

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

川端 雄一郎¹・松下 博通²

¹正会員 港湾空港技術研究所 地盤・構造部 研究官 (〒239-0826 神奈川県横須賀市長瀬3-1-1)

E-mail: kawabata-y@pari.go.jp

²フェロー会員 九州大学名誉教授 福岡建設専門学校校長 (〒812-0053 福岡県福岡市東区箱崎6-15-34)

E-mail: matsushita@fcc.ac.jp

本研究は遅延エトリンガイト生成 (DEF) による膨張の条件について事例解析や室内試験を基に検討した結果を報告するものである。近年、プレキャストコンクリート製品が膨張する事例が報告されている。このコンクリートは施工後数年で膨張して、ひび割れ等を生じている。多くの事例で、コンクリートを御影石に模擬するために白色セメントと石灰石骨材、銅スラグを使用し、蒸気養生を行っている。各種分析により、この原因はDEFによるものであることが明らかとなった。これらの結果から、過剰な高温養生を行うことがDEF膨張に最も影響する要因であることを明らかにした。また、石灰石骨材がDEF膨張に影響を及ぼしている可能性が高いことを実験的に示し、その原因について考察した。

Key Words : *delayed ettringite formation, heat-curing, expansion, limestone, gap*

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の劣化損傷事例が多く報告されている。コンクリートの劣化原因については種々挙げられるが、実際のコンクリート構造物で発生する劣化事例についてのほとんどはその原因を特定する技術が確立されつつある。特に、塩害や中性化については、様々な問題はあっても、既に予測式等も確立され、現在では耐久性照査も可能となっている。

一方、未だに原因が不明で劣化を生じる特殊な事例があるのも確かである。例えば、Thaumasite Sulfate Attack (TSA) によってコンクリート組織が軟化した事例¹⁾やスメクタイト、濁沸石、黄鉄鉱によるポップアウトの事例²⁾、硫酸イオンを含む地盤における住宅基礎コンクリートの劣化事例³⁾のような特殊事例も報告されている。

上述した事例は主に外部からの劣化因子の侵入や骨材中に含まれる鉱物などに起因する劣化である。この他に、著者らは既報にて膨張を生じたプレキャスト (PCa) コンクリート製品の原因について検討した結果を報告している⁴⁾。膨張を生じたPCaコンクリート製品について各種分析を行った結果、膨張の原因として硬化後のコンクリートにおいてエトリンガイトが遅延生成し膨張する劣化 (Delayed Ettringite Formation: DEF) による可能性が高いことを報告している。DEFは、セメント由来の内部硫酸塩

で膨張を生じる硫酸塩劣化であり、外部からの硫酸塩等の劣化因子の侵入による硫酸塩劣化とは異なるものである。DEFは高温養生を行ったコンクリートに生じる特有の現象であり、そのメカニズムについては海外の研究者によって精力的な検討がなされている。このため、海外ではDEFに関する認知度も高いが、国内では十分に知られておらず、DEFに関する研究はほとんど進んでいない。また、海外においても室内試験によるDEFの作用機構に関する研究は盛んに行われているものの、実際の現場の劣化事例などを取り上げて検討した例は少ない。このため、作用機構の面からは多くの知見が得られているが、実構造物における実態や劣化を生じる条件などは十分に明らかにされていないのが現状である。これらの観点から、国内におけるDEFによる劣化事例を詳細に分析し、その劣化原因や劣化条件を明らかにすることは今後のコンクリートの耐久性向上の観点からも有用である。

本論は、実環境にて膨張を生じたPCaコンクリート製品を対象に、その原因について検討を行った結果について報告するものである。また、室内試験にて再現実験を行い、その劣化機構やDEF膨張を生じたコンクリートに対する劣化診断法など、今後のDEFに関する検討課題について考察した。

2. DEFに関する既往の研究の整理

本章では、DEFに関する既往の研究を整理し、本研究の位置づけを明確にする。

(1) DEFの膨張機構

DEFの膨張機構について、Famyが提唱した説⁵⁾に基づいて説明する。高温養生を行うと、水和初期に外部C-S-Hに均一に混在するサブミクロンスケールのエトリンガイトが分解され、モノサルフェート水和物となる。その後、徐々に内部C-S-Hに収着していた SO_4^{2-} が空隙水に放出されると、外部C-S-H中に均一に混在するモノサルフェート水和物はエトリンガイトとなり、膨張する。この時、ペーストが均一に膨張するため、図-1に示すように骨材-ペースト間に不連続な間隙であるギャップが生成される。その後微細なエトリンガイトはオストワルド成長によりギャップやひび割れにマクロなエトリンガイトとなり析出する。このマクロなエトリンガイトは非膨張性であるとされている。一方、ギャップに生成するマクロなエトリンガイトが直接的に膨張に寄与しているとの主張もある⁶⁾。これは、マクロなエトリンガイトの結晶成長圧によるもの、という考えによる。この説によると、マクロなエトリンガイトは骨材界面を起点として膨張し、ギャップはひび割れ網の一部分であると主張されている。本論では前者をペースト膨張説、後者を結晶成長圧説とする⁷⁾。例えば、Diamondはペースト自身が不均一であり、均一にペースト膨張はしないこと、またDEF膨張を生じたとしても必ずしも骨材界面にギャップが生成しているわけではないこと、などからペースト膨張説は膨張機構を単純化し過ぎたモデルであると言及している⁸⁾。しかしながら、近年の研究成果では、ギャップにエトリンガイトが必ずしも充填されていないこと⁹⁾、またギャップの幅と膨張量に相関があること¹⁰⁾が明らかにされ、これらの点は結晶成長圧説では説明できないことから、ペースト膨張説が支持されている。さらには、Scrivenerらはペーストの均一な膨張を仮定した数値解析を行った結果、DEFに特徴的なギャップやひび割れが再現されることを示し、DEFの膨張機構はペースト膨張によるものと結論づけている¹¹⁾。これらの結果から、近年ではペースト膨張説が有力と考えられている。詳細なDEFの膨張機構や影響要因に関しては参考文献⁷⁾を参照されたい。

(2) 実環境におけるDEF膨張劣化の実態

上述したDEF膨張機構に関する検討の多くは室内試験において行われたものであり、実環境におけるコンクリートの劣化の実態については十分に明らかにされていない。Thomasら¹²⁾によると、現場で膨張劣化を生じたコンクリートでは、他の劣化、特にアルカリシリカ反応

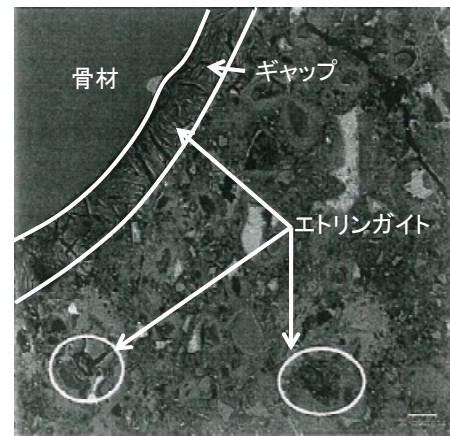


図-1 DEF膨張により生じた骨材界面のギャップ⁵⁾

(ASR) が同時に生じている場合が多く、どちらが膨張に寄与しているのか不明な場合が多々あり、DEFの劣化への影響度が明らかになっていないとしている。また、これまでの現場のDEF膨張劣化事例から、DEF膨張は他の劣化と比較してリスクは低いと考えられているようである¹²⁾。

しかしながら、Sahu & Thaulowの報告¹³⁾のようにDEFのみで膨張劣化を生じたとされる例もある。このように、実環境でDEF膨張を生じたコンクリートについて様々な観点から分析した報告は少ない。また国内での検討例がないため、議論の余地が残っている。

(3) 本研究の位置付け

上述した通り、海外においてはDEFの膨張機構やその影響因子などに関する検討は室内実験により数多くなされている。一方、DEFを生じたコンクリートではASRも生じていることが多く、DEFの膨張劣化への寄与度を明らかにすることが難しい。国際的にも、実際のコンクリート構造物におけるDEF膨張劣化の実態については不明な点が多い。このため、実環境においてDEF膨張劣化を生じたコンクリートについて調査・整理することは実構造物レベルにおけるDEF膨張の実態やその機構、また診断法を考える上で非常に意義深いといえる。

本論は、実環境において膨張劣化したPCaコンクリート製品について各種分析や室内実験からDEFの膨張機構やその要因について検討を行ったものである。まず、実環境において膨張劣化を生じたPCaコンクリート製品について各種分析を行い、その原因は主に過剰な高温の蒸気養生を行ったことによるDEFによるものであることを示した。次に、その膨張劣化を室内試験などにより再現し、これまでに明らかにされているDEF膨張機構との比較を行い、石灰石骨材がDEF膨張を促進している可能性を示唆した。さらに、得られた結果を基に、DEF膨張が疑われるコンクリート構造物における劣化診断について既往の研究等との比較を踏まえ、考察した。

表-1 膨張による劣化事例

事例	工場	種類	設置場所	使用材料	蒸気養生	施工から膨張が発見されるまでの期間
1	A	縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	2～3年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
2		縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	7～8年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
3		縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	2～3年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
4		縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	1～2年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
5		縁石ブロック	歩道	白色ポルトランドセメント	有	2～3年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
6		平板	公園階段	白色ポルトランドセメント	有	4～5年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
7		平板	広場	白色ポルトランドセメント	有	1年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
8		縁石ブロック	広場	白色ポルトランドセメント	有	1年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
9		縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	2年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
10		縁石ブロック	歩道	普通ポルトランドセメント	有	1～2年
				石灰石細骨材		
				石灰石粗骨材		
11	B	縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	2～3年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
12		縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	2～3年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
13	C	縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	2～3年
				花崗岩細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		
14	D	平板	道路・歩道	白色ポルトランドセメント 80% 普通ポルトランドセメント 20%	有	1～2年
				石灰石と海砂の混合砂		
				石灰石粗骨材		
15	E	縁石ブロック	道路・歩道	白色ポルトランドセメント	有	1～2年
				石灰石細骨材(一部銅スラグ置換)		
				石灰石粗骨材		



写真-1 膨張による劣化事例

3. 膨張劣化を生じたPCaコンクリートの概要

(1) 劣化事例の概要

著者らが九州北部を中心に現地や工場での調査を行ったところ、現時点で表-1に示す15件の劣化事例が認められた。また、一部には四国地方や中国地方での事例もある。また、いずれの劣化事例も施工後2～3年後にて膨張現象が認められている。写真-1にコンクリートの膨張による劣化事例を示す。

写真-1(a)は、PCaコンクリート製品である縁石ブロックが膨張し、アーチ状にせり上がっている状況である。アーチ状の頂点部の縁石ブロックでは曲げひび割れが発生していた。これら全ての縁石ブロックが一様に膨張したと仮定して膨張量を求めたところ、約2.5%であった。

写真-1(b)は、上述したコンクリートと同一配合であるが、異なるPCaコンクリート製品の膨張劣化である。歩行者道路に設置した縁石ブロックが膨張し、写真右下方向にせり出したことによりアスファルト舗装が盛り上がっている状況が確認できる。隙間としては最大で約60mmであった。さらに、劣化が確認された縁石ブロックの周辺にあるインターロッキングブロックに使用されたコンクリートには全く劣化が認められないこと、劣化を生じた縁石ブロック表面に析出物等が確認できないことから外部からの劣化因子の侵入による劣化では無いと考えられた。

写真-1(c)は写真右上側の縁石ブロックが膨張し、アスファルト舗装が盛り上がっている状況である。一方、歩道や道路の境界に使用されている近辺の他のPCaコン

表-2 使用材料の一例

	使用材料
セメント	白色ポルトランドセメント 密度 3.06g/cm ³ , 比表面積 3580cm ² /g
細骨材	石灰石 絶乾密度 2.70g/cm ³ , 吸水率 0.54%
	銅スラグ 絶乾密度 3.46g/cm ³ , 吸水率 0.42%
粗骨材	石灰石 絶乾密度 2.70g/cm ³ , 吸水率 0.54%

表-3 示方配合の一例

W/C (%)	単位量(kg/m ³)				
	水 W	セメント C	細骨材 S		粗骨材 G
			石灰石	銅スラグ	
49	180	367	1201	272	422

リート製品には劣化が見られなかった。

写真-1(d)は内縁側のPCaコンクリート製品が膨張し、外縁部のコンクリートが押し出されている状況である。水はけが悪く、内部では雨水が溜まっており、若干変色していた。写真-1(e)に劣化事例4のコンクリートの拡大写真を示す。写真下側のコンクリートには無数の細かなひび割れが認められ、目地にもひび割れが貫通している状況が認められる。また、無数の細かなひび割れは骨材自身にはほとんど発生しておらず、骨材界面やペースト部分に多く認められている。一方、上側のコンクリートには下側のコンクリートのようなひび割れは認められず、健全であった。

写真-1(f)は異なる製品工場で作製されたPCaコンクリート製品の膨張事例である。本事例は中国地方で発生したものであり、細骨材には花崗岩を使用している点が上述した劣化事例とは異なる。縁石ブロックが一様に膨張したと仮定して膨張量を求めたところ、約1.8%であった。コンクリートの暴露環境について、膨張を生じたコンクリートの設置箇所は硫化鉱物を含有する地盤ではなかった。また、寒冷環境においては凍害、TSA¹⁾の可能性も考えられるが、気象データから、凍害やTSAではないと考えられた。

(2) コンクリートの膨張に関する共通事項

膨張を生じたPCaコンクリート製品について整理した結果、以下のような共通点があることが明らかになった。

a) 使用材料

膨張を生じたPCaコンクリート製品の使用材料及び配合について、製品工場Aを一例として表-2、表-3に示す。PCaコンクリート製品工場によってW/Cやs/aが多少異なるが、基本的な配合条件はいずれの製品工場も同じである。本研究で対象とした劣化事例のうちほとんどが、使用材料として白色セメントを使用していた。ただし、製品工場Aでは普通セメントを用いた類似製品の事例もあり、また製品工場Cでは白色セメントと普通セメントを8:2で混合しているものもあった。また、全ての劣化事例において、粗骨材に石灰石骨材が使用されていた。細骨材には、製品工場Aでは石灰石砕砂と銅スラグ細骨材の混合砂、製品工場Bでは花崗岩砕砂と銅スラグ細骨材の混合砂、製品工場Cでは石灰石砕砂と海砂の混合砂、とそれぞれ異なった。製品工場Aで使用された石灰石細骨材は粗粒なカルサイト結晶で構成されており、またPCaコンクリート製品の意匠性のために粗粒率が4.40程度と大きい。花崗岩については、通常ASR反応性が無いとされている。

b) 蒸気養生

全ての劣化事例において、蒸気養生がなされている。製品工場へのヒアリングから、蒸気養生温度は目標温度を設定しているものの、十分に制御されていないことが明らかになっており、温度履歴にはロットの差があると思われる。ヒアリングの結果、製品工場Cでは目標最高温度を60℃に設定しているが、後述するように3~4月の実測値では最高で75℃に達していた事例もあり、この時期に出荷されたコンクリート二次製品に劣化が生じていたことが分かった。さらに、製品工場Aでは、同様の配合で押出し成形を行った製品も出荷しているが、それらの膨張事例は無い。これらの結果から、本劣化事例において蒸気養生は必須であるものと推察される。

c) 水分供給

全ての劣化事例において、コンクリートは屋外に暴露

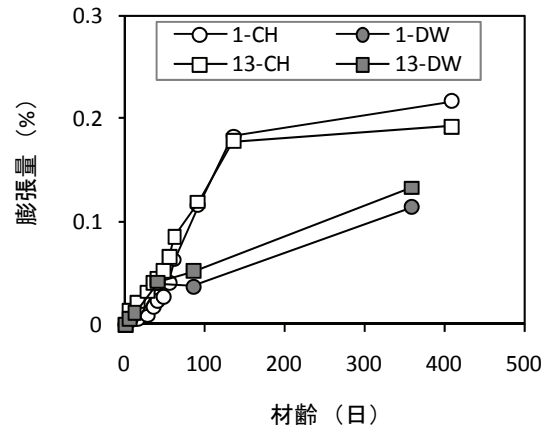


図-2 残存膨張量試験（飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、蒸留水）

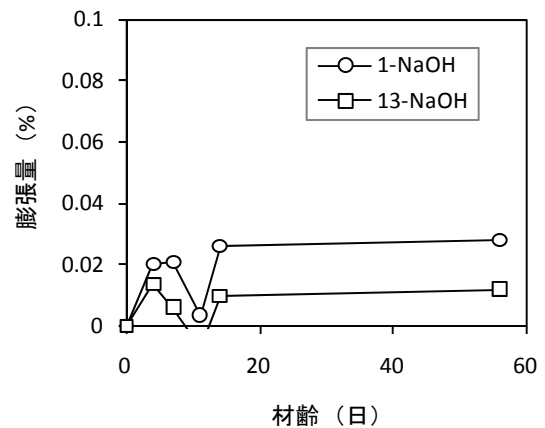


図-3 残存膨張量試験（1mol/L NaOH 溶液）

されており、水分が多く供給される環境にあった。しかしながら、暴露環境の調査から、外部からの硫酸塩等の劣化因子の侵入は無いように思われた。製品工場Aへのヒアリングの結果、製品工場内の屋外ヤードにて保管したPCaコンクリート製品の劣化事例は無いが、製品のほとんどが数ヶ月以内に出荷されている。

上記の事例解析から、使用材料については十分に言及できないものの、コンクリートが膨張を生じるためには少なくとも蒸気養生を行い、その後水分を供給する必要があると考えられた。

4. 膨張劣化を生じたコンクリートの分析

(1) コアの膨張性

劣化事例1, 13のPCaコンクリート製品からφ50mmのコアを採取し、膨張量試験を行った。コア採取後、速やかに基長を測定し、各種溶液に浸漬した。浸漬溶液は、20℃の飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液（CH）および蒸留水（DW）、80℃の1mol/L NaOH溶液（NaOH）である。基長は100mmとし、コンタクトゲージ法により膨張量を計測した。

図-2, 図-3に各種溶液におけるコンクリートの膨張量の経時変化を示す。なお、図中の凡例は(劣化事例) - (浸漬溶液)を示す。図より、いずれのコンクリートについても、80°Cの1mol/l NaOH溶液では全く膨張を示していない。海外においては、近年までアルカリ炭酸塩反応(ACR)とされてきたドロマイト質石灰石に含まれる隠微晶質石英によりASRが生じることが知られており¹⁴⁾、我が国においても亜熱帯地域における報告事例がある¹⁵⁾。本実験結果と既往の知見の比較より、本劣化事例において石灰石中の隠微晶質石英によるASRは無いものと判断された。

劣化事例1, 13のコンクリートに特徴的な点として、DWおよびCHに浸漬した直後から膨張を生じていることが分かる。DWは、CHと比較して膨張量が小さくなった。

Thomasらは、ASRやDEFが生じた実構造物の柱からコアを採取し、飽和Ca(OH)₂溶液や80°Cの1mol/l NaOH溶液に浸漬し、飽和Ca(OH)₂溶液ではASRによる膨張は持続せず、DEFによる膨張が生じたことを報告している¹²⁾。膨張を生じたコンクリートについても80°Cの1mol/l NaOH溶液では膨張していないが、飽和Ca(OH)₂溶液では膨張している。また、DEF膨張を示すコンクリートがこのような傾向を生じる原因はFamyによって説明されている。Famy³⁾は高アルカリ濃度の溶液に浸漬したモルタルのDEF膨張が小さくなり、これは、アルカリの存在下にお

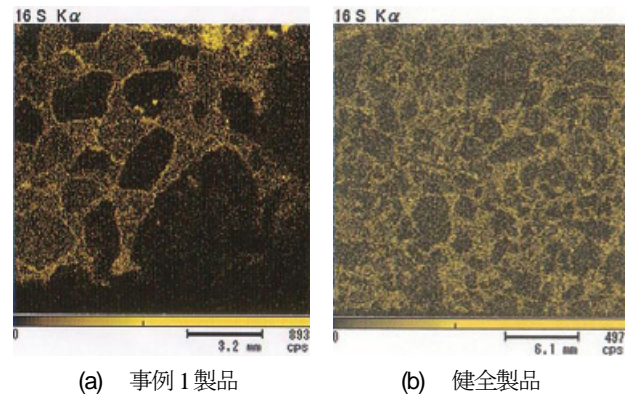


図-4 硫黄分布像

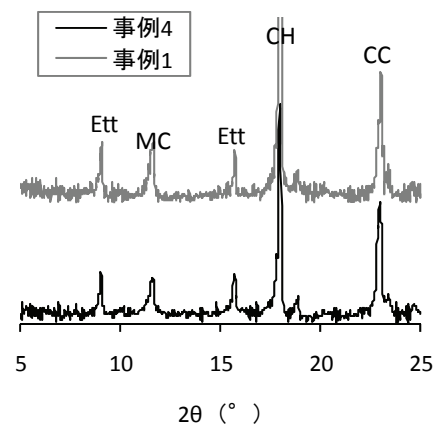
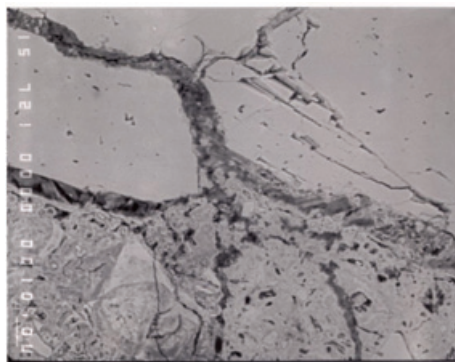
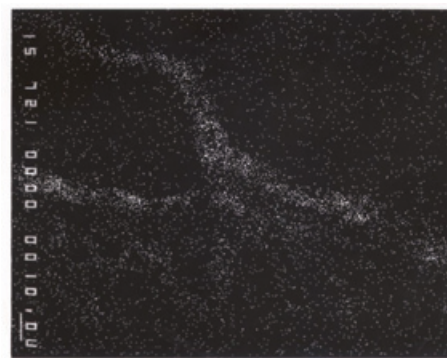


図-5 XRD分析結果

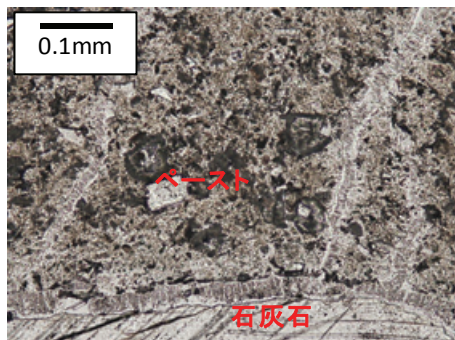


(a) 反射電子像

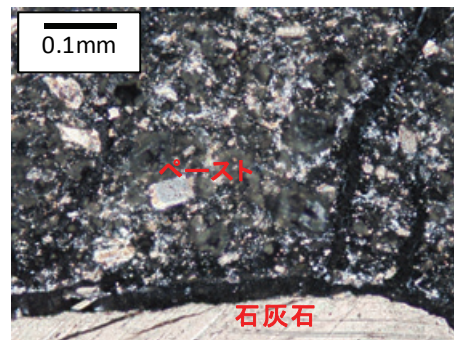


(b) 硫黄分布像

図-6 EPMAによる骨材界面観察像(事例1)



(a) オープンニコル



(b) クロスニコル

図-7 骨材-ペースト界面(事例1)

いてエトリンガイトの溶解度が大きくなるのが原因であることを示している。本実験結果はこれらと同様の傾向を示しており、膨張を生じたコンクリートの劣化原因はDEFによる可能性が高いと考えられる。

(2) 各種分析による原因推定

DEFを生じたモルタル・コンクリートにおいて、特徴的な劣化形態として骨材-ペースト界面にギャップが生成することが知られている⁹⁾。本検討では、特に骨材界面に着目した各種分析を行った。

図-4に劣化事例1のPCaコンクリート製品および健全なPCaコンクリート製品から採取したコンクリートの硫黄の分布像を示す。膨張を生じたコンクリートでは、硫黄が石灰石骨材界面付近に集積している状況が確認できる。また、セメント硬化体中の微細ひび割れに沿って硫黄の多い箇所も確認できる。一方、倍率が異なるため単純な比較は出来ないものの、健全なコンクリートにおいては特異的な分布は認められないと思われる。

図-5に劣化事例1, 4のPCaコンクリート製品から採取したセメント硬化体部のXRD分析結果を示す。図より、膨張を生じたコンクリートでは、明確なエトリンガイト(Ett)のピークが認められる。また、骨材に起因すると思われるカルサイト(CC)やセメント水和物の一つである水酸化カルシウム(CH)、石灰石骨材とセメント水和物の反応によって生成されたとと思われるモノカーボネート(MC)が同定された。

図-6にEPMAによる劣化事例1のコンクリートの石灰石骨材界面の反射電子像および硫黄の分布像を示す。石灰石骨材界面において生成物が確認され、硫黄を多く含んでいることが分かる。また、その幅は10~20 μm 程度である。点分析を行ったところ、原子比でS/Al=1.4, Al/Ca=0.3となり、エトリンガイトの組成(S/Al=1.5, Al/Ca=0.3)と類似していることが分かった。図-6に偏光顕微鏡による劣化事例1のコンクリートの石灰石骨材界面の観察像を示す。図より、骨材界面およびひび割れに沿って複屈折率の小さなエトリンガイトが析出していることが分かる。すなわち、DEFに特徴的な骨材-ペースト間にギャップの生成、またエトリンガイトのギャップへの充填、の2点と酷似している。

最新の知見ではこのマクロなエトリンガイトは膨張に寄与していないという説⁹⁾もある。図-6の観察像においてもエトリンガイトが骨材中のひび割れに沿って析出している状況が確認できる。このことは、骨材界面にギャップが生成する際に何らかの要因で骨材にひび割れが生じ、その後オストワルド成長により析出したマクロなエトリンガイトがギャップのみならず骨材中のひび割れにも析出したことを示していると考えられる。

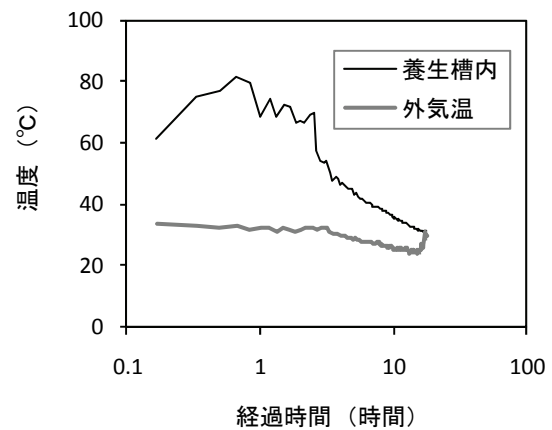


図-8 蒸気養生温度履歴 (7月中旬)

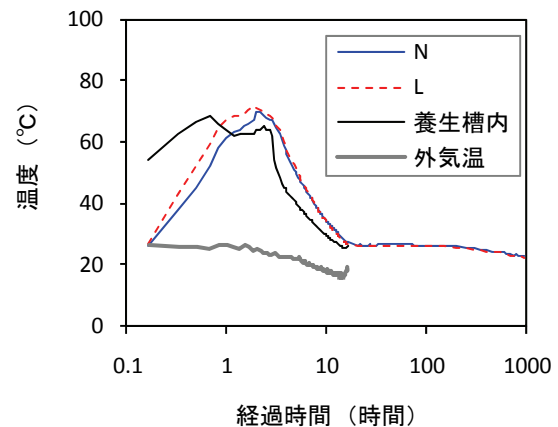


図-9 蒸気養生温度履歴 (9月末)

(3) 製品工場における蒸気養生温度履歴

膨張を生じた PCa コンクリート製品はいずれも蒸気養生を行っている。一般的な工場製品の蒸気養生はコンクリートにひび割れやはく離、変形を生じさせないよう、土木学会コンクリート標準示方書【施工編】では以下のように定めている¹⁰⁾。

- 1) 型枠のまま蒸気養生室に入れ、養生室の温度を均等に上げる。
- 2) 練り混ぜた後、2~3 時間以上経ってから蒸気養生を行う。
- 3) 温度の上昇速度は 1 時間につき 20°C 以下とし、最高温度は 65°C とする。
- 4) 養生室の温度は徐々に下げ、外気の温度と大差がないようになってから製品を取り出す。

本研究では、製品工場 A の蒸気養生温度を定期的に測定した。図-8 に製品工場 A の蒸気養生槽内の雰囲気温度および外気温の一例を示す。なお、測定時期は 7 月中旬である。蒸気養生開始後、急激に温度が上昇し、一般的な蒸気養生温度である 65°C をはるかに超えた 82°C まで到達していることが分かる。また、測定結果はコンクリートの温度ではないことから、コンクリートの温度はさらに上昇し、コンクリートに悪影響を及ぼしているものと考えられる。なお、コンクリートの前養生時間に

については 40～60 分程度であり、昇温開始から蒸気の供給停止までの時間は約 3 時間であった。蒸気養生後は外気温度とほぼ同程度となる 12～15 時間後に脱型した。

図-9に製品工場Aの蒸気養生温度およびコンクリート温度の測定結果を示す。なお、測定時期は9月末である。

「N」は実際に膨張を生じたPCaコンクリート製品と同じ配合であり、「L」は示方配合の細骨材を全て石灰石で置換して製造したコンクリートを示している。コンクリート中の温度は、雰囲気温度に伴い緩やかに上昇し、その最高温度は雰囲気温度の最高温度よりも若干高くなっていることが分かる。このように、同一工場であってもロットによって蒸気養生温度が異なっていた。すなわち、ロットによっては設定よりも高温の蒸気養生を受けたPCaコンクリート製品が存在していたことが推測できる。

(4) 詳細調査に基づく劣化原因の推定

上述した詳細調査の結果から、膨張を生じたコンクリートの劣化は高温養生により生じるDEFである可能性が非常に高いと思われる。ロットによっては80℃以上のような高温履歴を受けたコンクリートが現場において水分の供給を受け、施工後2～3年にてDEF膨張を生じたものと考えられる。高温養生と水分供給、の2点はDEFの生起条件⁷⁾と同じである。

次に、コンクリートの組織観察から、DEFに典型的なギャップの生成が認められ、ギャップをマクロなエトリンガイトが充填している状況が確認された。最新の成果によると、このマクロなエトリンガイトそのものは膨張に寄与していないとされているが、骨材-ペースト界面におけるギャップの生成はDEF特有のものである⁹⁾。

上記の2点から、膨張を生じたPCaコンクリート製品の劣化原因はDEFによるものと判断された。

5. 再現実験によるDEF膨張の検証

本章では、前章にて推定された膨張の原因を検証することを目的として、蒸気養生を行ったコンクリートのDEFによる膨張の再現を試み、室内試験を行った。

(1) 実験概要

本実験におけるコンクリートの示方配合を表-4に示す。なお、使用材料については表-2に示すものを用いた。Nは膨張を生じたコンクリートに使用した配合、Lは細骨材を全て石灰石で置換したもの、Cは細骨材を全て銅スラグとしたものである。また、粗骨材には細骨材と同一碎石場にて採取されている石灰石を使用した。

コンクリートの養生方法として、蒸気養生(S)と気中

表-4 コンクリートの示方配合

記号	W/C (%)	単位量(kg/m ³)				
		W	C	S		G
				石灰石	銅スラグ	
N	49	180	367	1201	272	422
L				1414	0	422
C				0	1809	422

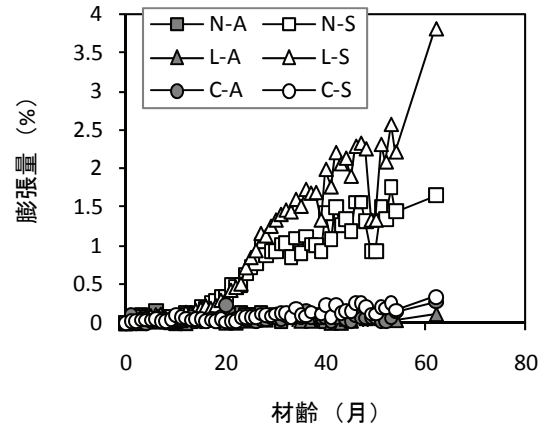


図-10 膨張量の経時変化

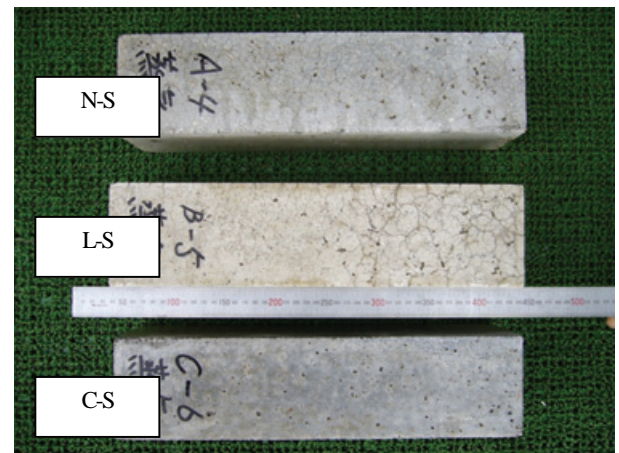


写真-2 試験体の外観(材齢31カ月)

養生(A)を行った。以後、各要因の記号を(コンクリートの配合)-(養生方法)とする。供試体は100×100×400 mmの角柱供試体とし、打設時の長さを基長とした。試験体数は1体とし、長さ変化はノギスで測定した。なお、本実験では、計測機器の故障によって蒸気養生の温度履歴が測定できなかった。

(2) 実験結果

図-10に各要因の膨張量の経時変化を示す。本実験では、材齢12カ月まで水中浸漬試験とし、その後は乾湿繰返し試験とした。ノギスによる測定のため誤差が大きいものの、N-SとL-Sには明らかな膨張が生じていることが分かる。特に、乾湿繰返し後において非常に大きな

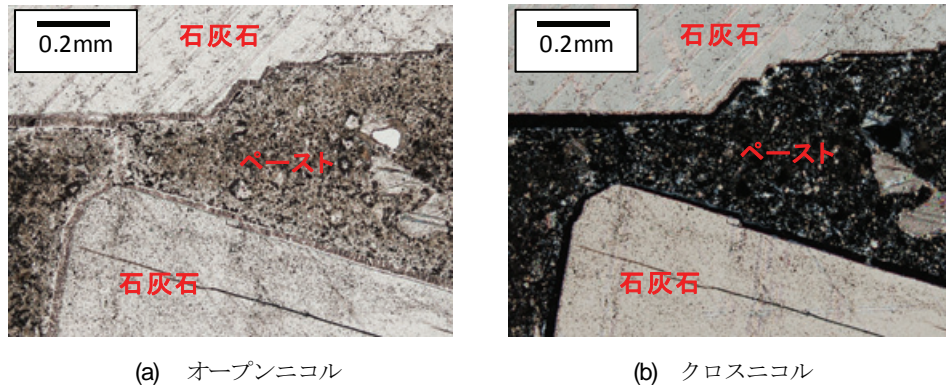


図-11 偏光顕微鏡観察像 (L-S)

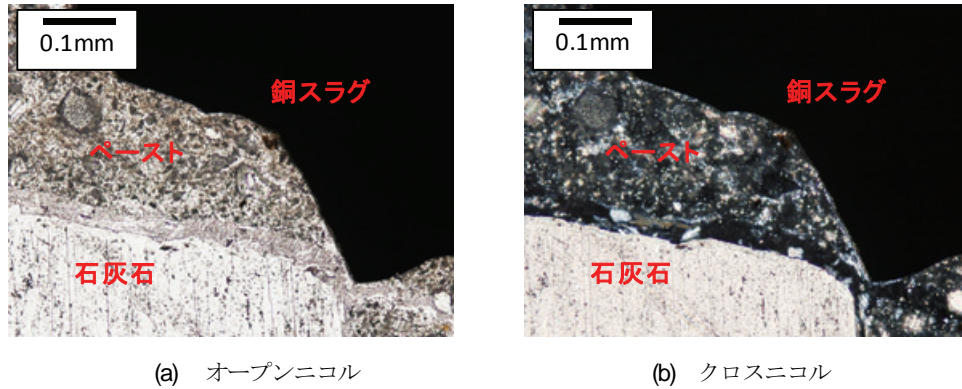


図-12 偏光顕微鏡観察像 (N-S)

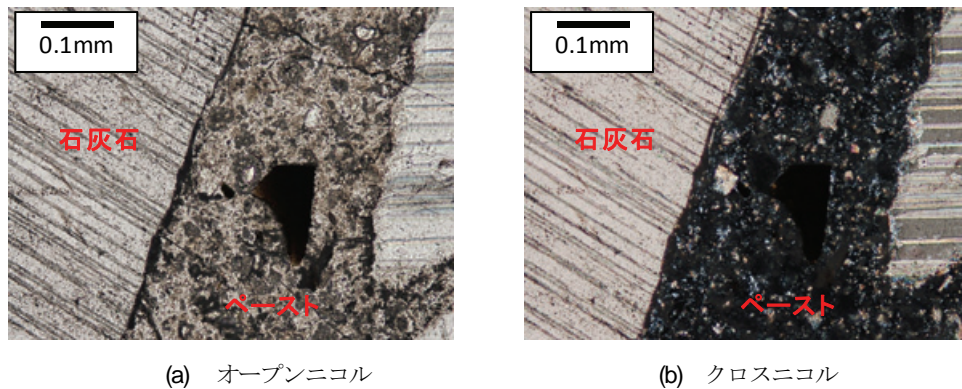


図-13 偏光顕微鏡観察像 (N-A)

膨張を生じた。本実験結果から、コンクリートの膨張は、石灰石細骨材および蒸気養生の組み合わせの影響が大きいと思われる。また、銅スラグを細骨材に全量使用した場合には膨張を示しておらず、銅スラグ細骨材によるコンクリートの膨張への影響はほとんど無いものと考えられる。さらに、乾湿繰返し試験を行った後に急速な膨張挙動が見られることから、乾湿を受ける実際の環境では劣化が促進される可能性が高いことが分かる。

写真-2に蒸気養生を行った試験体の材齢31カ月におけるコンクリートの外観を示す。N-S、L-Sにのみ多くのひび割れが認められた。コンクリート表面に生じたひび割れは、密度が高く、その幅は小さかった。これは実際に膨張を生じた縁石ブロックと同様のひび割れ状況である。これらのことから、実環境で膨張劣化を生じた事例と同

様の配合で蒸気養生を行うことでDEF膨張を再現できたと思われる。

(3) 各種分析による検証

材齢31カ月においてコンクリートからサンプルを採取し、各種分析に供した。図-11にL-Sの偏光顕微鏡観察像を示す。石灰石骨材界面にギャップが認められ、ギャップを複屈折率の小さなエトリンガイトが充填していることが分かる。界面におけるペーストと骨材はほぼ同じ形状をしており、ペーストは元来骨材に付着していたことが推察される。この産状は実際に膨張を生じたコンクリートと極めて類似している。

図-12にN-Sの偏光顕微鏡観察像を示す。石灰石骨材界面にはギャップが生成し、それをエトリンガイトが充填

している。一方、銅スラグ細骨材界面にはギャップが認められず、エトリンガイトも生成していなかった。この原因として、銅スラグ細骨材の反応による付着力の増加等が影響した可能性も考えられた。

図-13にN-Aの偏光顕微鏡観察像を示す。石灰石粗骨材および銅スラグ細骨材の界面にギャップは認められなかった。このことから、骨材界面のギャップは膨張を示したコンクリートと関連を持っている¹⁰ことが考えられ、これらの観察結果はDEFによるものと類似している。

ここでFamy⁵⁾によると、DEF膨張には外部生成物中に生成するサブミクロンスケールのエトリンガイトが寄与しているとされる。本研究では蒸気養生を行った材齢31カ月のコンクリートについて、SEM-EDSにより外部生成物と思われる箇所の多点分析を行った。図-14にAl/Ca-S/Ca散布図を示す。なお、図中の線はそれぞれエトリンガイト (AFt)、モノサルフェート水和物 (AFm) を表わしており、それぞれの原点はFamy⁵⁾やRamlochan¹⁷⁾の方法と同様に集合体の中心部とした。

注目すべき点として、N-S、L-Sについてはプロットの集合体よりも大きなAl/Ca、S/Caの箇所においてAFtもしくはAFmの線の付近にプロットされるものがある。これらはマクロなエトリンガイトもしくはモノサルフェート、またAFmの線よりも小さい領域は炭酸塩などの硫黄を含まない相である。一方、点分析の集合体部分の一部AFtの線上にプロットされた。これらはC-S-Hと混在しているサブミクロンスケールのエトリンガイト (C-S-H + Ett)⁵⁾ であると考えられた。また、分析点の集合体付近において、L-SはN-Sよりも高いS/Ca、Al/Caを示している。このことから、L-Sでは材齢31カ月の時点においてもサブミクロンスケールのエトリンガイトがN-Sよりも存在していることが推測できる。

ここで、上述した膨張量試験では、材齢31カ月以降においてN-Sの膨張は収束傾向にあるものの、L-Sは膨張が進行している。これらの膨張挙動は上述した分析結果より説明できる。すなわち、L-Sでは外部生成物に存在するサブミクロンスケールのエトリンガイトが材齢31カ月においても残存している段階であり、このため分析結果としてS/Caが高くなる。一方、N-Sではサブミクロンスケールのエトリンガイトはオストワルド成長によりマクロな非膨張性のエトリンガイトへと成長しているため、外部生成物中のS/Caが低くなる。以上のように、材齢31カ月における外部生成物中のサブミクロンスケールのエトリンガイトの残存状態とDEFによる膨張挙動には良好な相関があることが示された。

また、上述した結果はDEFの膨張機構がペースト膨張説によるものであることを裏付けている。偏光顕微鏡による観察の結果、DEFに特有な骨材界面におけるギャップの生成、Al/Ca-S/Ca散布図と膨張挙動の相関などを総

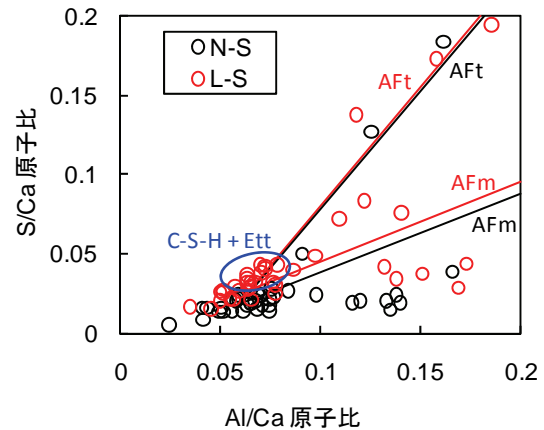


図-14 Al/Ca-S/Ca 散布図

合的に考慮すると、本研究が対象とした膨張事例はDEFによるペースト膨張によって生じたものと結論づけることができる。

(4) 考察

本実験結果から、蒸気養生を行ったコンクリートのうち、NとLのみが膨張を示し、Sには膨張挙動やひび割れが認められなかった。ペースト膨張説に基づく、骨材種類によらず、骨材界面にはギャップが生成されると推測される。銅スラグ細骨材を使用したことでペースト-骨材界面の付着が良好になった可能性もあるが、石灰石骨材の反応の影響も考えられた。そこで、次章において石灰石骨材の使用によるDEF膨張への影響について検討することとした。

6. 石灰石骨材がDEF膨張に及ぼす影響およびその機構に関する実験的検討

前章において、石灰石骨材を用いたコンクリートを高温養生した場合にDEF膨張が確認された。しかしながら、前章の再現試験では、石灰石骨材の影響以外の要因が大きく、その影響は不明確であった。このため、本章ではモルタル試験により石灰石骨材がDEF膨張に及ぼす影響について実験的に検討した。

(1) 実験概要

a) 使用材料および配合

セメントには白色セメントを使用した。表-5にセメントの化学成分およびBogue式によって算出した鉱物組成を示す。骨材には、実環境にてDEF膨張を生じたPCaコンクリート製品に使用された石灰石骨材 (LS, 密度2.70g/cm³, 粗粒率4.40) を表乾状態で、また比較としてセメント強さ試験用標準砂 (SS) を絶乾状態で使用し

表-5 白色セメントの化学成分および鉱物組成

化学成分(%)										鉱物組成(%)			
LOI	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
2.83	22.88	4.6	0.19	65.13	1.35	2.52	0.05	0.06	0.003	51.3	25.1	11.53	0.56

た. 砂セメント比 (S/C) は, 羽原らの実験¹⁸⁾と同様に 1.5とした. また, 一部の試験ではDEF膨張を促進させるため, 羽原らの実験¹⁸⁾と同様にセメントに対してSO₃添加量として0, 2, 4%となるよう, 硫酸カリウム(K₂SO₄)を添加した.

b) 試験体の作製および養生

JIS R 5201に準拠して練混ぜを行い, 40×40×160mmのモルタルを作製した. 打設後は20°C, 相対湿度100%の環境において前養生を4時間行った. 一部の要因については, 前養生時間1, 2時間も行った. その後, 90°Cにおいて高温養生を10時間行い, その後自然冷却させた. 打設後24時間で脱型し, 後養生は20°C水中養生とした. 養生用水は1ヶ月毎に交換した.

c) 膨張量試験

脱型時の長さを基長として, 所定の材齢において長さ変化を測定した.

(2) 実験結果

図-15にSO₃を無添加とした, 前養生時間の異なるモルタルの膨張挙動を示す. なお, 図中の凡例は(骨材種類) - (SO₃添加量) - (前養生時間)を示す. 図より, SO₃無添加であっても, LSを使用したモルタルについては膨張を示していることが分かる. 特に, LS-0-1は材齢1300日で約1.4%と非常に大きな値を示した. また, 膨張は未だ進行中であり, 前養生時間2, 4時間のモルタルについても将来的に大きな膨張を示す可能性が高いと思われる. 一方, SSを使用したモルタルでは現時点において膨張を示していない.

前養生時間の影響について羽原らが行った実験¹⁸⁾のうち, 硫酸カリウムを2.0%添加したモルタルでは前養生時間4時間において最も大きな膨張を示しており, 本研究結果とは異なる結果となった. Famy⁹⁾によると, DEF膨張が生じるためには, 硬化後に空隙水に硫酸イオンを放出するために, 初期に硫酸イオンを固定するC-S-Hが生成される必要があり, そのために前養生時間4時間程度における膨張量が最も大きいとされている. 本実験のうち図-15の実験ケースでは硫酸塩を添加していないことや, 後述する炭酸イオンの影響によって既往の研究と異なる結果になったものと推察される.

図-16に前養生時間を4時間とした, SO₃添加量の異なるモルタルの膨張挙動を示す. 図より, いずれの骨材においてもSO₃量の増加に伴って膨張量も大きくなっている. この傾向は既報^{18), 19)}と同様のものである. ここで,

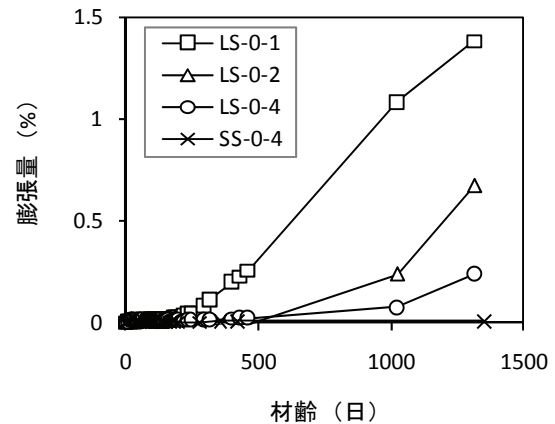
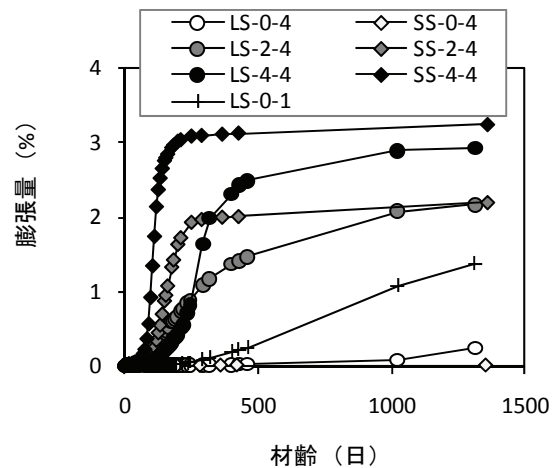


図-15 モルタルの膨張挙動 (前養生の影響)

図-16 モルタルの膨張挙動 (骨材およびSO₃量の影響)

特徴的な点として, SO₃添加量0%ではLSの方が膨張量が大きいのにに対してSO₃添加量2%ではLS, SSともに同等の膨張量, SO₃添加量4%ではSSの方が膨張量が大きくなった. すなわち, SO₃添加量によってDEF膨張に及ぼす骨材種類の影響は異なることが分かる.

また, SO₃添加量2, 4%についてはSSの方が膨張速度も大きい, SO₃添加量2%では最終膨張量がほぼ同等となっている. Shimada²⁰⁾は2種類の珪砂を使用したモルタルの初期の膨張速度と最終膨張量には相関があることを報告しているが, 本研究結果は異なる傾向を示した. これはSO₃添加量によって石灰石骨材がDEF膨張に及ぼす影響が異なることを示している. この原因については後述することとする.

(3) 偏光顕微鏡観察

材齢約1300日において試験体の一部からサンプルを採

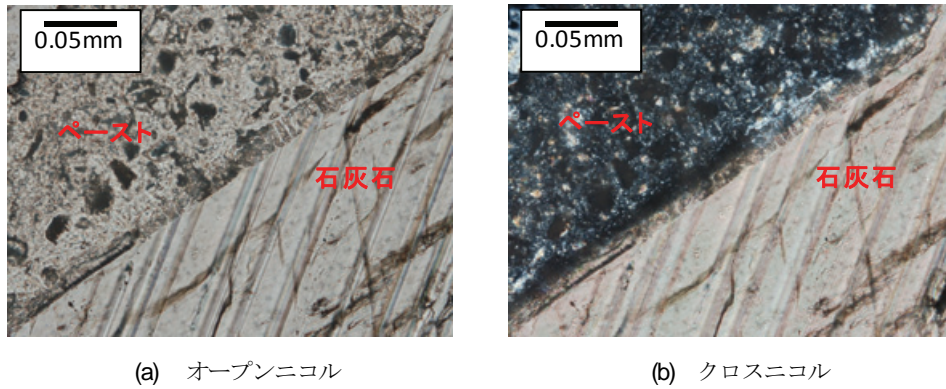


図-17 偏光顕微鏡観察像 (LS-44)

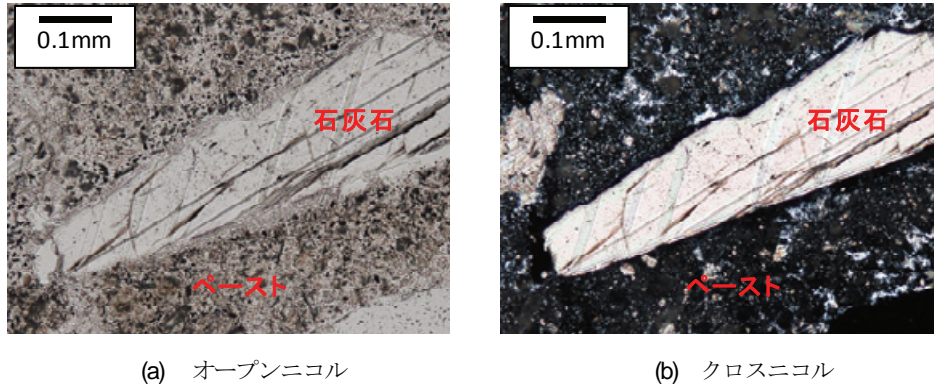


図-18 偏光顕微鏡観察像 (LS-0-1)

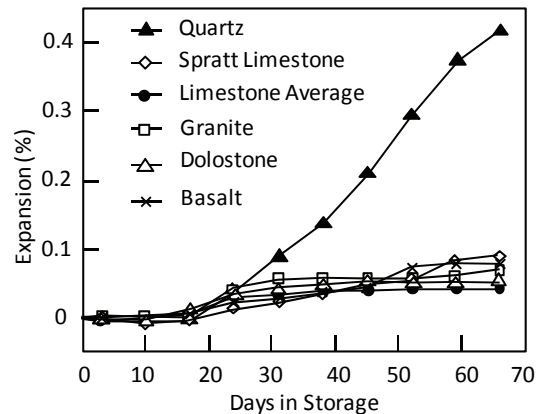
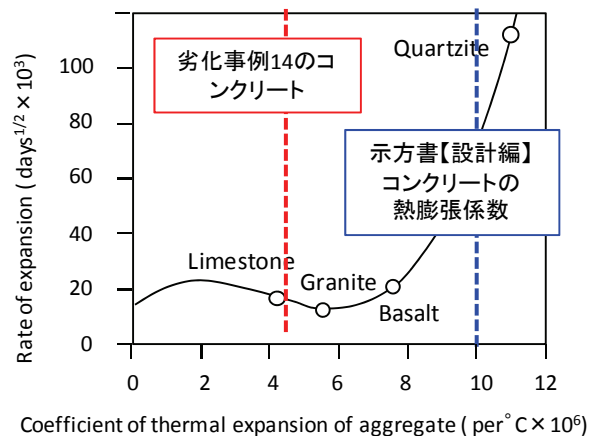
取し、偏光顕微鏡観察に供した。図-17にDEF膨張を促進させたLS-44の偏光顕微鏡観察像を示す。図より、LS界面においてDEFに特徴的なギャップの生成が認められる。図-18にLS-0-1の偏光顕微鏡観察像を示す。SO₃無添加であってもLS界面においてギャップの生成が認められ、明らかにDEF膨張を生じているLS-44と同様の特徴を示している。このことから、SO₃無添加であってもDEF膨張を生じたことが示された。また、石灰石骨材自身にはひび割れなどは認められず、石灰石骨材中の隠微晶質石英によるASR¹⁴⁾の影響は無いことが確認された。

(4) DEF膨張に及ぼす石灰石骨材の影響に関する考察

上記の実験結果より、SO₃無添加のモルタルでは石灰石骨材を使用した場合に長期的にはDEF膨張を生じることが示された。この原因について考察することとする。

既往の研究によると、細骨材の粒度が細かいほどDEF膨張は促進される²¹⁾。これは、比表面積が大きくなることで界面のイオン移動が容易となり、早期に空隙水のpHが低下するためと考えられている²²⁾。セメントペーストでは膨張量および膨張速度が小さくなるという報告²³⁾も上記の理由による。このことから、LSの粗粒率が大きくなことはDEFによる膨張量および膨張速度を小さくさせると考えられることから、本考察では骨材の粒度分布の影響は考慮しない。

Gratten-Bellewら²¹⁾の報告によると、石灰石を用いたモ


図-19 骨材種類の異なるモルタルのDEF膨張挙動²¹⁾

図-20 熱膨張係数と膨張速度の関係²¹⁾

ルタル（セメントの SO_3 量4.08%）のDEF膨張はケイ石等と比較して小さくなることが指摘され（図-19），福田ら²⁴⁾によっても確認されている．これは石灰石自身の反応や熱膨張係数が小さいことに起因していると考えられている（図-20）²¹⁾．劣化事例14の平板を水中に浸漬し，水温を変化させて熱膨張ひずみを測定したところ，これらの関係から求められる熱膨張係数は $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった．コンクリート標準示方書【設計編】では，コンクリートの熱膨張係数は $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ としており²⁵⁾，劣化事例14の平板の熱膨張係数はそれよりも小さいが，妥当な値と思われる．

ただし，Gratten-Bellewら²¹⁾，福田ら²⁴⁾の実験はそれぞれ材齢70日，300日までの短期材齢の結果から得られた知見である．本実験結果のうち，Gratten-Bellewらの実験²¹⁾に最も近い SO_3 添加量2%（セメントの SO_3 量として4.52%）のモルタルでも短期材齢では同様の傾向を示している．しかしながら，長期的にはLSを使用したモルタルは緩やかに膨張が進行し，SSを使用したモルタルとは異なる挙動を示した．このような傾向は熱膨張係数のみでは説明できないことが分かる．

この原因の一つとして，石灰石自身の反応がDEF膨張に影響を及ぼした可能性が考えられる．李ら²⁶⁾は石灰石微粉末を添加した $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3$ 系の水和反応において，DEFの可能性を示唆している．モノサルフェートが石灰石微粉末（ CaCO_3 ）と反応してモノカーボネートやヘミカーボネートを生成する際，硫酸イオンを放出する．これによってモノサルフェートと硫酸イオンが反応しエトリンガイトを再び生成するとしており，石灰石骨材を使用した場合にも同様の反応が生じるものと推察される．石灰石骨材は石灰石微粉末とは比表面積が大きく異なるためその反応性がどの程度影響しているのか十分に明らかではないものの，図-5で示したように実環境にてDEF膨張を生じたコンクリートのXRD分析結果ではモノカーボネートの生成が認められている．

石灰石骨材がDEF膨張に影響を及ぼしていると仮定した場合，以下に示すような機構が推測される．まず，蒸気養生によって硫酸イオンは内部C-S-Hに収着され，エトリンガイトはモノサルフェートとなる．このモノサルフェートは徐々に石灰石骨材から緩やかに放出される炭酸イオンと反応し，モノカーボネートを生成することとなる．長期にわたるモノカーボネートの生成により硫酸イオンは放出されるとともに，内部C-S-Hに収着された硫酸イオンも徐々に放出され，空隙水中の硫酸イオン濃度が高まる．これらの反応により長期的には空隙水中の硫酸イオン濃度が高まり，外部C-S-Hに残存するモノサルフェートがエトリンガイトとなることでDEF膨張を生じる．これらの反応が継続的に生じれば，これまでDEFによる膨張が生じにくいと考えられてきた石灰石骨材に

おいてもDEF膨張を長期的には生じる可能性があることが示唆される．石灰石粗骨材の場合は比表面積が細骨材よりも小さく，これらの反応がより緩慢になると思われるが，表-1の劣化事例13のように石灰石粗骨材のみ使用されている場合であってもDEF膨張を生じる場合もある．石灰石骨材ではこのような反応によって，短期材齢では熱膨張係数の影響²¹⁾により硅砂などよりも膨張が小さいものの，長期的には膨張が進行し，最終的には大きなDEF膨張量を示す可能性が考えられる．

また，高 SO_3 量のセメントを用いた実験¹⁹⁾ ²¹⁾や硫酸塩を添加した促進実験²⁴⁾は早期にDEF膨張を得ることが出来るため，短期間の検討には有用である．一方，硫酸塩の添加等によって空隙水中の硫酸イオン濃度は過多になるため，実際と異なる現象を評価する可能性があることが懸念される．図-16に示したように，硫酸塩添加量によって骨材種類の影響が異なるという結果を考えると，本研究で対象としたような石灰石骨材から供給される炭酸イオンがDEF膨張に影響を及ぼすことは比較的低い硫酸イオン濃度の場合に生じるとと思われる．今後，室内試験においても国内の一般的なセメントの SO_3 量程度でDEF膨張のリスク評価や骨材の影響評価を行う必要があると思われる．

7. DEF膨張を生じたコンクリートの劣化診断に関する考察

本研究では，膨張を生じたコンクリートの劣化診断を様々な観点から行った．一般的なコンクリートであれば膨張原因としてはASRが疑われることが多く，反応性骨材が僅かに含有されているだけでもASRと誤って診断されていた可能性も考えられる．本研究で取り上げたように，石灰石骨材を使用したコンクリートの劣化事例が多いのはこの理由による可能性も考えられる．国際的にも，膨張劣化に対するASRとDEFそれぞれの寄与度を区別することは難しいことが認識されており，特に両者が疑われる場合の対策を困難にしている¹²⁾．

DEFの診断法について本研究成果から考えると，構造物から採取したコアを飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液もしくは蒸留水に浸漬して膨張量を測定することで簡易にDEFとASRを区別することが出来ると思われる．ASRは飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液もしくは蒸留水で膨張が促進されることはほぼ無いと思われるため¹²⁾，これらの溶液において膨張が生じるコンクリートではDEFを疑う必要があると思われる．

また，DEFが疑われるコンクリートを分析する場合，偏光顕微鏡観察やSEMを用いて骨材界面に形成されるギャップを確認する必要がある．骨材界面のギャップはDEF特有のものであり，その特徴が見られればDEFの可

能性があると思われる。Grattan-Bellew & Mitchell²⁷⁾は岩石学的観察によりASRとDEFを区別し、ASRが生じた場合にはひび割れが生じた骨材が多いこと、またDEFの場合には骨材-ペースト界面のギャップが多いことを報告しており、この傾向は羽原ら²⁸⁾によっても確認されている。本研究においても同様の傾向が確認されていることから、骨材-ペースト界面に生じるギャップを観察することでDEFによる膨張劣化の可能性を推定できるとと思われる。

以上を総括すると、DEFの劣化診断においては、採取したコアの膨張量の測定や偏光顕微鏡観察およびSEMを用いたギャップ確認などを行うことがDEFによる膨張劣化を診断するために有効であると思われた。

8. 結論

本研究は、膨張を生じたPCaコンクリート製品の原因を解明し、その生起条件や劣化診断手法について考察したものである。以下に、本研究から得られた知見を示す。

- (1) 本研究で対象とした、膨張を生じたPCaコンクリート製品の劣化原因は高温養生によってエトリングライトが遅延生成するDEFによるものである。
- (2) DEFを生じたコンクリートにおいて、骨材界面に幅10~20 μm 程度のギャップが形成され、その中をエトリングライトが充填している状況が確認された。
- (3) 製品工場のヒアリングや蒸気養生槽内の温度計測から、季節やロットによっては過剰な蒸気養生がなされ、これによってDEFが生じたものと考えられた。
- (4) DEFにより膨張を生じたコンクリートでは、20 $^{\circ}\text{C}$ の飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液もしくは蒸留水に浸漬すると膨張が進行し、80 $^{\circ}\text{C}$ の NaOH 水溶液中では膨張しないことから、本手法はDEF膨張の可能性を評価する際に有効と思われた。
- (5) 本研究で対象としたDEF膨張による劣化事例の多くには石灰石骨材が使用されていたこと、室内実験において石灰石骨材を使用したモルタル・コンクリートが膨張を生じたことから、石灰石骨材がDEF膨張に影響を及ぼしている可能性が高いことを実験的に示した。また、その原因については石灰石骨材から供給される炭酸イオンとセメント水和物の反応によるものであることを考察した。

謝辞：本研究の遂行にあたり、各種分析には九州大学中央分析センターの装置を利用し、九州大学大学院理学研究院の島田允堯名誉教授、中央分析センターの渡辺美登里助教、(株)太平洋コンサルタントの山田一夫博士には示唆に富むご助言を頂いた。実験等にあたっては福岡スプリットン工業(株)の梅田修二氏、(株)太平洋コ

ンサルタントの広野真一氏、九州大学大学院の池田隆徳氏に多大なるご協力をいただいた。ここに関係各位に厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) Crammond, N. J.: The Thaumasite Form of Sulfate Attack in the U. K., *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, No. 8, pp.809-818, 2003.
- 2) 日本コンクリート工学協会：作用機構を考慮したアルカリ骨材反応の抑制対策と診断研究委員会報告書, pp.175-184, 2008.
- 3) 松下博通, 佐藤俊幸：硫酸イオンを含む地盤におけるコンクリートの劣化過程について, 土木学会論文集E, Vol.65, No.2, pp.149-160, 2009.
- 4) 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膨張現象, コンクリート工学, Vol.43, No.12, pp.32-38, 2005.
- 5) Famy, C.: Expansion of Heat-cured Mortar, Ph. D Thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine, 1999.
- 6) Heinz, D. and Ludwig, U.: Mechanism of Subsequent Ettringite Formation in Mortars and Concretes After Heat Treatment, *Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cement*, pp.189-194, 1986.
- 7) 平尾宙：硫酸塩劣化事例ーエトリングライトの遅延生成(DEF)に関する研究ー, コンクリート工学, Vol.44, No.7, pp.44-51, 2006.
- 8) Diamond, S.: Delayed Ettringite Formation - Processes and Problems, *Cement and Concrete Composites*, Vol.18, No.3, pp. 205-215, 1996.
- 9) Johansen, V. and Osbaeck, B.: Ettringite Needed in Gaps?, *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, pp.173-177, 2002.
- 10) 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.
- 11) Scrivener, K. L., Guidoum, A. and Mathier, V.: Role of Cracks in Delayed Ettringite Formation, *Proceedings of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, pp.259-262, 2002.
- 12) Thomas, M., Folliard, K., Drimalas, T. and Ramlochan, T.: Diagnosing delayed ettringite formation in concrete structures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, No. 6, pp.841-847, 2008.
- 13) Sahu, S. and Thaulow, N.: Delayed Ettringite Formation in Swedish Concrete Railroad Ties, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, No. 9, pp.1675-1681, 2004.
- 14) Katayama, T.: The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) - Its mineralogical and geological details, with special reference to ASR, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, No. 4, pp. 643-675, 2010.
- 15) Katayama, T., Oshiro, T., Sarai, Y., Zaha, K. and Yamato, T.: Late-expansive ASR due to imported sand and local aggregates in Okinawa Island, southwestern Japan, *Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-*

- Aggregate Reaction in Concrete*, pp. 862-873, 2008.
- 16) 土木学会：コンクリート標準示方書【施工編】，2007.
 - 17) Ramlochan, T.: The effect of Pozzolans and slag on the expansion of mortars and concrete cured at elevated temperature, Ph. D Thesis, University of Tronto, 2003.
 - 18) 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，pp.335-341，2006.
 - 19) Kelham, S.: The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 18, pp. 171-179, 1996.
 - 20) Shimada, Y.: Chemical path of ettringite formation in heat-cured mortar and its relationship to expansion, Ph.D Thesis, Northwestern University, 2005.
 - 21) Grattan-Bellew, P. E., Beaudoin, J. J. and Vallée, V. G.: 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.
 - 22) Taylor, H. F. W., Famy, C. and Scrivener, K. L.: Delayed Ettringite Formation, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, No.5, pp.683-693, 2001.
 - 23) Odler, I. and Chen, Y.: Effect of Cement Composition on the Expansion of Heat-cured cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, pp. 853-862, 1995.
 - 24) 福田峻也，羽原俊祐，小山田哲也：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，pp.358-363，2007.
 - 25) 土木学会：コンクリート標準示方書【設計編】，2007.
 - 26) 李琮撥，大場陽子，坂井悦郎，大門正樹：3CaO·Al₂O₃-CaCO₃系および3CaO·Al₂O₃-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃系の水和反応，セメント・コンクリート，No.627，pp.56-62，1999.
 - 27) Grattan-Bellew, P. E. and Mitchell, L. D.: Quantitative petrographic analysis of concrete - The Damage Rating Index (DRI) method, a review, *Proceedings of Marc-Berube Symposium on Alkali-aggregate Reactivity in Concrete*, pp. 321-334, 2006.
 - 28) 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，Vol. 32, No. 1, pp. 887-892, 2010.

(2011.2.17 受付)

A STUDY ON DEF-RELATED EXPANSION IN HEAT-CURED CONCRETE

Yuichiro KAWABATA and Hiromichi MATSUSHITA

This paper reports the requirements for deleterious expansion due to delayed ettringite formation (DEF) based on field experience. In recent years, the deleterious expansion of concrete have been reported. The concrete have been characterized by expansion and cracking after several years of service in environments exposed in wet conditions. In many cases, the concrete consists of white cement, limestone and copper slag and it has been manufactured at elevated temperatures for early shipment. From detailed analysis, it was made clear that the cause of deleterious expansion was DEF. The gaps which are featured in DEF-damaged concrete were observed around limestone aggregate. There was a possibility that use of limestone aggregate affects DEF-related expansion while the condition of steam curing was the most effective factor for DEF-related expansion. Based on experimental data, the mechanism of DEF-related expansion and the methodology of diagnosing DEF-deteriorated concrete structures were discussed in this paper.