

## 論文 コンクリートの DEF による硫酸塩膨張の生起条件の検討

羽原俊祐<sup>\*1</sup>・福田峻也<sup>\*2</sup>・小山田哲也<sup>\*3</sup>・藤原忠司<sup>\*4</sup>

**要旨**：近年、EU 及び米国において事故事例として報告されている Delayed Ettringite Formation(DEF)によるコンクリートの硫酸塩膨張について、その生起条件の検討を行った。セメントの種類、硫酸塩の種類とその含有量、蒸気養生条件、その後の養生（保管）条件の影響について検討した。硫酸アルカリを2%含有させ、石こうのSO<sub>3</sub>と合せて4.8%とした早強セメントを用いたモルタルで、前養生時間を4時間、90°Cで蒸気養生を行い、その後の養生条件を20°C水中とした場合に、DEFによる硫酸塩膨張が生起することを見出した。膨張は、材齢20日以降に顕在化し、材齢50日では0.7%の膨張量を示した。

**キーワード**：エトリングタイトの遅延生成(DEF), 膨張, 蒸気養生, 硫酸塩, 生起条件

## 1. はじめに

DEFとはDelayed Ettringite Formation（エトリングタイトの遅延生成）の意である<sup>1)2)</sup>。蒸気養生したコンクリートで、数年後にエトリングタイトが内部に集中的に生成し、膨張が発生し、コンクリートが劣化・崩壊する事例であり、亀裂部にエトリングタイトの集積が認められたことから、DEFと呼ばれた。これらについて、90年以降、欧米で注力した研究が行われ、硫酸塩量が多いセメントを用い、65°C以上で養生されたコンクリート製品に認められやすいことが明らかにされている<sup>2)</sup>。日本でも白色セメントを使用したコンクリート製品のDEF事例が報告されている<sup>3)</sup>。ここでは、セメントの種類（普通、早強）、硫酸塩の種類（硫酸カリウム、無水石こう）、蒸気養生（90°C）の有無、蒸気養生後の養生（保管）条件（20°C、60°C水中及び40°C湿空）などの影響を検討した。DEFによる膨張の再現を確認するとともに、膨張開始材齢及びその膨張量を把握し、DEFの生起条件の検討、及び膨張原因がDEFであることを確認することを目的とした。また、我が国でのDEFによる劣化が起こる可能性について言及した。

## 2. 実験方法

## 2.1 材料

材料選定については、既往の報告<sup>4)5)6)</sup>を参考にした。セメントは市販の普通及び早強ポルトランドセメントを用いた。硫酸塩としては、セメントのSO<sub>3</sub>量のほかに、硫酸カリウム、または無水石こうを添加した。添加量は表-1に示す。

## 2.2 モルタル

細骨材として、2.5mm以下のケイ石砕砂を用いた。水セメント比0.5、砂セメント比1.5としたモルタルをJIS R5201に準じて混練し、長さ計測用プラグをセットできる型枠を用い、4x4x16cmに整形した。

蒸気養生（加熱養生）として、前養生20°C4時間後に、90°C蒸気養生を行い、12時間加熱後、徐々に冷却し、24時間後に取り出した。長さ計測後、20、60°C水中養生または40°C湿空養生を実施した。それぞれ3本を整形し、所定の材齢で長さ計測を行った。材齢120日のモルタルの1本を破断し、エトリングタイトの同定をXRDにより行い、研磨面及び破断面について、反射電子像(BEI)及び二次電子像(SEI)観察をSEMにより実施した。実験水準を表-1に示す。

\*1 岩手大学 工学部 建設環境工学科助教授 博(工)(正会員)

\*2 岩手大学 工学部 建設環境工学科

\*3 岩手大学 工学部 建設環境工学科助手 博(工)(正会員)

\*4 岩手大学 工学部 建設環境工学科教授 工博(正会員)

表-1 実験水準

セメント	普通セメント、 <u>早強セメント</u>
硫酸塩	無水石こう、 <u>硫酸カリウム</u>
SO <sub>3</sub> 添加量	0%, <u>2%</u> , 3%, 4%
加熱養生温度	20°C, <u>90°C</u> (前養生 4 時間)
保管条件	<u>20, 60°C水中</u> , 40°C湿空

—下線部：基準水準とする。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 蒸気養生の影響

早強セメントにさらにSO<sub>3</sub>として2%のK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えてセメント(合計SO<sub>3</sub> 4.8%)を調整した。このセメントを用いたモルタルを90°C蒸気養生したもの及び蒸気養生を行わず20°Cで常温養生した供試体の材齢1日以降の長さ変化を図-1に示す。20°C養生では材齢70日においても膨張は、0.03%以下であるのに対し、90°C蒸気養生を行ったモルタルでは、材齢20日以降に膨張がゆるやかに始まり、その後、急速な膨張量の増加を示し、材齢50日では、膨張は0.7%に達した。膨張後のモルタルの写真を図-2に示す。加熱養生をしない20°C養生(d)では膨張を示さず、亀裂も認められず、健全であるが、90°C蒸気養生(b)では膨張亀裂が、モルタル全体に認められた。

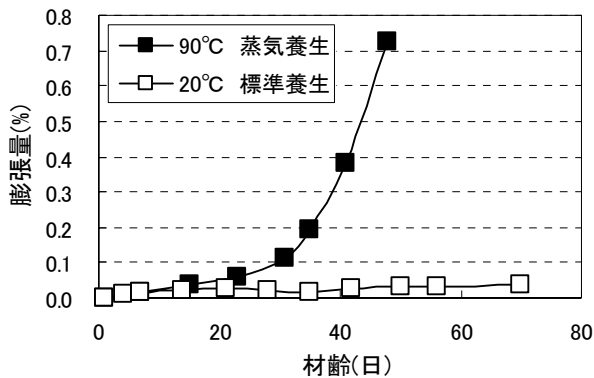
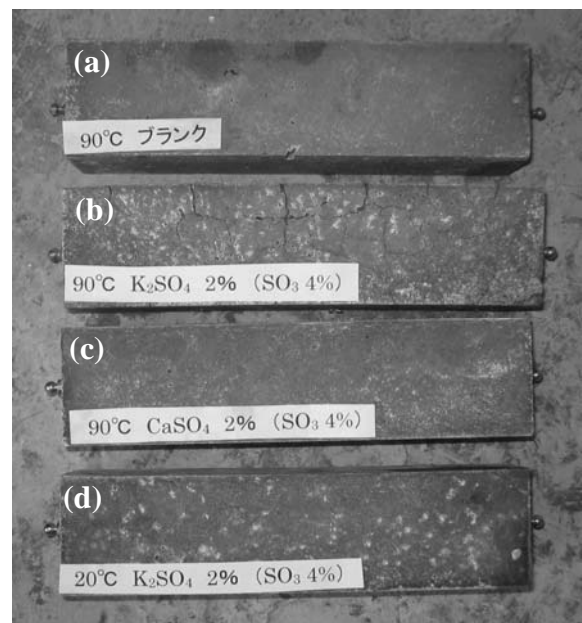


図-1 90°C蒸気養生の有無によるモルタルの膨張特性(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.0%添加)

#### 3.2 硫酸塩の種類と量の影響

硫酸塩として無水石こうまたはK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をセメ

ント中のSO<sub>3</sub>量にさらに2%を加えた場合の90°C蒸気養生後のモルタルの長さ変化を図-3に示す。無水石こう添加だけでは、SO<sub>3</sub>量が4.8%になっても材齢70日では膨張を示さず、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えた場合にのみ、膨張が生じることが理解できる。この膨張には、SO<sub>3</sub>量だけではなく、アルカリ(Na, K)の共存が必要であることがわかる。無添加(a)及び無水石こう添加モルタル(c)の材齢120日の写真を図-2に示すが、亀裂などは発生していない。



硫酸塩の種類及び養生の影響

図-2 モルタルの写真

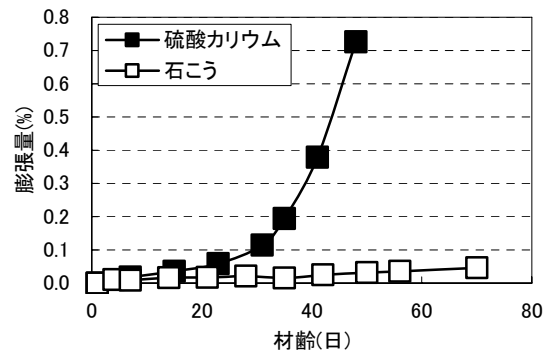


図-3 硫酸塩の種類によるモルタルの膨張特性(90°C蒸気養生、20°C水中保管)

次に、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の添加量を0%, 2%, 3%, 4%とし

た場合のモルタルの長さ変化を図-4に示す。

無添加では膨張をほとんど示さない。2%添加(合計4.8%)では膨張は早期に現れる。その後急速に膨張する。添加量が増えるにつれ、わずかではあるが、膨張開始時期は遅れ、その後の増加速度も幾分小さい。しかし、最終的な膨張量は、材齢100日で、2%添加で2.7%、3%添加で3.8%、4%添加で4.7%であり、SO<sub>3</sub>量の多いものほど、大きな膨張量を示した。3%以上ではモルタルに大きな亀裂が生じ、破断するものもあった。

材齢120日の硬化体のXRD結果及びSEM観察を図-5及び図-6に示す。X線回折(XRD)で9°に現れるエトリンサイト(Aft)の回折ピークは無添加及び無水石こう添加のモルタルでは検出されない。わずかであるが、10°近くに現れるモノサルフェート水和物(AFm)が認められる。一方、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2%添加したモルタルでは、90°C蒸気養生では、AFmのピークは検出されず、結晶性のよいエトリンサイトが検出された。通常、硬化体中の硫酸イオン濃度が低下すると、エトリンサイトが消失し、AFmに転化するが、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加した場合に、長期材齢においてもエトリンサイトの存在が認められた。

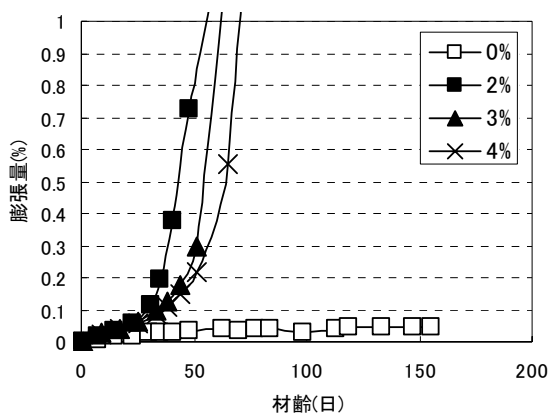


図-4 硫酸塩添加量(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)の影響  
(90°C蒸気養生、20°C水中保管)

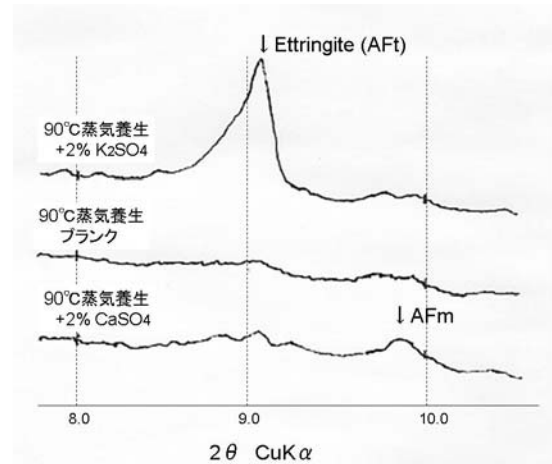


図-5 硬化体中のエトリンサイト(XRD)

BEI及びSEIの観察結果から、90°C蒸気養生の無添加(図-6.2)及び無水石こう2%添加のモルタル(図-6.3)では、研磨面などには亀裂などは認められず、骨材とペーストの界面などの組織も、ペーストマトリックスと同様に緻密で、エトリンサイトの生成はほとんど観察されない。一方、90°C蒸気養生 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加(図-6.1、6.4)では、モルタル一面に均等に亀裂が発生する。亀裂は約10μmの幅で一様で、亀裂付近や骨材とセメントペーストの界面部に繊維状のエトリンサイトの集積生成が観察される(図-6.4)。K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加した系では、蒸気養生により集積した繊維状のエトリンサイトが生成しやすくなる傾向がある。

このように、90°C養生の K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>では、エトリンサイトが亀裂や骨材とセメントペーストの界面部に集積生成している。XRD及びSEM観察により、硫酸アルカリが多いセメントで、90°Cの蒸気養生を行ったモルタルで生ずる膨張は、エトリンサイトの再生成が原因となり、DEF(Delayed Ettringite Formation)であると判断される。

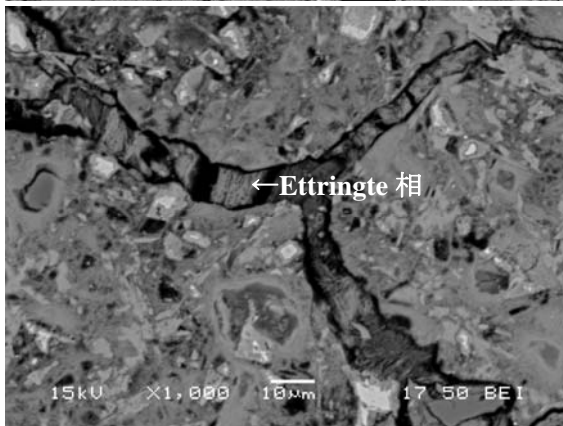
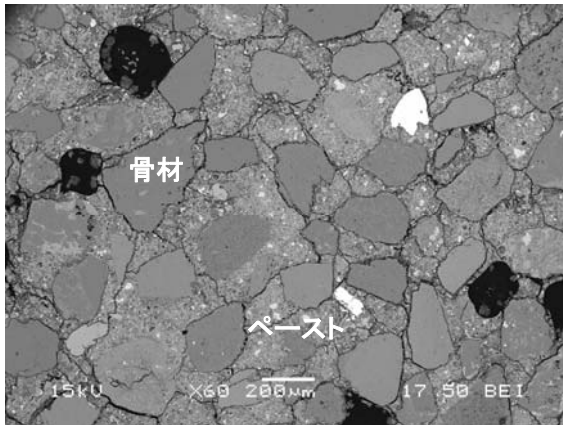


図-6.1 90°C蒸気養生+2% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> BEI 像

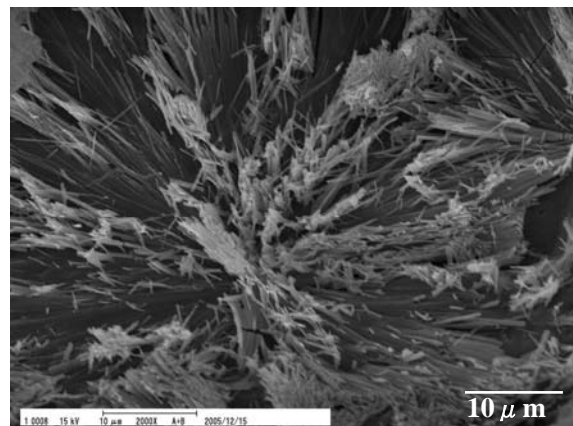
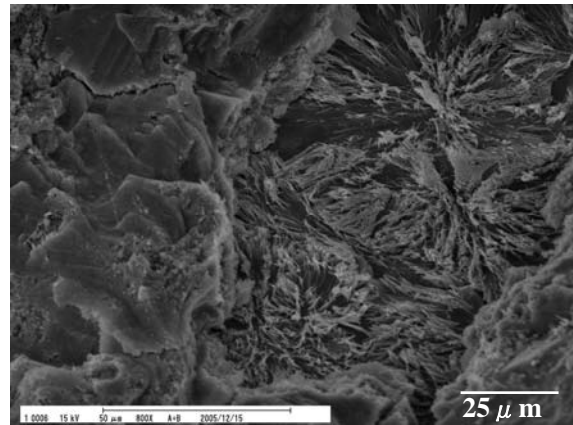


図-6.4 90°C蒸気養生+2% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SEI 像  
(骨材表面(界面)に生成したエトリンガイト)

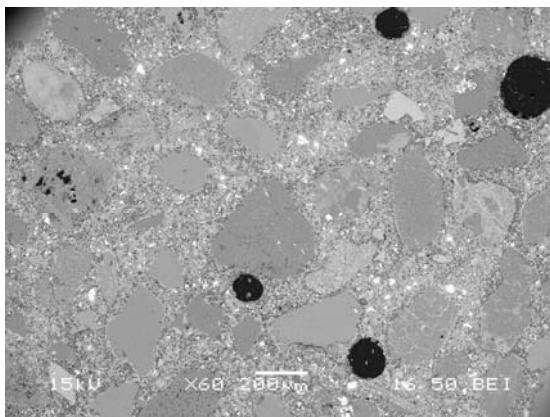


図-6.2 90°C蒸気養生-無添加(blank)BEI 像

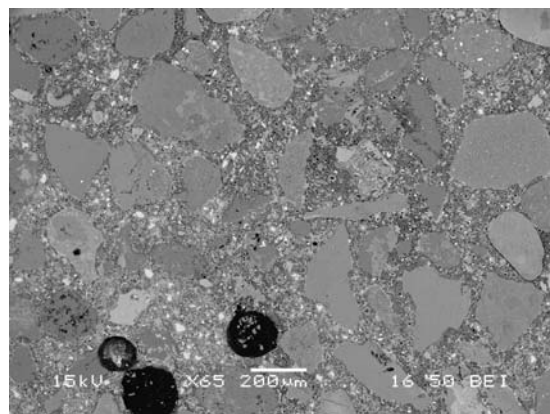


図-6.3 90°C蒸気養生+2% CaSO<sub>4</sub> BEI 像

### 3.3 セメントの種類の影響

早強セメント及び普通セメントを使用し、共に K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を SO<sub>3</sub> で 2.0% 添加した場合の膨張量を 図-7 に示す。前述のように、早強セメントのモルタルでは、材齢 20 日から膨張が始まり、材齢 50 日で 0.7% 以上に達する。普通セメント(合計 SO<sub>3</sub> 4.0%)では、材齢 40 日以降に膨張が現れ、材齢 72 日で 0.08% となり、材齢 90 日で 0.17% に達する。

Shimoda et al<sup>34)</sup>は、DEF 膨張に及ぼすセメントの種類の影響として、ブレン値が高いほど、水硬率 ( $HM = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ ) が高いほど、C<sub>3</sub>A が多いほど、言い換えると、早強に強度が発現するセメントほど、DEF がおこりやすいと指摘している。ここでも、同様に、早期に強度が発現する早強セメントのほうが、普通セメントより、膨張開始時期が早く、膨張量が大きいという結果となった。前養生時間なども絡み合い、前養生段階でのエトリンガイト生成

量なども関係しており、前養生終了時に、エトリンタイト生成量の多寡が関係するとも考えられる。また、セメントの種類に応じて、前養生時間の影響も関係する可能性もある。ここでの前養生時間を4時間とすると、エトリンタイトの生成量が多いとみなせる早強セメントのほうが、普通セメントより、DEFによる膨張が大きい結果となった。これらを考慮すると、DEFは、白色、早強、普通セメントの順に起り易く、中庸熱及び耐硫酸塩性セメントなどでは起り難いと考えられる。また、ベースとなるセメントのSO<sub>3</sub>量が、普通セメントでは2.0%、早強セメントでは2.8%と、0.8%の相違も関係していると考えられる。

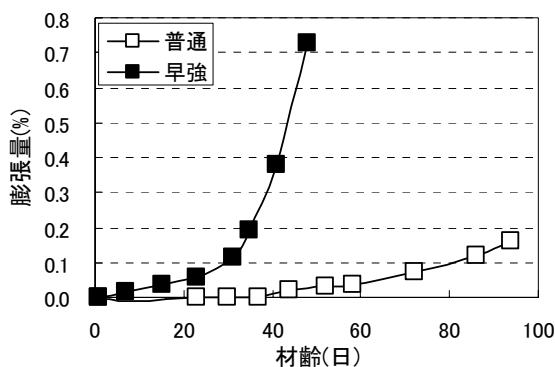


図-7 セメントの種類の影響

(90°C蒸気養生、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +2%, 20°C水中保管)

### 3.4 保管条件の影響

アルカリ骨材反応のモルタルバー試験では、約40°Cの湿空養生により、膨張量を測定している。アルカリンシリカゲルによる膨潤現象が起りやすい温度と考えられている。ここでは、90°C蒸気養生後のDEFによる膨張を再現するために、比較的早期に膨張が現れる水準の検討を行った。早強セメントを用い、SO<sub>3</sub>で2%となるように、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加え、90°C蒸気養生のモルタルを、20、60°C水中養生及び40°C湿空養生で保管し、それぞれの長さ変化を測定した結果を図-8に示す。40°Cの湿空養生(気中)ではほとんど膨張を示さない。20°C水中養生では、材齢20日以降に膨張をはじめ、材齢50日では、膨張量は0.7%を

上回る。エトリンタイトの生成は、溶液中での溶解析出反応である。内部が水で満たされ、その空隙内にエトリンタイトが析出することが必要である。それゆえ、水中養生のほうが、DEFによる膨張が生じやすいことが理解できる。水中養生でも、20°C養生では著しい膨張量を示すが、60°C水中養生では膨張を示さない。同じ水中でも高温になると、エトリンタイトが安定して存在しないことなどが影響していると思われる。

DEFの膨張を再現するには、蒸気養生後の保管条件としては、20°Cで水中養生を行うことが、早期に膨張を見定める有益な条件であることがわかる。

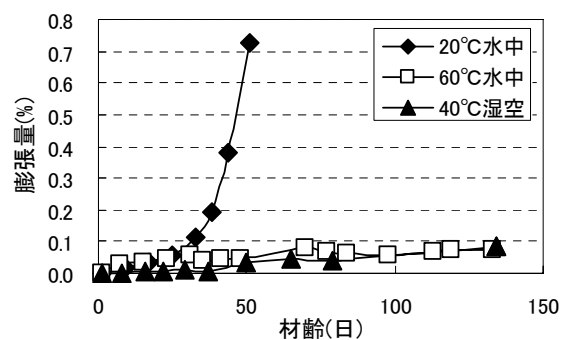


図-8 加熱養生後の保管条件の影響

(90°C蒸気養生、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +2%,)

### 3.5 DEF生起条件に関する考察

欧米で報告されているDEFの事例について、その再現を試みた。つぎの条件を同時に満たす場合に、DEFによる膨張が生じることがわかる。

- i) 90°C程度の高い温度の蒸気養生
- ii) 硫酸アルカリの含有量
- iii) 常温で水に満たされた供用場所: 湿潤状態

DEFが生起する蒸気養生の最低温度、最少SO<sub>3</sub>量(硫酸アルカリ量)などについては今後の詳細な検討が必要である。コンクリート製品などで、凝結時間の短縮、初期強度の増進のため、早強性の混和材(剤)としてアルカリ塩などを使用することは、DEF発生のリスクを高めている。それゆえ、アルカリ塩等の使用にあたって

は十分な注意が必要である。また、湿度が高く、いつも水で満たされているような場所で利用されるコンクリート製品では、DEF による膨張の可能性は高い。

セメントでは、前養生終了時にエトリングタイトの生成量の多いタイプの早強セメント、白色セメントで膨張量は大きくなり、つぎに普通、続いて、耐硫酸塩セメントや中庸熱セメントの順に、DEF による膨張のリスクは小さくなると考えられる。また、無水石こうを加えただけでは、SO<sub>3</sub> が高くても、エトリングタイトの集積生成及びそれによる DEF 膨張は生起しないことが確認できた。今後、日本においても、DEF による被害が起こる可能性はあり、注意を要する。

#### 4. 結論

DEF によるコンクリートの膨張について、材料条件、蒸気養生の条件、養生条件を検討し、DEF の再現を行った。

- (1) 次の三つの条件が重なる場合に、DEF は発生する可能性は高い。
  - ・90°C程度の蒸気養生が行われること、
  - ・セメント中の SO<sub>3</sub> 量が硫酸アルカリとして相当量含まれること、
  - ・回りに十分な水分があり、湿潤していること。
- (2) DEF を発生させるための二次的な条件としては、蒸気養生後の硬化体の保管条件としては、水中浸漬で20°Cがよい。セメントの種類では、普通セメントより早強セメントのほうが、膨張が早期に現れ、しかも膨張量が大きい。
- (3) 無水石こうを添加し、SO<sub>3</sub> を 4.0-4.8%としても、DEF による膨張は本実験の範囲では生じない。硫酸アルカリの存在が必要である。
- (4) コンクリート製品に、前養生を短くするために急硬性のアルカリ塩を使用し、高い温度の蒸気養生、その製品を湿度の高いところで供用した場合に、日本においても、十分、エト

リングタイトの遅延生成による膨張破壊 (DEF) が生ずる可能性がある。

謝辞:本研究の実施に当たり、Saint-gobain 社(仏) Dr. C.Famy、太平洋セメント株式会社、山田一夫博士、平尾宙博士、榎太平洋コンサルタント、山本正義氏、岩手県工業技術センター、平野高広博士、岩手県環境保健研究センター、佐々木秀幸氏並びに岩手県生コンクリート工業組合、袴田豊氏には多大な協力をいただきました。ここに深く感謝する。

#### 参考文献

- 1) 羽原俊祐, 硫酸塩膨張と DEF, セメント・コンクリート, No.671, pp61-62, 2003
- 2) H.F.W.Taylor, C.Famy and K.L.Scrivener, Delayed Ettringite Formation, CEMENT and CONCRETE RESEACH, Vo31. pp.683-693, 2001
- 3) 松下博通, 川端雄一郎, 御影石を模擬したコンクリート二次製品の異常膨張現象, コンクリート工学, Vol.43, pp.32-38, 2005
- 4) Y.Shimada, Dissertation of Chemical path of ettringite formation in heat-cured mortar and its relationship to expansion, Northwestern University, 2005
- 5) Y.Shimada, V.C.Johansen, F.M.Miller and T.O.Mason, Chemical Path of Ettringite Formation in Heat-Cured Mortar and Its Relationship to Expansion: A Literature Review, Portland Cement Association RD136, 2005
- 6) S.Kelham, The effect of chemical composition and fineness of expansion associated with delayed ettringite formation, Cement & Concrete Composite, Vol.18, pp.171-179, 1996