

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14802

研究課題名（和文）エトリンガイト二次生成により劣化したコンクリートの性能予測手法の構築

研究課題名（英文）Study on performance prediction of concrete damaged by secondary ettringite formation

研究代表者

佐藤 賢之介（Sato, Kennosuke）

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：20821606

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：C-S-H等の水和物がセメント硬化体の膨張をもたらすエトリンガイト二次生成を促進するメカニズムを明らかにし、またそれに伴う硬化体の力学特性変化を明らかにすることを目的として検討を行った。純薬合成したモノサルフェートにC-S-H等の物質を混合し、硫酸ナトリウム溶液で練り混ぜ水和させた結果、C-S-H共存下ではエトリンガイトが迅速に生成され、材齢の経過に伴って増大し続けることが明らかとなった。また、実際のセメント硬化体にDEF（エトリンガイトの遅延生成）を生じさせた結果、膨張量の増大とともに圧縮強度が低下し、DEF膨張の進行により粗大な空隙が形成されたことにより圧縮強度が低下したと推察された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エトリンガイト二次生成および、それに伴う膨張発生メカニズムについては長年議論されてきたが、未だ未解明な点が多い。本研究は、純薬合成したセメント水和物を用いて単純化した実験を行うことによって、C-S-Hの影響およびASR生成物の影響を直接的に把握した。また、これまで実験的に評価した例が極めて少ないDEFが生じたセメント硬化体の力学性能について、その経時変化を明らかにした。これは、今後のエトリンガイト二次生成に起因する、セメント・コンクリート硬化体の膨張現象の全貌を理解し、ひいては力学特性や耐荷性能を適切に予測することにも繋がることから、本研究成果は学術的意義、社会的意義が高いと考える。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to clarify the mechanism by which hydration products such as C-S-H promote secondary ettringite formation, which leads to the expansion of hardened cement paste, and to clarify the accompanying changes in the mechanical properties of hardened cement paste. The results of mixing and hydrating synthesized monosulfate with C-S-H and other substances in a sodium sulfate solution showed that ettringite was rapidly formed in the presence of C-S-H and continued to increase with the age of the cement. In addition, when DEF (delayed ettringite formation) was caused in actual hardened cement, the compressive strength decreased with increasing expansion, and it was inferred that the compressive strength decreased due to the formation of coarse pores caused by the progress of DEF expansion.

研究分野：セメント化学、コンクリート工学

キーワード：エトリンガイト 二次生成 C-S-H 硫酸塩劣化 DEF ASR

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

コンクリートの「膨張」や「ひび割れ」に関する問題として、近年“エトリンガイトの二次生成”に起因する“硫酸塩劣化”や“DEF”が注目されている。エトリンガイトは、セメント水和初期に生成された後にモノサルフェートに変化するが、環境または材料から硫酸塩が供給された場合、モノサルフェートからエトリンガイトが二次生成(再生成)し、膨張することでひび割れ等が発生する。このような現象を硫酸塩劣化と呼び、その中でも特に高温履歴を受けたコンクリートにおいて生じる膨張は、DEF (Delayed Ettringite Formation: 遅延エトリンガイト生成)として区別されている。硫酸塩劣化は地中構造物等、DEFはコンクリート二次製品やマスコンクリート等において発生し、長期性能を低下させる要因となるため、これらのエトリンガイト二次生成が関係する劣化の進行を予測し、コンクリート構造物の性能を適切に評価する必要がある。

エトリンガイトの二次生成による膨張機構に関しては、エトリンガイトが局所的に生成する「結晶成長圧説」と、均一に生成する「ペースト膨張説」の2大説が提唱されている。一方で、非膨張性のエトリンガイトの存在が指摘されるなど、エトリンガイト二次生成と膨張に関する統一の見解は未だ存在していない。

これまで研究代表者らは、エトリンガイト周囲の共存物質の影響に着目した検討を行い、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)がエトリンガイトの二次生成や膨張に関与している可能性を見出した。さらに、純薬合成したセメント水和物を用いた検討により、共存C-S-Hがエトリンガイトの二次生成を促進するという実験的事実を初めて明らかにした。

しかしながら、上記のC-S-Hによるエトリンガイト二次生成の促進効果については、材齢1日までの検討にとどまっており、長期的な経時変化等の未検討事項が多数残っている。また、硫酸塩劣化やDEFによって劣化したコンクリートの力学特性について実験によって評価した例は極めて少なく、構造物の性能に及ぼす影響が不明であることから、エトリンガイト二次生成による性能予測を構築可能な状況には至っていない。

### 2. 研究の目的

本研究は、モノサルフェートおよびC-S-H等の共存物質を純薬合成し、それらを用いた単純な実験系によって、C-S-H等の共存物質がエトリンガイトの二次生成に及ぼす影響の詳細なメカニズムを明らかにすること、エトリンガイト二次生成により劣化が生じたセメント硬化体について力学特性の変化を実験により評価することを研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 共存物資がエトリンガイトの二次生成に及ぼす影響

##### (a) モノサルフェートおよび共存物質の作製

モノサルフェートは、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム十七水和物をモル比12:4:1となるようにイオン交換水と混合して合成した。共存物質としては、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比(Ca/Si比)0.8、1.0、1.2、1.4のC-S-H、水酸化カルシウム、非晶質シリカ、ASR生成物、珪石微粉末を用いた。C-S-Hは、所定のCa/Si比となるように水酸化カルシウム飽和溶液にケイ酸エチル溶液を混合するゾル-ゲル法によって合成した。珪石微粉末、水酸化カルシウム、非晶質シリカについては市販品を用いた。ASR生成物はCa/Si比0.1、0.3、0.5としてCaO、非晶質シリカ、NaOHおよびKOH溶液を混合して作製した。なお、珪石微粉末は硫酸ナトリウムと反応しないため、他の共存物質の比較対象とした。

##### (b) 前処理乾燥

合成したモノサルフェートおよび各共存物質は、磁性乳鉢を用いて粉碎し、目開き90 $\mu$ mのふるいを全通させることによって粒度の条件が一定であると見なした。その後、各物質をRH0%条件下において恒量となるまで乾燥させた。RH0%乾燥は、110 $^{\circ}$ C乾燥炉において恒量となるまで乾燥を行った。

##### (c) 硫酸ナトリウム練り混ぜ水和

前処理乾燥後のモノサルフェートおよび共存物質は、0.5mol/L硫酸ナトリウム水溶液を用いて、練り混ぜ水和を行った。モノサルフェートに対して各共存物質をそれぞれ質量比1:1で混合し、練り混ぜ水和させた。

混合した粉体に対して、2質量倍の0.5mol/L硫酸ナトリウム水溶液を加えて3分間手練りした後、スチロール瓶に整型した。スチロール瓶には窒素ガスを封入し、20 $^{\circ}$ C環境下で1日、7日、28日、91日の封緘養生を行った。養生後、スチロール瓶から試料を取り出し、アセトンを用いて水和を停止させた。その後、アスピレーターによる減圧環境下でアセトンを揮発させ、磁性乳鉢を用いて目開き90 $\mu$ mふるいを通過するように試料を粉碎した。粉碎した各試料は、分析前の乾燥条件による影響について検討するため、飽和塩溶液を用いたR.H.11%、R.H.33%、R.H.66%、R.H.85%に調湿した各デシケータ内に静置し、試料質量が一定となるまで乾燥させた。

#### (d) 分析項目

各試料は、粉末 X 線回折 / リートベルト解析 (XRD/Rietveld) により生成物の同定・定量を行った。XRD は、SmartLab (Rigaku 社製) を使用し、ターゲット: Cu-K $\alpha$ 、管電圧: 40kV、管電流: 30mA、検出器: D/teX Ultra (1 次元検出器)、走査範囲:  $2\theta = 5 \sim 70^\circ$ 、ステップ幅:  $0.02^\circ$ 、走査速度:  $5^\circ/\text{min}$  の条件により測定した。また、試料中の非晶質定量のための内部標準物質としてコランダム ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) を 10mass% 内割混合し、解析ソフトに PDXL2 (Rigaku 社製) を用いてリートベルト解析を行った。

また、水和前後におけるモノサルフェートおよび共存物質中の原子結合状態について把握することを目的としてフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による測定を行った。FT-IR 測定は、FT/IR-4000 (日本分光社製) を使用し、KBr (臭化カリウム) 錠剤を用いた透過法によって行った。試料と KBr は質量比 1:200 の割合で計量した後にメノウ乳鉢を用いて混合し、ハンドプレス機によって小ディスク状に加圧成型した。測定範囲は  $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$  として、分解能  $4\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 32 回の条件で測定を行った。

### (2) エトリンガイト二次生成により劣化が生じたセメント硬化体の力学特性の評価

#### (a) 供試体の作製

早強ポルトランドセメントを使用し、硫酸カリウム ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 試薬をセメント量の 4% 添加して、水セメント比 (W/C) 40%, 50%, 60% とした配合でセメントペーストを練り混ぜて、直径 50mm で高さ 100mm の円柱供試体を作製した。打込み後、 $20^\circ\text{C}$  で 4 時間静置した後に  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  で昇温して最高温度  $90^\circ\text{C}$  で 12 時間の高温養生を施した。 $20^\circ\text{C}$  まで冷却した後に脱型し、 $20^\circ\text{C}$  のイオン交換水にて水中養生を行った。以上の条件で供試体を作製し、硬化体に DEF を生じさせることを企図した。

#### (b) 膨張量の測定

供試体の寸法の計測をデジタルノギス (最小表示  $0.01\text{mm}$ ) を用いて行った。脱型直後の材齢 0 日から水中養生開始後の材齢 84 日まで 2 週間ごとに計測を行い、長期間経過後のデータ取得を目的として材齢 395 日においても計測した。4 本の供試体で寸法を計測し、それらの平均値を計測結果とした。計測箇所は供試体の上部直径、中部直径、下部直径、高さの 4 箇所とし、それぞれ計測位置が直交するように 2 回計測を行った。

#### (c) 圧縮強度の測定

圧縮強度試験は材齢 0, 28, 56, 84, 395 日にて行った。2 本の供試体を用いて試験を行い、それらの平均値を試験結果とした。

#### (d) 分析項目

分析試料は、円柱供試体の高さ方向中央部を厚さ 1cm に切り出し、粗砕または  $90\mu\text{m}$  以下に粉砕して使用した。試料中のエトリンガイト生成状況を把握するため、XRD を行った。XRD の測定条件は前述の検討と同様である。

また、硬化体の空隙構造の変化を把握することを目的として、アルキメデス法により空隙率を算出した。5mm 角程度に粗砕した試料の表乾質量および水中質量を測定した後、 $50^\circ\text{C}$  乾燥質量を測定して毛細管空隙率を求めた。さらに、水銀圧入法により硬化体の空隙径分布を取得した。測定には PoreMaster33 (Quantachrome 社) を使用し、圧力  $0 \sim 33000\text{PSI}$  の範囲について測定を実施した。

## 4. 研究成果

### (1) C-S-H 等の共存物質がエトリンガイトの二次生成に及ぼす影響

図 1 に、各材齢における水和試料中のエトリンガイトおよびモノサルフェートの XRD/リートベルト解析による定量値を示す。C-S-H 共存試料については、いずれの Ca/Si でも材齢 1 日が経過した時点でモノサルフェートが残存しておらず、他の試料と比較して多量のエトリンガイトが生成し、ほぼすべての材齢で生成量が 10mass% を上回った。また、材齢 7 日以降はエトリンガイト量に大きな変化は見られなかった。一方、その他の試料では、初期材齢においてモノサルフェートが残存していることが確認されたが、材齢の経過に伴ってその量は減少し、エトリンガイト生成量が増大した。この傾向は特に (CH+AS) 共存試料において顕著に現れた。しかしながら、最終的なエトリンガイト量は 10mass% を超えるには至らなかった。

以上のように、いずれの物質が共存した場合においてもエトリンガイトが二次生成したが、他の物質が共存した場合と比較すると C-S-H が共存した場合には、モノサルフェートの溶解が速やかに行われ、エトリンガイトが迅速かつ多量に生成されることが確認された。

図 2 に C-S-H (Ca/Si=1.4) 共存試料の各材齢における IR スペクトルを示す。C-S-H 共存試料では、 $1100\text{cm}^{-1}$  付近にエトリンガイトに帰属する  $\text{SO}_4^{2-}$  縮重伸縮振動ピークが、 $960\text{cm}^{-1}$  付近に C-S-H 構造中の Si-O 結合の伸縮振動に帰属するピークが確認された。Si-O 伸縮振動のピークトップに着目すると、その位置は材齢の経過に伴って低波数側にシフトしていた。このピークシフトは材齢の経過に伴い C-S-H の Si 鎖長が短くなったことを意味すると考えられ、C-S-H 共存試料

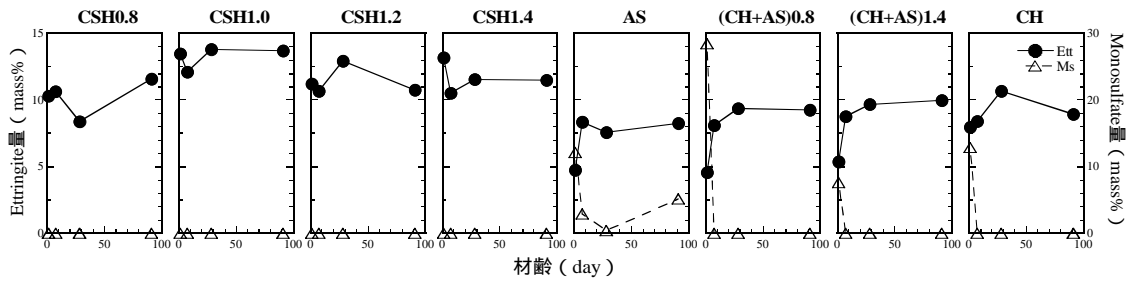


図1 エトリンガイトおよびモノサルフェートの定量値の経時変化

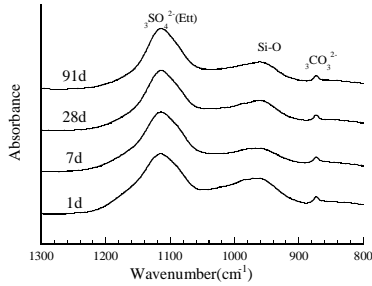


図2 C-S-H (Ca/Si=1.4) 共存試料の FT-IR スペクトル

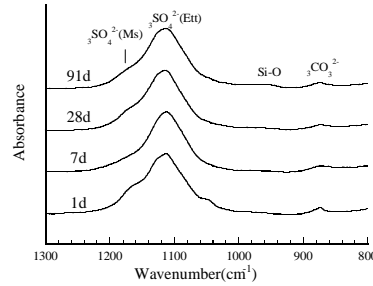


図3 (CH+AS) (Ca/Si=1.4) 共存試料の FT-IR スペクトル

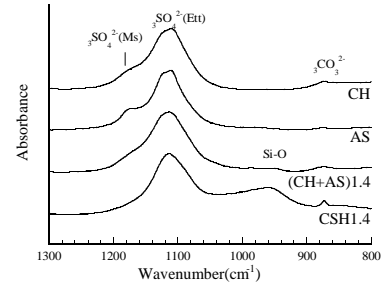


図4 材齢 91 日における試料の FT-IR スペクトル

では材齢経過に伴うエトリンガイト量の変化は小さかったが、共存する C-S-H の構造に変化が生じていることが示唆された。

図3に(CH+AS)(Ca/Si=1.4)共存試料の各材齢におけるIRスペクトルを示す。(CH+AS)共存試料についても1100cm<sup>-1</sup>付近にエトリンガイトに帰属するSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ピークが確認された。また1175cm<sup>-1</sup>付近にモノサルフェートに帰属するSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のショルダーピークが確認された。XRDでは材齢7日以降にモノサルフェートは確認されなかったが、これらの試料ではモノサルフェートが非晶質化して残存していることが推察された。さらに材齢91日試料では、950cm<sup>-1</sup>付近にSi-O伸縮振動ピークが確認された。このことから、CHとASが同時に共存した場合は、材齢の経過に伴ってC-S-Hが形成され、これによりエトリンガイト生成が促進された可能性が考えられた。

続いて図4に材齢91日における各水和試料のIRスペクトルを示す。図1に示したように、91日時点ではいずれの試料においてもエトリンガイト量が10mass%前後の値であったが、エトリンガイトに帰属するSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ピークトップを比較すると、C-S-Hに帰属するSi-O伸縮振動ピークが確認されたC-S-H共存試料および(CH+AS)共存試料では、その他の試料に比べてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>縮重伸縮振動のピークが高波数側に位置していることが確認された。このことから、試料中へのC-S-Hの共存の有無は、二次生成したエトリンガイトの結合状態、ひいてはその結晶構造に影響を及ぼすことが示唆された。

## (2) エトリンガイト二次生成が生じたセメント硬化体の力学特性の変化

図5に、W/Cの異なるセメント硬化体の膨張率の経時変化を示す。図中の凡例は「セメント種類 W/C - 直径(D)または高さ(H)の膨張率」として表記した。W/C=40%(H40)の場合では、後養生395日時点でも顕著な膨張は発生しなかった。一方で、W/C=50%(H50)および60%(H60)では直径および高さのいずれの方向についても著しい膨張が発生し、最終的な膨張率はそれぞれ1.8%と3%程度であった。W/Cの増大とともに早期に膨張が発生して顕在化する傾向が示され、直径と高さの膨張率は概ね同程度であり、等方的な膨張挙動となった。

図6に、各試料のXRDパターンの経時変化を示す。高W/Cの試料ほど2θ=9°付近のエトリンガイトピークが早期に形成され、材齢進行によりその回折強度も増大した。上記の膨張挙動およびエトリンガイトの生成状況から、本研究において作製したセメントペースト供試体においてはDEF膨張が発生したものと考えられた。

図7に、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W/C=40%試料では、後養生初期から395日にかけて圧縮強度が増大する傾向となった。W/C=50%の場合も後養生84日までは強度が増加したが、395日では低下しており、W/C=60%においても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と考えられた。

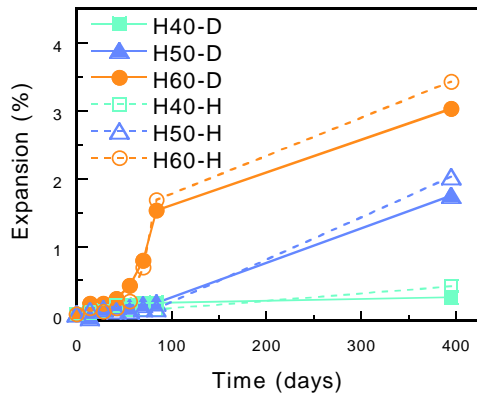


図5 膨張率の経時変化

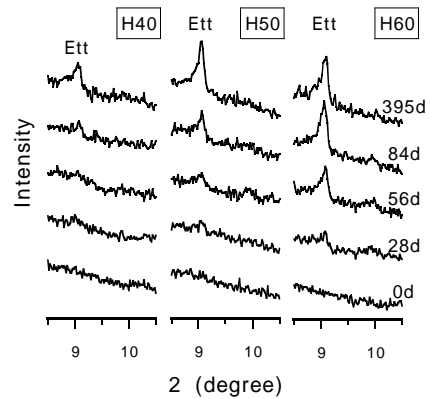


図6 XRD パターンの経時変化

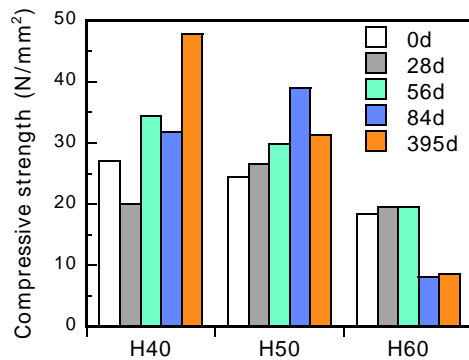


図7 圧縮強度の経時変化

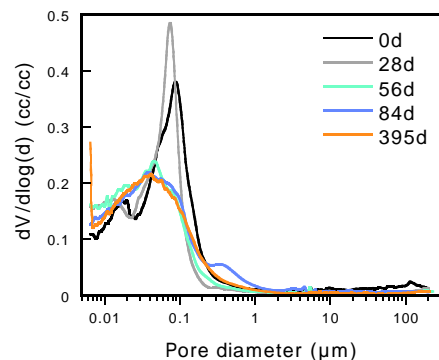


図8 空隙径分布の経時変化 (H60)

図8に、DEF膨張が最も顕著に生じたW/C=60%試料の空隙径分布の経時変化を示す。後養生前の試料(図中0d)では、空隙径分布の0.1 $\mu$ m付近に顕著なピークが認められ、後養生28日後においては0.08 $\mu$ m付近にピークがシフトしていることから、空隙構造が緻密化したことが確認された。これは、後養生によりセメント水和が進行したことに加え、エトリンガイトの遅延生成が空隙内において発生し、空隙の充填が生じたためであると考えられた。後養生56日以降においてもピークがさらに小径側にシフトするとともに、ピーク高さも低下したことが確認された。一方で、直径約0.1~1 $\mu$ mの範囲においては、後養生の進行に伴い空隙量が増加しており、特に後養生84日試料においては約0.4 $\mu$ 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、後養生56日以降においては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、圧縮強度の低下を招くものと推察された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 佐藤賢之介、斉藤成彦	4. 巻 75
2. 論文標題 ケイ酸カルシウム水和物の硫酸イオン収着および溶出性状とそれに伴う化学的变化に関する検討	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 128-135
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14250/cement.75.128	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kennosuke Sato, Tsuyoshi Saito, Tatsuhiko Saeki	4. 巻 1
2. 論文標題 Effect of Coexisting Materials on Secondary Ettringite Formation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of XV International Conference on Durability of Building Materials and Components	6. 最初と最後の頁 1377-1384
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.23967/dbmc.2020.153	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Otsuka Sakata, H. Nicolas, Kennosuke Sato, Shigehiko Saito	4. 巻 1
2. 論文標題 Evaluation of Pore Structure of Hardened Cement Paste Immersed in Sodium Sulfate Solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of XV International Conference on Durability of Building Materials and Components	6. 最初と最後の頁 975-982
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.23967/dbmc.2020.062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 佐藤賢之介、斉藤成彦	4. 巻 76
2. 論文標題 Ca/Si比・K/Na比および乾燥温度がASR生成物の形成に及ぼす影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 145-152
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14250/cement.76.145	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 渡邊直哉、佐藤賢之介、齊藤成彦
2. 発表標題 C-S-H共存時のエトリンガイト二次生成量の定量評価とその反応に伴う構造変化の把握
3. 学会等名 第75回セメント技術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊直哉、佐藤賢之介、齊藤成彦
2. 発表標題 エトリンガイト二次生成時の共存物資の種類と分析前の乾燥湿度が反応生成物に及ぼす影響
3. 学会等名 令和3年度土木学会全国大会 第76回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤賢之介、伊藤なつ音、齊藤成彦
2. 発表標題 硫酸イオンの収着および溶出に伴うC-S-Hの化学的变化
3. 学会等名 第75回セメント技術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊直哉、佐藤賢之介、齊藤成彦
2. 発表標題 C-S-H の共存がエトリンガイト二次生成挙動の経時変化に及ぼす影響
3. 学会等名 第74回セメント技術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊直哉、佐藤賢之介、齊藤成彦
2. 発表標題 C-S-Hの共存によるエトリンガイト二次生成挙動の経時変化
3. 学会等名 令和2年度土木学会全国大会第75回年次学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kennosuke Sato, Tsuyoshi Saito, Tatsuhiko Saeki
2. 発表標題 Effect of Coexisting Materials on Secondary Ettringite Formation
3. 学会等名 XV International Conference on Durability of Building Materials and Components (DBMC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Otsuka Sakata, H. Nicolas, Kennosuke Sato, Shigehiko Saito
2. 発表標題 Evaluation of Pore Structure of Hardened Cement Paste Immersed in Sodium Sulfate Solution
3. 学会等名 XV International Conference on Durability of Building Materials and Components (DBMC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤賢之介、飯島大智、齊藤成彦
2. 発表標題 ASR 生成物の形成挙動における影響要因に関する検討
3. 学会等名 第76回セメント技術大会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 佐藤 賢之介、内田 壮太、齊藤 成彦
2. 発表標題 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
3. 学会等名 令和4年度土木学会全国大会第77回年次学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------