

モノカーボネートのエトリングイトへの変質に関する実験的検討

東北大学 学生会員 ○大石 好紀

東北大学大学院 正会員 宮本 慎太郎 山口 潤 皆川 浩 久田 真

1. はじめに

コンクリートに硫酸イオンが作用すると、AFm相や未水和のフェライト相（以下、 C_4AF ）などがエトリングイト（以下、Ett）に変質することで膨張破壊が生じることがある。ここで、AFm相がEttに変質する際の挙動について、例えば小川ら¹⁾や浅本ら²⁾はモノカーボネート（以下、Mc）がEttに変質し難いことを報告している。また、T. Matscheiら³⁾の報告では、炭酸イオンと硫酸イオンの存在下においてMcとEttは共存することを示している。他方で、蒔田ら⁴⁾は方解石（炭酸カルシウム）が存在する環境においてEttの核成長が促進されることを報告している。

本研究では、二次鉱物としてのEttの析出メカニズムを整理する目的で、未水和 C_4AF とMc、炭酸カルシウム（以下、Calc）の混合粉末を硫酸ナトリウム水溶液中で攪拌し、その変質挙動を確認した。

2. 実験概要**2.1 モノカーボネートの作製方法**

本研究で使用した合成McはT. Matscheiら³⁾の報告を参考にしてMcを合成した。詳細には合成 $3CaO \cdot Al_2O_3$ （太平洋コンサルタント製）と炭酸カルシウム試薬（関東化学製、特級）をモル比1:1に調整して、煮沸により脱炭酸したイオン交換水500 mL中で10日間（T. Matscheiらの報告では3~7日間）攪拌することで作製した。作製したMcは速やかにアセトンを用いた水和停止処理を施し、その後、11% R.H.に調湿した窒素循環型デシケータ内で7日間乾燥させたものを種々の試験に使用した。

2.2 攪拌溶液の作製方法

攪拌試験で使用した溶液は、H. J. H. Brouwersら⁵⁾の論文を参考にしてコンクリート内部の細孔溶液を模擬し、水酸化ナトリウム試薬と水酸化カリウム試薬（いずれも関東化学製、特級）を用いて各々の濃度が $[Na^+] = 0.13 \text{ mol/L}$ 、 $[K^+] = 0.48 \text{ mol/L}$ になるようにイオン濃度を調整し、さらに、硫酸ナトリウム試薬（関東化学

製、特級）を使用して溶液中の硫酸イオン濃度が $[SO_4^{2-}] = 0.20 \text{ mol/L}$ になるように調整した。なお、このときのpHは13.6であった。

2.3 攪拌の条件

本研究では、Mcと C_4AF （太平洋コンサルタント製）をモル比1:2で混合した合計1.5 gの粉末試料（MF）と、MF1.5 gに対して外割でCalcを0.5 g添加した混合試料（MFC）をそれぞれ攪拌溶液45 gとともに容量60 mLの蓋付きガラス瓶に投入した。なお、粉末試料の炭酸化を抑制する目的でガラス瓶内には窒素ガスを封入した。攪拌期間は最大で14日間とし、試験時の室内温度は $20 \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。

2.4 測定項目

攪拌試験が終了した粉末試料は吸引ろ過によって固相と液相を分離し、固相は2.1で示した水和停止処理および乾燥処理を実施した。これらの処理を施した粉末試料は、粉末X線回折（XRD）により試料中に含まれる鉱物を同定した。また、採取した液相はイオンクロマトグラフで硫酸イオン量を測定した。

(1) 粉末X線回折

乾燥処理を施した粉末試料はXRD（RIGAKU製）により含有する鉱物を同定した。XRDの測定条件は、X線光源Cu-K α 、管電圧40 kV、管電流40 mA、走査範囲 $2\theta = 5 \sim 65^\circ$ 、ステップ幅: 0.02° 、スキャンスピード: $2^\circ/\text{min}$ である。

(2) イオンクロマトグラフ

吸引ろ過により分離した液相の硫酸イオン量はイオンクロマトグラフ（東ソー製）により液相中の硫酸イオン量を測定した。なお、液相中の硫酸イオン総量を求める際、厳密には反応した水の量を減じる必要があるが、攪拌溶液のモル数と比して粉末試料のモル数が極めて小さいことから、反応により消費された水の減量は無視して硫酸イオン総量を算出した。

キーワード モノカーボネート エトリングイト 石灰石微粉末 核生成 核成長

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学 建設材料学研究室 TEL 022-795-7427

3. 実験結果および考察

表 - 1 に、試験後に採取した溶液の硫酸イオンの減少量を示す。MF-7d, MF-14d では硫酸イオン量は減少したが、MFC-7d では硫酸イオン量は減少しなかった。次に図 - 1 に XRD のチャート図を示す。MF-7d では Mc の他に Ms と考えられるピークが確認できた。ここで、C₄AF が XRD のチャートから消失していることを踏まえると、C₄AF の減少量は 1.93×10^{-3} mol であると考えられるため、この量は硫酸イオン量と同等である。さらに、Mc のピークは試験前 (Ref) のピークと比較して減少していなかった。したがって、この実験系では C₄AF が溶解して Ms が析出したと考えた。さらに、攪拌時間が 14 日になると、Ms のピークが減少して Ett のピークが生じた。ここで、Mc のピークは攪拌 7 日から 14 日の間ではほぼ変化していないため、本研究では Ms が Ett に変質したと考えた。以上の結果から、本研究の範囲では Mc と C₄AF に硫酸イオンを作用させた場合、C₄AF の反応が優先されて Ms や Ett が析出したが、Mc はほとんど変質しなかったと考えられる。この結果は、Mc と Ett は同じ系内において共存が可能であることを示している T. Matschei ら³⁾ の報告を支持する結果と言える。

一方で、MFC-7d の実験系では Mc と Calc のピークのみが確認できた。したがって、MFC の実験系では Ms と Ett のピークが確認できなかったことに加えて液相中の硫酸イオン量が減少していないことから、MF の実験系とは異なり、C₄AF は炭酸イオンの作用により Ms や Ett ではなく Mc に変質したと考えられる。なお、この実験系には Calc が存在しているものの、本実験では蒔田ら⁴⁾ が報告したような Calc の添加による Ett の析出の促進は起こらなかったと言える。また、Calc を添加したことで Mc と C₄AF には炭酸イオンと硫酸イオンが作用していると考えられるが、T. Matschei ら³⁾ が報告するような Mc と Ett が共存する状態とはならず、Mc の生成のみが認められた。これは、カルシウムイオンやアルミニウムイオンが Ett の核生成に必要な濃度、すなわち過飽和になる前に Mc の核成長が優先して生じたためと考えられる。

まとめ

本研究では、フェライト相 (C₄AF) とモノカーボネート (Mc) を混合した試料に硫酸イオンが作用したときの変質挙動について整理した。その結果、粉末試料

表 - 1 液相中の硫酸イオン濃度

	MF-7d	MF-14d	MFC-7d
	10^{-3} mol		
初期硫酸イオン量	8.95×10^{-3}		
硫酸イオン減少量	2.42	2.35	0.24

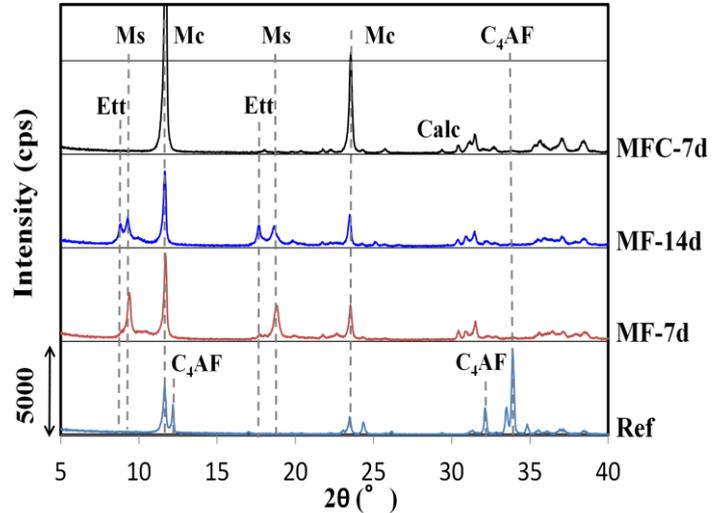


図 - 1 XRD 測定結果

に炭酸カルシウムが含まれていない場合には、C₄AF がエトリンガイト (Ett) に変質したが、Mc はほとんど変質しなかった。一方で、粉末試料に炭酸カルシウムを加えた実験系では、C₄AF は Mc に変質し、Ett は析出しなかった。これは、液相中のカルシウムイオンやアルミニウムイオンが Ett に対して過飽和になる前に Mc の核成長に使用されたためと推察した。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費若手研究 (B) (課題番号: 15K18099) により行われたものである。ここに記して、深甚なる謝意を表す。

参考文献

- 1) 小川彰一ら：熱力学的相平衡物質移動モデルを用いたスラグ系セメントの硫酸塩膨張メカニズムに関する検討, Cement Science and Concrete Technology, Vol. 67 2013
- 2) 浅本ら：遅延エトリンガイト生成に及ぼす炭酸イオンの影響に関する検討, コンクリート工学年次論文集, pp.819-824, Vol. 38, No.1, (2016)
- 3) T. Matschei et al.: The AFm phase in Portland cement, Cement and Concrete Research 37 (2007) pp. 118-130
- 4) 蒔田ら：エトリンガイト結晶成長へのカルサイト添加の影響, 第 62 回セメント技術大会講演要旨, pp. 206-207 (2008)
- 5) H. J. H. Brouwers, R.J.van Eiji : Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC, Cement and Concrete Reserch 33 (2003) pp. 191-196