

論文 硫酸アルカリ添加と乾湿繰返しがコンクリートの DEF 膨張挙動に及ぼす影響と内部のひび割れ性状の観察

見山 宗士郎^{*1}・佐川 康貴^{*2}・川上 隆^{*3}・白石 敢乃介^{*1}

要旨：乾湿繰返しと硫酸アルカリ添加がコンクリートの DEF 膨張挙動に及ぼす影響について試験を行い、DEF を促進する効果について検討を行った。その結果、硫酸アルカリ (K_2SO_4) の添加量が多いほど大きな膨張を示した。乾湿繰返しの効果は硫酸アルカリ無添加の供試体で促進の有効性が確認された。また、硫酸アルカリ無添加の供試体に対し、内部のひび割れの観察を行った結果、ひび割れ蛍光樹脂含浸の結果から骨材周囲に微細なひび割れが確認されるとともに、SEM-EDX 観察により骨材界面にエトリングایتと推察される物質が観察された。

キーワード：遅延エトリングایت生成, DEF, 硫酸アルカリ, 乾湿繰返し, ひび割れ蛍光樹脂含浸, SEM

1. はじめに

コンクリートが硬化するまでの間に高温履歴を受けた場合、遅延エトリングایت生成 (DEF) による劣化が生じる場合がある。海外では DEF による劣化が多く発生している一方、日本国内では、一部地域でコンクリート 2 次製品による DEF 劣化の事例が報告されている¹⁾が、事例数としては海外と比較すると少ない。DEF に関する指針としては、「マスコンクリートのひび割れ指針 2016」²⁾にマスコンクリートにおける DEF によるひび割れの抑制に関する規定が記載されているが、使用材料や配合、養生方法などの DEF のリスクを評価する試験法はまだ無い。また、DEF の研究を進めていく上で統一的な試験法がないことから、各試験機関で手法がばらつき、様々なパラメータを考えることを困難にしている側面もある。以上 2 つの観点から、室内試験で DEF を適切に促進し、評価を行うための統一的な試験方法が必要である。

DEF を促進させる方法として、DEF の生起条件である高温履歴と水分供給があることを前提とすると、材齢初期に乾湿の繰返しの操作を行うものと硫酸アルカリの添加を行う 2 つの方法がある。前者は主に海外で用いられている手法³⁾で、乾湿繰返しの操作を加えることで劣化因子の移動を容易にする方法である。後者は主に日本での研究で行われている硫酸アルカリを添加する方法^{4),5)}で、欧州と比較して硫酸イオン濃度が低い日本のセメントで DEF を起こしやすい化学組成に変化させることから、そのままの材料の評価は行えないが、DEF の観測が容易な期間で膨張するように促進するものである。両者のいずれの方法でも DEF は生じているが、それぞれの方法で物理的・化学的現象が異なる可能性がある。また、乾湿繰返しの操作と硫酸アルカリ添加の相互作用に関す

る知見はほとんど無い。DEF を評価する方法として、乾湿繰返しの効果と硫酸アルカリの添加が膨張とひび割れに与える影響と、促進効果を高めた試験の適用性について明確にする必要がある。

本研究では、硫酸アルカリ添加量と乾湿繰返しの有無がコンクリートの DEF 膨張挙動に及ぼす影響について研究を行った。なお、本論文は JCI-TC211A で行った試験⁶⁾にデータを追加するとともに、新たに観察を行い、考察を加えたものである。3 水準の硫酸カリウム添加量を設定し、脱型後に水中浸漬するものと、脱型後に乾湿繰返しを与えてから水中浸漬する手法の 2 パターンを準備し、膨張率と質量増加率を比較した。また、供試体の寸法と膨張の測定方法が DEF 膨張の評価に与える影響についても検討を行った。試験開始から約 120 週で供試体のカットを行い、蛍光樹脂に含浸させることで内部のひび割れの様子を確認するとともに SEM-EDX を用いてひび割れ内部の生成物の観察も行った。

2. 試験概要

2.1 使用材料および配合

セメントは早強ポルトランドセメント (C, 密度 3.14 g/cm³) を使用した。セメントの化学組成を表-1 に示す。細骨材は石灰石砕砂 (S, 密度 2.64 g/cm³, F.M. 3.03), 粗骨材は石灰石砕石 (G, 密度 2.70 g/cm³, F.M. 6.68, 最大寸法 20 mm) を使用した。これは試験に硫酸アルカリを添加することから、アルカリシリカ反応による影響を排

表-1 セメントの化学組成 (%)

L.O.I.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	total
1.19	20.16	5.08	2.74	66.26	1.49	3.00	0.22	0.34	0.008	99.31

*1 九州大学大学院 工学府土木工学専攻 修士課程 (学生会員)

*2 九州大学大学院 工学研究院社会基盤部門 准教授 博士 (工学) (正会員)

*3 鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系 助教 博士 (工学) (正会員)

表-2 コンクリート配合

添加 SO ₃ 量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)						DEF リスクに関する指標	
			W	C	S	G	SP	添加 K ₂ SO ₄	SO ₃ /Al ₂ O ₃ モル比	DEF Index *
0	50	45	175	350	794	1004	1.4	-	0.75	0.59
1.0							2.1	7.6	1.00	1.42
2.0							2.8	15.2	1.25	2.45

$$* \text{DEF Index} = (\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)_m \times [(\text{SO}_3 + \text{C}_3\text{A})_w / 10] \times \sqrt{\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}}$$

除するためである。硫酸アルカリは硫酸カリウムを練混ぜ水に外割添加することで調整を行った。K₂SO₄ 添加量でフレッシュ性状が大幅に異なることから、スランプと空気量の目標値は特に定めず、高性能 AE 減水剤 (SP) を併用し、空気量が物質移動や膨張挙動に及ぼす影響を小さくするため、空気量の値に大きな差が現れないようにした。

表-2 にコンクリートの配合を示す。単位水量は 175 kg/m³、水セメント比は 50% で統一した。セメントに対する SO₃ 添加量をパラメータとして 0% (無添加)、1.0%、および 2.0% の添加量となる計 3 水準を作製した。各配合について DEF のリスクを評価する指標として、SO₃/Al₂O₃ のモル比 η と Zhang らによって提案されている⁸⁾ DEF Index とを併記した。なお、Zhang らは DEF Index が 1.1 を超えると膨張する傾向を報告⁸⁾しており、本検討では添加量 1.0% と 2.0% の配合が膨張の可能性があるかと判断される。なお、フレッシュコンクリートの性状の試験結果を表-3 に示す。

2.2 試験手順

供試体の寸法は、直径 100 mm × 高さ 200 mm の円柱供試体および、75 mm × 75 mm × 250 mm の角柱供試体の 2 種類とした。型枠へ打込み後、プログラム式恒温槽を用いて図-1 に示す庫内温度となるように加温養生を行った。20℃ まで降温した後、型枠から取り外した。脱型後は乾湿繰返しを与えないものと与えたものを設けた (図-2)。脱型後に基長を測定し、20℃ 水中浸漬を開始したものを A 法とし、一方で乾湿繰返しを行ってから基長を測定し 20℃ 水中浸漬を開始したものを B 法とした。なお、乾湿繰返しはフランスの土木研究所の規格である LCPC Test Method No.66³⁾を参考に温度 40℃、RH<30% での乾燥工程を 7 日、20℃ 水中浸漬する湿潤工程を 7 日の合計 14 日を 1 サイクルとし、合計 2 サイクル行った。したがって、A 法では材齢 1 日が長さ変化測定の初期値となるが、B 法では材齢 4 週が長さ変化測定の初期値となる。硫酸アルカリ添加量で 3 水準、乾湿の有無で 2 水準 (A 法、B 法)、それぞれの試験法において角柱と円柱 2 種類あるため、合計 12 水準を設定し、各水準 3 体ずつ供試体を作製した。同時に、分析用として角柱を 1 本多く作製し、脱型直後に半分カットし A 法、B 法それぞ

表-3 コンクリートのフレッシュ性状

添加 SO ₃ 量 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	温度 (°C)
0	19.0	3.2	23.5
1.0	13.0	3.7	24.0
2.0	7.0	2.8	24.5

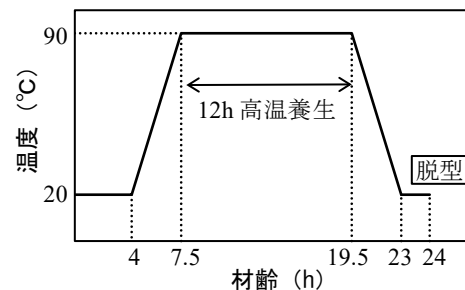


図-1 プログラム式恒温槽の温度プログラム

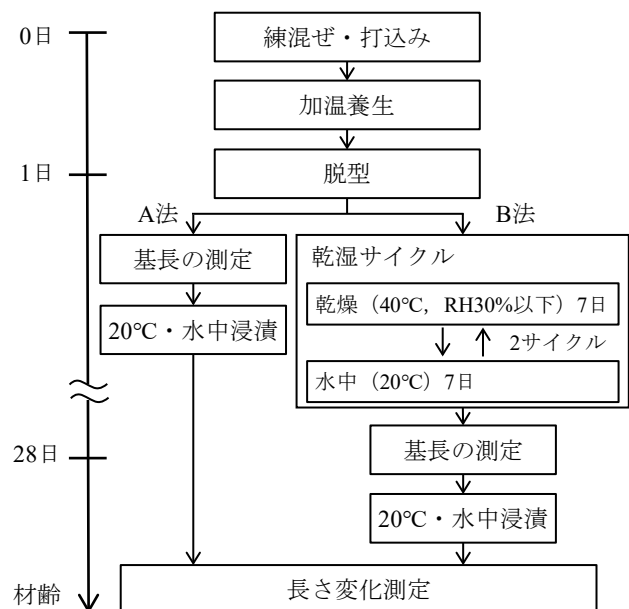


図-2 試験手順

れの試験を行うものも作製した。水準名は「硫酸塩添加量-加温養生後の処理方法」と定義した。

測定項目は膨張率と質量増加率を測定した。長さ変化について、円柱供試体は、そりを考慮して側面長軸方向に 0° と 180° の位置に標点間距離 100 mm で標点を貼り付

け、コンタクトゲージで測定した。角柱供試体はコンクリート打込み時に両端面にゲージプラグを埋設し、ダイヤルゲージで長さ変化を測定した。DEFの膨張はこれらの手法での長さの測定可能範囲を超えることが懸念されたため、円柱と角柱ともに長軸方向の供試体長さを同時

にノギスで複数箇所測定した。測定は供試体を水中から取り出した後、20℃環境で測定を行った。

3. 試験結果および考察

図-3 および図-4 に長さ変化試験の結果を示す。図

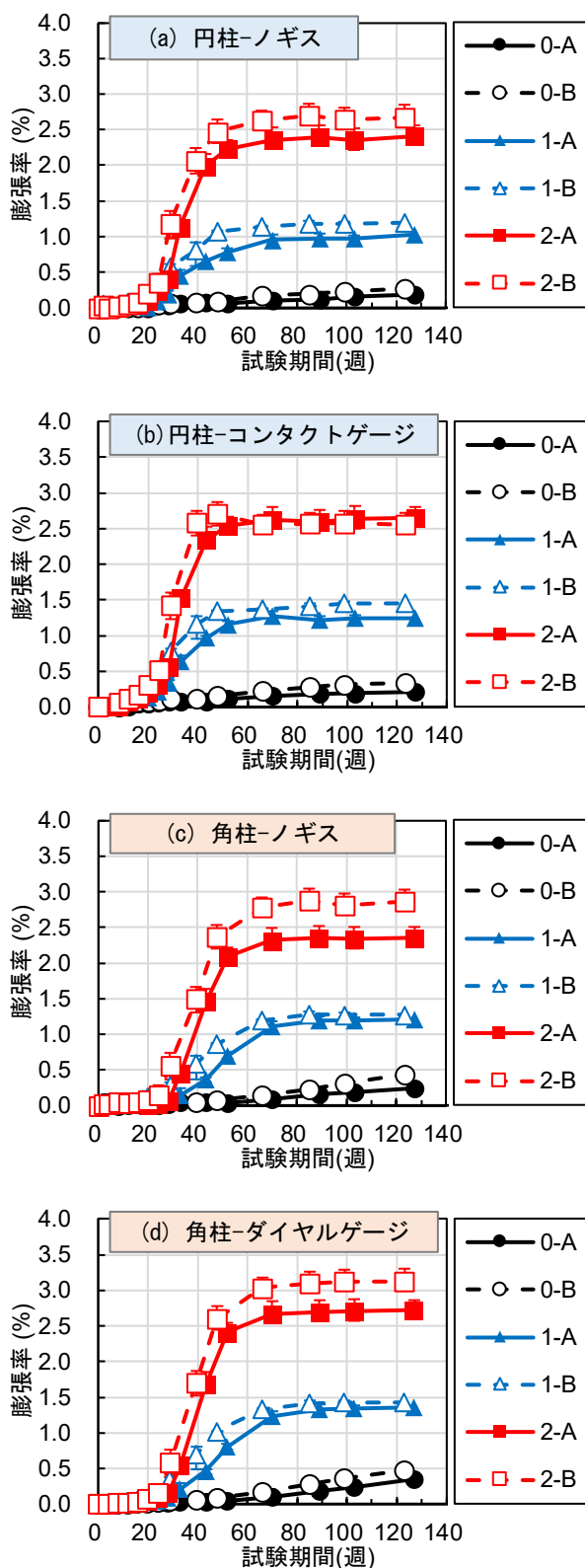


図-3 膨張率の測定結果

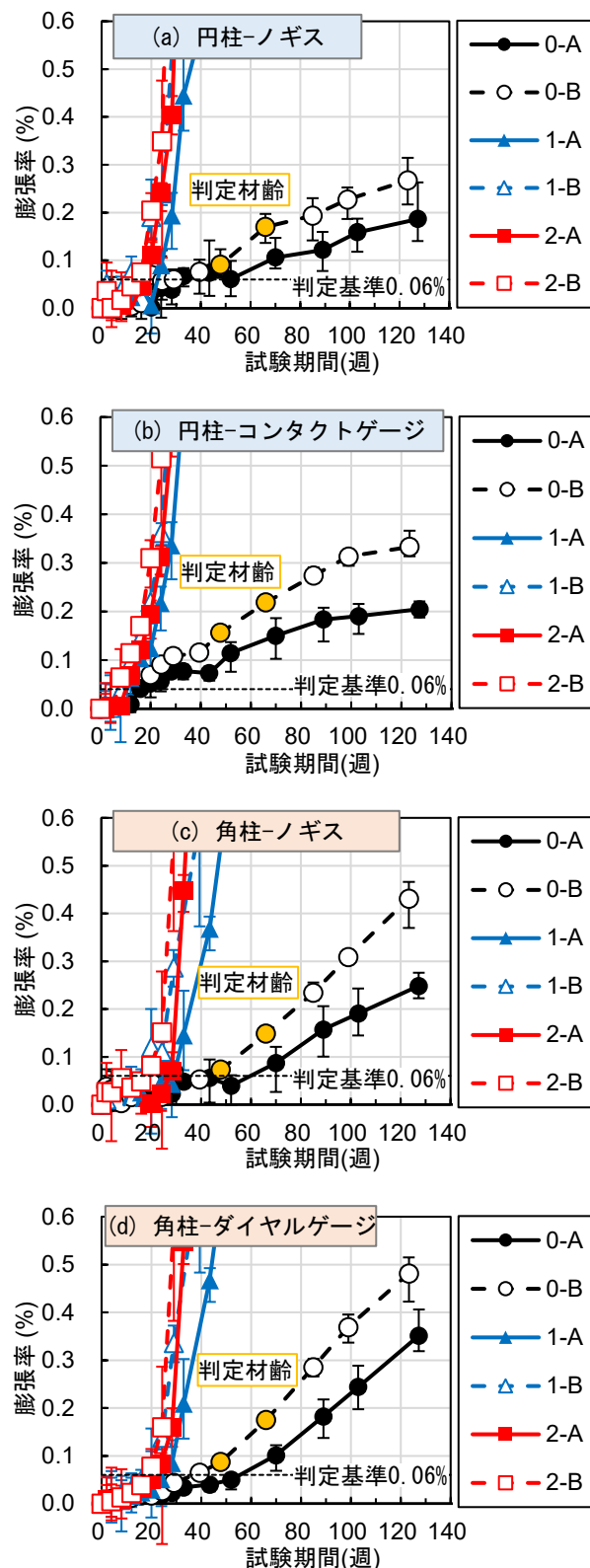


図-4 膨張率の測定結果 (拡大図)

－4 は図－3 の縦軸（膨張率）を 0.6%まで拡大したものである。それぞれのプロットは測定結果の平均値を示し、エラーバーは 3 本の最大値と最小値を示す。A 法は試験開始から 127 週、B 法は 123 週までの結果である。

3.1 硫酸アルカリ添加量の影響

いずれの供試体寸法、測定法においても、硫酸アルカリ添加量が多いほど膨張率が大きくなる傾向が得られた。膨張開始時期については、1.0%、2.0%では差は確認されなかった。また、図－3 では硫酸アルカリを添加していない 0 シリーズは膨張していないように見えるが、1.0%、2.0%と比較すると小さな膨張であるが、図－4 のように縦軸を拡大すると 0.2%以上の膨張率を示していることが確認された。IFSTTAR が提案している判定基準⁹⁾（15 か月時点で膨張率 0.06%以上の場合に使用に適さないと判定される）によると、0-B で試験開始 15 か月目の膨張率が 0.06%以上となったことから、硫酸アルカリ無添加の配合についても DEF 劣化のリスクがある評価となった。これより、DEF Index での評価では DEF 膨張が発生しないと評価されるような条件においても、本試験で行ったような高温履歴と水分供給を受けたコンクリートでは DEF による劣化が発生することが推察された。

3.2 乾湿繰返しの影響

乾湿繰返しの影響については、硫酸アルカリ添加量 1.0%、2.0%では、乾湿繰返しを与えた B 法の方が膨張率は多少大きくなる結果となったが、膨張開始時期が劇的に早くなるような効果は確認されなかった。しかし、硫酸アルカリ添加量 0%の供試体では、B 法の方が膨張率が大きくなり、膨張開始時期についても B 法の方が早くなる結果となった。したがって、硫酸アルカリを添加し、DEF による膨張を再現・模擬した試験を行う場合には、乾湿繰返しによる促進の効果は薄い、実構造物における DEF のリスク評価という点については乾湿繰返しは有効であることが考えられる。

3.3 寸法と形状、測定方法の影響

図－5 に角柱と円柱の膨張挙動の比較を行った結果を示す。角柱と円柱では円柱の方が膨張を早期に膨張し、最終的には角柱と円柱で同程度もしくは角柱の方が膨張が卓越する結果となった。このメカニズムは不明だが、寸法・形状が DEF 膨張の開始時期における何らかの影響があることが推察される。本実験で採用した供試体形状の中では、円柱の方が DEF による膨張が早期に検出できることが明らかとなったが、図－2 の結果を見ると膨張の挙動としては各寸法・試験法においても大差ないことから、DEF のメカニズムおよび全体の膨張挙動にまで影響を及ぼすものではないことが確認された。

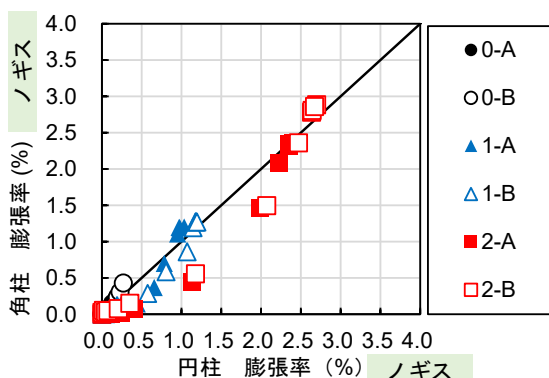
3.4 質量増加率と膨張率の関係

図－6 に質量増加率の経時変化を示す。A 法と B 法とで初期の吸水の挙動が異なるが、これは図－2 に示したように、A 法では加温養生後の十分に供試体が飽水されていない状態から水中浸漬を行うのに対し、B 法では乾湿繰返しを行った後の材齢 28 日時点を初期値としているためである。A 法、B 法ともに硫酸アルカリの添加量に伴って質量増加率も大きくなった。また、硫酸アルカリ添加 1.0%、2.0%の供試体では、試験開始から約 26 週以降から質量増加が始まり、これは DEF 膨張が開始するのと同じタイミングである。

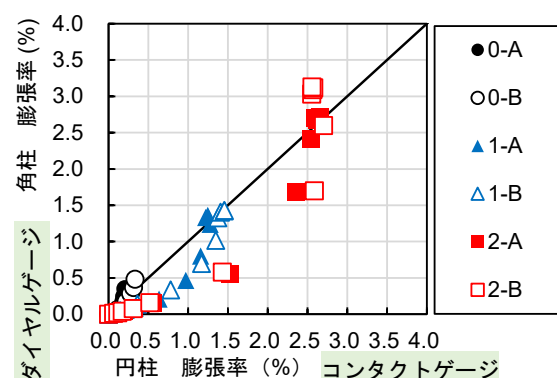
4. ひび割れ蛍光樹脂含浸と SEM-EDX によるコンクリート内部の損傷の観察

4.1 試験方法

硫酸アルカリを添加していない 0%においても DEF による膨張が確認されていることから、この供試体において内部の損傷状態を確認するために、供試体をカットして内部に蛍光樹脂を入れ、内部のひび割れの確認を行った。また、ひび割れの内部の状況を確認するため、SEM-EDX を用いた観察も行った。

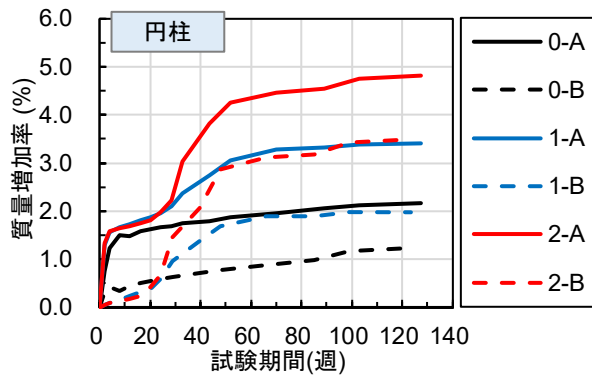


(a) 角柱（ノギス）と円柱（ノギス）の比較

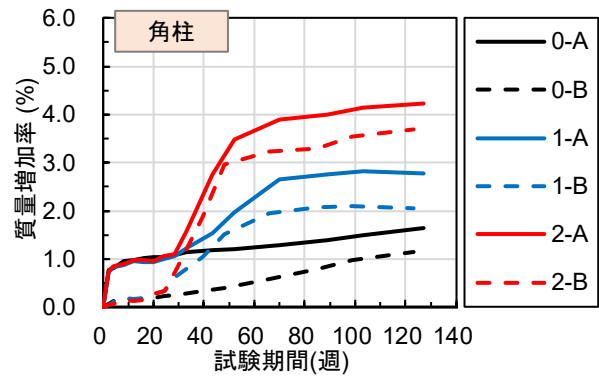


(b) 角柱（ダイヤルゲージ）と円柱（コンタクトゲージ）の比較

図－5 角柱と円柱の膨張率の比較



(a) 円柱供試体の質量増加率



(b) 角柱供試体の質量増加率

図－6 質量増加率の測定結果

試験開始から A 法で 127 週、B 法で 123 週時点で、分析用の供試体を水中から取り出し、促進を止めた。供試体をカットし、断面を気中で乾燥させた後、蛍光塗料を混ぜたエポキシ樹脂を真空含浸させ、研磨後に UV（波長 365 nm）を照射し、ひび割れの観察を行った。また、SEM-EDX を行うものは、供試体をカットしエポキシ樹脂で供試体を包埋し、研磨した後に SEM（株式会社日立ハイテク SU3500）を用いて観察を行った（加速電圧 15 kV）。また、EDX を用いて S 元素の分布を確認した。

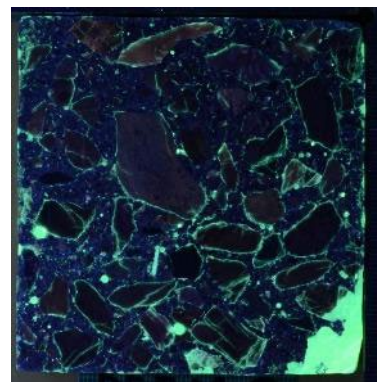
4.2 ひび割れ蛍光樹脂含浸の結果

ひび割れ蛍光樹脂含浸による内部のひび割れを観察した結果を図－7 に示す。0-A、0-B 両者において、粗骨材周囲に蛍光が確認された。これは後述する SEM 画像で骨材周囲のひび割れにエトリングایتと推察される物質が確認されていることから、DEF によるひび割れだと推察される。また、0-A と 0-B を比較すると、乾湿繰返しを行った 0-B の方がひび割れの量や幅が大きいことが確認された。これは DEF による膨張率が大きいこともしくは乾湿繰返しの操作による影響が考えられる。

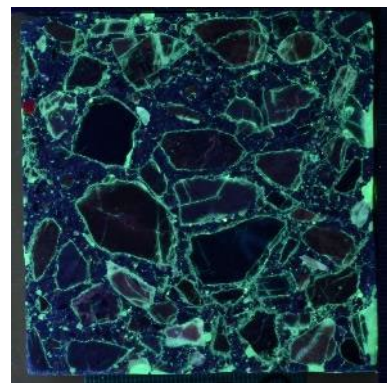
4.3 SEM-EDX による観察結果

図－8 に SEM-EDX の結果を示す。0-A、0-B とも粗骨材とモルタルの境界面においてひび割れが確認され、また、その周辺にも骨材周りのひび割れを起因としたモルタル部のひび割れも確認された。EDX により S 元素の分布を確認すると、SEM のひび割れや空隙の箇所に S 元素が集中している結果が得られた。これはひび割れ内にエトリングایتが集積していることによるものだと考えられる。それぞれのひび割れの中を拡大した図で確認すると、エトリングایتと推察される物質がひび割れ内部を充填していることが確認された。ただし、ひび割れ内に確認されたエトリングایتはひび割れ後に充填する形で生成したことが推察され、ひび割れの生成に関わったものかは不明である。

以上より、硫酸アルカリ無添加の供試体においても



(a) 0-A



(b) 0-B

図－7 ひび割れ蛍光樹脂含浸結果
(75 mm×75 mm 断面)

DEF 膨張が発生したことが確認され、本研究の試験環境では DEF による劣化が発生することが推察される。

5. まとめ

本研究では DEF の膨張挙動における乾湿繰返しの操作と硫酸アルカリ添加の影響について検討した。以下に本研究で得られた知見を示す。

- 1) 硫酸アルカリ添加量が多いほど、DEF による膨張が大きくなった。また、配合設計時点の評価では

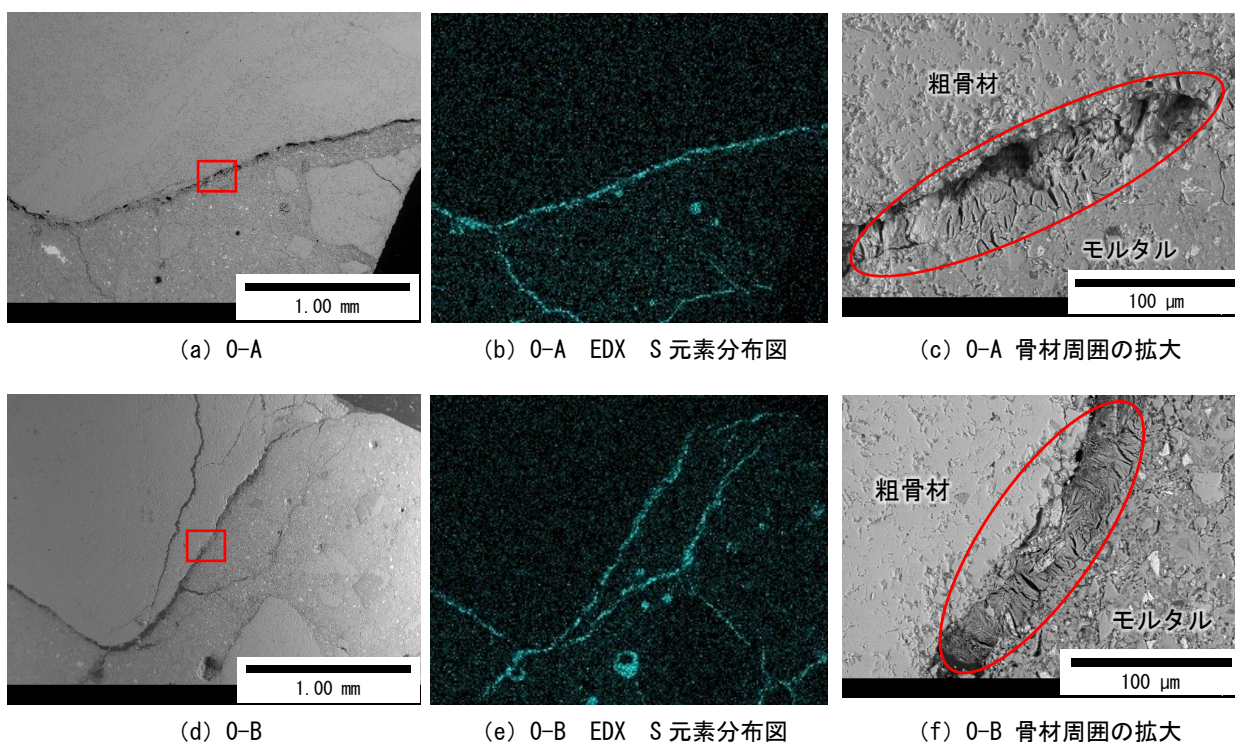


図-8 SEM-EDX による観察結果

- DEF による膨張をしないと思われた硫酸アルカリ無添加の供試体でも膨張し、本研究の試験条件では DEF による膨張のリスクがあると推定された。
- 2) 乾湿繰返しの影響は硫酸アルカリを添加したものでは DEF 膨張の測定に有効性は小さいが、硫酸アルカリ無添加のものでは DEF 膨張の促進として有効であることが確認された。
 - 3) 測定方法による膨張挙動の結果による差は少ないことが確認された。また、本研究で扱った寸法では円柱供試体の方が DEF の膨張を早期に検出したが、全体的な膨張挙動としては大きな影響はないことが確認された。
 - 4) 硫酸アルカリ無添加の供試体でひび割れの観察を行った結果から、硫酸アルカリ無添加の供試体においても内部の損傷が確認された。また、ひび割れ内部にエトリングイトによる析出物が確認され、DEF による劣化が発生していることが確認された。

謝辞

本研究における SEM の分析には、九州大学中央分析センターの装置を利用した。また、供試体作製では前田建設工業株式会社の北川空良氏（当時、九州大学大学院工学府修士課程）には多くのご協力をいただきました。

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) 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
- 3) LCPC: LPC test method No.66; Reactivity of concrete mix design with respect to delayed ettringite formation—Performance testing, 2007 (in French)
- 4) 羽原俊祐, 福田俊也, 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集, Vol.28, No.1, pp.743-748, 2006
- 5) 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, 2011.10
- 6) 川上隆, 北川空良, 見山宗士郎, 佐川康貴: 硫酸塩添加と乾湿操作がコンクリート供試体の DEF 膨張挙動に及ぼす影響, 「微視的機構から内部膨張反応のリスクを考える」に関するシンポジウム報告書・論文集, pp.43-50, 2023
- 7) Heinz, D.: Deleterious Formation of Ettringite-like Phases in Heat-treated Mortars and Concretes. Ph.D. Thesis, Technical University of Rhein-Westfalen, 1986
- 8) 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, pp.1737-1742, Nov. 2002
- 9) IFSTTAR: Recommendations for preventing disorders due to delayed ettringite formation, 2018