

DEFによる内部損傷が生じたセメント硬化体の空隙構造および

物質移動性状の評価

Pore structure and transfer properties of cementitious materials damaged by delayed ettringite formation

山梨大学 助教 佐藤賢之介

(研究計画ないし研究手法の概略)

○研究の目的

DEF (Delayed ettringite formation)は、高温履歴を受けたセメント硬化体内部でエトリングイトが遅延生成する現象であり、これにより著しい膨張が生じてひび割れ等の損傷に至る。日本においても、工場製品におけるDEFの発生や¹⁾、マスコンクリート内の温度上昇によりDEFが発生した疑いが報告され²⁾、DEF発生条件や抑制のための材料設計に関する研究が活発に行われている^{3, 4)}。一方で、DEFによる内部損傷の発生はセメント硬化体内の微細空隙構造、ひいては劣化進行に重大な影響を及ぼす物質移動性状を時々刻々と変化させる可能性が極めて高い。またそれに関連して力学特性等も変化することが考えられるが、現状これらに関する検討例は極めて限定的である。

本研究では、DEFによる内部損傷が、セメント硬化体の物質移動性状に影響を及ぼす微細空隙構造と、力学特性としての圧縮強度に与える変化を明らかにすることを目的とした。具体的には、水セメント比を変化させて硫酸カリウムを添加したセメントペースト硬化体を作製し、高温履歴を与えた後に水中養生を行い、所定の材齢における供試体の膨張量および圧縮強度を測定した。また、各材齢の試料についてXRD、空隙率および空隙径分布の測定を行い、セメントペースト硬化体内部の水和生成物および空隙構造の経時変化を評価し、DEF膨張に伴う圧縮強度変化の要因について検討した。

○実験概要

国内において市販されている普通ポルトランドセメント(N)、低熱ポルトランドセメント(L)、早強ポルトランドセメント(H)を使用して、セメントペースト供試体を作製した。表1に各セメントの鉱物組成を、表2に試験シリーズを示す。セメントペーストの配合は、各セメントについて水セメント比(W/C)を40%に設定し、Hを使用した配合のみW/C=40%、50%、60%の3水準を設定した。また、DEFの発生には材料中への過剰な硫酸塩の含有が必要であることから、硫酸カリウム試薬(K₂SO₄)を、セメントに対しSO₃添加率として4.0%となるように添加した。各配合について直径50mm×高さ100mmの円柱供試体を作製した。

表1 セメントの鉱物組成 (mass%)

	Ig.Loss	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypsum	Bassanite	Anhydrite
N	4.25	57.70	26.08	4.72	7.19	1.64	2.26	0.41
L	0.74	22.38	64.07	0.90	6.52	0.90	1.15	4.09
H	1.64	72.09	14.78	4.32	4.98	1.66	1.99	0.17

表 2 試験体シリーズ

試料表記	セメント種	水セメント比(%)	SO ₃ 添加量(%)*
N40	普通ポルトランドセメント	40	4.0
L40	低熱ポルトランドセメント	40	4.0
H40	早強ポルトランドセメント	40	4.0
H50	早強ポルトランドセメント	50	4.0
H60	早強ポルトランドセメント	60	4.0

*セメントに対する質量比

供試体作製後、20°Cの湿潤環境で前養生を4時間行い、昇温速度約20°C/hで加熱した。最高温度90°Cで12時間保持した後、自然冷却を行い材齢1日で脱型し、後養生は20°C水中養生とした。なお、養生水は材齢84日まで2週間ごとに、その後は1カ月ごとに交換した。

脱型時の長さを基長とし、ノギスを用いて円柱供試体の直径（上部、中央部、下部の各所で2回ずつ測定）および高さ（2回ずつ測定）方向それぞれの長さ変化を測定し、膨張率を算出した。長さ変化測定は、材齢84日までは2週間ごとに経時変化を追跡し、その後長期経過後の状態を把握するため、395日においても測定を実施した。圧縮強度試験は、材齢0、28、56、84、395日において実施し、各シリーズ2本ずつ試験を行い平均値を算出した。

材齢0、28、56、84、395日の各試料について、ダイヤモンドカッターを用いて円柱供試体の高さ方向における中央部を厚さ1cmに切り出し、粗砕後アセトン浸漬を行った。DEF生起の判断材料として、XRD測定によりエトリングサイトの生成状況を確認した。試料は、アセトンを減圧乾燥した後、90μmふるいを通るように粉碎し、20°C/RH11%の真空デシケータで恒量まで乾燥したものを使用した。XRDは、ターゲットCu-Kα、連続スキャンモード、走査範囲5~70(deg.)、ステップ幅0.02(deg.)、走査速度5(deg./min)の条件で測定した。

また空隙構造の変化を把握することを目的として、空隙量および、空隙径分布の測定を実施した。空隙率の測定は、粗砕後の試料を真空飽和した後、50°Cおよび110°C乾燥質量を測定して、アルキメデス法により毛細管空隙率および全空隙率を算出した。空隙径分布は、粗砕した試料を20°Cの真空デシケータ内でシリカゲルにより乾燥させ、水銀圧入式ポロシメータにより取得した。空隙径の測定可能範囲は6.4nm~1100μmである。

（実験調査によって得られた新しい知見）

○実験結果

図1に、各供試体の直径（供試体上部、中央部、下部の各所の平均値）、高さ、および直径と高さの測定値から算出した体積の膨張率の経時変化をそれぞれ示す。直径の膨張率は、W/C=40%の配合についてはセメント比に関わらず小さかったものの、早強セメントを使用した配合の膨張率が他の2種のセメントの値を上回った。これは、比表面積が大きく早期に強度発現するセメントほどDEF膨張が生じやすいという既往の報告⁵⁾と一致する結果であった。一方で、膨張挙動はW/Cによって著しく異なり、W/Cの増大と共に早期に膨張が発生し、かつ膨張率も大きくなった。特にH60の場合では材齢28日から著しい膨張が生じて最終的な膨張率は3%前後の値を示した。また、供試体の高さ方向の膨張率についても概ね直径と同程度の膨張率を示し、等方的な膨張が発生したものと判断された。

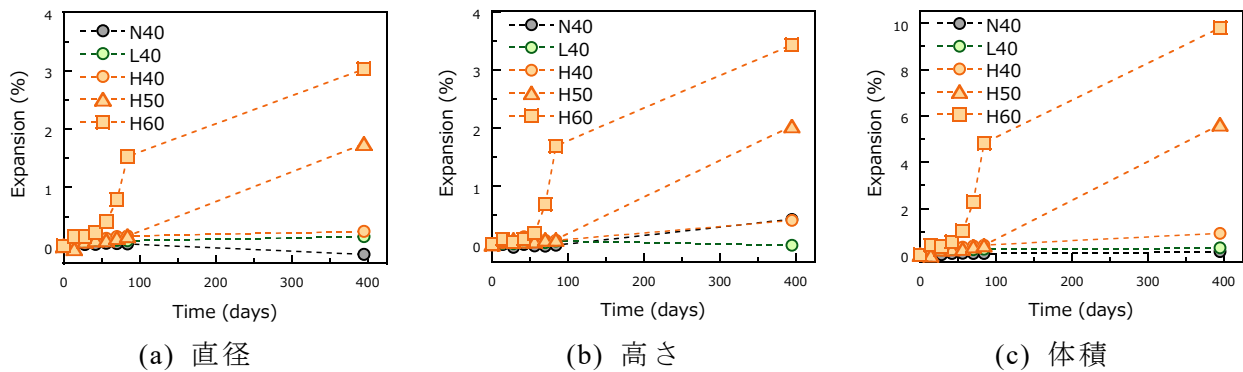


図 1 膨張率の経時変化

本研究において発生した膨張の原因が、DEF によるものであるかを判断するため、比較的大きな膨張率を示した早強ポルトランドセメントを使用した配合の試料について、DEF の原因であるエトリンタイトの生成状況の確認を行った。図 2 に、各配合の XRD パターンの材齢 0 日から 395 日までの経時変化を示す。エトリンタイトは、XRD パターンにおいて $2\theta=9^\circ$ 付近に最大回折ピークが観測される。H40 では、材齢 0 日時点でエトリンタイトピークは確認されず、材齢が進行するにつれて 9° 付近に徐々にピークが形成され、材齢 395 日ではピークが明瞭化した。また、H50、H60 と W/C が増加するのに伴い、エトリンタイトピークがより早期に形成され、なおかつ回折ピークの強度も増大した。上記より、本研究で作製した供試体においては、高温養生およびその後の常温水中養生によってセメントペースト硬化体中でエトリンタイトの遅延生成、即ち DEF が発生したものと判断した。また、XRD で確認されたエトリンタイトの生成挙動は、前述した膨張挙動（顕在化時期・最大膨張量）との関連性が高いことから、本研究における供試体の異常膨張は DEF 膨張であると考えられた。

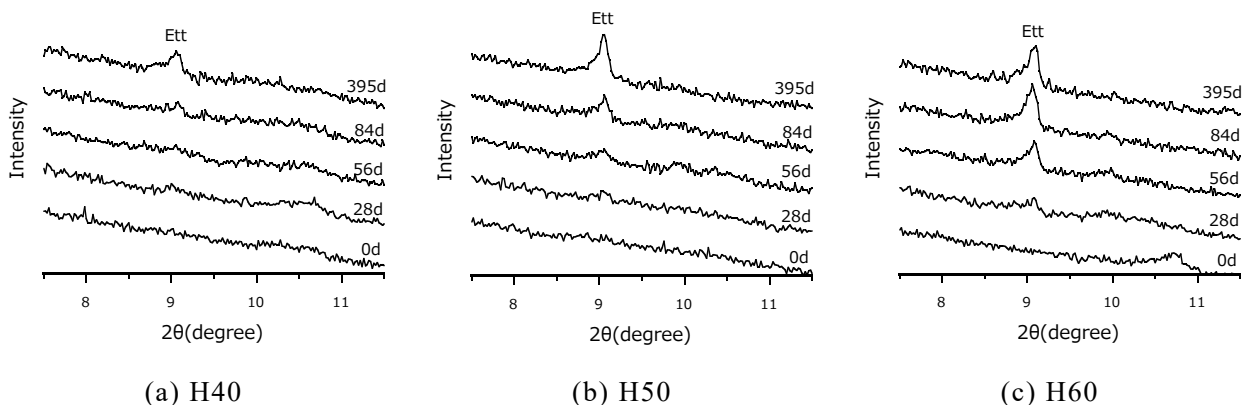


図 2 XRD パターンの経時変化

図 3 に、早強ポルトランドセメントを使用した各 W/C の試料における圧縮強度の経時変化を示す。顕著な DEF 膨張が認められなかった H40 では、材齢初期から 395 日にかけて圧縮強度が増大する傾向となった。H50 の場合も材齢 84 日までは強度が増加したが、材齢 395 日では低下しており、H60 においても材齢 56 日以降から圧縮強度が大幅に低下する結果となった。この圧縮強度の低下が生じた時期は、膨張率の著しい増大が発生した時期と概ね一致していた。このことから、顕著な DEF 膨張によってセメント硬化体に内部損傷が発生して圧縮強度の低下に至ったものと考えられた。

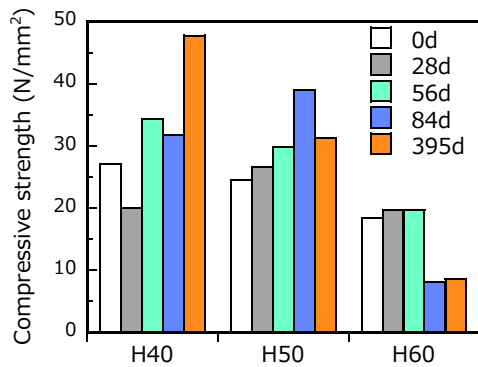


図3 圧縮強度の経時変化

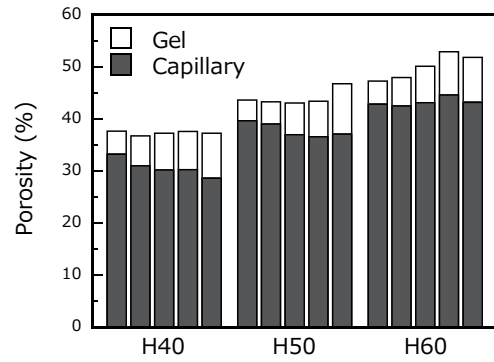


図4 空隙率の経時変化

図4に、早強ポルトランドセメントを使用した各 W/C の試料における毛細管空隙率およびゲル空隙率の経時変化を示す。なお、各 W/C の棒グラフは左から材齢 0, 28, 56, 84, 395 日のデータである。H40 においては、毛細管空隙が材齢の進行に伴い減少した。H50 の場合では、材齢 56 日までは毛細管空隙が減少したものの、その後は横ばいとなり、H60 においては毛細管空隙率が減少せず、僅かに増加した。この毛細管空隙率の経時変化挙動は、上記の膨張率および圧縮強度の経時変化の挙動と連動する傾向が認められた。

図5に、DEF 膨張が最も顕著に生じた H60 の空隙径分布の経時変化を示す。材齢 0 日では、 $0.1\mu\text{m}$ 付近に顕著なピークが認められ、材齢 28 日では $0.08\mu\text{m}$ 付近にピークがシフトし、空隙構造が緻密化した。これは、セメント水和の進行に加え、エトリンガイトの遅延生成により空隙が充填されたためと考えられた。材齢 56 日以降においても、ピークのさらなる小径側へのシフトと、ピーク高さの低下が確認された。一方で、直径約 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の範囲では、材齢進行に伴い空隙量が増加し、特に材齢 84 日では約 $0.4\mu\text{m}$ に明瞭なピークが認められ、比較的粗大な空隙が増加した。図1に示したように、材齢 56 日以降では DEF 膨張も顕在化していたことから、DEF 膨張が顕在化した際には、DEF による内部損傷が進行し、空隙の粗大化が生じるものと考えられた。これにより、圧縮強度の低下に至ったものと推察された。

本研究では、DEF 発生の初期においては空隙構造が緻密化し、その後膨張が顕在化すると空隙構造が粗大化することを明らかにした。また、それに伴い代表的な力学特性である圧縮強度が低下することを示した。DEF の発生に伴う空隙構造の変化は、水やイオンといった各種物質の移動性状の変化をもたらすものと考えられるため、今後それらの経時変化挙動についても検討を行う必要がある。

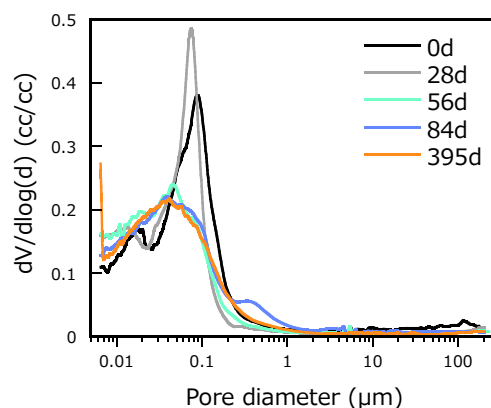


図5 空隙径分布の経時変化 (H60)

【参考文献】

- 1) 川端雄一郎，松下博通：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
- 2) 鶴田孝司ほか：場所打ちコンクリートにおけるエトリングタイトの遅延生成に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 37，No. 1，pp. 679-684，2015
- 3) 羽原俊祐，福田峻也：コンクリートのエトリングタイト遅延生成－DEF 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
- 4) 池田隆徳ほか：混和材による高温養生を行ったモルタルの DEF 膨張の抑制効果，コンクリート工学年次論文集，Vol. 30，No. 1，pp. 135-140，2008
- 5) Y.Shimada et al. : Chemical Path of Ettringite Formation in Heat-Cured Mortar and Its Relationship to Expansion: A Literature Review, Portland Cement Association RD136, 2005

（ 発 表 論 文 ）

- 1) 佐藤賢之介，内田壮太，齊藤成彦：DEF 膨張に伴うセメント硬化体の圧縮強度および空隙構造の変化，第 77 回土木学会年次学術講演会，2022（投稿中）