

エトリングイト二次生成時の共存物質の種類と分析前の乾燥湿度が反応生成物に及ぼす影響

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 斉藤 成彦

1. はじめに

近年、セメント・コンクリート硬化体における外部硫酸塩劣化および DEF に対する関心が高まっている一方、その原因となるエトリングイトの二次生成や膨張性状についての詳細は未解明な点が多い。これまでの著者らによる検討の結果、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、エトリングイト二次生成量が短時間で増大することが明らかになった。これは、水和後 R.H.11%で乾燥させた試料の分析結果であるが、一方でエトリングイトは脱水することで非晶質化することが報告されている²⁾。したがって、分析前の試料の乾燥条件が異なる場合では水和生成物に変化する可能性も考えられる。

本研究では、モノサルフェートに各種物質を共存させて硫酸ナトリウム練り混ぜ水和した試料の水和後における乾燥湿度が、反応生成物に及ぼす影響について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、既報¹⁾と同様に常圧水溶液法によって合成した。また共存物質としてゾルゲル法による合成 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。上記物質は、110°C 乾燥炉で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

Ms および共存物質は、質量比 1:1 で混合した。CH+AS の配合は、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 日間養生し、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 μ m 以下まで粉碎し、飽和塩溶液を用いて R.H.11%, 33%, 66%, 85%となるように調湿した真空デシケータ内で恒量となるまで乾燥した。

2. 3 分析

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、中赤外 FT-IR 測定を行い、非晶質相までを含めた試料の原子結合状態の評価を行った。FT-IR は、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 32 回として KBr 錠剤法により測定を実施した。

3. 実験結果および考察

Quartz 共存試料、C-S-H 共存試料(C/S=1.4)および (CH+AS) 共存試料(C/S=1.4)の各乾燥湿度における XRD パターンを図 1~3 に、IR スペクトルを図 4~6 にそれぞれ示す。

図 1 より、Quartz 共存試料では、 $2\theta=10.0^\circ$ 付近のモノサルフェートの回折ピークが R.H.33%までの範囲において湿度が低下するほど増大したが、R.H.11%では R.H.33%と比較して低下した。また図 4 より、R.H.85%の場合では、IR スペクトルの 1175 cm^{-1} 付近においてショルダーピークが確認された。これは、加熱脱水により非晶質化したモノサルフェートにおいて確認されているものと一致する³⁾。この非晶質化したモノサルフェート中の SO_4^{2-} の縮重振動に帰属すると考えられるピークは、R.H.66%, 33%では R.H.85%に比べ低下した。しかし、R.H.11%では 1175 cm^{-1} 付近に再度明瞭なピークが確認された。このことから、R.H.85%では結晶および非晶質のモノサルフェートが混在し、R.H.33%までは湿度の低下に伴う非晶質から結晶質への変化が生じたが、R.H.11%まで湿度が低下すると、モノサルフェートは再び非晶質化したものと考えられる。

C-S-H 共存試料については、図 2 の XRD パターンより、結晶質のモノサルフェートピークは確認されず、図 5 の IR スペクトルにも非晶質のモノサルフェート中の SO_4^{2-} 振動ピークは確認されなかった。

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, 乾燥湿度, 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 TEL 055-220-8530

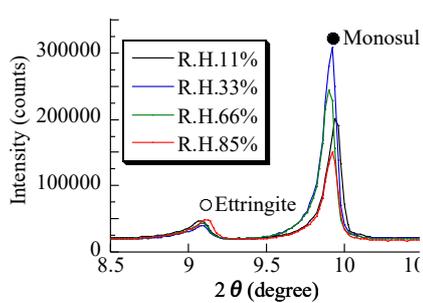


図1 Quartz 共存試料

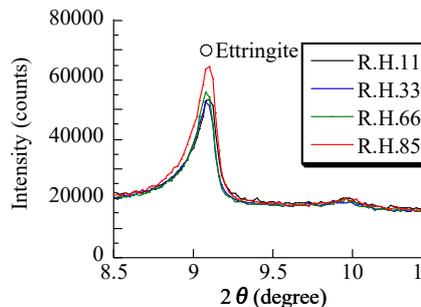


図2 C-S-H(C/S=1.4) 共存試料

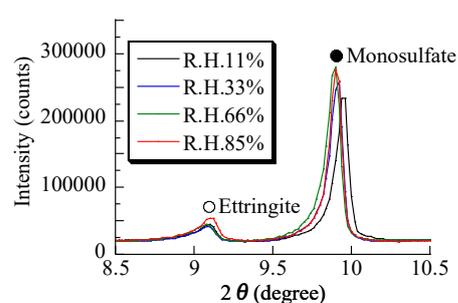
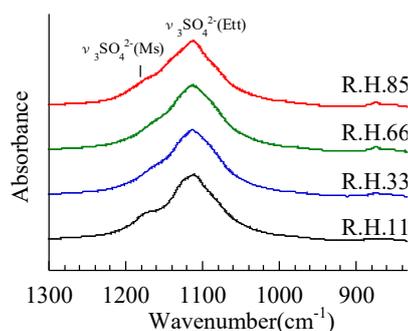
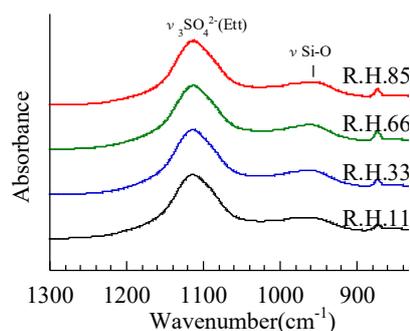
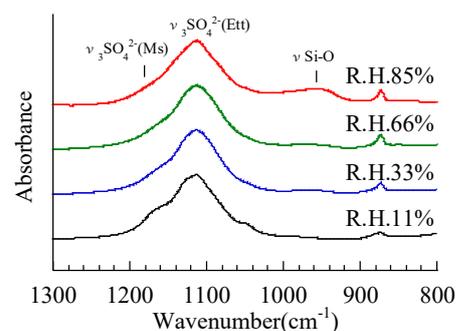


図3 (CH+AS) (C/S=1.4) 共存試料

図4 Quartz 共存試料
の IR スペクトル図5 C-S-H(C/S=1.4) 共存試料
の IR スペクトル図6 (CH+AS) (C/S=1.4) 共存試料
の IR スペクトル

また、 960cm^{-1} 付近に C-S-H 構造中の Si-O 伸縮振動ピークが確認されたが、これらについて湿度条件による顕著な変化は見られなかった。

(CH+AS)共存試料については、図3に示すように、R.H.85%から R.H.11%にかけて湿度が低下するのに伴い、 $2\theta=10.0^\circ$ 付近のモノサルフェートのピークが低下する傾向にあった。また図6のIRスペクトルにおいて、R.H.85%~R.H.33%の範囲で 1175cm^{-1} 付近のショルダーピークは確認されなかった。しかし、R.H.11%の試料では Quartz 共存試料と同様、 1175cm^{-1} 付近に明瞭なピークが確認された。さらに R.H.85%試料では、 960cm^{-1} に Si-O 伸縮振動ピークが確認された。これは、既報りと同様に CH と AS の反応により C-S-H が形成されたことを示すと考えられるが、このピークは湿度低下に伴って低下し、R.H.11%では消失した。

以上のことから、C-S-H の共存下では、湿度の低下に伴い結晶性モノサルフェートが分解した場合でも、C-S-H が Al の受け皿になりうる (C-A-S-H を形成する) ため、非晶質モノサルフェートが形成されないものと考えられた。一方で、(CH+AS)共存試料では、試料中に生成した C-S-H の Si-O 結合が湿度低下に伴い変化したことから上記効果がなくなり、R.H.11%で非晶質のモノサルフェートが生成したものと考えられる。

また図1~3のXRDパターンより、いずれの物質が

共存した場合においても、湿度低下に伴い $2\theta=9.0^\circ$ 付近のエトリンガイトの回折ピークはわずかに低下した。合成エトリンガイト単体では湿度低下による変化は生じないと報告されているが²⁾、他の相が共存している場合では、エトリンガイトは湿度の低下に伴い、非晶質化もしくは分解する可能性が示唆された。

4. まとめ

- (1) モノサルフェートは、C-S-H が存在しない場合では R.H.33% までの湿度低下に伴い非晶質から結晶質へ変化したが、R.H.11% では再び非晶質化した。
- (2) C-S-H が共存している場合では、湿度低下に伴い結晶性モノサルフェートが一部分解しても、非晶質モノサルフェートは形成されなかった。

参考文献

- 1) 渡邊直哉ほか: C-S-H の共存によるエトリンガイト二次生成挙動の経時変化, 令和2年度土木学会全国大会講演要旨, V-160 (2020)
- 2) 野澤里渚子ほか: 乾燥条件および温度履歴がエトリンガイト結晶中の水分状態に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.70, No.1, pp.2-8 (2016)
- 3) 鈴木英介ほか: モノサルフェートの熱分解と炭酸化, 無機マテリアル, Vol.8, No.290, pp.17-25 (2001)