

# コンクリートの膨張劣化を抑制する混合材の探索

都産技研は、株式会社太平洋コンサルタント、国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所との共同研究により、遅延膨張性エトリンガイト生成によるコンクリートの膨張と混合材添加による膨張抑制のメカニズムを解明しました。さらに、コンクリートの膨張を抑制できる混合材の最適な配合を見出しました。

## コンクリートの膨張劣化の現状

コンクリートは構造物に広く用いられている建築資材のひとつであり、幅広い用途に用いられています。構造物の耐久性を脅かす要因となるコンクリートの劣化現象にはさまざまな種類があり、その中で遅延膨張性エトリンガイト生成(DEF:Delayed Ettringite Formation)による膨張劣化に着目しました。DEFとは、エトリンガイトという鉱物が、硬化後しばらく時間が経過したコンクリートの内部に生成する現象のことで、近年、このDEFが原因となってコンクリートが膨張劣化した事例が国内において報告されています(図1)。

ところが、DEF膨張によるコンクリートの劣化が喫緊の課題となっているにもかかわらず



図1 DEFによるコンクリート膨張劣化事例  
川端ら、土木学会論文集E2, vol.67, No.4, 549~563, 2011

ならず、DEFの発生メカニズムは解明に至っておらず、DEF膨張の制御手法も十分に確立されていませんでした。DEFによる膨張は、コンクリート製造時の硬化促進を目的に70℃以上で高温養生された製品に多く発生し、高温養生がDEF膨張の主な要因と考えられています。しかし、養生温度を低温に制御してしまうと生産効率が低下してしまうという問題があります。

一方で、近年フライアッシュや高炉スラグなどの混合材を使用することがDEF膨張の抑制に効果的であることがわかってきました。しかし、混合材によるDEFの抑制メカニズムも明確ではないため、現象的には混合材の効果によってDEF膨張が抑制されているようにみえているだけであり、将来的に膨張抑制効果が持続するかどうかについて断定することが難しい状況です。

## 膨張劣化を抑制するためのアプローチ

そこで、DEFの発生・抑制メカニズムを解明するために、コンクリート中に含有する成分を感度良く定量的に観測することができる核磁気共鳴分析(NMR)の活用を試みました。NMRでコンクリート試料を測定することによって、含有するセメント水和物や鉱物の定量的な情報を得ることができます。コン

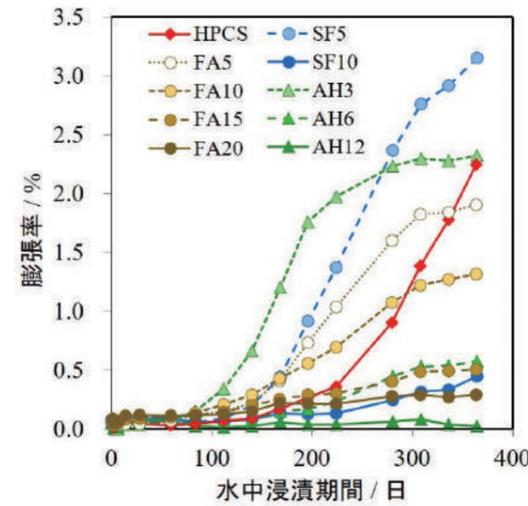


図2 促進膨張試験結果

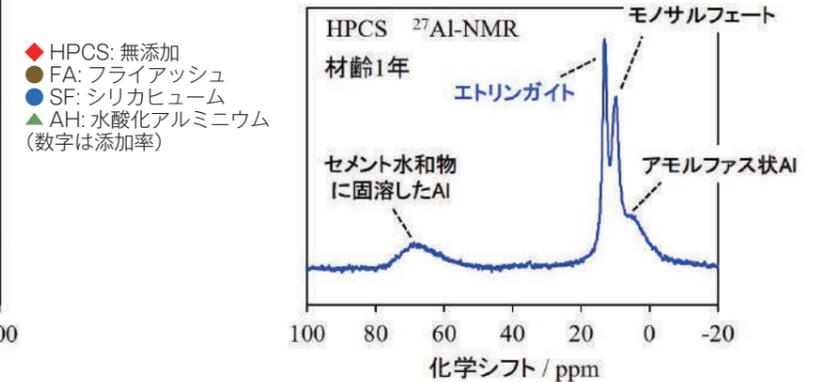


図3 NMR スペクトル例

クリート試料は溶液にすることが困難なため、固体のまま測定できる固体NMRを用い、コンクリートの含有成分が材齢を経るにつれてどのような変化をしているかに注目して分析しました。

研究を進めるにあたり、実際のコンクリート構造物を模したモルタル試験体では、DEF膨張は開始まで1年程度、発生した膨張が収束するまで数年を要するため、研究に時間がかかってしまいます。そこで、早期にDEF膨張を発生させるために、セメントペーストと混合材のみで作られた試験体を用いたことで、膨張の開始を100日程度に促進することができました(図2)。

このセメントペースト試験体による促進膨張試験の結果から、混合材としてフライアッシュや水酸化アルミニウムをセメントペーストに添加した場合、無添加のセメントペーストと比較して、早期に膨張が始まり、1年以内に膨張が収束しました。また、混合材の添加量を増加させるほど、DEF膨張を抑制できることがわかりました。

この結果をふまえ、固体<sup>27</sup>Al-NMRによって、試験体中のアルミニウムを含む成分の増減を観測しました(図3)。<sup>27</sup>Al-NMRで検出できる試験体中の主な成分は、アルミニウムを含んだセメント水和物、エトリンガイト、エトリンガイトと組成の似たモノサルフェート、および非晶質なアルミネート系化合物(アモルファス状Al)の4種類でした。混合材を含まない試験体では、アモルファス状Alは材

齢とともに減少し、モノサルフェートは一旦増加してから減少すること、エトリンガイトが増加していることがわかり、この結果から、「アモルファス状Alがモノサルフェートを経てエトリンガイトに変化することがDEFの発生メカニズムである」と結論付けました。さらに、混合材を用いた試験体のNMR測定から、混合材によって含有するアルミニウム量を増やすことで、中間体であるモノサルフェートからエトリンガイトへの反応を抑制できることがわかり、これがDEFの抑制メカニズムとなっていると推測しました。これらの結果をもとにDEFを抑制できる酸化ケイ素、酸化アルミニウムの含有量の範囲を見出しました(特許出願中)。

一方、混合材を添加することによって、セメント組成物の練混ぜ性能や硬化時の強度が低下してしまうと、実際にコンクリートとして使用できません。そこで、DEFを抑制可能にする混合材の配合でコンクリートブロックを作製し、問題なく練混ぜ成形ができ、強度も混合材を添加しないものと同等の性能を示すことを確認しています。

今回の研究では、実験的にDEFを起りやすくしたセメントペースト試験体を用いており、実際のコンクリートとは異なる条件で検討したため、明らかにしたことはDEFという現象の一部に過ぎないと考えています。さまざまな分析的手法を駆使したメカニズム解明と、実コンクリートでの事例解析によって更なる深化が進むことを期待しています。

## 核磁気共鳴分析装置とは？

強い磁場の中に置いた試料にラジオ波をあてると生じる「核磁気共鳴」現象を利用して、化合物の分子構造などを調べることができる分析方法。



核磁気共鳴分析装置



先端材料開発センター  
上席研究員  
わたなべ さだゆき  
**渡邊 禎之**

お問い合わせ  
先端材料開発センター(本部)  
TEL 03-5530-2646