

合成水和物を利用したコンクリートにおける ASR と DEF の相互作用 メカニズムの探索

Exploring the interaction mechanism between ASR and DEF in concrete using synthesized hydration products

山梨大学 助教 佐藤賢之介

（研究計画ないし研究手法の概略）

○研究の目的

コンクリート構造物に甚大な影響をもたらす可能性がある内部膨張劣化として、アルカリシリカ反応（Alkali-Silica Reaction: ASR）と DEF（Delayed ettringite formation）がある。ASR は、コンクリート中で反応性骨材とアルカリが反応し、骨材内部にアルカリシリカゲル等を生じ、膨張をもたらす。また DEF は、高温履歴を受けたコンクリートにおいて、硬化後にエトリングイトが遅延生成して膨張が発生する。この両者は、外観上の劣化性状が酷似しており判別が困難であることから、診断を行う際に支障が生じる。一方で、ASR と DEF 双方の痕跡があり、両者が併発している事例が多数確認されている^{1,2)}。このことから、両者は相互作用を及ぼしていると考えられるが、いずれかがもう一方を促進している、あるいは双方が互いに促進しているのかは不明であり、その影響メカニズムは未解明となっている。したがって、両者の劣化診断や劣化予測には非常に多くの課題が残されている。

そこで本研究では、ASR と DEF の両者が発生する際の相互作用について、合成水和物を用いて影響因子を直接的に明らかにすることを目的とした。具体的には、ASR における生成物（ASR 生成物）やエトリングイト、モノサルフェート等の DEF に関連する水和物を純薬合成した。合成した水和物を用いて、①モノサルフェートと ASR 生成物を混合した上で硫酸ナトリウムを添加し、XRD および FT-IR 分析を行うことで、ASR 生成物がエトリングイト遅延生成に及ぼす影響について検討した。また、②エトリングイトと ASR 生成物の構成材料を混合して、エトリングイトが ASR 生成物の形成に及ぼす影響について検討を実施した。

○実験概要

本研究では、ASR と DEF の相互作用メカニズムに関して、ASR と DEF の劣化要因となる水和物の共存効果を明らかにするために、2 パターンの検討を実施した。これに際して本研究では、数多くのセメント水和物や未反応セメントを含む複雑な系であるセメント硬化体ではなく、純合成したセメント水和物を使用した「単純な系」を用いることで実験を行った。

【パターン 1】 ASR 生成物の共存がエトリングイト生成に及ぼす影響に関する検討

モノサルフェートと ASR 生成物を共存させ、硫酸イオンを供給することでエトリングイトが生成し得る環境とし、ASR 生成物の共存効果を明らかにする実験を行った。

モノサルフェートは常圧水溶液法によって合成した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ を 12 : 4 : 1 として 20 質量倍のイオン交換水と混合し、60℃環境で 14 日間反応さ

表 1 ASR 生成物の合成条件

試料名	Ca/Si 比 (mol/mol)	(Na+K)/Si 比 (mol/mol)	アルカリ種	水分量
Si-K	0	0.5	K	—
Si-Na	0	0.5	Na	—
Si-K+Na	0	0.5	K+Na	—
Si-K-Ca	0.3	0.5	K	—
Si-K-Ca-WL	0.3	0.5	K	少
Si-Na-Ca	0.3	0.5	Na	—
Si-Na-Ca-WL	0.3	0.5	Na	少
Si-K+Na-Ca	0.3	0.5	K+Na	—

せ、減圧濾過した。濾過した試料は、50℃で恒量となるまで乾燥させ、90 μ mふるいを通過するまで粉碎した。

ASR 生成物は、既往の研究³⁾をもとに表 1 に示すように化学組成 (Ca/Si と K/Na) および水分量を変化させて合成した。SiO₂量は 4g, Na+K/Si=0.5 の一定条件下で, Ca/Si は 0 および 0.3 の 2 水準, アルカリは K, Na, K+Na の 3 水準とした。また, K および Na 試料については通常的水分量と通常の半分的水分量の 2 水準とし, 合計 8 種類の ASR 生成物を作製した。酸化カルシウム (関東化学製), 非晶質シリカ (エボニックインダストリー製), 水酸化ナトリウム (関東化学製, 濃度 30%水溶液), 水酸化カリウム (関東化学製, 濃度 10%水溶液), イオン交換水を使用し, 所定比率で混合した後, 80℃環境で 28 日間反応させた。

合成したモノサルフェート 4g を, 28 日間反応させた上記 ASR 生成物の作製容器にそれぞれ投入し, 混合した。また, 基準試料としてモノサルフェートと珪石微粉末 (SSP と表記, セメント強さ 試験用 標準砂 JIS R 5201 を 90 μ mふるいを通るように粉碎したもの) 4g ずつを混合した試料も用意した。以上のように混合した試料について, 硫酸ナトリウム水溶液 (0.5mol/L) 25mL を加えてさらに混合し, 20℃環境で 7 日間反応させた。その後, 減圧濾過により固相を分離し, 固相はイソプロパノールにより洗浄した。RH11%で乾燥させた後, 目開き 90 μ m のふるいに通した。

【パターン 2】 エトリンタイトの共存が ASR 生成物の生成に及ぼす影響に関する検討

エトリンタイトと ASR 生成物の構成材料を混合させることで ASR 生成物が生成し得る環境とし, エトリンタイトの共存効果を明らかにする実験を行った。

エトリンタイトは既往の研究⁴⁾を参考に合成した。酸化カルシウムと硫酸アルミニウム無水物をモル比 6:1 で混合した試料 25g に対し, イオン交換水を 500g 混合して水和させた。20℃環境下で 336h 反応させた後, 減圧濾過により固相と液相の分離した。濾過した試料は, 50℃で恒量となるまで乾燥させ, 目開き 90 μ m のふるいを通るまで粉碎した。

合成したエトリンタイト 4g を, 上述のパターン 1 の組成 (表 1) と同条件で計量した ASR 生成物の構成材料とともに混合した。また, 基準試料として Ca/Si=0.3, アルカリ=K+Na とした試料と珪石微粉末 (SSP) 4g を混合した試料も用意した。以上のように混合した試料について, 20℃環境で 7 日間反応させた。その後, 減圧濾過により固相を分離し, 固相はイソ

プロパノールにより洗浄した。RH11%で乾燥させた後、目開き 90 μ m のふるいに通した。

パターン 1 および 2 の試料について、XRD 測定を実施し、各生成物の形成状況を確認した。XRD は SmartLab(Rigaku 社)を使用し、ターゲット Cu-K α 、管電圧 40kV、管電流 30mA、検出器 D/teX Ultra 250、走査範囲 $2\theta = 5\sim 70^\circ$ 、ステップ幅 0.01、走査速度 $10^\circ / \text{min}$ の条件で測定した。

(実験調査によって得られた新しい知見)

○実験結果および考察

【パターン 1】

図 1 に、モノサルフェートに各種合成 ASR 生成物および珪石微粉末を共存させて硫酸ナトリウム水溶液により練り混ぜ水和を行った試料の XRD パターン ($2\theta = 10^\circ$ 付近)を示す。9.9 $^\circ$ 付近に存在するピークは、モノサルフェートの回折ピークである。Ca を含まない ASR 生成物 (Si-K, Si-Na, Si-K+Na) が共存した場合には、いずれもモノサルフェートピークが大幅に低下した。また、これらの試料の中ではピークに多少の大小は認められたものの、ASR 生成物中のアルカリ種の相違による大きな差はなかった。Ca を含む ASR 生成物が共存した場合には、Ca を含まない上記試料までは至らなかったものの、Si-Na-Ca 試料において最もモノサルフェートピークが低下した。Si-K-Ca 試料、Si-K+Na-Ca 試料となるにつれて、モノサルフェートピークが大きくなり、硫酸ナトリウム練り混ぜ水和後も残存していることが推察された。

図 2 に、モノサルフェートに各種合成 ASR 生成物および珪石微粉末を共存させて硫酸ナトリウム水溶液により練り混ぜ水和を行った試料の XRD パターン ($2\theta = 9^\circ$ 付近)を示す。9.0 $^\circ$ 付近に存在するピークは、エトリングタイトの回折ピークである。基準となる SSP 共存試料と比較すると、他のすべての試料においてエトリングタイトピークは低い結果となった。中でも Si-K+Na-Ca, Si-K-Ca, Si-K-Ca-WL の Ca および K を含有している ASR 生成物を共存させた試料では、ほとんどエトリングタイトピークは確認できなかった。Si-K および Si-Na-Ca-WL2 試料では、エトリングタイトピークがわずかに形成されていた。Si-Na, Si-K+Na および、Si-Na-Ca の 3 試料は、ASR 生成物を共存させた試料の中では、エトリングタイトピークが比較的増大する結果が示された。

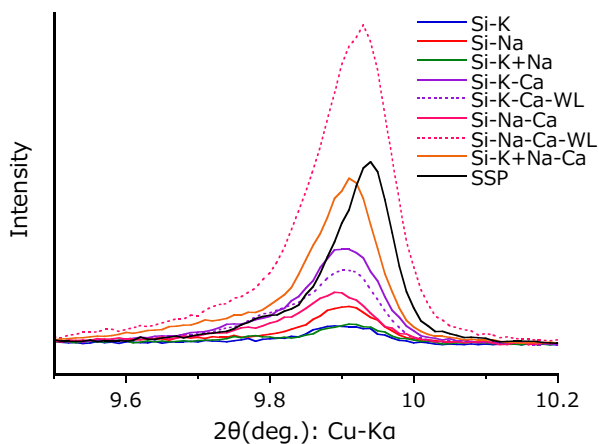


図 1 XRD パターン ($2\theta=10^\circ$ 付近)

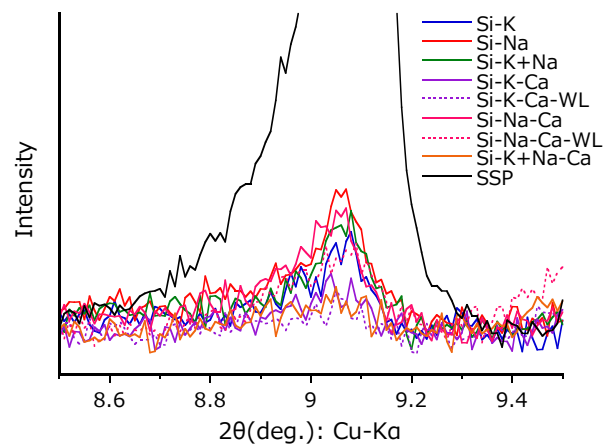


図 2 XRD パターン ($2\theta=9^\circ$ 付近)

図 3 に、モノサルフェートに各種合成 ASR 生成物および珪石微粉末を共存させて硫酸ナトリウム水溶液により練り混ぜ水和を行った試料の FT-IR スペクトルを示す。Ca を含まない Si-K および Si-Na 試料では、シリカゲル様の IR スペクトル形状が確認され、Si-Na 試料はエトリンガイトの SO₄ 振動も確認された。Ca 含有試料では、Si-K-Ca, Si-K-Ca-WL, Si-K+Na-Ca の 3 試料において、既往の研究³⁾でも報告されている ASR ゲル中の Si-O 結合に起因するピークが認められた。また、Si-Na-Ca, Si-Na-Ca-WL の 2 試料については、C-S-H の Si-O 伸縮振動ピークが確認された。

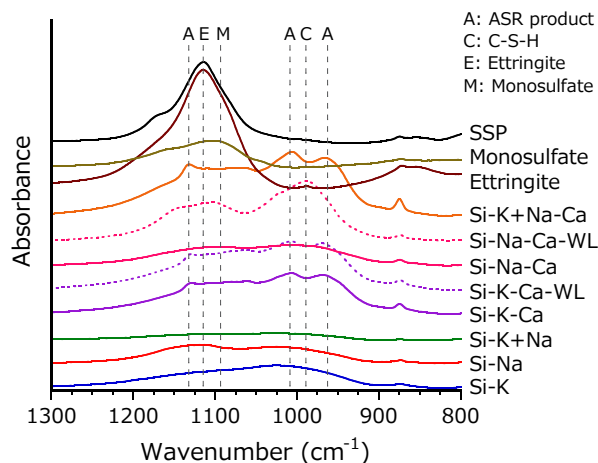


図 3 FT-IR スペクトル

以上の結果から、アルカリとして Na のみを含有する ASR 生成物が共存している場合、比較的エトリンガイトが生成されやすい傾向を示し、特に Ca を含有しない Si-Na ゲル共存の場合にその傾向が顕著となるものと考えられた。

【パターン 2】

図 4 に、エトリンガイトに ASR 生成物の構成材料を共存させて混合した試料の XRD パターン ($2\theta = 9^\circ$ 付近) を示す。Ca 無添加の試料は、Si-Na および Si-K+Na の 2 試料は他試料よりもエトリンガイトピークが高く、残存していることが確認され、中でも Si-Na の試料において顕著であった。Ca を添加した試料では、Si-Na-Ca 試料でエトリンガイトピークが維持されている傾向が示された。

また図 5 に、エトリンガイトに ASR 生成物の構成材料を共存させて混合した試料の FT-IR スペクトルを示す。ASR 生成物の構成材料を混合したすべての試料において、パターン 1 (図 3) で確認したような ASR 生成物に帰属するピークは存在しておらず、ASR 生成物は形成されていないものと考えられた。Ca 無添加の試料ではシリカゲル用のスペクトル、Ca 添加試料では C-S-H に帰属するピークが観察された。

以上の結果から、エトリンガイトの共存による ASR 生成物の形成促進の効果は認められなかった。しかし、エトリンガイト存在下で周囲のアルカリが Na のみである場合、エトリ

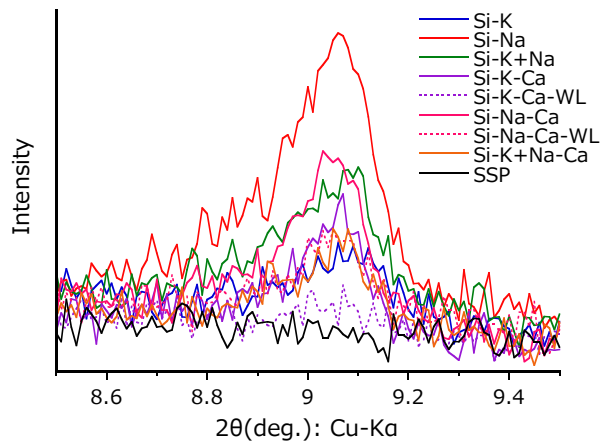


図 4 XRD パターン ($2\theta=9^\circ$ 付近)

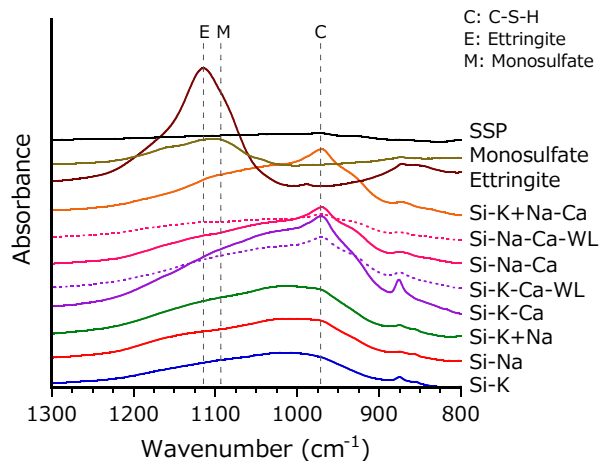


図 5 FT-IR スペクトル

ンガイトの安定性が維持される傾向が示された。特に、Ca を含まず、Si-Na ゲルが形成されるような環境において、その傾向が顕著となるものと考えられた。一方で、エトリンガイト周囲に Ca および K が含有される場合は、エトリンガイトの安定性が損なわれる傾向にあることが明らかになった。

パターン 1 の検討から、ASR 生成物が先行して生成している状態においては、特に Ca を含まず、アルカリとして Na を含有する ASR 生成物共存下でエトリンガイトが生成され、Ca および K を含有する ASR 生成物共存下においてはエトリンガイト生成が抑制された。またパターン 2 の検討から、エトリンガイトが先行して生成している状態では、Ca を含まず、アルカリとして Na のみ含有する環境下ではエトリンガイトの安定性が維持され、Ca および K を含有する環境下ではエトリンガイトの安定性が損なわれる傾向が示された。

ここで、実際にコンクリートにおいて生じる ASR の進行過程について整理する。ASR 発生初期には、骨材内部や表面付近で Si と Na や K 等のアルカリを含む ASR 生成物が生成する（この時点では Ca を含まない）。ASR 生成物が多量に生成されると、セメントペースト部にひび割れを生じさせ、ASR 生成物はひび割れ内に流れ込む。その後、ASR 生成物とペースト中の C-S-H との間で、Na⁺や K⁺と Ca²⁺のイオン交換を生じ、ASR 生成物が Ca を含有するようになる。即ち、ASR 生成物は時間経過とともに組成が連続的に変化する。

本研究結果と上記の ASR に関する知見を合わせると、ASR と DEF の相互作用に関して次のような考察が導かれる。まず ASR が先行した場合においては、ASR 発生初期（ASR 生成物中に Ca を含まない期間）で、特に ASR 生成物中の Na 含有量が多い場合にエトリンガイトが生成されやすく、DEF 発生のトリガーとなる可能性があると考えられる。しかしながら、その後 ASR 生成物がペーストから Ca や K を吸収した場合、エトリンガイトの安定性が低下して消失してしまう可能性があるものと考えられる。また、DEF が先行した場合であっても、その後 ASR が併発すると ASR 生成物が Ca を吸収し、エトリンガイトが消失してしまう可能性もあると推察される。

以上のことから、合成水和物を利用した本検討により、ASR と DEF の複合劣化は ASR 生成物の化学組成や時間経過に大きく影響される可能性が示唆された。

【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, pp.31-40, 2021
- 2) V. Jensen and S. Sujjavanich：ASR and DEF in Concrete Foundations in Thailand, Proceedings of the 15th International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete, Brazil, 2016
- 3) Z. Shi et al.：Synthesis, characterization, and water uptake property of alkali-silica reaction products, Cement and Concrete Research, Vol.121, pp.58-71, 2019
- 4) R. Barbarulo et al.：Chemical equilibria between C-S-H and ettringite, at 20 and 85°C, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.1176-1181, 2007

（ 発 表 論 文 ）

佐藤賢之介，中村玲也，斉藤成彦：ASR および DEF の劣化要因となる水和物同士の相互作用，第 79 回土木学会年次学術講演会，2024（投稿中）