

## アルカリシリカ反応によるエトリングタイトの遅延生成の促進に関する一考察

(一財) 日本建築総合試験所 正会員 ○澁井 雄斗  
(一財) 日本建築総合試験所 正会員 吉田 夏樹

## 1. はじめに

コンクリートの内部膨張による劣化のうち、アルカリシリカ反応（以下、ASR）に加えて、近年、エトリングタイトの遅延生成（以下、DEF）が注目されている。劣化の過程で ASR と DEF が化学的に相互作用を及ぼすことが示唆されているが、実験的な再現や反応過程の経時変化を確認している事例は少ない。

本研究では、ASR と DEF の複合劣化のメカニズムを検討するために、ASR 反応性骨材を用いてコンクリート試験体を作製し、ASR と DEF の両者が生じる配合および養生条件を設定した。本稿では、材齢 12 週までの膨張率、組織観察、pH 測定の結果と、ASR による DEF の促進に関する一考察を示す。

## 2. 実験方法

## 2. 1 使用材料と配合計画

使用材料、配合計画、セメントの化学組成を表-1, 2, 3 に示す。ASR 反応性粗骨材を、ペシマム条件を考慮して粗骨材の全体質量比 30% で使用した R-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と、全て非反応性骨材の NR-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の配合とした。なお、反応性骨材は JIS A1145 化学法では溶解シリカ量 555 mmol/L、アルカリ濃度減少量 116 mmol/L であり、JIS A1146 モルタルバー法では材齢 26 週の膨張率が 0.606 % となり、両試験で「無害でない」と判定された。セメントには DEF が生じやすい早強ポルトランドセメントを使用し、DEF 促進のために SO<sub>3</sub> 量で約+2% となるように硫酸カリウムを練混ぜ水中に事前に溶解させて添加した。

## 2. 2 試験体の作製と養生方法

長さ変化測定用に 75×75×250 mm を 2 体、分析用に 75×75×400mm を 1 体ずつ各水準で成形した後、前養

生として 20℃環境下に 4.5 時間静置した。

前養生後は、試験体の中心部が約 12 時間、90℃程度の高温履歴を受けるように高温養生を行った。その後、約 20℃まで自然降温させ、成形から 48 時間後に脱型した。また、比較用に、脱型まで 20℃（常温）環境に静置し続けた水準も用意した。

後養生は、水酸化ナトリウム溶液を含む不織布で試験体を覆ってからラップし（アルカリラッピング）、40℃、95%RH で養生する条件（40℃CAW）と、20℃の上水道水中で養生する条件（20℃水中）とした。20℃水中は、1 週間に一度、養生水を全て交換した。

## 2. 3 測定方法

長さ変化の測定は、脱型直後のプラグ間距離を基長として行い、膨張率を算出した。

表-1 使用材料

水 W	上水道水
セメント HPC	早強ポルトランドセメント（密度 3.14 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積 4480 cm <sup>2</sup> /g）
細骨材 S	石灰砕砂（福岡県北九州市産、表乾密度 2.70 g/cm <sup>3</sup> ）
非反応性粗骨材 G <sub>1</sub>	石灰碎石 2005（高知県鳥形山産、表乾密度 2.69 g/cm <sup>3</sup> ）
反応性粗骨材 G <sub>2</sub>	アルカリシリカ反応性骨材（表乾密度 2.65 g/cm <sup>3</sup> ）
添加材	水酸化ナトリウム、硫酸カリウム

表-2 配合計画

配合	単体量 kg/m <sup>3</sup>					
	W	HPC	S	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
R-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	175	255	891	1076	323	10.33
NR-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	175	255	891	753	-	10.33

表-3 セメントの化学組成および鉱物組成（Bogue 式より算出）

種類	化学組成 (%)									Na <sub>2</sub> O eq	鉱物組成 (%、Bogue)			
	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
HPC	0.96	20.18	4.97	2.62	64.98	1.43	3.07	0.17	0.36	0.40	65	9	9	8
HPC+K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.84	19.30	4.75	2.50	62.15	1.37	4.93	0.16	2.70	1.93	57	13	8	8

キーワード ASR, DEF, 複合劣化, 組織観察, pH

連絡先 〒565-0873 大阪府吹田市藤白台 5-8-1 (一財) 日本建築総合試験所 建材部 材料試験室 TEL06-6834-0271

組織観察には、実体顕微鏡と電子顕微鏡を用いた。

pH の測定は、文献<sup>1)</sup>に示す Espresso 法によって成分を抽出したのち、pH 計を用いて測定した。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4. 1 膨張率、組織観察、pH 測定の結果

材齢 12 週までの各水準の膨張率の経時変化を図-1 に示す。反応性骨材を使用した R-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では後養生の種類によらず大きく膨張しており、非反応性骨材のみでは NR-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-高温-20°C 水中で膨張が始まっていた。R-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-高温-20°C 水中、NR-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-高温-20°C 水中を比較すると、同様の養生条件にも関わらず、反応性骨材を用いた場合に膨張率が大きくなった。

R-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-高温-20°C 水中の試験体断面を目視観察したところ、材齢 12 週において写真-1 a. のように反応性骨材中にひび割れが生じており、ASR の兆候は観られるものの膨張に寄与するようなゲルの存在を確認できなかった。また、電子顕微鏡観察したところ、写真-1 b. のように反応性骨材周囲にギャップが生じており、ギャップを埋めるエトリンサイトは確認されないものの DEF の兆候が確認された。

表-4 に、R-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-高温-20°C 水中、NR-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-高温-20°C 水中の試験体より採取したセメントペースト試料を用いて作製した溶液中の pH の測定結果を示す。エトリンサイトが生成している場合、細孔溶液中の pH が低下していると推測され、両水準とも、時間経過とともに pH は低下しているが、同じ材齢における pH に大きな差は見られず、膨張率の大きい R-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-高温-20°C 水中の pH が大きく低下しているわけではなかった。

コンクリート中の反応性骨材の存在により、膨張率が大きくなっていることは明らかであるが、現時点における組織観察や pH の測定結果から、膨張の原因を特定するには至らなかった。

##### 4. 2 ASR 反応性骨材による DEF 促進の一考察

反応性骨材の存在により、反応性骨材から溶出した SiO<sub>2</sub> により骨材周囲のアルカリイオンが消費され、局所的に pH が低下し、エトリンサイトの生成に寄与する可能性を考えており、本研究のようにセメントペースト全体の pH を測定した場合では明確な傾向は不明だが、反応性骨材の周辺部分で、局所的に細孔溶液の pH が異なる可能性が考えられる。

膨張は今なお進行している最中であり、今後も組織観察や分析によるデータの蓄積を行い、ASR と DEF の

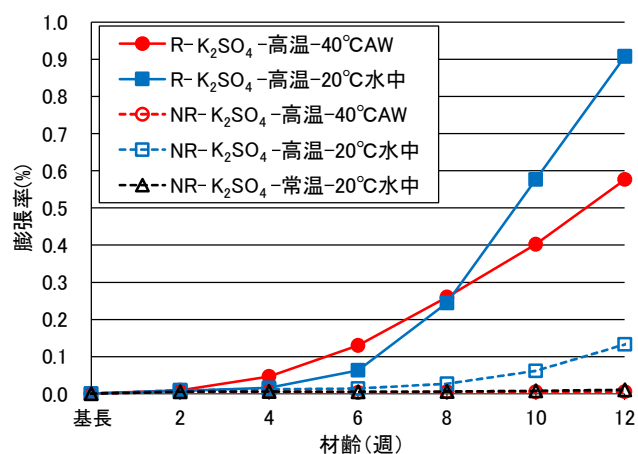


図-1 膨張率の経時変化

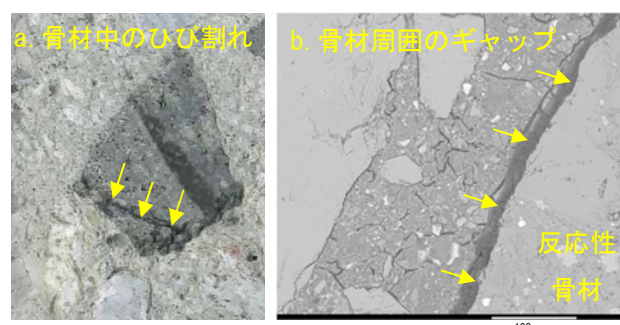


写真-1 材齢 12 週の R-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-高温-20°C 水中の観察

表-4 セメントペースト中の pH

水準	材齢	
	2 週	12 週
R-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -高温-20°C 水中	11.56	11.30
NR-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -高温-20°C 水中	11.37	11.13

相互作用について検討したいと考えている。

#### 5. まとめ

本研究において、得られた知見を以下に示す。

- (1) 初期に高温履歴を受け、コンクリート中に反応性骨材が含まれる場合、20°C 水中、40°C アルカリラッピングのどちらの後養生においても、膨張の進行が著しい。
- (2) 反応性骨材が含まれる場合、セメントペースト全体の pH は非反応性骨材のみを使用した条件と同程度であるが、膨張の進行に顕著な差が生じる。

#### 参考文献

- 1) G. Plusquellec et al: determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete review and experimental comparison, Cem. Concr. Res., Vol.96, pp.13-26, 2017