研 宪 報告

令和 7 年 4 月 22 日

公益財団法人 前田記念工学振興財団

理事長 岸 利 治 殿

研究代表者

所 属 : 大阪大学大学院工学研究科

NEXCO 西日本高速道路学共同研研究講座

氏 名 :吉田 夏樹

研究課題名:コンクリートの遅延エトリンガイト生成に及ぼす骨材成分の化学的作用 機構の解明

助成金額: 100 万円

研究実施期間:自 令和6年4月1日 ~ 至 令和7年3月31日

研究報告 令和6年度 土木分野 No.10

コンクリートの遅延エトリンガイト生成に及ぼす骨材成分の化学的作 用機構の解明

Mechanism of chemical action of aggregate components on delayed ettringite formation in concrete 大阪大学 特任准教授(常勤) 吉田夏樹

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. 研究計画

遅延エトリンガイト生成 (DEF) は十分な水分供給により生じる. エトリンガイトは pH 約 $10.5\sim13.0$ で安定して生成するため $^{1)}$, コンクリートから外部の水中にアルカリが溶脱し細孔溶液の pH が下がると, エトリンガイトが再び生成しやすくなり DEF が生起する $^{2)}$.

一方で、アルカリシリカ反応(ASR)が DEF を誘発させることが報告され 3)、ASR ゲルがアルカリを消費するためと推察されている.これは、外部へのアルカリ溶脱はなくとも、コンクリート中で ASR のアルカリ消費に起因する DEF が生じることを示唆しているが、十分な知見は得られていない。

そこで本研究では、以下に示す3つの実験を計画した.

- 1) モルタル試験体を用いた DEF 膨張に及ぼす ASR 反応性骨材とアルカリ添加の影響に関する検討
- 2) 小型セメントペースト試験体を用いた DEF 膨張に及ぼす pH の影響に関する検討
- 3) セメント硬化体の微小部分析による組成解析手法を用いた DEF 膨張性の推測 本報告書では、実験 1 について研究成果を報告する.

2. 研究手法の概略

【実験1の概要】

モルタル試験体を水中ではなく高湿度環境下に置き, DEF 膨張に及ぼす ASR 反応性骨材とアルカリ添加の影響を検討した.

【試験体の作製】

材料には、早強ポルトランドセメント(HPC)、安山岩砕砂(ASR 急速反応性)、チャート砕砂(ASR 遅延反応性)、石灰石砕砂(ASR 非反応性)を用いた。また、 K_2SO_4 の試薬を ASR 促進のための添加剤として用いた。HPC の化学分析結果を表 1 に、モルタル試験体の配合条件を表 2 に示す。各試験体は表 2 に示す名称で表記する。 K_2SO_4 の添加量は SO_3 でセメント量に対して約 2%(外割)とし、水に溶かしてから練り混ぜた。 $40\times40\times160$ mm の型枠に打ち込み、20℃で 4 時間封緘養生したのち、90℃の恒温槽で 12 時間の高温養生を行い、DEF膨張性を付与した。材齢 1 日で脱型し、 K_2SO_4 の飽和溶液で 90%RH 以上に調湿したデシケータ内で各試験体を養生した。

化学成分(%) Na₂O eq Al_2O_3 Fe_2O_3 CaO MgO SO_3 Na_2O K_2O SiO₂ Al_2O_3 Fe_2O_3 LOI SiO₂ 20.18 4.97 2.62 64.98 1.43 3.07 0.17 0.36 20.18 4.97 2.62 0.96 0.40

表 1 HPC の化学分析結果

表 2 モルタル試験体の配合条件

試験体名	1 バッチの計量値 (g)					
	水	HPC	安山岩砕砂	チャート砕砂	石灰岩砕砂	K ₂ SO ₄
安山岩-N	300	600	405	-	945	-
安山岩-Na ₂ SO ₄	300	600	405	-	945	24.4
チャート-N	300	600	-	1350	-	-
チャート-Na ₂ SO ₄	300	600	-	1350	-	24.4
石灰石-N	300	600	-	-	1350	-
石灰石-Na ₂ SO ₄	300	600	-	-	1350	24.4

【分析方法】

所定の期間でモルタル試験体をデシケータから取り出し、JIS A 1146 に準じて長さ測定を行った.また、所定の期間で分析用のモルタル試験体を切断し、断面を対象として EPMA(電子線マイクロアナライザ)によりモルタル組織の観察と、JSCE-G 574-2013 に従い、元素分析を行った.

(実験調査によって得られた新しい知見)

- 3. 実験結果および考察
- 3. 1 長さ測定結果

図1および図2に、試験体の長さ測定結果を示す.

 K_2SO_4 無添加系(図1)においては、安山岩-N、チャート-N、石灰石-Nのいずれも膨張しなかった。アルカリを添加しないことで ASR が生じず、HPC に含まれるアルカリが ASR ゲルに消費されないことで高 pH が保たれ、DEF も生じなかったと推察される.

 K_2SO_4 添加系(図 2)においては、ASR 非反応性の石灰石- K_2SO_4 は膨張しなかった.一方で、安山岩- K_2SO_4 は、高湿養生約 50 日から膨張が顕著となり、333 日で膨張率は 0.61%となった.また、チャート- K_2SO_4 は、約 150 日から徐々に膨張傾向となり、313 日の膨張率は 0.08%となった.いずれも未だ膨張傾向にあり、膨張率はさらに大きくなるものと推定される.

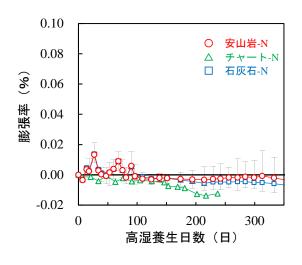


図1 長さ測定結果 (K₂SO₄ 無添加系)

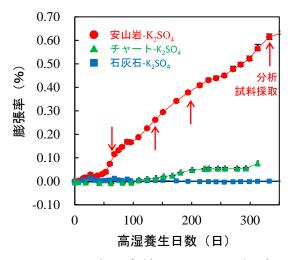
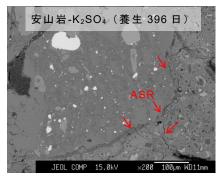


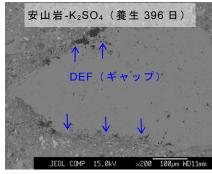
図 2 長さ測定結果 (K₂SO₄添加系)

3. 2 EPMAによる観察および元素分析結果

図 3 に、膨張を生じた安山岩 $-K_2SO_4$ およびチャート $-K_2SO_4$ について、反射電子像を観察した一例を示す。

安山岩- K_2SO_4 の高湿養生 396 日では、ASR に特徴的な骨材から周囲のペースト組織に伸びるひび割れと、DEF に特徴的な骨材とペースト界面のギャップが認められた。ASR と DEF の複合劣化が生じているものと判断される。ただし、ギャップの形成は顕著ではなかった。チャート- K_2SO_4 では、養生 313 日において骨材から周囲のペースト組織に伸びるひび割れは認められたが、DEF の兆候は認められなかった。図 2 に示す長さ測定結果からも、膨張の勾配は緩やかであり、まだ DEF が生起するのに十分なアルカリ消費が起こっていないものと推察される。





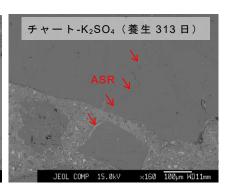
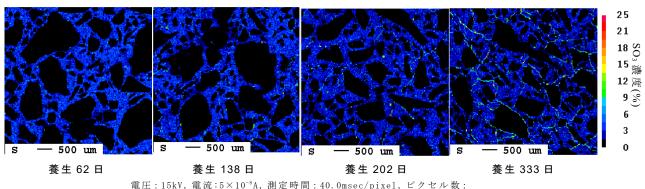


図3 安山岩-K₂SO₄およびチャート-K₂SO₄の反射電子像観察結果

図 4 に、安山岩- K_2SO_4 について SO_3 のマッピング分析結果を示す.養生 138 日を迎えたころより、徐々にひび割れが生じ始め、ひび割れの中に SO_3 が分布していることがわかる.この SO_3 は、エトリンガイト($Ca_3Al_2O_3$ · $3CaSO_4$ · $32H_2O$)に由来するものと考えられ、このようなひび割れは、経時的に徐々に増加していることが分かる.このひび割れを埋めるエトリンガイトは、ひび割れ中でオストワルド成長により大きくなったエトリンガイトの結晶であり、膨張には寄与しないものと考えられる.一方で、試験体中にエトリンガイトが生成し始めていることと、試験体に DEF 膨張性を付与していることを勘案すると、ASR ゲルによるアルカリ消費がトリガーとなり、セメントペースト中では DEF 膨張が複合的に生じていると判断される.ただし、図 3 に示したように、DEF 膨張によるギャップの形成は顕著ではな



電圧: 15kV, 電流: 5×10^{-8} A, 測定時間: 40.0msec/pixel, ピクセル数: 200×200 pixel, ピクセル寸法: $25\,\mu$ m, 走査: ステージスキャン

図 4 安山岩-K₂SO₄の S の面分析結果





図 5 試験体からの ASR ゲルの滲出状況

かった. DEF 膨張は、先に生じる ASR のひび割れに緩和されている可能性が示唆された.

図 5 に、試験体からの ASR ゲルの滲出状況を示す.顕著な膨張を生じた安山岩- K_2SO_4 にはゲルが滲出し、膨張が生じなかった石灰石- K_2SO_4 にはゲルは認められなかった.主に試験体中のアルカリ成分(Na および K)は ASR ゲルに消費され、DEF 膨張のトリガーになっていると考えられるが、ASR ゲルの滲出に伴いアルカリが溶出している可能性も示唆された.

4. まとめ

高湿養生約1年までの研究結果を以下にまとめる.

- (1) 安山岩骨材を含有し、DEF 膨張性を持つモルタル試験体は、アルカリ添加により、高 湿度環境下において、ASR と DEF の複合劣化を生じた.
- (2) アルカリ無添加のモルタル試験体は ASR を生じず, DEF の兆候も認められなかった. なお, 実験 1 の試験体は, 今後も膨張量測定を継続する予定であり, 引き続き研究成果を論文等で発表したいと考えている.

参考文献

- 1) Stark, J., Bollmann, K., Nordic Concrete Federation Nordic Concrete Research Meeting, pp.4-28, 1999.
- 2) Shimada, Y. et al., Portland Cement Association, 2005.
- 3) Brown, P.W., Bothe Jr., J.V., Advances in Cement Research, Vol.5, No.18, pp.47-63, 1993.

(発表論文)

- ・ 吉田夏樹, 澁井雄斗:高湿度環境下におけるモルタルの DEF 膨張に及ぼす ASR 反応性骨材およびアルカリ添加の影響(実験1の成果,2025年の土木学会全国大会に梗概を投稿済み)
- ・ 実験2の成果は、セメント協会のセメント・コンクリート論文集(2025年度)を第一候 補に、論文を投稿予定
- ・ 吉田夏樹, 澁井雄斗: DEF 潜在性を持つセメント硬化体の微小部分析における画像セグ メンテーションを用いた組成解析の効率化(実験3の成果,2025年の日本材料学会コ ンクリート構造物の補修,補強,アップグレード論文報告集第25巻に論文を投稿予定)

以上