論文　混和材による高温養生を行ったモルタルの DEF 膨張の抑制効果

池田　隆徳[*1]・川端　雄一郎[*2]・濵田　秀則[*3]・佐川　康貴[*4]

要旨：本研究では，DEF(エトリンガイトの遅延生成)による膨張に対するフライアッシュ(FA)および高炉スラグ微粉末(BFS)の膨張抑制効果の検討を行った。DEF 膨張を生じるためには，空隙水中の SO_4^{2-}濃度が高いこと，および水酸化カルシウムが存在していることが必要であることを明らかにした。また，FA および BFS には DEF 膨張の抑制効果がみられ，これは，FA，BFS の反応やセメント量減少の物理的効果による空隙水の SO_4^{2-}濃度の低下と水酸化カルシウムの低減によるものと推察された。

キーワード：DEF，エトリンガイト，水酸化カルシウム，硫酸イオン濃度

1. はじめに

近年，高温養生を行ったコンクリート二次製品の異常膨張現象が国内において報告されている[1)]。この劣化は，硬化後のコンクリート中においてエトリンガイトが二次生成される DEF(Delayed Ettringite Formation)と称されるものであり，DEF よりコンクリート二次製品の耐久性は著しく低下することが予想される。

DEF による劣化事例は，国内に比べ海外におけるものが多い。これは，海外のセメントは，化学組成の変動等の問題から，SO_3 量やアルカリ量が多く含まれる場合があることに起因すると考えられる。従って，SO_3 量が少なくかつ，組成の変動の小さい現在の国内のセメントでは，DEF に対するリスクは低いと考えられる。しかし，近年循環型社会の形成の一環として産業廃棄物のセメント原料への利用の促進が行われている。産業廃棄物をセメント原料として用いることで，セメントの組成の変化として C_3A 量が増加することが予想される[2)]。C_3A 量の増加により，凝結時間の調整などの目的から SO_3 量を増加させる必要があり，将来的にセメント中の SO_3 量は増加すると考えられる。セメント中の SO_3 量の増加は，DEF 膨張の生じる条件の一つとして羽原らにより報告されている[3)]ことから，将来的な SO_3 量の増加は，DEF のリスクを高めると推察される。

従って，DEF 膨張の抑制手法の確立が必要であると考えられるが，そのためには DEF 膨張の生じる条件を明確にし，その上で将来的な SO_3 量の増加に対する DEF のリスク評価および適切な抑制手法の考案が必要であると考えられる。

そこで，本研究では，DEF 膨張の生じる条件の明確化および抑制手法の確立に関して，反応機構の観点から基礎的検討を行った。モルタルの空隙水の組成や水和生成物に着目し，DEF 膨張の抑制手法として，混和材による抑制を検討した。混和材は，フライアッシュ(FA)および高炉スラグ微粉末(BFS)を使用し，FA および BFS が空隙水組成や水和生成物に与える影響から膨張の抑制機構および抑制機構から考えられる混和材の適正置換率に関して考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究では，国内においてDEF膨張が認められたコンクリートに白色セメントが使用されていた[1)]ことから，セメントには白色セメントを使用した。**表－１**にセメントの化学成分およびBogue式によって算出した鉱物組成を示す。骨材には，セメント強さ試験用標準砂を絶乾状態で使用した。また，DEF膨張を促進させるため，セメントに対してSO_3添加量として0，2，3，4%となるよう，硫酸カリウム(K_2SO_4)を添加した。

表－２に本研究で使用したBFSおよびFAの化学組成および物理的性質を示す。ここで，FAは石英やムライトを含んでいるため，XRD/リートベルト法を用いてフライアッシュのガラス相の量および組成を求めた。**表－３**にフライアッシュの鉱物組成およびガラス相の組成を示す。解析条件は星野ら[4)]と同様に行った。

また，**表－４**に配合条件を示す。なお，混和材はセメント質量に対して内割で混入した。BFSの置換率は40，50，60%，FAの置換率は10，20，30%とした。

2.2 供試体の作製および養生条件

JIS R 5201 に準拠して練混ぜを行い，40×40×160mm のモルタルを作製した。打設後は 20℃，相対湿度 100%の環境において前養生を 4 時間行った。その後，90℃において高温養生(HC)を 10 時間行い，その後自然冷却さ

*1　九州大学大学院　工学府　建設システム工学専攻　(正会員)
*2　九州大学大学院　工学研究院　日本学術振興会特別研究員 PD　博士(工学)　(正会員)
*3　九州大学大学院　工学研究院　建設デザイン部門　准教授　博士(工学)　(正会員)
*4　九州大学大学院　工学研究院　建設デザイン部門　助教　博士(工学)　(正会員)

表－１　セメントの化学成分および鉱物組成

化学成分(mass%)										鉱物組成(mass%)			
Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Cl^-	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
2.83	22.88	4.6	0.19	65.13	1.35	2.52	0.05	0.06	0.003	52.8	25.8	11.9	0.6

表－２　FA および BFS の化学成分および物理的性質

	化学成分(mass%)												密度	比表面積
	Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	(g/cm^3)	(cm^2/g)
FA	1.50	60.17	22.24	3.86	5.80	1.66	-	0.48	0.97	1.72	0.81	0.04	2.30	3910
BFS	0.11	33.64	14.97	0.17	42.83	5.71	0.05	0.31	0.24	0.59	0.01	0.23	2.91	3850

表－３　FA の鉱物組成とガラス相の組成

鉱物組成(mass%)									ガラス化率(%)	ガラス相の組成(mass%)		
Quartz	Mullite	Magnetite	Hematite	Rutile	Lime	Portlandite	Calcite	Periclase		SiO_2	Al_2O_3	CaO
7.6	15.6	0.3	0.3	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	73.33	48.08	14.68	5.46

せた。打設後 24 時間で脱型し，後養生は 20℃水中養生とした。養生用水は 1 ヶ月毎に交換した。また，比較要因として，20℃の常温養生(RC)を行ったモルタルも作製した。

2. 3 試験項目

(1) 膨張量試験

脱型時の長さを基長として，所定の材齢において長さ変化を測定した。

(2) 空隙水抽出分析

φ50×100mm のモルタル供試体を作製し，長さ変化測定用モルタルと同様の養生を行った。脱型後 7 日間水中養生を行い，その後封緘状態として 7 日間(打設後材齢 14 日)養生し，空隙水の抽出を行った。空隙水の抽出方法は既往の文献[5)]を参考とした。2000kN 耐圧試験機により 1000~1700kN の載荷を 2 回行い空隙水の抽出を行った。

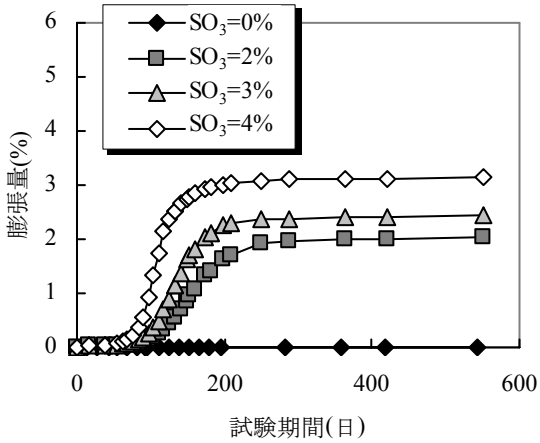
抽出した空隙水について，0.1mol/l の硝酸を 10ml 加えた後に蒸留水により 100 倍希釈し，0.01mol/l の NaOH を滴定し，OH^-濃度を求めた。また，Cl^-，SO_4^{2-}については イオンクロマトグラフ，Ca^{2+}は ICP 発光分析装置，Na^+，K^+については原子吸光光度計により分析した。

(3) 粉末 X 線回折(XRD)分析

φ50×100mm のモルタル供試体を作製し，長さ変化測定用モルタルと同様の養生方法とし，材齢 14，450 日まで養生した。モルタルを 5mm 以下に粗砕した後，アセトンにより水和停止を行い，R.H.11%環境下で 7 日間乾燥させた。その後，粉砕を行い，内部標準として ZnO を 10%混合したものを XRD 分析用試料とした。XRD 分析は CuKα 管球で管電圧 35kV，管電流 40mA の条件で行った。なお，本研究で用いた試料について，内部標準の最強線における X 線強度はそれぞれの試料においてさほど大きな差はなかったため，本論では簡易的にそれぞれのピークの X 線強度で議論する。

表－４　配合条件

W/C (%)	S/C	SO_3添加量 (%)	置換率 (%)	
			FA	BFS
40,50,60	1.5	0,2,3,4	-	-
50		2,3	10,20,30	-
			-	40,50,60



図－１　膨張量の経時変化(W/C=50%)

3. DEF 膨張を生じる条件の検討

3.1 SO_3量と水セメント比が DEF 膨張に与える影響

図－１に W/C=50%における混和材無混和モルタルの膨張量の経時変化を示す。膨張の開始は SO_3 添加量によらず，材齢 60 日程度から開始しているが，SO_3 添加量が多くなることで，膨張速度が大きくなっていることがわかる。また，SO_3 添加量が多いほど膨張量は大きく，セメント中の SO_3 量を過剰に高めることは DEF 膨張のリスクを伴うといえる。さらに，膨張量に着目すると，硫酸塩を添加した系では，2～3%程度の膨張を示しており，ASR の判定試験であるモルタルバー法の判定基準が

0.1%であることを考えると非常に大きな値であるといえる。一方，常温養生の場合には膨張は示さず，DEF 膨張が生じる条件として高温養生が必要であるといえる。

図－２に SO_3 添加量が 4%のときの膨張量の経時変化を示す。W/C が大きいほど早期に膨張が開始する傾向にあることがわかる。W/C によって膨張開始材齢が異なる理由としては，外部へのアルカリ溶出速度の違いが考えられる。モルタル内のアルカリ濃度の低下により，エトリンガイトが生成されやすくなることは Famy により報告されており [6]，W/C が大きいほど，ポーラスな構造であることから，早期に外部へとアルカリが溶出し，エトリンガイトの生成が容易となるため膨張を早期に開始すると考えられる。また，外部へのアルカリの溶出速度は，モルタルとコンクリートの違いや外部環境の違いによって大きく異なると考えられ，実際に DEF により劣化を生じたコンクリートは供用後数年が経過した後に膨張を開始することが報告されている [1]。

3.2 空隙水組成と DEF 膨張の関連性

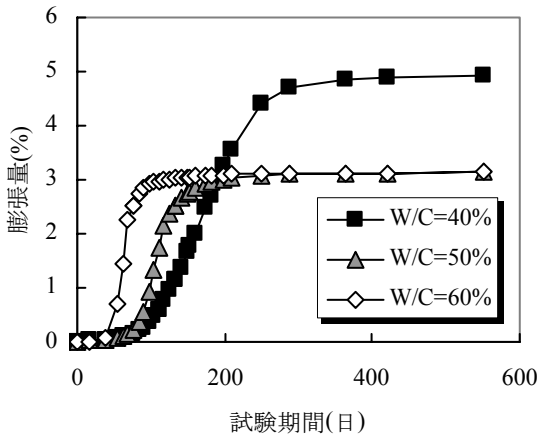
モルタルの示方配合中の全 SO_3 量と空隙水中の SO_4^{2-} 濃度の関係を**図－３**に示す。なお，図中の凡例は(W/C)－(SO_3 添加量)－(養生方法)の形で表記している。図中の実線および破線は，Weiker らの空隙水の分析結果 [7]を示しており，実線が高温養生(HC)，破線が常温養生(RC)を行ったものである。ただし，Weiker らの検討における使用材料や養生条件は本研究とは異なる。また，回帰直線は本研究での高温養生(HC)を行ったモルタルに対するものである。

高温養生を行った 50-3-HC(記号▲)と常温養生を行った 50-3-RC(記号△)を比較すると，常温養生(RC)の場合には，全 SO_3 量が同量でも高温養生を行った場合に比べ SO_4^{2-} 濃度は 1/6 程度である。硫酸塩を添加したモルタルで常温養生を行った場合に，硬化体中にエトリンガイトが残存していることが Ramlochan により報告されていることから [8]，常温養生では高温養生に比べ SO_4^{2-} 濃度が低いと考えられる。一方，高温養生ではエトリンガイトが分解され，SO_4^{2-} 濃度が高くなると考えられる。

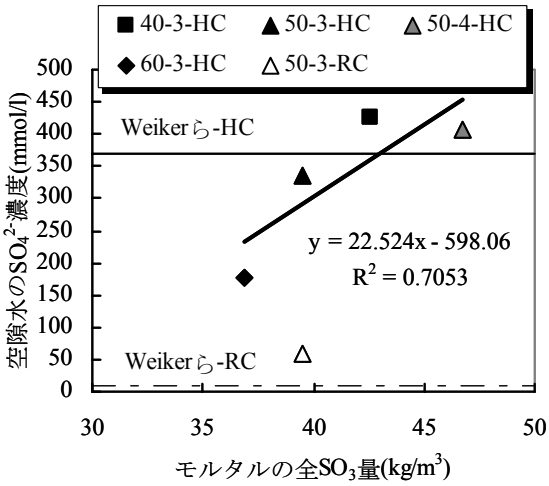
また，高温養生(HC)に着目すると，W/C=50%については SO_3 添加量の増加に伴い，SO_4^{2-} 濃度が大きくなっていることがわかる。また，W/C が小さいほど SO_4^{2-} 濃度が高い傾向にある。前節で SO_3 量が多いほど，また W/C が小さいほど膨張量が大きいことを示しており，これらの要因は SO_4^{2-} 濃度と相関がある。すなわち，セメントの SO_3 量および W/C が SO_4^{2-} 濃度を支配しており，SO_4^{2-} 濃度の制御が DEF 膨張の抑制につながるといえる。

3.3 水和生成物の変化と DEF 膨張の関連性

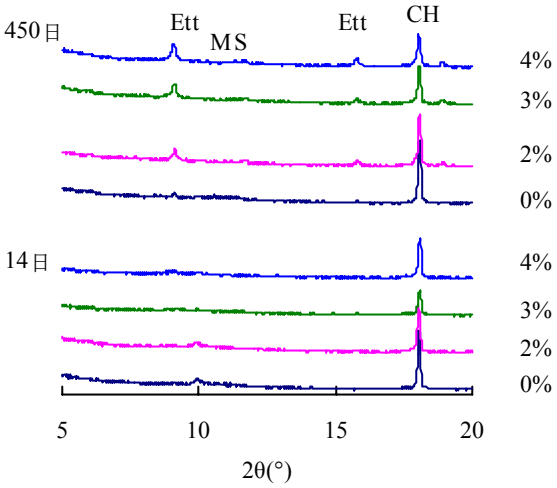
図－４に混和材無混和モルタルの材齢 14 日と 450 日における XRD パターンを示す。経時変化として，SO_3 添加量 2%に着目すると，材齢 14 日でのモノサルフェートのピークが減少し，450 日にかけてエトリンガイトのピークが増加している傾向にあり，Famy らの結果 [6]と同様の傾向が得られている。また，材齢 450 日(**図－４**)につ



図－２　膨張量の経時変化(SO_3=4%)



図－３　全 SO_3 量と SO_4^{2-} 濃度の関係



図－４　混和材無混和モルタルの XRD 分析結果

いてみると，SO_3 添加量が多いほど，すなわち膨張量が大きいほどエトリンガイトのピークが大きい。

また，ここで着目すべき点として，水酸化カルシウム(CH)が挙げられる。CH のピークは SO_3 添加量が多いほど少ない傾向がみられ，熱分析によっても同様の傾向であった。つまり，DEF の生じる条件の一つとして，CH の存在が考えられる。また，膨張を生じていない SO_3 添加量 0%のモルタルでも，若干のエトリンガイトのピークが見られ，膨張を生じるために必要なエトリンガイト量が存在することも考えられるが，エトリンガイトの生成場所等も考慮する必要があると考えられる。

4. 混和材の DEF 膨張抑制効果の考察

前章より本研究の範囲内では, DEF 膨張には高い SO_4^{2-} 濃度と CH の存在が必要であることが考えられた。したがって，混和材の DEF 膨張抑制効果について SO_4^{2-} および CH に着目して考察を行う。

4.1 混和材を混和したモルタルの膨張挙動

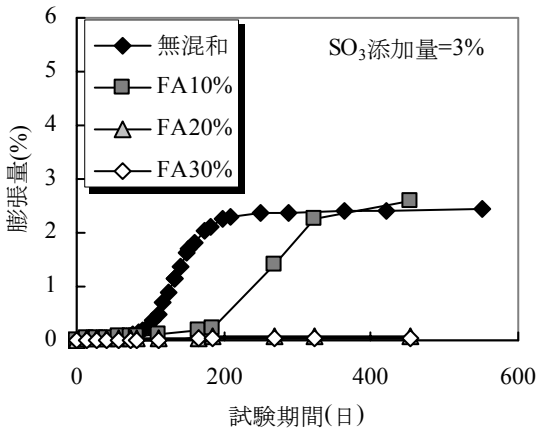
図－５，**図－６**に FA，BFS を混和したモルタルの SO_3 添加量 3%における膨張量の経時変化を示す。FA については，置換率 10%では膨張開始は遅延しているが，膨張量は無混和よりも大きな膨張を示している。また，置換率が 20%では 0.09%の膨張を示しているものの，無混和と比べて約 95%低減している。一方，BFS の場合は置換率 40%以上で膨張はみられず，高い抑制効果を示した。

また，**図－７**に全 SO_3 量と膨張量の関係を示す。なお図中の回帰直線は無混和に関するものである。FA10%ではセメント量の減少による物理的効果を上回って大きな膨張量を示しているが，その他の要因については物理的効果に加え膨張の抑制効果があることがわかる。したがって，FA，BFS のポゾラン反応や潜在水硬性が DEF 膨張の抑制に関係していると考えられる。

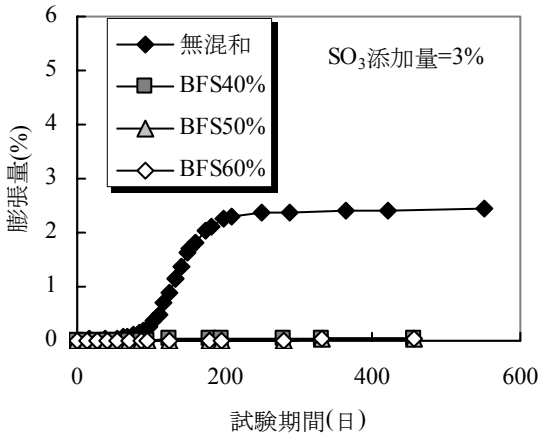
また，BFS の置換率 60%については，硫酸塩をセメント量の 3%添加した場合でも，無混和の SO_3 添加量 0%よりも全 SO_3 量が少ないことから，セメント量の減少による物理的効果が大きいと考えられる。

既往の研究で, セメント組成が DEF 膨張に及ぼす影響については検討され, SO_3/Al_2O_3 モル比等が評価式として考案されている。そのうち Ramlochan はこれらの評価式をもとに，混和材を含む材料組成から評価するためガラス相の Al_2O_3 を考慮した SO_3/Al_2O_3 モル比と膨張量に相関があることを示しており，SO_3/Al_2O_3 モル比が 0.5 以上で膨張が生じるとしている [8]。

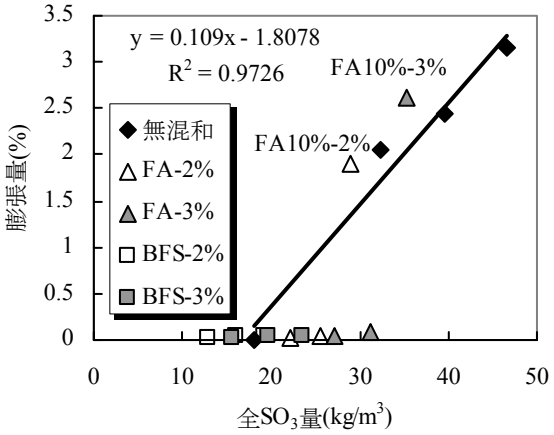
そこで，本研究での混和材中のガラス相の Al_2O_3 を考慮した SO_3/Al_2O_3 モル比と膨張量の関係を**図－８**に示す。なお，FA，BFS については，反応率を考慮せず，ガラス相中の Al_2O_3 量が全量反応していると考え計算した。図より，SO_3/Al_2O_3 モル比の低下に伴い，膨張量が減少しており Ramlochan の結果 [8] と同様の傾向にある。



図－５　FA を混和したモルタルの膨張挙動



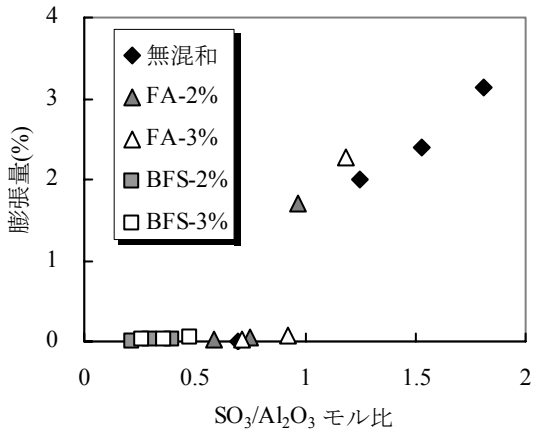
図－６　BFS を混和したモルタルの膨張挙動



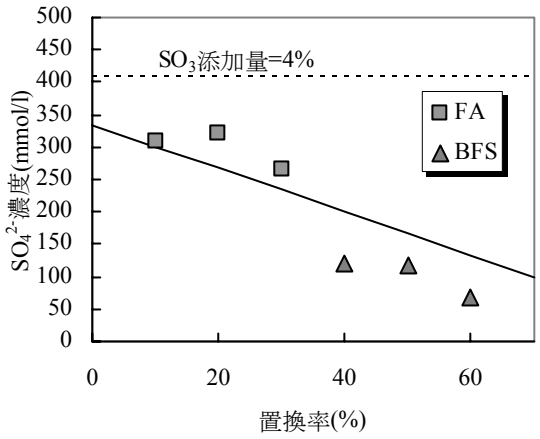
図－７　全 SO_3 量と膨張量の関係

4.2 混和材が空隙水組成に与える影響

図－９に FA および BFS の置換率と空隙水の SO_4^{2-} 濃度の関係を示す。なお，図中の実線は，混和材によるセメント量の減少を考慮したもので, 無混和の SO_4^{2-} 濃度にセメント量の割合を乗じたものである。無混和に比べると FA,



図－８　SO_3/Al_2O_3 モル比と膨張量の関係



図－９　置換率と SO_4^{2-} 濃度の関係

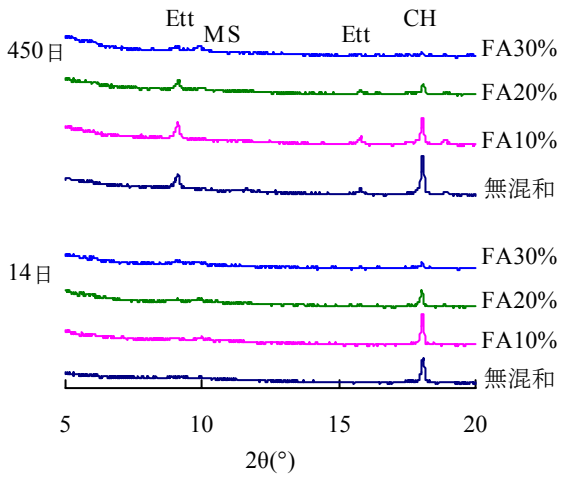
BFS の両者とも SO_4^{2-} 濃度は低減しているが，FA については，セメント量の減少効果よりも高い SO_4^{2-} 濃度を示した。一方，BFS の場合には，物理的効果を考慮した直線よりも SO_4^{2-} 濃度が小さい。

4.3 混和材の混和による水和生成物の変化

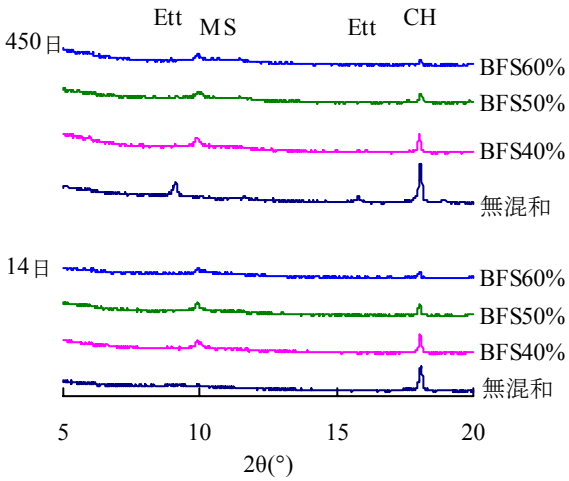
図－１０に FA を混和した場合の材齢 14 日および 450 日における XRD パターンを示す。材齢 14 日において置換率によらずエトリンガイトのピークがみられる。また，CH のピークは置換率 20%，30%では材齢 14 日において無混和に比べ非常に小さいことがわかる。さらに材齢 450 日では CH のピークは減少している。したがって高温養生によって FA の反応は促進されるが，FA の反応は緩慢であり，長期的にも反応が続くと考えられる。また，膨張を生じた FA10%，FA20%については，材齢 450 日ではエトリンガイトのピークが増加している。しかし，30%については，エトリンガイトのピークはほぼ同程度であり，モノサルフェートのピークが検出された。

一方，BFS の場合の材齢 14 日および 450 日における XRD パターンを図－１１に示す。材齢 7 日，450 日の両者で，エトリンガイトのピークはみられず，無混和に対しモノサルフェートが多く，CH のピークは少ないことがわかる。また，材齢で比較しても，モノサルフェート，CH のピークに大きな違いはみられない。従って，BFS は高温養生によりほぼ反応し終えたものと推察される。

以上より，FA および BFS の DEF 膨張抑制効果を考察すると，FA および BFS の両者で，ポゾラン反応および潜在水硬性が発揮され，初期からの CH のピークの低下したこと，また，混和材種類により差はあるものの無混和に比べ空隙水の SO_4^{2-} 濃度を低下したことの 2 点により二次的エトリンガイトの生成が抑制されたと考えられる。また，FA30%でモノサルフェートのピークが検出されたことと BFS が材齢 14 日で無混和に比べモノサルフェートのピークが大きかったことから考察すると，FA



図－１０　FA を混和したモルタルの XRD 分析結果



図－１１　BFS を混和したモルタルの XRD 分析結果

および BFS から供給される Al_2O_3 と空隙水中の SO_4^{2-} との反応によってモノサルフェートを生成したことが空隙水の SO_4^{2-} 濃度低下につながったと考えられる。しかし，

両者の反応速度の違いから，反応が緩慢な FA では長期的にモノサルフェートが増加したが, BFS は反応が速く，材齢 14 日でモノサルフェートが多く存在したと考えられる。従って, FA と BFS の空隙水の SO_4^{2-}濃度の違いは，高温養生中の両者の反応率の影響を受けているものと考えられる。

4.4 DEF のリスク評価と混和材の適正置換率の検討

本研究の範囲では，DEF が生じる条件として，高温養生により空隙水の SO_4^{2-}濃度が高くなること，および CH が存在することを挙げた。

SO_4^{2-}濃度は，モルタル中の全 SO_3 量に大きく影響を受ける。したがって，低 W/C の PC 二次製品などは，セメントの SO_3 量の増加や過剰な高温養生により，DEF のリスクは高まり，養生温度の適切な制御や混和材の使用などによる対策を講じる必要があると推測される。

本研究では, SO_4^{2-}濃度の低減と CH の低減が DEF 膨張の抑制に必要であると考えられた。FA の場合は，置換率 10%では SO_4^{2-}濃度が高く，CH の消費量もそれほど大きくないことから，20%以上の置換率が必要であると考えられる。また，CaO を多く含む FA などでは，CH の消費量が小さいことが予想され，膨張の抑制には置換率を上げる必要がある可能性が示唆された。また，Ramlochan は, FA の品質によって膨張抑制効果が異なることを報告しており [8]，CH の消費量の違いが DEF 膨張の抑制効果に寄与していることが推察される。

一方，BFS では，SO_4^{2-}濃度と CH を物理的に大きく低減でき，さらに潜在水硬性により SO_4^{2-}濃度を低減させる効果も加わり二次的エトリンガイトの生成を抑制したと推察される。したがって，BFS は 40%以上の置換率で DEF 膨張を抑制できると考えられる。

5. まとめ

本研究は，DEF 膨張の生じる条件を明らかにし，混和材による DEF 膨張抑制効果について検討を行った。以下に本研究で得られた知見を示す。

(1) DEF 膨張は，セメント SO_3 量が多いほど，水セメント比が小さいほど大きくなった。これは，空隙水中の SO_4^{2-}濃度が高くなったためと推察された。

(2) DEF による膨張量が大きいほど, エトリンガイトのピークが大きく，水酸化カルシウムが少ない傾向にあった。このことから，DEF を生じる条件として水酸化カルシウムが存在することが必要であると考えられた。

(3) フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末には，DEF 膨張の抑制効果がみられ，フライアッシュ，高炉スラグ微粉末の反応が膨張の抑制に寄与していると推察された。

(4) フライアッシュの場合はセメント量減少による物理的効果より予測される SO_4^{2-}濃度の減少効果比べ高い傾向にあるが, DEF 膨張の抑制効果はみられ，これは，ポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費によるものと推察された。

(5) 高炉スラグ微粉末では，セメント量減少の物理的効果に加え, SO_4^{2-}濃度を低減する効果がみられた。これは高炉スラグ微粉末の潜在水硬性が寄与しているものと推察された。

(6) 本研究の範囲内では，フライアッシュで 20%，高炉スラグ微粉末で 40%以上をセメントに対し質量置換することで DEF 膨張を抑制可能である。

謝辞：本研究を行うにあたり，太平洋セメント(株)中央研究所の山田一夫氏には，DEF に関する貴重な資料，御意見をいただきました。また，河野克哉氏には，空隙水抽出分析において，多大なご協力をいただきました。本研究で使用した XRD は，九州大学中央分析センターの機器を使用いたしました。ここに付記し，厚く御礼申し上げます。

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異常膨張現象, コンクリート工学, Vol.43, No.12, pp.32-38, 2005

2) 社団法人　日本コンクリート工学協会: セメント系材料・骨材研究委員会報告書, pp.121-145, 2005

3) 羽原俊祐ほか: コンクリートの DEF による硫酸塩膨張の生起条件の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.743-748, 2006

4) 星野清一, 平尾宙, 山田一夫: 非晶質混和材を含むセメント鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用, セメント･コンクリート論文集, No.59, pp.14-21, 2005

5) R. S. Barneyback and S. Diamond: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, Cement and Concrete Research, Vol.11, No.2, pp.279-285, 1981

6) C. Famy et al.: Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.5, pp.795-803, 2001

7) W. Weiker, R. Herr: Zu einigen problemen der chemi des portlandzementes, Zeitschrift Chemie, Vol.29, No.9, pp.312-327, 1989

8) T. Ramlochan: The Effect of Pozzolans and Slag on the Expansion of Mortars and Concrete Cured at Elevated Temperature, Ph. D Thesis of Toronto Univ., 2003