

論文 DEF およびアルカリ骨材反応による劣化組織の観察

羽原 俊祐^{*1}・小山田 哲也^{*2}・福田 峻也^{*3}・本田 葉子^{*4}

要旨 : DEF は、蒸気養生などを行ったコンクリート製品に多く見られる現象であり、配合に多くの硫酸塩を含み、70℃以上の高温で養生され、供用時に十分な水分供給が行われる環境下で、供用後数カ月から数年で生じるエトリンガイトの遅延生成による膨張である。本論文では、反応性骨材及び硫酸カリウムを添加させ、ASRとDEFをそれぞれ生起させた。劣化したDEFの水和組織と、ASRにより劣化したコンクリート組織について対比し、それぞれの劣化の特徴をメカニズムの観点から議論した。同一コンクリート硬化体でこれらが同時に生成するか、否かについても、考察を加えた。

キーワード : DEF, エトリンガイトの遅延生成, 膨張, アルカリ骨材反応, ASR, 水和組織

1. はじめに

エトリンガイトの遅延生成と呼ばれる劣化現象は、DEF(Delayed Ettringite Formation)と呼ばれ、硬化後数年を経たコンクリートの内部組織全体に生じる膨張ひび割れと、ひび割れ部分に大量のエトリンガイト(Aft)の二次生成が特徴づけられる。膨張量は1%を上回る。80年代に発見され、精力的な研究¹⁾²⁾がなされ、配合時にある量以上の硫酸塩を含むこと、高温の蒸気養生が行われた場合(マスコンクリートなどでは高い断熱温度上昇を受けた場合、供用時でも高温に供された場合も当てはまる)、供用時に十分な水分供給があること、この三条件が重なった場合に、発生することが確認された³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。また、硫酸塩は、カルシウム化合物よりも、アルカリ化合物の場合のほうが、著しく発生しやすいことから、劣化現象が発見された当初から、アルカリ骨材反応(ASR)と関係づけて討論された。なかには、DEFはアルカリ骨材反応の一つ現象と考える報告もある¹¹⁾。本研究では、反応性骨材、硫酸カリウム添加、蒸気養生を行い、DEF及びASRを実験室内にて再現させ、反応性・非反応性骨材の影響、蒸気養生の影響、硫酸アルカリの影響、保管状況の影響について検討し、また、DEF及びASRにより劣化した硬化体の組織観察を加え、DEF及びASRの劣化メカニズムの類似点・相違点について議論した。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に使用したセメントは、市販の早強ポルトランドセメント(密度3.14g/m³, ブレーン比表面積4450cm²/g)を使用し、硫酸カリウムは試薬特級を粉砕したものを利用した。硫酸カリウムは、セメント中のSO₃量のほか

に、SO₃量として2.0%添加した。この場合のアルカリ量の添加は、R₂O換算では1.6%となる。セメント中R₂Oは2.2%となる。

骨材は、ケイ石細骨材及び代表的なアルカリ骨材反応性骨材(ASR骨材)として火山ガラスを含む安山岩質骨材から粒度調整された細骨材を用いた。モルタルの成形性を考慮し、細骨材は、それぞれ2.5mmで篩分けし、2.5mm以下のものを使用した。なお、アルカリ骨材反応性骨材のアルカリシリカ反応性試験方法(化学法)(JIS A1145)の結果は、Rc 45mmol/L, Sc 109mmol/Lで、「無害ではない」の判定結果である。

2.2 モルタルの成形

細骨材として、2.5mm以下のケイ石砕砂及びASR骨材を用い、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に準拠し、長さ測定用プラグをセットできる型枠を用い、4x4x16cmに成形した。長さ変化は、所定の材齢後、20℃の恒温室内にてダイヤルゲージにより行った。

2.3 養生

蒸気養生(加熱養生)は、前養生20℃4時間後に、20℃/hr.の速度で、DEFを必ず生起させるため⁶⁾、通常よりは高い最高温度が90℃まで加温し、90℃で12時間保持した後、徐々に冷却を行い、24時間後に取り出した。蒸気養生を行わない供試体は、混練後、20℃恒温槽内にて湿空養生を行った。混練り24時間後に、長さ測定を行った。後に、20℃水中養生または骨材のアルカリシリカ反応性試験方法(モルタルバー法)(JIS A1145)に準拠して、40℃恒温槽内にて、下面に水を保持した密閉容器を用い、湿空養生をおこなった。

2.4 組織解析

*1 岩手大学 工学部社会環境工学科准教授 博(工) (正会員)

*2 岩手大学 工学部社会環境工学科助教 博(工) (正会員)

*3 オリエンタル白石株式会社 施工・技術本部 修(工)

*4 岩手大学 工学部建設環境工学科

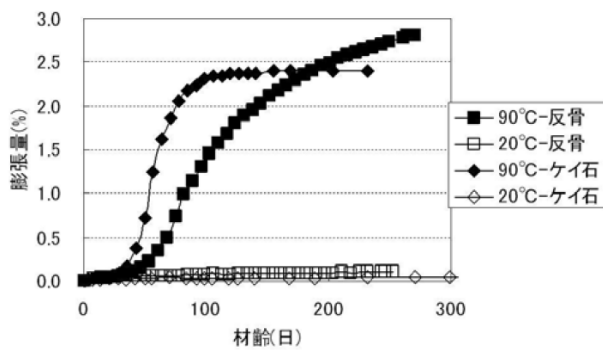


図-1 20°C水中養生のモルタルバーの長さ変化

材齢 150 日を超えた硬化モルタルについて、切断し、研磨試料を作成した。SEM/EPMA により、背面反射電子像 (BEI) 観察を行った。また、観察像中の測定点において組成分析を実施した。

3. 実験結果

3.1 モルタルの長さ変化

2 種類のケイ石、ASR 反応性骨材を用い、90°C 蒸気養生モルタル及び蒸気養生を行わなかったモルタルの 20°C 水中保管した場合の長さ変化を図-1 に示す。

DEF は、これまでの研究¹⁾⁻¹⁰⁾から、図-2 に示すように、十分な硫酸塩があること、蒸気養生など高い温度での養生、20°C 程度の常温で、十分な水の供給があることの三条件が重なった場合に生起することが知られている。骨材の種類にかかわらず、90°C 蒸気養生を行ったものは、大きな膨張を示し、蒸気養生を行わなかった供試体では膨張しない結果となった。

膨張開始時期や膨張量は、骨材の種類により異なり、ASR 反応性骨材のほうが膨張開始時期は遅いが、最終膨張量は大きい。蒸気養生を行わず 20°C の水中保管では、ASR 反応性骨材を用いた場合でも、ケイ石骨材の場合と同様に、膨張は見られない。一方、後述するように、

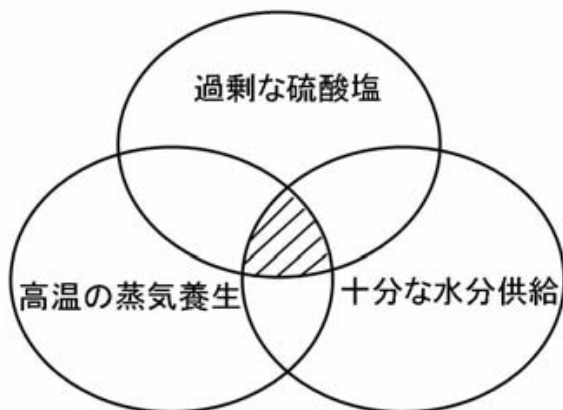


図-2 DEF の生起条件⁵⁾

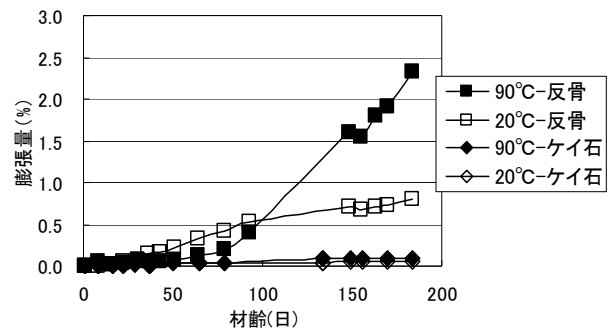


図-3 40°C 湿空養生のモルタルバーの長さ変化

40°C の湿空養生では膨張が見られることから、20°C 水中養生では、材齢 300 日においても、アルカリシリカ反応 (ASR) による膨張はほとんど認められないと判断できる。

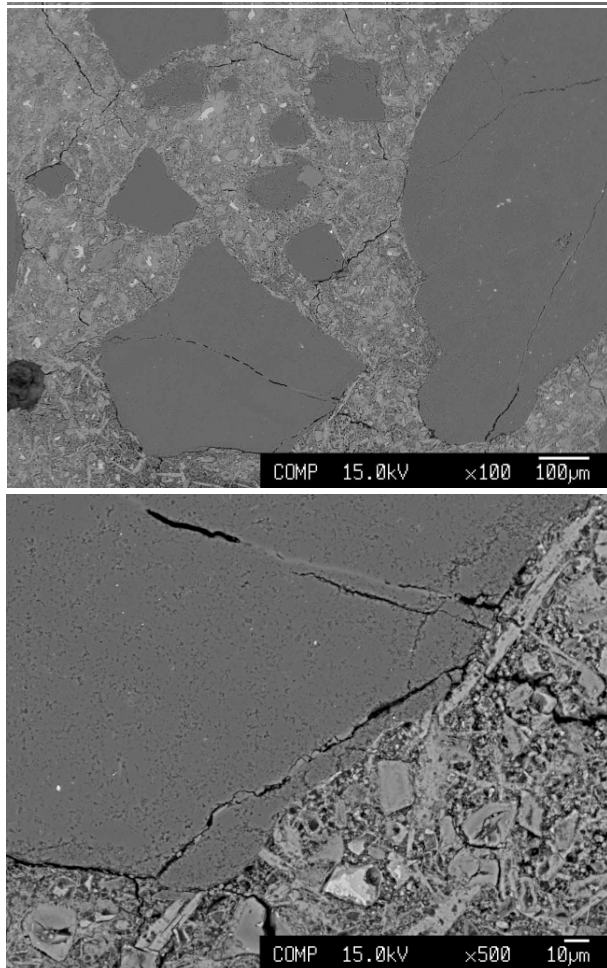
40°C 湿空養生のモルタルバーの長さ変化の結果を図-3 に示す。ここでは、蒸気養生を行ったモルタルのうち、ケイ石骨材を用いたモルタルでは膨張が見られず、ASR 反応性骨材を用いた場合のみ、膨張が生起している。組織観察の結果で後述するが、40°C という温度では、エトリンガイト (AFt) の再生成は認められず、DEF による膨張は生起していないことになる。蒸気養生を行わないモルタルにおいては、ASR 反応性骨材を使用した場合には膨張が生起する。膨張開始は 30 日と早期であるが、最終膨張量は、蒸気養生の場合に比べて小さい。

40°C と 20°C という保管温度の違いが、DEF と ASR のそれぞれの生起が偏る結果となった。40°C では、アルカリシリカ反応が促進され、ASR による膨張が認められるが、一方、エトリンガイト (AFt) の再生成は進まない。別途、試験終了後の硬化モルタルについて X 線回折試験を行った結果、エトリンガイト (AFt) が確認できなかったこと⁵⁾⁶⁾からも、DEF が生起していないことが確認された。エトリンガイトの生成には、環境温度も大きく影響する。20°C では、アルカリシリカ反応が促進されず、膨張が生じず、エトリンガイトの生成に適した温度域であることから、DEF のみが認められ、膨張をもたらした。

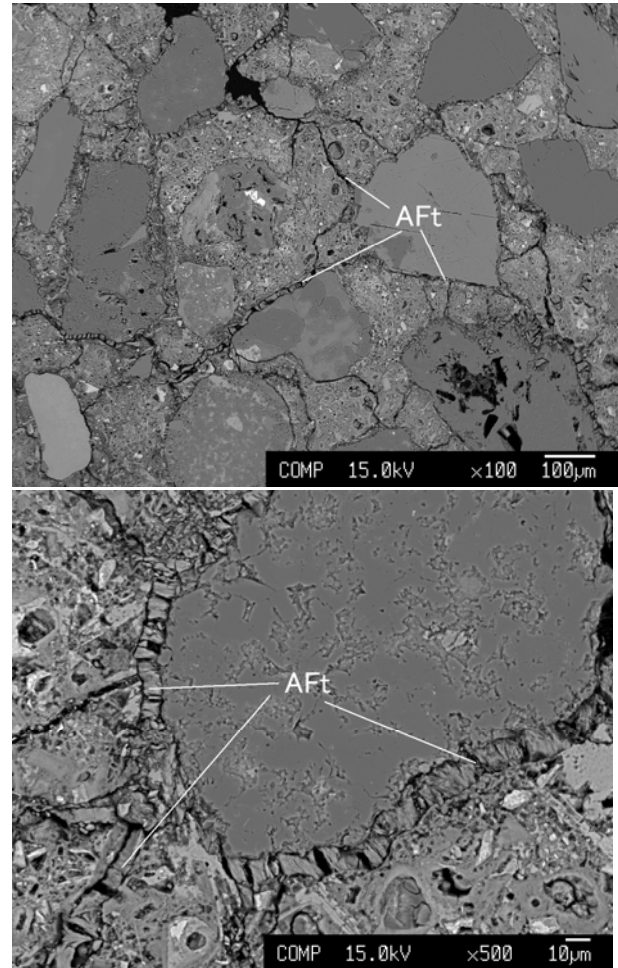
3.2 硬化体組織

ASR 反応性骨材を用い、90°C 蒸気養生を行い、40°C 湿空養生を行い、ASR による膨張を起こした硬化モルタル及びケイ石骨材を用いて、90°C 蒸気養生を行い、20°C 水中養生を行い、DEF による膨張を起こした硬化モルタルの反射電子像 (BEI) を図-4 に示す。上図は低倍率、下の図は高倍率の図である。

左側の ASR を起こした硬化モルタルでは、反応性骨材に貫通する亀裂が認められ、その中に K-Si-Ca に富むア



A S R劣化した硬化モルタルの背面反射電子像(BEI)
(骨材内部の亀裂に ASR-gel が見られる。)



D E F劣化した硬化モルタルの背面反射電子像(BEI)
(亀裂には AFt(エトリンサイト)の析出が見られる。)

図－4 膨張後の硬化モルタル研磨面の組織観察

ルカリシリカゲルが確認される。また骨材周辺部にもアルカリシリカゲルが確認される。亀裂は、骨材からペーストマトリックス部分に伸びているものもある。エトリンサイトの集積組織などは観察されない。

右側のDEFを起こした硬化モルタルでは、骨材を取り囲むように、亀裂が発生し、その亀裂内部にはS-AIに富むエトリンサイト(AFt)の集積組織が観察される。どの亀裂にも一様に、エトリンサイト(AFt)が充填されている。亀裂の厚さも10 μm程度でほぼ一定である。亀裂はマトリックス内でそれぞれ、結合して網目状に広がっている。骨材を貫通する亀裂は認められない。このように、ASR劣化とDEF劣化では、反射電子像による劣化組織においても、大きな相違があることが分かる。

3.3 DEFとASRの比較

DEFとASRの比較を行う。ここで得られた結果に、さらにこれまでの知見を加えて、作用要因、供用環境、

空隙水中のイオン濃度変化¹²⁾などを総合して、両者の比較を表－1に要約することができる。

アルカリ反応性(ASR)骨材は、ASRにおいては、必要不可欠な生起要因である。しかし、DEFにおいては、必要不可欠な要因ではなく、図－1の結果からも非反応性の骨材においてDEFは生起する。アルカリについてはASRではその量に応じて、硬化体の空隙水中のOHイオン濃度が高くなり、骨材の反応量、溶解シリカ量が増えることから必須の要因と考えられる。DEFにおいてもアルカリは、重要な役割を果たしている。エトリンサイトは高温で分解してモノサルフェートなどの別の硫酸塩を含むセメント水和物に転化する。アルカリが多いほど、空隙水は高いpHを示す。pHが高いほど、エトリンサイトの安定域は小さくなり、不安定となるため、エトリンサイトの分解を促進する。これまでの研究⁵⁾⁶⁾⁷⁾でも硫酸アルカリを添加した場合には、蒸気養生の加熱速度の緩急にかかわらず、他の硫酸塩(たとえば無

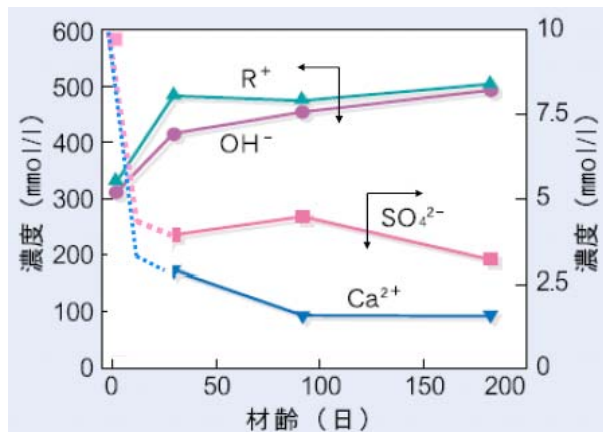


図-5 空隙水中の各種イオンの濃度変化¹²⁾

表-1 ASRとDEFの比較

	ASR	DEF
反応性骨材	◎	-
アルカリ	◎	○
硫酸塩	-	◎
蒸気養生	-	◎
反応(保管)温度	高い程よい 40℃	20℃
水分の供給	○	◎
膨張量	0.1%	1%
空隙水中の硫酸イオン濃度	低い	高い
空隙水中のOHイオン濃度	高い	低い
研磨面の骨材	骨材に貫通亀裂	骨材に亀裂無、 ペ-スト中亀裂

水石こう) などより、DEFが生起しやすいことが確認されている。DEFにおいて、アルカリは加速要因として影響する。

ASRにおいては、硫酸塩はむしろ抑制要因となる。硫酸塩特に、可溶性の硫酸塩の場合は顕著である。理由について、コンクリート中の空隙水中の各イオン濃度から説明を行う。図-5は、混練水及び空隙水中のアルカリ、Ca、OH、SO₄イオンの挙動の一例¹²⁾を示す。材齢初期では半水石こうや硫酸アルカリからの硫酸イオンの供給があり、硫酸イオン濃度は飽和レベルに到達する。OHイオンが高くなれば、Caイオンと反応して、水酸化カルシウムとして沈積する。これにより、材齢数日まではOHイオンは低く一定に抑えられる。硫酸イオンは、反応してエトリンガイト(Aft)の析出により、消費され、それに伴い、未反応の石こうの溶出が進行し、やがて、硫酸イオンが枯渇し、溶液中の硫酸イオン濃度は低下する。これと連動してOHイオンは徐々に増加し始める。硫酸イ

オンは、蒸気養生などによるエトリンガイトの分解があるうと、なかるうと、材齢初期には高く、材齢の経過に伴い、減少する。OHをあげる働きは、硫酸アルカリの硫酸イオンの対であるアルカリイオンであり、またクリンカー鉱物中に固溶しているアルカリも水和が進むにつれ、空隙水中に溶出し、空隙水中でのアルカリ濃度はさらに高くなる。これは、アルカリ(Na, K)はともに、セメント水和物にはほとんど固定されないためである。こうして、空隙水中のOHイオンが高くなり、Caイオンとの溶解度積の関係から、Caイオン濃度も材齢が経過するにつれて、著しく低くなる。空隙水中のOHイオン濃度は、混練直後は低いが、材齢の経過にともない、高くなる。

蒸気養生など、硬化体を70℃以上の高温に置くことがなければ、DEFは生起しない。これまでの研究⁶⁷⁾により、確認されている。この温度以上になれば、温度が高いほど、蒸気養生直後の硬化体中の遊離硫酸イオン量が高いことが確認されている¹⁰⁾。なお、DEFには、蒸気養生以外にも現場打ちコンクリートなどで高温に曝された場合には生起する可能性があることが指摘されている¹¹⁾。

反応(保管)温度については、ASRでは、骨材からのシリケートの溶出は高温ほど促進され、アルカリシリカゲルの生成も促進される。図-1及び図-3の反応性骨材を使用し、蒸気養生を行わなかった水準を比較すると、高温の反応温度ほど、早期に大きな膨張量を示す。40℃90日(180日)は、化学の一般則では10℃上昇で2倍の反応速度とすると、20℃では、4倍の2年以上の材齢に相当することになる。一方、DEFでは、エトリンガイトの生成は、20℃程度の温度が適しており、40℃では、エトリンガイトはほとんど生成しない。DEFでは高温で供用されるような場所では生起しにくいことになる。

供用時の水分補給では、ASRでは湿空程度でも十分にアルカリシリカゲルの膨潤が起こるが、DEFではエトリンガイトは溶解析出反応を示すので、空隙水が十分に充填されているほうが、エトリンガイトの再生成は起こりやすい。実際に、DEFの場合の20℃養生での湿空養生と水中養生で膨張量を比較すると、水中養生を1とすると湿空養生では0.5程度であった⁵⁾。

膨張量の大きさは、DEFでは2%程度にまで達するが、ASRでは本実験では1.4%と大きな膨張を示したが、通常0.3%程度である。膨張量からすると、DEFの膨張は著しく大きい。

硬化体の観察結果については、図-4に示したように、DEFでは骨材を貫通する亀裂は生じない。硬化体内で組織的に結合力の弱い骨材とペースト界面の遷移帯に

亀裂は生成しやすい。しかも亀裂はペーストマトリックスにネットワーク状に結びつき、その厚さ（亀裂の幅）は10 μ m程度と一様である。一方、ASRでは亀裂は骨材内にも存在し、ペースト部分にまで貫通する亀裂もある。それらが互いにネットワーク状にはなっておらず、反応性骨材内部とその周辺部にアルカリシリカゲルが生成し、膨張をもたらしている。このように、硬化体観察からも亀裂の状態などはASRとDEFとの間で容易に区別することができる。

以上のように比較できる。この結果から、DEFとASRとは、生起要因が互いに関係する場合もあるが、劣化現象としては、まったく違った現象であると区別することができる。

3.4 DEFとASRの生起の順序についての考察

3.3節では、実験結果をベースにDEFとASRによる劣化現象の比較を行った。3.4節では、アルカリ骨材反応で劣化したコンクリートを観察すると、エトリンタイトの集積して析出する場合が見られるとする報告¹³⁾も散見され、両者が同時に生起するのか、何れかが優先するのかについて考察を加える。

3.3節で述べたように、DEFとASRによる劣化は、それぞれ別の劣化現象であり、同時に起こる可能性が低い。図-5の各イオン濃度の挙動を考慮し、ASRとDEFが同時に起こるとすると、先行してDEFが起こるコンクリートでは、高温の蒸気養生後、空隙水中の硫酸イオン濃度は高く、エトリンタイトの再生成が起こり、DEFが生じる。その後、硫酸イオン濃度の低下、OHイオンの上昇により、ASRが生起すると考えるのが妥当である。潜在的にDEFの危険性のあるコンクリートでは、ASRよりもDEFによる膨張が先に生起するといえる。逆に、OHイオン濃度が高い場合には、アルカリ骨材反応は進むが、硫酸イオン濃度が低ければ、エトリンタイトの再生成は起こらない。DEFではなく、そのほかの硫酸塩劣化として考えると、硫酸塩が外部から供給された場合には亀裂内にエトリンタイトが生成する場合もあるが、表面部などの外面に近いところ限定され、亀裂厚さが一様にはならない。両者が同時に生起するような条件は、共通点にズレがある。

5. まとめ

ASR反応性骨材及びケイ石骨材を用い、硫酸カリウムを添加することより、ASR及びDEFを再現し、それらの膨張挙動、硬化体組織について解析し、両者を比較し、類似点・相違点を明らかにし、それぞれが同時に起こる場合の可能性等について、考察を加え、以下の結論を得た。

- 1) DEFとASRとは別の生起要因により生ずる異なった劣化現象である。
- 2) コンクリートの供用条件により、劣化の進行が著しく異なる。DEFでは40℃の高温ではほとんど進行しないが、20℃程度の常温で進行する。ASRでは高温ほど、進行しやすい。
- 3) 膨張による亀裂に特徴があり、硬化体を観察することで、成因を判定することができる。DEFでは骨材を貫通する亀裂は存在せず、骨材とセメントペースト界面に亀裂が発生し、亀裂の幅はほぼ一定で内部にエトリンタイト(Aft)が充填する。ASRは反応性骨材に亀裂が局所的に発生し、ペーストに部分的に貫通する場合もある。アルカリシリカゲルが亀裂や空隙に充填する場合がある。
- 4) 両者は別の劣化現象であり、同時に起こる可能性が低い。同時に起こる場合には、空隙水中のイオン濃度の挙動からDEFが生じた後に、ASRが発生する可能性が高い。

参考文献

- 1) Shimada Y., Dissertation of chemical path of ettringite formation in heat-cured mortar and its relationship to expansion, Northwestern University, 2005
- 2) Taylor H. F. W., Famy C., Scrivener K. L., Delayed Ettringite Formation, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.683-693, 2001
- 3) 羽原俊祐: 図解コンクリート事典(p.14-15, p.18-19), オーム社, 2001.12
- 4) 羽原俊祐, 硫酸塩膨張とDEF, セメント・コンクリート, No.671, p.61-63, 2003.1
- 5) 羽原俊祐, 福田峻也: コンクリートのエトリンタイト遅延生成-DEF劣化によるコンクリート製品のひび割れ現象と対策, コンクリートテクノ, Vol.26, No.3, p.9-16, 2007.3
- 6) 羽原俊祐, 福田峻也, 小山田哲也, 藤原忠司, 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報告集, Vol.28, p.743-748, 2006
- 7) 羽原俊祐, 福田峻也, 小山田哲也, 藤原忠司: DEFによるコンクリートの硫酸塩膨張現象について-材料, 蒸気養生及び保管条件の影響-, セメント・コンクリート論文集, No.60, p.335-341, 2006
- 8) 福田峻也, 羽原俊祐, 小山田哲也, 藤原忠司: DEF膨張に及ぼすセメント, 骨材, 硫酸塩の影響, セ

- メント・コンクリート論文集, No.61, p.358-363, 2007
- 9) 福田峻也, 羽原俊祐, 松尾久幸, 薄葉信一: モルタル及びコンクリートにおける DEF 膨張について, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, p.723-728, 2008
- 10) Hanehara S., Oyamada T., Fujiwara T., Re-production of delayed ettringite formation in concrete and its mechanism, the 1st International conference on microstructure related durability of cementitious composites, (Nanjing, China) ISBN: 978-2-35158-065-3, 2008
- 11) Thomas M., Folliard K., Drimalas T., Ramlochan T., 2008, Diagnosing delayed ettringite formation in concrete structures, Cement and Concrete Research, Volume 38, pp.841-847, 2008
- 12) 小早川真, 小津博, 羽原俊祐: 硬化フライアッシュセメントモルタルの空隙水中の溶存イオン濃度の経時変化, セメント・コンクリート論文集, No.53, p.102-109, 1999
- 13) M. Collepardi,: A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete, Cement and Concrete Composites, Vol.25, p.401-407, 2003,