

エトリングタイトの遅延生成 (DEF) に及ぼすアルカリシリカ反応 (ASR) の影響

(公財) 鉄道総合技術研究所 正会員 ○山崎 由紀
 (公財) 鉄道総合技術研究所 正会員 鶴田 孝司
 (公財) 鉄道総合技術研究所 正会員 上原 元樹

1. はじめに

エトリングタイトの遅延生成 (Delayed Ettringite Formation、以下 DEF) は、セメントの水和反応によって生成したエトリングタイト ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) が水和初期の高温履歴により分解し、セメント硬化後に再生成する現象である。既往の研究において、水和初期の高温履歴のほかに、硫酸塩を多く含む配合、セメント硬化後の水分供給が DEF の発生条件として挙げられている¹⁾。

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のコンクリート構造物においても DEF の影響が示唆されている²⁾。その構造物では、アルカリシリカ反応 (ASR) の反応性骨材が多量には含まれておらず、促進試験における残存膨張量が小さい等の理由から、ひび割れの要因が ASR だけではないことが推察されている。また、ひび割れ等にエトリングタイトが析出していることや、打込み後に高温の履歴があった可能性があったこと等から DEF の影響が示唆されている。既往の研究において、DEF と ASR の複合劣化については検討されているが、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

ぜたモルタルを使用した。使用した早強ポルトランドセメントの化学組成を表 1 に示す。細骨材には、粒度調整をした 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。

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。その後、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 (硫酸カリウム 0.5% 添加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「(細骨材の種類) - (硫酸カリウム添加量) - (環境条件)」と表記する (図 1)。

膨張量・質量変化測定用には 4×4×16cm の供試体を用い、質量とともに、長さの推移を 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」に準拠して測定した。その他の分析用試験用には 4×4×8cm の供試体を用い、長軸方

細骨材の種類	硫酸カリウム添加量	環境条件
A ASR 反応性骨材含有	2%	40M20W 40°C 湿空 →20°C 水中
		40M20M 40°C 湿空 →20°C 湿空
S 標準砂のみ	0.5%	20W 20°C 水中
		20M 20°C 湿空

図 1 供試体の条件

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 ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	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 DEF, エトリングタイト, 遅延生成, 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 TEL : 042-573-7338 E-mail : yamazaki.yuki.97@rtri.or.jp

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。分析試料を 300 μ m 以下に粉碎し、同質量の水と 2 分間攪拌した後、そのろ液の pH を硬化体 pH として測定した。併せてろ液中の SO₄²⁻量をイオンクロマトグラフィーで計測し、試料における可溶性 SO₄²⁻量 (mass%) とした。また、粉末 X 線回折により生成物を同定し、一部の試料については、水との攪拌およびろ過 (以下、溶出処理) を行った後の残渣試料の化学組成を蛍光 X 線分析により測定した。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量や水中における溶出量の影響を考慮した。

3. 結果と考察

脱型後 20℃の気中に静置した材齢 7 日時点における各供試体の X 線回折図を図 2 に示す。すべての供試体において、エトリンガイトは消失しており、高温養生によりエトリンガイトが分解した。また、硫酸カリウムの添加量が 0.5%の供試体では細骨材の種類によらずモノサルフェート水和物が生成した。その後、それぞれの環境条件に静置してからの各経過日数 (以下、材齢 7 日時点を「経過 0 日」とする) における供試体の X 線回折図をそれぞれ図 3~図 5 に示す。図 3 より、S-2%では、70 日経過時において 20℃水中環境でのみエトリンガイトが生成しており、そのほかの環境条件では生成

していない。一方、図 5 より、A-2%については、20℃水中環境では 21 日、その他の環境条件では 28 日経過時でエトリンガイトが生成しており、70 日経過時において、すべての環境条件においてその生成量が増加した。また、図 4 より、70 日経過時において、S-0.5%については、いずれの環境条件においてもエトリンガイトが生成し、その生成量は 40M20M に比べて 40M20W で多かった。以上のことから、標準砂のみに比べて ASR 反応性骨材を使用した場合において、DEF が生じやすいと考えられる。また、A-2%では日数の経過とともにモノサルフェート水和物が生成しており、S-2%とは異なる。なお、図 3~図 5 中の○で示す 8.8° 付近のピークは現在のところ同定できていないため、DEF の反応への影響を含めて今後検討する予定である。

各供試体の硬化体 pH および可溶性 SO₄²⁻量の推移をそれぞれ図 6~図 9 に示す。なお、図中の×で示す値は、環境温度を 40℃から 20℃に変化させる前の測定値である。硫酸カリウムの添加量が 2%および 0.5%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て経過 0 日における硬化体 pH が低かった。この時点における溶出処理後の試料中の K₂O/CaO (質量比) を図 10 に示す。なお、細骨材 (ASR 反応性骨材) に含まれる K₂O 量が異なるため、A-2%と S-2%、A-0.5%と S-0.5%で溶出処理

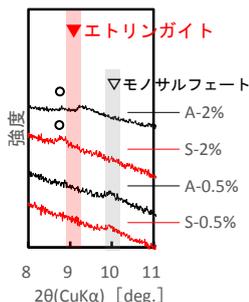


図 2 X 線回折図 (材齢 7 日)

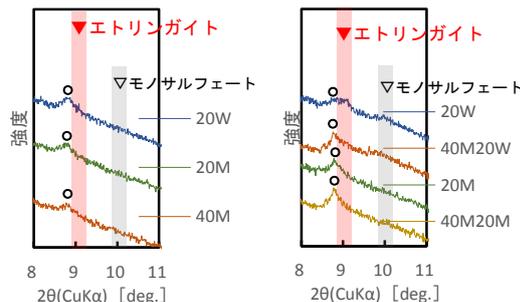


図 3 X 線回折図 (S-2%) (1) 経過日数 7 日 (2) 経過日数 70 日

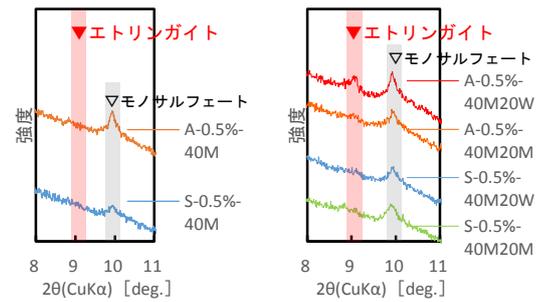


図 4 X 線回折図 (A-0.5%、S-0.5%) (1) 経過日数 21 日 (2) 経過日数 70 日

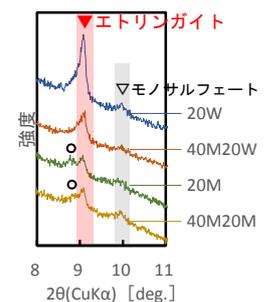
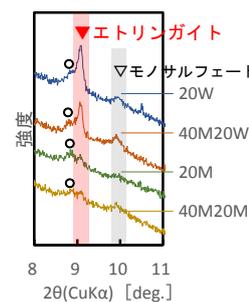
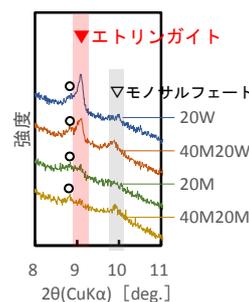
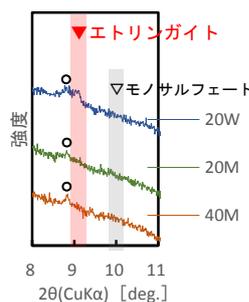
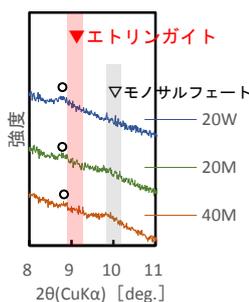


図 5 X 線回折図 (A-2%) (1) 経過日数 7 日 (2) 経過日数 21 日 (3) 経過日数 28 日 (4) 経過日数 42 日 (5) 経過日数 70 日

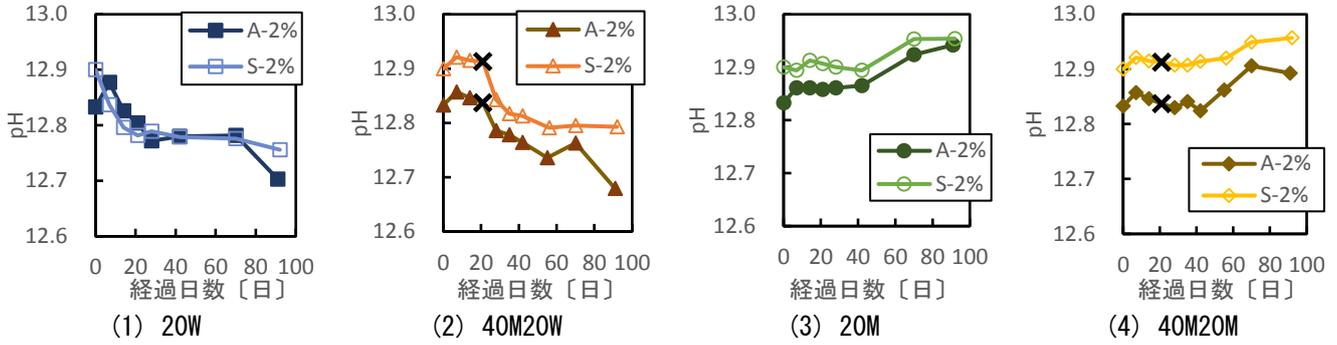


図 6 硬化体 pH の推移 (A-2%、S-2%)

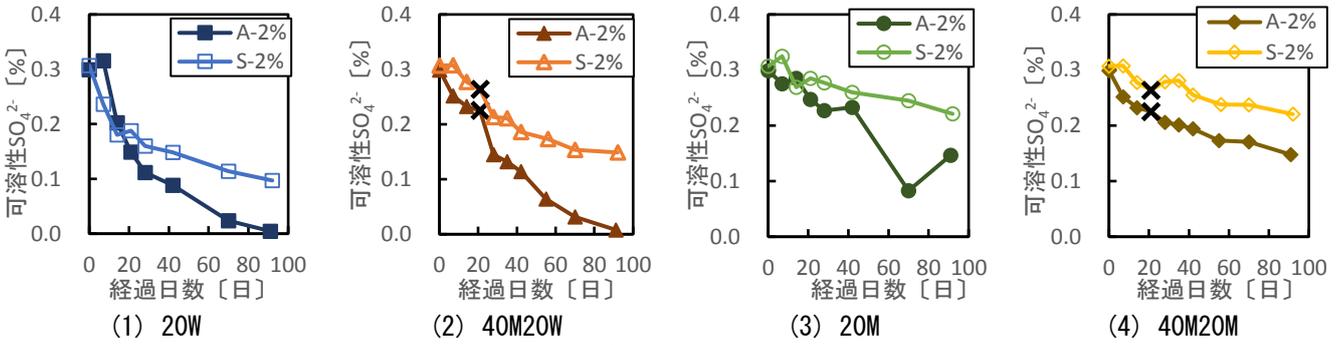


図 7 可溶性 SO₄²⁻量の推移 (A-2%、S-2%)

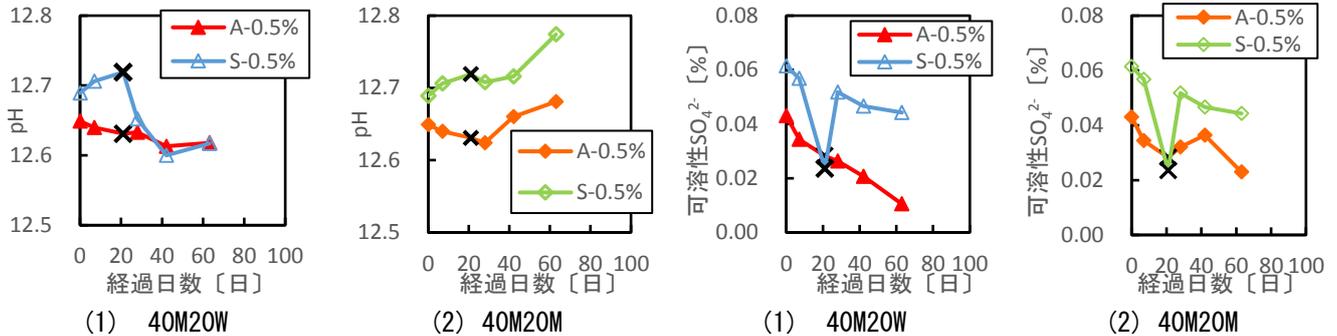


図 8 硬化体 pH の推移 (A-0.5%、S-0.5%)

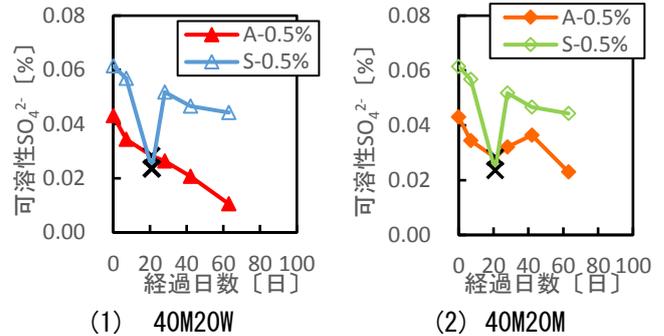


図 9 可溶性 SO₄²⁻量の推移 (A-0.5%、S-0.5%)

前の試料中の K₂O/CaO は異なる。標準砂のみと比較して、ASR 反応性骨材を使用した供試体では可溶性 K₂O 量が少なかった。85℃の高温養生により、ASR によりアルカリ成分が消費され、硬化体 pH が低い可能性が考えられる。その後、水中環境では、浸漬に伴い硬化体 pH が低下する傾向がみられ、これは可溶性の K⁺の溶出によるものと考えられる (図 6 (1) (2))。また、湿空環境においては、42 日経過以降、pH が上昇する傾向があった (図 6 (3) (4))。これは、可溶性の SO₄²⁻量の減少による可能性が考えられる (図 7 (3) (4))。

可溶性 SO₄²⁻量について、A-2% と S-2% を比較すると、経過 0 日時点においては同程度であり、その後、各環境条件において A-2% でより減少する傾向があった。これはエトリングait として SO₄²⁻が固定化したためと考えられる (図 5)。また、A-0.5% と S-0.5% を比較すると、A-0.5% で材齢 7 日時点の可溶性 SO₄²⁻量は少なく、これはモノサルフェート水和物の生成量が多いこ

とに起因と考えられる (図 8、図 4)。経過日数の増加に伴う可溶性 SO₄²⁻量が減少は、A-0.5% ではエトリングait、S-0.5% ではモノサルフェート水和物が生成していることから、これらの生成物により SO₄²⁻が固定化されたためと考えられる。

各供試体の膨張率および質量増加率の推移を 図 11 ~ 図 14 に示す。図 11、図 13 より、S-2% および S-0.5% では、それぞれ約 90 日および 60 日経過時までにおいて、環境条件によらず、著しい膨張は生じていない。一方、A-2% は、21 日経過時までにおいて、20℃の水中および湿空に比べて 40℃湿空条件で大きな膨張が生じ

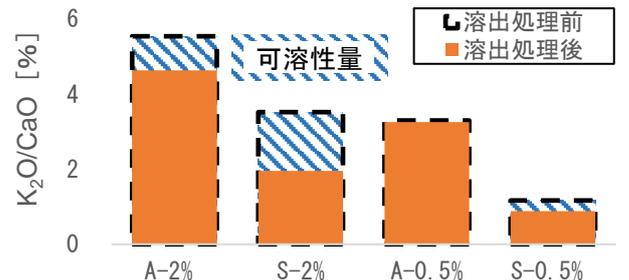


図 10 溶出処理前後の試料中の K₂O/CaO

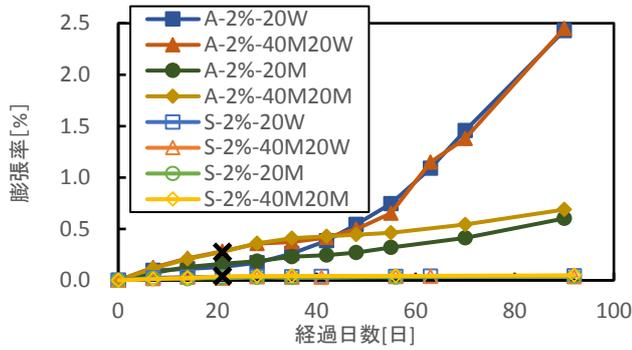


図 11 膨張率の推移 (A-2%、S-2%)

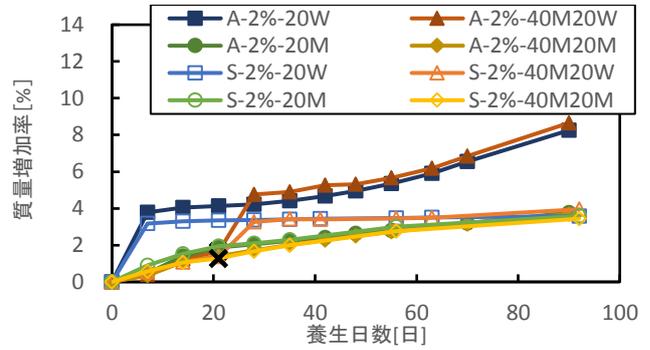


図 12 質量増加率の推移 (A-2%、S-2%)

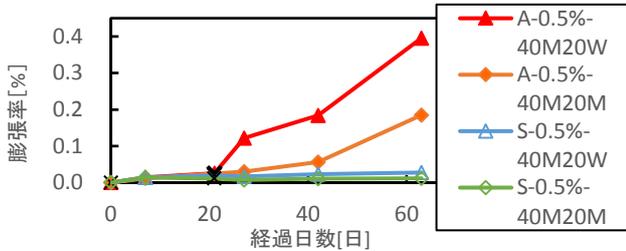


図 13 膨張率の推移 (A-0.5%、S-0.5%)

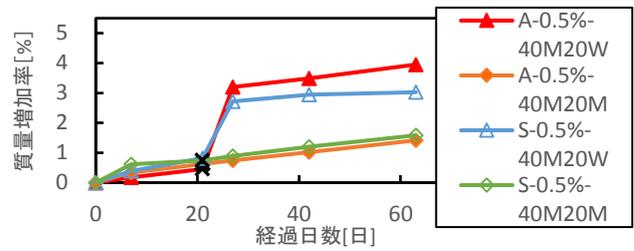


図 14 質量増加率の推移 (A-0.5%、S-0.5%)

た。図 5(2)より、この時点においてエトリンガイトの生成量と膨張量に相関が認められないことや、水中浸漬直後における質量増加率が S-2%より A-2%で大きいことから、この膨張は ASR による影響が大きい可能性が考えられる。その後、日数の経過に伴い、水中環境において急激な膨張が生じており、図 5 よりエトリンガイトが生成していることから、この大きな膨張は DEF による影響が大きいものと推察される。A-0.5%については、21 日経過時まで、40℃湿空環境では著しい膨張は生じていなかったが、環境温度を 20℃に変化させてから急激な膨張が生じており、湿空に比べて水中環境においてより大きな膨張が生じた。一般に ASR が促進する環境温度で膨張が生じず、DEF が発生しやすい環境条件で膨張が生じたことから、この膨張は DEF に関連する硫酸塩の生成によって生じている可能性がある。

図 15 に A-2%および A-0.5%の膨張率と質量増加率の関係を示す。水中環境においては、大きな膨張が生じてから、質量増加率に対して一定の傾きで膨張率が増加している。また、同様の条件で標準砂を使用した既往

の研究における DEF 膨張による傾きとほぼ一致している。したがって、この膨張は DEF に関連した生成物によるものであり、異なる硫酸カリウムの添加量においても一定の傾きであることから、同様の反応が生じており、その生成物およびそれに伴う水分吸着量に膨張率は依存するものと推察される。一方、湿空条件では、その傾きがやや小さいことから、水中条件で生じる生成物と異なる可能性や ASR との複合的な劣化が生じている可能性などが示唆されるが、詳細は今後検討する必要がある。

以上のことから、ASR が生じ、硬化体 pH が低下すると、DEF が促進され、それに伴い膨張が生じた可能性が考えられる。セメント中の SO₃ 量が極端には多くない場合においても、ASR が生じると DEF が複合して起こりやすく、膨張につながる可能性が考えられるため、今後の膨張挙動を含めて検討を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 羽原俊祐ほか：エトリンガイトの遅延生成によるコンクリートの膨張劣化（日本における事例），硫酸と工学，pp.61-69，2012
- 2) 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
- 3) 山崎由紀ほか：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.60，投稿中

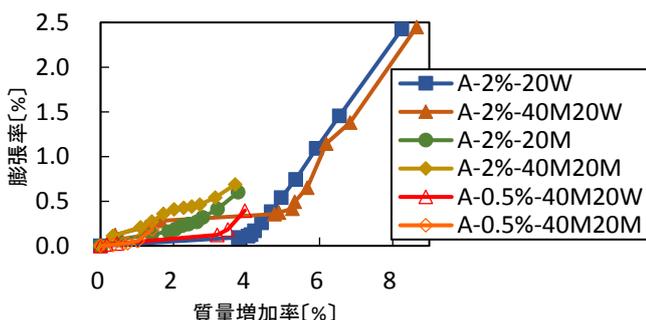


図 15 膨張率と質量増加率の関係