

論文 モルタルの DEF 膨張に及ぼすセメント及び骨材種類の影響

池田 隆徳^{*1}・川端 雄一郎^{*2}・松下 博通^{*3}・濱田 秀則^{*4}

要旨：本研究では、DEF(エトリンガイトの遅延生成)膨張に及ぼすセメント種類、骨材種類の影響について検討した。DEF 膨張は SO_3 添加量の増大に伴い大きくなること、また、膨張量は C_3A 量、 C_3S 量等のセメントの組成によって変化することが分かった。さらに、石灰石骨材を使用した場合、膨張量が小さくなるが、セメントとの組合せによっては膨張量が最大となる SO_3 添加量が存在することを明らかにした。この現象は石灰石の反応による水和反応への影響によるものと推察された。また、電子顕微鏡観察の結果から、膨張量が大きいほど骨材-ペースト界面に見られるギャップの幅が大きい傾向にあることを明らかにした。

キーワード：DEF, セメント, 骨材, 蒸気養生, エトリンガイト, 石灰石

1. はじめに

近年、蒸気養生を行ったコンクリート製品の異常膨張事例が報告されている¹⁾。この異常膨張は硬化コンクリート中においてエトリンガイトが再生成する DEF(Delayed Ettringite Formation) と称される劣化現象であり、欧米では広く認知されている。

海外において DEF 劣化に関する報告が多い原因の一つとして、セメントの組成の違いが挙げられる。セメント中の SO_3 量の影響として、Zhang らは $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 1.0 付近において膨張量が最大となることを明らかにしている²⁾。

既往の研究により報告されている我が国で DEF 劣化を生じたコンクリートの多くには石灰石骨材が使用されている¹⁾。一方では、石灰石骨材は他の骨材と比較して膨張量が小さいとの報告もある³⁾。この理由として、石灰石は珪石等と比較して熱膨張係数がセメントペーストに近いこと等が考えられている。しかし、石灰石微粉末を使用した $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の水和反応において、石灰石微粉末自身の反応によりエトリンガイトが再生成することが明らかにされ

ている⁴⁾。

以上を考慮すると、セメント及び骨材の使用材料の組合せによっては DEF 生起条件が異なるものと推察される。本研究は、DEF 膨張に及ぼすセメント種類の影響および骨材種類の影響について着目し、それらの組合せが DEF 膨張に及ぼす影響について検討した。また、DEF による膨張機構について考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究では、組成の大きく異なるセメントとして、白色ポルトランドセメント(WPC)、早強ポルトランドセメント(HPC)、普通ポルトランドセメント(OPC)、低熱ポルトランドセメント(LPC)を使用した。表-1に使用したセメントの化学成分と Bogue 式による鉱物組成を示す。また、硫酸塩として Na_2SO_4 を SO_3 添加量として 1.6, 2.7%(Na_2SO_4 添加量として 3, 5%)となるよう添加した。骨材は、石灰石骨材(LS)、また比較検討用として海砂(SS)を使用した。

配合は、全ての要因において $\text{W/C}=0.50$, S/C

*1 九州大学 工学部 地球環境工学科 建設都市工学コース (正会員)

*2 九州大学大学院 工学府 建設システム工学専攻 修士(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 教授 工博 (正会員)

*4 九州大学大学院 工学研究院 建設デザイン部門 助教授 博士(工学) (正会員)

表－1 セメントの化学成分と鉱物組成

	化学成分 (%)										鉱物組成(% Bogue式)			
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
WPC	2.83	22.88	4.60	0.19	65.13	1.35	2.52	0.05	0.06	0.00	52.8	25.8	11.9	0.6
HPC	1.09	20.81	4.88	2.55	65.24	1.10	2.75	0.18	0.35	0.00	63.1	12.2	8.6	7.8
OPC	1.50	21.20	5.20	2.80	64.20	1.50	2.00	0.31	0.48	0.01	55.5	19.0	9.0	8.5
LPC	0.75	25.93	2.84	3.10	63.66	0.47	2.45	0.11	0.26	0.00	31.5	50.6	2.3	9.4

=2.45 とした。以後、供試体の種類を、(セメント種類)-(細骨材種類)-(SO₃ 添加量)-(養生条件)のように表記する。

2.2 供試体の作製および養生

JIS R 5201 に準じた練混ぜを行った後、養生条件として、前養生時間を 20℃にて 1 時間行い、その後温度 80℃で 4 時間蒸気養生(SC)を行った。その後、徐々に冷却し、24 時間後に取り出した。また、比較検討として蒸気養生を行わない常温養生(RC)の供試体も作製した。

打設後 24 時間において、モルタルを脱型した。脱型後に基長を測定した後、温度 20℃、相対湿度 100%の条件で湿空養生を行った。

2.3 測定項目

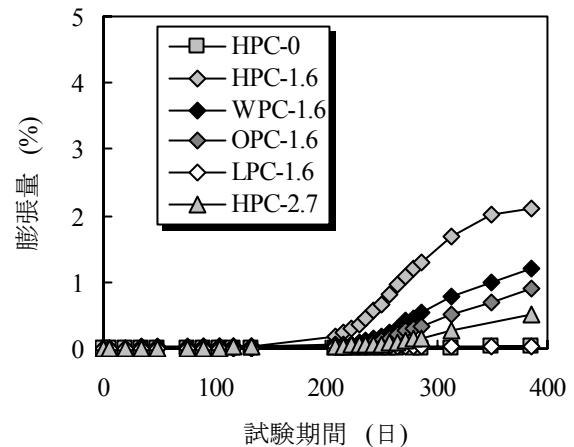
所定の材齢においてコンタクトゲージ法による長さ変化を測定するとともに質量を測定した。

材齢約 1 年において、モルタルを切断し、採取したサンプルから研磨片を作製した。サンプルは、SEM-EDS により反射電子像(BEI)観察および EDS によるエトリングライトの確認を行った。一部の供試体については XRD 分析も行った。

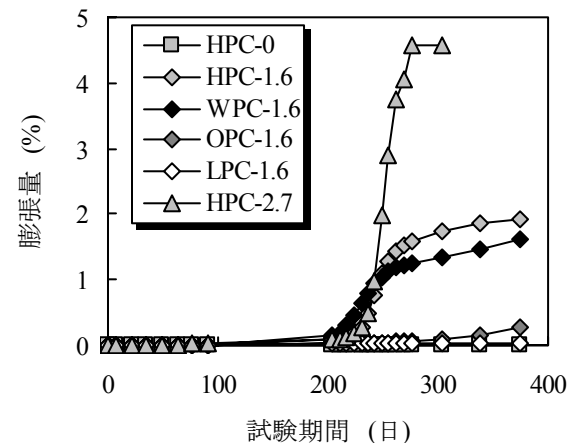
3. 実験結果および考察

3.1 モルタルの膨張挙動

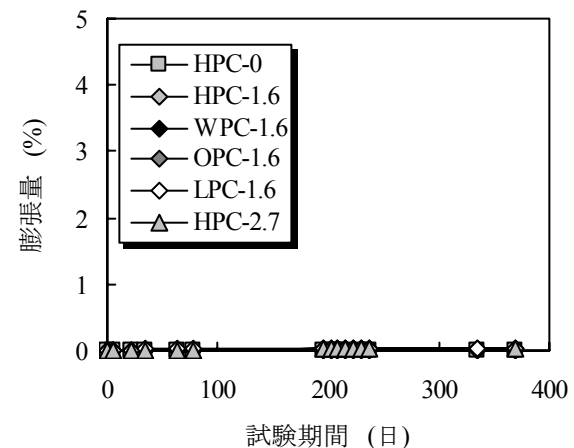
図－1、図－2、図－3に膨張率の経時変化を示す。モルタルは、全ての要因で材齢 200 日前後まで全く膨張挙動を示さず、蒸気養生を行った供試体のみが急激に膨張を開始する。図から、セメントと骨材の違いによって膨張速度が異なることが分かる。特に、HPC-SS-2.7-SC については膨張量が 4.6%に達している。骨材のアルカリシリカ反応性を判定する試験方法であるモルタルバー法における膨張率の判定基準



図－1 膨張量の経時変化(LS-SC)



図－2 膨張量の経時変化(SS-SC)



図－3 膨張量の経時変化(LS-RC)

が 0.1%であることを考慮すると、非常に大きい値である。一部の供試体については、一体性を保つことができず、破断するものも見られた。なお、モルタルの膨張はその後も継続中であり、今後膨張量はさらに大きくなると推察される。

羽原らによる報告⁵⁾では、モルタルの膨張は材齢 20 日前後の比較的早い時期において開始している。本研究は、湿空養生によって試験を行っているため、供給される水分が水中養生と比較して少なく、細孔溶液中のアルカリの溶出速度も遅いことで膨張開始材齢が遅くなったものと考えられる。

骨材の違いに着目すると、同一セメントである場合、ほとんどの要因において LS よりも SS を使用したモルタルの膨張量が大きく、既往の研究⁴⁾と同様の傾向が認められた。

3.2 DEF 膨張に及ぼすセメント種類の影響

図-4 に細骨材に SS を使用した要因における全 SO₃ 量と材齢 380 日における膨張率の関係を示す。なお、HPC-SS-2.7-SC については供試体が破断したために測定可能であった最大値を材齢 380 日における膨張量とした。また、図中の破線は JIS における HPC の SO₃ 量の規定値である 3.5%を示している。全 SO₃ 量の増加に伴い、膨張量が大きくなる傾向が認められる。また、膨張量の大きいセメントの順として、HPC > WPC > OPC > LPC となっていることが分かる。

DEF 膨張に影響を及ぼすセメントの組成として、SO₃ 量、C₃A 量、C₃S 量、アルカリ量等が挙げられる。C₃S 量が多くかつ C₃A 量も多い HPC が最も膨張量が最も大きくなる。WPC と OPC を比較すると、C₃S 量はほぼ同じで SO₃ 量、C₃A 量は WPC の方が大きいことから、OPC よりも膨張量が大きくなったものと考えられる。また、LPC は C₃S 量、C₃A 量ともに小さいことが膨張量の小さい理由であると考えられる。

以上から、セメントの組成の影響を定量的に評価するため、本研究では、C₃S、C₃A、SO₃、Na₂O_{eq} を説明変数、膨張量を目的変数として重回帰分析を行った。その結果、C₃S、C₃A、SO₃、

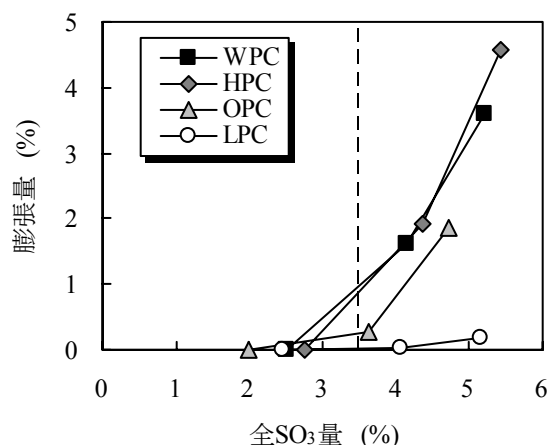


図-4 全 SO₃ 量と膨張量の関係(SS-SC)

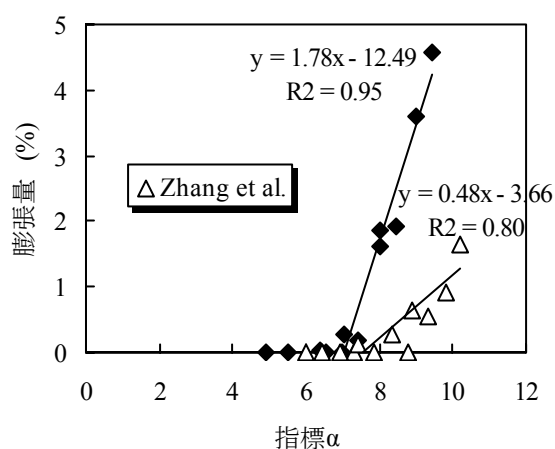


図-5 指標 α と膨張量の関係

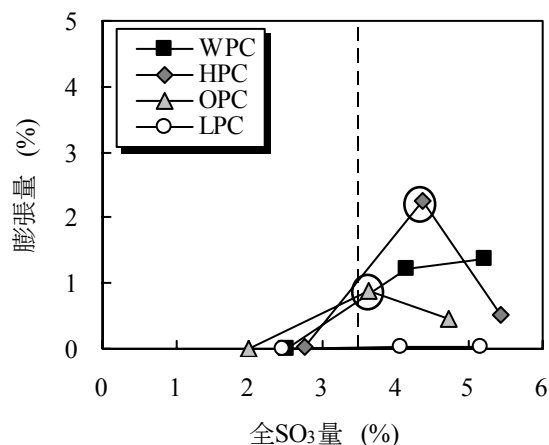


図-6 全 SO₃ 量と膨張量の関係(LS-SC)

Na₂O_{eq} の係数がそれぞれ 0.042, 0.062, 1.439, -0.433 となった。そこで、本研究はそれぞれの組成にこの係数を乗じ、それぞれ足し合わせた値を指標 α として、膨張量について整理した。また、DEF index を提案した Zhang らのデータ²⁾についても整理した。図-5 に指標 α と膨張量の関係について示す。図より、指標 α=7.0 付近から

α と膨張量には直線関係が認められる。また、Zhang らのデータについても $\alpha=7.5$ 以上において α と膨張量には直線的な相関関係が認められる。本研究と Zhang らの研究データは養生条件や配合が異なるため、膨張量の絶対値は大きく異なるが、DEF 膨張を生じるためのセメント組成はある一定の α 値以上である必要があると考えられる。本研究の範囲内では、 $\alpha=7.0\sim 7.5$ 以上から DEF 膨張が生起するものと考えられる。

3.3 DEF 膨張に及ぼす骨材種類の影響

図-6 に細骨材に LS を使用した場合の各セメントの全 SO_3 量と材齢 380 日における膨張率の関係を示す。現時点において HPC と OPC に関して、膨張量が最大となる全 SO_3 量となるペシマム量が存在する傾向が認められた。セメント種類による膨張量の違いは SS とほぼ同様の傾向を示した。また、SS と比較して膨張量が小さい傾向となっていることが分かる。しかし、HPC-LS-1.6-SC の膨張量(2.25%)は HPC-SS-1.6-SC (1.91%)よりも若干大きくなっている。また、OPC-LS-1.6-SC の膨張量(0.89%)は OPC-SS-1.6-SC (0.26%)の約 3.4 倍となっており、セメントと骨材の組合せによっては石灰石骨材を使用した場合の膨張量が大きくなる場合があることが明らかとなった。現行の HPC の SO_3 量の規定値である 3.5%付近であっても膨張量が非常に大きくなることから、我が国のセメントであってもセメントと骨材の組合せによっては DEF 劣化が生じる場合があると予想される。

図-7 に材齢約 1 年における XRD パターンを示す。図中のデータは全て蒸気養生を行ったものである。図より、水酸化カルシウム(CH)とエトリンサイト(Ett)のピークが全ての要因において確認できる。また、エトリンサイトのピークは SO_3 添加量が大きくなるほど若干ながら大きくなっている。しかし、WPC-0-LS-SC については全く膨張挙動を生じていないものの、エトリンサイトが生成していることが分かる。また、WPC-0-LS-SC についてはモノカーボネート(MC)と考えられるピーク(図中○印)が確認でき

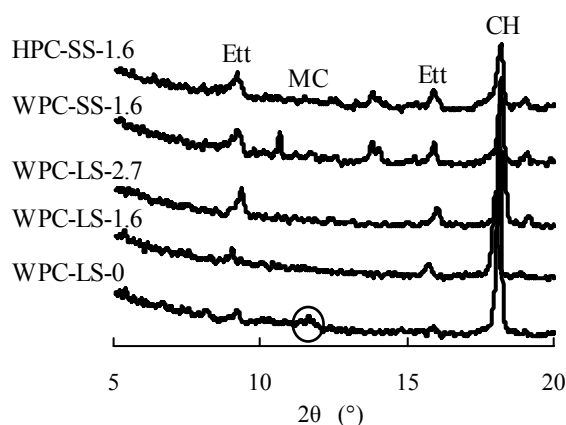


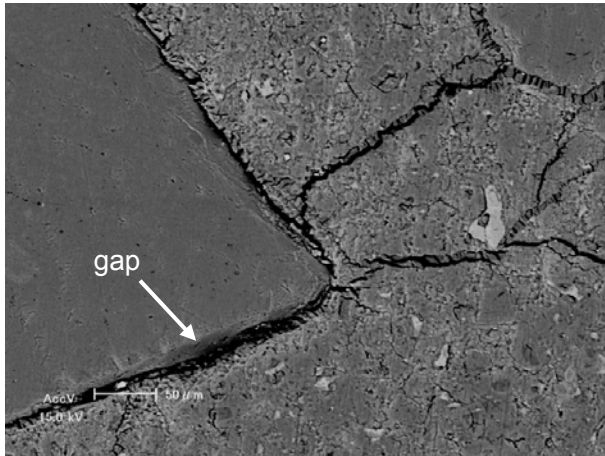
図-7 XRD 分析結果(SC シリーズ)

るが、そのピークは SO_3 を添加した場合には認められなかった。よって、石灰石骨材を使用した場合、膨張量は他の骨材と比較して小さくなるものの、 SO_3 添加量およびセメント種類との組合せによっては石灰石骨材自身の反応によって膨張量が大きくなる場合があることが分かった。これは、石灰石から供給される CO_3^{2-} によって水和反応が変化するためと推測される。少量の石灰石微粉末量の場合に DEF が生じるが、多量に混入した場合にはエトリンサイトは再生成されないという李らの報告⁵⁾と総合すると、DEF を生じる石灰石骨材量が存在する可能性が考えられる。また、我が国における DEF 劣化は石灰石骨材を使用した場合が多いことは、このような複合的な作用によって生じた可能性も考えられる。

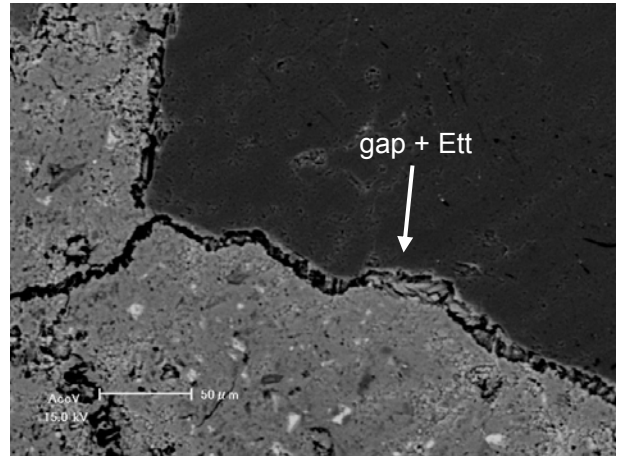
4. SEM-EDS による微細構造の評価

4.1 膨張したモルタル

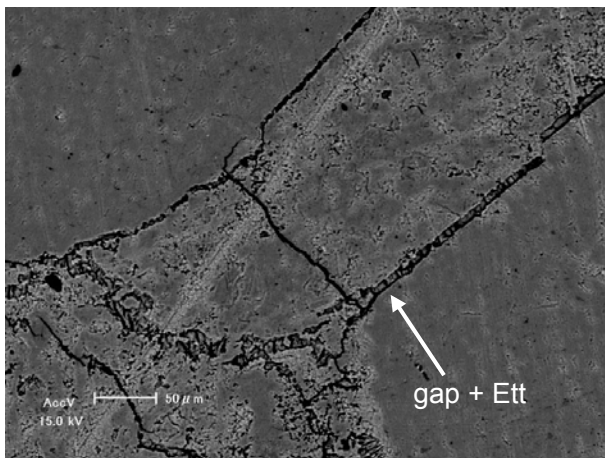
写真-1 に HPC-LS-1.6-SC の BEI を示す。骨材-ペースト界面においてギャップ³⁾が認められ、このギャップにエトリンサイトが生成していることが分かる。このギャップは $15\sim 20\mu\text{m}$ の幅で骨材界面において多く確認された。また、ひび割れにエトリンサイトが生成している状況も確認できた。ただし、必ずしもギャップやひび割れの全てにエトリンサイトが充填しているわけではないことが分かる。また、HPC-LS-2.7-SC を観察した結果、HPC-LS-1.6-SC



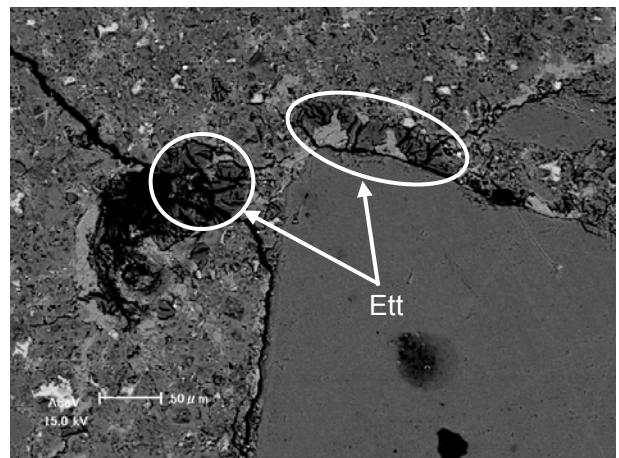
写真－１ BEI 像(HPC-LS-1.6-SC)



写真－３ BEI 像(HPC-SS-1.6-SC)



写真－２ BEI 像(WPC-LS-1.6-SC)

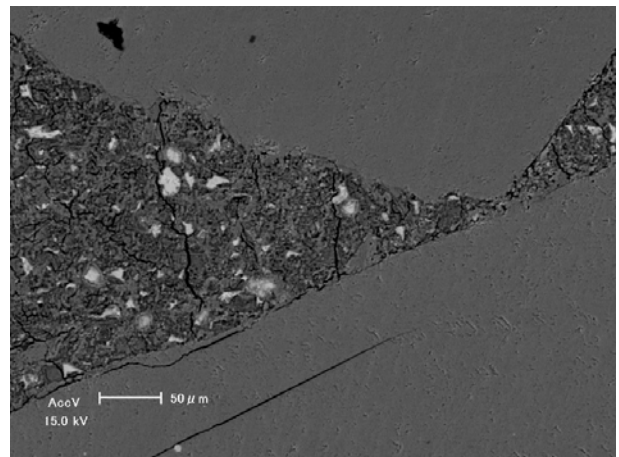


写真－４ BEI 像(HPC-LS-0-SC)

と比較するとギャップ幅は最大でも $5\mu\text{m}$ 程度であった。**写真－２**に WPC-LS-1.6-SC の BEI を示す。ギャップの幅が $5\sim 10\mu\text{m}$ であり、膨張量の大きな HPC-LS-1.6-SC と比較して小さいことが分かる。さらに、HPC-SS-1.6-SC の BEI を**写真－３**に示す。写真より、ギャップの幅は $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度であり、ほぼ同一の膨張量である場合にはギャップ幅はほぼ同等であった。

4.2 膨張しなかったモルタル

写真－４に HPC-LS-0-SC の BEI を示す。一部の骨材界面においてエトリンガイトの生成が認められるが、ギャップの存在は確認できなかった。また、**写真－５**に HPC-LS-1.6-RC の BEI を示す。常温養生を行ったモルタルにおいては、ギャップは認められず、エトリンガイトの生成も確認できなかった。



写真－５ BEI 像(HPC-LS-1.6-RC)

4.3 モルタルの膨張性とギャップの関係

膨張したモルタルにはギャップの存在およびエトリンガイトの生成が確認された。しかし、ギャップ内は必ずしもエトリンガイトで充填されているわけではない。一方、膨張しなかったモルタルに関しては、ギャップの存在は認めら

れなかったが、一部においてエトリンガイトの生成が認められた。膨張しなかったモルタルに存在するエトリンガイトは膨張したモルタルに比べ少量であるが、両者においてエトリンガイトの存在が確認できたことから、エトリンガイトの生成が必ずしも膨張に寄与しているわけではないと考えられる。また、膨張したモルタルについてのみでギャップが認められたことより、DEF 膨張にはギャップの存在を伴うと考えられるが、ギャップが膨張の原因として存在するものであるか、膨張の結果生じたものであるかは明確ではない。

既往の研究では、DEF の膨張機構については、エトリンガイトの結晶成長圧によって膨張を生じる結晶成長圧説とペースト中における微細エトリンガイトの生成によりペーストが均一に膨張するペースト膨張説の2つに分けられる⁶⁾。本研究結果からは、膨張したモルタルにおいてのみギャップが認められること、膨張しなかったモルタルにおいても少量ながらエトリンガイトが認められること、さらに、ギャップ内が必ずしもエトリンガイトにより充填されているわけではないことを考慮すると、ペースト膨張説によって本研究結果を説明可能であるといえる。

5. 結論

本研究では DEF 膨張に影響する要因としてセメント種類と骨材種類を変化させて試験を行った。以下に本研究で得られた知見を示す。

- (1) DEF による膨張はセメント中の全 SO_3 量の増加に伴い大きくなる。ただし、石灰石骨材を使用した場合、OPC および HPC では膨張量が最大となる SO_3 量が存在する。
- (2) DEF による膨張量の大きいセメントとして $\text{HPC} > \text{WPC} > \text{OPC} > \text{LPC}$ の順となる。この傾向の主要因として、 C_3S 量、 C_3A 量、 SO_3 量、 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 量が関連しているものと推察された。
- (3) 石灰石骨材よりも海砂を使用したモルタルの膨張量の方が大きい。ただし、添加 SO_3 量の小さい範囲において、セメントと骨材の

組合せによっては石灰石骨材の膨張量が大きくなる場合が存在する。

- (4) 膨張性モルタルにおいては骨材－ペースト間においてギャップの存在が確認され、エトリンガイトの生成も認められた。しかし、膨張しないモルタルにおいてもギャップは見られず、エトリンガイトの存在が認められた。

謝辞: 本研究の遂行において、SEM-EDS, XRD は九州大学中央分析センターの装置を利用した。また、太平洋セメント(株)山田一夫博士には DEF に関する貴重な資料をご提供頂いた。ここに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) 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
- 3) P. E. Grattan-Bellew, J. J. Beaudoin and V. G. Valee: 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
- 4) 李琮撥ほか: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCO}_3$ 系および $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ 系の水和反応, セメント・コンクリート, No.627, pp.56-62, 1999.5
- 5) 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
- 6) 平尾宙: 硫酸塩劣化事例-エトリンガイトの遅延生成(DEF)に関する研究-, コンクリート工学, Vol.44, No.7, pp.44-51, 2006.7