論文　異なる環境条件におけるエトリンガイトの遅延生成（DEF）に及ぼすASR反応性骨材の影響

山崎　由紀[*1]・上原　元樹[*2]・鶴田　孝司[*3]

要旨：アルカリシリカ反応（ASR）がDEFに及ぼす影響を明らかにするために，ASR反応性を有する骨材あるいは反応性の無い骨材を用い，硫酸カリウム添加量の異なるモルタル供試体を高温環境で作製して，種々の環境における膨張挙動や反応生成物を比較検討した。その結果，ASR反応性骨材を使用した供試体では，ASRによりpHが低下することでDEFが促進され，硫酸カリウムの添加量が少なく，かつ水分供給量が少ない環境でもDEFによる膨張が生じる可能性が示唆された。

キーワード：エトリンガイト遅延生成，アルカリシリカ反応，pH，水中浸漬，湿空

1. はじめに

コンクリートの膨張，ひび割れの原因となるエトリンガイトの遅延生成（Delayed Ettringite Formation，以下DEF）は，コンクリートが受けた高温履歴に加え，コンクリート中の硫酸塩量やコンクリート硬化後の水分供給量が多い場合に生じやすいとされている。既往の研究では，硫酸塩を過剰に添加したコンクリートを水中に浸漬するDEFの促進環境において，著しい膨張が生じた事例が数多く報告されている[1)]。一方，コンクリート構造物においては，硫酸塩量や水分供給量が極端に多いとは言えない一般的な環境下においても，DEFによる劣化や，他の劣化であるアルカリシリカ反応（Alkali-Silica Reaction，以下ASR）とDEFの複合劣化が疑われる事例が報告されている[2),3)]。ASRが生じたコンクリート構造物では，エトリンガイトが多く析出している事例が見られるが，一般的にはこれらのエトリンガイトはASRによって生じたひび割れを充填して析出し，膨張には関与しないと考えられてきた。しかし，高温履歴のあった場合，その析出箇所によっては，膨張ひび割れの発生・進行にDEFによる膨張が影響している可能性が考えられる。しかしながら，現在のところ，コンクリートに生じたひび割れがDEFの影響をどの程度受けているかを明確に判別する方法がなく，上記のような一般的な環境下においてDEFあるいはDEFとASRの複合劣化が生じているのか明確ではない。そこで，ASR反応性を有する骨材あるいは反応性の無い骨材を用い，異なる硫酸カリウム（K_2SO_4）の添加量のモルタル供試体を作製し，種々の環境に静置して膨張挙動や反応生成物を比較することでASRがDEFに及ぼす影響や，一般的な環境下でDEFによる膨張が生じる可能性について検討した。

2. 実験

2.1 供試体の作製

DEFによる膨張は，65℃以上の高温履歴を受けたコンクリートで生じやすいことが知られており，本研究では，85℃の高温履歴を与えたモルタルの角柱供試体を用いた試験を主として行った。加えて，ASR反応性を有する骨材を使用し，K_2SO_4を添加したモルタルにおいて，高温履歴を与えない常温養生条件や，DEFが生じにくいとされる40℃湿空環境での膨張挙動を調べ，ASRが膨張に与える影響を検討するために，円柱供試体を用いて各条件での膨張率を測定した。

(1) 角柱供試体

角柱供試体は，早強ポルトランドセメント（**表－1**）を使用し，JIS R5201：2015「セメントの物理試験方法」に準じて作製した。細骨材にはASRの反応性が無い骨材としてセメント強さ試験用標準砂（JIS R5201　以下，標準砂，記号：Sと記す）を使用した。また，ASR反応性の細骨材（記号：A）として，JIS A 1145：2007「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（化学法）」でSc＝847mmol/L，Rc＝172mmol/Lを示し「無害でない」と判定される安山岩と標準砂を表乾状態の質量比2：3で混

表－1　早強ポルトランドセメントの化学組成

化学成分	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_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）　上席研究員GL　博士（工学）　(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）　主任研究員　修士（理学）　(正会員)

合した細骨材を用いた。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 とした。また，K_2SO_4 の添加量を SO_3 換算でセメント質量の 2%と 0.5%の 2 条件とした。ここで，JIS に規定される早強ポルトランドセメント中の SO_3 量の上限値が 3.5%であるのに対し，2%および 0.5%で K_2SO_4 を添加したセメント中の SO_3 量は，使用したセメント中の SO_3 量を含めて，それぞれ 4.6%および 3.1%に相当する。また，セメント中の R_2O 量はそれぞれ 2.18%，1.02%である。以下，モルタルの配合名を「(細骨材種：記号) - (K_2SO_4 の添加率)」として記す (**表－2**)。

角柱供試体の作製条件はフレッシュモルタルを型枠に充填・密封し，20℃環境に 4 時間静置した後，加熱（昇温・降温速度 20℃/h，最高温度 85℃を 12 時間保持）し，材齢 1 日で脱型するものとした。膨張率および質量増加率の測定には 4×4×16cm の角柱供試体，その他の分析試験には 4×4×8cm (4×4×16cm の角柱供試体を乾式カッターで切断）を用いた。どちらの寸法の供試体についても，材齢 2～6 日において，4×4cm の両面を樹脂で被覆し，体積に対する表面積の比を統一した。その後，材齢 7 日まで 20℃の気中に静置した。

材齢 7 日以降の環境条件は**表－3** に示す 4 条件 (K_2SO_4 の添加率 0.5%の供試体は③，④の 2 条件）とした。①および②はそれぞれ，20℃の水中（オーバーフロー式水槽）および 20℃，R.H.≧90%の気中（以下，湿空）環境に静置する条件とした。③および④は，40℃の湿空環境に 21 日間静置した後に，それぞれ 20℃の水中および 20℃の湿空環境とする条件とした。すべての環境条件において，供試体は 4×4cm の面を底面として静置した。以下，供試体の条件を「(細骨材種：記号) － (K_2SO_4 の添加率) － (環境条件：記号)」と記す。

(2) 円柱供試体

円柱供試体は，(1) に示す「A-2%」の配合のモルタルを用いた。フレッシュモルタルを φ5×10cm の型枠に充填・密封し，材齢 1 日まで 20℃環境に静置する常温養生と，(1) と同様の 85℃に加熱を行う高温養生の 2 条件で作製した。その後，材齢 7 日まで 20℃の気中に静置し，材齢 7 日以降の環境条件は，「20℃水中」，「20℃湿空」，「40℃湿空」の 3 条件とした。

表－2　モルタルの配合条件

配合名	細骨材		K_2SO_4 添加率 (全 SO_3 量)
	種類	ASR 反応性	
A-2%	A：ASR 反応性骨材＋標準砂	有	2% (4.6%)
S-2%	S：標準砂	無	
A-0.5%	A：ASR 反応性骨材＋標準砂	有	0.5% (3.1%)
S-0.5%	S：標準砂	無	

表－3　角柱供試体の環境条件

環境条件		材齢 7 日以降の環境条件
①	20W	20℃水中（オーバーフロー式水槽）
②	20M	20℃湿空（R.H.≧90%の気中）
③	40M-20W	21 日間 40℃湿空→20℃水中
④	40M-20M	21 日間 40℃湿空→20℃湿空

2.2 試験方法

(1) 角柱供試体

各条件につき 3 体の角柱供試体（4×4×16cm）について，材齢 7 日の質量および長さを基準として，質量増加率および膨張率を所定の日数において測定した。供試体の長さは，コンタクトストレインゲージを用い，JIS A 1129-2：2010「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」に準拠して計測した。

分析試験用の供試体（4×4×8cm）は，所定の日数において，長軸方向中央付近から乾式カッターを用いて約 1cm 厚で切り出した。切り出した試料を 300μm 以下に粉砕し，同質量の水と 2 分間撹拌した溶液をろ過し，ろ液の 25℃での pH を硬化体 pH とした。また，そのろ液中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) 量を可溶性 SO_4^{2-} 量としてイオンクロマトグラフィーにより測定した。加えて，供試体中の生成物を，粉末 X 線回折（XRD）および，エネルギー分散型 X 線検出器（EDS）を付属した走査型電子顕微鏡（SEM）により調べた。

(2) 円柱供試体

各条件につき 3 体の円柱供試体について，所定の 9 点での直径を測定し，材齢 7 日での直径を基準に膨張率を計測した。供試体の直径の測定には，コンパレータスタンドおよびデジタルインジゲーター（精度 0.0015mm）を用い，呼び寸法 50mm のゲージブロック（寸法許容差 0.25μm）を標準尺として円柱供試体の直径を測定した。

3. 結果と考察

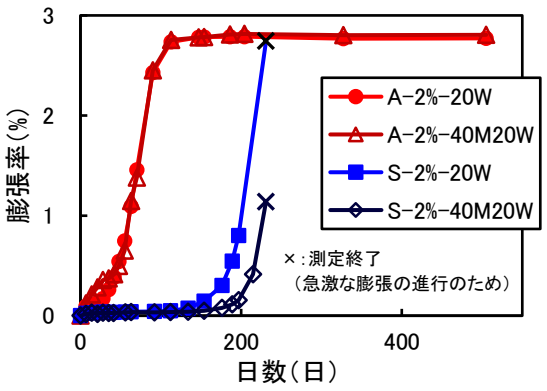
3.1 各供試体の膨張率

K_2SO_4 を 2%添加した角柱供試体について，環境条件①，③での膨張率の推移を**図－1** に示す。どちらの環境条件においても標準砂のみを用いた「S-2%」に比べて，ASR 反応性骨材を用いた「A-2%」で膨張が早期に生じ始めた。**図－2** より，「A-2%」では，ASR の促進条件である 40℃湿空環境に 21 日間静置した環境条件③「A-2%-40M20W」で，初期の膨張がより大きく，この膨張には ASR が影響したものと考えられる。その後，「A-2%」では，環境条件①，③ともに最終的な膨張率は約 2.8%と同程度であり，初期の 40℃湿空環境の影響は認められなかった。また，K_2SO_4 を 2%添加した角柱供試体について，湿空環境である環境条件②，④での膨張率の推移を**図－3** に示す。ASR 反応性骨材を用いた「A-2%」では，**図－1** との比較により，DEF の促進条件である水中環境よりも膨張の進行は遅いものの，最終的に約 2.5%の膨張が生じた。

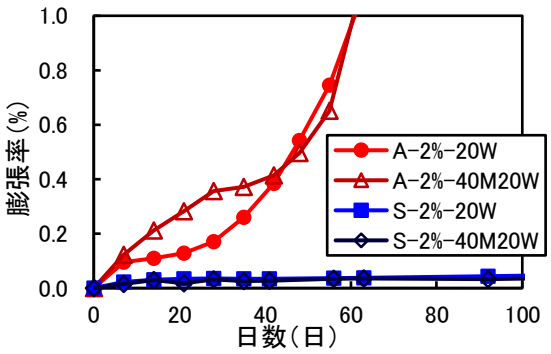
ここで，ASR 反応性骨材を用いた「A-2%」の円柱供試体について，76 日および 140 日での膨張率を**図－4** に示す。DEF が生じないと考えられる 20℃の常温養生の供試体においては，ASR の促進環境である 40℃湿空環境における膨張（1.0%）が最も大きかった。一方，85℃の高温養生を行った供試体においては，DEF の促進環境である 20℃の水中環境において，最も大きな膨張（3.3%）が生じ，これは常温養生の供試体の膨張（0.7%，20℃水中）に比べて非常に大きい。以上の結果と，後述する**図－8** において ASR 反応性骨材を使用した供試体で早期にエトリンガイトが再生成していることを考え合わせると，**図－1** や**図－3** に示す 2%を超えるような大きな膨張は DEF によるものであり，ASR が生じたことで DEF が促進されたものと推察される。なお，**図－4** より，ASR の促進環境である 40℃湿空環境においても 20℃の常温養生の供試体に比べて，高温養生の供試体で大きな膨張を示した。これは高温過程における ASR の進行が 40℃湿空環境における ASR 自体の挙動に影響し，ASR による膨張がさらに進行した可能性や，ASR により促進された DEF による膨張が生じた可能性がある。

K_2SO_4 を 0.5%添加した供試体について，環境条件③，④での膨張率の推移を**図－5** に示す。K_2SO_4 を 2%添加した供試体と同様に，標準砂のみを用いた「S-0.5%」よりも，ASR 反応性骨材を用いた「A-0.5%」で 1.6%程度の大きな膨張が早期に生じた。「A-0.5%」では，水中に浸漬する環境条件③「40M20W」でより早期に膨張が生じたが，湿空条件である環境条件④「40M20M」でも最終的に同程度の膨張が生じた。これらの供試体においてもエトリンガイトが再生成しており（**図－8**），20℃常温養生における膨張率（**図－4**）よりも大きな膨張が生じていることから，硫酸塩量や水分供給量が極端に多いとはいえない一般的な環境条件においても，ASR 反応性骨材を使用した供試体では，エトリンガイトの再生成が促進され，DEF による膨張が早期に生じたものと考えられる。したがって，ASR が生じたコンクリートにおいては DEF による膨張が生じやすいことが想定されることから，エトリンガイトが多量に存在し，高温履歴を有する構造物については，DEF の可能性を検証する必要があると考えられる。

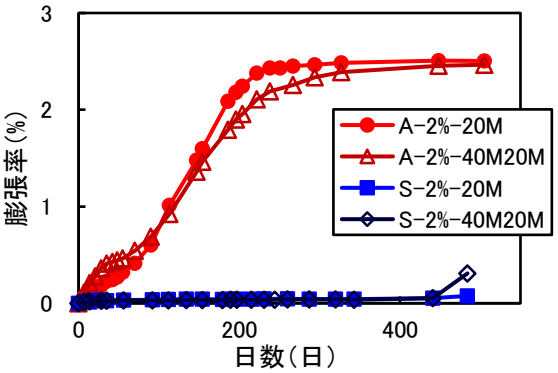
K_2SO_4 を 2%添加した供試体について，環境条件①，③で 327 日経過後の打込み面の様子を**図－6** に示す。標準砂のみを用いた「S-2%」では，**図－1** 中の凡例「×」で示す膨張率の計測終了後においても，ひび割れ幅が増大する傾向が見られ，供試体が膨張して湾曲し，数 mm 幅のひび割れが生じた。これらは打込み面を凸に湾曲したことから，型枠面との水の浸透の仕方の違いが膨張に影響した可能性が考えられる。一方，ASR 反応性骨材を用いた「A-2%」では，約 2.8%で膨張が収束する傾向がみら



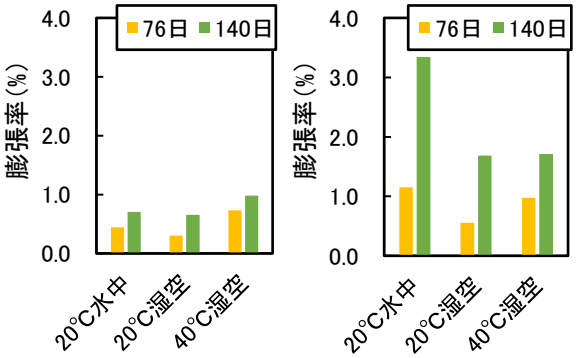
図－1　K_2SO_4 2%添加供試体の環境条件①・③での膨張率の推移



図－2　K_2SO_4 2%添加供試体の環境条件①・③での膨張率の推移（100 日までの拡大図）



図－3　K_2SO_4 2%添加供試体の環境条件②・④での膨張率の推移



（1）20℃常温養生　　（2）85℃高温養生

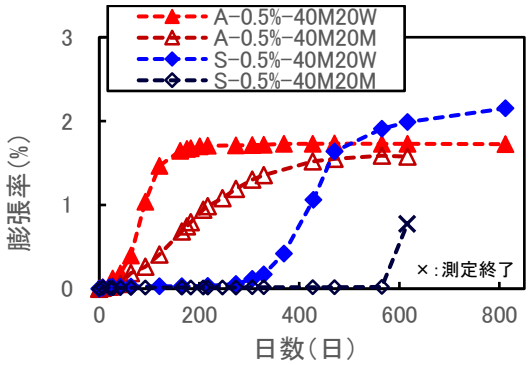
図－4　「A-2%」円柱供試体の膨張率

れ（図－1），亀甲状のひび割れが供試体全面に生じた。図－5 より，K_2SO_4 を 0.5%添加した供試体においても，標準砂のみに比べ，ASR 反応性骨材を使用した供試体で最終的な膨張率が小さくなる傾向が見られた。ASR 反応性骨材を使用した供試体で膨張が収束し，極端に大きなひび割れが生じない理由は明らかになっていないため，今後，これらの機構について検討を進める予定である。

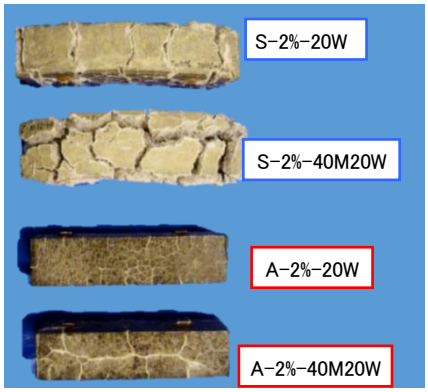
3.2 生成物と可溶性 SO_4^{2-}量

ASR 反応性骨材を使用した供試体では，高温履歴後，脱型した時点で，表面にゼリー状のゲルが析出していた。既報[4]において，このゲルは K や Si を主成分とするゼリー状の ASR ゲルであることが示されている。したがって，ASR 反応性骨材を使用した供試体では，脱型までの高温履歴時に ASR が進行したものと推察される。各環境条件に静置する前の材齢 7 日における硬化体 pH の測定結果を図－7 に示す。K_2SO_4 添加率 2%と 0.5%のそれぞれにおいて，ASR 反応性骨材を使用した供試体では標準砂のみを使用した供試体に比べ，硬化体 pH が低かった。これは，ASR によって ASR ゲルが生じ，K 成分が消費されたためと考えられる。

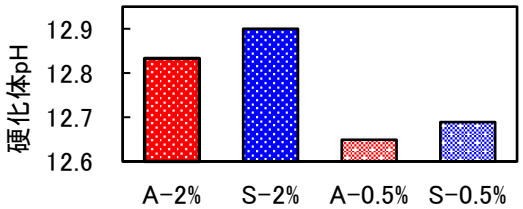
材齢 7 日（水中浸漬・湿空処理前）および水中浸漬・湿空処理後 70 日経過時の各試料の X 線回折図を図－8 に示す。2θ=9.1°（CuKα）におけるエトリンガイトのピークで比較すると，材齢 7 日において，各配合でエトリンガイトが消失しており，高温によってエトリンガイトが分解したものと考えられる。K_2SO_4 を 2%添加した供試体について，70 日経過時には，ASR 反応性骨材を使用した「A-2%」では全ての環境条件でエトリンガイトが再生成した。一方，標準砂のみを使用した「S-2%」では，エトリンガイトの再生成が確認されたのは水中に浸漬した「S-2%-20W」のみであり，エトリンガイトの生成量は，同一環境条件で ASR 反応性骨材を用いた「A-2%-20W」に比べて少なかった。また，K_2SO_4 を 0.5%添加した供試体については，180 日経過時において，全ての条件でエトリンガイトの再生成が確認されたが，各環境条件で比較すると標準砂のみを用いた「S-0.5%」に比べ，ASR 反応性骨材を用いた「A-0.5%」でその生成量が多かった。



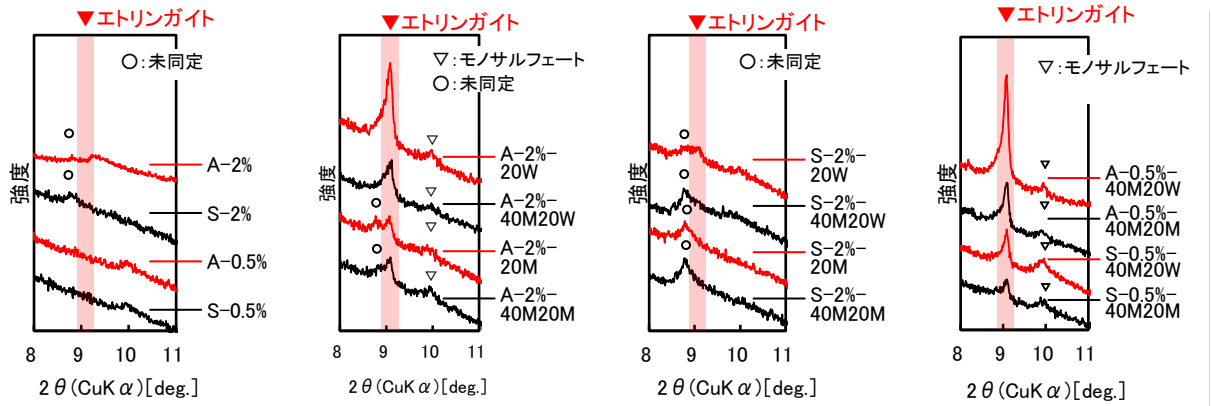
図－5　K_2SO_4 0.5%添加供試体の環境条件②・④での膨張率の推移



図－6　K_2SO_4 2%添加供試体の環境条件①・③ 327 日後の打込み面の様子



図－7　材齢 7 日の硬化体 pH



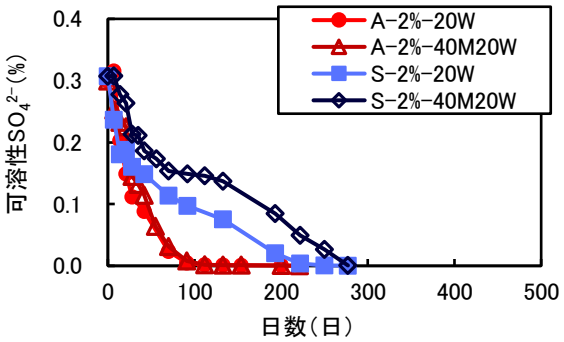
(1) 材齢 7 日　(2) 経過日数 70 日：A−2%　(3) 経過日数 70 日：S−2%　(4) 経過日数 180 日：A−0.5%，S−0.5%

図－8　X 線回折図

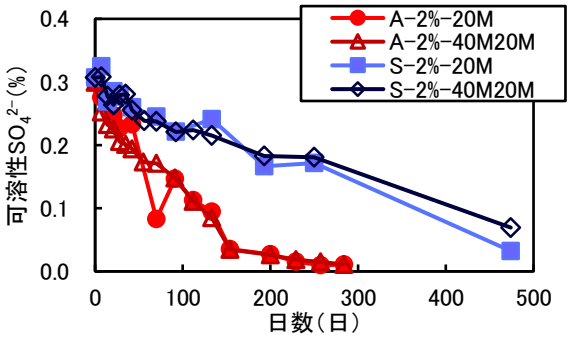
既往の研究[5), 6)]から，ASR ゲルの生成により細孔溶液のアルカリ成分が消費されることでpHが低下することや，pH の低下によってエトリンガイトが析出しやすくなることが知られている。既報[6)7)]において，XRD によって検出される結晶質のエトリンガイトの生成量が多い場合に，必ずしも DEF による膨張が大きくなるとは限らないことを示しているが，本試験は少なくとも ASR が生じることでエトリンガイトの再生成が促進されることを示しており，この促進要因の 1 つとして ASR による細孔溶液の pH 低下が影響しているものと考えられる。なお，**図－8** 中の凡例「○」で示す 2θ=8.8°（CuKα）のピークについては，K 型の AFm 相（$KCa_4Al_2O_6(SO_4)_{1.5}\cdot 15H_2O$）である可能性があり[8),9)]，今後，DEF との関連を含めて検討する予定である。

供試体中の可溶性 SO_4^{2-}量の推移を**図－9～図－11** に示す。K_2SO_4 の添加率 2%および 0.5%の供試体それぞれについて，各環境条件で比較すると，標準砂のみに比べ，ASR 反応性骨材を使用した供試体で可溶性 SO_4^{2-}の減少が早い傾向がみられた．水中環境における可溶性 SO_4^{2-}の減少は浸漬した水への溶出も含まれるが，湿空環境においても減少している。このことから，ASR 反応性骨材を使用した供試体では，エトリンガイトあるいは同様の非晶質物質が早期に生成して，可溶性 SO_4^{2-}を固定化したものと考えられる。

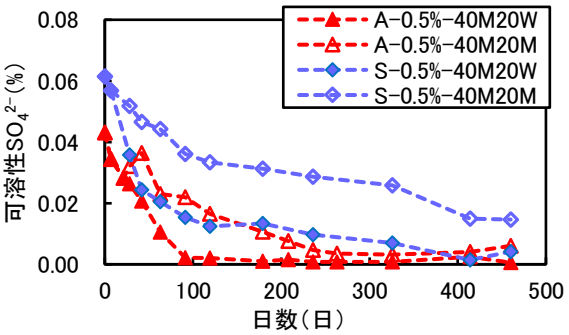
ASR 反応性骨材を用い，K_2SO_4 を 0.5%添加した供試体「A-0.5%」について，40℃湿空環境に 21 日間静置後に水中に浸漬した環境条件③「A-2%-40M20W」における 98 日経過時点の SEM 観察写真および EDS による元素マッピング結果を**図－12** に示す。**図－5** より，1.0%程度の膨張が生じた時点の供試体の観察・分析結果である。**図－12** より，細骨材部分において，K や Ca を含むゼリー状の ASR ゲルが析出しており，水中浸漬後の試料において



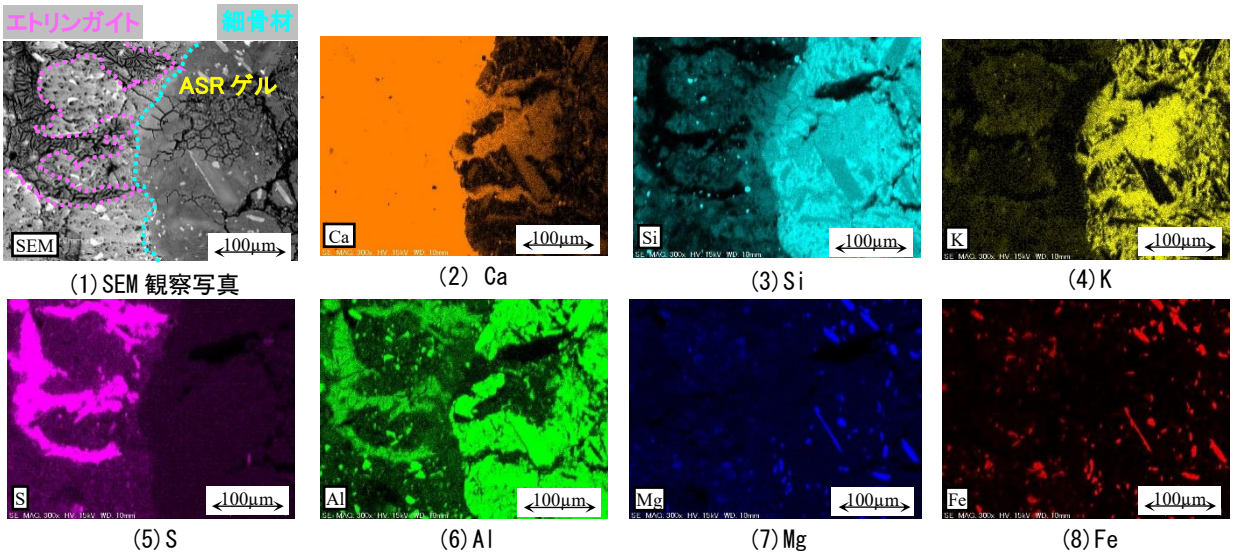
図－9　K_2SO_4 2%添加供試体の環境条件①・③での可溶性 SO_4^{2-}量の推移



図－10　K_2SO_4 2%添加供試体の環境条件②・④での可溶性 SO_4^{2-}量の推移



図－11　K_2SO_4 0.5%添加供試体の環境条件③・④での可溶性 SO_4^{2-}量の推移



(1) SEM 観察写真　(2) Ca　(3) Si　(4) K

(5) S　(6) Al　(7) Mg　(8) Fe

図－12　98 日経過時点の「A-0.5%-40M20W」供試体の SEM 観察写真と元素マッピング

も ASR ゲルが確認された。また，ASR ゲルが析出した箇所とは異なるセメントペースト中やひび割れ部に S や Al に濃集している部分が見られ，その組成からエトリンガイトが析出しているものと考えられる。ASR によってコンクリートにひび割れが生じた場合には，そのひび割れ内にエトリンガイトが析出することがあり，そのようなひび割れ内のエトリンガイトは膨張に影響しないものと考えられている[10]。しかし，本試験では，ASR ゲルと連続しないひび割れ部やペースト中にエトリンガイトが多量に生成していることから，これらの再生成したエトリンガイトが膨張に影響した可能性が考えられる。

４．まとめ

細骨材の種類（ASR 反応性）や K_2SO_4 の添加量が異なるモルタル供試体について，異なる環境条件における膨張挙動や生成物等を調べ，ASR が DEF に与える影響や一般的な環境に近い条件で DEF が生じる可能性について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) K_2SO_4の添加量を2%および0.5%としたモルタルについて，標準砂のみを用いた供試体に比べてASR反応性骨材を使用した供試体では，ASRのみの反応から想定される膨張率と比較して非常に大きな膨張が早期に生じた。これはASRによりDEFが促進されたためと考えられる。

(2) それぞれのK_2SO_4の添加量および環境条件において，ASR反応性骨材を使用した供試体では，可溶性SO_4^{2-}量の減少が速く，エトリンガイト等のSO_4^{2-}を固定化する物質が早期に生成したものと考えられる。

(3) ASR反応性骨材を使用した供試体において，ASRゲルから離れた箇所にエトリンガイトの析出が確認されたことから，これらのエトリンガイトが膨張に影響した可能性が考えられる。

(4) ASR反応性骨材を使用した供試体では，高温過程でASRが進行したことで初期の供試体pHが低下し，それによりDEFが促進されたものと考えられる。

(5) ASR反応性骨材を使用した供試体では，最終的な膨張率が小さくなる傾向が見られた。

以上のことから，高温履歴のあるコンクリートにおいて ASR が生じた場合には，ASR が生じていない場合と比較して，最終的な膨張率はむしろ小さくなるものの，コンクリート中の硫酸塩量がより少なく，水分供給量が少ない一般的な環境下でも DEF による膨張が生じる可能性があることがわかった。

参考文献

1) 公益社団法人日本コンクリート工学会：マスコンクリートのひび割れ制御指針 2016，pp.151-163，2016
2) 小川彰一，後藤和彦，東丸直頌：遅延エトリンガイト生成（DEF）による劣化が疑われる橋台の調査事例，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.73，pp.783-784，2018
3) 鶴田孝司，鈴木浩明，上原元樹，上田洋，笠裕一郎：コンクリート構造物における硫酸塩の遅延生成，鉄道総研報告，Vol.30，No.6，pp.11-16，2016
4) 山崎由紀，上原元樹，鶴田孝司：種々の環境条件における硫酸塩量や骨材の ASR 反応性が DEF 与える影響，「DEF のリスクを考える」に関するシンポジウム 論文集，pp.243-248，2019
5) Sidney Diamond: The relevance of laboratory studies on delayed ettringite formation to DEF in field concretes, Cement and Concrete Research 30, Vol.30, No.12, pp.1987-1991, 2000
6) 平尾宙：硫酸塩劣化事例―エトリンガイトの遅延生成（DEF）に関する研究―，コンクリート工学，Vol.44，No.7，pp.44-51，2006.7
7) 山崎由紀，鶴田孝司，上原元樹：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ガイトの遅延生成に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No.1，pp.639-644，2018
8) 中村丞吾，新大軌，宇城将貴，島崎大樹：ジオポリマーにおける膨張材の水和反応に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No.1，2018
9) Herbert Pöllmann: Cementitious Materials: Composition, Properties, Application, pp.215-216, 2017.12
10) 安藤陽子，広野真一，片山哲哉，鳥居和之：コンクリート劣化組織におけるエトリンガイトの生成場と形態の顕微鏡観察，セメント・コンクリート論文集，Vol.72，pp.255-262，2018