

# コンクリートのエトリンガイト遅延生成への アルカリシリカ反応の影響

山崎 由紀\* 上原 元樹\* 鶴田 孝司\*

Influence of Alkali-Silica Reaction on Delayed Ettringite Formation in Concrete

Yuki YAMAZAKI Motoki UEHARA Koji TSURUTA

Using mortars test piece comprising ASR reactive aggregates with added potassium sulfate, the effects of alkali-silica reaction (ASR) on delayed ettringite formation (DEF) were investigated under various environmental conditions. It is observed that ASR promotes the expansion caused by DEF, and such an expansion occurs prematurely, even under conditions wherein the amount of sulfate and the water supply are not significantly high. The increased DEF expansion could be attributed to the microcracks accompanying the progress of ASR at high temperatures, and the decrease in the cured product's pH owing to the consumption of an alkaline component during ASR. However, the final expansion caused by DEF tends to be less in mortars where ASR has occurred.

キーワード：エトリンガイト，アルカリシリカ反応，膨張劣化，硫酸塩劣化，複合劣化

## 1. はじめに

コンクリート構造物の劣化原因の1つにエトリンガイト遅延生成 (Delayed Ettringite Formation, 以下 DEF) がある。DEF は、コンクリート中に生成するエトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) というセメント水和物 (図1) が、高温環境下で分解した後、徐々に再生成する現象である。通常、エトリンガイトはセメントの水和初期に生成し、それ自体はコンクリートの劣化に影響しない。一方、DEF は硬化後のコンクリート中にエトリンガイトが再生成することでコンクリートが膨張し、建設から年月を経てコンクリートにひび割れが生じる原因となる。国内外において、蒸気養生を行ったプレキャストコンクリートや、国外において過大な水和熱が生じた場所打ちコンクリート等で DEF による膨張、ひび割れが生じた事例が報告されている<sup>1) 2)</sup>。

DEF による膨張は、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 DEF 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<sup>3)</sup>。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 (図2) が見られる<sup>4) 5)</sup>。現在のところ、コンクリートに生じたひび割れが DEF によ

\* 材料技術研究部 コンクリート材料研究室

るものか否かを明確に判別する方法がないため、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。そのため、劣化が生じたコンクリート構造物において、その原因に応じた維持管理が困難になる可能性がある。そこで、本研究では、一般的な環境下で DEF による膨張が生じ得るのかを明らかにすることを目的とし、特に、ASR が DEF に与える影響に着目し、DEF と ASR の複合劣化が生じる可能性について検討した。

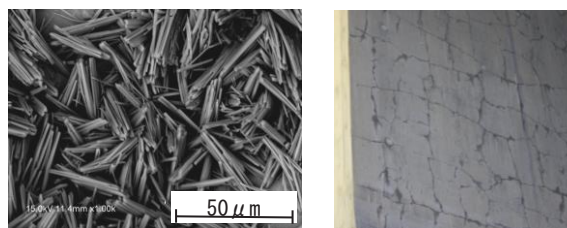


図1 エトリンガイト 図2 DEF と ASR の複合劣化が疑われるコンクリート構造物<sup>5)</sup>

## 2. DEF と ASR の複合劣化供試体による試験

### 2.1 試験概要

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多く見られ、ひび割れの発生に DEF による膨張が影響している可能性が考えられる。

ここで、ASR はコンクリート中のアルカリ成分によって高 pH となった細孔溶液により、ASR 反応性骨材から ASR ゲルが生じ、それが吸水膨張することにより、コ

特集：材料技術

ンクリートにひび割れを引き起こす現象である。既往の研究<sup>6) 7)</sup>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て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。ASRによるひび割れが生じたコンクリートでは、そのひび割れ内にエトリンガイトが析出する場合があるが、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<sup>8)</sup>。しかし、高温履歴を有するコンクリートの場合、ASRゲルが生成し、細孔溶液のpHが低下することによって、DEFによる膨張を誘発する可能性が考えられるため、遅延生成したエトリンガイトの膨張への影響を確かめることが適切な維持管理を行う上でも重要である。そこで、ASR反応性を有する骨材を使用したモルタル供試体およびASR反応性のない骨材を使用したモルタル供試体を作製し、各種環境条件におけるDEFによる膨張挙動、細孔溶液のpHや反応生成物を比較し、ASRがDEFに及ぼす影響を検討した。

2.2 供試体

モルタル供試体の配合条件は表1に示す4条件とした。細骨材はASR反応性骨材とASR反応性のないセメント強さ試験用標準砂（以下、標準砂）とを表乾状態の質量比2:3で混合した細骨材（記号:A）と、標準砂（記号:S）の2種類とした。また、硫酸カリウム（ $K_2SO_4$ ）の添加によって硫酸塩量を調製し、その添加率（ $SO_3$ 換算でセメントに対する質量比）を2%および0.5%の2条件とした。ここで、JISに規定される早強および普通ポルトランドセメント中の $SO_3$ 量の上限值は3.5%である。 $K_2SO_4$ を2%添加したセメント中の全 $SO_3$ 量は4.6%に相当し、DEFの促進条件であるのに対し、 $K_2SO_4$ を0.5%添加したセメント中の全 $SO_3$ 量は3.1%であり、JISの規定で許容される条件である。全ての配合条件で早強ポルトランドセメントを使用し、水セメント比を0.5、細骨材セメント比を2.0に統一した。

表1 モルタル供試体の配合条件

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2 モルタル供試体の環境条件

環境条件名	材齢7日以降の環境条件	備考	
①	20℃水中（オーバーフロー式水槽）	DEFの促進条件	
②	20℃湿空（R.H.>90%の気中）	一般的な環境条件（DEFが懸念される高湿度の環境条件）	
③	21日間40℃湿空→20℃水中	ASRの促進条件の後に、DEFの促進条件	
④	40M-20M	21日間40℃湿空→20℃湿空	ASRの促進条件の後に、一般的な環境条件

練り混ぜたモルタルを型枠に充填・密封し、4時間20℃環境で静置した後に加熱（昇温速度20℃/h、最高温度85℃を12時間保持）、徐冷した。その後、材齢1日で脱型し、材齢7日まで20℃の気中に静置した。各供試体について、材齢7日から、表2に示す①～④の環境条件（配合A-0.5%およびS-0.5%の供試体については③、④の環境条件）にそれぞれ静置した。環境条件①（記号：20W）は20℃の水中に浸漬する条件であり、水分供給量が多く、DEFの促進条件である。一方、環境条件②（記号：20M）は、湿度90%以上の環境に静置する条件であり、水分は供給されるものの気中に静置する条件であることから、一般的な環境により近い条件と考えられる。環境条件③、④（記号：40M20W、40M20M）はASRの促進環境である40℃の湿空環境に静置した後に、それぞれ20℃水中、20℃湿空環境に静置する条件である。以下、供試体の配合名を「（細骨材種：記号）－（ $SO_3$ 添加率）」、供試体名を「（配合名）－（環境条件名：記号）」で表記する。

膨張率および質量増加率の測定には4×4×16cm、その他の分析には4×4×8cmの供試体を用いた（図3）。どちらの寸法の供試体も、4×4cmの両面をエポキシ樹脂で被覆し、開放面の表面積と体積の比を統一した。

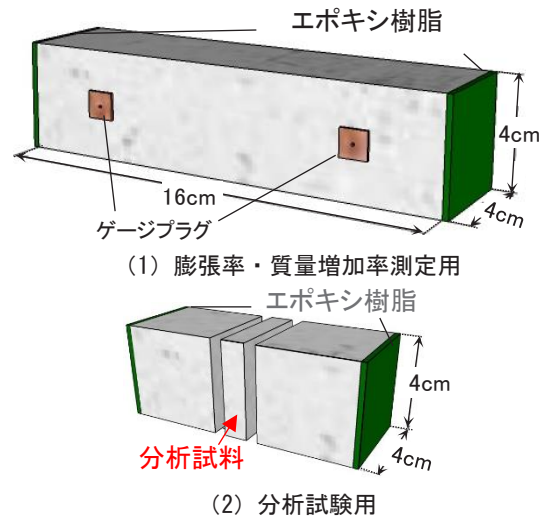


図3 両端を防水加工した供試体

2.3 試験内容

膨張率・質量増加率測定用の供試体について、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

膨張率を測定した。供試体の長さは、コンタクトストレーンゲージを用い、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」（以下、コンタクトゲージ方法）に準拠して計測した。

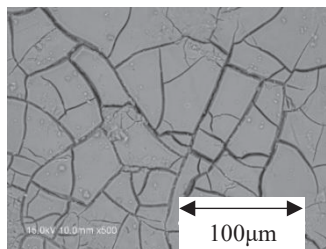
分析試験用の供試体について、所定の日数において、長軸方向中央付近から1cm厚で分析試料を切り出した。分析試料を300 μm以下に全粉碎し、同質量の水と2分間攪拌した溶液をろ過し、ろ液の25℃でのpHを供試体pHとして測定した。また、そのろ液中の硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)量を可溶性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-量としてイオンクロマトグラフィーにより測定した。加えて、供試体中の生成物を粉末X線回折(XRD)およびエネルギー分散型X線検出器(EDS)を付属した走査型電子顕微鏡(SEM)により調べた。

### 3. 試験結果

#### 3.1 分析試験

##### 3.1.1 ASRゲルの生成によるpHの低下

SEMによる観察の結果、ASR反応性骨材を使用した「A-2%」の供試体では、環境条件①～④に静置する前の時点で、ゼリー状のゲルが観察された(図4)。EDSに



[mass %]	分析値
Na <sub>2</sub> O	0.59
MgO	0.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.89
SiO <sub>2</sub>	41.31
SO <sub>3</sub>	1.46
K <sub>2</sub> O	9.66
CaO	43.42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.56
Total	100

図4 「A-2%」供試体におけるゲルのSEM観察写真とその化学組成

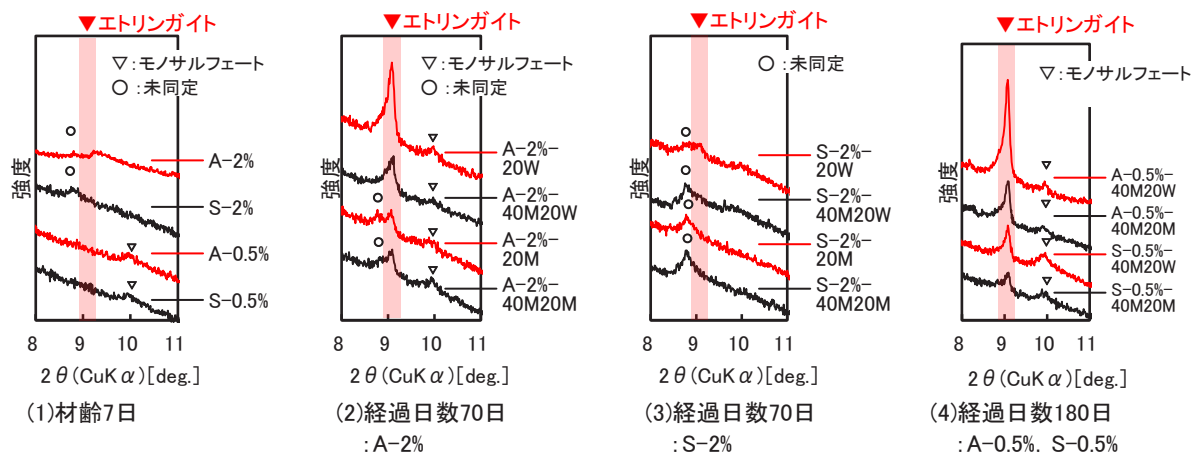


図6 各材齢におけるモルタル供試体の粉末X線回折図

よるゲルの組成分析の結果、このゲルはアルカリシリカゲルと推察され、高温過程においてASRが進行したものと考えられる。

材齢7日(水中浸漬・湿空処理前)における供試体pHを図5に示す。K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加率2%および0.5%それぞれにおいて、標準砂のみの配合に比べ、ASR反応性骨材を使用した配合で硬化体pHが低かった。これはASRゲルの生成によりアルカリ成分が消費されたことによるものと考えられる。

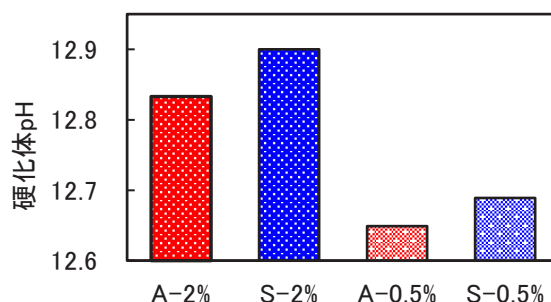


図5 材齢7日(水中浸漬・湿空静置前)の供試体pH

##### 3.1.2 エトリンガイト量と可溶性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>量

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6に示す。2θ=9.1°(CuKα)のエトリンガイトのピーク強度と比較すると、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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を0.5%添加

特集：材料技術

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グタ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。既報<sup>9)</sup>において、XRD によって検出される結晶質のエトリングタイトの増加量が多い場合に、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。しかし、本試験結果から、少なくとも ASR が生じるとエトリングタイトが再生成しやすいことがわかった。なお、図 6 中の凡例「○」で示す  $2\theta=8.8^\circ$  (CuK $\alpha$ ) のピークについては未同定であり、今後、DEF との関連を含めて検討する予定である。

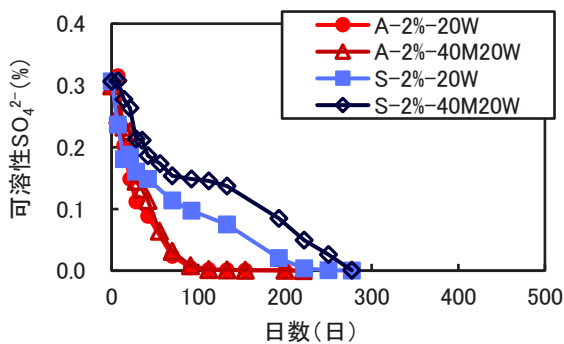


図 7 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% 添加供試体の環境条件①・③での可溶性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 量の推移

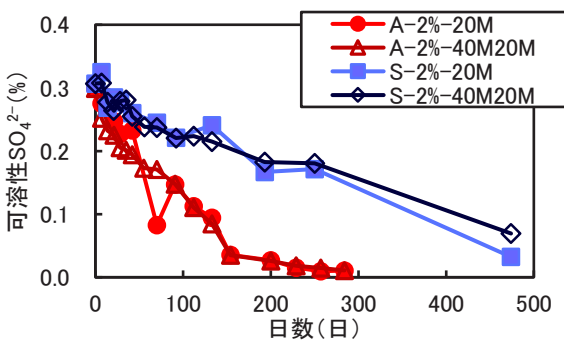


図 8 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% 添加供試体の環境条件②・④での可溶性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 量の推移

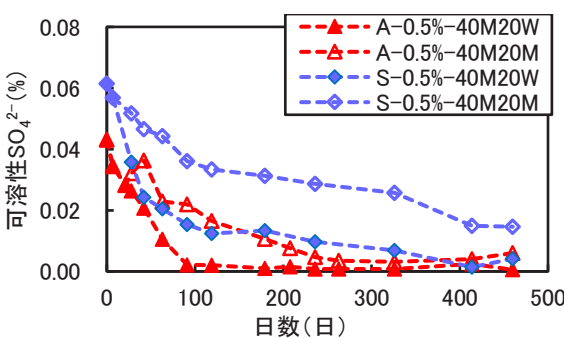


図 9 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5% 添加供試体の環境条件③・④での可溶性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 量の推移

供試体中の可溶性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 量の推移を図 7～図 9 に示す。K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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、エトリングタ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<sub>4</sub><sup>2-</sup> を固定化したものと考えられる。

3.2 膨張率

3.2.1 DEF の促進条件

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 2% 添加した供試体について、環境条件①、③での膨張率の推移を図 10、図 11 に示す。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%」で早期に膨張が生じ始めた。図 11 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

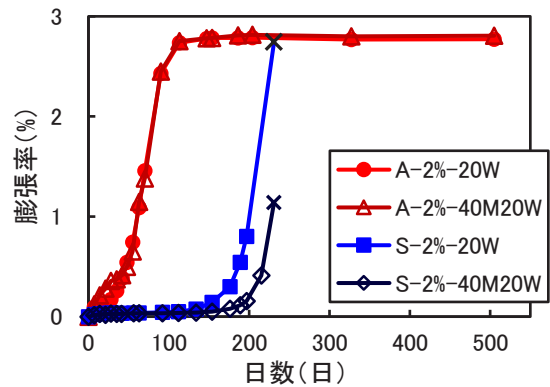


図 10 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% 添加供試体の環境条件①・③での膨張率の推移

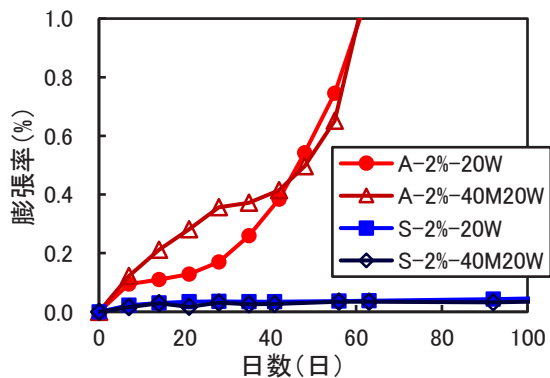


図 11 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% 添加供試体の環境条件①・③での膨張率の推移 (100 日までの拡大図)

40℃湿空環境の影響は認められなかった。2.8%という膨張率は、同様の骨材を使用し、より高いアルカリ量で実施したASR膨張試験の結果<sup>10)</sup>と比較しても非常に大きな値であり、DEFに起因した膨張が生じたことがわかる。また、標準砂のみを用いた「S-2%」よりも早期に大きな膨張が生じていることから、ASR反応性骨材を用いたことで、DEF膨張が促進されて生じたものと考えられる。このDEF膨張が促進された要因については、ASRの反応によって供試体pHが低下したこと(図5)や、初期にASRによるものと考えられる0.1%以上の膨張が生じており(図11)、微細ひび割れから水分が浸透しやすくなったことが影響しているものと推察される。

なお、図10中の凡例「×」は、膨張が急激に進行し、コンタクトゲージ方法による膨張率の計測が困難となったため測定を終了した時点を示す。標準砂のみを用いた「S-2%」では膨張率の測定を終了した以降も膨張が進行し、ひび割れ幅が増大する傾向がみられた。327日後の供試体の打込み面の様子を図12に示す。「S-2%」では、数mmのひび割れが生じており、これは図13に示すように、供試体が膨張して湾曲したことによって生じたものと考えられる。これらの供試体は打込み面を凸に湾曲しており、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れ、亀甲状のひび割れが供試体全面に生じた。

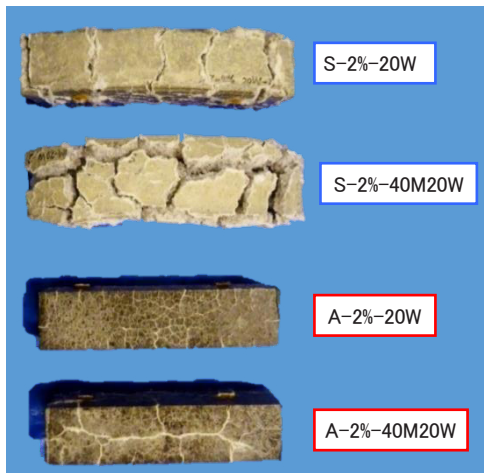


図12 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% 添加供試体の環境条件①・③ 327日後の打込み面の様子



図13 「S-2%-20W」供試体の327日後の側面の様子

ASR反応性骨材を使用した供試体において、膨張が収束した理由や、標準砂のみを使用した供試体とひび割れ形状が異なる理由等については明らかになっていないが、図2に示したようなDEFの影響が疑われるコンクリート構造物で見られるひび割れに、より近い形状のひび割れが確認された。

### 3.2.2 一般的な環境条件

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2%添加した供試体について、湿空環境である環境条件②、④での膨張率の推移を図14に示す。ASR反応性骨材を用いた「A-2%」では、図10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DEFによる膨張が生じた。

また、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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15に示す。K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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。また、水中に浸漬する環境条件③「40M20W」でより早期に膨張が進行したが、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。よって、硫酸塩量や水分供給

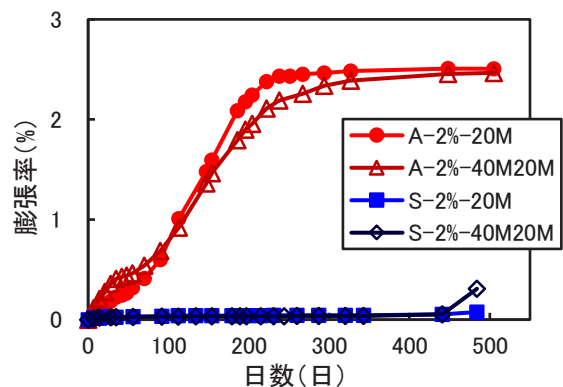


図14 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% 添加供試体の環境条件②・④での膨張率の推移

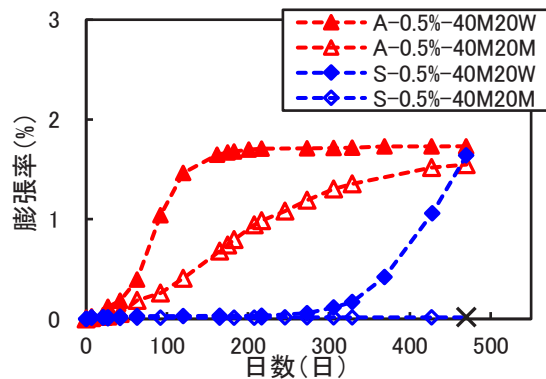


図15 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5% 添加供試体の環境条件③・④での膨張率の推移

特集：材料技術

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、DEF による膨張が促進して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構造物において DEF 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 の可能性を検討する必要があると考えられる。

なお、「S-0.5%-40M20M」では、供試体の端部にひび割れが生じ、コンタクトゲージ方法による膨張率の計測が困難となったため、図 15 中の凡例「×」で示す 470 日時点で計測を終了したが、計測を終了した後もひび割れが増大した。図 16 に  $K_2SO_4$  を 0.5% 添加した供試体の 616 日後の打込み面の様子を示す。ASR 反応性のない標準砂のみを用いた供試体で、硫酸塩量や水分供給量が極端に多くない条件であっても、DEF による膨張が生じることがわかった。また、ひび割れは亀甲状に生じており、DEF が疑われるコンクリート構造物でみられるひび割れ形状（図 2）と同様であった。

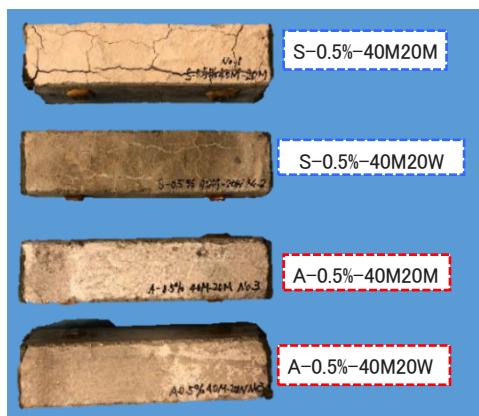


図 16  $K_2SO_4$  0.5% 添加供試体の環境条件①・③ 616 日後の打込み面の様子

#### 4. まとめ

高温履歴を与え、ASR 反応性骨材の有無が異なるモルタル供試体について、DEF の促進条件および、より一般的な環境に近い条件下において、膨張挙動や生成物等を調べ、ASR が DEF に与える影響を検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1)  $K_2SO_4$  を 2% 添加し、水中に浸漬した DEF の促進環境条件および、 $K_2SO_4$  を 0.5% 添加し、湿空環境に静置した、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条件どちらにおいても、ASR に対して無害な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 DEF

による膨張が早期に生じた。

- (2) 標準砂のみに比べ、ASR 反応性骨材を使用した供試体では、初期の供試体 pH が低かった。これは、高温過程で ASR が進行したことによるものと考えられる。ASR による微細ひび割れからの水の浸透や、供試体 pH の低下が DEF の促進に影響したものと推察される。
- (3) 標準砂のみに比べて、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、膨張が収束する傾向がみられた。

#### 文献

- 1) Bruno Godart and Loïc Divet, Lessons learned from structures damaged by delayed ettringite formation and the French prevention strategy, Fifth international conference on Forensic Engineering, 2013.
- 2) 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 (材料・コンクリート構造), Vol.67, No.4, pp.549-563, 2011
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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.
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 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
- 10) 上原元樹, 水野清, 佐藤隆恒, 松本泰治, 後藤義昭: Li ゼオライトを用いたアルカリシリカ反応抑制材料の開発, 鉄道総研報告, Vol.25, No.10, pp.5-10, 2011