

論文 エトリンタイトの遅延生成 (DEF) 膨張に及ぼすコンクリート中の空気量の影響

山崎 由紀*1・鶴田 孝司*2・上原 元樹*3

要旨: 硫酸カリウムを添加し、初期に高温履歴を与える条件において、コンクリートおよびモルタル供試体における空気量が DEF 膨張に与える影響を検討した。水中浸漬試験の結果、空気量の多い供試体で DEF 膨張がより早期に生じ始める一方、最終的な膨張率は小さかった。空気量の多い供試体では、水が浸透しやすく、pHの低下が促進されることで膨張が早期に生じるが、空隙を充填する膨張に寄与しないエトリンタイトが多く生成するために、最終的な膨張率は小さい可能性が考えられる。

キーワード: DEF, エトリンタイト, 硫酸塩劣化, 膨張, 空気量

1. はじめに

セメントの水和反応において、セメント中のアルミニウムと石膏の反応により、水和初期にエトリンタイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) が生成する。エトリンタイトの遅延生成 (Delayed Ettringite Formation, 以下 DEF) は、水和初期に生成したエトリンタイトが高温履歴によって分解した後に再生成する現象であり、これによりコンクリートが膨張し、ひび割れが発生する事例が報告されている¹⁾。

DEF はセメント硬化後に水が供給される条件や細孔溶液の pH が低下する条件で生じやすい²⁾と考えられているが、その反応機構は十分には明らかにされていない。また、DEF の膨張機構についても、骨材とペースト界面等のエトリンタイトが生じやすい箇所に生成したエトリンタイトの結晶成長圧が膨張に寄与するとする説と、セメントペースト中に均一に生成した微細なエトリンタイトが膨張に寄与するとする説の異なる見解がある²⁾。ここで、コンクリート中の空気量が DEF に与える影響に関して、空気量が異なるコンクリートでは、外部から水が供給される場合に水分の浸透の仕方が異なり、DEF の膨張挙動が異なる可能性が考えられる。また、DEF 膨張とエトリンタイトの生成箇所に関連しては、空隙中を充填するように生成するエトリンタイトは膨張に寄与しないとすると、空気量の多いコンクリートでは DEF 膨張が生じにくい可能性が考えられる。そこで、空気量の異なるモルタルおよびコンクリート供試体の水中浸漬試験や各種物性試験により、空気量が DEF による膨張挙動に与える影響を検討した。

2. 実験

空気量および硫酸カリウムの添加率が異なる条件で、

高温履歴を与えたコンクリートおよびモルタル供試体の水中浸漬試験を行い、DEF の膨張挙動、生成物や化学組成の推移を調べた。また、空気量、硫酸カリウムの添加率および高温履歴の有無が、DEF が生じる前のコンクリートの物性に与える影響を調べるために、硬化コンクリートの物性試験として、材齢 7 日時点の圧縮強度、静弾性係数、空気量および気泡間隔係数を測定した。

2.1 供試体

硬化コンクリートの物性試験に用いたコンクリート供試体の配合は、 K_2SO_4 を SO_3 換算でセメント質量の 2% 添加し、混和剤 (高性能 AE 減水剤 (SP: ポリカルボン酸エーテル系) および AE 剤 (AE: アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤)) の添加の有無により空気量を調整した配合 (No.A-1, A-2) と、 K_2SO_4 を添加せず、混和剤により空気量を調整した配合 (No.A-3) の 3 種類とした。水中浸漬試験に用いたコンクリート供試体の配合は、 K_2SO_4 を SO_3 換算でセメント質量の 2% 添加し、混和剤の添加の有無により空気量を調整した配合 (No.B-1, B-2) と、 K_2SO_4 の添加率を 0.5% とし、混和剤により空気量を調整した配合 (No.B-3) の 3 種類とした。なお、硬化コンクリートの物性試験および水中浸漬試験ともに、混和剤により連行空気を導入した配合 (No.A-2~3, B-2~3) については、フレッシュ性状試験における空気量が $4.5 \pm 1.5\%$ となるように調整した。コンクリート供試体の配合およびフレッシュ性状試験結果を表-1 に示す。すべての配合で細骨材 (S)・粗骨材 (G) の単位量および水 (W) /セメント (C) 質量比を統一した。また、セメントは早強ポルトランドセメント、細骨材および粗骨材は、それぞれ JIS A 1146 「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法)」で ASR に対して無害と判定さ

*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) 主任研究員 修士 (理学) (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) 上席研究員 GL 博士 (工学) (正会員)

表-1 コンクリート供試体の配合・フレッシュ性状試験結果
(1) 硬化コンクリートの物性試験 (材齢 7日)

No.	配合名	W/C [%]	単位量 [kg/m ³]				K ₂ SO ₄ 添加率 [C×%] (SO ₃ 換算)	混和剤 [C×%]		フレッシュ性状試験結果		試験内容・測定項目
			W	C	S	G		SP	AE	スランプ [cm]	空気量 [%]	
A-1	2%-1.4%	50	188	377	780	984	2	0	0	7.0	1.4	・圧縮強度 ・静弾性係数 ・空気量 ・気泡間隔係数 ・気泡径分布
A-2	2%-6.0%		170	340				0.7	0.003	11.5	6.0	
A-3	0%-5.0%		0	0.3				0.004	19.5	5.0		

(2) 水中浸漬試験

No.	配合名	W/C [%]	単位量 [kg/m ³]				K ₂ SO ₄ 添加率 [C×%] (SO ₃ 換算)	混和剤 [C×%]		フレッシュ性状試験結果		試験内容・測定項目
			W	C	S	G		SP	AE	スランプ [cm]	空気量 [%]	
B-1	2%-1.1%	50	188	377	780	984	2	0	0	7.5	1.1	・膨張率 ・質量増加率 ・生成物 ・化学組成
B-2	2%-4.0%		170	340				0.75	0.002	10.0	4.0	
B-3	0.5%-5.0%		0.5	0.3				0.003	18.0	5.0		

※配合名：「K₂SO₄ 添加率」 - 「空気量 (フレッシュ性状試験結果)」

表-2 使用材料

材料(記号)	種類	物性等
セメント(C)	早強ポルトランドセメント	密度 3.14g/cm ³ 全アルカリ量 0.40% 全 SO ₃ 量 2.99%
細骨材(S)	千葉県富津産山砂	表乾密度 2.61g/cm ³ 吸水率 1.24%
粗骨材(G)	茨城県桜川産砕石 2005	表乾密度 2.64g/cm ³ 吸水率 0.84%
混和剤	(SP)	高性能 AE 減水剤 ポリカルボン酸エーテル系
	(AE)	AE 剤 アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤
硫酸カリウム (K ₂ SO ₄)	試薬	-
練り混ぜ水(W)	上水道水	-

れる山砂および JIS A 1145 「骨材のアルカリシリカ反応性試験 (化学法)」により ASR に対して無害と判定される硬質砂岩とした。使用材料を表-2 に示す。水中浸漬試験に用いたモルタル供試体には、各配合のコンクリートから練混ぜ直後にウェットスクリーニングにて粗骨材を除去したモルタルを用いた。以下、コンクリートおよびモルタル配合名を「(硫酸カリウムの添加率) - (フレッシュコンクリートの空気量の測定値)」と表記する。

供試体の作製条件は、コンクリートおよび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)するものとした。その後、材齢1日で脱型し、7日まで20℃空气中に静置した後、各試験を行った。また、硬化コンクリートの物性試験における一部の試験については、加熱を行わずに20℃環境に静置する作製条件と比較した。以下、作製条件における温度履歴の最高温度(85℃, 20℃)を「初期温度」とする。

2.2 試験方法

(1) 硬化コンクリートの物性試験 (配合 No. A-1~A-3)

硬化コンクリートの物性試験には φ100mm×200mm の

円柱コンクリート供試体を用いた。JIS A 1108 「コンクリートの圧縮強度試験方法」および JIS A 1149 「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準拠して、材齢7日時点の圧縮強度および静弾性係数を測定した。測定は初期温度 85℃と 20℃の各作製条件につき3体の供試体について実施した。

また ASTM C457-16 「Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete」によるリニアトラバース法に準拠して硬化コンクリートの空気量および気泡間隔係数を測定した。測定はコンクリート供試体から湿式ダイヤモンドカッターを用いて中央部より厚さ4cmで切り出した供試体片について、両面を平滑に研磨して実施した。配合 No.A-3 のみ初期温度 20℃の作製条件との比較を行った。

(2) 水中浸漬試験 (配合 No. B-1~B-3)

水中浸漬試験には φ100mm×200mm のコンクリート円柱供試体と 40×40×160mm の角柱モルタル供試体を用いた。材齢7日から20℃の水中(オーバーフロー式水槽)に浸漬し、所定の日数で供試体の長さおよび質量を測定した。供試体の長さは、JIS A 1129-2 「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、コンタクトストレーンゲージを用いて測定した。水中浸漬前の材齢7日時点を基準に膨張率および質量増加率を算出した。

また、材齢7日(浸漬前)および所定の水中浸漬日数におけるモルタル供試体の生成物および化学組成を粉末 X 線回折および蛍光 X 線分析により調べた。分析にはモルタル供試体の中央部より厚さ1cmで切り出した試料片を全粉碎した試料を用いた。前処理として、300μm 以下に粉碎後、真空デシケーター内で2~4日間乾燥し、分析のために乳鉢で粉碎した。また、一部のコンクリート供試体について、所定の水中浸漬日数にて、エネルギー分散型 X 線検出器(EDS)を付随した走査型電子顕微鏡

(SEM) による観察・分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 硬化コンクリートの物性試験 (配合 No. A-1~A-3)

材齢 7 日のコンクリート供試体の圧縮強度および静弾性係数の測定結果を表-3 に示す。初期温度 20℃で比較すると硫酸カリウム無添加に比べて、添加した供試体で圧縮強度が高かった。この結果は、モルタル供試体における硫酸カリウムの添加量と材齢初期の圧縮強度の関係を示した既往の研究結果³⁾と一致する。初期温度 85℃の供試体で比較すると、連行空気を導入した供試体の圧縮強度および静弾性係数は、硫酸カリウム 2% 添加の配合と無添加の配合で同程度であった。初期温度 20℃と 85℃の比較においては、硫酸カリウム無添加の配合では 85℃の供試体で圧縮強度が約 5% 高く、高温履歴による強度増加がみられた。一方、硫酸カリウム 2% 添加の供試体では 85℃の供試体で圧縮強度や静弾性係数が低い傾向があり、硫酸カリウムの添加の有無により初期温度がこれらの物性に与える影響が異なる結果となった。ただし、全ての配合および初期温度の条件において圧縮強度に対する静弾性係数の比が大きく変わらないことを考慮すると 85℃の温度履歴に伴うひび割れ等による影響は小さいものと考えられる。したがって、上記の物性の相違は各条件による水和生成物や反応速度等の違いによるものと推察されるが、詳細はわかっていない。硫酸カリウムを添加した配合において、空気量が増加すると圧縮強度および静弾性係数が低下するが、その低下の割合は初期温度 20℃と 85℃で同様であり、空気量がこれらの物性に与える影響が初期温度によって異なることはなかった。

材齢 7 日のコンクリート供試体について、リニアトラバース法に準拠して測定した空気量および気泡間隔係数を表-4 に、気泡径分布の測定結果を図-1 に示す。硫酸カリウム無添加の配合「0%-5.0%」について、初期温度 20℃の硬化コンクリートの総空気量は、フレッシュコンクリートでの測定値と差が小さかった。一方、初期温度 85℃の硬化コンクリートの総空気量は、フレッシュコンクリートでの測定値よりもやや少なく、初期温度 20℃と比較して微細な気泡が少なかった。硫酸カリウムを添加し、連行空気を導入した配合「2%-6.0%」の総空気量は、フレッシュコンクリートでの測定値 6.0%に対し、硬化コンクリートで 4.3%と小さい値であった。また、初期温度 85℃における配合「2%-6.0%」および「0%-5.0%」で比較すると、硫酸カリウム無添加の「0%-5.0%」に比べ、硫酸カリウム添加の「2%-6.0%」で微細な気泡が少なく、粗大な気泡が多くなる傾向がみられた。この理由については明らかになっていないが、硫酸カリウムの添加や 85℃の高温履歴によって、微細な気泡が消失し、粗大な気泡が

表-3 圧縮強度・静弾性係数の測定結果

No.	配合名	初期温度 20℃		初期温度 85℃	
		圧縮強度 [N/mm ²]	静弾性係数 [kN/mm ²]	圧縮強度 [N/mm ²]	静弾性係数 [kN/mm ²]
A-1	2%-1.4%	37.0	31.4	35.1	28.5
A-2	2%-6.0%	35.3	30.0	33.2	26.7
A-3	0%-5.0%	31.9	29.1	33.7	28.5

※配合名：「K₂SO₄添加率」-「空気量(フレッシュ性状試験結果)」

表-4 硬化コンクリートの空気量・気泡間隔係数の測定結果

No.	配合名	初期温度 20℃		初期温度 85℃	
		空気量 [%]	気泡間隔係数 [μm]	空気量 [%]	気泡間隔係数 [μm]
A-1	2%-1.4%	-	-	1.1	812
A-2	2%-6.0%	-	-	4.3	273
A-3	0%-5.0%	4.9	192	4.5	225

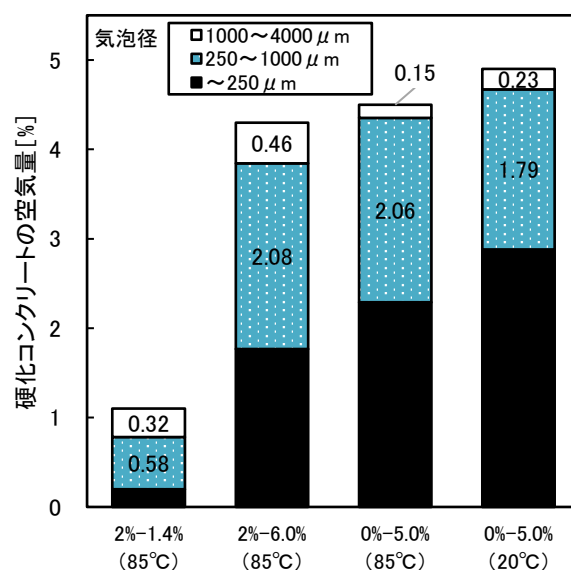


図-1 コンクリートの気泡径分布測定結果

増加した可能性が考えられる。これらの結果をもとに、空気量が DEF に与える影響について、水中浸漬試験により検討した。

3.2 水中浸漬試験 (配合 No. B-1~B-3)

コンクリートおよびモルタル供試体の膨張率の推移をそれぞれ図-2, 図-3 に示す。硫酸カリウム 0.5% 添加の供試体については、浸漬 309 日時点において DEF による膨張は生じていない。硫酸カリウム 2% 添加の配合では、コンクリート・モルタルともに空気量の多い供試体で膨張がより早期に生じ始めた。図-4, 図-5 にコンクリートおよびモルタル供試体の質量増加率の推移を示す。コンクリート・モルタルともに空気量の多い供試体で DEF 膨張前の質量増加率が高く、浸漬初期の水の浸透量が多かった。既往の研究⁴⁾において、混和剤の使用量によって空気量を調整したコンクリートの吸水量は、空気量が少ないコンクリートで高くなること示されており、内圧を有するエントレインドエアには浸透する水を遮蔽

する効果が期待されている。本試験では、図-1 より、硫酸カリウムを添加し、85°Cの初期温度を与える条件において、微細な気泡が減少し粗大な気泡が増加する傾向があり、これにより水が浸透しやすくなった可能性が考えられる。また、硫酸カリウム 2%添加のモルタル供試体について、蛍光 X 線分析による K_2O 量の推移を図-6 に示す。細孔溶液の pH の低下に関連する K^+ の溶出量が空気量の多い供試体で多かった。なお、空気量による K^+ の溶出量の違いは、DEF の膨張前から生じており、膨張によって溶出が促進したものではないと考えられる。また、空気量の多い供試体では、 K^+ の溶出量の多いがむしろ質量増加率は高く、水の浸透量が多いことがわかる。以上のことから、空気量の多い供試体では、浸漬初期の水の浸透量が多く、 K^+ が溶出しやすいために、細孔溶液の pH 低下が早く、早期に DEF による膨張が生じたものと推察される。また、硫酸カリウム 2%添加の各配合で比較すると、モルタルに比べてコンクリートで膨張がより早期に生じており、これは粗骨材とセメントペーストの界面により水の浸透が促進した影響によるものと推察される。

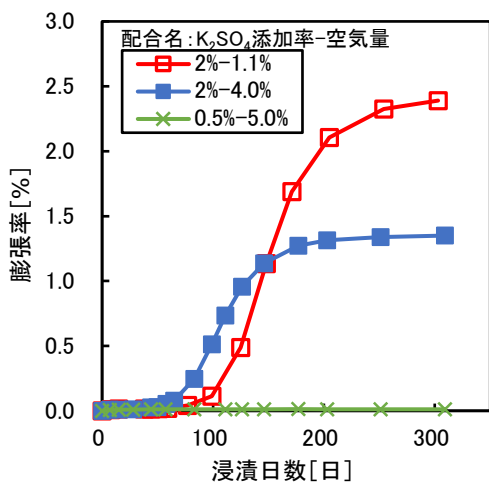


図-2 膨張率の推移 (コンクリート)

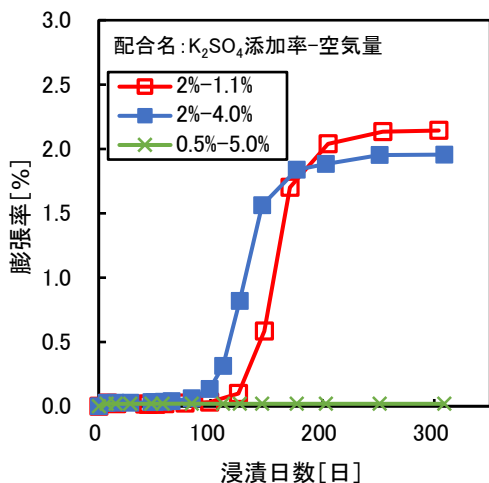
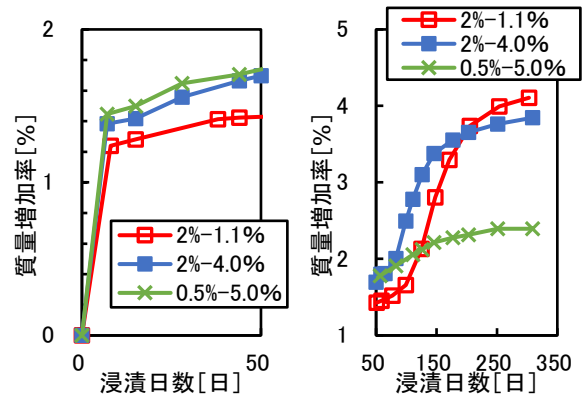


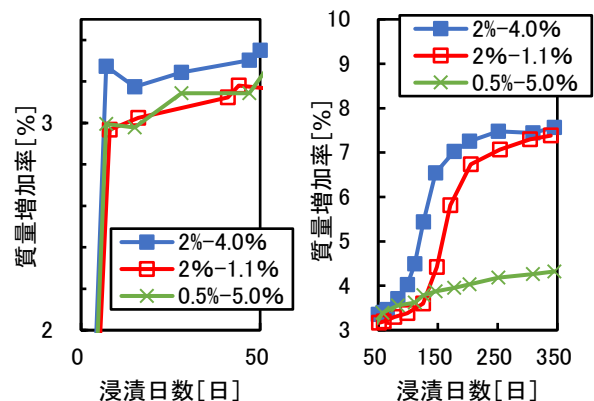
図-3 膨張率の推移 (モルタル)

図-2, 図-3 より、硫酸カリウム 2%添加の供試体については、コンクリート・モルタルともに浸漬 309 日時点までにおいて膨張が収束しており、この最終的な膨張率は、空気量の多い供試体で小さい傾向がみられた。ただし、コンクリートに比べてモルタル供試体においては、空気量による最終的な膨張率の相違は小さかった。この理由に関して、ウェットスクリーニングによる空気量の減少の影響が考えられる⁶⁾。連行空気を導入した配合の



(1) 浸漬 50 日まで (2) 浸漬 50 日以降

図-4 質量増加率の推移 (コンクリート)



(1) 浸漬 50 日まで (2) 浸漬 50 日以降

図-5 質量増加率の推移 (モルタル)

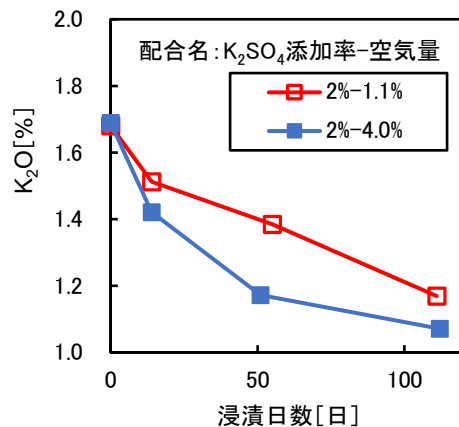


図-6 モルタル中の K_2O 量の推移

モルタルではウェットスクリーニングによる空気量の減少が大きいため、各配合のモルタル中の空気量の差が小さくなり、最終的な膨張率の差が小さくなった可能性が考えられる。

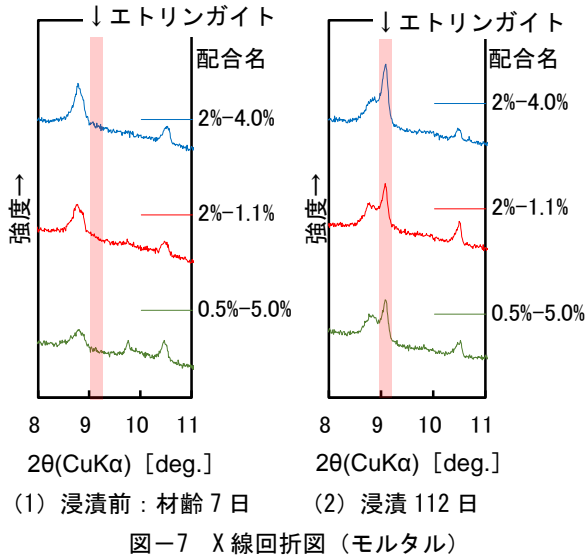


図-7にモルタル供試体の粉末X線回折図を示す。すべての配合において、浸漬前の材齢7日時点においてエトリンガイトは確認されず、85°Cの高温履歴により消失したものと考えられる。浸漬112日時点において、すべての供試体でエトリンガイトの生成が確認された。2θ=9.1° (CuKα)のエトリンガイトのピーク強度で比較すると、膨張が早期に生じた供試体「2%-4.0%」(硫酸カリウムを2%添加し、空気量の多い供試体)でピーク強度が大きいものの、膨張が生じていない供試体と大きな相違はみられなかった。以上のことから、水中浸漬試験によりエトリンガイトの再生成は確認されたが、既往の研究⁵⁾と同様に、DEFによる膨張率とX線回折によるエトリンガイト量に相関はみとめられなかった。

図-8、図-9に硫酸カリウムを2%添加し、混和剤により空気量の多いコンクリート供試体をSEMによって観察した結果を示す。図-8、図-9はそれぞれ50日および203日間水中に浸漬した供試体について観察した結果である。図-8に示すように、浸漬50日において針状のエトリンガイトの生成していない空隙が多く確認された。膨張後の浸漬203日においては、図-9に示すようにペースト中や空隙中に針状の生成物が多く生成しており、EDSによる組成分析の結果、エトリンガイトの組成とほぼ一致したことから、針状生成物はエトリンガイトと考えられる。この空隙に生成したエトリンガイトは、X線回折によって確認される結晶質のエトリンガイトであるが、空隙に生成したエトリンガイトが膨張に寄与しないものと仮定すると²⁾、空気量が多い供試体では空隙に生成するエトリンガイトが多く、その生成に硫酸イオンが多く消費され、膨張に寄与するエトリンガイトの生成量が少なくなるために、最終的な膨張率が小さくなった(図-2、図-3)可能性が考えられる。今後、エトリンガイトや硫酸塩の生成箇所・生成量と膨張率の関係について検討を行う予定である。



図-8 浸漬50日のコンクリート「2%-4.0%」のSEM観察写真

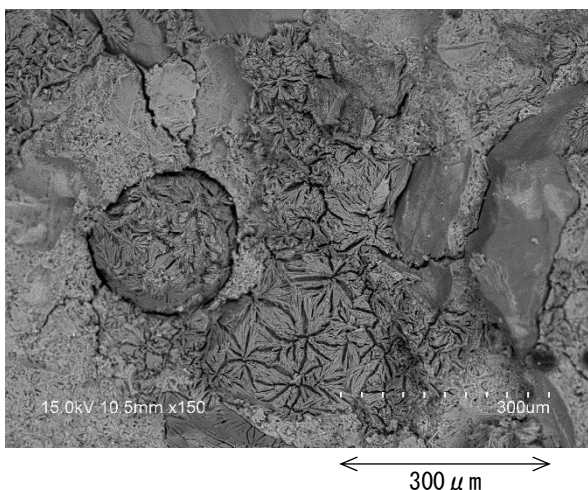


図-9 浸漬203日のコンクリート「2%-4.0%」のSEM観察写真

コンクリートおよびモルタル供試体の膨張率と質量増加率の関係を図-10、図-11に示す。各配合のコンクリートにおいて膨張率は質量増加率に対して一定の比率で増加する傾向がみられた。この傾向は、既往のDEFに関する研究において、セメント種や初期温度等を変えたモルタル供試体による水中浸漬試験においても同様である⁵⁾。また、この膨張率と質量増加率との比率は空気量の多い供試体で小さかった。この質量増加がエトリンガイトの生成に用いられる水分量に依存するものとする、前述のとおり、空気量の多い供試体では、空隙に充填し、膨張に寄与しないエトリンガイトが多いために質量増加率に対する膨張率の増加が小さくなった可能性が考えられる。なお、本試験における供試体の質量は、浸漬直後に測定したため、空隙やひび割れ等に滞留した水分量が

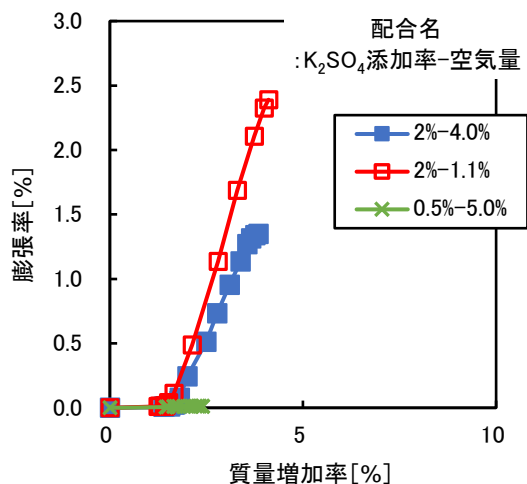


図-10 膨張率と質量増加率の関係（コンクリート）

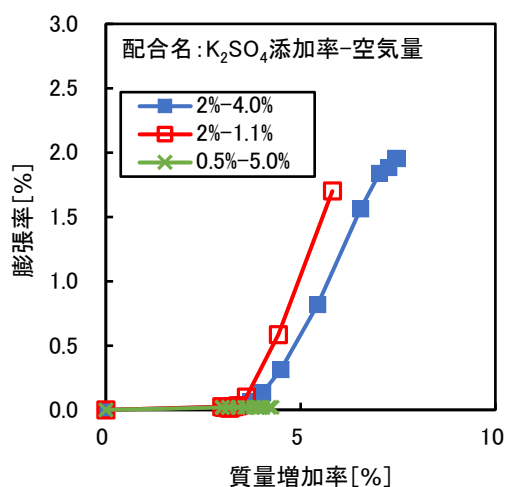


図-11 膨張率と質量増加率の関係（モルタル）

含まれる。ここで、既往の研究⁷⁾におけるコンクリートの一面浸漬試験の結果、7日間の浸漬により、品質の低いコンクリートの場合には70mm以上、品質の高いコンクリートの場合にも20mm程度の深さまで水が浸透するものとされている。また、ひび割れに滞留する水分量が膨張率に依存するものとする、空気量による膨張率と質量増加率との比率の違いには、エトリンガイトの生成に用いられる水分量の影響を考える必要があるものと推察される。今後、空隙やひび割れ等に滞留した水分を乾燥させた条件で計測した質量と膨張率の関係調べ等、詳細な検討を行う予定である。

4. まとめ

硫酸カリウムを添加し、初期に高温履歴を与える条件において、コンクリートおよびモルタル供試体の水中浸漬試験により、空気量がDEF膨張に与える影響を検討した。得られた結果を以下に示す。

(1) 硫酸カリウムを2%添加した配合のコンクリートお

よびモルタルでは、空気量が多い供試体でDEF膨張が早期に生じ始めたが、最終的な膨張率は小さかった。

- (2) 空気量の多い供試体では、浸漬初期の水分浸透量が多く、細孔溶液のpH低下に関連する K^+ の溶出量が多いことがDEF膨張の早期発生に影響した可能性が考えられる。
- (3) 空気量の多い供試体では、空隙でのエトリンガイトの生成が確認され、空隙を充填するエトリンガイトが膨張へ寄与しないために、最終的な膨張率が小さい可能性が考えられる。
- (4) 膨張率は質量増加率に対して一定の比率で増加する傾向があり、その比率は空気量の多い供試体で小さかった。質量増加がエトリンガイトの生成に用いられる水分量に依存するものと仮定すると、空気量の多いコンクリートでは、空隙に充填され、膨張への寄与が小さいエトリンガイトが多いために質量増加率に対する膨張率の増加が小さくなった可能性が考えられる。

参考文献

- 1) Yukie Shimada, Vagn C. Johansen, F. MacGregor Miller, and Thomas O. Mason : Chemical Path of Ettringite Formation in Heat-Cured Mortar and Its Relationship to Expansion : A Literature Review, Research and Development Bulletin RD 136, 2005
- 2) 平尾 宙 : 文献調査 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
- 3) 小林 一輔, 小倉 盛衛, 星野 富夫 : セメント中のアルカリ硫酸塩がモルタルの諸性状に及ぼす影響, 生産研究, Vol.38, No.3, pp.141-143, 1986.3
- 4) 中上 明久, 久道 雄一, 湊 信之, 上原 信郎 : 蒸気養生コンクリートの空気量が耐久性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, 2017
- 5) 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, 2018
- 6) 公益社団法人 土木学会 : 2013年制定 コンクリート標準示方書 [ダムコンクリート編], 2013.10
- 7) 鈴木 浩明, 玉井 護, 上田 洋 : コンクリート表層における水分浸透深さの時間依存性及び水セメント比と養生の影響 : コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, 2013