

研究委員会 エトリンタイトの遅延生成 (DEF) に関する研究委員会

羽原 俊祐*1・川端 雄一郎*2・小川 彰一*3・兵頭 彦次*4・吉田 夏樹*3

要旨: 高温養生を受けたコンクリートで、硬化後に水分が供給されるとエトリンタイトの再生成 (遅延生成) に伴ってコンクリートが膨張する場合がある。現状では DEF に関する知見が十分に体系化されるには至っておらず、特に国内での構造物での DEF による劣化のリスクは明確でない。本研究委員会では、DEF による膨張およびそれに伴う構造物の劣化について、そのメカニズムや材料科学的な観点からの診断、海外構造物の事例解析と国内構造物との比較、構造物での抑制対策を総合的に整理した。国内での構造物の DEF 膨張劣化事例は限定的であるものの、そのリスクについて、材料科学および構造物の観点から委員会で議論した成果を報告する。

キーワード: エトリンタイト, 遅延生成, 膨張, リスク, メカニズム, 診断

1. はじめに

高温養生を受けたコンクリートにおいて、硬化後に水分が供給されると、エトリンタイト (Ett) が再生成し、それに伴い、コンクリートが膨張する現象が国内のコンクリート二次製品で報告され¹⁾、近年では海外でマスコンクリート等の構造物の事例も報告されている^(例えば、2)。このような現象は DEF (Delayed Ettringite Formation) と称されており、国内で DEF により明らかに劣化した構造物の事例は報告されていないものの、劣化の可能性が指摘されているものもある^{3) 4)}。DEF による膨張は類似の膨張現象であるアルカリシリカ反応 (ASR) よりも膨張量が大きいことから、DEF により膨張が発生した場合には構造物にひび割れを生じさせるほか、過度な変形など、構造的に悪影響を与える可能性がある。しかしながら、現状では DEF に関する知見が十分に体系化されるには至っておらず、特に国内での DEF による膨張、またそれに伴う構造物での劣化 (DEF 劣化) のリスクは明確でない。一方、JCI の「マスコンクリートのひび割れ制御指針」(以下、マスコン指針)⁵⁾では、DEF ひび割れに対する照査が追加されたことから、実務で DEF に対する事前対策が必要な事例も今後増加する可能性がある。

このような背景の下、DEF に関する最新情報を整理するとともに、改めて国内での DEF による構造物の劣化のリスクを議論する必要があると考え、JCI-TC173A「エトリンタイトの遅延生成 (DEF) に関する研究委員会」を設置した。本委員会では、2年間の活動期間において、4つのWGを設置し、DEFによる膨張およびそれに伴う構造物の劣化について、そのメカニズムや材料科学的な観

表-1 委員構成

委員長	羽原俊祐	岩手大学
幹事長	川端雄一郎	港湾空港技術研究所
幹事	小川彰一	(株)太平洋コンサルタント
	兵頭彦次	太平洋セメント(株)
	吉田夏樹	(一財)日本建築総合試験所
委員	浅本晋吾	埼玉大学
	東洋輔	オリエンタル白石(株)
	五十嵐豪	東北大学
	上原元樹	(公財)鉄道総合技術研究所
	白井達哉	大成建設(株)
	蔵重勲	(一財)電力中央研究所
	斎藤豪	新潟大学
	玉滝浩司	宇部興産(株)
	寺本篤史	広島大学
	取違剛	鹿島建設(株)
	松下哲郎	(株)竹中工務店
	野村博史	住友大阪セメント(株)
	宮本慎太郎	東北大学
村岡史朗	中日本高速道路(株)	
森泰一郎	デンカ(株)	
顧問	佐藤良一	広島大学
旧委員	西岡由紀子	(株)竹中工務店

点からの診断、海外構造物の事例解析と国内構造物との比較、構造物での抑制対策を総合的に整理した。これらの知見を基に、DEFによる膨張に対して、どのように対

*1 岩手大学 理工学部 システム創成工学科 社会基盤・環境コース 教授 博士 (工学) (フェロー会員)

*2 (国研) 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博士 (工学) (正会員)

*3 (株) 太平洋コンサルタント ソリューション営業部 博士 (工学) (正会員)

*4 太平洋セメント (株) 第2研究部 高機能コンクリートチーム 博士 (工学) (正会員)

*5 (一財) 日本建築総合試験所 試験研究センター 材料部材料試験室 博士 (工学) (正会員)

応すべきか、また今後必要な研究は何か、幅広い観点から議論を重ねた。本稿では、これらの活動成果の概要を報告するとともに、DEF 研究に関する今後の展望について述べる。表-1 に委員構成を示す。

2. コンクリートの DEF 膨張ポテンシャルと構造物での DEF 劣化リスク

DEF という用語は、Ett の遅延生成を指すものであり、DEF 自体はコンクリートを膨張させ、構造物にひび割れや過大な変形等をもたらす劣化に至ると考えられる場合があるが、これは必ずしも正しくない。重要な点は、遅延生成した Ett が膨張圧を発現し、コンクリートに膨張・ひび割れを生じさせることである。したがって、本委員会では、まず化学反応の結果 Ett が遅延生成する「DEF」とそれによって生じる「DEF 膨張」を明確に区別した。

その上で、コンクリートが DEF 膨張を生じ得る潜在性と、その潜在性を有するコンクリートで構造物が DEF 劣化を生じる可能性に分類して考える。すなわち、前者をコンクリートの DEF 膨張ポテンシャル、後者を構造物での DEF 劣化リスクとする(図-1)。なお、DEF 劣化は、DEF 膨張によって構造物に生じる変状、例えば変形やひび割れ、耐荷力の低下などを包含したものとする。コンクリートの DEF 膨張ポテンシャルは、ある材料がある高温作用を受けて生じるものであり、一般的に材料組成と高温作用の2つの要因で議論される。一方、構造物の DEF 劣化リスクは DEF 膨張ポテンシャルと合わせて、具体的な構造物の構造・形状・寸法・環境などを考慮し、水分移動や物質移動、拘束条件などで議論すべきものである。現状の研究レベルで構造物の DEF 劣化リスクを定量的に議論することは極めて困難ではあるものの、構造物の DEF 劣化に対するリスク対応を議論する上で、ポテンシャルとリスクが混同されることが多かったことから、本委員会では明確に区別して提示した。本稿において、3-4 章では主に DEF 膨張ポテンシャルに関する観点で、5 章では主に DEF 劣化リスクの観点で取りまとめを行った。

2.1 コンクリートの DEF 膨張ポテンシャル

高温養生を受けたコンクリートの DEF 膨張ポテンシャルは、高温作用だけでなく、コンクリートの使用材料や配合など、多くの要因に影響される。詳細は 3 章を参照されたい。一般的に、国内のセメントは海外と比較して SO₃ 量が少ない(図-2)ことを根拠に、海外と比較してコンクリートの DEF 膨張ポテンシャルは低いと考えられてきた。しかしながら、近年の室内実験の結果に基づけば、ある一定以上の高温履歴(国内のデータでは SO₃ 無負荷で 80°C 以上)を受ければセメント・コンクリートは DEF 膨張を生じることが報告されている⁹⁾。また、5 章で示す通り、国内の構造物であっても 70~80°C を超

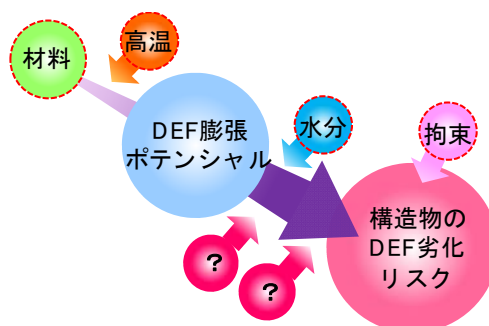


図-1 DEF 膨張ポテンシャルと DEF 劣化リスクの概念図(赤丸点線はリスク対応要因)

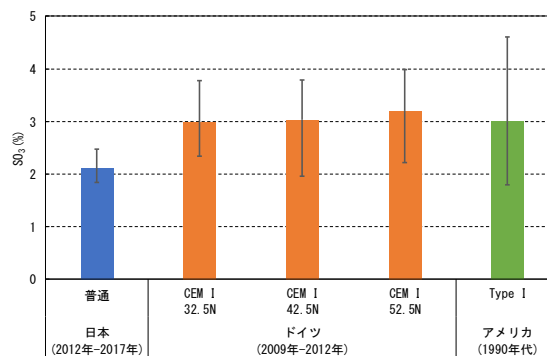


図-2 各国のセメントの SO₃ 量の比較

えるような高温作用を受けた構造物は多く存在する。したがって、高温作用を受ければ、コンクリートが DEF 膨張のポテンシャルを有すると考えるのが妥当である。

2.2 国内での構造物の DEF 劣化リスクと海外工事への注意喚起

国内において、幾つか DEF 劣化の可能性が指摘された構造物はあり^{3), 4)}、構造物での DEF 劣化が明らかに発生した事例は現状報告されていない。本委員会では、フランスの DEF 劣化構造物の公開情報²⁾と比較し、構造物での DEF 劣化リスクを検討した(5 章)。その結果、あくまでも限定された情報の比較ではあるものの、日仏の DEF 劣化構造物の特徴に大きな差は見られなかった。すなわち、現状として DEF 劣化の主要因として考えられているものだけでなく、他要因が存在している可能性や各要因の複合作用が強く影響している可能性が考えられた。

一方、海外工事では、当該地域の材料を使用することから、DEF 劣化のリスクは不明確である場合が多い。特に、アジア域では DEF が疑われる事例も報告されており⁵⁾、海外工事では既に BS や ACI 等に基づいた温度規制が摘要されている場合もある。いずれにしても、海外工事においては特に経験が少ないことから、DEF 劣化に対する注意が不可欠である。

2.3 ポテンシャルとリスクの相違

上述した通り、多くのコンクリートが DEF 膨張を生じるポテンシャルを有している可能性がある。一方、現在国内での DEF による構造物の劣化・損傷事例の報告は極

めて少ない。これは、コンクリートとしての DEF ポテンシャルは高くとも、構造物としてのリスクは想定よりも低いという可能性を示唆している。すなわち、DEF のポテンシャルと DEF 劣化のリスクが等価ではないことを意味しており、構造物での DEF 劣化に対するリスク対応を考える上では、今後他要因の影響を明確にするとともに、膨張ポテンシャルと劣化リスクを結びつけるための研究が必要であること示している。

例えば、マスコンクリートでは、一般に部材中心部が最も高温となるため、コンクリートの膨張ポテンシャルは最も高い。一方、現状のメカニズムの理解では、コンクリートが DEF 膨張を生じるためには空隙水の pH が低下する必要があり、水分供給や物質移動の観点で中心部のリスクが必ずしも高いかは明確でない。国内での DEF 劣化事例が極めて限定的である現時点では推測の域を出ないが、DEF 劣化に対するリスク対応を考える上では、DEF 膨張ポテンシャルの議論のみでなく、その他の要因との複雑な関係性を明確にすることが不可欠である。

2.4 DEF 劣化リスクへの対応と今後の研究展望

一般に、リスクへの対応の方法はリスク発生の際の影響度とリスクの発生可能性で大まかに分類することがで

きる。一方、現状として DEF 劣化というリスクに対して、その発生可能性や影響度を定量的に評価することは極めて困難である。そのため、DEF 劣化を確実に抑えることを主眼に、例えばマスコン指針⁵⁾では DEF 劣化の防止が求められ、水分供給に着目して照査位置を決定し、コンクリートの材料組成および配合に応じた最高温度の限界値を定めて照査を行うこととなっている。IFSTTAR の DEF 劣化防止指針²⁾もマスコン指針と同様のアプローチとなっているが、水分供給を幾つかのレベルに分類して、また構造物の重要度のレベルも考慮した上で、これらのリスクマトリクスから対策のレベルを決定するという点で若干の違いがある。

一方、DEF 劣化に関して未解明な点も現状多いことから、リスク対応の方法として、主として DEF 膨張ポテンシャルの最小化、すなわちコンクリートの材料組成および配合または施工（最高温度）での事前対策が要求されている。現状、特に国内では DEF 劣化というリスクが未知である以上、膨張ポテンシャルが限りなくゼロになるよう要求されるのは理解できるものの、今後幾つかのリスク対応要因を複合的に組み合わせ、段階的に劣化リスクの低減を図るような仕組み作りが必要であり、そのた

表-2 DEF 劣化進行メカニズムと主反応

進行段階	主な反応	備考
練混ぜ成形 (前養生期間)	・エトリングaitが生成	・エトリングaitは、内部水和物と outer C-S-H と密接に混合した部分に小さな結晶として生成
高温養生	・エトリングaitが分解し、硫酸イオン、アルミン酸イオンが細孔溶液に放出) ・inner C-S-H が形成し、硫酸イオンとアルミン酸イオンの取込み	・エトリングaitは高温ほど分解しやすい ・硫酸イオンは、inner C-S-H 表面に吸着し、高い pH、高い温度、および高いイオン強度でより吸着する。 ・アルミン酸イオンは inner C-S-H の構造に取り込まれる ・内部水和物への硫酸イオンとアルミン酸イオンの取込みはエトリングaitから放出されたものだけではないと考えられる ・分解したエトリングaitはエトリングaitが生成していた場所に微細なモノサルフェートとして存在すると考えられている。 ・最も膨張を生じる前養生期間、高温養生期間があるのは、エトリングaitの分解と硫酸イオンを吸着する inner C-S-H の形成のタイミングが重要な因子
常温養生 (湿潤環境)	・温度、pH、イオン強度が低下 →内部水和物から硫酸イオン、アルミン酸イオンが放出 →エトリングaitが生成しやすくなる（溶解度が低下） ・内部水和物と outer C-S-H とが密接に混合した微細領域に、エトリングait結晶が生成し、膨張圧を発生 ・微細領域のエトリングaitは、オストワルド成長でひび割れや粗大空隙に再析出	・inner C-S-H への硫酸イオンの吸着は完全に可逆的であり、pH、温度、イオン強度で放出され、濃度勾配で外部水和物に供給 ・微細領域でのエトリングait生成はモノサルフェートを結晶核として生成し、また、内部 C-S-H からアルミン酸イオンが供給されてエトリングaitに利用されると考えられている ・より微細な空隙で生成するエトリングait結晶は、より大きな膨張圧を示す ・DEF では骨材は膨張しないので、骨材と膨張するペースト部分との界面にギャップが形成される。ギャップに生成するエトリングait結晶はオストワルド成長によるものであり、膨張には寄与しない（ペースト膨張説）。ただし、ギャップに生成するエトリングaitも膨張に寄与するとした見解もある（結晶成長圧説）。

<用語>

内部水和物：セメント粒子が存在していたところに生成する水和物。

inner C-S-H（内部 C-S-H）：内部水和物として生成する C-S-H。inner C-S-H でも、高温養生直後の段階では、電子顕微鏡観察で電子密度が高く、明るく見えることから、lighter C-S-H とも称される。また、水和が進行すると密度が低下し暗く見える部分が生成することから、これらは darker C-S-H とも称される。

外部水和物：セメント粒子が存在していた部分の外側（練混ぜ水であった部分）に生成する水和物。

outer C-S-H（外部 C-S-H）：外部水和物として生成する C-S-H は、outer C-S-H または外部 C-S-H と称される。

めの体系的な研究が不可欠であろう。

また、今後、DEF 膨張が構造物または部材の構造性能に与える影響について、精力的に研究されることが望まれる。DEF の自由膨張率は数%であり、ASR と比較すると非常に大きいことから、構造性能の低下への懸念が強い。しかしながら、部材レベルでの研究事例は国内外でもほとんどないのが現状である。室内実験によれば、DEF 膨張による RC はりの変形挙動は ASR 膨張によるものと比較して大きく異なるとの報告がある。一方で、鋼材による拘束で膨張率を相当に低減させるという結果も報告されており、現実的に DEF 膨張によって構造物がどのように劣化するのか明確でない部分がある。例えば ASR の場合、新設時にはアルカリ総量の規制等の事前対策が一般的に実施されている。これにより一定のリスクは低減されたものとみなし、その上で、万が一 ASR が発生した場合には、一般に事後維持管理（土木学会示方書の維持管理区分 B）を適用する。ASR の場合、これまでに劣化した構造物が存在し、それに対応した補修技術も確立されてきたことから、このような対策が可能になっている。

上述した通り、自由膨張下の DEF 膨張が ASR 膨張より格段に大きかったとしても、拘束下での DEF 膨張が ASR のそれと同程度であれば、維持管理段階での対応で十分な可能性もある。このように、設計時の事前対策に過度に対応を要求するのではなく、設計と維持管理の双方でリスクを低減させるという考え方も排除されるべきではなく、今後継続的に議論を重ねる必要がある。そのためには、材料面の研究だけでなく、構造面も不可欠であり、さらに設計・照査で DEF 劣化対策として要求すべきレベルからそれを達成するための照査技術や事前対策、万が一 DEF が発生した場合の維持管理手法なども体系的に議論されるべきである。また、新設時であれば、事前対策に対する費用負担の発生は必須であり、それに対して合理的な説明責任ができるよう、多方面に渡る研究が活発に行われる必要がある。

3. DEF 膨張の材料科学的メカニズム

DEF は、初期材齢時に高温履歴を受けたセメント系硬化体において、一度分解したエトリンガイトがその後生成され、場合により膨張を生じる現象である。しかしながら、エトリンガイトの生成量と膨張率とは直接的には相関せず、エトリンガイトは、劣化を生じていないコンクリートでも観察され、DEF においても巨視的なエトリンガイトは膨張に寄与しないとされる。このような現象が DEF を生じるメカニズム理解をより困難としている一因と考えられる。DEF 膨張のメカニズムは完全に理解されたものではなく、相反する見解や不明な点も多く残されている。表-2 に既往の知見から、DEF の劣化進行

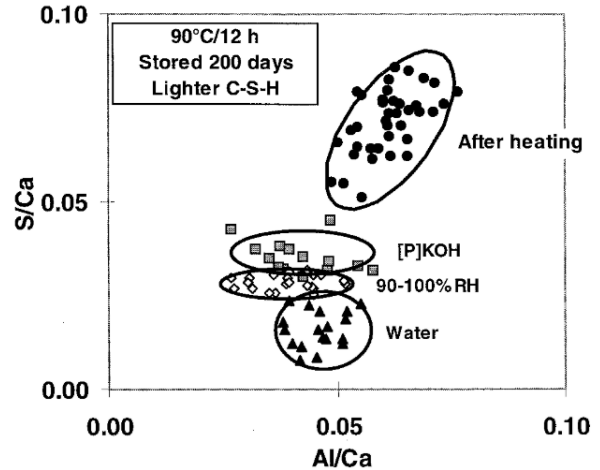


図-3 90°C 養生後、室温養生 200 日(水および KOH 溶液)の inner C-S-H の S/Ca 比および Al/Ca 比⁷⁾

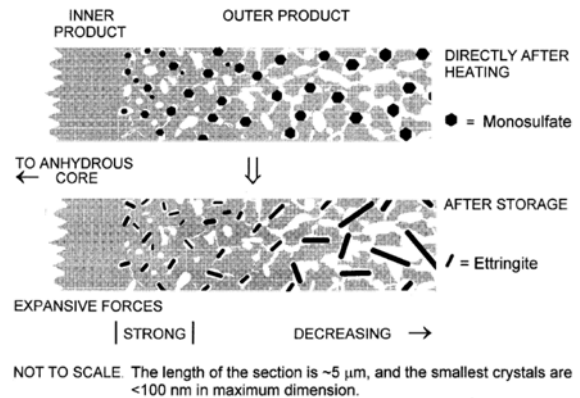


図-4 DEF 膨張のメカニズムの概念図⁹⁾
(斜線領域は固相を、空白領域は空隙を示す)

メカニズムを関係する主な反応とともに示す。DEF による膨張は化学的反応と捉えられやすいが、物質移動抵抗性に影響を与える物理的な要因も大きい。以下、この表に基づき、DEF による膨張と材料科学的な知見を示す

3.1 エトリンガイトと安定性

エトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) は断面が六角形をした柱状をしており、セメント系材料の水和物の中でも結晶水を多く持つ鉱物で、ペースト中では時に数ミクロン以上の長さまで成長する。

エトリンガイトの安定性は、周囲の温度、液相中の pH などの影響を受ける。安定性に対する温度影響は、およそ 60-70°C の温度域を境にして、これより低温であれば Ett が、高温であればモノサルフェート(Ms)が、それぞれ安定して存在する。高温履歴を受ける前までに生成した Ett は高温養生で分解し、その構成成分である硫酸イオンやアルミン酸イオンが細孔に放出され内部 C-S-H

に取り込まれる。

3.2 DEF における C-S-H の役割

(1) イオン供給源としての役割

図-3 に、高温養生直後の inner C-S-H (セメント粒子の内部に生成した C-S-H) と、高温養生後の 200 日室温での水中養生、湿空養生、および細孔溶液と同じ濃度の KOH 溶液養生後の inner C-S-H の組成を示す⁷⁾。

高温養生直後に生成した inner C-S-H にはイオウ(S)とアルミニウム(Al)が高濃度で存在し(図中の黒丸●)、これは、高温養生で Ett が分解して生じた硫酸イオンが inner C-S-H に吸着し、またアルミニウムイオンが C-S-H 構造に取り込まれたと考えられている。また、200 日室温で水中養生した場合は、inner C-S-H (図中の黒三角▲)のイオウ(S)およびアルミニウム(Al)の濃度が低下していることから、inner C-S-H からこれらイオンが放出され、Ett の供給源となることが分かる。室温養生において細孔溶液と同じ濃度の KOH 溶液を用いると、イオウ(S)の濃度低下は少なく(図中のグレー色□)、膨張は遅れる。これらは、高温養生後の湿潤環境でアルカリが外部に溶出することで、イオウ(S)およびアルミニウム(Al)が inner C-S-H から細孔に供給され、DEF 膨張を生じることを示す。

なお、C-S-H への硫酸イオンの吸着は、C-S-H 表面に完全に可逆的に生じ、高い pH、高い温度、および高いイオン強度でより増加する⁸⁾。また吸着した硫酸イオンは高温養生からの冷却、およびその後の室温養生期間において、濃度勾配によって inner C-S-H から細孔溶液に放出されると考えられる。

(2) 微視的なスケールでのエトリンサイト生成

図-4 に Taylor らが示す DEF 膨張メカニズムの概念図⁹⁾を示す。高温養生前の室温での養生期間において生成した Ett は、カルシウムアルミネート相(C₃A)と石膏の反応で生成し、outer C-S-H と密接に混合した小さな結晶として形成される。この Ett は高温養生で分解され、Ms となる。この状態が図-4 上図で、inner C-S-H には Ett が分解して硫酸イオンとアルミン酸イオンが取り込まれる。

その後の湿潤環境で、アルカリは外部に溶出して pH やイオン強度が低下し、inner C-S-H から硫酸イオンが脱離して細孔溶液に放出される。温度も低下しているので、Ett の溶解度は低下し析出しやすくなり、outer C-S-H によってつくられる微細構造中で Ett が生成し膨張を生じる。この状態が図-4 下図である。微細構造中の Ett は 5 μ m 程度以下で、この微細な Ett 生成が大きな膨張を生じると考えられている。なお、結晶成長圧の大きさは、細孔の形状および過飽和度に依存することが知られ、Scherer¹⁰⁾によると、細孔における結晶/溶液界面の曲率を κ_{CL} 、表面エネルギーを γ_{CL} とした時、式(1)が成り立ち、結晶成長圧はそれが成長する細孔のサイズと反比例し、

結晶成長する細孔が小さいほど、大きな結晶成長圧を生じることが示されており、この考え方を基に DEF 膨張の検討も実施されている¹¹⁾。

$$\gamma_{CL}\kappa_{CL} = \frac{RT}{v_c} \ln\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (1)$$

3.3 DEF と ASR

DEF と ASR は、外観上の劣化性状に差異がないことが報告され、また、化学的側面においても相互に抑制する反応は知られてなく、何れか一方の膨張で微細なひび割れ等が生じて水が供給されれば、もう一方の反応も進みやすくなることは容易に推定できる。DEF および ASR 両者の併発のメカニズムについて、例えば国内でも実験的検討はなされているが¹²⁾、完全には理解されておらず、劣化原因の推定や将来予測につながる診断方法には多くの課題が残されている。

3.4 DEF 膨張に及ぼす要因の整理

(1) セメント組成等の影響

DEF 膨張に及ぼす影響因子として、Ett 組成に着目し系内の SO₃ 量や SO₃/Al₂O₃ 比で整理した知見が多く、概して、SO₃/Al₂O₃ 比が大きいほど、アルカリ量(Na₂O_{eq})が多いほど、また比表面積が大きいほど DEF による膨張が生じやすい。また、アルカリ量によって DEF による膨張が最も大きくなる SO₃ 量に変化する、いわゆるペシマム現象が生じることも報告されており、上記の指標のみで DEF による膨張を予測することは困難なこともわかっている。膨張の予測を DEF index などとして、セメント鉱物種類や含有率、アルカリ量(Na₂O_{eq})などを指標とした予測式が提案されている^{13,14)}。

(2) 前養生期間、高温養生温度及び期間

DEF 膨張は、前養生期間、高温養生温度および期間などが影響し、様々な条件で DEF 膨張との関係を研究した事例がある。これら要因は単独に影響するものではなく、膨張を生じやすい範囲や閾値があり、セメントの SO₃ 量、アルカリ量や鉱物組成などが影響して複雑に絡む。概して、前養生の期間は 4 時間程度、膨張を引き起こす高温養生温度の閾値は、60~70°C の間にあると言われ、メカニズムの観点からは、Ett の分解と硫酸イオンを吸着する inner C-S-H の形成のタイミングが重要な因子と考えられる。また、必ずしも高温作用は初期だけでなく、硬化後に与えられた場合であっても DEF 膨張が生じることが報告されている¹⁵⁾。

(3) 混合材の影響

混合材の膨張抑制効果は、現象的な知見はあるが、抑制メカニズムに関する知見は少ない。フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、メタカオリンなどの混和材量は概して DEF 膨張を抑制するが、シリカフュームの効果は比較的低い¹⁶⁾。混合材には Al を含むものが多く、SO₃/Al₂O₃

比を低下させ、エトリンタイトの生成からは混合材の添加は現象的には抑制方向である。しかし、置換率によっては膨張抑制効果が小さく、また、逆に膨張開始までの期間を短くする場合もある。抑制効果を発揮する混合材は、Al の含有率が高く、Ett は生成するが膨張しない¹⁶⁾ことが示されているが、メカニズムの観点から不明な点が多く残されている。また、混合材の添加による組織の緻密化が物質透過性を抑制して DEF 膨張を抑制することも指摘されている¹⁷⁾。

(4) 骨材の影響

DEF による膨張はセメントペーストでも生じることから系内の骨材の存在は必須ではない。しかしながら、骨材の存在、粒子径の増大は膨張速度を早め、これは、骨材の遷移帯の存在で、アルカリ成分の溶出を早め Ett 生成に必要な硫酸イオン等の物質移動抵抗性が低下すると考えられている。また、用いる骨材種類によっては膨張を促進し、DEF は高温養生過程を経るため骨材の熱膨張係数が影響すると指摘されている¹⁸⁾。石灰石骨材は、これらの効果に加え、その一部がセメントと反応してカーボアルミネートが生成し、遷移帯の品質を向上させるため、骨材が存在することで早める膨張開始時期を遅延させる効果を有すると考えられる。一方、石灰石骨材が DEF 膨張に負の影響を与える事例¹⁹⁾も報告されており、今後研究が必要である。

3.5 DEF 膨張に対する拘束の影響

DEF 膨張に対する拘束影響に関する研究は少なく、DEF による RC 構造物のひび割れ性状は、拘束の影響を強く受けることが知られている。DEF と同じ内部膨張を生じる ASR では、膨張の駆動力となるアルカリシリカゲル (ASR ゲル) は流動性を有するため、ASR ゲルの移動により拘束方向の膨張圧は緩和され、拘束直角方向の膨張が大きくなる。一方 DEF では、拘束とプレストレスはいずれも、応力のかからない方向に大きな影響を与えることなく、拘束方向の DEF 膨張のみを減少させると考えられている¹⁹⁾。

4. DEF の材料科学的診断に関する文献レビューおよび共同試験

4.1 DEF の材料科学的診断に関する文献レビュー

(1) 顕微鏡観察

DEF の診断において、コンクリートの組織に生じた変状を観察することが第一に重要である。実体顕微鏡、偏光顕微鏡、電子顕微鏡 (SEM) などで試料を観察する際に注意すべき点として、Hime らは、DEF と ASR を見分けることの重要性を指摘している²⁰⁾。Johansen らは、ASR では、骨材粒子にひび割れが生じ、周囲のセメントペーストまでひび割れが延びる特徴が見られる一方で、Ett 生

成によるペーストの膨張は、骨材周囲に「ギャップ」を生じさせる特徴があると述べている²¹⁾。Hime ら²⁰⁾や Thomas ら²²⁾も同様に、DEF の診断では、骨材周囲のギャップに着目すべきとしている。ただし、拘束下における実際のコンクリート構造物で DEF 膨張が発生した場合、実験で見られるような明瞭なギャップが見られない場合もあり、その点には注意が必要である。

また、Famy は、高温履歴を受けたペーストにおける SEM 像の特徴を報告し、高温時に生成するいわゆる inner C-S-H は緻密であり、組成像が明るく見えること (lighter C-S-H) や、後養生により、lighter C-S-H より内側に生成する inner C-S-H は、組成像が相対的に暗く見えること (darker C-S-H) などを報告しており⁷⁾、高温履歴の有無を判断する目的で、観察時に着目すべき点と言える。

(2) 各種の機器分析

DEF の診断において、XRD はあまり有用ではないと考えられており²⁰⁾、これは、結晶性の低い Ett が捉えられないこと²⁰⁾や、そもそも Ett の生成量と DEF による膨張には相関性が認められないため²³⁾である。一方で SEM-EDS は、室内実験において inner C-S-H の組成分析などに用いられており (3.2(1)で述べた検討など)、得られた知見から、DEF 診断への応用が期待されている。

(3) コアの潜在膨張性試験

フランスの LCPC (現 IFSTTAR) は、DEF に関するコアの残存膨張試験を提案している (LPC Test method No.67)²⁴⁾。最適な採取位置を判断し、直径 80~110mm のコアを採取して (ダムなどの場合は 150mm)、長さを 150~200mm に成形する。20±2°C の水中に 1 日浸漬させたのち、試験体側面にゲージプラグを貼り付ける。その後、再び水中に浸漬させ、少なくとも 1 年間は長さ変化を記録する。試験後には、SEM によって変状を観察することが推奨されている。

また、Thomas らは、橋梁の DEF 事例の報告において、コアの潜在膨張性試験を提案している²²⁾。実構造物から φ50mm×100mm のコアを採取し、Ca(OH)₂ 溶液 (常温) と、1M の NaOH 溶液 (80°C) に浸漬させる。前者で膨張する場合は DEF、後者で膨張する場合は ASR が劣化要因としている。

4.2 DEF の潜在膨張性の予測手法に関する文献レビュー

(1) セメントの分析値による潜在性の予測

Zhang らは、セメントの分析値を用い、SO₃/Al₂O₃ が 0.8 以上、DEF index ((SO₃/Al₂O₃) × ((SO₃+C₃A) /10) × (Na₂Oeq)^{1/2}) が 1.1 以上になると、DEF による膨張が生じるとしている¹³⁾。ただし、このような計算による予測手法は、必ずしも DEF を予測できるものではないことも指摘されている⁶⁾。

(2) コンクリート試験体の膨張試験

フランスの LCPC (現 IFSTTAR) は、コンクリート試験体の膨張試験方法を提案している (LPC Test method No.66)²⁵⁾。実配合のコンクリートで実環境を模擬して高温養生を行った試験体について、20°C 水中 7 日間、38°C・RH30% 7 日間の養生を 2 サイクル行ったのち、20°C の水中へ少なくとも 12 カ月間浸漬する。2017 年 (英語版は 2018 年) に改定された IFSTTAR の指針²⁾が示す規準に従い、DEF の潜在性を判断する。

4.3 DEF の診断におけるコンクリートの分析方法の実例

これまでの報告によれば、様々な DEF の診断事例があり、蒸気養生を行った枕木の事例、マスコンクリートの事例、ASR が主要因と診断された事例、DEF が ASR を促進させたとする事例、反対に ASR が DEF を促進させたとする事例などが挙げられる。これらの報告の詳細は、本研究委員会の報告書で取りまとめているので、これを参照されたい。いずれの事例においても顕微鏡観察を主体とした材料科学的診断が行われており、有用な知見が示されている。また、ASR との複合事例においては、詳細な手法が確立されている ASR 診断 (鉱物学的考察やコアの膨張試験など) を軸に ASR の有無および DEF の有無が判断されている。DEF 診断において、ASR と見分けることは重要な要素であり、大変参考になる。なお、近年報告されている DEF のメカニズムと照合すると、必ずしも正しい診断とは言えない事例もあり、注意を要する。

4.4 DEF 膨張を起こした試験体についての共同試験

(1) 共同試験の目的

診断 SWG の委員で同一の試験体を分析し、既往の知見をトレースして現象の理解を深めること、共通の認識や課題を持つことなどを目的として共同試験を行った。本稿では、成果の一部を報告する。

(2) 試験体の概要

使用材料は珪砂および白色ポルトランドセメントとした。セメントの化学成分を表-3 に示す。W/C50%、S/C1.0 のモルタルで 40×40×160mm の試験体を作製し、前養生 (20°C) を 4 時間行ったのちに、90°C で 10 時間の高温養生を行った。自然冷却させたのちに、20°C の水中に 11 年間静置させたものを試験対象とした。11 年後の膨張率は約 2% である。試験体の外観を写真-1 に示す。

(3) 試験結果の概要

セメントの組成から計算された SO_3/Al_2O_3 は 0.698、DEF index は 0.3 であり、前者は 0.8 未満、後者は 1.1 未満であるにも係わらず、試験体は約 2% も膨張している。これらの予測式で、必ずしも DEF が予測できるものではないことが分かった。

試験体を SEM で観察した結果を写真-2 に示す。骨材周囲にギャップが形成され、ギャップやペースト中のひ

表-3 セメントの化学成分

化学成分 (%)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
22.88	4.60	0.19	65.13	1.35	2.52	0.05	0.06

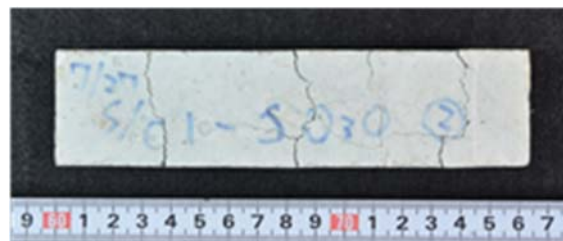


写真-1 試験体の外観

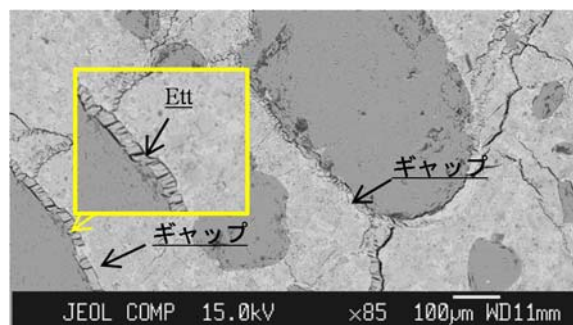


写真-2 骨材周囲のギャップとエトリンサイト

表-4 国内でのマスコンクリート構造物の事例

項目	橋梁		一般構造物	水理構造物
	上部工	下部工		
データ数	10	13	12	2
最高温度(°C)	65-86	63-83	60-87	61-64
W/C(%)	35-42	34-55	42-60	43-55
セメント量(kg/m ³)	393-472	280-473	269-418	269-358
セメント種類	H,N,BB	BB,N, L,H,M	BB,N,L	BB,FB
部材厚(m)	0.5-5.8	1.0-8.5	0.8-4.5	2.0-3.0

び割れは、ほぼ Ett で埋められていた。文献²⁰⁻²²⁾に示される DEF の特徴を明瞭に観察することができた。WDS (波長分散型 X 線分光器) による元素分析により、ペーストの分析を試みたが、ペースト中の微細な Ett 成分は、長期の浸漬中に、ギャップやひび割れ中の Ett の生成・成長に消費されているものと推察され、ペースト中に Ett は見当たらなかった。同様に、セメント粒子の inner C-S-H の観察を試みたが、11 年間で水和は十分に進行しているためか、lighter C-S-H や darker C-S-H を見分けることは困難であった。なお、試験体に ASR の兆候は認められなかった。

(4) 共同試験のまとめ

既往の文献²⁰⁻²²⁾が示すとおり、骨材周囲にギャップが

表-5 フランスでの DEF 劣化構造物の特徴³⁰⁾

	橋梁 1	橋梁 2	橋梁 3	橋梁 4	橋梁 5	橋梁 6
建設年	1955	1990	1980	1988	1982	1989
対象部材	柱頭部	主塔基礎	柱頭部	柱	柱頭部	柱基礎
劣化までの期間 (年)	27	6	9	10	10	8
環境	防水不良	浸水・乾湿	排水不備	浸水・乾湿	雨水	雨水, 吸水
最高温度 (°C)	80	79	80	80	69	75
W/C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
セメント種類	CEM I	CEM I	CEM I	CEM II/A	CEM I	CEM II/A
単位セメント量 (kg/m ³)	430	400	400	380	350	385
SO ₃ 量 (%)	2.5	2.8	2.6	2.5	3.4	2.5
C ₃ A 量 (%)	11.2	8.2	9.8	7.0	10.4	7.0

認められた。この特徴を捉えることは、DEF 診断に有用な可能性がある。

既往の文献²⁰⁾が指摘するように、DEF の材料科学的診断において、ASR と見分けることが重要と考えられる。今回の共同試験では、この検討はできなかった。DEF と ASR の相互作用については不明な点が残されており、今後、さらなる研究が望まれる。

5. 構造物・部材での DEF 劣化リスク

国内外の DEF に関する指針類^{2), 5), 26)}に示される最高温度の限界値や材料の種類・組成等の DEF 発生要因に基づき、国内のマスコンクリート構造物およびプレキャスト部材の温度履歴、材料構成、部材寸法等について実態を調査した。

5.1 マスコンクリート構造物

表-4 は、国内の既発表文献(239 件)を収集し、実測あるいは解析によってコンクリート部材内の最高温度が 60°C を超えている構造物(37 件)の情報を整理したものである。橋梁上部工で高温履歴を受けたものは、主に早強ポルトランドセメントを 400kg/m³ 以上用いたコンクリートが適用されたケースであった。また、冬期においては給熱・保温養生することにより高温になるケースも確認された。橋梁下部工については、高炉セメント B 種や低発熱系のセメントを用いるケースが多く、単位セメント量も橋梁上部工に比べると少ない傾向であった。ただし、夏期に施工される場合や部材厚さが大きい場合は、パイプクーリングによる温度上昇抑制の措置を施したとしても、80°C 以上になるケースが確認された。それ以外には、地中連続壁が 85°C 以上の温度に達するケースがあった。

5.2 プレキャスト部材

プレキャスト部材について、養生温度に関する推奨値や実際の部材の温度履歴について実態を調査した。主要

表-6 国内セメントの組成の一例³¹⁾

	C ₃ A (%)	SO ₃ (%)
普通	9.07	2.10
早強	8.41	2.98
中庸熱	3.48	2.24
低熱	2.51	2.38

な規準類²⁷⁾⁻²⁹⁾に示されるプレキャスト部材の養生温度を整理した結果によれば、蒸気養生温度は 65~70°C 以下に制御することが推奨されていた。実態調査によれば、規準類における推奨値や養生時の燃料コスト等を踏まえ、製品工場の蒸気養生温度は 40~60°C 程度の範囲に制御されていることが多いようであった。一方、部材内部の温度はセメントの水和発熱によって制御された養生温度とは必ずしも一致しないことが知られている。一例として、プレキャスト PC 桁(部材厚: 0.7m)の実態調査によれば、蒸気養生温度を 50°C に制御しても、部材内の最高温度は 80°C 以上に達する可能性があることがわかった。また、プレキャスト部材には、比較的水和反応が早い普通・早強ポルトランドセメントが多く用いられていた。

5.3 DEF 劣化リスク

国内外の指針類に示される DEF 劣化の発生条件を、国内のマスコンクリート構造物やプレキャスト部材に照らし合わせ、DEF 劣化リスクを有する可能性がある構造物・部材の特徴を抽出した結果、国内においても少なからずこれに合致する構造物・部材があった。また、フランスでの DEF 劣化構造物の事例の特徴(表-5)³⁰⁾と比較したところ、類似の事例は多く存在することが確認された。また、セメントの組成に着目すると、CEM I (ポルトランドセメント) は国内のセメント(表-6)と比較して、SO₃ 量や C₃A 量が若干高く、この組成の違いの影響

が強い可能性も考えられるが、橋梁2の事例では国内セメントと類似の組成で DEF 劣化が生じている。また、CEM II/A（混合材 20%以下）の事例もある。

これらの数値のみで比較すると、国内の構造物であっても、セメントの化学組成の幅を考えれば、構造物で DEF 劣化が発生しても違和感はない。一方、同じような条件で、諸外国の構造物では数 mm オーダーのひび割れが発生するような過大な DEF 劣化事例が報告されているのに対し、国内においては主だった事例が報告されておらず、現状ではこれだけの情報では DEF 劣化の原因を明確に説明できていない。このように、DEF 劣化の実状は必ずしも現状の理解で整理された要因のみでは説明できない可能性が考えられ、2章で述べた通り、今後の研究が不可欠である。

6. DEF 劣化に対する事前対策の国内外比較とマスコン指針への提言

6.1 国外の指針類の DEF 劣化に対する温度規制値とマスコン指針との比較

国内外の指針類を分析し、それぞれの DEF の対策方法・考え方について整理した。国外の指針類では、DEF 劣化に対する温度の限界値として 65~70°C が採用されており、材料（特にセメント種類や混合材置換率）の違いで最大 85°C まで許容されていた。マスコン指針も同様に、セメント種類や混合材置換率に応じて 65~80°C を採用している。

6.2 マスコン指針の運用上・技術上の課題の整理

マスコン指針における DEF ひび割れの照査フローについて、設計者・施工者の観点から検証を行った。また、マスコン指針での最高温度の限界値の決定方法について検討した。マスコン指針では、コンクリート中の SO₃ 総量またはアルカリ総量で決定されるのに対して、国外ではセメント従量で決定するものもある。メカニズムの観点から考えれば、主に SO₃ 量と Al₂O₃ 量のバランスが重要であり、セメント従量で温度規制値を決定する方が合理的な可能性もある。マスコン指針の規制値はモルタルやコンクリートのデータを単位セメント量 300kg/m³ に換算した上で設定されている。例えば SO₃ 総量 9kg/m³ は単位セメント量 300kg/m³ の場合にセメントの SO₃ 量が 3%ということの意味するが、同じセメントで 500 kg/m³ のコンクリートを製造すれば SO₃ 総量が 15 kg/m³ となる。極論をすれば単位セメント量の大きなセメントペーストになるほど DEF のリスクが高いことになる。

アルカリ総量に関して、我が国のセメントは一般に低アルカリ（等価アルカリ量 0.5~0.6%）であり、一般的な配合では 3.0kg/m³ を超過することはない。アルカリ総量

3.0kg/m³ を超過するコンクリートとして超高強度コンクリートなどで対象になる可能性があるが、元データでは超高強度コンクリートを対象とした実験は実施されておらず、適用範囲を超えている可能性がある。急結剤等を添加した吹付けコンクリートなどでもこれらの規制値を超過する可能性はあるものの、マスコン指針の想定温度域に到達するかは疑問が残る。コンクリートのアルカリ総量を 3.0kg/m³ 以下にすることは ASR の観点からも非常に重要であり、ASR が DEF を促進する可能性を勘案すると、アルカリ総量の規制値は見直しが必要である。

また、これまでの実験的事実を勘案すると、セメント量の増加は必ずしも DEF リスクを高めることに直結しない。W/C の低下は物質移動を抑え、DEF 膨張発生が遅らせることができるというのは一般的理解である。例えば、マスコン指針の考え方では低 W/C の PC 構造物は DEF 劣化のリスクが高いことになるが、一方で PC 構造物は物質移動抵抗性も高く、ひび割れも許容しないことから、長期間にわたって DEF が発生しない可能性も十分に考えられる。DEF 膨張の開始を遅延する効果を如何に見込むか、議論の余地は多々あるものの、アルカリ総量または SO₃ 総量で温度を規制することによる妥当性を今後検証する必要がある。

これらの課題について、本研究委員会で課題解決に向けた具体的方策まで提示するには至らなかったが、今後のマスコン指針における DEF の取扱いにおいて議論すべき項目を整理した。

7. まとめ

本研究委員会では、材料科学的メカニズムから構造物における劣化事例解析まで、幅広い観点から構造物の DEF 劣化を取り扱った。結論として、現状の理解の範囲で国内の DEF 劣化リスクを定量的に表すことは難しいが、本研究委員会では、我が国における DEF への理解のボトムアップを行い、その上で今後研究すべき内容や課題を提示した。特に、構造分野の観点からの DEF 研究は国際的にも不十分であり、DEF による過大な膨張によって構造物がどのようになるのかは十分理解されておらず、大きな研究課題である。今後、本研究委員会の成果を基に、コンクリート構造物の設計から施工、維持管理にわたって、DEF 劣化に対するリスクを合理的に低減するように、DEF に関する研究がより活発に行われることを期待したい。

参考文献

- 1) 川端雄一郎，松下博通：高温蒸気養生を行ったコンクリートにおける DEF 膨張に関する検討，土木学会論文集 E2, Vol.67, No.4, pp.549-563, 2011

- 2) IFSTTAR: Recommendations for preventing disorders due to delayed ettringite formation, 2018
- 3) 鶴田孝司ほか：場所打ちコンクリート構造物におけるエトリングタイトの遅延生成に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，pp.679-684，2015
- 4) 後藤和彦，小川彰一，東丸直頌：遅延エトリングタイト生成（DEF）による劣化が疑われる橋台の調査事例，土木学会第 73 回年次学術講演会，pp.783-784，2018
- 5) 日本コンクリート工学会：マスコンクリートのひび割れ制御指針 2016，2016
- 6) 川端雄一郎ほか：長期室内試験に基づく DEF 膨張の影響要因の評価，セメント・コンクリート論文集，Vol.69，No.1，pp.527-534，2015
- 7) Famy, C., Scrivener, K.L., Atkinson, A., Brough, A.R.: Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, pp.795-803, 2001
- 8) Divet, L. and Randriambololona, R.: Delayed ettringite formation: The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, pp.357-363, 1998
- 9) Taylor, H.F.W., Famy, C., Scrivener, K.L.: Delayed ettringite formation -Review-, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp.683-693, 2001
- 10) Scherer, G. W.: Stress from crystallization of salt, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.9, pp.1613-1624, 2004
- 11) Flatt, R. and Scherer, G.W.: Thermodynamics of crystallization stresses in DEF, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, pp.325-336, 2008
- 12) 山崎由紀ほか：エトリングタイトの遅延生成（DEF）における ASR の影響，土木学会第 73 回年次学術講演会，pp.143-144，2018
- 13) 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
- 14) Kelham, S., The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated With Delayed Ettringite Formation, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 18, No. 3, pp.171 to 179, 1996
- 15) Barbarulo, R. et al.: Delayed ettringite formation symptoms on mortar induced by high temperature due to cement heat of hydration or late thermal cycle, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, pp.125-131, 2005
- 16) Ramlochan, T.: The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars and concrete cured at elevated temperature, Ph. D Thesis, Toronto University (2003)
- 17) 小川彰一ほか：フライアッシュによる DEF 抑制効果に関する検討，セメント・コンクリート，No.864，2019
- 18) Grattan-Bellew, P. E. et al.: Effect of Aggregate Particle Size and Composition on Expansion of Mortar Bars Due to Delayed Ettringite Formation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 8, pp. 1147-1156, 1998
- 19) Bouzabata, H. et al.: Effects of restraint on expansion due to delayed ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, pp.1024-1031, 2012
- 20) Hime, W. G. et al.: Chemical and petrographic analyses and ASTM test procedures for the study of delayed ettringite formation, *Cement, Concrete and Aggregates*, Vol.22, No.2, pp.160-168, 2000
- 21) Johansen, V., Thaulow, N. and Skalny, J.: Simultaneous presence of alkali-silica gel and ettringite in concrete, *Advances in Cement Research*, Vol.5, No.17, pp.23-29, 1993
- 22) Thomas, M. et al.: Diagnosing delayed ettringite formation in concrete structures, *Cement and Concrete Research*, No.38, pp.841-847, 2008
- 23) Odler, I. and Chen, Y.: Effect of cement composition on the expansion of heat-cured cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.4, pp.853-862, 1995
- 24) LCPC: LPC Test method No.67; Internal sulfate reaction in concrete residual expansion test on concrete core extracted from the structure, 2009 (in French)
- 25) LCPC: LPC Test method No.66; Reactivity of a concrete mix design with respect to delayed ettringite formation - Performance testing, 2007 (in French)
- 26) ACI: 201.2R-16 Guide to durable concrete, 2016.
- 27) 土木学会: 2016 年制定コンクリート標準示方書[施工編]，2017.3
- 28) 土木学会: 鉄筋コンクリート工場製品設計施工指針(案)，1969.3
- 29) 日本建築学会: 建築工事標準仕様書・同解説 JASS14 カーテンウォール工事，2012.3
- 30) Godart, B. and Divet, L.: Lessons learned from structures damaged by delayed ettringite formation and the French prevention strategy, *Proceedings of 5th International Conference on Forensic Engineering*, 12p, 2013
- 31) セメント協会：セメントの常識，2017