

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 11日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究（C）

研究機関：2009-2011

課題番号：21560479

研究課題名（和文）： エトリングタイトの遅延生成によるコンクリートの劣化現象の解明

研究課題名（英文）： Research on deterioration of concrete caused by delayed ettringite formation

研究代表者 羽原 俊祐（HANEHARA SHUNSUKE）

岩手大学 工学部 教授

研究者番号 10400178

## 研究成果の概要（和文）：

DEF (Delayed Ettringite Formation : エトリングタイトの遅延生成) について、そのメカニズム、評価方法、抑制方法の把握を目的に研究を行った。DEF の生起条件については、70°C以上の高い温度での蒸気養生、十分な内部硫酸塩の量、供用時十分な水分供給の三条件が重なった場合に生起すること、蒸気養生前にエトリングタイトの生成が多い配合や前養生の場合に、DEF が生起しやすいこと、硫酸塩の種類としては、硫酸アルカリでは起こりやすく、石こう（二水・半水・無水）では、加熱速度が急激でなければ、DEF は緩和できること、膨張挙動が応力解析より評価できること、ASR と DEF は同時に生起しないことを見出した。

## 研究成果の概要（英文）：

Delayed ettringite formation (DEF) is a phenomenon in which ettringite is generated and accumulates in the concrete after hardening, eventually leading to expansion and destruction of the concrete. In this study, DEF expansion was reproduced in laboratory using a variety of cements, sulfate additions, steam curing conditions and storing conditions. DEF was found to take place only when the three conditions of excessive sulfate, high-temperature steam curing and ample water supply are met simultaneously. The influence of the kind of calcium sulfate (gypsum, hemihydrate or anhydrite  $\text{CaSO}_4$ ) and the heating rate of steam curing was studied. The cases of expansive deterioration of concrete due to delayed ettringite formation (DEF) and the counter measure of DEF in Japan are described in this paper. The influence of kind of cement, aggregate and sulfate and added amount of sulfate on the expansion of concrete by delayed ettringite formation (DEF). The evaluation method of concrete against DEF is also described. As it is reported that both the alkali silica reaction (ASR) and DEF are sometimes observed in the same deteriorated concrete, the relationship between the alkali silica reaction and DEF is also discussed.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	200,000	60,000	260,000
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学 土木材料・施工・建設 コンクリート

キーワード：コンクリート、耐久性、膨張劣化、コンクリート製品、エトリングタイト、膨張

## 1. 研究開始当初の背景

1985年以降、欧米で発見された新しいコンクリートの耐久性劣化事例として、DEF (Delayed Ettringite Formation : エトリンタイトの遅延生成) がある。硫酸塩によりコンクリートの膨張破壊をもたらす現象である。DEFは、高温養生を必要とするコンクリート製品やセメント高配合の高強度コンクリートに見られる特有の現象であり、供用後数ヶ月から数年で、コンクリート組織の中に集中してエトリンタイトが再生成し、その箇所に膨張破壊が生じる現象である。これまでの原因不明の膨張などにも、このDEFによるものが含まれている。アルカリ骨材反応を起こしたコンクリートにも、そのコンクリートを電子顕微鏡で観察すると、亀裂にエトリンタイトが集積して析出している場合があり、DEFとの関連性などについて議論されている。日本においては、これらの事故事例は報告されていないが、これによる被害と思われる事例(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))も報告されはじめた。

DEFが生起するためには、硫酸塩が内部または、外部からコンクリートに混入する必要がある。日本では、コンクリート製品工場では、無水石こう系早強性混和材を蒸気養生コンクリート製品に使用し、型枠の回転率を上げ、生産性向上を目指すコンクリート製品工場も多い。パイル、ポール、ボックスカルバート、床板、枕木など重要構造物にコンクリート製品で発生する可能性がある。工場生産のため品質変動が少なく高品質であること、省力化ができることなどから、今後もコンクリートの製品化は増大する。このような状況の中で、DEF膨張が日本で報告されても不思議ではない。現在のところ、日本にはその事故例が断定された報告はないが、DEFと思しき事例の報告がある。現在潜在的なDEFリスクは増しており、DEFの生起条件、判定方法、メカニズムの解明、今後の対応などためにもDEFについての基礎的研究を実施する必要がある。

## 2. 研究の目的

コンクリートの新しい劣化現象であるDEFについて、そのメカニズム、評価方法、抑制方法について研究を行う。セメント化学の視点にたち、発生メカニズムを把握することから、評価方法及び抑制方法を提案する。具体的な内容としては、次の5つの項目である。

- (1) DEFの詳細な生起条件の影響
- (2) DEFのメカニズムについて

- (3) 日本の劣化事例の調査
- (4) ASRとDEFの相違と類似について
- (5) DEFの予測と評価

## 3. 研究の方法

前項で挙げた5つの項目について次の検討を行った。

### (1) DEFの詳細な生起条件の影響

セメントの種類、硫酸塩量と硫酸塩の種類、蒸気養生条件(前養生時間、最高温度、加熱速度)、保管条件の検討を行い、DEFの詳細な生起条件を把握する。

### (2) DEFのメカニズムについて

前項の検討から、DEF膨張が生起する前後の硬化体の詳細な組織解析を行い、DEFのメカニズムを把握する。

### (3) 日本の劣化事例の調査

日本におけるDEF膨張による劣化事例について文献調査を行い、劣化のメカニズム、生起条件について、本研究の成果を基に整理する。

### (4) ASRとDEFの相違と類似について

本研究の成果を基に、ASRとDEFの相違性及び類似性について検討し、同時に生起するか、どちらが優先するかについて再現実験を通して検討する。

### (5) DEFの予測と評価

実際のコンクリート製品や現場マスコンクリートが将来、DEF劣化膨張を起こすか否かについて、その予測方法や評価方法について、蒸気養生前後のコンクリート硬化体から評価する。

## 4. 研究成果

### (1) DEFの詳細な生起条件の影響

これまでの検討では、蒸気養生温度は60~70°Cの間に、DEF生起の閾値があったとされたが、部材中心の温度測定の結果70°C以上(80°C以下)の温度が閾値となる。エトリンタイトの分解(非晶質相への相変化)が関係する。硫酸塩の種類では、硫酸アルカリが著しく、石こうなどの硫酸カルシウムではさらに高い蒸気養生温度が必要である。急速加熱などの操作は、DEFを助長するが、図1に示すように、最高温度の影響が大きく、加熱速度の影響は小さいことを明らかにした。無水石こうを使用した場合には、高温養生に直接投入した場合に、DEFが生起する可能性があることの指摘があったが、実験室的には硫酸アルカリに比べ、低いことを確認した。後述する蒸気養生後の遊離硫酸イオンに関係するものと考えられる。一連の研究を通して、DEFの詳細な再現条件を把握することができた。

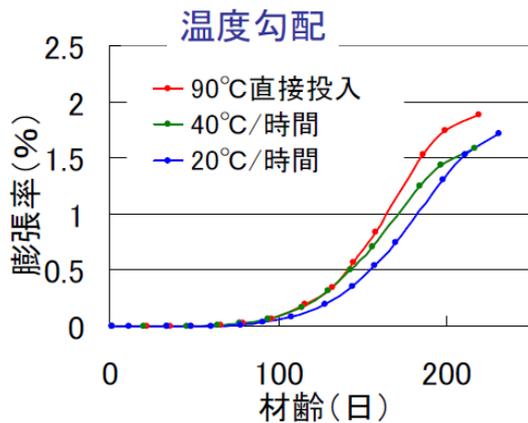


図1 蒸気養生時の加熱速度の影響

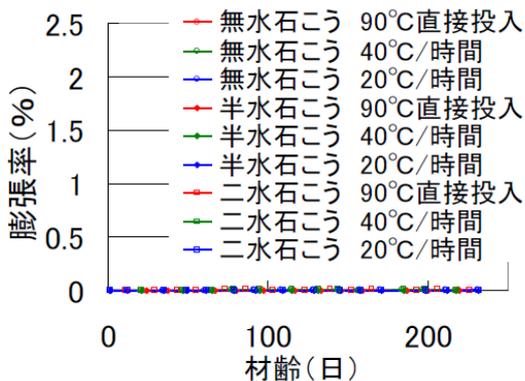


図2 石こうの種類及び加熱速度の影響

(2) DEF のメカニズムについて

DEFは、蒸気養生前に生成したエトリンガイトが図3に示すように、蒸気養生により分解し、供用時に、分解物が再びエトリンガイトに生成することによりもたらされる。つまり、蒸気養生前に生成するエトリンガイト量と、蒸気養生に伴うエトリンガイトの分解量とが関係する。また、蒸気養生温度が高いほど、硫酸アルカリを多く含むほど、エトリンガイトは分解しやすい。分解は、エトリンガイトから、モノサルフェート水和物、さらには非晶質なものへと変化することがわかる。

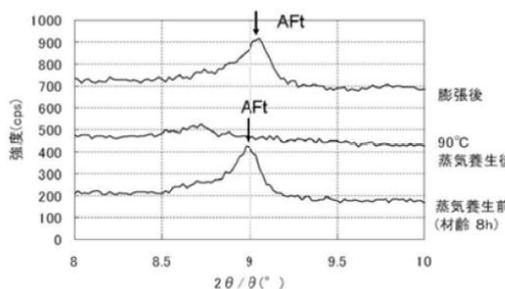


図3 蒸気養生前後及び膨張後の硬化体中エトリンガイト

表1 セメントの種類の影響

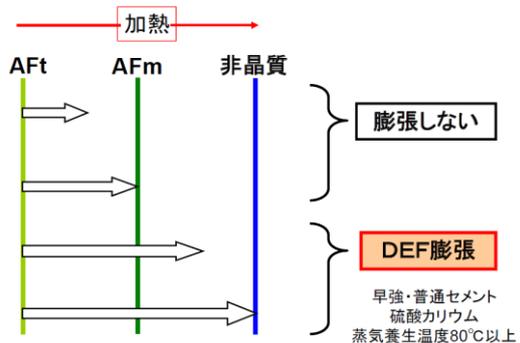
	早強		普通		中庸熟		高炉B種		膨張強度(cps)
	膨張	AFt	膨張	AFt	膨張	AFt	膨張	AFt	
蒸気養生前	+++		+++		+		++		少
20°C	++	++	++	+++	++	+	+++	+	50~100
70°C		++	+	+++	+	+++	+	+++	↓
80°C	++	+		++	+	++	+	+++	多
90°C	+++		+		+	+	+	+++	100~

表2 硫酸塩の種類の影響 (早強セメント)

	なし		硫酸カルシウム		無水石こう		二水石こう		半水石こう	
	膨張	AFt	膨張	AFt	膨張	AFt	膨張	AFt	膨張	AFt
蒸気養生前	+++		+++		+++		+++		+++	
20°C	++	+++	++	++	++	+	+++	+	+++	+
70°C		+	+++		++	++	++	++	++	++
80°C		+	+++	++		++		+	+	++
90°C			+++	+++		++		++	++	+++

表1にセメントの種類を変えた場合のそれぞれの水準におけるエトリンガイト及びモノサルフェート水和物生成量及び硬化体のDEF膨張の関係を示す。前養生中にエトリンガイトの生成量の多い早強セメントではDEFが生起しやすく、普通セメントが続く。中庸熟セメントや高炉セメントでは生起しにくい。蒸気養生の温度が90°Cの早強セメントの場合には、エトリンガイトは分解して非晶質相になるが80°C以下の温度ではエトリンガイトはモノサルフェート水和物に転化している。高炉セメントでは90°Cの蒸気養生でもエトリンガイトが残存し、多くはモノサルフェートに転化する。この場合には膨張が起こらない。硫酸塩の種類の影響を表2に示す。硫酸アルカリの場合には70°C以上、エトリンガイトが消失し、モノサルフェート水和物から非晶質へと変化するが、石こうの場合には90°Cにおいてもモノサルフェート水和物が多く残る。前養生時のエトリンガイトの生成量と蒸気養生後のエトリンガイトの状態が、将来のDEFに関係していることがわかる。

【エトリンガイトの生成・分解とDEFの関係】



DEFのメカニズムについて整理すると、蒸気養生により分解したエトリンガイトが、水分の供給が多い環境での供用時に、再びエトリンガイトが生成することにより、DEFが生起するが、前養生終了時のエトリンガイトの

生成が多く、蒸気養生終了時にエトリンガイトが非晶質まで分解が進んでいたものほど、その後のエトリンガイトの再生成量は多なる。硫酸塩の種類ではアルカリが共存するほど、液相中の pH は高くなり、エトリンガイトはさらに分解しやすくなる。

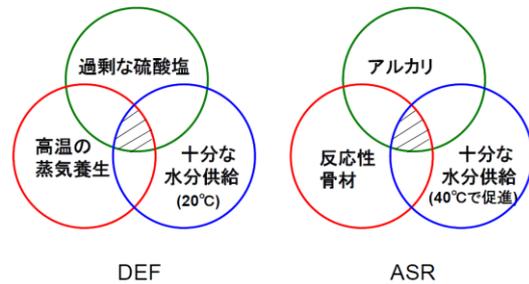
### (3) 日本の劣化事例の調査

日本における DEF 膨張による劣化事例について文献を中心に調査した結果、日本には 3 例の DEF 膨張と思われる劣化事例があった。それらは、①福岡県、山口県、岡山県で異常な膨張を示したコンクリート製品（縁石）で、白色セメント、石灰石骨材や銅スラグを用い、御影石に模したものの、②山梨県富士山麓の道路側溝部の表層の激しい剥離、③ある時期に特定の工場で製造された電柱に見られてひび割れである。それは何れもコンクリート製品であり、硬化体には多量のエトリンガイトの生成が見られている。DEF である可能性は高いと判断する。コンクリートの養生温度も 70℃以上となっていた可能性が高い。トリガーとなる硫酸塩の種類については不明であるが、セメントは普通セメント、白色セメント（早強セメント）が使用されており、本研究の結果からも DEF が生起することが裏付けられる。日本でのコンクリート製品については、DEF に対する防止、抑制策の検討が必要な段階にある。マスコンクリートにおいては、ヨーロッパでは盛んに DEF に対する防止・抑制方法が検討されているが、日本での事例は現在のところ報告されていない。日本でマスコンクリートの DEF が生起しにくい理由の把握については今後の検討が必要である。

### (4) ASR と DEF の相違と類似について

これまでの研究成果を総合して、両者の比較を表 3 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、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。エトリンガ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、エトリンガイトの安定域は小さくなり、不安定となるため、エトリンガイトの分解は促進され、非晶質まで進む。硫酸アルカリを添加した場合には、蒸気養生の加熱速度にかかわらず、他の硫酸塩（たとえば無水石こう）など

【DEFとASRの生起条件】



より、DEF が生起しやすいことが確認されて

	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、ベスト中亀裂

表 3 ASR と DEF の比較

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。混練水及び空隙水中のアルカリ、Ca, OH, SO<sub>4</sub> イオンの挙動から、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、なかりうと、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、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。

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。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、エトリンタイトの生成は、20℃程度の温度が適しており、40℃では、エトリンタ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 ではエトリンタ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、エトリンタ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。

硬化体の観察結果については、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10μm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。

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。

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所が見られるとする報告も散見され、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。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。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に限定され、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)DEF の予測と評価

DEF のメカニズムのところで記述したように、蒸気養生前に生成したエトリンタイトが、硬化体に含有される水溶性アルカリ量や蒸気養生の温度条件などにより、分解し、供用時に再生成し、膨張が起こる現象である。したがって、蒸気養生前後のコンクリートにおけるエトリンタイトの生成量、消失量を把握することにより、DEF の将来の生起について予測及び評価することができる。コンクリートに含有された硫酸塩が硫酸アルカリであった場合の蒸気養生前後の硬化体中から溶出する硫酸イオン量を定量した結果を図4に示す。蒸気養生が高温になるにつれ、エトリンタイトが分解し、モノサルフェート水和物に変化し、されたには非晶質に分解する。高温になるほど、硫酸イオンの溶出は進み、空隙水中に残存する。そのため、将来、この硫酸イオンが引き金となって、DEF をもたらすことになる。蒸気養生前のエトリンタイト量と蒸気養生後のエトリンタイト量及びアルミネート水和物の状態を把握することで、将来のDEF の可能性についてある程度予測・評価できる。

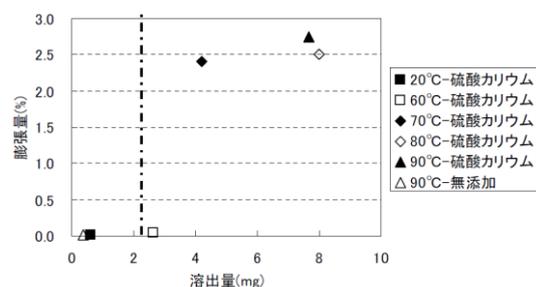


図4 硬化体中の硫酸イオン濃度と膨張量

研究者番号 10400178

5. 主な発表論文等 (2009. 4. 1-2012. 3. 31)

(2)研究分担者

小山田 哲也 (OYAMADA TETSUYA)

岩手大学 工学部 助教

研究者番号 70361045

[雑誌論文] (計1件)

- ① 羽原俊祐, 小山田哲也, 福田峻也, 本田葉子: DEF およびアルカリ骨材反応による劣化組織の観察, コンクリート工学年次論文集(査読有), Vol.32, No.1, pp.887-892, 2010

[学会発表] (計3件)

- ① Shunsuke.HANEHARA, Tetsuya OYAMADA and Makoto TANIMURA: DELAYED ETTRINGITE FORMATION: THE CASE AND RESEARCH PROGRESS IN JAPAN: rilem Proceeding Pro 85, CONCRACK 3 - RILEM-JCI International Workshop on Crack Control of Mass Concrete and Related Issues Concerning Early-Age of Concrete Structures (査読有), pp.69-78, 15-16 March 2012, Paris, France,
- ② 本田葉子, 羽原俊祐, 小山田哲也, 加美山雄太: セメント, 硫酸塩の種類及び蒸気養生温度が蒸気養生前後のエトリンガイトの生成に及ぼす影響 無機マテリアル学会, 第123回学術講演会(佐賀), pp.4-5, 2011.11.17-18
- ③ S. Hanehara and T. Oyamada : Reproduction of delayed ettringite formation (DEF) in concrete and Relationship between DEF and alkali silica reaction, Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures(FraMCoS7) (査読有), Vol. 2, Assessment, Durability, Monitoring and Retrofitting of Concrete Structure(Jeju, Korea), ISBN 978-89-5708-181-5 pp.1024-1029, 2010.5.23-29

[解説] (計1件)

- ① 羽原俊祐, 小山田哲也, 谷村充: エトリンガイトの遅延生成 (日本における事例), 硫酸と工業, Vol.64(6) 印刷予定(2012)

6. 研究組織

(1)研究代表者

羽原 俊祐 (HANEHARA SHUNSUKE)

岩手大学 工学部 教授