

論文 遅延エトリンタイト生成に及ぼす炭酸イオンの影響に関する検討

浅本 晋吾^{*1}・村野 耕基^{*2}・葦重 勲^{*3}・Anura Nanayakkara^{*4}

要旨：本論文では、遅延エトリンタイト生成（Delayed Ettringite Formation, 以下、DEF）に対して、スリランカの石灰フィラーセメントに着目し、石灰石微粉末から長期的に溶出する炭酸イオンの影響について検討を行った。その結果、石灰石微粉末を混和したセメントでは、石灰石微粉末無混和に比べ、DEF が促進される傾向が見られた。炭酸イオン含有溶液に浸漬させると、膨張量が大きくなることが分かり、炭酸イオンによって DEF が促進される可能性が示唆された。さらに、追加検証実験でも、炭酸イオン含有溶液に浸漬した条件においてより多くの硫酸イオンの溶出が認められ、炭酸イオンにより DEF が促進され得ることを確かめた。
キーワード：DEF, スリランカ, 石灰石微粉末, 硫酸イオン, 炭酸イオン, フライアッシュ

1. はじめに

図 - 1 に示すように、スリランカの南部高速道路の一部の橋脚フーチングにおいて、建設後わずか4年で亀甲状のひび割れが観察された。こうした亀甲状のひび割れは、アルカリ骨材反応を要因として考えるのが一般的である。ただし、このフーチングは、長さ 14.3 m × 幅 5.5 m × 高さ 1.4 m もあるマスコンクリートで、水和熱によって内部の温度が 70 以上になっていた恐れがあり、その後、高い地下水位により継続的に水分に曝されていたため、DEF の可能性も指摘されている¹⁾。

本研究では、上記スリランカのフーチングで使われたセメント種類が DEF に与える影響について着目した。スリランカでは低熱セメントを自国で製造することができず、水和発熱低減の観点から、普通ポルトランドセメントの 15 ~ 20% を石灰石微粉末に置換した Portland limestone Cement が一般的に使用されている。李ら²⁾によれば、 $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系の水和反応において、 C_3A が完全に反応した後、石灰石微粉末が存在すると、遊離した CO_3^{2-} とモノサルフェートが反応し、モノカーボネートを生成する。その際、放出される SO_4^{2-} がモノサルフェートやゲル状のアルミネート水和物と反応することで、再びエトリンタイトが生成し、DEF を生じるとしている。川端ら³⁾は、同様のメカニズムで、石灰石細骨材から徐々に溶出される炭酸イオンが長期的な DEF の膨張に寄与する可能性を示している。欧州でも、Silva ら⁴⁾が、普通ポルトランドセメントを石灰石微粉末で 20% 置換したフィラーセメントを用いたコンクリートでは、DEF による膨張が大きくなる実験結果を示している。

以上の既往の研究のもと、本研究では、使用材料の石灰石微粉末や石灰石骨材に由来する炭酸イオンが DEF

に及ぼす影響の検討を行った。使用材料として石灰石微粉末を加えた系と、炭酸イオンの影響をより効果的に把握するため、外部より炭酸イオンを供給する系で、実験を行った。また、DEF を抑制させると報告されているフライアッシュの効果⁵⁾についても併せて検討した。



図 - 1 スリランカの橋脚フーチングの亀甲状ひび割れ

2. 実験概要

2.1 実験供試体

本実験に用いたベースセメントは、スリランカで用いられているセメントの鉱物組成に近い我が国で生産されている早強ポルトランドセメントとした（密度：3.14 g/cm³、比表面積：4540 cm²/g、SO₃含有量：3.21%）。混和材としては、石灰石微粉末（密度：2.71g/cm³、比表面積：4770 cm²/g）、フライアッシュ（密度：2.25g/cm³、比表面積：3930 cm²/g、SiO₂：53.9%）を用いた。水粉体比（W/P）は 50% とし、早強ポルトランドセメントのみを用いた配合（以下、HPC）、石灰石微粉末をセメント質量

*1 埼玉大学 大学院理工学研究科 准教授 博士（工学）（正会員）

*2 埼玉大学 大学院理工学研究科

*3 （一財）電力中央研究所 地球工学研究所バックエンド研究センター 主任研究員 博士（工学）（正会員）

*4 University of Moratuwa Department of Civil Engineering Professor Ph.D.

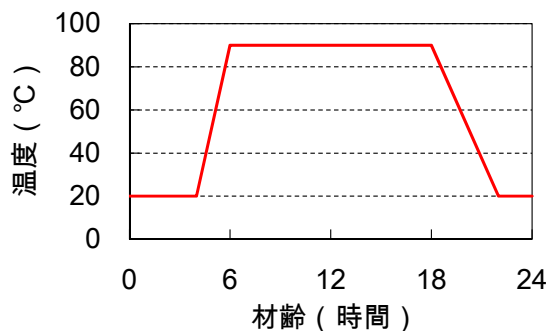


図 - 2 初期高温負荷条件



図 - 3 レーザー変位計による長さ変化測定

の15%置換した配合(以下、LSP)、フライアッシュをセメント質量の25%置換した配合(以下、FA)のセメントペースト、モルタルの供試体を作製した。また、同種の配合で、限られた時間でDEFを効果的に促進するため、既往の研究⁹⁾を参考に、硫酸カリウム(K_2SO_4)をセメントに対する SO_3 添加量として3%となるように混合した供試体も作製した。モルタルの配合は、質量比でセメント:細骨材=1:3とした。細骨材は、表乾密度 2.61 g/cm^3 の川砂を用いた。供試体の形状・寸法は、いずれも $40 \times 40 \times 160\text{ mm}$ の角柱供試体とした。

2.2 DEF促進実験及び長さ変化計測方法

2.1節で示した供試体を打ち込み後型枠内ですぐに封緘し、恒温槽内で、 20°C で前養生を4時間行い、その後2時間で 90°C まで上昇させ、12時間高温負荷を与えた後に、4時間で 20°C まで温度を下げた。さらに 20°C 一定で2時間静置後脱型し、合計24時間をサイクルとした初期高温負荷を供試体を与えた(図-2)。本温度負荷は、Famyの研究⁷⁾を参考に、DEFによる膨張を最も効果的に促進させる条件として採用した。

上記の初期高温負荷を与えたのち、各供試体を 20°C 一定環境下で、2種類の溶液(水道水、および 0.15 mol/L の炭酸イオンを含む水溶液)に浸漬した。Famyらによれば、空隙内pHが高いとDEF膨張が遅れる^{7), 8)}ことが報告されており、効果的にDEFを進行させるため、川端ら³⁾と同様に、水道水は約一ヶ月に一度入れ替えた。炭

酸イオン含有溶液は、外部から高濃度の炭酸イオンを供給することで、DEFに及ぼす炭酸イオンの影響を促進的に評価可能か検討する目的で用いた。なお、本実験では比較的溶解度の高い炭酸セシウムを用いて炭酸イオン含有溶液を作製した。

供試体の膨張量は、レーザー変位計によって供試体長手方向の長さ(精度: $1\text{ }\mu\text{m}$)を両端から測定し(図-3)、膨張量(=長さ変化率)に換算し評価した。なお、長さ変化率を算出する際の初期値は、初期高温負荷を与え、脱型した直後の試験体長さとし、所定材齢においてひずみを測定した。供試体は実験水準ごとに各3体とし、ひずみはその平均によって求めた。大きく膨張することで、レーザー変位計での計測限界を超える膨張量となった場合は、精度 $10\text{ }\mu\text{m}$ のデジタルノギスを使用して、長さ計測を続けた。

3. DEFによる膨張量の測定結果

以下、供試体種類や浸漬溶液に関する条件の凡例は(セメント種類)_{(SO_3 添加量(%))}(浸漬溶液の種類)とする。ここで、浸漬溶液の種類は、水道水をT、炭酸イオン含有溶液をCと表記する。

3.1 水道水に浸漬したセメントペースト、モルタルについて

図-4, 5に、初期高温負荷後、 20°C で水道水に浸漬したセメントペースト、モルタルの膨張量測定の結果を示す。セメントペーストでは、 SO_3 を3%添加し、石灰石微粉末を混和したLSP供試体のみ明らかな膨張が見られた。一方で、モルタルは、 SO_3 を3%添加したLSP、HPC供試体で膨張が認められ、膨張は石灰石微粉末を添加したLSP供試体の方が早く始まったが、最終値はLSPの方が若干小さかった。フライアッシュを混和したFA供試体は、いずれの配合、条件でも明確な膨張は観察されなかった。

ポルトランドセメントや白色セメントに SO_3 を増量添加することにより、DEFによる膨張が促進・増大することは既往の研究(例えば^{3), 6), 7)}でも多く報告されており、HPC、LSPを用いた本研究でも同様の傾向を示した。セメントペーストのHPC供試体も、若干であるが、他と比べると膨張傾向になることが分かる(材齢384日で約 0.18%)。さらに、石灰石微粉末を添加したLSP供試体は、HPCと比較すると、ペースト、モルタルのいずれも早く膨張したため、既往の研究²⁾で指摘されているように、石灰石微粉末から溶出する炭酸イオンの影響でDEFが促進された可能性がある。また、モルタルでHPCよりLSPの最終膨張値が若干小さいのは、LSPは単位セメント量が少なく、エトリンガイトの構成要素である粉体当たりの SO_3 量やアルミネート量が相対的に少ないことに起因し

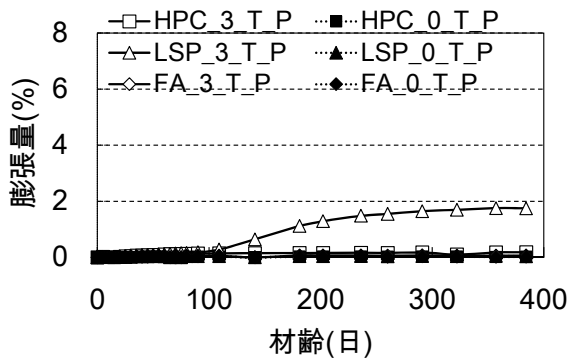


図 - 4 水道水に浸漬させた各配合のセメントペーストの膨張量

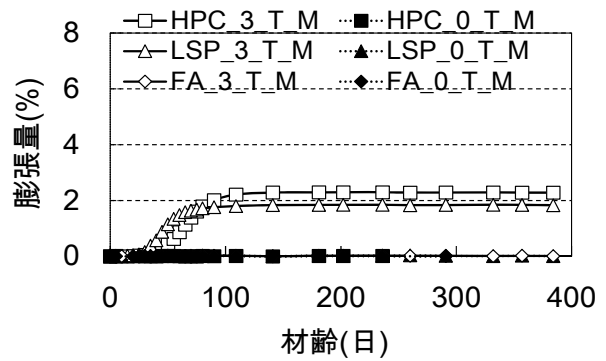


図 - 5 水道水に浸漬させた各配合のモルタルの膨張量

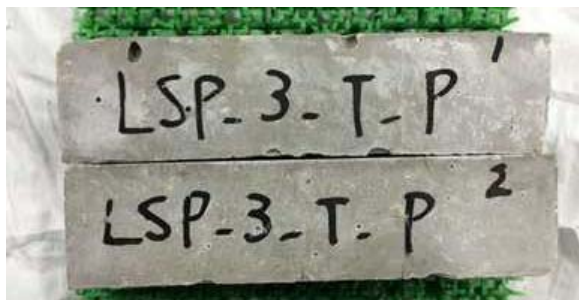


図 - 6 水道水に浸漬させた LSP 配合 (SO₃ を 3% 添加) の表面写真 (左: セメントペースト, 右: モルタル)

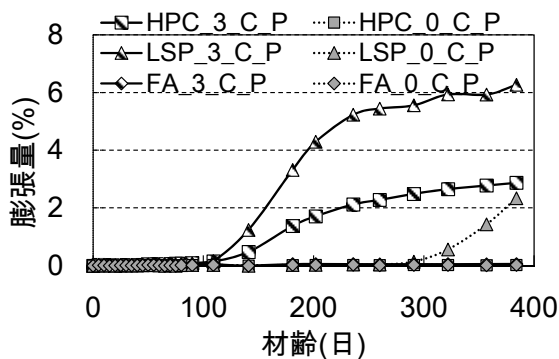


図 - 7 炭酸イオン含有溶液に浸漬させた各配合のセメントペーストの膨張量

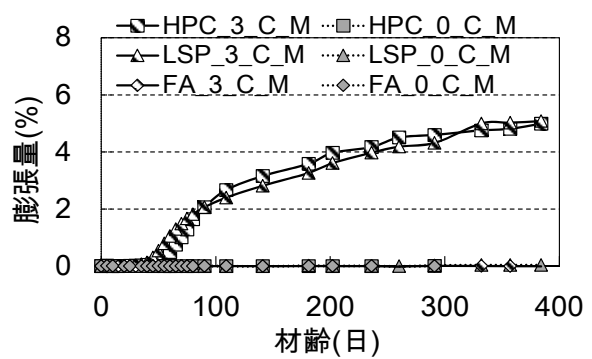


図 - 8 炭酸イオン含有溶液に浸漬させた各配合のモルタルの膨張量



図 - 9 炭酸イオン含有溶液に浸漬させた LSP 配合 (SO₃ を 3% 添加) の表面写真 (左: セメントペースト, 右: モルタル)

ていると考えられる。よって、LSP 供試体では、HPC に比べ、エトリンサイト再生成の 1 要因となるセメント中の SO₃ 量やアルミネート相が少ないために、DEF による最終的な膨張も小さくなった可能性がある。一方で、ペーストでは、SO₃ を 3% 添加した HPC_3_C_P は膨張が始

まっておらず、本考察の検証はできない。今後、ペーストの再実験を含め 検証する必要があると認識している。

セメントペーストとモルタルの膨張を比べると、モルタルの膨張開始が早かった。DEF はセメントペーストマトリックスが膨張する現象であり、モルタルの場合、骨

材が膨張を拘束するため、骨材周辺で応力が不均一になり、ひび割れを発生しやすくなると考えられる。実際、表面ひび割れはモルタルの方が早く観察され、ひび割れの数もセメントペーストより多い(図-6)。このひび割れが発生すると、ひび割れを通じて DEF に必要な水分が内部まで浸透しやすくなる。以上のことから、モルタルは、ひび割れ発生による見かけ上の体積増加と水分浸透による DEF 促進によって、ペーストに比べ膨張が早く観察されたと考えられる。

SO₃ を添加していない供試体は、いずれもまだ膨張が観察されていないため、今後も計測を続け、検討を行う予定である。

3.2 炭酸イオン含有溶液に浸漬したセメントペースト、モルタルについて

初期高温負荷後、20 で炭酸イオン含有溶液に浸漬させたセメントペースト、モルタルの膨張量測定の結果を図-7, 8 に示す。水道水に浸漬させたときと同様に、ペースト、モルタルともに、SO₃ を 3% 添加し、石灰石微粉末を混和させた LSP 供試体の膨張が早く生じている。SO₃ を添加し、石灰石微粉末のない HPC も、ペースト、モルタルともに大きく膨張した。高濃度の炭酸イオンを外部から供給した場合でも、フライアッシュを 25% 混和した FA 供試体は、材齢 384 日でいずれも膨張挙動を示しておらず、フライアッシュの DEF 抑制効果が発揮されているといえる。

図-9 に、SO₃ を 3% 添加した LSP 供試体の表面の写真を示す。水道水に浸漬したときとは異なり、セメントペーストにも表面に多数の亀甲状ひび割れが観察された。同じく膨張した HPC 供試体でも同様のひび割れが観察された。これは、高濃度の炭酸イオンを外部から供給した場合、DEF は表面から徐々に生じるため、内外の膨張量の差異から内部拘束が起こり、表面からひび割れが発生したものと考えられる(切断面の観察によってもひび割れは表面に留まっていることが確認された)。その後、炭酸イオンが内部まで浸透し DEF 膨張を促進するために、最終的な膨張は水道水に浸漬した場合より、ペースト、モルタルともに大きくなったといえる。また、水道水浸漬とは異なり、ペーストで、LSP 供試体の最終膨張量が HPC より大きくなった理由は、膨張の早い LSP では、ひび割れが早く不均一に発生するため、見かけ上の膨張が大きくなったことなどが考えられるが、各反応に必要な SO₃ 量やアルミネート量の観点からより考察を深める必要があると認識している。

Taylor ら⁹⁾によれば、DEF の機構としては以下のようなことが考えられている。水和熱などで 70 以上の初期高温が作用すると、エトリンガイトが分解し、モノサルフェートを中心とした結晶性の悪い AFm 相が生成され

る。それとともに、多くの硫酸イオンが C-S-H に弱く吸着される。その後、温度が下がり、C-S-H 内に吸着された SO₄²⁻イオンが徐々に溶出すると、外部生成層に存在するモノサルフェートと反応し、エトリンガイトを生成して、内部生成層に近いほど大きな膨張圧を発生すると考えられている。炭酸イオンが内外から供給される場合、既往の研究²⁾にあるように、炭酸イオンがモノサルフェートと反応し、硫酸イオンを放出し、放出された硫酸イオンが外部生成層にあるモノサルフェートと再び反応することに起因すると考えられる。また、炭酸イオンとモノサルフェートの反応によってモノカーボネートが生成すると、SO₄²⁻が空隙内に放出され、見かけ上のセメントの SO₃/Al₂O₃ モル比が増加することも考えられる。特に、図-7 に示したように、SO₃ 無添加の LSP_0_C_P で膨張が見られた事実は、外部からの炭酸イオンの供給により見かけ上の SO₃/Al₂O₃ が、Famy が指摘する SO₃/Al₂O₃ モル比のペシマム量⁷⁾に近づいたことで膨張した可能性もあり、今後セメントの化学分析を行い、詳細な検討を行う予定である。

3.3 スリランカの Portland limestone cement におけるフライアッシュによる DEF 抑制効果の検討

上記のように、早強ポルトランドセメントをフライアッシュで 25% 置換した場合は、初期高温負荷を与え、SO₃ 添加や外部炭酸イオン供給といった DEF 促進環境でも、材齢 384 日で膨張を生じないことが分かった。一方で、石灰石微粉末を 15% 混和し、スリランカの Portland limestone Cement を模擬した LSP 供試体では、石灰石微粉末を含まない HPC 供試体より早く膨張することが示唆された。そこで、LSP のセメントを一部フライアッシュで置換した配合(LSP-FA)を用いて、Portland limestone Cement におけるフライアッシュによる DEF 抑制効果を検討した。置換率は、大きな強度低下を避けるため、内割 10% 添加とした。よって、LSP-FA のセメントは、結合材の質量比として、早強ポルトランドセメント 76.5% (=85% × 0.9)、石灰石微粉末 13.5% (=15% × 0.9)、フライアッシュ 10% が混合されたセメントである。なお、セメント、フライアッシュ、細骨材は、前節で行った実験とロットが異なっている(早強セメント:密度:3.14 g/cm³, 比表面積:4510 cm²/g, SO₃ 含有量:3.25%。フライアッシュ:密度:2.19g/cm³, 比表面積:3990 cm²/g, SiO₂:60.0%, 細骨材:表乾密度 2.58 g/cm³ の川砂)。厳しい条件で早期にフライアッシュによる DEF 抑制効果を検討するため、膨張の早かったモルタル供試体で、セメントに対して SO₃ を 3% 混合し、2.2 節と同様の温度履歴を与え、水道水、炭酸イオン含有溶液に浸漬した。

図-10 に結果を示す。およそ材齢 90 日程度でひび割れ、膨張が観察され、材齢 135 日で約 1% の膨張が観察

された。SO₃を3%添加した本条件では、10%程度のフライアッシュ置換ではDEFを効果的に抑制できなかったが、フライアッシュを混和していないLSP配合のモルタルに比べれば(図-5,8)、膨張は半分以下に抑制されている。今後、フライアッシュによる化学的な膨張抑制のメカニズムに基づき、セメントのSO₃量に応じたフライアッシュの置換率の最適化など検討を加え、実務への適用を図る予定である。

3.4 DEF膨張と粉体量に対するSO₃量比の関係

次に、各配合のDEF膨張に対する供試体中のSO₃総量の影響について考察する。上記実験において、いずれの配合も粉体量は同一であるが、SO₃総量はセメント量に依存する。セメントペーストとモルタルの両方でSO₃総量の影響を考察するため、全粉体質量に対して、セメントのSO₃と添加したSO₃を合わせた総質量を各質量で除した比(SO₃総質量/全粉体質量)でまとめることとした。

図-11に、各配合、浸漬条件でのセメントペーストとモルタルの材齢384日の膨張量とSO₃質量/単位粉体量の関係を示す。なお、材齢は異なるが(材齢135日)、3.3節に示したLSP-FAの結果もモルタルの結果に付記した。粉体当たりのSO₃量が多いほど膨張が観察されており、材齢384日時点では、単位粉体量に対するSO₃量の比が5%を超えれば、すべて膨張の傾向を示した。LSPを10%フライアッシュで置換したLSP-FA供試体も、単位粉体量に対するSO₃の量は大きいため、フライアッシュによるDEF抑制が十分に発揮されず、膨張を示したと思われる。外部から高濃度の炭酸イオンを供給したLSP_0_C_Pについては、粉体当たりのSO₃量が小さくても膨張しており、炭酸イオンが十分に供給されると、粉体内のSO₃量が少なくとも膨張する可能性があるといえる。

4. 初期高温負荷及びモノサルフェートのCO₃²⁻置換反応によるSO₄²⁻放出に対する簡易検証実験

これまでの考察によって、エトリンガイトの遅延生成が起きる条件として、

- ・初期高温負荷によりエトリンガイトが分解し、硫酸イオンがC-S-Hに吸着し、その後常温の飽和状態でC-S-Hから硫酸イオンが細孔溶液中に徐々に放出される
- ・炭酸イオンがモノサルフェートと反応し、硫酸イオンが細孔溶液中に放出される

の2点が考察としてあげられた。これらの現象による硫酸イオンの放出を確認するため、初期高温負荷、炭酸イオン供給を与えた供試体の硫酸イオンの検出実験を行った。

供試体は、早強ポルトランドセメントを用いたW/C=50%のセメントペーストで、20mm x 15mm x 10

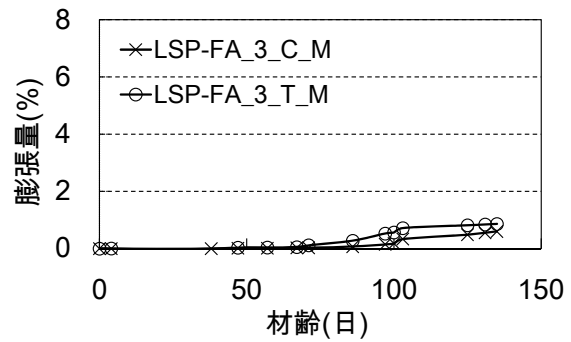


図-10 LSP-FAモルタルの膨張量

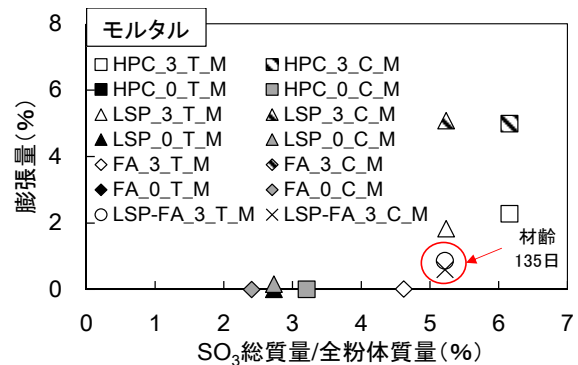
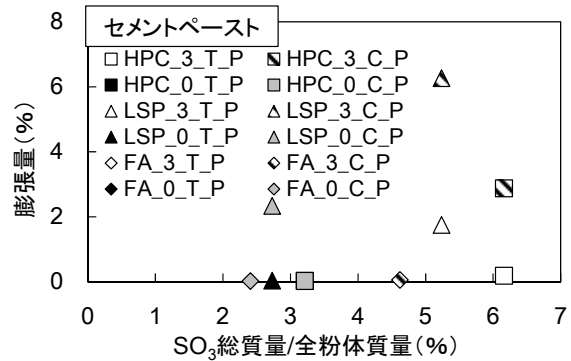


図-11 DEFによる膨張量とSO₃質量/単位粉体量の関係

mmの角柱とした。練り混ぜ後、以下の3種類の養生浸漬を行った。

図-2の24時間サイクルの高温履歴を与えた後、

Ca(OH)₂溶液に浸漬(以下、HPC_90_CH)

20環境で、24時間封緘養生後、Ca(OH)₂溶液に浸漬(以下、HPC_20_CH)

20環境で、24時間封緘養生後、2.2節と同様の炭酸イオン含有溶液に浸漬(以下、HPC_20_CO₃)

浸漬溶液はいずれも50mlであり、図-12に浸漬中の写真を示す。34日間浸漬したのち、イオンクロマトグラフィーを使用し、放出される硫酸イオン濃度を比較した。

表-1に硫酸イオン濃度と計即時のpHの結果を示す。HPC_20_CHでは、硫酸イオンが検出されなかった(3.0ppm以下)。HPC_90_CHでは、15.6ppmの硫酸イオンが検出され、初期に高温の履歴を受けると、C-S-Hに

吸着された硫酸イオンが徐々に放出されるために、比較的高濃度の硫酸イオンが検出されたといえる。HPC_20_CO₃でも12.5 ppmの硫酸イオンが検出され、高温履歴を与えなくとも、炭酸イオンがモノサルフェートと反応し、硫酸イオンが放出させることを確認した。

今後は、このような検証実験をより広範な材料・配合、ならびに浸漬溶液条件において行い、3.3節で検討したようなDEFの効果的な抑制対策技術の開発を行っていく。

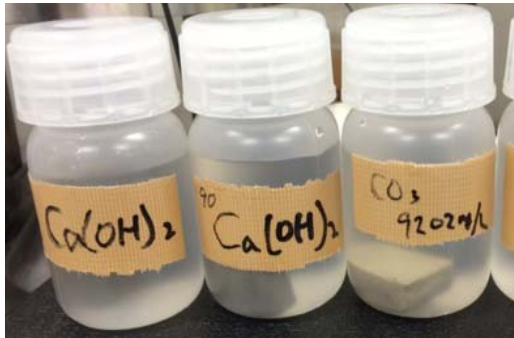


図 - 12 各溶液浸漬実験

表 - 1 検出された硫酸イオン濃度と計測時の pH

供試体種類	硫酸イオン濃度(mg/L)	pH
HPC_20_CH	検出できず	12.7
HPC_90_CH	15.6	12.6
HPC_20_CO ₃	12.5	12.9

5. 結論

本研究では、DEFに及ぼす炭酸イオンの影響について検討を行った。結果を以下にまとめる。

- (1) 石灰石微粉末を混和したセメントを用いた場合、DEFが促進されることが示唆された。
- (2) 初期高温負荷の後、炭酸イオン含有溶液に浸漬させると大きく膨張し、炭酸イオンによるDEFの促進が確認された。
- (3) フライアッシュ25%混和させると、初期高温負荷、SO₃の3%添加、炭酸イオン含有溶液といったいずれのDEF促進環境でも材齢1年経過後も膨張は観察されず、DEFによる膨張効果が確認された。
- (4) 炭酸イオンによるDEF促進は、炭酸イオンがモノサルフェートと反応することで放出される硫酸イオンに起因することを要素実験によって確かめた。

本研究によって、スリランカのPortland limestone cementはDEFを促進する可能性が示されたが、冒頭に示した亀甲状のひび割れの事例は、検出の難しい微晶質

石英によるASRの可能性¹⁰⁾も棄却できず、今後詳細な検討が必要と認識している。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金(基盤研究(B)、課題番号:25289130、研究代表者:浅本晋吾)の補助を受けて実施した。ここに記して謝意を表す。また、港湾空港技術研究所の川端雄一郎博士には、本研究に関連する論文の送付、助言を頂いたので、ここに、深謝の意を表す。

参考文献

- 1) S.M.A. Nanayakkara, Cracking in Concrete Structures due to Delayed Ettringite Formation, Transactions of Society Structural Engineers, Sri Lanka, 2011
- 2) 李琮 撰ら: 3CaO·Al₂O₃-CaCO₃系および3CaO·Al₂O₃-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃系の水和反応, セメント・コンクリート, No.627, pp.56-62, 1999
- 3) 川端雄一郎, 松下博通: 高温養生を行ったコンクリートにおけるDEF膨張に関する研究, 土木学会論文集E2, Vol.67, No.4, 549-563, 2011
- 4) A. S. Silva et al.: Mineral additions for the inhibition of Delayed Ettringite Formation in concrete The role of limestone filler, Proceedings of International Congress on the Chemistry of Cement (XIII ICC), 2011
- 5) T. Ramlochan et al.: The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature Part I: Expansive behavior, Cement and Concrete Research, Vol. 33, pp.807-814, 2003
- 6) 羽原俊祐ら: DEFによるコンクリートの硫酸塩膨張現象について 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
- 7) C. Famy: Expansion of heat-cured mortar, Ph. D. thesis, University of London, 1999
- 8) Famy et al. : Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars, Cement and Concrete Research, No.31, pp.795-803, 2001
- 9) H. F. W. Taylor et al.: Delayed Ettringite Formation, Cement and Concrete Research, No. 31, pp. 683-693, 2001
- 10) K. Yamada et al.: ASR problem in Japan and a message for ASR problems in Thailand, Journal of Thailand Concrete Association, Vol. 1, No. 2, pp. 1-19, 2013