

## エトリングタイトの遅延生成 (DEF) における ASR の影響

公益財団法人鉄道総合技術研究所 正会員 ○山崎 由紀  
 公益財団法人鉄道総合技術研究所 正会員 鶴田 孝司  
 公益財団法人鉄道総合技術研究所 正会員 上原 元樹

### 1. 目的

エトリングタイトの遅延生成 (DEF) は、セメントの水和初期に生成したエトリングタイト ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) が高温履歴を受けて分解し、セメント硬化後に再生成する現象である。国内では、高温養生を行ったコンクリート二次製品において DEF によるひび割れ発生事例が報告されている他に、ひび割れが生じた場所打ちコンクリート構造物においてもアルカリシリカ反応 (ASR) とともに DEF の影響が示唆されている<sup>1)</sup>。既往の研究において、DEF と ASR の複合劣化について検討されているが、DEF に及ぼす ASR の影響については、十分には明らかにされていない。そこで、本研究においては、水和初期に高温養生を行ったモルタル供試体について、ASR 反応性骨材の有無や硫酸カリウムの添加量、セメント硬化後の静置環境が異なる条件で、膨張量や質量、硬化体 pH、生成物の推移を調べ、その反応を検討した。

### 2. 実験

供試体には、早強ポルトランドセメント (表 1) を使用し、JIS R5201「セメントの物理試験方法」に準じて練り混ぜたモルタルを用いた。細骨材には、ASR 反応性骨材 ( $Sc=847$ ) とセメント強さ試験用標準砂を表乾状態の質量比 2:3 で混合した細骨材 (A) と、標準砂 (S) の 2 種類を使用した。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、硫酸カリウムの添加量を  $SO_3$  換算でセメント量の 0.5 および 2% の 2 条件とした。以下、配合条件を「(細骨材の種類) — (硫酸カリウム添加量)」と記す (図 1)。練り混ぜたモルタルを型枠に充填・密封し、4 時間 20°C で静置した後に、加熱 (昇温速度 20°C/h、最高温度 85°C を 12 時間保持)、徐冷 (降温速度 20°C/h) した。材齢 1 日で脱型し、材

齢 7 日時点まで 20°C の気中に静置した後、①40°C 湿空環境に 21 日間静置後に 20°C 水中 (40M20W)、②40°C 湿空環境に 21 日間静置後に 20°C 湿空 (40M20M)、③20°C 水中 (20W)、④20°C 湿空 (20M) の 4 条件 ( $SO_3$  添加量 0.5% の供試体については①、②の 2 条件) の環境にそれぞれ静置した。以下、各供試体の条件を「(配合条件) - (環境条件)」と記す (図 1)。

4×4×16cm の供試体を用いて、材齢 7 日時点を目準に、膨張量および質量を測定した。その他の分析試験には 4×4×8cm の供試体を用い、長軸方向中央付近から約 1cm 厚で切り出した 4×4cm の全断面を分析試料とした。300 μm 以下に粉碎した分析試料と、同質量の水を 2 分間攪拌し、そのろ液の pH を硬化体 pH とした。また、各分析試料について、粉末 X 線回折により生成物を同定した。なお、寸法の異なる 2 種類の供試体を用いたが、それぞれ 4×4cm の二面にエポキシ樹脂を塗布し、体積に対する表面積を統一することで、各環境条件における水の浸透や水中における溶出の影響を考慮した。

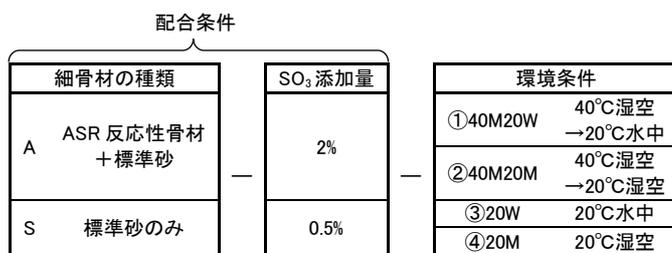


図 1 供試体の条件

### 3. 結果

膨張量の推移を図 2 に示す。経過約 150 日 ( $SO_3$  添加量 0.5% の供試体は 120 日) 時点で、細骨材 A を用いた供試体では、いずれの条件においても膨張が生じており、DEF が生じやすいとされる条件 (水分供給量が多く、 $SO_3$

表 1 早強ポルトランドセメントの化学組成

化学成分 [mass %]	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	その他	Total
	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% として補正規格化した値である。

キーワード エトリングタイトの遅延生成 (DEF), アルカリシリカ反応 (ASR), 硫酸塩劣化, 膨張  
 連絡先 〒185-8540 東京都国分寺市光町 2-8-38 (公財) 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 TEL 042-573-7338

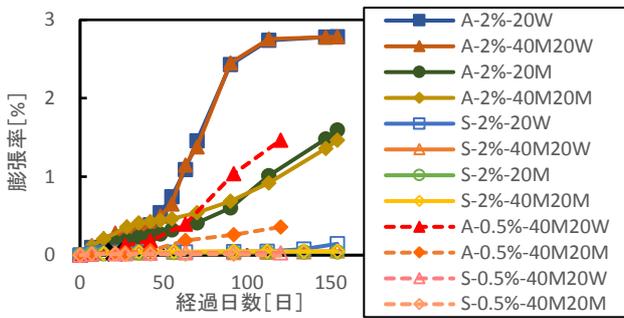


図 2 膨張率の推移

添加量の多い条件)ほど膨張率は大きい。一方、細骨材 S を用いた供試体では、「S-2%-20W」のみ膨張が生じ始めているが、細骨材 A に比べ膨張率は小さい。

配合 A-2%, S-2%の X 線回折図を図 3 に示す。配合 A-2%は、材齢 7 日時点で消失していたエトリンサイトが、経過 70 日時点で生成しており、水分供給量の多い条件ほどその生成量が多い。一方、配合 S-2%は、経過 70 日時点で、「S-2%-20W」のみエトリンサイトが生成したものの、配合 A-2%に比べてその生成量は少ない。したがって、ASR 反応性骨材の使用により、少なくともエトリンサイトが生じやすい条件となり、DEF が促進されたものと考えられる。ただし、DEF 膨張量と X 線回折で認められる結晶質のエトリンサイト生成量とに相関がないことが報告されており<sup>2)</sup>、本試験で認められた結晶質のエトリンサイトが直接膨張に寄与したものであるかは今後検討する予定である。

図 4 に配合 A-2%, S-2%の硬化体 pH の推移を示す。配合 S-2%に比べ、配合 A-2%では材齢 7 日時点(経過日数 0 日)の pH が低い。これは、加熱過程で ASR が進行したためであり、この pH の低下が、DEF の促進に寄与したものと考えられる。なお、配合 A-2%について、70 日以降の水中環境における pH の低下は、ひび割れの生成によりアルカリの溶出が促進されたため、湿空環境における pH の上昇は、エトリンサイトとして固定化された  $SO_4^{2-}$  量が増加したためと推察される。

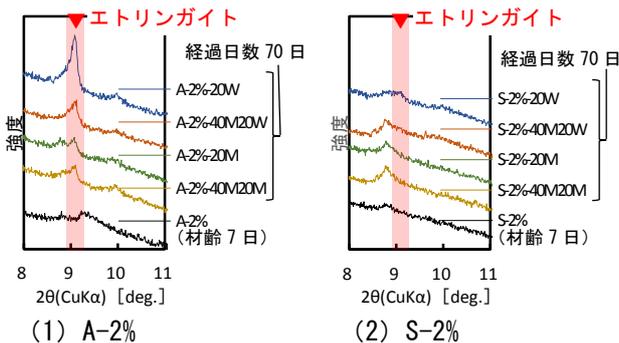


図 3 X 線回折図

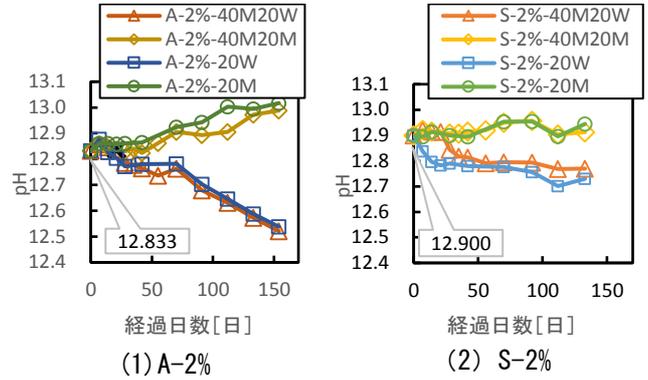


図 4 硬化体 pH の推移

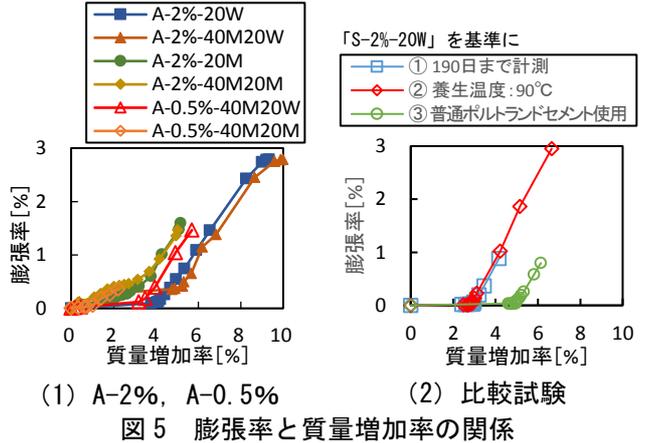


図 5 (1) に配合 A-2%および A-0.5%の質量増加率と膨張率の関係を示す。比較として、本試験における「S-2%-20W」を基準に、①同条件で約 190 日まで計測、および②最高温度を 90°C、③セメント種を普通ポルトランドセメントとした条件で計測した DEF 膨張の結果を図 5 (2) に示す。この DEF 膨張は、質量増加と線形関係にあり、膨張に寄与する物質の生成に用いられる水分量と膨張率に相関がある可能性が考えられる。細骨材 A を用いた供試体でも、水中環境では図 5 (2) の DEF 膨張と同様の傾きで膨張が生じており、湿空環境でも、徐々に水中環境での傾きに近づく傾向がみられた。したがって、ASR により DEF 反応は促進するものの、比較的大きな膨張過程における反応自体は、ASR が生じていない DEF 反応と同様で、同様の生成物により膨張が生じているものと推察された。今後、膨張率や質量増加率と相関のある生成物量や生成条件を検討していく予定である。

参考文献

- 1) 鶴田孝司ほか：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
- 2) 斎藤豪ほか：水中浸漬試験を実施したモルタル供試体の膨張性状に及ぼすエトリンサイト生成期限の影響，材料，Vol. 64, No. 6, pp. 463-470, 2015. 6