

K₂SO₄存在下におけるエトリンガイトの再生成挙動

Regeneration behavior of Ettringite in the presence of K₂SO₄

橋本 太一¹⁾

指導教員 大倉 利典¹⁾, 吉田 直哉¹⁾

研究協力者 山崎 由紀²⁾, 上原 元樹²⁾

1) 工学院大学 先進工学部 応用化学科 機能性セラミックス化学研究室

2) 公益財団法人 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室

キーワード: コンクリート, エトリンガイトの遅延生成, DEF

1. 緒言

化学反応を伴うコンクリートの劣化現象の 1 つに、エトリンガイトの遅延生成 (DEF:Delayed Ettringite Formation) による膨張がある。DEF とは、セメントの水和初期に生成したエトリンガイト ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) が高温により分解し、セメント硬化後に再生成する現象である。通常、セメントの水和反応では、練り混ぜによりアルミニート相 ($\text{C}_3\text{A}:3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) と石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$) が反応しエトリンガイトが生成する。その後水和反応の進行でエトリンガイトは消費されモノサルフェート水和物 ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$) となる。一方、エトリンガイトが高温により分解した場合、外部から水分が供給されるとエトリンガイトが再生成し、硬化したコンクリートに膨張、ひび割れを引き起こす。DEF は多量の水分供給、多量の硫酸塩量、養生時の高温履歴の 3 条件が重なった場合、発生する可能性が高くなるとされている。一方、遅延生成エトリンガイトの結晶構造変化やその反応機構などは十分に明らかにされていない。ここで、既往の研究では、DEF 促進のため K₂SO₄を添加したモルタルでエトリンガイトが再生成する前に $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot0.5\text{K}_2\text{SO}_4\cdot15\text{H}_2\text{O}$ が生じることが報告されているが、DEF との関連性については未解明である。

そこで、本研究では、出発物質として C_3A 、 $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 、K₂SO₄ を用いて、高温履歴を与えることで $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot0.5\text{K}_2\text{SO}_4\cdot15\text{H}_2\text{O}$ とエトリンガイトの関係を XRD により検討した。また、出発物質の成分比や水分供給の条件を変化させ、それぞれが及ぼす影響を検討した。

2. 実験

2.1 C₃A の合成

3:1 のモル比の CaCO_3 と Al_2O_3 をアセトンにより湿式混合を行った後、アセトンを乾燥させ、アルミニナるつぼへ移し、電気炉で昇温速度 10°C/min、1000°Cで 1 時間保持した。炉冷し、一軸加圧成形器を用いて 13 t/cm² で加圧しペレット状に成型した。ペレットをアルミニナるつぼへ移し、電気炉で昇温速度 10°C/min、1400°Cで 10 時間保持した。炉冷し、磁製乳鉢で粉碎、混合した。得られた粉末は以後 C₃A-syn と表記する。

2.2 高温履歴を与えたときの経時変化

1:1:0.5 のモル比に調製した C₃A-syn、 $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 、及び K₂SO₄ にイオン交換水を加え攪拌しペースト状にした。室温で 3 日間静置し、恒温槽で 85°C、24 時間保持した後に、一部試料は XRD により生成物を同定した。残りの試料は、一方を室温で静置し、もう一方を水に浸漬して室温で静置した。XRD の測定は加熱終了から 1, 3 日後に実施した。また、1:1:1 のモル比で攪拌混合した C₃A-syn、 $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 、K₂SO₄ についても同様の操作を行い、出発物質の成分比が生成物に及ぼす影響を検討した。出発物質の成分比、水分供給の条件を Table 1 に示す。

Table 1 各条件の出発物質の成分比と水浸漬の有無

条件	出発物質の成分比 (モル比) ($\text{C}_3\text{A}:\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}:\text{K}_2\text{SO}_4$)	水浸漬
1	1:1:0.5	×
2	1:1:0.5	○
3	1:1:1	×
4	1:1:1	○

3. 結果・考察

Table 1 の条件 1 で作製した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。加熱直後にはクゼライト ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、モノサルフェート) が生成した。高温でエトリンガイトが分解し、より安定なモノサルフェートが生成したと考えられる。静置 1 日では $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ のピークが認められた。静置 3 日ではこのピークが小さくなり、エトリンガイトのピークが検出された。

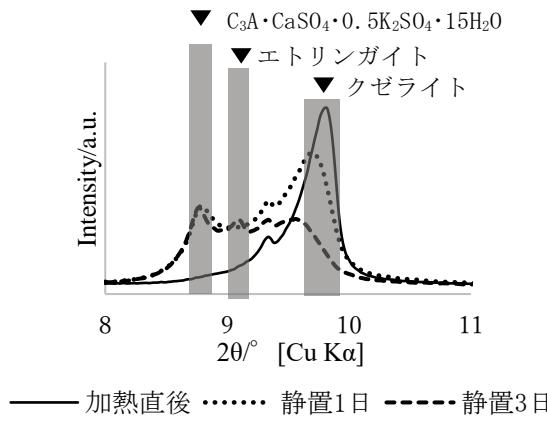


Fig. 1 Table 1 における条件 1 で作製した試料の XRD パターン

Table 1 の条件 2 で作製した試料の XRD パターンを Fig. 2 に示す。 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ のピークは認められず、浸漬 1 日後にエトリンガイトが生成し、浸漬 1 日と 3 日の浸漬日数の違いで変化はなかった。条件 1 と比較してエトリンガイト生成量が多くなったのは、水分供給によりエトリンガイトの生成が促進されたためと考えられる。

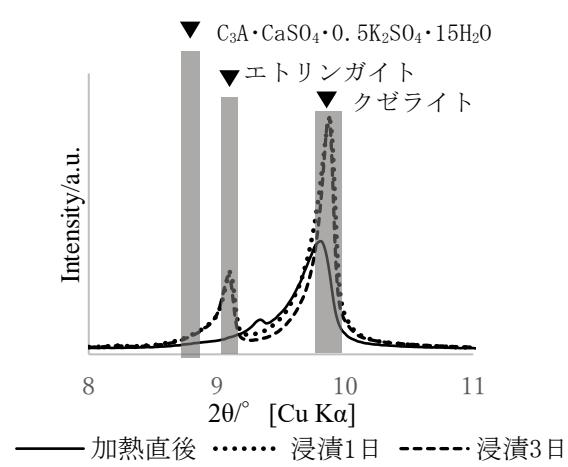


Fig. 2 Table 1 における条件 2 で作製した試料の XRD パターン

Table 1 の条件 3 で作製した試料の XRD パターンを Fig. 3 に示す。加熱直後にモノサルフェート

が生成した。静置 1 日では $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ が得られ、条件 1 よりも多く生成した。また静置 3 日でエトリンガイトが生成した。

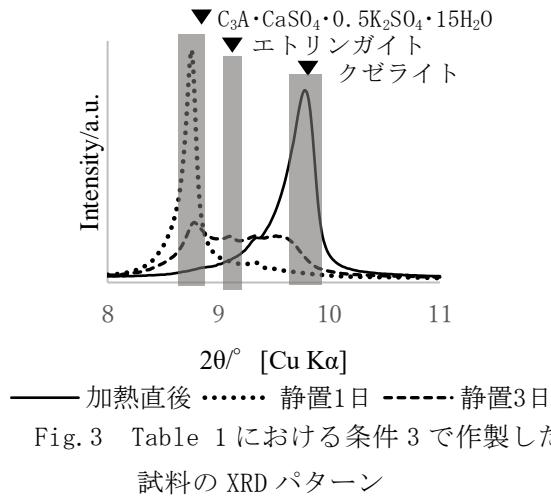


Fig. 3 Table 1 における条件 3 で作製した試料の XRD パターン

Table 1 の条件 4 で作製した試料の XRD パターンを Fig. 4 に示す。条件 2 と同様、浸漬 1 日でエトリンガイトが生成した。

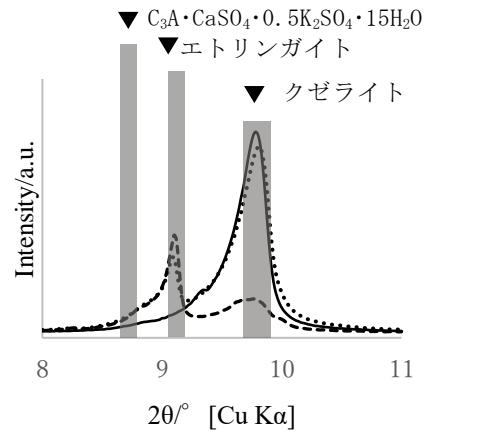


Fig. 4 Table 1 における条件 4 で作製した試料の XRD パターン

4. 結言

本研究では、 C_3A 、石膏、硫酸カリウムの水和生成物に対して、高温履歴を与えたときの、 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ とエトリンガイトの関係を XRD で検討した。その結果、水浸漬の有無で生成物が大きく異なり、浸漬によりエトリンガイトが生成しやすく $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ が生成しやすいことが分かった。また、 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成量は、出発物質の配合における K_2SO_4 量の影響が大きく、その量が多いとき生成量が増加することが確認された。