

DEFが生じたモルタルにおける微細なエトリングタイトの生成状況

公益財団法人鉄道総合技術研究所 正会員 ○高増 宣仁
 公益財団法人鉄道総合技術研究所 正会員 山崎 由紀
 公益財団法人鉄道総合技術研究所 正会員 上原 元樹

1 緒言

コンクリートにおける劣化原因の1つにエトリングタイトの遅延生成(Delayed Ettringite Formation, 以下DEFと記す)がある。DEFはコンクリートにおいてセメントの水和初期に生じるエトリングタイト($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)が、高温環境下で分解した後、時間を経て再生成する現象であり、これによりコンクリートに膨張劣化を生じさせる場合がある。このDEFの膨張メカニズムに関して、骨材とペーストの界面におけるエトリングタイト結晶の膨張圧が原因とする「結晶成長圧説」¹⁾と微細なエトリングタイトがペースト中に均一生成する微細なエトリングタイトを原因とする「ペースト膨張説」²⁾が提案されている。現在、種々の理由から「ペースト膨張説」の方がやや有力視されているが、大きなエトリングタイト結晶の観察は比較的容易であるが、微細なエトリングタイトの存在や分布状態は必ずしもよくわかっていない。そこで、本研究ではDEFが生じているモルタルに関して、エネルギー分散型X線分光器(EDS)付属の電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察・組成分析を行い、各種環境・膨張過程におけるモルタル中の微細エトリングタイトの生成状況を検討した。

2 試験方法

2.1 観察試料の配合と試料作製

本研究のFE-SEM観察には表1に示す配合で作製したモルタルを使用した。なお、本モルタルはASRとの複合劣化観察用に作製したものである。表1の配合で作製したフレッシュモルタルを型枠に充填・密封し、20°C環境で4時間静置した後に加熱(昇温・降温速度20°C/h、最高温度85°Cを12時間保持)し、材齢1日で脱型した。供試体の寸法は40×40×80mm(40×40×160mmのモルタルを脱型後に乾式カッターで切断)とし、40×40mmの両面をエポキシ樹脂で被覆した。脱型後の供試体は、材齢7日まで20°Cの気中、その後、表2に示す環境条件で保管した。

表1 観察用モルタルの配合(kg/m³)

早強セメント	細骨材*	水	K ₂ SO ₄ **
634.5	1269.0	317.2	6.9

*JIS A 1145:2007 化学法で「無害でない」と判定される、溶解シリカ量 Sc=847mmol/L、アルカリ濃度減少量 Rc=172mmol/Lの安山岩とセメント強さ試験用標準砂(JIS R5201)を表乾状態の質量比2:3で混合

**SO₃換算でセメント量に対して0.5%

表2 SEM観察試料の環境条件、膨張率

試料番号	材齢7日以降の環境条件	経過日数	膨張率
1	40°C湿空(21日間) →20°C水中	98日	1.15%
2	40°C湿空(21日間)		0.26%
3	→20°C湿空	273日	1.19%

観察試料は、表2における試料番号1から3であり、試料番号1と3は、膨張率が1.0%と同じであるが材齢7日以降の環境条件が異なるもの、一方、試料番号2と3は材齢7日以降の環境条件は同様であるが、膨張率が異なる試料として観察に供した。

2.2 試料の観察方法

DEFによる膨張は水分供給が多い環境で容易に進行することが知られている³⁾。そこで、40×40mmの観察試料の断面において、水分浸透量の差を考慮して4辺からの鉛直方向の距離が0~5mmの範囲(以下、外側と記す)及び15mm~20mmの範囲(以下、内側と記す)において大きな針状結晶のエトリングタイトが析出していないペースト部をFE-SEMにより観察した。

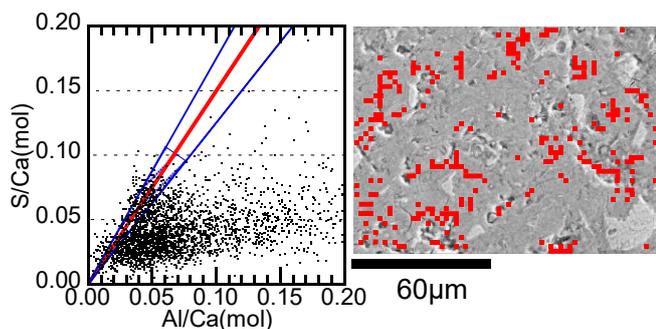
EDSにより、96×128μmの観察領域を2μm角に分割した3072点の定量元素マッピングを行い、各測定点の組成を算出した定量データをCaに対するAlとSのモル比で整理した。

3 結果

図1, 2の(1)は試料番号3における各測定点の定量データにおいてS/Ca比(モル)及びAl/Ca比(モル)の

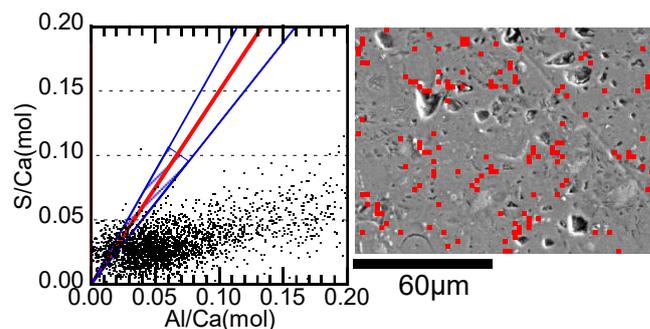
キーワード エトリングタイト, FE-SEM, DEF, 硫酸塩, 高温履歴

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 TEL042-573-7338



(1)各測定点の定量データ (2)微細エトリンガイトの分布

図1 試料番号3の外側の分析結果



(1)各測定点の定量データ (2)微細エトリンガイトの分布

図2 試料番号3の内側の分析結果

関係をプロットしたものである。ここで、非常に微細なエトリンガイトは、定量マッピングにおいて、単相データは得られず、多くの場合、他のセメントペースト(C-S-Hなど)と複合したデータとなる。もし、単相データが得られた場合、エトリンガイトは $Al/Ca=0.33$, $S/Ca=0.5$ の点にプロットされる。しかし、微小なためC-S-Hと複合して定量された場合、相対的にCa量が増えるため、赤線上でよりAl/Ca及びS/Caの値が小さい領域にプロットされる。そこで、図1及び図2の(1)からS/Ca比が0.10以下で、S/Alが1.25~1.75の範囲のプロットを微細なエトリンガイトの測定点(図中の斜線で示された範囲)と定めて、SEM写真上に示したものが図1及び図2の(2)である。図に示されるように微細エトリンガイトとしたプロットは水分供給が多い外側で多く認められたが、その分布に関して、特定の傾向は得られず、ペースト中に広く分布していた。

表3は上記の図1及び図2において微細エトリンガイトとした範囲(S/Al比が1.25~1.75、S/Ca比が0.10以下)において、さらにS/Ca比が0~0.05及び0.05~0.10の範囲で細分して、各試料の外・内側の全測定箇所におけるプロット点数の割合を示したものである。0<S/Ca≤0.10で、いずれの試料も外側で微細エトリンガイトとしたプロット点が多い。これは外側では内側に比べ水分の供給が多く、DEFの進行が進んでいたためと考えられる。

一方、膨張率は同程度であるが、環境条件が水中浸

表3 各観察試料における $1.25 \leq S/Al \leq 1.75$ の範囲でプロットされた点数の割合

試料番号	外側(%)			内側(%)		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	4.8	0.4	5.3	1.6	0.3	1.9
2	4.7	4.4	9.1	4.3	1.5	5.8
3	2.4	6.7	9.1	3.1	1.5	4.6

(1)0.00<S/Ca≤0.05, (2)0.05<S/Ca≤0.10, (3)0.00<S/Ca≤1.00

漬あるいは湿空環境と異なる試料番号1と3では、 $0.00 < S/Ca \leq 0.10$ の範囲において、外・内側ともに試料番号3の方が微細エトリンガイトとしたプロット点の割合が多かった。これは、水中環境で保管した試料番号1において、微細なエトリンガイトから、より大きなエトリンガイトが析出した可能性も示唆されるが、詳細はさらに検討する必要がある。

また、同一環境で膨張率が異なる試料番号2及び3では、 $0.00 < S/Ca \leq 0.10$ において、膨張率が異なるにもかかわらず、プロット点数の割合の差は小さかった。従ってこの範囲における微細エトリンガイトとした物質の割合は、直接膨張率に寄与しない可能性が考えられる。一方、 $0.00 < S/Ca \leq 0.05$ 及び $0.05 < S/Ca \leq 0.10$ の各プロット点数割合に着目すると、外側において、より膨張した試料番号3の方が $0.05 < S/Ca \leq 0.10$ のプロット点数割合が多かった。したがって、より膨張率の大きい試料番号3の試料で微細エトリンガイトの粒成長が進んだ可能性が考えられるが、同様の膨張率を示した試料番号1の試料では、 $0.00 < S/Ca \leq 0.05$ の方のプロット数がむしろ多くなっている。水中浸漬では、さらに大きなエトリンガイトに粒成長したためとも考えられるが、ASRの効果等も考慮する必要がある、詳細は、今後、より多くの環境条件及び膨張率の異なるDEF試料の観察により、明らかにしていく予定である。

参考文献

- 1)D. Heinz and U. Ludwig, Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cement, pp. 189-194, 1986.
- 2)H.F.W. Taylor et al., Delayed Ettringite Formation, Cement and concrete Research, Vol.31, pp.683-693, 2001.
- 3)羽原俊祐ほか, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 28, pp. 743-748, 2006.