遅延エトリンガイト生成とアルカリシリカ反応の潜在性を有するコンクリートに関する試験方法の検討

Study on test methods for concrete with combined deterioration potential of delayed ettringite formation and alkali-silica reaction

澁井　雄斗*1、吉田　夏樹*2

1. はじめに

コンクリートの内部膨張反応による劣化のうち、アルカリシリカ反応（ASR）に加えて、近年、遅延エトリンガイト生成（DEF）が注目されており[1)]、劣化の過程でASRとDEFが化学的に相互作用を及ぼし反応を助長しあうことが示唆されている[2)3)]。

ASRは、反応性骨材に含まれる反応性シリカがセメント中のアルカリと反応してアルカリシリカゲルを生成し、水分を吸収し膨張する現象であり、細孔溶液中のpHが高く、温度が高いほど促進される。一方で、DEFは、材齢初期に高温・高pHの影響を受けて分解した一次エトリンガイトから放出される硫酸イオンおよびアルミン酸イオンがC-S-H中に吸着し、供用期間中に再放出されることで、遅れてエトリンガイトが再生成し膨張する現象である。以上より、ASRが発生する系においては、DEFも発生し易いと言われている[4)]。

DEFとASRの併発メカニズムについては、一方がもう一方の反応を促進させるといった様々な議論が行われており[2)3)4)]、モルタル試験体を用いた実験的検討[5)6)7)]は行われているものの、より実構造物に近いコンクリート試験体を用いた実験例[8)]は少ない。そこで本研究では、コンクリート試験体を用いて、配合・養生条件を変化させ、DEFとASRの反応過程の経時変化を確認することで、DEFとASRの複合劣化を実験的に再現し、膨張率の測定および組織観察結果から、複合劣化が生じた際の膨張率への影響について考察を行うことを目的とした。

本稿では、DEFとASRの複合劣化のメカニズムについて実験的に考察するとともに、「新設のコンクリート構造物・製品を対象とした品質管理試験」および「既設のコンクリート構造物を想定した劣化調査・診断のための試験」について、試験方法の有効性を検討した。実配合のマスコンクリートやコンクリート二次製品を対象とした製造・工事監理の品質確認試験の実施の検討や、DEFとASRの両劣化がコンクリート中で生じた場合の代表的なサンプルの例として、既存構造物の調査・診断を行う多くの技術者の参考となればと考えている。

2. 試験方法

2. 1　コンクリートの配合

2. 1. 1　使用材料

使用材料を**表-1**に示す。セメントには早強ポルトランドセメントを使用した。細骨材には非反応性骨材として石灰砕砂を、粗骨材には非反応性の石灰砕石とASR反応性骨材として安山岩質岩を使用した。なお、反応性骨材は、JIS A 1145 化学法より溶解シリカ量 Sc = 555mmol/L、アルカリ濃度減少量 Rc = 116mmol/Lであり、JIS A 1146 モルタルバー法より材齢26週の膨張率は0.606%

表-1　使用材料

水 W	上水道水
セメント	早強ポルトランドセメント（以下、HPC） （密度 3.14 g/cm^3，比表面積 4480 cm^2/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^3）
非反応性粗骨材 G_1	石灰砕石 2005 （高知県鳥形山産，表乾密度 2.69 g/cm^3）
反応性粗骨材 G_2	安山岩質岩（アルカリシリカ反応性骨材） （表乾密度 2.65 g/cm^3）
添加材	硫酸カリウム K_2SO_4、水酸化ナトリウム NaOH

*1　SHIBUI Yuto　：（一財）日本建築総合試験所　経営企画室 兼 試験研究センター 材料部 材料試験室　修士（工学）
*2　YOSHIDA Natsuki：島根大学 学術研究院環境システム科学系　博士（工学）

となり、両アルカリシリカ反応性試験において「無害でない」と判定された。また、DEFやASRの促進のために、添加材として硫酸カリウム（K_2SO_4）と水酸化ナトリウム（NaOH）を使用した。

2. 1. 2　配合条件

コンクリートの配合条件を**表-2**に、使用したセメントの化学組成およびBogue式より算出した鉱物組成を**表-3**に示す。

DEF単独の劣化を想定した配合（DEF-K_2SO_4と表記）は、骨材に非反応性骨材のみを用いて、SO_3量でセメントに対して+約2%となるようにK_2SO_4を添加した。ここで、DEFに関する各推定値を**表-4**に示す。既往研究[9)10)]では、DEF indexが1.1を超える、あるいはSO_3/Al_2O_3（モル比）が0.8以下でDEF膨張を生じないと報告されており、それを参考にK_2SO_4の添加量を決定した。K_2SO_4の添加により、DEF indexが2.6、SO_3/Al_2O_3（モル比）が1.4となり、参考までに90℃の高温履歴を受けるモルタルの膨張率の推定値も1.5%と大きくなる条件とした。

DEFとASRの複合劣化を想定した配合は、粗骨材の一部にASR反応性骨材を用いて、DEF-K_2SO_4の配合と同様にSO_3量で+約2%となるようにK_2SO_4を添加した配合（複合-K_2SO_4と表記）と、Na_2O等量で3.0kg/m^{3}となるようにNaOHを添加した配合（複合-NaOHと表記）の2種類とした。両配合ともDEFとASRの複合劣化を想定した配合としているが、複合-K_2SO_4配合は主としてDEFを、複合-NaOH配合は主としてASRを想定した。なお、ASR反応性骨材は、ペシマム条件（ASRによる膨張率が著しく大きくなる条件）を考慮して粗骨材全体の質量比で30%置換となるように使用した。

なお、K_2SO_4、NaOHは、いずれも練混ぜ水にあらかじめ溶解させて添加した。また、W/C = 68.6%と一般的なコンクリートと比べて高い理由は、W/Cが高いほどセメントペーストマトリックス中の物質移動性が容易となり[11)]、各反応がより早く生じ易くなると想定したためである。

2. 2　コンクリート試験体の成形・養生方法

コンクリート試験体作製の流れを**表-5**に示す。

コンクリートを練り混ぜ、「新設のコンクリート構造物・製品を対象とした品質管理試験（以下、「新設構造物のための試験」と略す）」として、長さ変化測定用に両端にプラグを埋設した75×75×250mmの角柱試験体、75×75×400mmの分析試ß料採取用の試験体、また、「既設のコンクリート構造物を想定した劣化調査・診断

表-2　配合条件

配合名 / 劣化メカニズムの想定	W/C (%)	単位量(kg/m^3)						
		W	HPC	S	G_1	G_2	K_2SO_4	NaOH
DEF-K_2SO_4 / DEF 単独	68.6	175	255	891	1076	—	10.33	—
複合-K_2SO_4 / ASR と DEF の複合					753	323	10.33	—
複合-NaOH / ASR と DEF の複合					753	323	—	3.87

表-3　セメントの化学組成および鉱物組成

種類	化学組成（%）									Na_2O 等量	鉱物組成（%，Bogue）			
	LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
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_2SO_4	0.84	19.30	4.75	2.50	62.15	1.37	4.93	0.16	2.70	1.93	57	13	8	8
HPC+NaOH	0.84	20.18	4.97	2.62	64.98	1.43	3.07	1.34	0.36	1.55	65	9	9	8

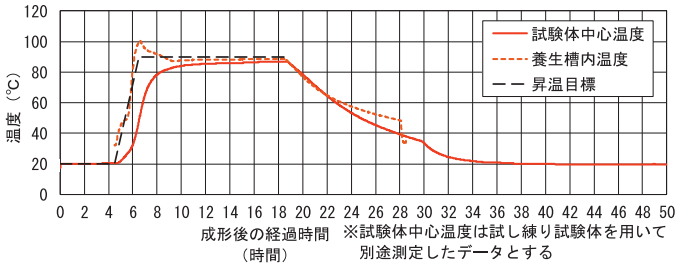
表-4　KelhamおよびZhangらによるDEFに関する各推定値

種類	90℃で初期高温養生したモルタルの膨張率（%）	DEF index	SO_3/Al_2O_3（モル比）
	Kelham の推定式による	1.1 を超えると膨張すると推定	0.8 以下で DEF を生じないと推定
HPC	0.2	0.7	0.8
HPC+K_2SO_4	1.5	2.6	1.4

表-5　コンクリート試験体作製の流れ

<table>
<tr><th>工程</th><th>新設のコンクリート構造物・製品を対象とした
品質管理試験（新設構造物のための試験）</th><th>既設のコンクリート構造物を想定した
劣化調査・診断のための試験（既設構造物のための試験）</th></tr>
<tr><td>試験体の成形</td><td>

・長さ変化測定用（両端にプラグ埋設）75×75×250 mm
・分析試料採取用 75×75×400 mm</td><td>

・屋外暴露用 約26×24×20 cm</td></tr>
<tr><td>前養生</td><td colspan="2">20 ℃・60 %RH環境下で4.5時間静置</td></tr>
<tr><td>初期の高温養生</td><td colspan="2">


80～90 ℃・95 %RH環境下で12時間の高温養生</td></tr>
<tr><td>後養生</td><td>
NaOHラッピング
（ASRの反応促進）

水中浸せき
（DEFの反応促進）</td><td>
屋外暴露</td></tr>
</table>

のための試験（以下、「既設構造物のための試験」と略す）」として、屋外暴露用に約26×24×20cmの試験体を成形した。

成形後、前養生として20℃・60%RH環境下に4.5時間静置した後、試験体の中心部分が約12時間、80～90℃程度の高温履歴を受けるように型枠ごと養生し、その後、約20℃まで自然降温させた。

新設構造物のための試験の試験体は、成形から48時間後に脱型し、後養生として、アルカリを溶脱させてコンクリート中のpHを低下させることでDEFを促進するために20℃の上水道水中へ浸せきさせ水中養生した場合（「水中浸せき」と表記）と、アルカリの溶脱を防ぐことでASRを促進するためにNaOH溶液を含む不織布で試験体を包み、40 ℃・95%RHで養生した場合（「NaOHラッピング」と表記）とした。

既設構造物のための試験の試験体は、20℃・60%RH環境下で成形に用いた耐熱性のプラスチック容器にいれたまま材齢28日まで封かん養生を行った後に脱型し、後養生として屋外暴露した。

2. 3　測定項目

2. 3. 1　長さ変化の測定

新設構造物のための試験では、脱型した時点を基長とし、任意の材齢において、ダイヤルゲージ法により長さ変化を測定した（**写真-1**参照）。各水準の試験体数は2体ずつとし、平均値により膨張率を算出した。なお、測定は継続中であるが、本稿では材齢80～84週まで測定

した結果を最終測定日として示す。

既設構造物のための試験では、屋外暴露期間中は試験体の側面に設置したプラグにより、長さ変化を測定した。約6か月間の屋外暴露期間の後に、試験体上面を筒元として、直径5cm、長さ約20cmのコア試験体を採取し、既往の文献[12)13)]を参考にDEF、ASRのそれぞれを促進させる条件でコアの膨張試験を実施した。DEFを促進させる条件では、アルカリを溶脱させてコンクリート中のpHを低下させるために温度20℃の上水道水に浸せきさせ（「水中浸せき」と表記）、ASRを促進させる条件では、試験体中へアルカリを供給させるために温度80℃の1N NaOH溶液に浸せきさせた（「NaOH浸せき」と表記）。試験体には、**図-1**に示す位置に長さ変化測定用バンドを設置し、任意の促進期間において、コンタクトゲージ法により長さ変化を測定した。各水準の試験体数は2体ずつとし、本稿中では検長50mm間の測定データの平均値により膨張率を算出した。なお、測定は浸せき期間32～33週まで実施し、膨張率が収束したものとみなした。

2. 3. 2　試験体断面の組織観察

DEF、ASRは膨張率の試験のみでは両劣化を区別することはできないため、目視や電子顕微鏡による組織観察が必要である。任意の材齢において、湿式のコンクリートカッターにより切り出した分析試料を鏡面状態になるまで研磨し、真空乾燥およびカーボン蒸着を行い、電子線マイクロアナライザ（EPMA）により、各試験体の断面の組織観察を行った。

3.　実験結果・考察

3. 1　膨張率の経時変化

3. 1. 1　DEF-K_2SO_4配合

DEF-K_2SO_4配合では、反応性骨材を使用していないためDEFのみによる膨張が生じると考えられる。なお、屋外暴露した試験体は、暴露期間中の膨張は認められず、降雨の影響は受けたものの、DEFが生じるのに十分なアルカリ溶脱とpH低下が生じなかったと推察される。

DEF-K_2SO_4配合の膨張率の経時変化を**図-2**に示す。新設および既設構造物のための試験とも、水中浸せきした条件で著しく膨張率が大きくなり、最終測定日における膨張率は、**図-2. 1**より新設構造物のための試験で1.581%、**図-2. 2**より既設構造物のための試験で1.574%と同程度であった。コンクリート中から水中へのアルカリ溶脱と細孔溶液のpH低下により、DEF膨張が促進されたと考えられる。一方でNaOHラッピング、NaOH浸せきの条件ではほとんど膨張しない傾向を示した。なお、

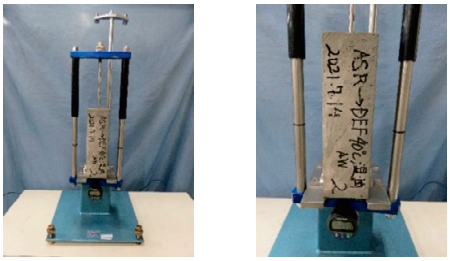


写真-1　ダイヤルゲージ法による長さ変化測定の様子

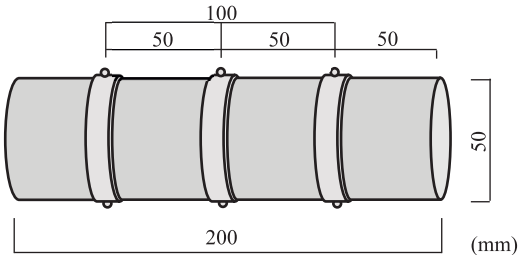


図-1　コンタクトゲージ法による長さ変化測定用バンドの設置位置

新設構造物のための試験のNaOHラッピングにおいて、材齢50週以降で少しずつ膨張した理由は、試験体を包む不織布中への幾らかのアルカリ溶脱にともなうpH低下により、DEF膨張を生じた可能性があると推測される。

また、新設構造物のための試験で、比較用として用意した材齢初期に高温履歴を受けていない試験体では、膨張が生じなかった。

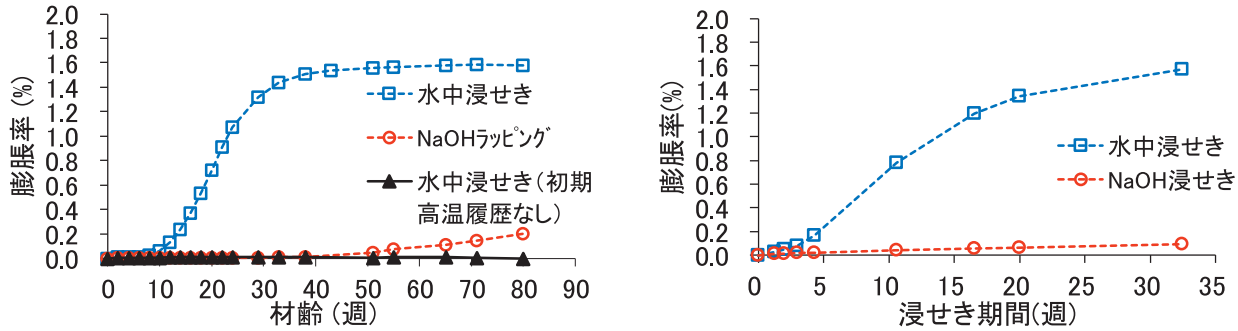
以上より、水中浸せきによりDEF膨張の特性を捉えることができた。

3. 1. 2　複合-K_2SO_4配合、複合-NaOH配合

複合-K_2SO_4配合、複合-NaOH配合では、反応性骨材を使用しているため、環境条件によってDEFあるいはASR、またDEFとASRの両者が複合的に生じる可能性が考えられる。なお、屋外暴露した試験体の暴露期間中の膨張率は、複合-K_2SO_4配合で0.071%、複合-NaOH配合で0.069%であり、DEF-K_2SO_4配合と同様に屋外暴露期間中にDEF膨張は生じずに、主にASR膨張が生じたと推察される。

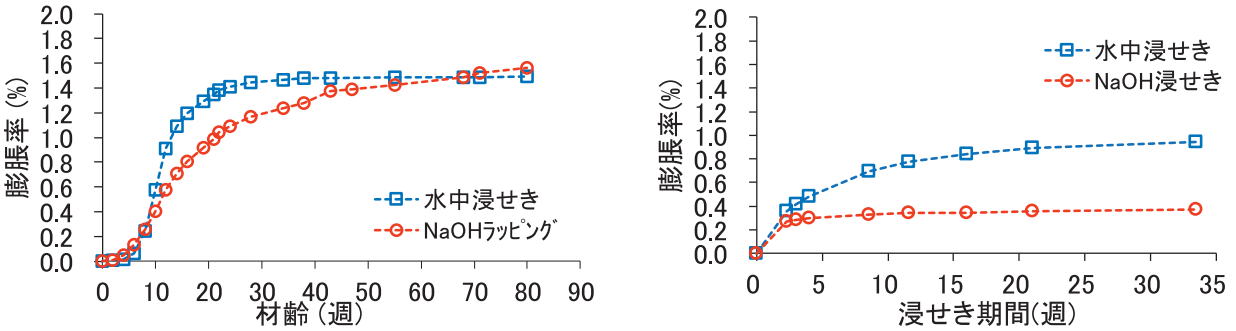
複合-K_2SO_4配合の膨張率の経時変化を**図-3**に示す。**図-3. 1**より新設構造物のための試験における最終測定日における膨張率は、水中浸せきで1.494%、NaOHラッピングで1.565%であった。一方で、既設構造物のための膨張試験では、**図-3. 2**より水中浸せきで0.947%、NaOH浸せきで0.375%であった。

複合-NaOH配合の膨張率の経時変化を**図-4**に示す。**図-4. 1**より新設構造物のための試験における最終測定



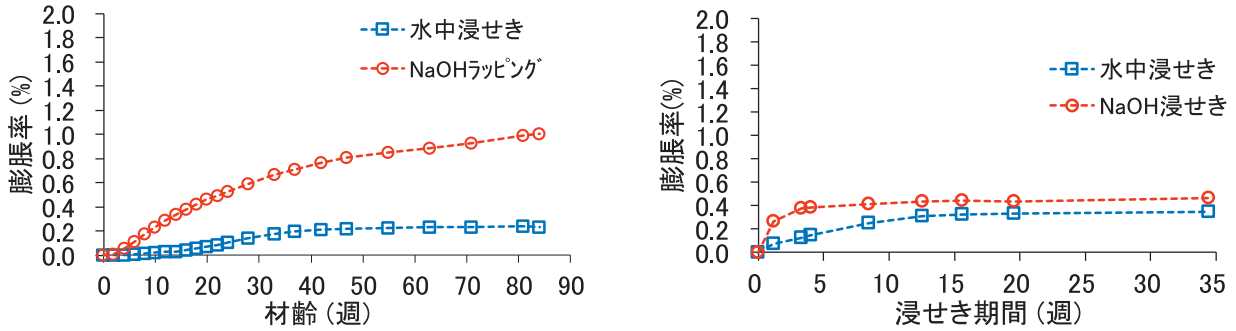
2. 1　新設構造物のための膨張試験（角柱試験体）　　2. 2　既設構造物のための膨張試験（コア試験体）

図-2　DEF-K_2SO_4配合の膨張率の経時変化



3. 1　新設構造物のための膨張試験（角柱試験体）　　3. 2　既設構造物のための膨張試験（コア試験体）

図-3　複合-K_2SO_4配合の膨張率の経時変化



4. 1　新設構造物のための膨張試験（角柱試験体）　　4. 2　既設構造物のための膨張試験（コア試験体）

図-4　複合-NaOH配合の膨張率の経時変化

日における膨張率は、水中浸せきで0.234%、NaOHラッピングで1.007%であった。一方で、既設構造物のための膨張試験では、**図-4. 2**より水中浸せきで0.350%、NaOH浸せきで0.463%であった。

いずれの養生条件においても膨張していることから、DEFとASRの両者が起こりうることを捉えることができた。なお、両配合ともDEFとASRの複合劣化を想定した配合としているが、複合-K_2SO_4配合は主としてDEFを、複合-NaOH配合は主としてASRを想定している。

DEF促進を目的とした水中浸せきでは、複合-K_2SO_4配合のほうが複合-NaOH配合と比べて、新設および既設構造物のための両試験とも膨張率が大きく、主としてDEFによる影響を受け易いことを捉えることができた。

一方で、ASR促進を目的としたNaOHラッピング、NaOH浸せきでは、主としてASRを想定した複合-NaOH配合のほうが複合-K_2SO_4配合よりも必ずしも膨張率が大きくなっているわけではなく、膨張試験の結果のみではASRによる影響の程度を捉えることができなかった。これは、新設構造物のための試験では基長測定前の初期の高温養生中に、既設構造物のための試験では初期の高温養生に加えて屋外暴露期間中に既にASRが生じていたためであると推測され、その影響も考慮する必要があると考えられる。

以上より、膨張試験によって、試験対象のコンクリートが今後DEF、ASRを生じる可能性について、傾向を捉えられることが確認された。DEFについては水中浸せきを行うこと、ASRについてはNaOHラッピングやNaOH浸せきのようにアルカリの溶脱を防ぐことで、DEF、ASRのそれぞれによるコンクリート膨張の有無を捉えることができると考えられる。しかし、DEF、ASRのそれぞれの特徴がどのようにして優位に現れるかは現時点では不明であり、例えばDEFとASRの複合劣化を想定した複合-K_2SO_4配合に比べて、DEF単独の劣化を想定したDEF-K_2SO_4配合のほうが、水中浸せきした条件で膨張率が大きくなっており（**図-2**、**図-3**参照）、複合劣化のほうが必ずしも膨張率が大きくならないことが分かる。そのため、今後も詳細な分析によりメカニズムを確認したいと考えている。また、既設構造物のための試験の際には、コア採取時にDEF、ASRが、供用期間中に既に生じているかを組織観察により確認したうえでコア膨張試験を実施し、調査対象となる構造物コンクリートの今後の膨張しうるポテンシャルを解釈する必要がある。

3. 2　断面の組織観察

本節では、新設構造物のための試験のうち、DEFとASRの複合劣化を想定し、膨張率が大きかった複合-K_2SO_4配合のNaOHラッピングによる養生（**図-3. 1**参照）を行った試験体を対象に、組織観察を行った結果を示す。

材齢12週の試験体断面の反射電子像を**図-5**、**図-6**に示す。**図-5**では、DEFの特徴である骨材周囲のギャップ（セメントペーストマトリックスと骨材の界面に生じた隙間）が生じており、ギャップを埋めるエトリンガイトやセメントペーストマトリックス中に生じたひび割れを埋めるエトリンガイトも観察された。**図-6**では、反応性骨材およびセメントペーストマトリックス中に連続したひび割れが生じており、ひび割れ中にはASRの特徴であるアルカリシリカゲルが確認された。**図-5**、**図-6**は、同一の試験体断面内で観察され、材齢12週において既にDEFとASRが同時に生じていることを確認できた。

材齢55週の試験体断面の反射電子像を**図-7**に示す。材齢12週と同様に、DEFとASRが同時に生じていることを確認できた。

以上より、少なくとも材齢12週時点でDEFとASRの両者が生じ、以降も反応が進行したと考えられるが、DEFとASRのそれぞれの反応がコンクリート全体の膨張率にどの程度寄与しているかは、現時点では定かではないため、今後も検討を継続し、膨張率の経時変化との関係について整理する予定である。

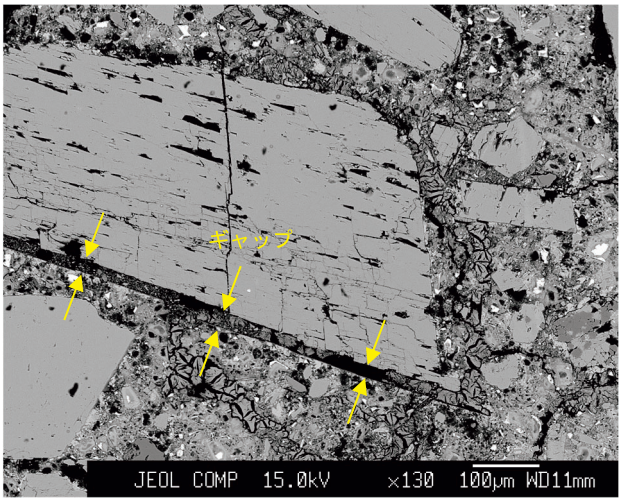


図-5　DEFによる骨材周囲のギャップ（材齢12週）

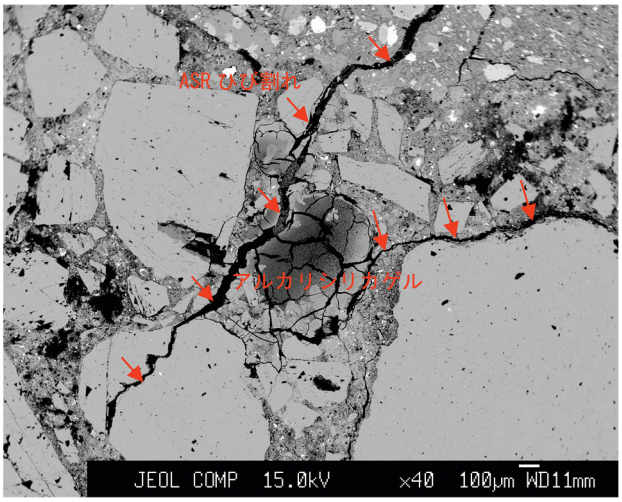


図-6　ASRによる骨材およびセメントペーストマトリックスのひび割れ（材齢12週）

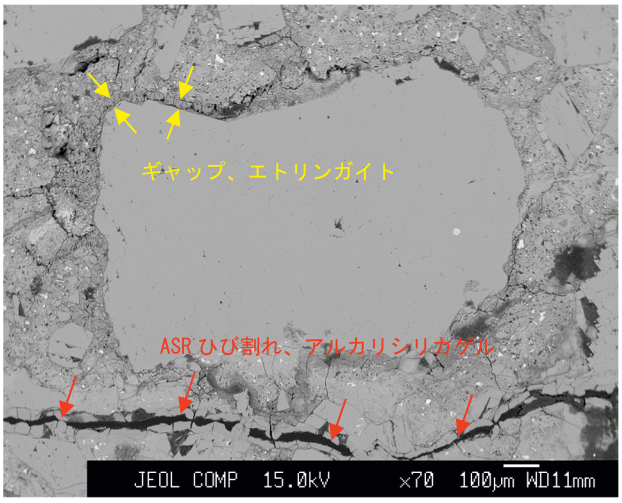


図-7　DEFによる骨材周囲のギャップおよびASRによるセメントペーストマトリックスのひび割れ（材齢55週）

4. まとめ

本検討では、DEFおよびASR膨張の潜在性を有するコンクリート試験体により、「新設のコンクリート構造物・製品を対象とした品質管理試験」および「既設のコンクリート構造物を想定した劣化調査・診断のための試験」について、膨張試験、断面の組織観察を行い、以下の知見を得た。

(1) DEF-K_2SO_4配合では、水中浸せきにより著しく膨張した。水中浸せきによりDEF膨張の特性を捉えることができる。

(2) 複合-K_2SO_4配合および複合-NaOH配合では、DEF促進を目的とした水中浸せき、ASR促進を目的としたNaOHラッピングおよびNaOH浸せきのいずれの養生条件でも膨張した。DEFとASRのそれぞれの特徴が優位に現れるかは、今後も詳細な分析による確認が必要である。

(3) 複合-K_2SO_4配合のNaOHラッピングでは、組織観察によりDEFとASRの複合劣化が確認された。DEFとASRのそれぞれの反応がコンクリート試験体全体の膨張率にどの程度寄与しているかは、現時点では定かではなく、今後も検討を継続する。

5. おわりに

「新設のコンクリート構造物・製品を対象とした品質管理試験」、「既設のコンクリート構造物を想定した劣化調査・診断のための試験」のどちらにおいても、DEF促進を目的とした水中浸せき、ASR促進を目的としたNaOHラッピング・NaOH浸せきを同時に行うことが有効であり、(1) 水中浸せきのみで膨張した場合は主としてDEFが生じる、(2) NaOHラッピング・NaOH浸せきのみで膨張した場合は主としてASRが生じる、(3) 水中浸せき、NaOHラッピング・NaOH浸せきの両養生条件で膨張した場合はDEFとASRの両方が生じると考えられる。このように、養生条件を場合分けすることで、対象のコンクリート中で今後DEF、ASRが生じるかを確認することができ、さらに組織観察等の詳細な分析と合わせてDEF、ASRの特徴を捉えることが重要である。

本稿が、これまで広く認知されてきたASRに加え、DEFを生じる可能性が考えられる実配合のマスコンクリートやコンクリート二次製品を対象とした製造・工事監理の品質管理試験の実施の検討や、既存構造物の調査・診断を行う多くの技術者の参考資料となればと考えている。

【参考文献】

1) 吉田夏樹:エトリンガイトの遅延生成 (DEF) によるコンクリートの劣化現象，GBRC，Vol.46，No.1，pp.31-40，2021.

2) M. Regourd et al.: The alkali aggregate reaction concrete microstructural evolutions, Proceedings of the 5th International Congress on Alkali Aggregate Reactions, S252/35, 1981.

3) P.W. Brown, J. V. Bother, Jr.: The stability of ettringite, Advances in Cement Research, Vol. 5, No. 18, pp. 46-63, 1993.

4) 日本コンクリート工学会編：「DEF のリスクを考える」に関するシンポジウム エトリンガイトの遅延生成 (DEF) に関する研究委員会報告書，日本コンクリート工学会，2019.

5) A. Shayan, I. Ivanusec: An experimental clarification of the association of delayed ettringite formation with alkali aggregate reaction, Cement and Concretete Composites, Vol.18, pp. 161-170, 1996.

6) 山崎由紀，上原元樹，鶴田孝司：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.761-766，2020.

7) 山崎由紀，上原元樹：エトリンガ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，コンクリート工学年次論文集，Vol. 43，No. 1，pp.646-651，2021.

8) 宮内滉貴，上田隆雄：DEFとASRの複合劣化機構に関する基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 43，No. 1，pp.455-460，2021.

9) S. Kelham: The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation, Cem. Concr. Compos., Vol.18, pp.171-179, 1996.

10) Z. Zhang, J. Olek, S. Diamond: Studies on Delayed Ettringite Formation in Heat Cured Mortars II. Characteristics of Cement that may be Susceptible to DEF, Cem. Concr. Res., Vol.32, pp.1737-1742, 2002.

11) 川端雄一郎ほか：長期室内試験に基づくDEF膨張の影響要因の評価，Cement Science and Concrete Technology，Vol. 69，pp.527-534，2015.

12) Thomas, M. et al.: Diagnosing Delayed Ettringite Formation in Concrete Structures, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.841-847, 2008.

13) LCPC: LPC Test Method No.67; Internal Sulfate Reaction in Concrete Residual Expansion Test on Concrete Core Extracted from the Structure, 2009. (in French)

【執筆者】

*1　澁井 雄斗
(SHIBUI Yuto)

*2　吉田 夏樹
(YOSHIDA Natsuki)