

種々の水和物の近傍における ettringite の生成し易さの違いに関する検討

東北大学 学生会員 ○高橋 佑香

東北大学 正会員 宮本 慎太郎 皆川 浩 久田 真

1. はじめに

遅れエトリンタイト生成 (DEF) に起因する膨張劣化は水和初期に高温履歴を受けたコンクリートに生じる劣化の一つである。DEF は、コンクリートに膨張ひび割れを生じさせ、構造物の変形や劣化・損傷に影響を及ぼすこともある重大な劣化現象である。現時点で、DEF に起因する膨張ひび割れの発生に関する詳細なメカニズムについては不明な点が多い。ただし、一つの考察として ettringite (以下, Ett) の析出サイトや硬化体中の共存物質が膨張に強い影響を及ぼしていると指摘されている^{1),2)}。本研究では種々の水和物の近傍における Ett の生成し易さの違いを明らかにする目的で、合成した AFm 相と C-S-H を用いた要素試験を実施した。

2. 実験概要

2.1 水和物の合成

本研究で使用した monosulfate (以下, Ms) と monocarbonate (以下, Mc) は T.Matschei ら³⁾の報告と大石ら^{4),5)}の報告を参考に作製した。詳細には、それぞれ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₃A, 太平洋コンサルタント製) と硫酸カルシウム二水和物 (関東化学製, 特級) あるいは炭酸カルシウム (関東化学製, 特級) をモル比 1 : 1 に調整した試料と煮沸により脱炭酸したイオン交換水 500 mL を蓋付き容器に入れて窒素を充填した。この容器を Ms の場合は 80 °C の乾燥炉内, Mc の場合は 20 ± 2 °C の試験室内に静置して 10 日間反応させた。作製した Ms と Mc は速やかにアセトンを用いた水和停止処理を施しドラフトチャンバー内で約半日かけてアセトンを揮発させた後、窒素を循環したデシケーター内で 7 日間乾燥させたものを用いた。

C-S-H は田熊ら⁶⁾の報告を参考に、部分加水分解によるゾル-ゲル法を用いて作製した。テトラエチルオルトケイ酸 (TEOS, 化学式: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, 関東化学製) にエタノールを加え、これに加水分解に必要な水分として希釈した塩酸を添加し、加水分解を促進させた。こ

のとき TEOS, エタノール, 水, 塩酸のモル比は 1 : 4 : 2 : 0.02 とした。この SiO_2 成分の水溶液と、炭酸カルシウムを焼成することで得た Lime (化学式: CaO) の飽和溶液を蓋付き容器に入れ、窒素を充填した。これをスターラーで 2 日間攪拌した後、この混合水溶液をろ過し、得られた沈殿物に凍結乾燥を 2 日間行った。作製した C-S-H は AFm 相と同様の水和停止処理を施した。

2.2 溶液の作製

要素試験で使用した溶液は、H.J.H.Brouwers ら⁷⁾の論文を参考に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 $[\text{Na}^+] = 0.13 \text{ mol/L}$, $[\text{K}^+] = 0.48 \text{ mol/L}$ になるようにイオン濃度を調整し、コンクリート中の細孔溶液を模擬した。さらに Ett の析出を促す目的で、硫酸ナトリウム試薬 (関東化学製, 特級) を硫酸イオン濃度が $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.20 \text{ mol/L}$ になるようにこの溶液に添加した。

2.3 要素試験の条件

本研究では、連結した三つのセルにそれぞれ Mc と Mc+C-S-H, Ms を投入し (以降, 各セルをそれぞれ W-1, W-2, W-3 と呼称する), このセル内に 2.2 で作製した溶液を充填した。セルの寸法は内径 40 mm, 長さ 300 mm であり、固相は 0.003 mol ずつ投入した。なお, 各セルの間には織布を用いたフィルターを設置して液相のみが通過できるようにした。水和物の浸せき期間は 28 日間とし, 試験時の室内温度は 20 ± 2 °C に設定した。

2.4 測定項目

要素試験が終了した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。この粉末試料に対して卓上粉末 X 線回析装置 (XRD, Malvern panalytical 製, Aeris) を使用して固相に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 40kV, 管電流 15mA, 走査範囲 $2\theta = 5\sim 70^\circ$, ステップ幅: 0.022° , スキャンスピード: $6.5^\circ/\text{min}$ とした。

キーワード DEF ettringite AFm 相 C-S-H

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 TEL022-795-7427

3. 結果および考察

図-1に要素試験後における各セル内の固相のXRD分析の結果を示す。W-1およびW-2ではMcのピークのみが確認でき、二次鉱物が析出したと考えられる大きな相組成の変化は認められなかった。一方で、W-3ではMsのピークのほかに、Ettとthaumasite（以下、Ts）、hem carbonate（以下、Hc）、Mcのピークが確認できた。本稿では、この各セル内の相組成の変化について考察していく。

まず、W-1とW-2で二次鉱物の析出が認められなかったのは、McやC-S-Hを溶液に曝した際に一部が溶解し、これらの水和物が固液間で平衡状態が保たれていたためと考えられた。一方で、Msの含有するW-3では相組成が大きく変化していた。まず、McとHcは炭酸イオンに組成された鉱物であり、Ettは硫酸イオンに組成された鉱物、Tsは硫酸イオンとシリケートイオン、炭酸イオンに組成された鉱物である。Ettについては溶液に添加した硫酸イオンの影響で析出したものと考えられたが、シリケートイオンと炭酸イオンはこの要素試験では溶液に添加していない。このため、W-1とW-2のセル内で平衡状態を保つためにMcやC-S-Hから溶解した炭酸イオンやシリケートイオンがMsのセル内でMcやHc、Tsの析出に寄与したものと考えられる。

ここで、大石ら^{4),5)}の既報では、Mc単相に硫酸イオンを作用させた場合にはEttへの変化は認められないが、Ms単相に硫酸イオンを作用させた場合には容易にEttに変質したことを報告しており、今回得られた結果はこれらの既報の報告と同様である。この点について考察すると、溶液に曝されたMcとC-S-Hは溶解することで自らに組成している化学種を液相にリリースすることで平衡状態を保つことができていたが、MsについてはMcやC-S-Hの溶解により液相にリリースされた炭酸イオンとシリケートイオン、さらには、溶液に添加された硫酸イオンと平衡を保つためにMsからリリースされたアルミネートイオンが結合してEttとTs、Hc、Mcが析出したと考えられた。要約すると、EttやTs、Hc、McはMsと比較して熱力学的に安定した鉱物であり、Msは溶解に転じたと考えられた。このことは液相中の炭酸イオンやシリケートイオンをMs近傍で消費していることにほかならず、試験期間が長期に及ぶと、W-1とW-2内のMcとC-S-Hが減少していくこ

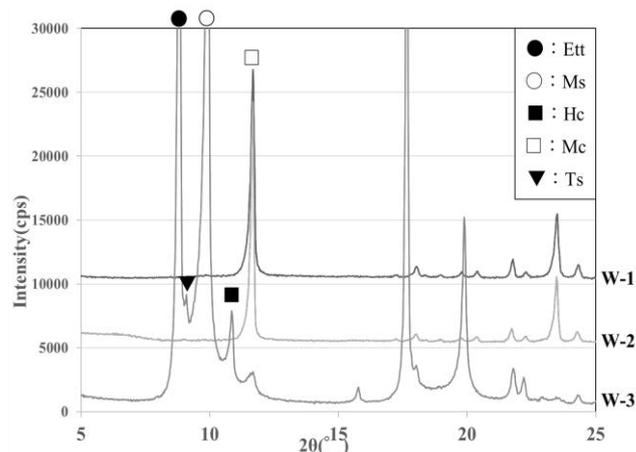


図-1 XRD測定結果

とが推測された。加えて、Tsの熱力学的な安定状態がC-S-Hよりも高ければ、Msが消失した後もTsの増加に伴いC-S-Hの減少が進行する可能性が考えられた。

4. まとめ

本研究では、種々の水和物の近傍におけるEttの生成のしやすさについて、Mc、MsおよびC-S-Hを用いた要素試験により検討した。McやC-S-Hは大きな相組成の変化は認められず、MsはEttやTs、Hc、Mcへの変化が認められた。これは、MsよりもEttやTs、Hc、Mcの方が熱力学的に安定な鉱物であるためだと考察した。

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費JP19H02208の助成を受けて行われました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) H. F. W. Taylor et al. : Delayed ettringite formation, *Cem. Concr. Res.*, Vol.31, pp.683-693, 2001
- 2) 川端雄一郎ら：高温蒸気養生を行ったコンクリートにおけるDEF膨張に関する検討，土木学会論文集E2, Vol.67, No.4, pp.549-563, 2011
- 3) T. Matschei et al. : The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, Vol.37, pp.118-130, 2007
- 4) 大石好紀ら：モノカーボネートのエトリングサイトへの変質に関する実験的検討，土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集，V-4, 2017
- 5) 大石好紀ら：二次鉱物としてのエトリングサイトの沈殿メカニズムに関する検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.71, pp.117-124, 2018
- 6) 田熊靖久ら：ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン，硫酸イオンおよびリン酸イオンの吸着，*日本化学会誌*，Vol.6, pp.415-420, 1999
- 7) H. J. H. Brouwers and R. J. van Eiji : Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC, *Cem. Concr. Res.*, Vol.33, pp.191-196, 2003