

K₂SO₄存在下におけるエトリンタイトの再生成挙動

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, エトリンタイトの遅延生成, 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、エトリンタイトの遅延生成(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タイト(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)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ネート相(C₃A:3CaO·Al₂O₃)と石膏(CaSO₄·2H₂O)が反応しエトリンタイトが生成する。その後水和反応の進行でエトリンタイトは消費されモノサルフェート水和物(C₃A·CaSO₄·12H₂O)となる。一方、エトリンタ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タイトが再生成し、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、遅延生成エトリンタ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タイトが再生成する前にC₃A·CaSO₄·0.5K₂SO₄·15H₂O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C₃A、CaSO₄·2H₂O、K₂SO₄を用いて、高温履歴を与えることでC₃A·CaSO₄·0.5K₂SO₄·15H₂Oとエトリンタイトの関係を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CaCO₃とAl₂O₃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

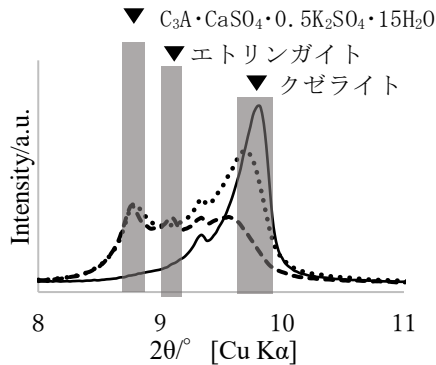
1:1:0.5のモル比に調製したC₃A-syn、CaSO₄·2H₂O、及びK₂SO₄にイオン交換水を加え攪拌しペースト状にした。室温で3日間静置し、恒温槽で85°C、24時間保持した後に、一部試料はXRDにより生成物を同定した。残りの試料は、一方を室温で静置し、もう一方を水に浸漬して室温で静置した。XRDの測定は加熱終了から1,3日後に実施した。また、1:1:1のモル比で攪拌混合したC₃A-syn、CaSO₄·2H₂O、K₂SO₄についても同様の操作を行い、出発物質の成分比が生成物に及ぼす影響を検討した。出発物質の成分比、水分供給の条件をTable 1に示す。

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) (C ₃ A:CaSO ₄ ·2H ₂ O:K ₂ SO ₄)	水浸漬
1	1:1:0.5	×
2	1:1:0.5	○
3	1:1:1	×
4	1:1:1	○

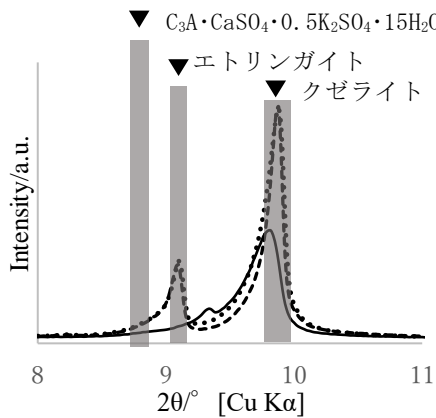
3. 結果・考察

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。



— 加熱直後 静置1日 - - - - 静置3日
Fig.1 Table 1 における条件 1 で作製した試料の XRD パターン

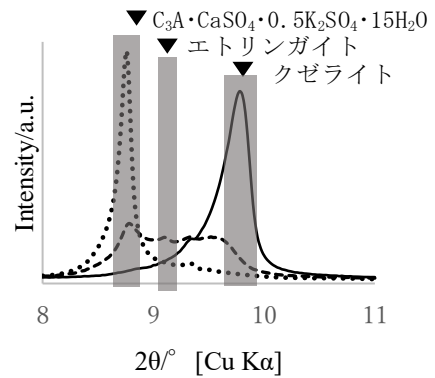
Table 1 の条件 2 で作製した試料の XRD パターンを Fig. 2 に示す。 $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ のピークは認められず、浸漬 1 日後にエトリンガイトが生成し、浸漬 1 日と 3 日の浸漬日数の違いで変化はなかった。条件 1 と比較してエトリンガイト生成量が多くなったのは、水分供給によりエトリンガイトの生成が促進されたためと考えられる。



— 加熱直後 浸漬1日 - - - - 浸漬3日
Fig.2 Table 1 における条件 2 で作製した試料の XRD パターン

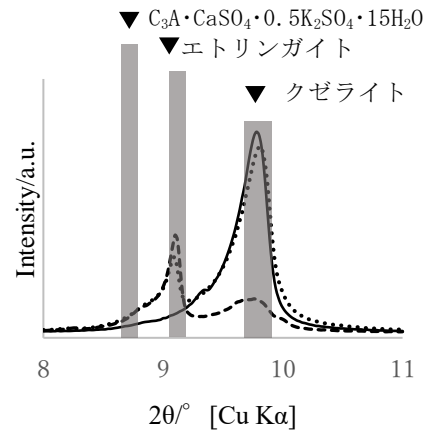
Table 1 の条件 3 で作製した試料の XRD パターンを Fig.3 に示す。加熱直後にモノサルフェート

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。



— 加熱直後 静置1日 - - - - 静置3日
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。



— 加熱直後 浸漬1日 - - - - 浸漬3日
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 $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ が生成しづらいことが分かった。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。