

論文 種々の養生温度および水中浸漬条件におけるモルタルの成分変化がエトリングタイトの遅延生成に及ぼす影響

山崎 由紀*1・鶴田 孝司*2・上原 元樹*3

要旨：養生温度の異なるモルタル供試体の水中浸漬試験の結果、浸漬前に可溶性 SO₄²⁻量が多く、低 pH であった養生温度が高い供試体ほど早期に大きな膨張が生じたが、膨張率と XRD による結晶質エトリングタイト量に相関は認められなかった。養生温度によらず DEF による膨張率は、質量増加率に対して一定の傾きで増加したことから、膨張に寄与する結晶質エトリングタイト以外の物質の生成に使用された水分量と膨張率に相関がある可能性が示唆された。また、実構造物の水分供給条件を考慮した一面開放供試体の浸漬試験の結果、内部領域から可溶性成分が供給される傾向がみられ、SO₄²⁻等の供給が DEF に影響することが推察された。

キーワード：DEF, エトリングタイト, 硫酸塩劣化, 膨張

1. はじめに

一般的なセメントの水和反応において、セメント中のアルミン酸カルシウムと石膏の反応により、水和初期にエトリングタイト (3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂O) が生成する。エトリングタイトの遅延生成 (Delayed Ettringite Formation, 以下 DEF) は、この水和初期に生成したエトリングタイトが、高温履歴により分解した後再生成する現象である。DEF によりコンクリートが膨張し、ひび割れが発生する事例が報告されており、既往の研究において、水和初期の高温履歴のほかに、硫酸塩を多く含む配合、セメント硬化後の水分供給が DEF の発生条件として挙げられている¹⁾。これら発生条件に関して、多くの研究がなされているが、現在のところ、その反応メカニズムについては十分に明らかにされておらず、特に温度履歴、各成分、水分量などの変化が DEF の膨張挙動や生成物に与える影響は明らかにされていない。そこで、硫酸カリウムを添加し、水和初期の最高温度 (以下、養生温度) をそれぞれ 20, 65, 85, 90℃としたモルタル供試体の水中浸漬試験を行い、所定の水中浸漬日数における生成物、各成分および硬化体 pH の経時変化から反応を検討した。

ここで、従来の水中浸漬試験は、実構造物と比較すると、体積に対する表面積が大きい供試体の全面浸漬であり、水分供給量が多く、また、浸漬時に水と接する面 (以下、開放面) から内部までの距離が短く、躯体内部からの物質供給が少ない点で実構造物の条件とは異なる。そ

こで、それらの影響を検討するために、養生温度を 85℃としたモルタル供試体について、開放面を四面および一面として、上記と同様の経時変化から反応を検討した。

2. 実験

2.1 供試体

供試体には、既往の研究²⁾により他のセメント種に比べて DEF による膨張が生じやすいとされている早強ポルトランドセメントおよびセメント強さ試験用標準砂を使用し、JIS R5201「セメントの物理試験方法」に準じて練り混ぜたモルタルを使用した。使用した早強ポルトランドセメントの化学組成を表-1に示す。モルタルの配合は水セメント比を 0.5、砂セメント比を 2.0 とし、硫酸カリウムを SO₃ 換算でセメント量の 2% 添加した。練り混ぜたモルタルを型枠に充填・密封し、4 時間 20℃で静置した後に、加熱 (昇温速度 20℃/h, 最高温度を 12 時間保持)、徐冷 (降温速度 20℃/h) した。その後、材齢 1 日で脱型し、20℃の空气中に静置した後、材齢 7 日から 20℃の水中に浸漬した。

供試体の種類および概要を表-2 および図-1 に示す。養生温度の異なる供試体として、膨張率・質量増加率の測定と、その他の分析試験に異なる寸法の供試体を用いたが、水分供給の影響を考慮するために、所定の面をエポキシ樹脂で被覆することで供試体の体積に対する開放面の表面積を統一した。養生温度 85℃の供試体については、この四面開放の分析用の供試体と、一面開放の供試

表-1 早強ポルトランドセメントの化学組成

化学成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	その他	Total
[mass %]	0.45	1.29	5.30	19.76	0.16	2.62	0.28	66.94	0.25	0.08	2.71	0.17	100

各値は、原子番号で Na 以上の元素(Cl を除く)を酸化物換算し、それらと Cl 量との合計を 100mass%として補正規格化した値である。

*1 (公財) 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 (コンクリート材料) 研究員 修士 (工学) (正会員)

*2 (公財) 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 (コンクリート材料) 主任研究員 修士 (理学) (正会員)

*3 (公財) 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 (コンクリート材料) 上席研究員 GL 博士 (工学) (正会員)

表-2 供試体の種類

種類	膨張率・質量増加率測定用	分析試験用(四面開放)	分析試験用(一面開放)
寸法	4×4×16cm	4×4×8cm	φ5×9cm
養生温度	20, 65, 85, 90℃		85℃
備考	4×4cmの2面をエポキシ樹脂で被覆		打込み面から1cmを切断・除去し、切断面を除く面をエポキシ樹脂で塗布

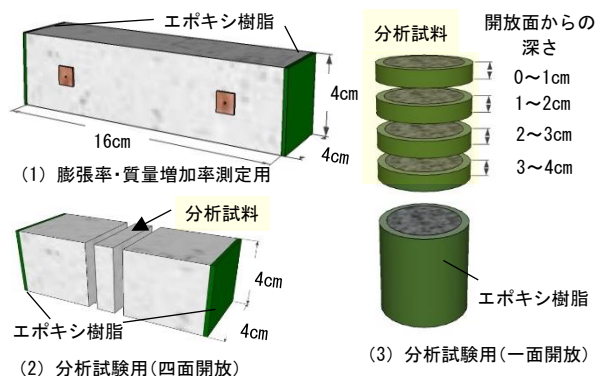


図-1 供試体および分析試料の概要

体との比較により水分供給の影響を検討した。一面開放の供試体は、φ5×10cmの円柱型枠で作製したモルタルについて、打ち込み面から1cmを切断・除去し、切断面を除く面をエポキシ樹脂で被覆した。なお、すべての供試体について、樹脂の塗布は材齢3日時点で行った。

2.2 試験方法

所定的水中浸漬日数において、膨張率・質量増加率測定用供試体の長さおよび質量を測定した。長さは、JIS A 1129-2「モルタル及びコンクリートの長さ変化計測方法—第2部：コンタクトゲージ方法」に準拠して、コンタクトストレインゲージを用いて測定した。

その他の分析試験について、四面開放の分析試験用の供試体から、長軸方向中央付近から約1cm厚で切り出した4×4cmの全断面を分析試料とした。また、一面開放の供試体について、開放面から1cm毎に4片に切り出してそれぞれ分析試料とした。分析試料を300μm以下に粉碎し、同質量の水と2分間攪拌した後、そのろ液のpHを測定した。併せてろ液中のSO₄²⁻量をイオンクロマトグラフィーで計測し、試料における可溶性SO₄²⁻量(mass%)とした。また、粉末X線回折(XRD)により生成物を同定し、蛍光X線分析(XRF)により化学組成を測定した。前処理として、300μm以下に粉碎後、真空デシケーター内で2~4日間乾燥し、分析のために乳鉢で粉碎した。一部の試料については、水との攪拌・ろ過(以下、溶出処理)を行った後、残渣試料の化学組成も同様に測定した。

3. 結果と考察

3.1 養生温度の影響

(1) 膨張率の推移

各養生温度の供試体の膨張率の推移を図-2、図-3に

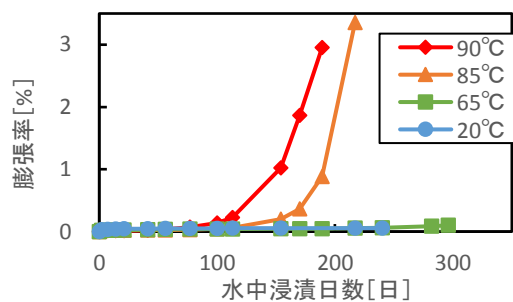


図-2 膨張率の推移(四面開放)

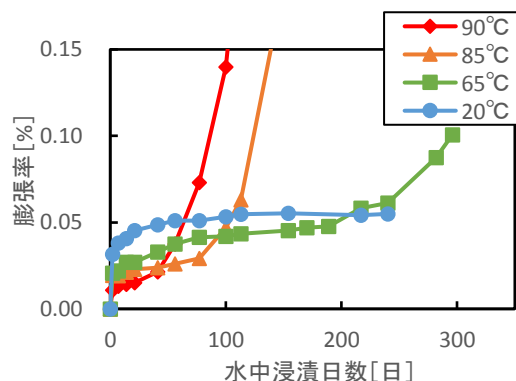
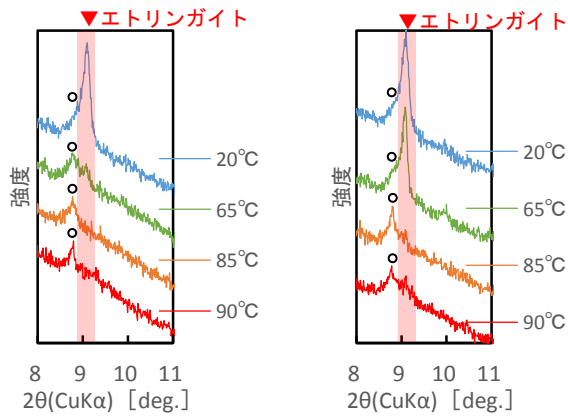


図-3 膨張率の推移(図-2の拡大図)

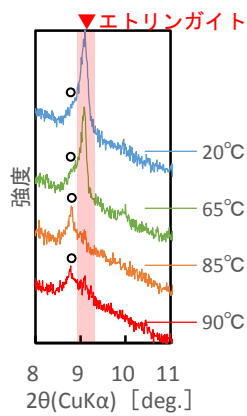
示す。養生温度20℃の供試体では、浸漬240日時点に大きな膨張は生じていない。一方、養生温度90℃の供試体では、浸漬41日以降、大きな膨張が生じ始め、155日で膨張率は1.0%となった。養生温度85℃の供試体では、養生温度90℃の供試体と比較して膨張の開始時期は遅いものの、浸漬77日以降に大きな膨張が生じた。また、養生温度65℃の供試体では、浸漬に伴い0.04%程度の膨張が生じた後、大きな膨張は生じていなかったが、190日以降で膨張率が増加する兆候が認められた。なお、浸漬直後の膨張は、養生温度が高いほど小さく、図-13に示す吸水量に対し、一般的な吸水膨張の傾向とは異なるが、その理由については今後検討を行う予定である。

(2) 生成物

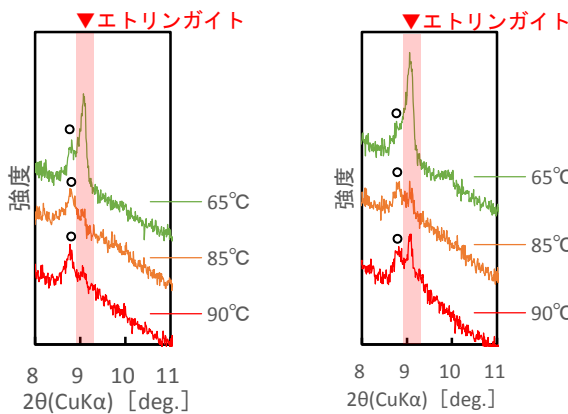
図-4に四面開放供試体の各分析試料について測定したX線回折図を浸漬日数ごとに示す。養生温度20℃の試料に関しては、浸漬前の材齢7日時点でエトリンガイトが残存しており、浸漬日数が増加してもエトリンガイト量に大きな変化はみられなかった。養生温度65℃の試料に関しては、浸漬前の材齢7日時点において、エトリンガイト量は養生温度20℃に比べて少ないものの、少量残存していた。その後、浸漬日数の増加に伴い、エトリンガイトは再生成し、浸漬56日経過時には養生温度20℃のものと同程度まで増加した。養生温度85℃および90℃の試料に関しては、浸漬前の材齢7日時点において、エトリンガイトが消失しておりその後、浸漬56日時点でエトリンガイトの生成が確認され、浸漬日数の増加に伴



(1) 浸漬前：材齢 7 日



(2) 浸漬 56 日



(3) 浸漬 77 日

(4) 浸漬 122 日

図-4 X線回折図（四面開放）

いその生成量は増加した。なお図-4 中の○で示す 8.8° 付近の生成物については、現在のところ未同定であり、今後 DEF との関連をさらに検討する予定である。

図-2、図-3 より、養生温度 85°C に比べ 90°C の供試体では、膨張が早期に生じ、浸漬 77 日時点での膨張率が大きいのにに対し、エトリンガイトの生成量には明瞭な相違はみられなかった。また、浸漬に伴いエトリンガイトの生成量が最も増加したのは養生温度 65°C の供試体であり、浸漬 122 日時点における生成量も 90°C および 85°C に比べて多いが、膨張率は低かった。以上のことから、養生温度による比較において XRD によるエトリンガイトのピーク強度は DEF による膨張率との間に必ずしも相関がなく、使用材料による比較における既往の研究³⁾と同様の傾向がみられた。特に、養生温度 65°C の供試体について、エトリンガイトの生成量が多いにも関わらず、大きな膨張が生じていないことから、XRD で認められたエトリンガイトの大部分は膨張に寄与しないものと推察される。また、養生温度 85°C と 90°C の供試体においても、XRD によるエトリンガイト生成量が浸漬 77 日時点で同程度であるにも関わらず、膨張率は大きく異なることから、XRD で検出される結晶質エトリンガイト以外の非晶質に近い生成物が DEF の膨張に寄与している可能性も

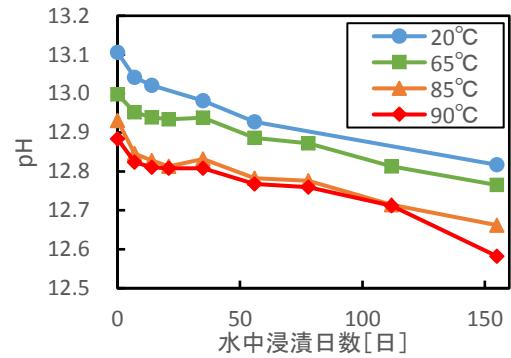


図-5 pH の推移（四面開放）

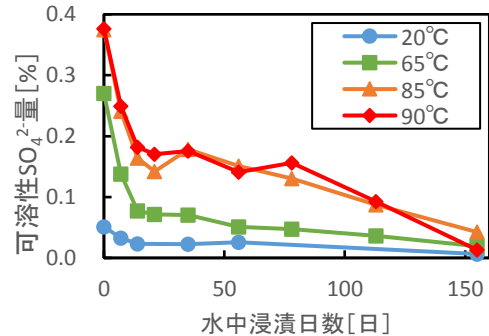


図-6 試料の可溶性 SO₄²⁻量の推移（四面開放）

示唆される。今後、結晶質エトリンガイトや非晶質物質の生成箇所や分布に着目し、FE-SEM などで観察することにより、DEF 膨張に関与する物質を精査していく予定である。

(3) pH、可溶性 SO₄²⁻および化学組成の推移

分析試料を粉砕し、溶出処理を行って測定した pH および可溶性 SO₄²⁻の推移をそれぞれ図-5、図-6 に示す。図-5 より、材齢 7 日（水中浸漬 0 日）時点において養生温度が高いほど pH は低かった。この時点における溶出処理前後の各試料について、XRF により測定した SO₃/CaO（質量比）および K₂O/CaO（質量比）をそれぞれ図-7、図-8 に示す。可溶性 K₂O 量は、養生温度によらず同程度、あるいは養生温度 90°C を除くと温度が高いほどわずかに減少する傾向であった。一方、可溶性 SO₃量は養生温度が高いほど多かった。図-4 (1) より養生温度 20°C の供試体においては SO₄²⁻がエトリンガイトとして固定化されているために、可溶性 SO₃量が少ないものと考えられる。以上のことから、可溶性 K₂O 量が大きく変わらないにも関わらず、養生温度が高いほど固定化されていない SO₄²⁻が多いために低 pH になることが DEF に影響している可能性が考えられる。

図-6 より、各養生温度の試料において、浸漬に伴い可溶性 SO₄²⁻量は減少した。ここで、可溶性 SO₄²⁻量の減少は、溶出によるものと固定化によるものが考えられる。図-6 より、浸漬前の材齢 7 日時点において、養生温度 85°C および 90°C における浸漬前の可溶性 SO₄²⁻量は、試料中の全 SO₃量の 20% 程度であり、80% 程度は固定化さ

れていると考えられる。図-9 に示す試料中の SO_3/CaO (質量比) は養生温度によらず、変動が少ない。可溶性 SO_4^{2-} の減少が溶出によるものであれば、試料中の全 SO_3 量も減少することから、可溶性 SO_4^{2-} の減少は固定化によるものである可能性が高い。

図-10 に、試料中の $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ (質量比) の推移を示す。これは硬化体 (図-1 に示す供試体) として水中浸漬した際に、溶出せずに試料中に残存した K_2O 量を示す。硬化体試料中の K_2O 量は、浸漬後に養生温度が高いほど減少しており、 K^+ の溶出量は多かった。一方、水中浸漬前の試料を粉砕し、溶出処理を行った際の K^+ の溶出量は、図-8 に示すとおり、養生温度によらず同程度、あるいは温度が高いほどわずかに減少する傾向であった。粉体試料の溶出処理による K^+ の溶出量は、養生温度による大きな相違がないことから、養生温度が、粉体としてのセメント水和物自体の K^+ の吸着量に与える影響は小さいことが推察される。一方、硬化体試料において、養生温度によって K^+ の溶出量が異なることに関しては、既往の研究⁴⁾ により、高温履歴によりセメント硬化体が粗密化し、塩化物イオンが浸透しやすいことが示されている。また、図-13 に示す供試体の質量変化より、養生温度が低いほど初期の吸水量が少ないことから、養生温度が低いほど硬化体組織が緻密で、物理的に溶出が抑制された可能性が考えられる。

図-11 に pH と膨張率の関係を示す。養生温度 85℃ に比べて、浸漬前に低 pH となる養生温度 90℃ の供試体において、pH の低下に対する膨張率の増加が大きかった。

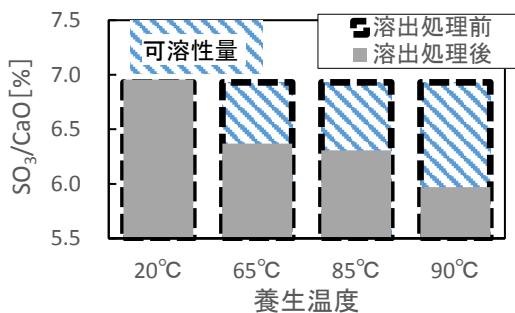


図-7 溶出処理前後の試料中の SO_3/CaO (浸漬前：材齢 7 日)

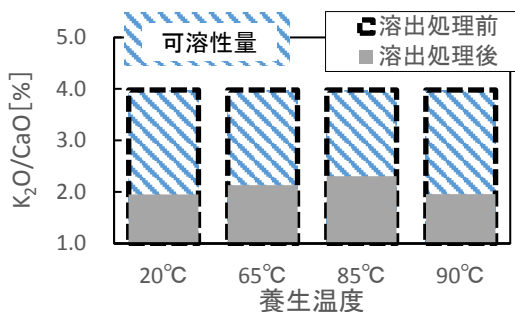


図-8 溶出処理前後の試料中の $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ (浸漬前：材齢 7 日)

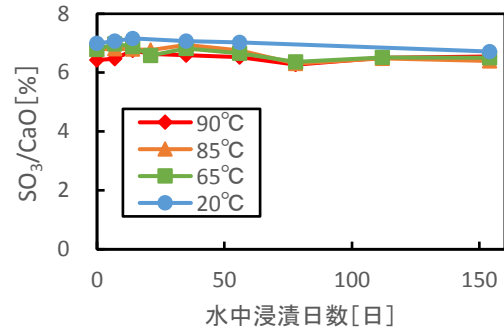


図-9 試料中の SO_3/CaO の推移 (四面開放)

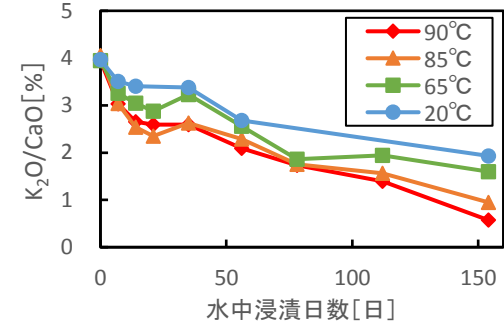


図-10 試料中の $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ の推移 (四面開放)

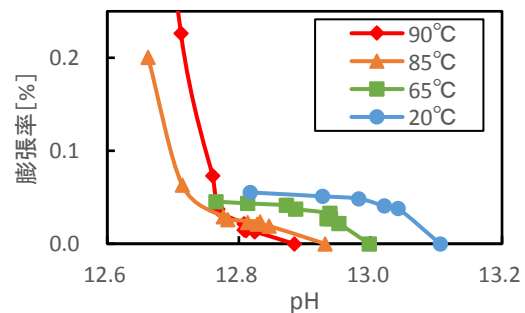


図-11 pH と膨張率の関係

既往の研究⁵⁾ においては、pH の低下に伴い、C-S-H に収着された SO_4^{2-} が放出されることが DEF に寄与しているものとされている。pH から膨張率を一義的に評価することはできないが、現在のところ、pH の低下が進行すると $\text{pH} \approx 12.8$ を閾値として膨張率の増加する傾向がみられた。養生温度 65℃ の供試体の今後の膨張挙動と pH の関係を含めて検討を続ける予定である。

(4) 質量増加率の推移

質量増加率の推移を図-13 に示す。図-13 より養生温度 20℃ および 65℃ の供試体の質量は浸漬開始時の吸水で増加した後、浸漬日数 240 日時点までの増加率は小さかった。一方、養生温度 90℃ および 85℃ の供試体では、それぞれ浸漬 56 日および 100 日時点までは、同様の挙動であったが、その後、急激に質量が増加した。

膨張量と質量増加率の関係を図-14 に示す。養生温度 90℃ および 85℃ の供試体において、膨張が生じ始めた浸漬日数 (それぞれ 21 日および 77 日) 以降、質量の増加率に対する膨張率の傾きは一定 (質量増加 1% に対して約 0.8% の膨張率の増加) であった。このことから、養生

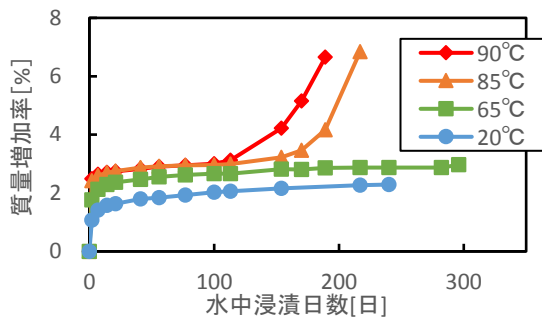


図-13 質量増加率の推移 (四面開放)

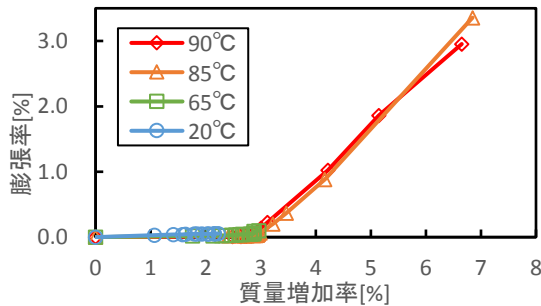
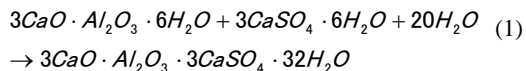


図-14 質量増加率と膨張率の関係 (四面開放)

温度 90°Cおよび 85°Cの供試体は、膨張開始材齢が異なり (図-2)、反応速度は異なるものの、膨張に寄与する同様の物質の生成反応が生じ、その生成に使用された吸水量とその体積変化に膨張率が依存している可能性が考えられる。なお、この質量増加は膨張に寄与するエトリンガイト等の物質および寄与しない物質の生成に使用される水分量やひび割れ等に保持される水自体の質量の増加の総和であると考えられる。ここで、エトリンガイトの生成に使用される水分量 (質量増加率) と体積変化 (膨張率) の関係について、既往の研究⁶⁾に基づく仮説を示す。既往の研究⁶⁾により、硫酸塩侵食によるエトリンガイトの生成反応について、式(1)が報告されている。



式(1)の反応により体積は 1.94 倍になることが示されており⁶⁾、膨張率は 25%に相当するものと考えられる。また、式(1)から、反応に用いられる水分量に対して約 3.5 倍 (質量比) のエトリンガイトが生成するものと算出される。以上のことから、この反応に用いられる水分量 1% の増加に対して膨張率は約 0.87%の増加と考えられる。したがって、本試験における質量増加がエトリンガイトの生成に用いられた水分量としても大きな齟齬はないと考えられる。ただし、本試験における DEF 反応は、式(1)に示す反応とは異なり、図-4 に示したように、エトリンガイト量と膨張率の相関があまり認められないことから、膨張に関与するエトリンガイトや関与しないエトリンガイト、さらには結晶質ではない XRD で確認できない物質も含めて質量増加率と相関のある物質量を検討し

ていく必要がある。

3.2 浸漬方法の影響

多くの実構造物においては、一方向から水分が供給されることに加え、コンクリート躯体内部からも関連物質の供給があることなど、一般的な全面開放供試体の浸漬試験とは DEF に関連する条件が異なることが推察される。そこで、一面開放供試体による浸漬試験を実施した。

(1) 生成物

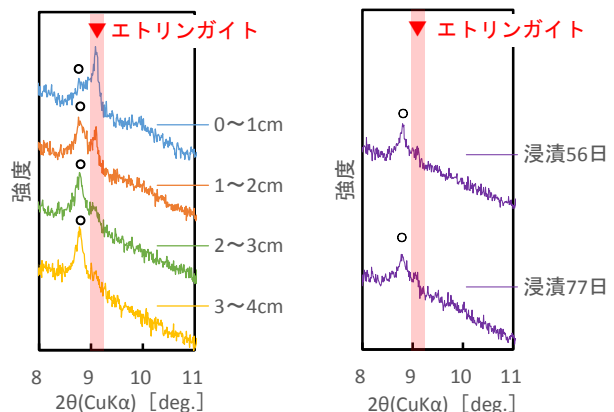
養生温度 85°Cの供試体について、図-12 に浸漬 62 日における一面開放の供試体、浸漬 56、77 日における四面開放の供試体の各試料の X 線回折図を示す。一面開放の供試体においては、浸漬 62 日時点において、開放面からの深さが 4cm までのすべての領域でエトリンガイトが生成しており、より開放面に近い領域ほど生成量が多い傾向があった。一方、四面開放の供試体においては、浸漬 56 日時点において、エトリンガイトが生成しているものの、その生成量は、一面開放における 0~2cm の領域よりも少なく、浸漬 77 日時点においてもその生成量に大きな変化はなかった。

本試験における一面開放と四面開放の浸漬方法の比較において、四面開放の供試体における試料は、「4×4cm の全断面」としており、開放面から中心までの深さが 2cm 程度であることから、水分の浸透量に関しては、一面開放の供試体における開放面からの深さ 0~2cm の領域とおおよそ一致するものと考えられる。したがって水分の浸透量以外の要因がエトリンガイトの生成に影響したことが考えられる。

(2) pH、可溶性 SO₄²⁻および化学組成の推移

養生温度 85°Cの一面開放および四面開放の供試体について、XRF による各試料中の K₂O/CaO (質量比) の推移および硬化体 pH の推移をそれぞれ図-15、図-16 に示す。なお、凡例の「4×4cm 全断面」は四面開放供試体、その他は一面開放の各試料の開放面からの深さを示す。

図-15 より、四面開放の供試体では、浸漬にともない



(1) 一面開放：浸漬 62 日 (2) 四面開放

図-12 X 線回折図 (浸漬方法の影響)

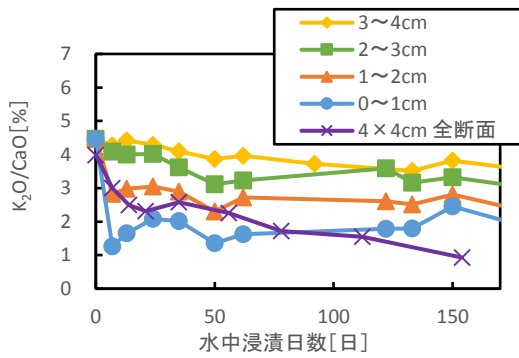


図-15 試料中の K_2O/CaO (質量比) の推移

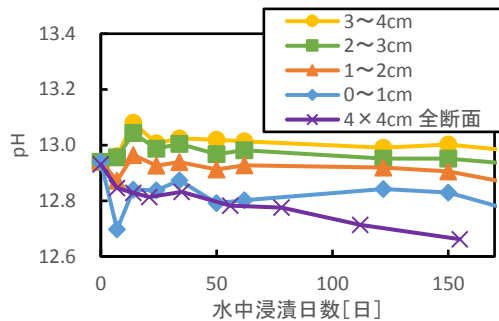


図-16 pH の推移

K^+ の溶出が進行し、浸漬 155 日時点まで K_2O/CaO は低下した。一方、一面開放の供試体では、浸漬に伴い開放面に近い領域ほど K^+ が溶出しているが、浸漬約 50 日以降は開放面からの各深さにおいて K_2O/CaO の変動が小さかった。また、浸漬約 80 日以降では、一面開放の供試体における開放面から 1cm までの領域について、四面開放に比べて K_2O/CaO が多かった。以上のことから一面開放の供試体では、分析領域より内部の領域から K^+ が移動供給されたことが考えられる。図-16 より、pH も四面開放の供試体では浸漬 155 日時点まで緩やかに低下し続けたのに対し、一面開放の供試体では、浸漬初期に開放面からの深さ方向に pH の大きさに勾配が生じた後、開放面からの各深さにおいて pH の大きな変動はなかった。

以上のことから、一面開放および四面開放の供試体において、開放面からの深さが同程度の領域であっても、可溶性成分の内部からの供給量や pH は異なり、このことが結晶質エトリンガイトの生成量に影響した可能性が考えられる(図-12)。前述のとおり、結晶質エトリンガイトの生成量と膨張率の関係は不明瞭なため、関連する SO_4^{2-} の移動供給量や膨張に寄与する生成物の調査を行い、膨張への影響を含めて検討する予定である。

4. まとめ

硫酸カリウムを添加し、養生温度をそれぞれ 20, 65, 85, 90°Cとしたモルタル供試体の水中浸漬試験を行い、生成物、各成分および pH の経時変化から反応を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 浸漬約 240 日時点までにおいて、養生温度 65°C以上

の供試体で膨張が生じた。

(2) 養生温度が高いほど早期に膨張が生じ、膨張率も大きかったが、膨張率と XRD による結晶質エトリンガイト量に相関は認められなかった。

(3) DEF による膨張率は、養生温度によらず、質量増加率に対して一定の傾きで増加した。DEF の膨張に寄与する生成物に取り込まれる水分量と膨張率に正の相関がある可能性が考えられる。

(4) 養生温度が高いほど、浸漬前の可溶性 SO_4^{2-} 量が多く、pH が低い傾向がみられ、このことが膨張に寄与する物質の生成に影響していることが考えられる。

また、実構造物における条件を考慮した一面開放の供試体の水中浸漬試験を行い以下の結論を得た。

(5) 四面開放と比較して、一面浸漬の供試体では、開放面からの深さが同程度である領域において、より早期に結晶質エトリンガイトが生成しており、膨張に寄与する物質の生成においても、関連する SO_4^{2-} などの成分の内部からの供給に影響する可能性が考えられる。養生温度が高いほど、浸漬前の可溶性 SO_4^{2-} 量が多く、硬化体 pH が低い傾向がみられ、このことが膨張に寄与する物質の生成に影響していることが考えられる。

参考文献

- 1) 福田峻也, 羽原俊祐, 小山田哲也, 藤原忠司: 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, pp.358-362, 2007
- 2) 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, pp.9-16, 2007.3
- 3) 齊藤豪, 菊池道生, 佐藤賢之介, 佐伯竜彦: 水中浸漬試験を実施したモルタル供試体の膨張性状に及ぼすエトリンガイト生成起源の影響, 材料, Vol.64, No.6, pp.463-470, 2015.6
- 4) 福手勤, 守分敦郎, 鈴木康範: マスコンクリートとしての温度履歴を受けたコンクリートの材料特性—主に耐久性に着目したモルタルによる基礎実験—, 港湾空港技術研究所 報告, Vol.32, No.2, 1993.6
- 5) Brown, P. W. and Bothe Jr, J. V.: The stability of ettringite, Advances in Cement Research, Vol.5, No.18, pp.47-63, 1993
- 6) 川浦実郎, 森川瑠美子, 大下英吉: 硫酸塩侵食によるエトリンガイトの再生による空隙量変化に関する解析的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, 2009