、CH と AS を混合したものを使用した。さらに、他の共存物質との比較対象として石英 (Quartz) を使用した。Ms および共存物質は、110°C 乾燥炉において恒量となるまで乾燥させた。

## 2. 2 硫酸ナトリウム水溶液による練り混ぜ水和

作製した Ms および共存物質は、質量比 1 : 1 で混合した。CH+AS の配合については、両者の混合物の C/S 比が 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 となるようにし、Ms と (CH+AS) の質量比が 1 : 1 となるように混合した。

混合した粉体に対して 2 質量倍の 0.5mol/L 硫酸ナトリ

ウム水溶液を加え、手練りした後、スチロール瓶に成型した。その後、20°C 環境で 1 日、7 日、28 日、91 日養生し、アセトンにより水和を停止した。アセトンを揮発させた後、試料を 90 $\mu\text{m}$  以下となるよう粉砕し、R.H.11% 環境で恒量となるまで乾燥した。

## 2. 3 分析項目

水和後の試料について XRD 測定により結晶性の水和物を同定した。また、FT-IR 測定を行い、非晶質相までを含めた試料の結合状態の評価を行った。

## 3. 実験結果および考察

## 3. 1 XRD の結果

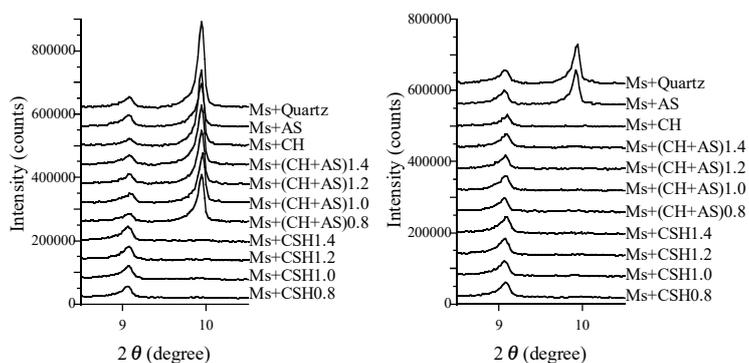
図 1(a) に材齢 1 日試料の XRD パターンを示す。まず、 $2\theta=10.0^\circ$  付近のモノサルフェートのピークに着目すると、CH, AS および、(CH+AS) 共存試料では、Quartz 共存の場合と比較してモノサルフェートの結晶ピークが低下したことが確認され、特に AS を多く含む試料ほどピークが低下した。また  $2\theta=9.0^\circ$  付近のエトリングイトの結晶ピークについては、AS のみを共存させた試料で Quartz 共存の場合に比べて増大したが、CH を共存させた試料については低下する結果となった。その一方で C-S-H 共存試料では、モノサルフェートのピークはほとんど消失し、エトリングイトのピークが増大するという既報<sup>1)</sup>と同様の結果が得られた。特に高 C/S 比の C-S-H が共存した試料ほどエトリングイトのピークが増大した。

図 1(b) に材齢 7 日試料の XRD パターンを示す。C-S-H 共存試料に加え、(CH+AS) 共存試料、CH 単独共存試料についてもモノサルフェートのピークの消失が確認された。一方で、Quartz 共存試料および AS 共存試料については、モノサルフェートのピークが残存しており、これは材齢 91 日が経過しても同様の結果であった。

図 2(a),(b) に C-S-H 共存試料および (CH+AS) 共存試料 (ともに C/S=1.4) の各材齢における XRD パターンを  $2\theta=8.5^\circ \sim 9.5^\circ$  の範囲でそれぞれ示す。  $2\theta=9.0^\circ$  付近のエト

キーワード C-S-H, エトリングイト二次生成, モノサルフェート, 硫酸塩劣化, DEF

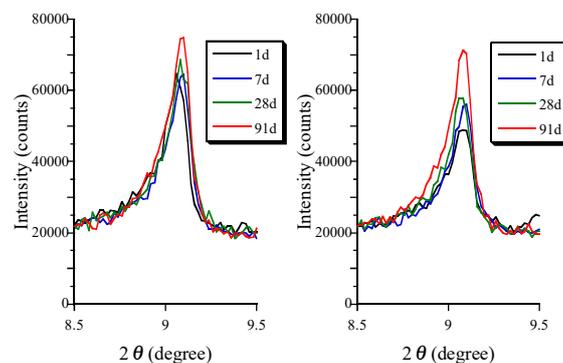
連絡先 〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11 山梨大学大学院総合研究部 TEL055-220-8530



(a) 材齢 1 日

(b) 材齢 7 日

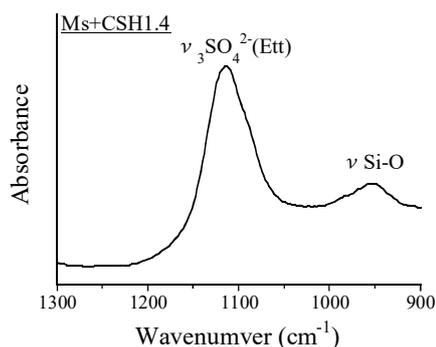
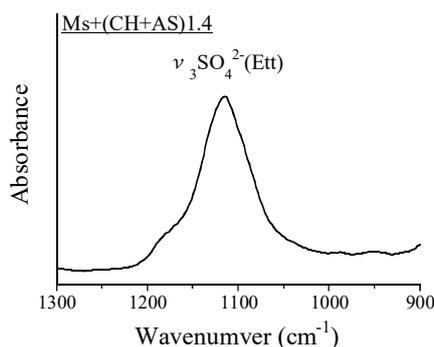
図 1 水和試料の XRD パターン



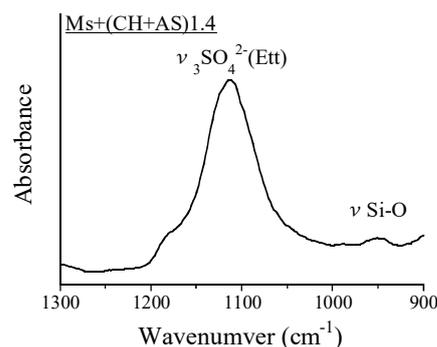
(a) C-S-H 共存試料

(b) CH+AS 共存試料

図 2 XRD パターンの経時変化

図 3 C-S-H 共存試料の  
赤外吸収スペクトル

(a) 材齢 28 日



(b) 材齢 91 日

図 4 (CH+AS) 共存試料の赤外吸収スペクトル

リングタイトのピークは、C-S-H 共存試料では材齢の進行に伴って継続的に増大した。一方、(CH+AS) 共存試料については、材齢 1 日から 7 日にかけて増大した後、28 日までは顕著な変化は確認されず、また C-S-H 共存の場合と比較してピークが小さい結果であった。しかし、91 日試料では、28 日試料と比較してエトリングタイトのピークが大幅に、かつ C-S-H 共存の場合と同程度まで増大した。

### 3. 2 FT-IR の結果

図 3 に材齢 91 日の C-S-H (C/S=1.4) 共存試料の IR スペクトルを示す。C-S-H 共存試料では、 $1100\text{cm}^{-1}$  付近にエトリングタイトに帰属する  $\text{SO}_4^{2-}$  縮重伸縮振動ピークが、 $960\text{cm}^{-1}$  付近に C-S-H 構造中の Si-O 結合の伸縮振動に帰属するピークが確認された。

続いて図 4(a),(b) に (CH+AS) (C/S=1.4) 共存試料の材齢 28 日および 91 日における IR スペクトルをそれぞれ示す。いずれの試料でも  $1100\text{cm}^{-1}$  付近にエトリングタイトに由来する  $\text{SO}_4^{2-}$  ピークが確認された。また、91 日試料では C-S-H 共存試料と同様に、 $960\text{cm}^{-1}$  付近に Si-O 伸縮振動ピークが確認された。C-S-H は、CH および AS を液相中で反応させることによって合成可能であることが知られている<sup>2)</sup>。したがって、(CH+AS) 共存試料では

材齢経過に伴い C-S-H が生成され、これによってエトリングタイトの二次生成が促進されたものと考えられた。

### 4. まとめ

- (1) C-S-H が共存した場合、Ms の溶解が迅速に進み、エトリングタイトの二次生成が短時間で増大した。
- (2) C-S-H の共存によるエトリングタイト二次生成促進の効果は、C/S 比が高いほど大きく、なおかつその効果が長時間持続した。
- (3) CH と AS が同時に共存した場合、材齢の進行に伴って C-S-H が生成されることにより、エトリングタイト二次生成が促進されたと考えられた。

### 参考文献

- 1) 佐藤賢之介ほか：乾燥に伴うモノサルフェートの構造変化および C-S-H の共存がエトリングタイトの二次生成に及ぼす影響，第 72 回セメント技術大会講演要旨，pp.68-69 (2018)
- 2) セメント協会：コンクリート中のケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) とは何か～キャラクターセッションと性能発現機構～ (2018)