

## 論文 加熱履歴を受けた速硬型補修材料の DEF に関する基礎的研究

川口 勇作\*1・久保 善司\*2・渡邊 晋也\*3

**要旨：**化学成分の異なる速硬型補修材料を選定し、材料の化学組成、熱履歴によるエトリンタイトの分解・再生成等を把握し、DEF および膨張に与える影響について検討した。その結果、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 1.0 より大きい材料は、再水和直後に急激な膨張を示した。また、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 1.0 付近でペシマム現象が確認され、既往研究からの推定結果と一致した。 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）は、加熱履歴を受ける速硬性材料における DEF 膨張のリスクの指標となる可能性があることが明らかとなった。

**キーワード：**DEF, 速硬型補修材料, エトリンタイト, XRD

## 1. はじめに

近年、コンクリート二次製品において、異常膨張を起因とした劣化損傷の事例が報告されている<sup>1,2)</sup>。その劣化要因として、DEF と呼ばれる、エトリンタイトの熱分解と再水和によって膨張が生じる反応が指摘されている。

一般的に、コンクリート硬化体中に含まれるエトリンタイトは、約 70℃ 以上の加熱履歴により熱分解反応が生じるとされる。その後、空隙水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  との水和反応によりエトリンタイトが再生成される。その際の体積膨張については、分解時の温度履歴、コンクリート中に含まれるアルミネート量、 $\text{SO}_3$  量、あるいは再生成時の水分供給条件などの影響を受ける。そのため、コンクリートに異常膨張が生じることもあるが、エトリンタイトの分解と再生成が生じて、膨張を生じないこともあり得る。

Famy<sup>3)</sup>らによれば、以下の DEF 膨張のメカニズムについての報告がある。

- ① 加熱後の水分供給条件として水酸化イオン濃度が高いほどコンクリート中の C-S-H ゲルから細孔溶液中への  $\text{SO}_4^{2-}$  の溶出速度が遅くなる。これによってエトリンタイトが再生成され、同時に膨張が生じやすくなる。
- ② C-S-H ゲルからの  $\text{SO}_4^{2-}$  の細孔溶液中への溶出速度は、C-S-H ゲル中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度と細孔溶液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の差が大きいほど増大し、短期間に  $\text{SO}_4^{2-}$  が溶出されると膨張がより大きくなる。
- ③ 加熱後に生成されるエトリンタイト量と膨張程度には相関関係は認められず、エトリンタイトの生成量（量、速度）は、加熱処理後の水分供給条件に依存し、特に、コンクリート中の細孔溶液から貯蔵溶液（環境）への水酸化アルカリの溶出速度に依存する。つまり、水酸化アルカリの溶出が速いほど、C-S-H から細孔溶液への  $\text{SO}_4^{2-}$  の放出が増加する。

一般の構造物においては、マスコンクリート等を除くと、初期の水和熱によって上記の過大な温度履歴を受けることはないが、車両事故等の火災などの高温下では過大な熱履歴を受ける可能性がある。このような火害を受けた構造物に対する調査技術はあるものの、これらは直接的な火災によるコンクリート劣化を把握するものであり、これらの熱履歴による DEF 発生の可能性を判断するものではない。そのため、火害によるコンクリート劣化が生じるよりも、低温の熱履歴を受けた箇所に、速硬型補修材料などが使用されていた場合には、火災時の熱履歴によっては、それが原因となり、DEF およびその膨張の誘因となり得る。速硬型補修材料を使用した構造物が増加しており、熱履歴が与えられた時の対策手法を新たに検討する必要があると考えられる。

例えば、DEF 損傷は生じていないが、2008 年 8 月に首都高速道路池袋線においてタンクローリーの横転事故に伴う大規模火災事故の事例も発生している<sup>4)</sup>。他方、鋼床版の疲労対策としては、速硬型補修材料が用いられることが多く、発生頻度は低いものの、速硬型補修材料が用いられた構造物において大規模な火災による熱履歴を受ける場合も想定される。このような条件における DEF の発生およびその膨張に関する検討はなされていないのが現状である。

本研究では、火災事故などの過大な熱履歴が速硬型補修材料の DEF およびその膨張に与える影響を明らかにするとともに、速硬型材料の化学成分が DEF および膨張に与える影響についても検討することとした。そのため、化学成分の異なる速硬型補修材料を選定し、材料の化学組成、熱履歴によるエトリンタイトの分解・再生成等を把握し、化学成分の異なる速硬型補修材料のエトリンタイト生成・分解と、DEF 発生との関係を明らかにすることとした。

\*1 金沢大学 理工学域 環境デザイン学類 (学生会員)

\*2 金沢大学 理工学域 地球社会基盤学類 准教授 博士 (工学) (正会員)

\*3 一般社団法人 日本建設機械施工協会 施工技術総合研究所 主任研究員 博士 (工学) (正会員)

表-1 各プレミックス材の特徴

名称	分類	用途	特徴
A	一材型断面修復用 ポリマーセメントモルタル	構造物の欠損部 の断面修復等	・早期の強度発現に優れる。 (高い圧縮強度、曲げ強度)
B	セメント系無収縮モルタル	各種耐震補強 改修工事等	・流動性に優れている。 ・初期(短時間)から長期にわたり安定した強度発現性を示す。
C	超速硬型 ポリマーセメントモルタル	床版・スラブ上面の補修等	・速硬性能により、早期解放を必要とする補修に最適である。 ・硬化時や乾燥時の収縮が小さく、ひび割れが生じにくい。
D	超速硬型 ポリマーセメントモルタル	構造物全般の 断面修復等	・鉄筋防錆性に優れている。 ・セメント系なのでコンクリートと近い基礎物性を有す。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

(1) 使用材料

本研究では、プレミックス材の化学成分の違いが DEF にどのような変化を生じるか検討するため、使用用途や特徴の異なる 4 種類の補修材料を使用した。試験に用いた各種補修材料の特徴を表-1 に示す。いずれも速硬性を有する材料である。蛍光 X 線回折によって得られた各種補修材料の化学成分を表-2 に示す。いずれも、エトリンガイトの構成成分となり得る Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SO<sub>3</sub> を含有する。

Zhang<sup>5)</sup> らによると、セメントの SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (モル比) は DEF 膨張発生に関する重要な指標であるとし、SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比が約 0.8~約 1.4, DEF index が約 1.1 以上で膨張が生じやすいことが報告されている。本研究で使用した補修材料 B, C, D において、SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比はその範囲内であることから、DEF による膨張が発生する可能性が高いものと推察される。

(2) モルタル配合

配合は、全ての試験および補修材料において W/P(水/プレミックス材比)=15%とした。これは、できるだけ配合を統一するため、各補修材料の推奨配合になるように決定した。しかし、補修材料 D のみ製品推奨の配合と異なったため、事前の試験よりモルタルのフレッシュ性状を確認し試験を行った。また、全ての練混ぜにおいて蒸留水を使用した。

2.2 供試体の作製および養生条件

モルタルの練混ぜを 3 分間行い、40×40×160mm のモルタル供試体を作製した。打設後は、室内温度 23℃、相対湿度 85%の恒温恒湿室において実施した。脱型後、蒸留水 (1L) で材齢 7 日、28 日まで水中養生 (23℃) を実施した。その後、水中から取り出し、2 日間乾燥させた後、低温火災を想定した加熱として、200℃に設定した乾燥器内に 6 時間静置した。恒温恒湿室にて供試体を自然冷却させ、1 日間の静置後、蒸留水 (3 体につき 1L) を使用し、28 日間水中養生 (23℃) を実施した (再水和 28

表-2 蛍光 X 線回折分析結果

名称	化学成分 (%)					SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol 比)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SO <sub>3</sub> (%)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
A	13.9	16.3	4.8	42	1.9	0.44	18.7
B	12.0	10.6	10.1	50.7	1.8	1.07	22.1
C	12.8	17.0	12.6	47.1	1.7	1.26	25.4
D	5.2	14.5	3.3	51.5	1.9	0.81	8.5

日間)。

2.3 試験項目

(1) 粉末 X 線回折

各種補修材料を混合したモルタル供試体を材齢 7 日、28 日、加熱後、再水和後 28 日目において、生成された化合物の変化を比較するため、水和生成物の同定試験を行った。本試験では、分析方法として、粉末 X 線回折 (X-Ray Diffraction : XRD) を行った。

試料の作製方法は、ジョウクラッシャーにて 2mm に粉砕した後、メノウ乳鉢にて細かく粉砕した。その後、スターラーで更に粉末化し、20 μm のメッシュに通過させ、粉末試料を作製した。なお、試験は材齢の日に行ったため、水和停止は不要と考え、事前供試体の乾燥は行わずに試料を作製した。

作製された粉末試料より、X 線回折分析装置 (XRD) を使用して X 線回折図を求め、粉末試料が含有する組成鉱物を同定した。

なお、測定条件は、X 線光源 Cu-Kα、管電圧 40kV、管電流 15mA、走査範囲 2θ =5~80°、ステップ幅 0.01°、スキャンスピード 2.5° /min とした。

(2) 膨張量および質量測定

膨張量は、コンタクトゲージ法(CG)およびノギス法を用いて測定を行った。加熱後、モルタル供試体に基長が 100mm となるようにコンタクトチップを貼付け (1 供試体につき両面に計 4 個使用)、パテで周囲を固定した。再水和後、所定材齢に達した供試体に対して、コンタクトゲージを使用して測定を行った。ノギス法は、再水和開始後、所定材齢に達した供試体に対して、縦と横方向の長さを測定し、膨張率を算出した。質量は、感度 0.01g の電子はかりを用いて測定を行った。測定は、再水和開

始後、7日までは1日おきに、それ以降の28日までは7日おきに行った。材料によっては、1日目に限り6時間おきに測定を行った。

### (3) 圧縮・曲げ試験

材齢7日、28日、加熱後、再水和後28日目において、圧縮試験機を用いて圧縮・曲げ試験を実施し、強度を算出した。

## 3. 結果・考察

### 3.1 DEF 膨張の外観目視

再水和後の供試体の外観の経時変化を図-1、図-2、図-3、および図-4に示す。補修材料AおよびDは、再水和28日後までで供試体に、ひび割れ等の損傷は認められず、DEF膨張によると考えられるような損傷は確認されなかった。一方、補修材料BおよびCにおいては、再水和1日以内に大きなひび割れが発生しており、再水和2日後にはコンタクトチップが破壊され、コンタクトゲージによる測定が不可能となるほど、膨張による損傷が進行していた。

補修材料Bは、再水和6時間で供試体の端で小さなひび割れが発生し、再水和1日で供試体全体に亀甲状にひび割れが進行していることが観察された。以降もひび割れは進行し、再水和4日の時点ではモルタルに剥離が観察された。

補修材料Cは、再水和12時間で供試体の端からひび割れが確認され、再水和1日以降、供試体の真ん中縦方向にひび割れが進行していることが観察された。補修材料BおよびCでは、異なるひび割れ性状が観察された。

### 3.2 供試体の膨張率

再水和後の角柱供試体の膨張率の経時変化を図-5に示す。図中の凡例は、(補修材料名)-(測定方法)を示す。28日間の浸漬において、補修材料AおよびDの膨張率は、コンタクトゲージ法においては、それぞれ0.44%および0.11%であった。これは、加熱後の乾燥状態から再水和による、水分供給によって膨張したものと考えられる。両者とも膨張率が0.5%未満と低い値を示したため、この時点では、DEFによる異常膨張は生じていないものと考えられる。しかし、補修材料Aは、僅かながら膨張率は増加傾向にあるため、水和を進行させた場合、膨張により供試体に損傷が生じる可能性も考えられる。さらに長期の測定を継続し、その可能性の有無を確認する必要がある。

一方、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が1より大きい補修材料BおよびCのものは、再水和直後から急激に膨張を生じ、再水和28日後において、それぞれ12.0%および4.6%と大きな膨張を示した。既往の研究<sup>5)</sup>によるとDEF膨張は、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が1.0付近でペシマム現象が生

じることが報告されている。 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) と再水和28日の膨張率の関係を図-6に示す。 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が1.0付近でペシマム現象が確認された。したがって、Zhang<sup>5)</sup>らによって得られたDEF膨張の推定結果と概ね一致したものと考えられる。また、Zhang<sup>5)</sup>らの研究では、膨張が長期間にわたって発生したのに対し、本試験では短期間で急激に膨張が発生した。この違いについては、今後更に検討する必要がある。他方、補修材料AおよびDについては、外観に顕著な損傷が認められないため、再水和中における吸水による体積変化の可能性が高い。しかし、補修材料Aでは0.44%程度、補修材料D

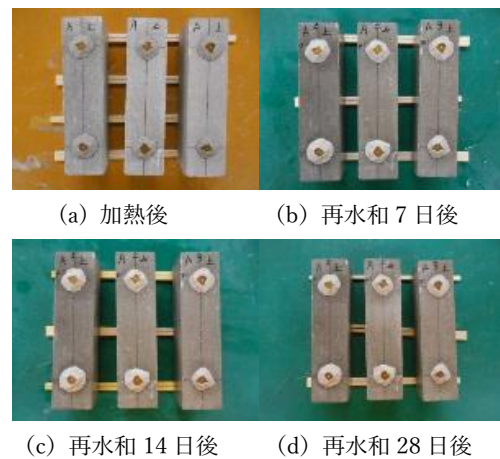


図-1 補修材料Aの再水和時の損傷状況

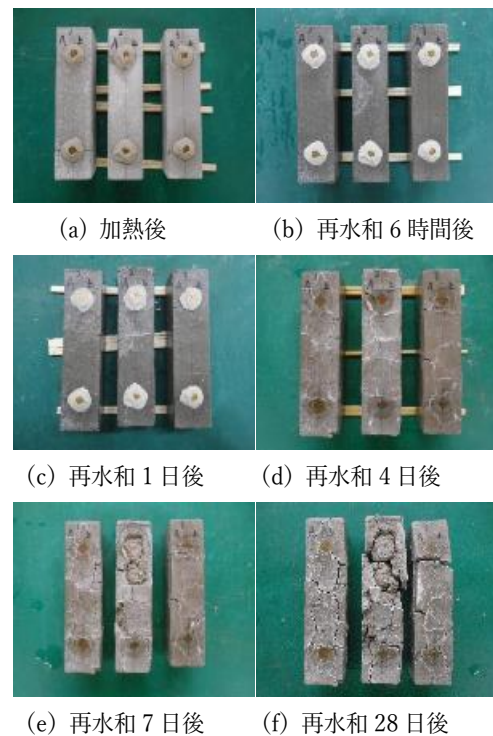


図-2 補修材料Bの再水和時の損傷状況

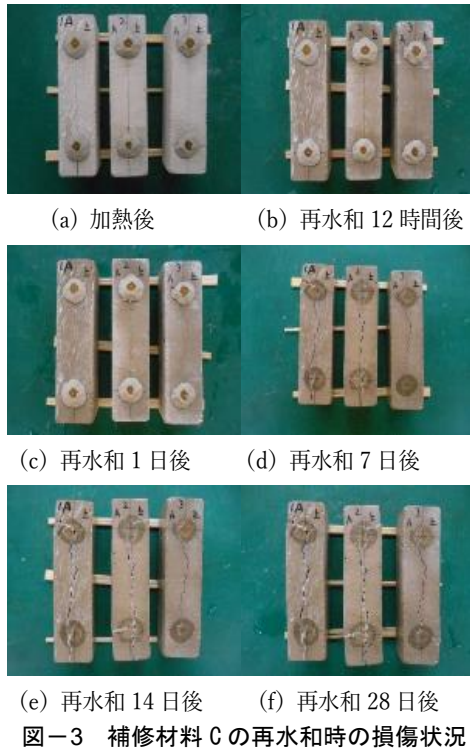


図-3 補修材料 C の再水和時の損傷状況

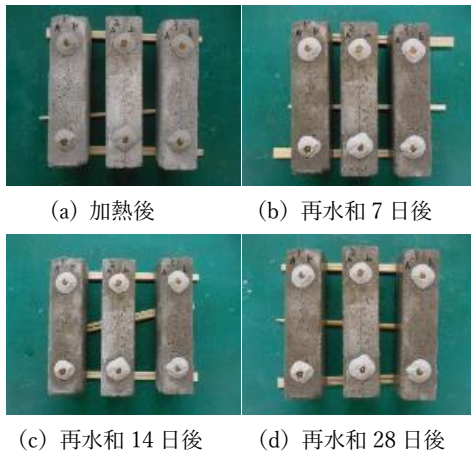


図-4 補修材料 D の再水和時の損傷状況

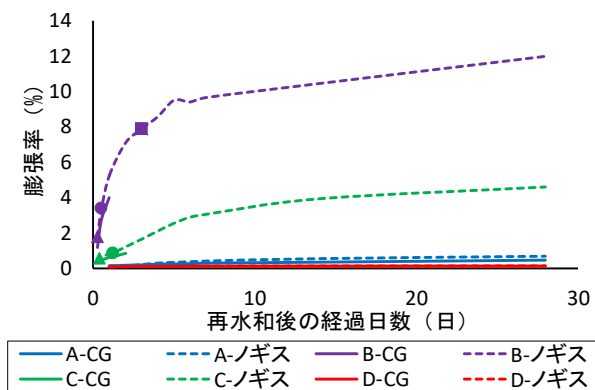


図-5 水中浸漬時間と膨張率の関係

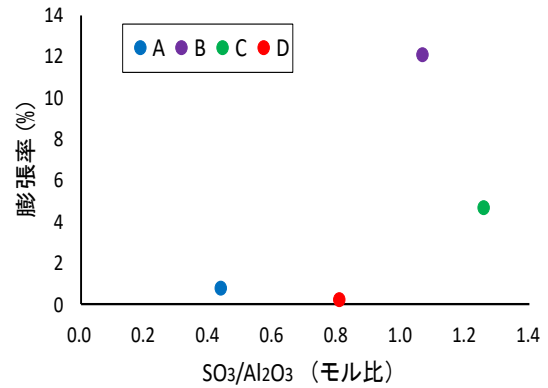


図-6 膨張率と  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の関係

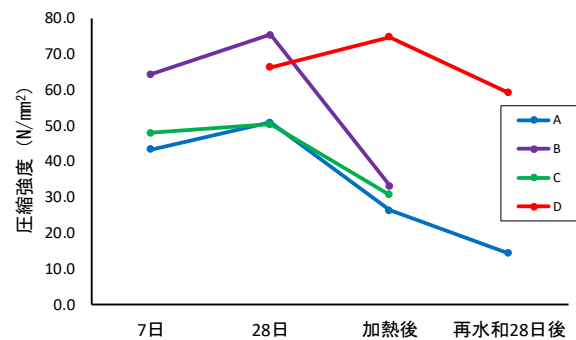


図-7 各補修材料の圧縮強度

では 0.10% の膨張を示しており、これらが DEF による膨張であるかについては検討の余地がある。

### 3.3 熱履歴および DEF が強度に与える影響

各補修材料の実験過程ごとの圧縮強度の変化を図-7 に示す。なお、補修材料 B および C において、再水和 28 日後の供試体が膨張により破壊したため測定は不可能となった。加熱以前の水中養生においては、いずれのものも圧縮強度が材齢とともに増加した。補修材料 D を除き、加熱によって圧縮強度が低下した。今回の熱履歴温度は、 $200^\circ\text{C}$  であるため、C-S-H などが分解する温度ではないものの、急激な加熱とそれに伴う乾燥によって微細なひび割れなどが生じて強度が低下した可能性が考えられる。なお、加熱によって補修材料 D が強度増加を示した理由は不明である。

再水和 28 日後において、過度の膨張を生じた補修材料 B と C 以外の補修材料 A と D については、いずれも加熱後よりも若干強度が低下を生じた。補修材料 A と D については、補修材料 B と C よりもはるかに膨張量は小さかったものの、若干の膨張は生じており、この膨張が DEF であった場合には、強度低下を引き起こした可能性が推察される。これらの可能性の有無については、更なる検討を行い、明らかにする必要がある。

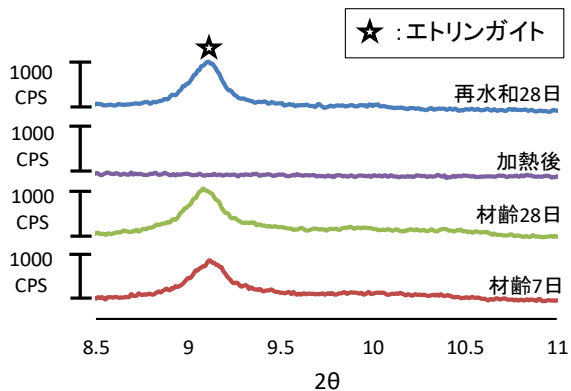


図-8 補修材料 A の X 線回折図 (10° 付近)

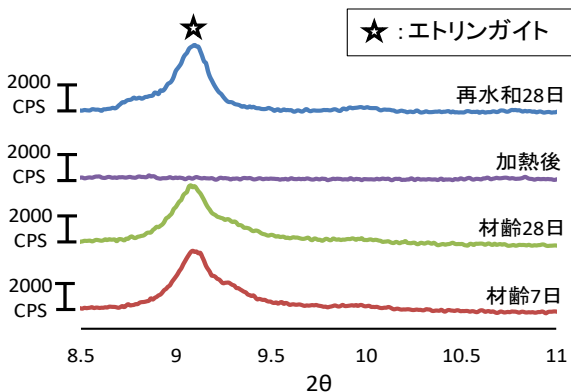


図-9 補修材料 B の X 線回折図 (10° 付近)

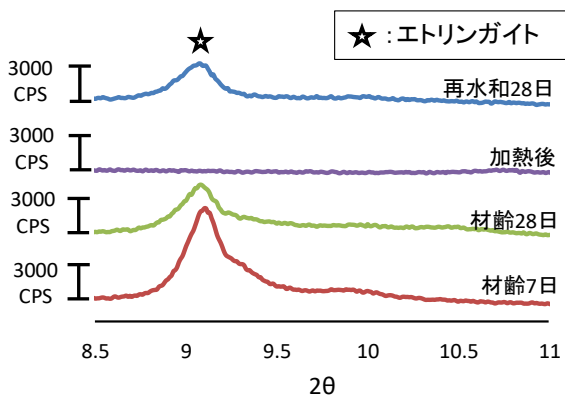


図-10 補修材料 C の X 線回折図 (10° 付近)

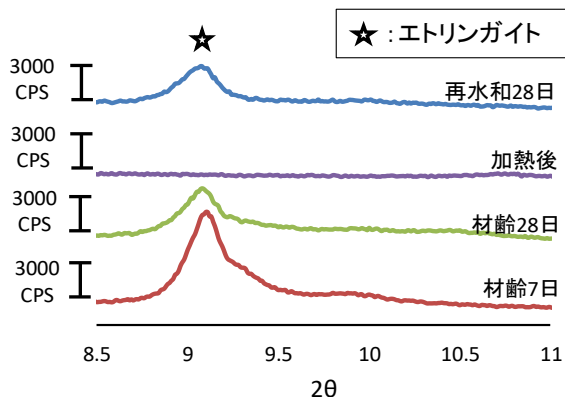


図-11 補修材料 D の X 線回折図 (10° 付近)

### 3.4 粉末 X 線回折によるエトリンガイトの生成、分解

各補修材料の実験過程ごとのエトリンガイトの回折ピーク付近の X 線回折図を図-8、図-9、図-10、および図-11 に示す。全ての補修材料において、材齢 7 日、材齢 28 日、再水和 28 日後に測定された試料には、 $2\theta = 9^\circ$  付近にてエトリンガイトのピーク強度が認められ、加熱後に測定された試料には、エトリンガイトのピーク強度は低消失していた。すなわち、いずれの補修材料においても、初期の水和においてエトリンガイトは生成されており、加熱によってエトリンガイトが分解し、再水和過程において再生成されていたものと考えられる。ただし、膨張試験、外観観察からは大きな相違が得られた。これらの相違の原因については、今回の検討の範囲内では明らかにすることができなかつたため、更なる検討によって明らかにする必要がある。仮に、補修材料 A および D の膨張が DEF 膨張によるものとしても、その膨張量は補修材料 B および C と比較すると極めて小さく、DEF 膨張のリスクとしては小さい。すなわち、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  が小さいものほど膨張によるリスクは小さくなるものと考えられる。

なお、化学成分以外の要因については更なる検討を行い明らかにする必要がある。さらには、補修材料 A および D における膨張が DEF によるものかについても明らかにする必要がある。他方、上記の  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) は、加熱履歴を受ける速硬型補修材料における DEF 膨張のリスクの指標となる可能性があるものと考えられる。

### 4. まとめ

本研究では、化学成分の異なる 4 種類の速硬型補修材料を用い、加熱履歴 (200°C, 6 時間) 後の DEF 膨張の発生有無および膨張挙動に関する検討を行った。本研究で得られた結果を以下に示す。

- 1) DEF 膨張によるひび割れは、再水和後 1 日以内に発生する。その後も再水和 7 日以内にひび割れは急激に進行し、供試体に剥離等が生じる。再水和 7 日以降も継続して膨張が進行するものの、膨張速度は徐々に低下した。
- 2) 今回対象とした補修材料のすべてにおいて、水和過程におけるエトリンガイトの生成と加熱による分解、再水和後の再生成が生じていた。
- 3)  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が 1 より大きい補修材料 B および C のものは、再水和直後から急激に膨張を生じ、DEF による顕著な膨張を示した。
- 4)  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が 1.0 付近でペシマム現象が確認され、既往研究からの推定結果と概ね一致した。
- 5)  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) は、加熱履歴を受ける速硬

性材料における DEF 膨張のリスクの指標となる可能性がある。

- 6) 補修材料 A および D における DEF 膨張の有無については更なる検討が必要である。

#### 参考文献

- 1) 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膨張現象, コンクリート工学, Vol. 43, No. 12, pp. 32-38 (2005)
- 2) 藤兼雅和, 中原慈, 仲村哲男: エトリンガイトの遅延生成 (DEF) によるコンクリート製品の劣化に関する報告, 土木技術資料, Vol. 51, No. 11, pp. 38-41 (2009)
- 3) C.Famy,K.L.Scrivener,A.Atkinson,A.R.Brough:Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars, Cement and Concrete Research, Vol. 31, pp. 795-803, 2001
- 4) 桑野忠生, 増井隆, 鈴木寛久, 依田勝雄: タンクローリー火災事故により損傷を受けた橋梁の復旧, 2009-4, 橋梁と基礎, pp13-18
- 5) Zhang, Z., Olek, J. and Diamond, S. : Studies on delayed ettringite formation in heat - cured mortars : II.Characteristics of cement that may be susceptible to DEF, Cement and Concrete Research, Vol.32,No.11,pp,1737-1742(2002)