

# 論文 エトリンタイトの遅延生成に及ぼす ASR 反応性骨材の種類や環境条件の影響

山崎 由紀\*1・上原 元樹\*2

**要旨:** エトリンタイトの遅延生成 (DEF) に及ぼす ASR 反応性骨材の種類や環境条件の影響を明らかにするために、使用骨材の化学法における溶解シリカ量 ( $S_c$ ) やアルカリ濃度減少量 ( $R_c$ )、添加するアルカリおよび硫酸塩の量や種類が異なるモルタル供試体の膨張挙動を種々の環境において観察した。履歴温度 85°C と 20°C の供試体の比較により、ASR 反応性骨材のうち、 $S_c$ 、 $R_c$  の値がともに小さい骨材に比べ、大きい骨材を用いた場合に DEF が影響したと考えられる膨張がより早期に生じ、高アルカリや高湿度等の条件において ASR が進行することで、DEF による膨張が促進される可能性が示唆された。

**キーワード:** エトリンタイト遅延生成, アルカリシリカ反応, 化学法, 水中浸漬, 湿空

## 1. はじめに

コンクリート構造物等では、エトリンタイトの遅延生成 (Delayed Ettringite Formation, 以下 DEF) による劣化や、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が報告されている<sup>1),2)</sup>。既報<sup>3)</sup>において、ASR 反応性骨材を使用した供試体では、ASR により pH が低下することで DEF が促進され、硫酸塩の添加量が少なく、かつ水分供給量が少ない環境でも DEF による膨張が生じる可能性が示唆された<sup>3)</sup>。本研究では、ASR 反応性を有する骨材 2 種類と反応性の無い骨材をそれぞれ用い、添加する硫酸塩の種類や量、アルカリ量を調整したモルタル供試体を作製し、種々の環境に

おける膨張挙動を比較することで ASR 反応性骨材の種類や環境条件が DEF に及ぼす影響について検討した。また、既報<sup>3)</sup>において、40×40×160mm (打込み高さ 40mm) の一部の供試体で打込み面を凸に湾曲して膨張が進行したことから、円柱供試体 (打込み高さ 100mm) の各高さにおける膨張挙動を比較した。

## 2. 実験

### 2.1 供試体の作製

表-1 にモルタル供試体の作製および環境条件を示す。モルタル供試体に用いる細骨材は 3 種類とし、ASR 反応性のない細骨材としてセメント強さ試験用標準砂 (JIS

表-1 モルタル供試体の作製・環境条件

細骨材の種類	添加剤の種類	セメント質量に対する添加量		履歴温度	材齢 7 日以降の環境条件		
		SO <sub>3</sub> 量	R <sub>2</sub> O 量		20°C 水中	20°C 湿空	40°C 湿空
S: 標準砂 (JIS R5201: 2015)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2%	1.55%	85°C	○	○	○
			0.39%	20°C	○	—	○
	0.5%	1.55%	85°C	○	—	—	
			20°C	○	—	—	
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KOH	2%	1.55%	85°C	○	—	—
			0.39%	85°C	○	—	—
CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	0%	85°C	○	—	—		
細骨材 A1: 標準砂と安山岩 (S <sub>c</sub> =847mmol/L, R <sub>c</sub> =172mmol/L) を混合	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2%	1.55%	85°C	○	○	—
			0.39%	85°C	○	○	○
	0.5%	1.55%	85°C	○	○	—	
			85°C	○	○	—	
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KOH	2%	1.55%	85°C	○	○	○
			0.39%	85°C	○	○	○
CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	0%	85°C	○	○	○		
細骨材 A2: 標準砂と粘板岩 (S <sub>c</sub> =67mmol/L, R <sub>c</sub> =28mmol/L) を混合	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2%	1.55%	85°C	○	○	○
				20°C	○	○	—

表-2 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。

\*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) 上席研究員 GL 博士 (工学) (正会員)

R5201:2015 以下、標準砂，記号：S) を用いた。また，JIS A1145:2007「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（化学法）」により ASR に対して「無害でない」と判定される骨材として，溶解シリカ量  $S_c=847\text{mmol/L}$ ，アルカリ濃度減少量  $R_c=172\text{mmol/L}$  の安山岩および  $S_c=67\text{mmol/L}$ ， $R_c=28\text{mmol/L}$  の粘板岩を用い，それぞれ標準砂と表乾状態の質量比 2:3 で混合した細骨材（以下，それぞれ細骨材 A1，細骨材 A2）を使用した。すべての供試体のモルタルの配合は，水セメント比を 0.5，砂セメント比を 2.0 とし，セメントには早強ポルトランドセメント（表-2）を使用した。モルタルには  $\text{K}_2\text{SO}_4$  あるいは  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  をそれぞれ添加し，その添加量を  $\text{SO}_3$  換算でセメント質量の 2%あるいは 0.5%とした。また，一部の条件では KOH を添加してアルカリ量 ( $\text{R}_2\text{O}$  量) を調整した。JIS R5201:2015「セメントの物理試験方法」に準じて練り混ぜたフレッシュモルタルを  $\phi 50 \times 100\text{mm}$  の型枠に充填・密封し， $20^\circ\text{C}$  環境に 4 時間静置した後，加熱（昇温・降温速度  $20^\circ\text{C/h}$ ，最高温度  $85^\circ\text{C}$  を 12 時間保持），あるいは  $20^\circ\text{C}$  環境に静置する条件で養生した。養生時の最高温度（履歴温度）が異なる条件で作製した供試体は，ともに材齢 1 日で脱型し，材齢 7 日まで  $20^\circ\text{C}$  の気中環境に静置した。材齢 7 日以降の環境は  $20^\circ\text{C}$  水中（オーバーフロー式水槽）に浸漬，一部の供試体については  $20^\circ\text{C}$ ， $\text{R.H.} \geq 90\%$  の気中（以下，湿空）や  $40^\circ\text{C}$  の湿空環境に静置する条件とした。以下，モルタルの条件を「（履歴温度） - （細骨材の種類：記号） - （ $\text{SO}_3$  添加量） - （ $\text{R}_2\text{O}$  添加量）（環境条件）」として記す。

## 2.2 試験方法

各条件につき 3 体の円柱供試体について，所定の 9 点での直径を測定し，材齢 7 日での直径を基準に膨張率を計測した。供試体の直径の測定には，コンパレータスタンドおよびデジタルインジゲーター（精度  $0.0015\text{mm}$ ）を用い，呼び寸法  $50\text{mm}$  のゲージブロック（寸法許容差  $0.25\mu\text{m}$ ）を標準尺として円柱供試体の直径を測定した。直径を測定する 9 点は，型枠底面から  $75\text{mm}$ ， $50\text{mm}$ ， $25\text{mm}$  の高さにおいて，それぞれ 3 点とした。

また，一部の条件では，別途作製した円柱供試体について，材齢 1 日において，長軸方向中央付近から乾式カッターで約  $10\text{mm}$  厚に切り出した試料を  $300\mu\text{m}$  以下に粉砕し，同質量の水と 2 分間攪拌した溶液中のカリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) 量を試料中の初期可溶性  $\text{K}^+$  量 (mass%) としてイオンクロマトグラフィーにより測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 $\text{K}_2\text{SO}_4$ を 2% 添加した供試体の膨張率

$\text{K}_2\text{SO}_4$  を  $\text{SO}_3$  換算でセメント質量に対して 2% 添加し，標準砂，細骨材 A1，A2 を用いた供試体について，各高

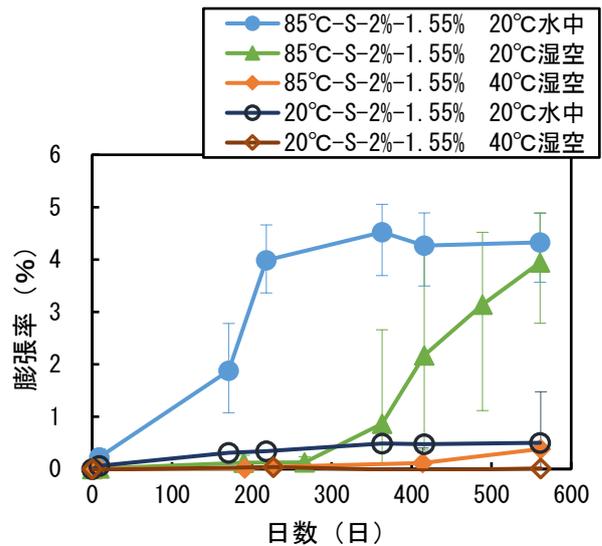


図-1 標準砂使用・ $\text{K}_2\text{SO}_4$  2%添加供試体の膨張率

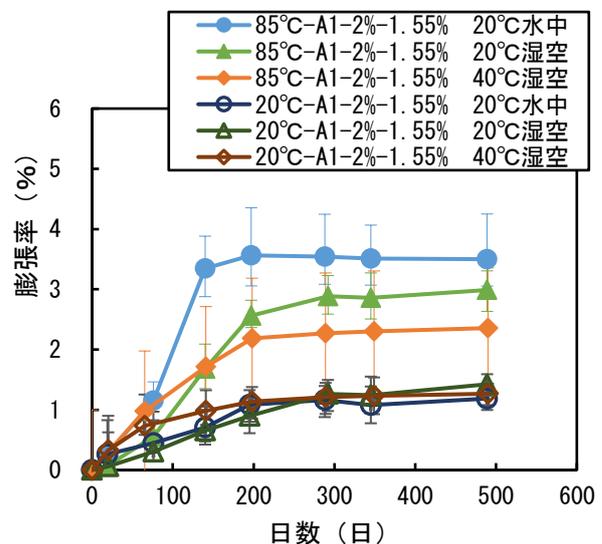


図-2 細骨材 A1 使用・ $\text{K}_2\text{SO}_4$  2%添加供試体の膨張率

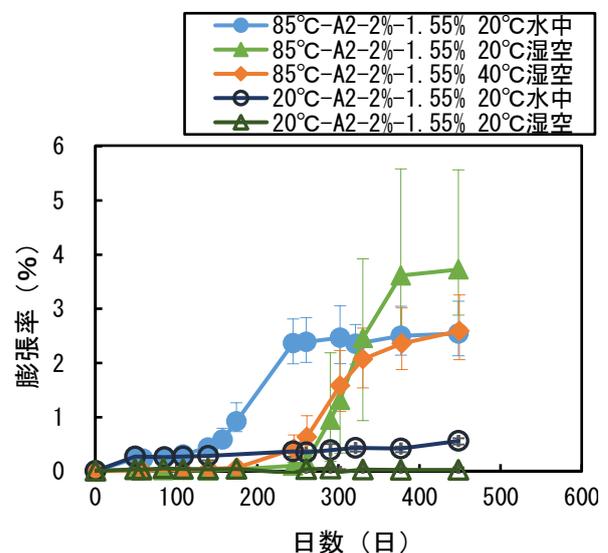


図-3 細骨材 A2 使用・ $\text{K}_2\text{SO}_4$  2%添加供試体の膨張率

さで測定した膨張率の平均値をそれぞれ図-1～図-3に示す。図-1より、標準砂を用いた供試体のうち、履歴温度 20℃では、40℃湿空環境において膨張は生じておらず、20℃水中環境において浸漬直後に吸水によるものと考えられる膨張が生じているが、その後の顕著な膨張率の増加はみられない。履歴温度 85℃の供試体では、20℃湿空に比べて 20℃水中環境で早期に膨張が生じており、履歴温度 20℃の供試体と比べて大きな膨張が生じていることから、DEF によって膨張が生じたものと考えられる。また、40℃湿空環境においても膨張の開始は遅いものの、560 日経過時点において膨張が生じている。図-2より、 $S_c$  および  $R_c$  の値ともに大きく、かつ ASR 反応性が「無害でない」と判定される細骨材 A1 を用いた供試体では、履歴温度 20℃の場合には環境条件によらず、1.3%程度の膨張が生じており、標準砂を用いた履歴温度 20℃の供試体における膨張率よりも大きいことから、ASR が膨張に寄与したものと考えられる。履歴温度 85℃の場合には各環境条件において 2.3～3.5%の膨張が生じており、履歴温度 20℃に比べて膨張率が大きいことから、DEF が膨張に影響しているものと考えられる。それぞれの環境条件において、標準砂に比べて細骨材 A1 を用いた供試体では早期に膨張が生じており、既報<sup>3)</sup>と同様に 20℃水中に比べ、湿空環境では最終的な膨張が小さくなる特徴がみられる。図-3より、 $S_c$  および  $R_c$  がそれほど大きな値を示さないが、ASR 反応性が「無害でない」と判定される細骨材 A2 を用いた供試体では、履歴温度 85℃の供試体で 2.5～3.7%の膨張が生じているが、20℃水中環境においては、標準砂を用いた供試体と比較して、膨張が促進して生じる傾向はなく、細骨材 A1 を用いた供試体とはその挙動が異なる。一方、20℃湿空、40℃湿空環境では、細骨材 A1 に比べて膨張の開始は遅いものの、標準砂を用いた供試体に比べて早期に膨張が生じており、DEF が促進されているものと考えられる。

以上のことから、化学法により ASR に対して同様に「無害でない」と判定される骨材であっても、 $S_c$  値、 $R_c$  値等の ASR 反応性の違いにより、履歴温度を 85℃、 $K_2SO_4$  添加量を 2%としたモルタルの膨張挙動が異なることがわかった。履歴温度 20℃のモルタルとの比較から、 $S_c$ 、 $R_c$  がともに大きい安山岩骨材を用いた場合には、水中環境において標準砂を用いた場合と比べて DEF による膨張が促進されたのに対し、 $S_c$ 、 $R_c$  がともに小さい粘板岩骨材を用いた場合には、湿空環境で ASR が進行することで DEF による膨張が促進されたものと推察される。したがって、骨材の ASR 反応性の違いが、ASR による膨張のみでなく DEF による膨張挙動に影響したものと考えられる。

$K_2SO_4$  を 2%添加し、標準砂、細骨材 A1 および A2 を



図-4 574 日における履歴温度 85℃・標準砂使用・ $K_2SO_4$  2%添加供試体の様子



図-5 503 日における 20℃湿空環境での細骨材 A1 使用・ $K_2SO_4$  2%添加供試体の様子

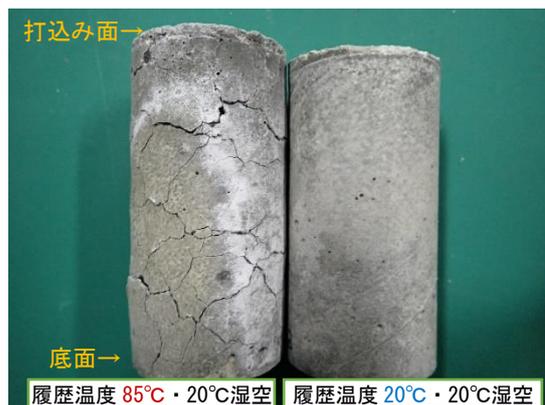


図-6 462 日における 20℃湿空環境での細骨材 A2 使用・ $K_2SO_4$  2%添加供試体の様子

用いた供試体について、462～574 日における一部の供試体の様子を図-4～図-6 に、履歴温度 85℃の供試体における型枠底面からの各高さで測定した膨張率を図-7～図-9 に示す。図-7～図-9 の凡例は測定位置における型枠底面からの高さを示す。図-4 より、574 日における標準砂を用いた履歴温度 85℃の供試体では、20℃水中

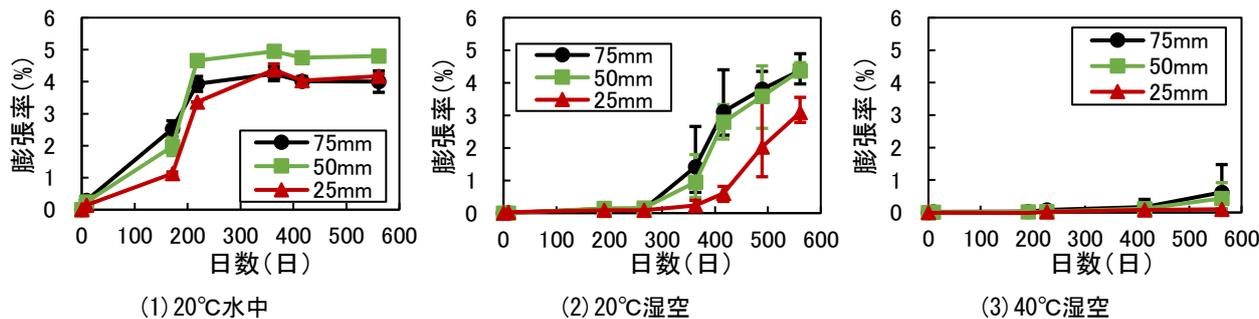


図-7 85°C-S-2%-1.55供試体の各高さにおける膨張率

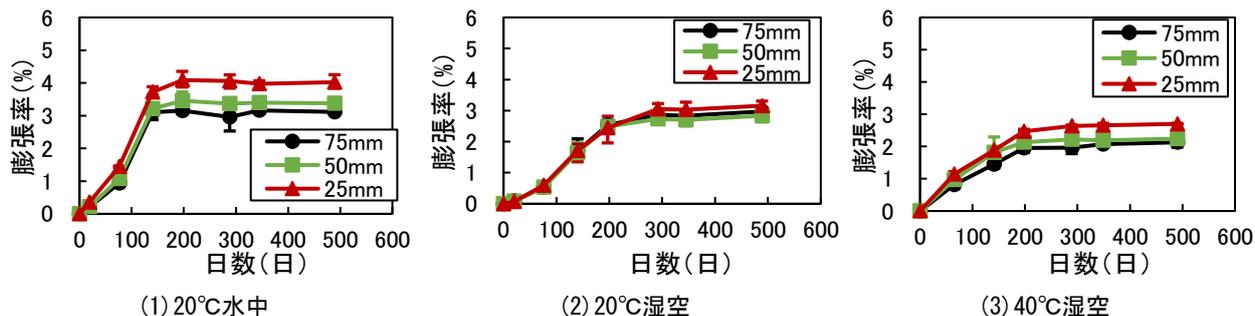


図-8 85°C-A1-2%-1.55供試体の各高さにおける膨張率

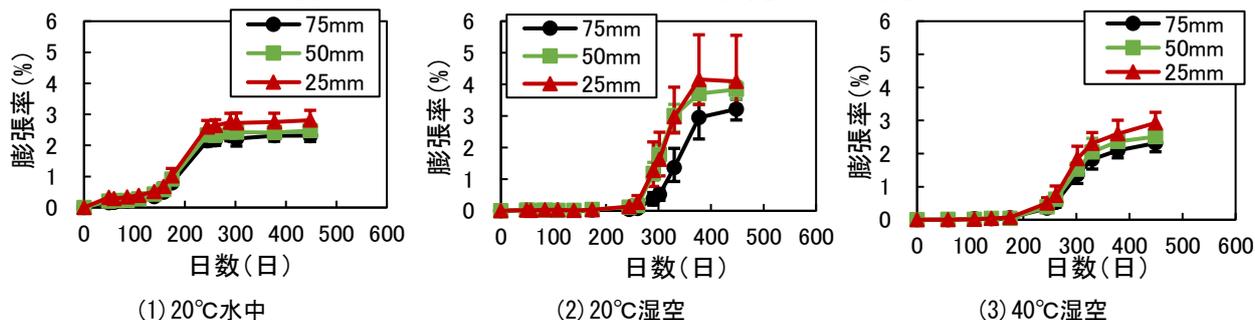


図-9 85°C-A2-2%-1.55供試体の各高さにおける膨張率

に比べて、20°C湿空環境の供試体でひび割れ幅が大きく、底面よりも打込み面に近い領域でのひび割れ幅がより大きい傾向がみられた。図-7より、各高さにおける膨張率の測定結果においても標準砂を用いた供試体では、底面から25mmの高さでの膨張率は小さい傾向があり、20°C湿空環境で底面から50mmおよび75mmでの膨張率との相違が大きい。一方、図-8、図-9より、細骨材A1、A2を用いた供試体では、底面に近い位置での膨張率が大きい傾向があり、標準砂を用いた供試体とは異なる。また、20°C湿空環境において、細骨材A1を用いた供試体では細かいひび割れが供試体全体に分散して生じており（図-5）、各高さでの膨張率の相違も小さい（図-8(2)）。一方、標準砂を用いた供試体（図-4）や細骨材A2を用いた供試体（図-6）では局所的なひび割れが顕著であり、各高さでの膨張率（図-7(2)、図-9(2)）の測定誤差はこの局所的なひび割れに起因するものと考えられる。円柱供試体の各高さにおける膨張挙動が異なる理由は明らかになっていないが、材料分離によるセメントペーストの緻密さや細骨材の分布等に起因して、水の浸透や

ASRの反応の仕方が円柱供試体の高さ方向で異なることが膨張挙動に影響したと推察され、膨張量の測定には局所的な環境条件の違いを考える必要性が示唆された。

### 3.2 CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oを添加した供試体の膨張率

CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>OをSO<sub>3</sub>換算でセメント質量に対して2%添加し、標準砂および細骨材A1を用いた供試体の膨張率を図-10～図-12に示す。図-10、図-11より、CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>OとKOHを添加しR<sub>2</sub>O添加量を1.55%に調製した供試体では、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2%添加した供試体（図-1、図-2）と同様に、20°C水中環境において、標準砂に比べて細骨材A1を用いた供試体で早期に大きな膨張が生じた。一方、図-10、図-12より、R<sub>2</sub>O添加量を0.39%に調製した供試体では、20°C水中環境において、標準砂に比べて細骨材A1を用いた供試体で、膨張が促進される傾向はみられていない。ここで、CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oを2%添加し、履歴温度85°Cの供試体について、材齢1日で測定した初期可溶性K<sup>+</sup>量を図-13に示す。R<sub>2</sub>O添加量を1.55%に調製した場合には、標準砂に比べて細骨材A1を用いた供試体で初期可溶性K<sup>+</sup>量が少ないのに対し、R<sub>2</sub>O添加

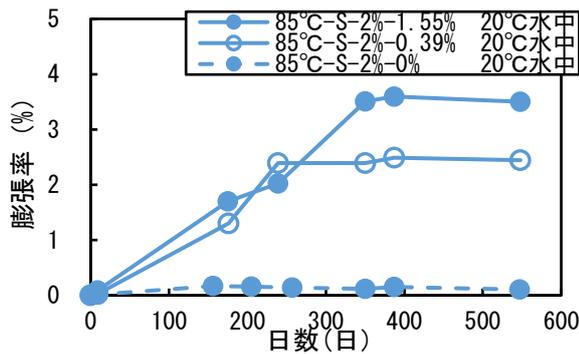


図-10 標準砂使用・CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O 添加供試体の膨張率

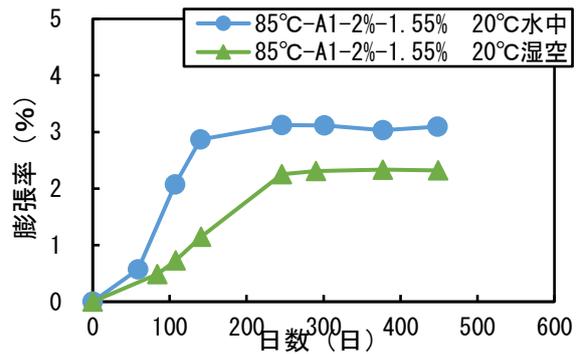


図-11 細骨材 A1 使用・CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O 添加・R<sub>2</sub>O 添加量 1.55% 供試体の膨張率

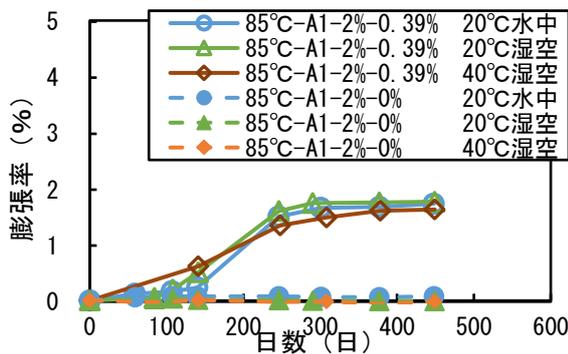


図-12 細骨材 A1 使用・CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O 添加・R<sub>2</sub>O 添加量 0.39% および 0% 供試体の膨張率

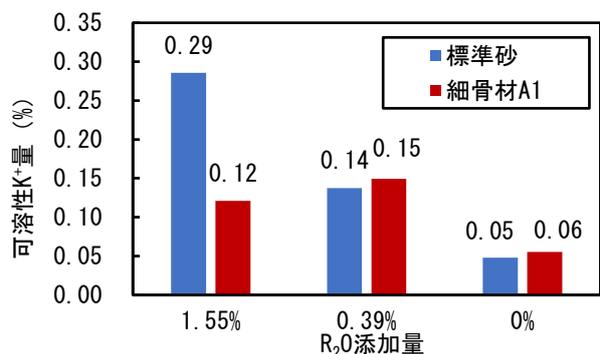


図-13 履歴温度 85°C・CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O 添加供試体の初期可溶性 K<sup>+</sup> 量

量 0.39% および 0% の場合には、標準砂と細骨材 A1 を用いた供試体で初期可溶性 K<sup>+</sup> 量に大きな相違はみられなかった。ここで、ASR 反応性骨材を用いたモルタルを本試験と同様の固液比、粒度等の条件で水中攪拌した溶液において、pH は ASR の進行に伴い低下することが示されており、これは ASR によってセメント中のアルカリが消費されることに起因するものと考えられている<sup>4)</sup>。細骨材 A1 を用いた供試体では、R<sub>2</sub>O 添加量 1.55% の場合に、膨張率の測定開始(材齢 7 日)以前に ASR が進行し、ASR ゲルが生成したことによって可溶性 K<sup>+</sup> 量が少ないものと考えられる。既往の研究<sup>4)</sup>において、ASR によるアルカリの消費に伴う pH の低下が収束した後も、ASR ゲルの吸水膨張が進行することが示唆されているが、pH が低下したことで、エトリンガイトが生成しやすくなり<sup>5)6)</sup>、DEF に起因した膨張が早期に生じた可能性が考えられる。一方、R<sub>2</sub>O 添加量 0.39% および 0% の場合には、細骨材 A1 を用いた供試体においても、膨張率の測定開始時点までの ASR の反応量が少なく、可溶性 K<sup>+</sup> 量が標準砂を用いた供試体と同様であったものと考えられる。モルタルの pH はエトリンガイトの生成や C-S-H に吸着・放出される硫酸イオン量等と相互に関連し<sup>7)</sup>、DEF に与える影響については詳細な検討を要するが、細骨材 A1 を用いた供試体において ASR によるアルカリの

消費が少ないため、標準砂を用いた供試体と同様の DEF による膨張挙動となった可能性が考えられる。

### 3.3 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 0.5% 添加した供試体の膨張率

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を SO<sub>3</sub> 換算でセメント質量に対して 0.5% 添加し、KOH 添加量でアルカリ量を調整し、標準砂および細骨材 A1 を用いて作製した供試体の膨張率をそれぞれ図-14、図-15 に示す。20°C 水中環境における膨張挙動を比較すると、より高いアルカリ条件である R<sub>2</sub>O 添加量 1.55% の場合、細骨材 A1 を用いた供試体(図-15 における 85°C-A1-0.5%-1.55% 20°C 水中)では、標準砂を用いた供試体(図-14 における 85°C-S-0.5%-1.55% 20°C 水中)に比べて、より早期に大きな膨張が生じており、DEF が膨張に寄与しているものと考えられる。一方、R<sub>2</sub>O 添加量 0.39% の場合、細骨材 A1 を用いた供試体(図-15 における 85°C-A1-0.5%-0.39% 20°C 水中)の膨張挙動は、標準砂を用いた供試体(図-14 における 85°C-S-0.5%-0.39% 20°C 水中)と同様であった。ASR が進行しにくい低アルカリ条件では、骨材の種類が DEF による膨張挙動に与える影響が小さかったものと考えられる。一方、既報<sup>3)</sup>では、本試験と同様に細骨材 A1 を用いた試験において、低アルカリ条件でも DEF による膨張が促進されることが示されている。この相違は、既報<sup>3)</sup>における試験では、水中浸漬前に 40°C 湿空環境に 21 日間静置したこと

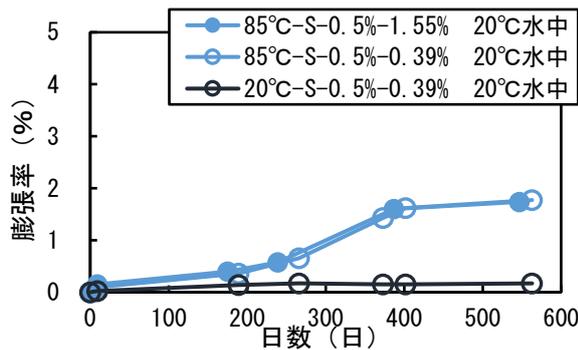


図-14 標準砂使用・ $K_2SO_4$  0.5%添加供試体の膨張率

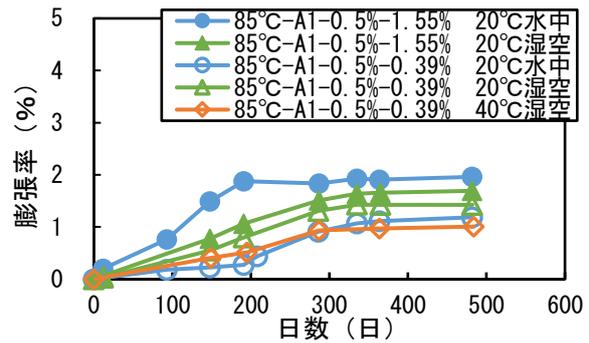


図-15 細骨材 A1 使用・ $K_2SO_4$  0.5%添加供試体の膨張率

因するものと考えられる。すなわち、低アルカリ条件の供試体においても 40°C湿空環境で ASR が進行したことで、水中浸漬後の DEF による膨張も促進されたものと推察される。

また、図-15 より、細骨材 A1 を用い、 $K_2SO_4$  と KOH を添加して  $R_2O$  添加量を 1.55%に調製した供試体では、20°C湿空に比べて 20°C水中環境で早期に膨張が生じており、DEF が膨張に影響しているものと考えられる。一方、 $K_2SO_4$  のみを添加した  $R_2O$  添加量 0.39%の供試体では、約 300 日までの膨張は、20°C水中環境で最も小さく、また、20°C湿空では ASR が促進される 40°C湿空環境に比べて大きな膨張が生じている。このことから、20°C湿空環境では ASR の進行に加えて、DEF が膨張に寄与しているものと考えられる。よって、 $S_c$ 、 $R_c$  がともに大きい細骨材 A1 では、高アルカリや高湿度等の条件において、ASRが促進されるとともに、 $SO_3$  添加量の少ない 0.5%の場合にも DEF による膨張が生じやすいものと推察される。

#### 4. まとめ

ASR 反応性を有する骨材 2 種類と反応性の無い骨材をそれぞれ用い、添加する硫酸塩の種類や量、アルカリ量を調製したモルタル円柱供試体を作製し、種々の環境における膨張挙動を比較することで ASR 反応性骨材の種類や環境条件が DEF に及ぼす影響について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 履歴温度 85°C、20°Cのモルタルの比較により、化学法により「無害でない」と判定される骨材のうち、 $S_c$ 、 $R_c$  がともに大きい細骨材 A1 では、 $S_c$ 、 $R_c$  がともに小さい細骨材 A2 に比べて、DEF が影響したと考えられる膨張が早期に生じた。
- (2)  $S_c$ 、 $R_c$  がともに大きい細骨材 A1 を用い、履歴温度 85°Cのモルタルでは、ASR が進行しやすい高アルカリや湿空条件において膨張が促進され、硫酸塩添加量が少ない場合にも DEF が影響したと考えられる膨張が早期に生じた。

- (3) 履歴温度 85°Cのモルタルでは、標準砂に比べて、 $S_c$ 、 $R_c$  がともに小さい細骨材 A2 を用いた場合に、ASR が進行しやすい高アルカリや湿空環境において、DEF によるものと考えられる大きな膨張が早期に生じた。
- (4) 細骨材の種類によって、円柱供試体の各高さにおける膨張率の挙動が異なる傾向がみられたことから、膨張量の測定には局所的な環境条件の違いを考える必要が示唆された。

#### 参考文献

- 1) 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.783-784，2018.8
- 2) 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
- 3) 山崎由紀，上原元樹，鶴田浩司：異なる環境条件におけるエトリンガイトの遅延生成 (DEF) に及ぼす ASR 反応性骨材の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.42，No.1，pp.755-760，2020.7
- 4) 鶴田浩司，上原元樹：アルカリシリカ反応によるモルタルの pH と膨張量，無機マテリアル第 125 回講演会講演要旨，2012
- 5) 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, 2000.12
- 6) 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.44-51，2006.7
- 7) 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