

エトリング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

エトリングタイトの遅延生成 (Delayed Ettringite Formation: DEF) は、硬化後年月を経たコンクリート中にエトリングタイトが二次生成する現象であり、二次生成したエトリングタイトによりコンクリートが膨張してひび割れが発生した事例が報告されている¹⁾。

既往の研究において、DEFの発生条件として、配合に硫酸塩成分を多く含むこと、打込み後に高温履歴があること、硬化後に多くの水分供給があることが挙げられている¹⁾。これらの3条件を満たし、エトリングタイトが遅延生成する過程において、膨張が生じる前の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、硫酸塩として硫酸カリウムを添加したモルタルの円柱供試体の一面水中浸漬を行い、接水面からの深さごとの可溶性SO₃量・pH・化学組成の経時変化関係から膨張前の反応を検討した。

2. 実験

2. 1 供試体作製

水セメント比 0.5, 砂セメント比 2.0, 硫酸カリウムをSO₃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。セメントには早強ポルトランドセメント, 細骨材にはセメント強さ試験用標準砂を使用した。なお、膨張量計測用には4×4×10cmの供試体, その他の試験用にはφ5×10cmの円柱供試体を作製した。

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°C/hで85°Cまで加熱し、85°Cを12時間保持した後、昇温速度20°C/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。それぞれの養生条件に関して、複数の円柱供試体を作製し、次節に示す実験項目を実施した。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1cmを切断して除去した後に、切断面を除く面をエポキシ樹脂で被覆し、防水加工を行った。その後、材齢7日で水中浸漬を開始した。

2. 2 試験方法

水中浸漬日数7, 24, 35, 50, 62日において、円柱供試体を各養生条件につき1体ずつ取り出し、接水面から1cm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、イオンクロマトグラフィーにより可溶性SO₃量を、蛍光X線分析により化学組成を測定した。

可溶性SO₃量は、円柱供試体から切り出した各試料片を300μm以下に全粉碎し、同質量の水と2分間攪拌した後に、そのろ液について、イオンクロマトグラフィーで計測したSO₄²⁻量から算出した。併せてろ液のpHを計測することで、硬化体のpHとした。

本試験と同様に、硫酸カリウムとしてSO₃を2%添加し、高温養生を行ったコンクリート供試体の膨張量を計測した既往の研究結果を図1に示す²⁾。水中浸漬2ヶ月以降膨張を開始し、4ヶ月において、0.33%程度の膨張が確認されている。そこで、本研究では、膨張開始前に相当する水中浸漬日数において、試験を実施した。なお、本試験において、高温養生の供試体の膨張量は材齢69日において0.03%以下であり、著しい膨張は確認されていない。

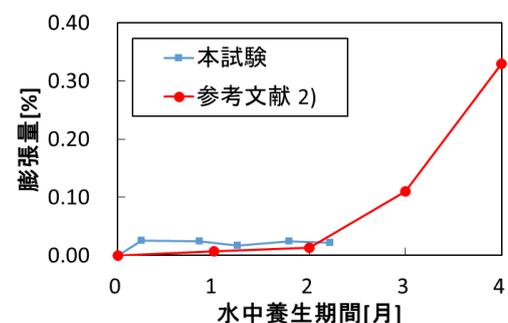


図1 膨張量の推移²⁾

キーワード DEF, エトリングタイト, 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

3. 結果と考察

3. 1 生成物

図2に材齢7日（水中浸漬前）における各養生を行った供試体のX線回折図を示す。20°Cの常温養生の供試体では、エトリンガイト（Ett.）が確認されたが、85°Cの高温養生の供試体では認められなかった。図3および図4に材齢14日（水中浸漬7日）における常温養生および高温養生の供試体のX線回折図を接水面からの深さごとにそれぞれ示す。常温養生の供試体では、水中浸漬後もエトリンガイトが残存した。一方、高温養生を行った供試体では、接水面からの深さによらず、エトリンガイトの生成は認められなかった。図5、図6、図7に材齢42、57、69日（水中浸漬日数35、50、62日）における高温養生を行った供試体の各接水面からの深さごとのX線回折図をそれぞれ示す。水中浸漬35日においては、エトリンガイトの生成は確認されなかったが、水中浸漬50日において、接水面を基準に0~1cmおよび1~2cmにおいてエトリンガイトが生成した。また、水中浸漬を62日において、0~2cmに加え、2~3cmにおいてもエトリンガイトの生成が確認された。これらの結果から、浸漬日数の増加によって、接水面から深さ方向にエトリンガイトが段階的に生成することが確認された。なお、図3~図7中に示す■のピークについては、化合物の同定に至っていないため、今後詳細な検討を行う。

3. 2 可溶性SO₃量・pH・化学組成の経時変化

常温養生および高温養生の供試体に関して、浸漬日数の増加に伴うモルタル中の可溶性SO₃量の推移を図8および図9に、硬化体のpHの推移を図10および図11に、それぞれ接水面からの深さごとに示す。

また、各養生の供試体に関して、浸漬日数の増加に伴う蛍光X線分析により計測したモルタル中の全SO₃の質量比の推移を図12および図13に、全K₂Oの質量比の推移を図14および図15に、それぞれ接水面からの深さごとに示す。

図8、図9より、材齢7日（水中浸漬前：図8、図9の水中浸漬日数0日に相当）における可溶性SO₃量について、高温養生の供試体では0.25%程度であった。これは、モルタル中の全SO₃の10%程度に相当し、90%程度のSO₃はセメント硬化体中で固定化

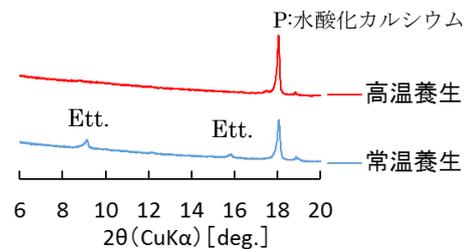


図2 水中浸漬前（材齢7日）のX線回折図

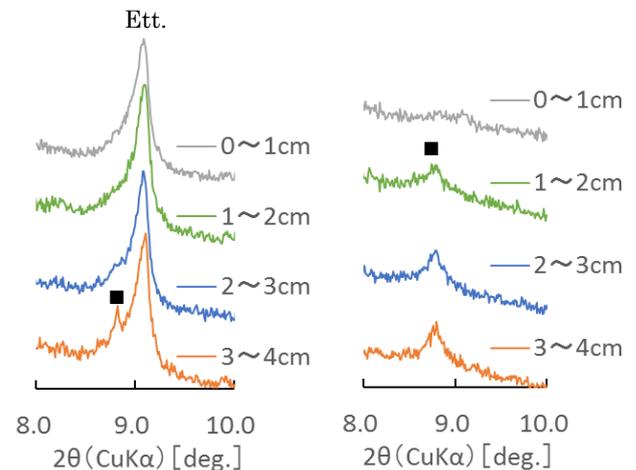


図3 水中浸漬7日のX線回折図（常温養生）

図4 水中浸漬7日のX線回折図（高温養生）

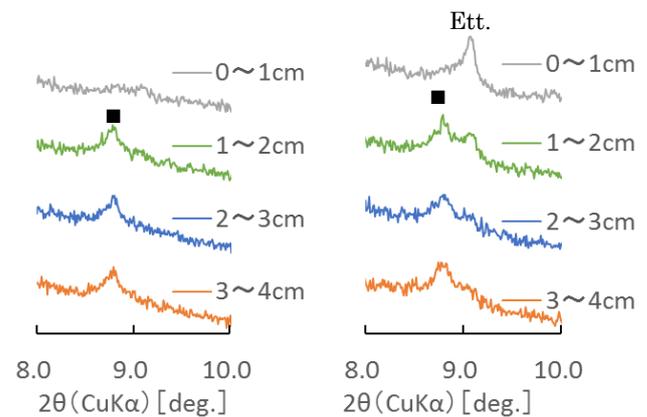


図5 水中浸漬35日のX線回折図（高温養生）

図6 水中浸漬50日のX線回折図（高温養生）

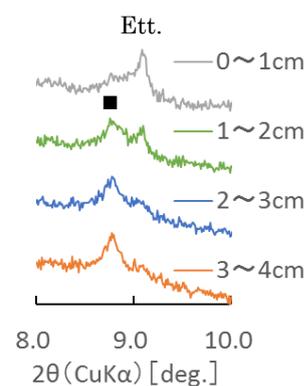


図7 水中浸漬62日のX線回折図（高温養生）

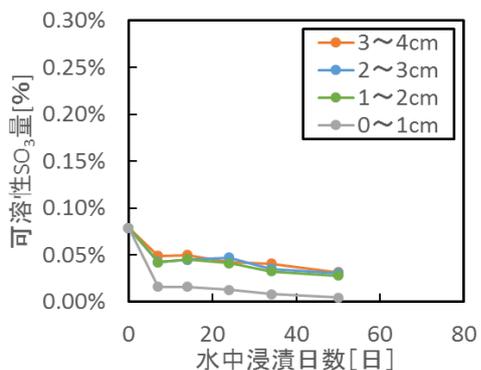
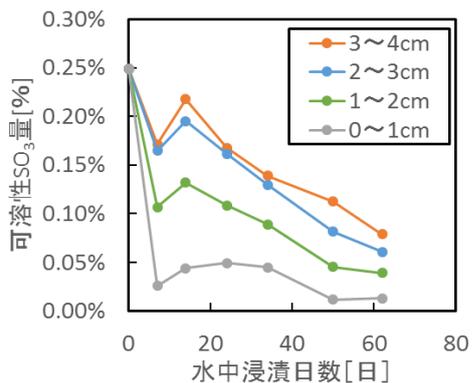
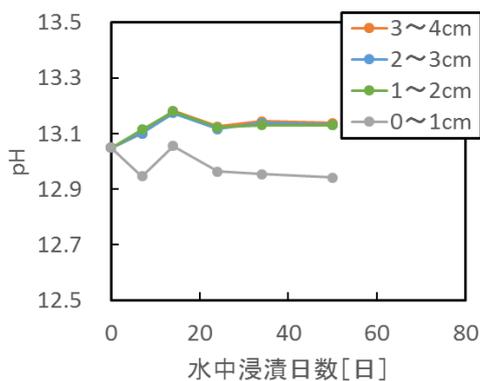
図8 可溶性 SO₃ 量の推移 (常温養生)図9 可溶性 SO₃ 量の推移 (高温養生)

図10 硬化体の pH の推移 (常温養生)

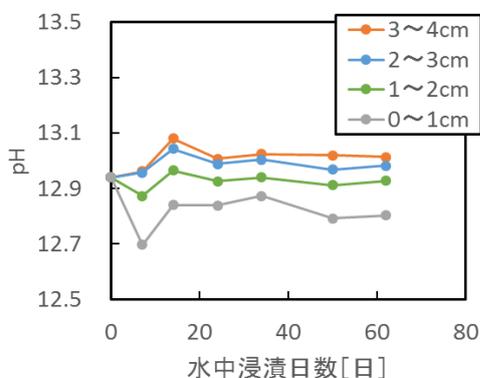


図11 硬化体の pH の推移 (高温養生)

されていると考えられる。一方、常温養生の供試体では可溶性 SO₃ 量は 0.1% 以下であり、高温養生の供試体に比べて少ない。これは、SO₃ がエトリンガイト

として固定化されているためであると考えられる。水中浸漬 7 日において、可溶性 SO₃ 量は減少する傾向がある。接水面に近いほど減少量が多い傾向があり、図 12、図 13 より、モルタル中の全 SO₃ 量についても接水面に近いほど減少していることから、浸漬した水中に SO₃ が溶出したと考えられる。

図 9 より、高温養生を行った供試体に関して、接水面を基準に 0~1cm においては、水中浸漬日数 7 日以降、可溶性 SO₃ 量は増加した後、水中浸漬日数 35 日以降において減少し、水中浸漬日数 50 日以降は 0.01% 程度で大きな増減はなかった。一方、図 13 より、モルタル中の全 SO₃ 量に関しては、水中浸漬日数 7 日以降増加し、水中浸漬日数 35 日以降において横ばい傾向にある。これらのことから、接水面からより深い供試体内部から可溶性の SO₃ が移動供給された後に、エトリンガイトとして固定化したものと考えられる。

図 9 より、接水面を基準に 1~4cm においては、水中浸漬日数 7 日以降、可溶性 SO₃ 量は増加した後に減少する傾向がある。一方、図 13 より、モルタル中の全 SO₃ 量については水中浸漬日数 7~14 日以降は横ばい傾向にある。したがって、エトリンガイトが生成していない水中浸漬日数においても、全 SO₃ 量に変化しないにも関わらず、可溶性の SO₃ 量が 0~1cm に比べて多いものの減少していることから、エトリンガイトではなく、他のセメント硬化体に SO₃ が固定化していることが推察される。

図 14、図 15 より、水中浸漬 7 日において、モルタル中の全 K₂O 量は、水中浸漬前 (図 14、図 15 中の水中浸漬日数 0 日に相当) と比較して減少する傾向がある。接水面に近いほど減少していることから、SO₃ と同様に浸漬した水中に溶出したと考えられる。常温養生と比較して、高温養生の供試体は、水中浸漬に伴う全 K₂O 量の減少が大きい傾向があり、K⁺ が溶出しやすいと考えられる。図 10、図 11 より、硬化体の pH についても、常温養生に比べて高温養生の供試体の方が低く、水中浸漬に伴う低下が大きい傾向があり、全 K₂O 量の減少による影響が大きいものと考えられる。

図 15 より、高温養生の供試体に関して、水中浸漬日数が増加しても、接水面に近いほど、モルタル中の全 K₂O 量が少なく、図 11 より硬化体の pH も低い傾

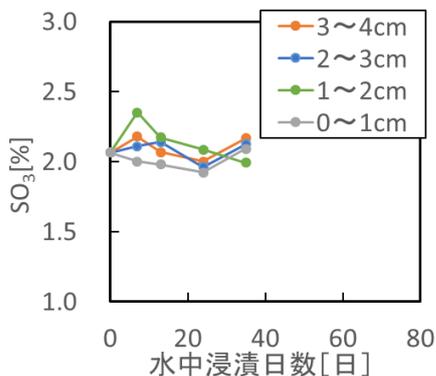


図 12 モルタル中の全 SO_3 量 (常温養生)

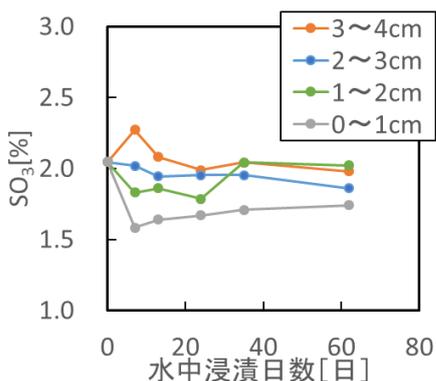


図 13 モルタル中の全 SO_3 量 (高温養生)

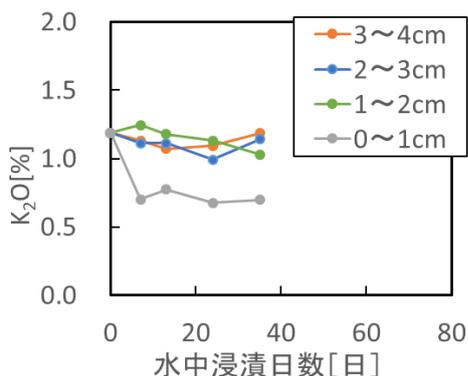


図 14 モルタル中の全 K_2O 量 (常温養生)

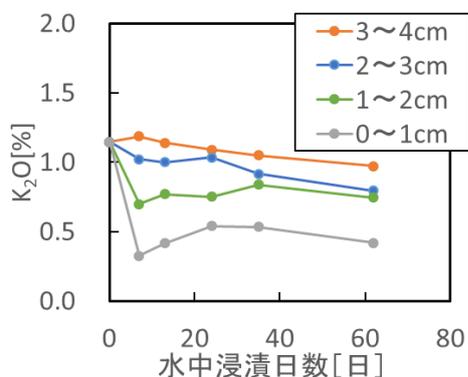


図 15 モルタル中の全 K_2O 量 (高温養生)

向があることから、モルタル中の間隙水の pH も接水面に近いほど低い可能性が考えられる。モルタル中の全 K_2O 量が少なく、硬化体の pH が低い接水面に

近いほど、初期にエトリンガイトが確認されていることから、水の供給の影響の一つとして、間隙水中の pH を低下させることが、エトリンガイトの生成に影響している可能性が考えられる。

4. まとめ

硫酸カリウムを添加したモルタル円柱供試体の一面水中浸漬を行い、DEF による膨張が生じる前の反応について以下の結果を得た。

- (1) 高温養生の供試体では、浸漬日数の増加に伴い、接水面から深さ方向にエトリンガイトが段階的に生成することが確認された。
- (2) 常温養生と比較して、高温養生の供試体は材齢初期における可溶性 SO_3 量は多く、浸漬日数の増加に伴い、減少することが確認された。エトリンガイトが確認されていない水中浸漬日数においても、可溶性の SO_3 量が減少していることから、エトリンガイト以外のセメント硬化体に SO_3 が固定化されているものと考えられる。
- (3) 常温養生と比較して、高温養生の供試体は、 K_2O の水への溶出量が多く、硬化体の pH も低い傾向があり、接水面に近いほどその傾向が大きいことが確認された。したがって、DEF における水の供給の影響の一つとして、 K^+ の溶出により、間隙水中の pH が低下することが、エトリンガイトの生成に影響するものと考えられる。

参考文献

- 1) 羽原俊祐, 小山田哲也, 谷村充: エトリンガイトの遅延生成によるコンクリートの膨張劣化 (日本における事例), 硫酸と工学, pp.61-69, 2012
- 2) 鶴田孝司, 鈴木浩明, 上原元樹: 硫酸塩の添加量が硫酸塩の遅延生成に及ぼす影響, 土木学会第 71 回年次学術講演会, pp.1061-1062, 2016