

DEF膨張の予測に関する評価方法の検討

岩手大学 学生会員 ○下田 瞬
岩手大学大学院 学生会員 福田 峻也
岩手大学 正会員 羽原 俊祐
岩手大学 正会員 小山田 哲也

1 はじめに

エトリンガイトの遅延生成(DEF)は、硫酸塩を多く含み、70℃以上の高い温度で蒸気養生を行ったコンクリート製品に見られる特有の劣化現象である。実際のコンクリート製品が膨張を起こすには、数年以上の長い期間が必要である。製品の出荷前に、コンクリート製品が将来 DEF を起こす可能性があるか、ないかについて判定する評価方法が必要とされている。ここでは、蒸気養生後に分解したエトリンガイトに注目し、溶出する硫酸イオン濃度を測定する方法を検討し、将来、DEFが生じるか否かを判定する評価方法の検討を行なった。

2 DEF 劣化について

DEFの生起条件の検討の結果、DEFは過剰な硫酸塩、高温の蒸気養生、供用時に常温の十分な水分供給があることの3つの条件が重なった場合にのみ生起することが明らかになった^{1,2,3,4)}。DEFのメカニズムについて考えてみると、エトリンガイトの生成-分解-再生成が関係する。図1¹⁾に示すように、蒸気養生前では間隙質相と石こう(硫酸アルカリ)が反応して、エトリンガイトを生成するが、蒸気養生後には、そのエトリンガイトが消失する。膨張後の硬化体には、再度、エトリンガイトが生成している。この現象からエトリンガイトの遅延生成(Delayed Ettringite Formation)と呼ばれる。蒸気養生により、エトリンガイトが分解するのは、高温ではモノサルフェート水和物が安定であること、アルカリが混練水中に多い場合には、エトリンガイトの分解が加速されることが知られている。

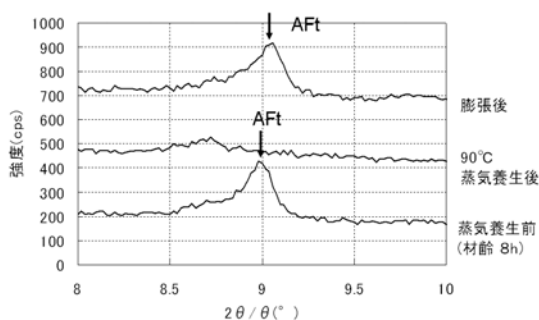


図1 XRD¹⁾

3 実験結果

3.1 DEF 判定方法の検討

DEFの生起条件を把握したが、蒸気養生を行ったコンクリート製品が将来膨張するか、否かについて評価判定する手法が必要である。ここでは、コンクリート中の硫酸イオン濃度に注目した。Weikerらは、蒸気養生を行ったコンクリート中の硬化体の空隙水の組成について報告している⁵⁾。そのうちの硫酸イオン濃度の結果を表1にまとめた。蒸気養生前は、混練水中の硫酸イオン濃度は300-330mmol/Lであるが、蒸気養生を行わず、材齢5日後の硫酸イオン濃度は10mmol/Lに低下する。材齢初期には硫酸アルカリや石こう(半水)から、硫酸イオンが供給され、間隙質と活発に反応して、エトリンガイトを生成する。硫酸イオンの減少とともに、エトリンガイトはさら

に、モノサルフェート水和物に転化する。したがって、常温養生の場合の材齢5日での硫酸イオン濃度は10mmol/Lと低い。一方、蒸気養生を行った場合、養生温度が高いほど高い硫酸塩濃度を示す。活発にエトリンガイトが生成している蒸気養生前は300-330mmol/Lであるが、90℃養生後の材齢5日では370mmol/Lとなる。エトリンガイトが分解して、その時生じた硫酸イオンはモノサルフェート水和物とならずに、細孔溶液中に残っていることになる。

表1 空隙水中の硫酸塩濃度(mmol/l)

	蒸気養生前(8h)	蒸気養生後(5d)
普通セメントの標準養生	330	10
同セメントの60℃養生	300	170
同セメントの90℃養生	320	370

この知見を、DEFの判定に応用することとした。蒸気養生によりエトリンガイトから分解した硫酸イオンが、それだけ、空隙水中に存在しているか、容易に溶け出す硫酸塩がどれだけあるかが分かれば、その後のエトリンガイトの生成量が判定されるはずである。混練水中の溶出した化学成分の分析は容易であるが、硬化体からの細孔溶液の搾取には、専用の地具や高圧プレス装置が必要であることから、ここでは、同一材齢の硬化体を圧壊し、2.0mm以下の粉末にし、それを適切な水粉体比で短時間に溶出させ、抽出液中の化学成分を分析することにより、細孔溶液中の溶出イオンの定量を試みた。注目するイオンは硫酸イオンとし、イオンクロマトグラフにより定量した。

DEF膨張量の測定に用いる配合及び供試体(4×4×16cm)を用い、ジョークラッシャー、トップグラインダーを用い、2.0mm以下に粉砕した。このモルタル粉末について、水粉体比を1:1、2:1、10:1の3水準で、溶出濃度の変化、水粉体比についての検討を行なった。表2よりモルタル1gから溶出される硫酸イオンは、水粉体比に関わらずほぼ一定であることから、溶解可能な硫酸イオンはほぼ全量溶出したことがわかる。水粉体比は小さいものほど、分析精度が高いが、操作性が難しいことを考慮して、水粉体比2:1が適当であると判断した。この検討をもとに、同じ蒸気養生条件の熱履歴を与えた水セメント比0.5のセメントペーストを密閉式ポリプロピレン容器にて養生した。養生後、2.0mm以下に粉砕し、溶出実験を行なった。

実験水準を表3に示す。標準試験方法は、下に示すとおりであり、セメント協会標準試験方法のセメントの水溶性成分の分析方法(I-04)⁶⁾に準じておこなった。

標準試験方法

- ① 早強セメントに硫酸カルウムをSO₃として2%添加し、水セメント比0.5で混練し、セメントペースト150gを100mlポリプロピレン容器にいれ、4時間前養生を行った後、DEF長さ測定モルタルと同様の熱

履歴¹⁾を与え、蒸気養生を行う。

- ② 蒸気養生後、速やかに供試体を粉砕し、セメントペースト試料 2.0mm 全通とする。
- ③ 水：粉体＝40ml：20g の割合で、100mlポリプロピレン容器に密閉し、20℃恒温槽内で 5 分間浸透(200 回/分、振幅 40mm)する。
- ④ ろ紙 5B を使用し、ろ過する。
- ⑤ ろ液 20ml を分取し、0.1mol/L の塩酸 10ml を予め入れた 200ml のメスフラスコに移し、標準線まで蒸留水を加える
- ⑥ この溶液を適切な濃度まで希釈し、pH4-6 に 0.1mol/L の水酸化ナトリウム溶液を用いて調整する。
- ⑦ ⑥の調整溶液をイオンクロマトグラフにより分析。

表2 実験水準と結果

	水(ml)	モルタル粉(g)	水粉体比	硫酸イオン(mg)
1	40	40	1:1	0.304
2	40	20	2:1	0.330
3	50	5	10:1	0.372

表3 実験水準

蒸気養生温度	90、80、70、60℃(20℃常温養生)
硫酸塩の種類	硫酸カリウム(SO ₃ として2%)、無添加

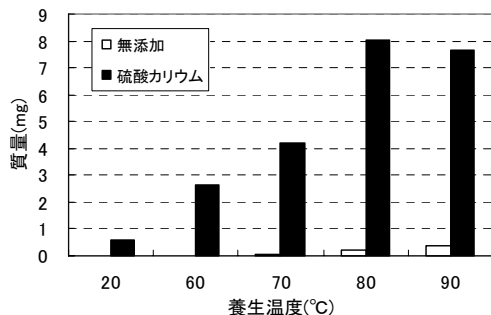


図2 セメント 1g から溶出された硫酸イオン量

セメント 1g に対する溶出硫酸イオン(SO₄²⁻)量を図2に示す。SO₃で2%添加した場合の硫酸塩がすべて溶け出したとすると、それに対応する SO₄²⁻は 24mg となる。早強セメント中の SO₃量は2.8%であるので、57.6mg になる。二水石膏の溶解度は、0.126mg/100gであるから、水粉体比を考慮にいれても、硬化セメントペーストから溶け出した量の二水石膏としての最大溶解量はセメント 1g に対して、硫酸イオン(SO₄²⁻)量 2.1mg となる。硫酸カリウム(SO₃として2%)を添加した場合には、通常の養生では、ほとんど溶出しませんが、温度が増加するにつれて、溶出した硫酸イオン濃度は高くなる。60℃で、2.7mg と二水石膏の場合の溶解度を越え、70℃では 4.2mg、80℃及び90℃では 8.0mg、7.7mg と高い溶出量を示す。このように硬化体中での遊離硫酸イオン量を定量することができる。

蒸気養生の温度が高いほど、硫酸イオン濃度は高くなり、二水石膏の溶解度以上の濃度となる。

3.2 溶出硫酸イオンと膨張量の関係

先に報告されている硫酸カリウムを添加したモルタルの材齢 200 日における膨張量⁴⁾と、溶出硫酸イオンの関係を図3に示した。溶出した硫酸イオン量が多いものほど、モルタルの膨張量は大きい。溶出する硫酸イオンが少ないものは膨張が認められない。二水石膏の溶解度に対応する 2.1mg 以下の硫酸イオン濃度のものでは膨張しない。60℃の蒸気養生ではこれより高い 2.6mg の溶出量を示したが、実際のモルタルでは膨張を示さな

った。この値の近傍に、DEF による溶出硫酸イオンの閾値があると思われる。このように、同一配合のセメントペーストを用いて、所定の蒸気養生条件の熱履歴を与えた硬化体からの溶出硫酸イオン濃度を測定することにより、DEF が生起するか否かの判定を実施することができる。この方法の適用により、コンクリート製品の品質を評価・判定することが可能となる。

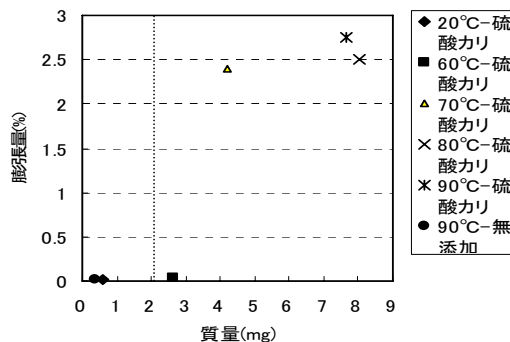


図3 硫酸イオン量と膨張量の相関図(材齢 200 日)

5 まとめ

コンクリート製品について、エトリンガイトの遅延生成(DEF)の評価・判定方法の考案をめざし、蒸気養生によるエトリンガイトの分解、硫酸イオンの溶出に着目して、評価方法を検討した。

- (1) 試料測定が困難である圧搾法にかわり、硬化体を圧壊し、粉末化、水粉体比 2:1 での溶出硫酸イオンの定量により、硬化体中の遊離硫酸イオン量が定量できる。標準的な溶出試験方法を提案することができた。
- (2) コンクリート製品と同じ水セメント比、混和材・剤で作成したセメントペースト硬化体を上述の方法にて、溶出硫酸イオン量を測定する。溶出量が多いものほど、DEF による膨張量は大きい。溶出量と膨張量の間には相関関係がある。
- (3) セメント 1g 当りの硫酸イオン濃度が、二水石膏の溶解度から換算した 2.1mg 以下ならば、所定の養生条件、材料条件においても、DEF の膨張は生じない。この方法を、DEF の判定に適用することが可能となる。

参考文献

- 1) 羽原俊祐ほか: DEF によるコンクリートの硫酸塩膨張について—材料、蒸気養生及び保管条件の影響—, セメント・コンクリート論文集, No. 60, pp.335-341, 2006
- 2) 羽原俊祐ほか: コンクリートの DEF による硫酸塩膨張の生起条件の検討, コンクリート工学年次大会, Vol.28, p.743-748, 2006
- 3) 羽原俊祐、福田峻也: コンクリートのエトリンガイト遅延生成 —DEF 劣化によるコンクリート製品のひび割れ現象と対策—, コンクリートテクノ, Vol.26, No.3, 2007.3
- 4) 福田峻也ほか: DEF 膨張に及ぼすセメント、骨材、硫酸塩の影響, セメント・コンクリート論文集, No.61, (印刷中), 2007
- 5) W.Weiker and R.Herr, Zu einigen problemen der chemie des portlandzementes, Zeitschrift, Chemie 29, H.9, pp.312-327, 1989
- 6) セメント協会: セメント協会標準試験方法・セメントの水溶性成分の分析方法 I-04:2004