

# エトリンガイトの遅延生成（DEF）によるコンクリートの劣化現象

## Deterioration of concrete due to delayed ettringite formation

吉田 夏樹\*1

### 1. はじめに

コンクリートに有害な膨張を及ぼす現象として、ASR（アルカリシリカ反応）がよく知られている。セメントに含まれるアルカリ成分と、骨材に含まれるアルカリ反応性のシリカ鉱物が化学的に反応すると、吸水膨張性のアルカリシリカゲルが骨材の内部で生成し、コンクリートの膨張を導く現象である。

近年、このASRと同様に、コンクリート材料に起因してコンクリートを膨張させる現象として「DEF」が注目されている。DEFとは、エトリンガイトの遅延生成（Delayed Ettringite Formation）の略で、コンクリートが硬化するまでの間に65～70℃以上の「高温履歴」を受けると、硬化してから数ヶ月～数年後に「エトリンガイト（ $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ （ $C_3A$ は $3CaO \cdot Al_2O_3$ の略記）」と呼ばれる物質がセメントペーストマトリクス中で生成し、有害な膨張（DEF膨張）を導く現象である<sup>1)～3)</sup>。このDEFによる膨張量のポテンシャルは、ASRより大きいことが報告されている<sup>4)</sup>。「高温履歴」がDEFの要因となることから、蒸気養生を行うコンクリート2次製品や、セメントの水和熱でコンクリート内部が高温に達するマスコンクリートで問題となる。

DEF膨張によるコンクリートの劣化現象（DEF劣化）は、1960年代から海外で報告されるようになり<sup>5)</sup>、コンクリート製まくらぎなどの2次製品、橋梁やダムなどのマスコンクリートでDEF劣化の事例が報告されている。劣化メカニズムに関しては、1990年代から2000年代初頭まで精力的に研究が行われた。写真-1に示すように、DEF劣化を生じたコンクリートには、亀甲状のひび割れや、拘束方向に平行なひび割れが外観の特徴として現れる（こ

の特徴はASRと非常に類似するが、DEFとASRの関係は後述する)。日本国内では、2005年に松下と川端がコンクリート2次製品のDEF劣化を報告している<sup>6)</sup>。一方で、日本国内のマスコンクリートでは、DEFの兆候を報告した文献は認められるものの<sup>7)</sup>、ASRの可能性を否定できず、明らかなDEFの事例として認識されていない。

このような状況の中、JCI（日本コンクリート工学会）が2016年に改訂した「マスコンクリートのひび割れ制御指針」<sup>8)</sup>に「DEF対策」が示されたことで、国内でDEFへの関心が高くなった。2017～2018年度には、JCIに「DEFに関する研究委員会」が設けられ、メカニズムや診断方法に関する欧米の知見が整理され、国内におけるDEFの潜在性や、国内構造物におけるDEF劣化のリスクなどが議論された<sup>9)</sup>。国内のマスコンクリー



亀甲状のひび割れ

拘束方向に平行なひび割れ

写真-1 DEF劣化を生じた構造物の例

写真は川端雄一郎博士（海上・港湾・航空技術研究所）にご提供いただいた（フランス国内の橋梁にて撮影）。ひび割れの一部を赤く強調した。

\*1 YOSHIDA Natsuki：（一財）日本建築総合試験所 材料部 材料試験室 室長 博士（工学）

トにはDEFの潜在性はあるものの事例が報告されていないことから、DEF対策の要否や対策方法に関する議論をさらに深める必要があり、今後の課題となった。また、国内でDEFの基礎研究が不足していること、DEFの診断方法に関する既往の知見が国内の技術者や研究者に十分に理解されていないこと、診断フローを確立するまでの知見やデータが不足していることなど、基礎的な課題も抽出された。国内でDEFに関する議論を深めるには、DEFの可能性を見逃さず、DEFの研究を進展させることが不可欠である。

本稿では、主にDEFの診断に関する基礎的な情報を提供することを目的とし、DEFの特徴、診断方法、診断事例に関する現在までの知見を整理した。

## 2. DEFの基礎

### 2.1 DEFのメカニズム

DEFが生じるメカニズムの概略は、以下に示すとおりである。表-1に、補足説明を加える。

過程1. コンクリートの硬化過程で65~70℃以上の高温履歴を受けると、セメントの水和初期に生成するエトリンガイトが分解する。

過程2. 分解したエトリンガイトの成分（アルミン酸イオン、硫酸イオンなど）は、セメント水和物の大半を占めるC-S-H（CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O：ケイ酸カルシウム水和物）に収着される。

過程3. コンクリートが硬化したのちに、C-S-Hに収着されていた成分が放出されると、エトリンガイトが再生成し、コンクリートに有害な膨張を導く。

エトリンガイトは、コンクリートの外部硫酸塩劣化（土壌や温泉水などの外部環境に含まれる硫酸塩（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>など）の作用によりコンクリートが化学的に劣化する現象<sup>14)</sup>）における主要な生成物としてもよく知られており、コンクリートに有害な膨張を与えることがある。膨張性を発揮するメカニズムとして、吸水膨張説<sup>15) 16)</sup>と結晶成長説<sup>17)~19)</sup>が提案されている。

### 2.2 DEFに影響を与える要因

#### (1) 養生条件の影響

2次製品においては「高温養生」がDEFを生じさせる要因となる。高温養生を行う前の養生は「前養生」、後は「後養生」と呼ばれるが、各養生条件がDEFに及ぼす影響については、幾つかの見解が示されている。ここでは、Famyが示した養生条件の影響<sup>13)</sup>を表-2に整理する。

なお、コンクリートの細孔溶液のpHが、DEFに深く係わると考えられており、後養生において注目すべき点である。エトリンガイトは、概ねpH10.5~13.0で安定的に生成すると考えられている<sup>20)</sup>。細孔溶液はpH 12.5~13.8の高pHであるが<sup>21) 22)</sup>、アルカリ成分（Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>）が溶出してpHが下がると、エトリンガイトが安定して生成し始めると考えられている<sup>13)</sup>。

表-1 DEFのメカニズムに関する補足説明

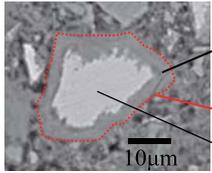
過程	メカニズムに関する補足説明	
1	<ul style="list-style-type: none"> <li>セメントの水和初期において、セメント鉱物の一つである C<sub>3</sub>A（アルミン酸三カルシウム）は CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O（二水せっこう）と反応し、エトリンガイトを生成する。水和初期に生成するエトリンガイトは、水和の進行とともにモノサルフェート（C<sub>3</sub>A・CaSO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O）へと変化する。セメントが硬化する前に生成するこのエトリンガイトは有害なものではない。</li> <li>温度が上昇すると、エトリンガイトはセメントペーストマトリクス中で不安定になり分解する。温度上昇に伴い、エトリンガイトが安定して存在できる pH の範囲が変化するためと考えられている<sup>10)</sup>。</li> </ul>	
2	<ul style="list-style-type: none"> <li>C-S-Hは、元のセメント粒子が存在した場所で生成する内部 C-S-H（inner C-S-H）と、セメント粒子より外部の（練混ぜ水が占めていた）空間で生成する外部 C-S-H（outer C-S-H）に分けられる<sup>11)</sup>。分解した成分の収着は、高温養生時に生成した「内部 C-S-H」で生じるとされる<sup>12)</sup>。電子顕微鏡で観察される内部 C-S-H の例を右に示す（反射電子像）。</li> </ul>	 <p>内部 C-S-H セメント粒子 未水和部分</p> <p>10µm</p>
3	<ul style="list-style-type: none"> <li>内部 C-S-H から硫酸イオンなどが放出されると、外部 C-S-H に微細に分散しているモノサルフェートと反応してエトリンガイトが再生成し、ペーストの膨張をもたらす<sup>13)</sup>。</li> <li>内部 C-S-H と外部 C-S-H の境界近傍ほど空隙は微細であり、微細な空隙ほどエトリンガイトの膨張圧は大きくなると考えられている<sup>13)</sup>。</li> <li>DEF 劣化を生じた組織の特徴から、DEF 膨張のメカニズムについて、「結晶成長圧説」と「ペースト膨張説」が提案されている。3章において組織の特徴を説明しながら、詳しく解説する。</li> </ul>	

表-2 Famy の報告<sup>13)</sup> による養生条件の影響

種別	養生条件の影響
前養生	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 約4時間の前養生でDEF膨張が最大となる。</li> <li>・ 前養生が長くなると、安定なモノサルフェートが生成することや、多量に生成したC-S-Hの「希釈効果」により、のちに放出される硫酸イオン量が少なくなることによって膨張は抑制される。</li> <li>・ 前養生が短くなると、成分を収着するに十分なC-S-Hが生成せず、膨張は抑制される。</li> </ul>
高温養生	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高温養生期間を6～12時間に増やすことで膨張量は大きくなるが、10日まで延ばすとほぼ膨張しなくなる。</li> <li>・ 6時間の高温養生ではエトリンガイトの分解は不十分である。</li> </ul>
後養生	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 細孔溶液のアルカリ濃度が高く保たれると、エトリンガイトの溶解度は高くなり、再生成を抑制する。反対に、アルカリが溶出すると、エトリンガイトは再生成しやすくなる。</li> <li>・ 気中では、90～100%RHの条件でも膨張量が抑制される。アルカリの溶出が抑制されることが一因である。</li> </ul>

## (2) セメントの化学組成および比表面積の影響

エトリンガイト ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) の化学組成に係わる  $C_3A$  量、 $SO_3$  量、 $Al_2O_3$  量のほか、エトリンガイトの安定性に係わるアルカリ量、水和速度に係わる比表面積がDEFに影響を及ぼすことが報告されている。

これらの数値を用い、DEFの潜在性を予測する式が提案されている。Kelhamは、セメントの比表面積、セメント中の  $SO_3$ 、 $C_3A$ 、 $C_2S$  (ビーライト)、 $MgO$ 、 $Na_2O_{eq}$  量から、90℃で高温養生したモルタル試験体の膨張率を予測する式(1)を提案した<sup>23)</sup>。

$$Exp(90^\circ C) = 0.00474 \cdot SSA + 0.0768 \cdot MgO + 0.217 \cdot C_3A + 0.0942 \cdot C_2S + 1.267 \cdot Na_2O_{eq} - 0.737 \cdot ABS[SO_3 - 3.7 - 1.02 \cdot Na_2O_{eq}] - 10.1 \dots \dots (1)$$

ここに、 $Exp(90^\circ C)$  は90℃で高温養生したモルタルの膨張率(%)、 $SSA$  は比表面積である。

また、Zhangらは、セメントの分析値(特に  $SO_3/Al_2O_3$ ) とDEF膨張に関する種々の報告を踏まえ、DEF indexを提案した(式(2))<sup>24)</sup>。

$$DEF\ index = (SO_3/Al_2O_3)_m \times [(SO_3 + C_3A)_w / 10] \times (Na_2O_{eq})^{1/2} \dots \dots (2)$$

ここに、 $(SO_3/Al_2O_3)_m$  は  $SO_3$  と  $Al_2O_3$  のモル比、 $(SO_3 + C_3A)_w$  は  $SO_3$  と  $C_3A$  の質量(%) の和である。

DEF indexが1.1を超える試験体では、直線的に膨張率が大きくなる。また、 $SO_3/Al_2O_3$  のモル比が0.8以下のセメントではDEF膨張は生じないとしている。

なお、このようなセメントの分析値による潜在性の予測は、必ずしも正しいものではないことも指摘されており<sup>25)</sup>、予測値の解釈や取扱いには注意が必要である。

## 3. DEFの診断

DEFを想定したコンクリートの材料科学的な診断方法(DEFに関する劣化機構の推定から劣化進行予測までを、「材料科学的診断」とする)と診断事例を整理する。

## 3.1 診断方法

## (1) 顕微鏡観察(DEFで劣化した組織の特徴)

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して記録することが第一に重要である。この際、外観上の劣化現象(亀甲状や拘束方向に平行なひび割れ)が類似するDEFとASRを、微視的に見分けることがポイントとなる<sup>26)</sup>。

ASRでは、骨材粒子から周囲のペーストまで伸びたひび割れ、ASRゲルなどが観察される(写真-2)。一方で、DEFでは、骨材周囲にエトリンガイトの生成を伴った「ギャップ」を生じる特徴がある<sup>28)</sup>(写真-3)。

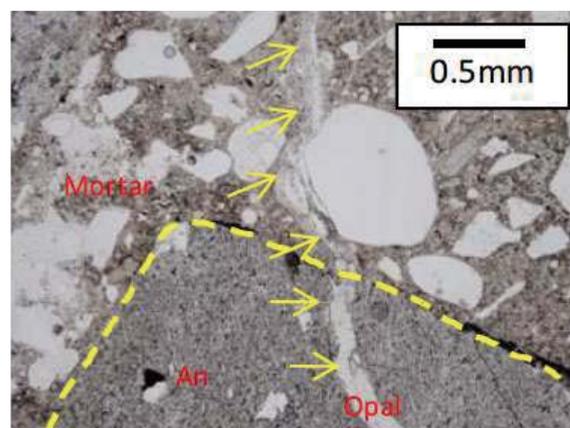
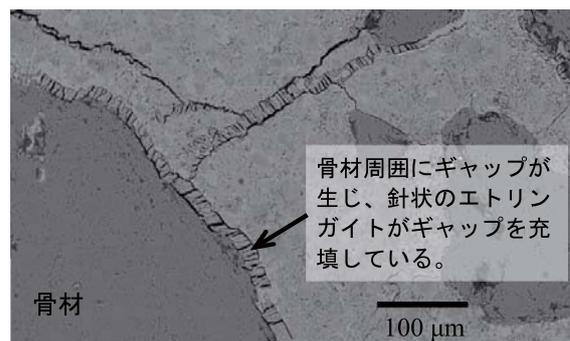
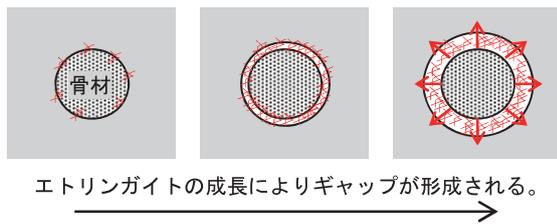
写真-2 安山岩骨材に生じたASRによるひび割れ<sup>27)</sup>

写真-3 DEF膨張による骨材周囲のギャップ

ここで、このようなDEFの特徴から、DEF膨張のメカニズムには、「結晶成長圧説」<sup>29)</sup>と「ペースト膨張説」<sup>2)13)</sup>の2つの説が提案されている。DEFを正しく診断するためには、膨張のメカニズムを理解しておく必要がある。

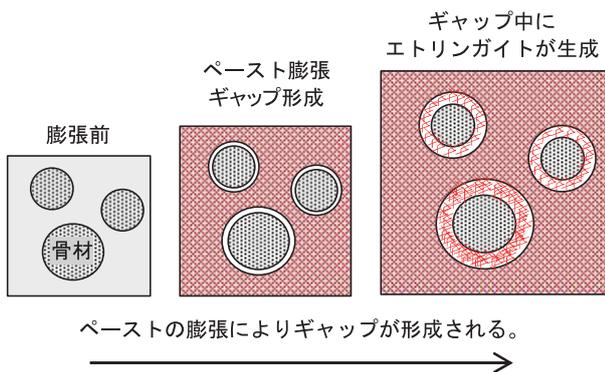
「結晶成長圧説」は、骨材とペーストの界面においてエトリンガイトが生成し、ペースト組織へ結晶成長して圧力を及ぼすことでギャップが生じるとする説であり(図-1)、DEFの研究早期に提案されたものである。



エトリンガイトの成長によりギャップが形成される。

図-1 結晶成長圧説の概念図

一方の「ペースト膨張説」は、エトリンガイトがペースト中で成長し、ペーストが膨張することで骨材周囲にギャップが生じるとする説であり、ギャップが生じた後に、エトリンガイトがギャップ内で生成する(図-2)。ペースト中の微細な空隙で成長するエトリンガイトの圧力は膨張に寄与するが、気泡・ひび割れ・ギャップなどの粗大な空間で成長する針状のエトリンガイトは膨張に寄与しないとされる<sup>13)19)</sup>。なお、ギャップ内で生成するエトリンガイトは、ペースト中の微細なエトリンガイトを消費して粗大化する(オストワルド成長と呼ばれる)。



ペーストの膨張によりギャップが形成される。

図-2 ペースト膨張説の概念図

このような2つの説のうち、現在は「ペースト膨張説」が有力視されている。これは、エトリンガイトに満たされていないギャップも存在することや、骨材のないセメントペースト硬化体もDEF膨張を生じることなどの理由による<sup>3)</sup>。なお、ペースト中で膨張に寄与するエトリンガイトを分析する方法は、確立されていない。

また、ペースト膨張説に基づく、ギャップの幅と骨材径との間には、相関関係が認められることが報告されている<sup>30)</sup>。図-3に概念図を示す。O点を膨張の中心とすると、膨張率 $\epsilon$ の均一な膨張が生じた場合、ペースト中の任意の2点間は $(1+\epsilon)$ 倍に膨張する。この時、半径Rの骨材は膨張せずに移動するため、その骨材の周囲には、幅 $\epsilon R$ のギャップが生まれる。これより、ギャップの幅と骨材径は比例関係にあると説明されている。

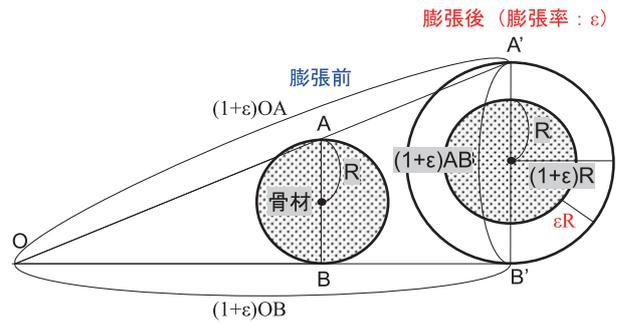


図-3 骨材径とギャップ幅の関係

(2) 顕微鏡観察 (lighter C-S-H と darker C-S-H)

Famyらは、高温履歴を受けたペーストの電子顕微鏡像(反射電子像)の特徴を報告し、高温時に生成する内部C-S-Hは緻密で明るく見えること(lighter C-S-H)や、後養生でlighter C-S-Hの内側に生成する内部C-S-Hは、相対的に暗く見えること(darker C-S-H)を報告している<sup>31)</sup>。「高温履歴の有無」を判断するための参考となり、着目すべき点である。反射電子像の例を写真-4に示す。

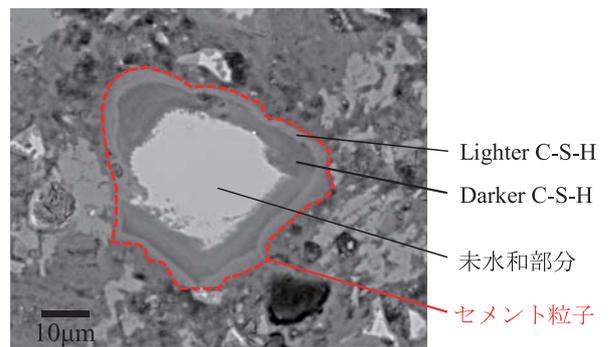


写真-4 高温履歴を受けたペースト組織の反射電子像の特徴(90°Cで12時間養生したのち、20°Cの水中で13週間養生した試料)

(3) コアの潜在膨張性試験 (LPC Test method No. 67)

フランスのLCPC (現IFSTTAR (The French institute of science and technology for transport, development and networks))は、DEFに関するコアの潜在膨張性試験を提案し、規格として公表している (LPC Test

method No.67)<sup>32)</sup>。表-3に、コアの採取方法、試験体の作製方法、長さ変化の測定方法の概要をまとめる。

表-3 LPC Test method No.67の概要

項目	概要
コア採取	<ul style="list-style-type: none"> <li>直径 80~110 mm のコアを採取する。</li> <li>ダムコンクリートなどの場合は直径 150 mm とする。</li> <li>コアは、最も高温履歴を受けたと考えられる箇所から採取する。</li> </ul>
試験体作製	<ul style="list-style-type: none"> <li>試験体は、コアを切断して作製する。</li> <li>長さは 150~200 mm とする。</li> <li>試験体を 20°C の水中に 1 日浸せきさせたのち、試験体側面にゲージプラグを貼り付ける。</li> </ul>
長さ変化測定	<ul style="list-style-type: none"> <li>20°C の水中に浸せきさせる。</li> <li>浸せき 7 日で測定したのち、2 か月までは 15 日ごとに測定する。その後、少なくとも 1 年間 は 1 ヶ月ごとに測定する。</li> <li>試験後には、SEM (電子顕微鏡) によって変状を観察することが推奨される。</li> </ul>

#### (4) コアの潜在膨張性試験 (研究論文で提案された方法)

Thomasらは、DEFとASRを想定した2つの手法によりコアの潜在膨張性試験を行っている<sup>33)</sup>。各種の試験体を、「Ca(OH)<sub>2</sub>で飽和させた溶液 (常温)」と、「1mol/LのNaOH溶液 (80°C)」にそれぞれ浸せきさせた結果、前者の条件ではDEFを想定した試験体が膨張し、後者の条件ではASRを想定した試験体が膨張した。実構造物から採取した直径50mm、長さ100mmのコンクリートコアを用い、上記の浸せき方法でDEFとASRの潜在膨張性を確認できると報告している。

### 3.2 診断事例

DEFの診断事例のうち、ASRにも関連した4つの事例を紹介する。このうち、(1)と(2)の2つの事例は、劣化メカニズムの推定を巡る論争を含めて整理する。

#### (1) フィンランドのまくらぎ

TepponenとErikssonは、フィンランドで製造されたプレストレストコンクリート製まくらぎ (1968年製造) のDEF事例を1987年に報告している。製造時の高温養生が要因となり、DEFが生じたものと推定している<sup>34)</sup>。

一方で、1992年にオーストラリアのShayanとQuickは、フィンランドの研究機関から同じまくらぎ試料の提供を受けて分析し、「ASR」が劣化の主要因と結論付けた<sup>35)</sup>。ASRの特徴 (骨材のひび割れ、骨材からペーストへ伸びるひび割れ、骨材周囲の反応リムやゲル) が認められ、ひび割れの一部はロゼット状やゲル状のASR生成物に埋められていた。骨材とモルタルの界面にエト

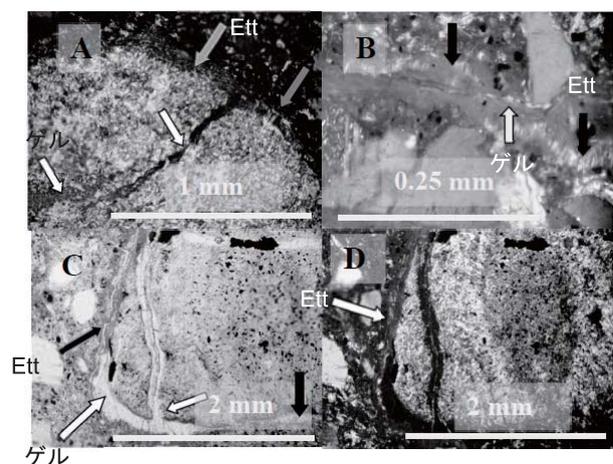
リンガイトが認められたが、多くのひび割れは空位であり、エトリンガイトに埋められていなかった。これらの様子から、ShayanとQuickは、コンクリートの劣化はASRが主要因と結論付けている。

ただし、「ペースト膨張説」に基づけば、「エトリンガイトに埋められていないギャップ」の存在は、DEFを否定する理由にはならないことから、ShayanとQuickの考察は、必ずしもDEFの可能性を否定できるものではないことも指摘されている<sup>9)</sup>。

#### (2) タイの高速道路

JensenとSujjavanichは、タイの高速道路の基礎において、DEFとASRによる複合劣化の事例を報告した<sup>36)</sup>。温度解析によるとコンクリートの内部温度は70°Cを超えていたことが示唆された。セメントのSO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は比較的高く (0.5以上)、DEFは生じやすいと推定された。一方で、タイのセメントはNa<sub>2</sub>O等量で0.20~0.48%とアルカリ量が少なく、また、ASRの反応が緩やかな遅延膨張性の骨材が用いられていたため、ASRは必ずしも起こり易い条件ではなかったとしている。

写真-5に偏光顕微鏡による観察結果を示す。骨材周囲にギャップが生じるとともに、反応性骨材からアルカリシリカゲルが滲出している。また、エトリンガイトに充填されたひび割れをASRゲルが横切るように生成している状況から、DEFが先に生じた後に、ASRが生じたものと推察している。DEFがASRを誘発した可能性を示唆しており、DEFがASR遅延膨張性の骨材の反応



ゲル

- A : 絹雲母岩中に ASR ゲル。骨材周囲にギャップ。  
 B : エトリンガイト (Ett) に埋められたひび割れを、ASR ゲルに埋められたひび割れが横断。  
 C : ASR ゲルが骨材と周囲のひび割れに生成。エトリンガイトも骨材周囲に生成。  
 D : C と同様。

写真-5 偏光顕微鏡観察結果 (文献36に加筆)

性を高めたと考察している。

この報告より以前に、Yamada et al.<sup>37)</sup> や広野ら<sup>38)</sup> は、当該構造物の劣化はASRが主要因と報告している。ASRは、微晶質石英を含む花崗岩マイロナイト（ASR遅延膨張性）の粗骨材で顕著に生じていた。花崗岩起源の砂にもASRが認められ、熱帯多雨地域のタイ国では、花崗岩の風化変質により、オパールなどのASR反応性鉱物が生成したと推察している。多量のエトリンガイトが認められたが、ASRによるひび割れや既存の空隙に生成したものであり、DEFの痕跡は認められないとしている。

(3) インドのまくらぎ

安藤らは、インドのPCまくらぎにおいて、DEFとASRによる複合劣化が生じた事例を報告した<sup>39)</sup>。まくらぎには、プレストレスの弱い面では亀甲状のひび割れが、全体的には長さ方向（拘束方向）に平行なひび割れが生じていた。セメント中のSO<sub>3</sub>量は9.42kg/m<sup>3</sup>、アル

カリ量は5.07kg/m<sup>3</sup>と計算され、まくらぎは蒸気養生時に推定70℃以上の高温履歴を受けていた。

骨材は片麻岩であり、骨材からセメントペーストへ伸びるASRによるひび割れが観察された（写真-6）。骨材とペースト界面のギャップやペースト中のひび割れには、針状のエトリンガイトが充填している様子も観察された（写真-7）。

骨材周囲のASRゲル脈において、隙間が生じている箇所が認められ、ASRが先に生じたのちに、DEFが隙間を広げたものと推定している（写真-8 A, B）。一方で、エトリンガイトが充填したひび割れをASRゲルが充填したひび割れが横断している状況も認められ、この箇所ではDEFがASRに先行して生じたものと推定している（写真-8 C, D）。以上の特徴から、局所的には、DEFおよびASRのいずれもが先行して生じ得ることを報告している。

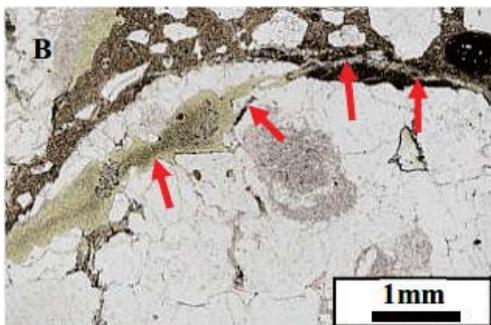


写真-6 片麻岩に生じたASRによるひび割れ<sup>39)</sup>

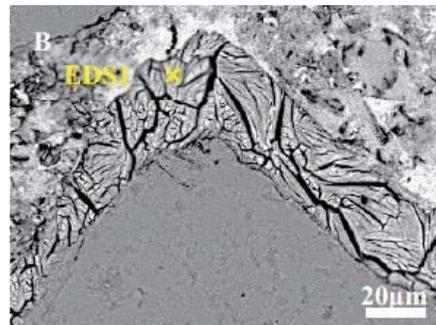
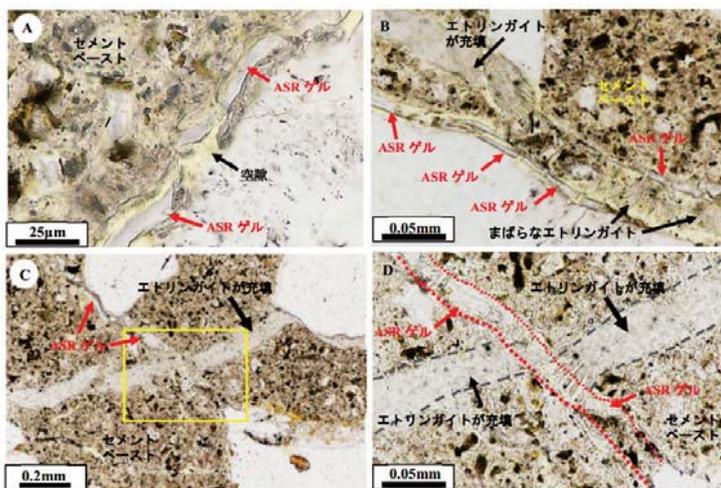


写真-7 ギャップに生成したエトリンガイト<sup>39)</sup>



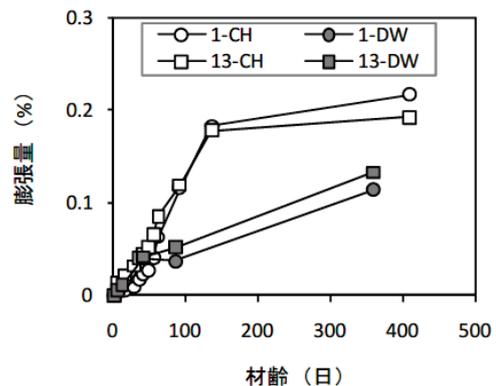
A: ASRゲル脈の隙間が広がり、空隙を有する。B: 骨材界面のASRゲル脈がDEFによって開き、その空隙にまばらにエトリンガイトが析出している。C: DEFにより生じたと考えられるひび割れ（エトリンガイトが充填）をASRによるひび割れが切断している。D: Cの□部を拡大。

写真-8 偏光顕微鏡写真<sup>39)</sup>

## (4) 日本のプレキャストコンクリート製品

川端と松下は、PCaコンクリート製品（緑石ブロックなど）のDEF事例を報告している<sup>6)40)</sup>。施工後2～3年後に膨張現象が認められた。写真-9に緑石ブロックが膨張し、アーチ状にせり上がった状況を示す。

骨材周囲にはギャップが形成され、エトリングaitが充填していた。2つの例において、膨張した緑石からφ50mmのコアを採取し、20℃の飽和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液（記号：CH）および蒸留水（記号：DW）と、80℃の1mol/L NaOH溶液（記号：NaOH）に浸せきさせた結果を図-4および図-5に示す。80℃の1mol/L NaOH溶液ではコアは膨張しなかったが、飽和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液および蒸留水では膨張した。コアの潜在膨張性試験の結果からも、DEF膨張が劣化の主要因と報告している。

写真-9 緑石ブロックのDEF膨張<sup>40)</sup>

記号中の1および13は2つの例に付された番号である。

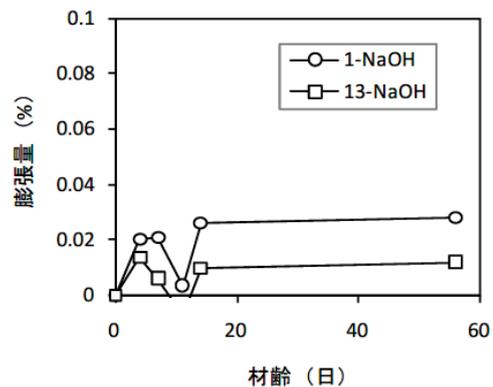
図-4 潜在膨張性試験（飽和Ca(OH)<sub>2</sub>溶液、蒸留水）<sup>40)</sup>図-5 潜在膨張性試験（1mol/L NaOH溶液）<sup>40)</sup>

表-4 DEFの診断事例のまとめ

事例	分析方法	概要
フィンランドのまくらぎ	実体顕微鏡 偏光顕微鏡 SEM-EDS	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tepponen と Eriksson は、フィンランドのまくらぎのDEF事例を報告した。</li> <li>Shayan と Quick は、劣化の主要因はDEFではなく、ASRであると反論した。その一因として、多くのひび割れはエトリングait (Ett) に埋められていないことを挙げている。</li> <li>ペースト膨張説に基づけば、Shayan らの考察は必ずしも正しくないとの指摘もある。</li> </ul>
タイの高速道路	実体顕微鏡 偏光顕微鏡 SEM-EDS	<ul style="list-style-type: none"> <li>Jensen と Sujjanich は、DEF と ASR による複合劣化の事例を報告した。Ett で充填されたひび割れをASRゲルが横切っていることから、DEFが先に生じたと考察した。</li> <li>Yamada らと広野らは、花崗岩マイロナイトに起因するASRが支配的と報告した。Ett はひび割れに生成しているが、劣化に寄与した痕跡は認められなかった。</li> </ul>
インドのまくらぎ	実体顕微鏡 偏光顕微鏡 SEM-EDS	<ul style="list-style-type: none"> <li>片麻岩の内部にASRによるひび割れが認められた。</li> <li>骨材-ペースト界面にギャップが形成され、Ettが生成していた（DEFの特徴）。</li> <li>ASRゲル脈の隙間にEttが生成している様子と、Ett脈をASRゲル脈が横断している様子を観察し、DEFとASRが生じた順序を考察している。</li> </ul>
日本のPCa製品	偏光顕微鏡 SEM-EDS コア膨張試験 XRD	<ul style="list-style-type: none"> <li>緑石ブロックが膨張し、アーチ状にせり上がった事例などが認められた。</li> <li>骨材-ペースト界面にギャップが形成され、Ettが生成していた（DEFの特徴）。</li> <li>コア潜在膨張性試験の結果からも、ASRではなくDEF劣化の可能性が高いと考察した。</li> </ul>

#### (5) 診断事例のまとめ

表-4に、本節で整理した4つの診断事例をまとめる。外観上の劣化現象が類似するDEFとASRを微視的に見分けることがポイントとなり、実体顕微鏡、偏光顕微鏡、SEM（走査型電子顕微鏡）による観察が第一に行われている。DEFに特徴的な骨材周囲のギャップを観察し、DEF膨張が生じた根拠の一つとしている。ただし、分析者によってDEFとASRの診断結果が異なる場合があり、現在のところ、DEFの診断は必ずしも容易ではないことが分かる。

DEFとASRの特徴が同時に認められる事例が報告されている。エトリンサイトおよびASRゲルに充填されたギャップやひび割れの特徴から、DEFとASRが発生した順序について言及されている。

コアの潜在膨張性試験を行った事例が報告されている。DEFとASRの潜在膨張性を分けて評価することの重要性が示されている。

#### 4. DEFとASRの相互作用

DEFとASRは相互に化学的作用を及ぼすことが報告されており、そのメカニズムを整理する。

DEFの概念が広く認識されるより以前から、ASRが生じたコンクリートにおいて、多量のエトリンサイトが

観察される事例が報告されていた<sup>28)</sup>。DEFの概念が認識されはじめると、DEFとASRの兆候が同時に認められる場合に、どちらが劣化の主要因なのか議論されるようになった。表-5に、DEFとASRの相互作用のメカニズムに関する報告を整理する。

DEFとASRの相互作用に関し、「DEFがASRを促進させる」とする報告と、「ASRがDEFを促進させる」とする報告がある。メカニズムには不明な点が残されており、両方の仮説が正しいのか、片方の仮説のみが正しいのか、結論は得られていない。なお、前章のとおり、顕微鏡観察の結果から、局所的にはDEFおよびASRのいずれもが先行して生じ得ることが報告されている<sup>39)</sup>。

DEFとASRが同時に生じた場合に、コンクリートの膨張量にどの程度影響するのか、詳しく検討された例が少ない。今後、実験データを蓄積していく必要がある。

#### 5. おわりに

本稿では、DEFのメカニズム、診断方法および診断事例を整理した。DEFの診断に関する知識は、これまで国内の技術者に十分に認識されていなかった。国内で、外観の劣化状態が類似するASRに関する診断事例は豊富に報告されてきたなか、ASRの先入観を持って劣化構造物の診断に臨むと、DEFを見逃す可能性は否定できない。DEFのメカニズムや特徴に関する予備知識を得て実構造物の材料科学的診断を行い、国内におけるDEF劣化の現状を把握する必要がある。

一方で、日本国内においてDEFの研究は不足しており、知見は十分に得られていない。DEFとASRの劣化形態が類似していること、DEFとASRの兆候が同時に認められる事例が報告されていることから、両メカニズムを考慮した検討を行い、診断フローや対策方法を構築することが望まれる。

2020年度から、JCIに「内部膨張反応によるコンクリートの膨張評価と予測に関するFS（Feasibility Study）委員会」が設立され、DEFやASRなどの内部膨張反応（ISR（Internal Swelling Reaction））のメカニズムやモデリング手法などが議論されている。DEFの潜在膨張性試験についても検討されており、このような活動を継続的に積み上げていく必要がある。

#### 【謝辞】

本稿は、2017～2018年度にJCIに設置された「DEFに関する研究委員会（委員長：羽原俊祐教授（岩手大学）、幹事長：川端雄一郎博士（海上・港湾・航空技術研究所）」

表-5 DEFとASRの相互作用

仮説	概要
DEFがASRを促進	<ul style="list-style-type: none"> <li>PettiferとNixonは、アルカリ金属硫酸塩による硫酸塩劣化が生じる場合、Caイオンがエトリンサイトとして沈殿すると、Ca(OH)<sub>2</sub>が溶解してOHイオン濃度が上昇するとし<sup>40)</sup>、Shimadaらは、ASRを促進させる可能性があると考えしている<sup>3)</sup>。</li> <li>Regourdらは、エトリンサイトの生成がひび割れを生じさせる（水分供給を容易にする）こと、エトリンサイトの生成によりCaを消費すると、Ca(OH)<sub>2</sub>が溶解してOHイオンが増大することを報告し<sup>42)</sup>、Shimadaらは、これらがASRを生じやすくさせると考察している<sup>3)</sup>。</li> </ul>
ASRがDEFを促進	<ul style="list-style-type: none"> <li>BrownとBothe Jr.は、ASRゲルが生成すると、例えば骨材周囲などの局所的な細孔溶液中のアルカリとOHイオンが消費され、エトリンサイトの生成に有利な環境が形成されると報告している<sup>43)</sup>。</li> <li>Michaudらは、実験事実から、エトリンサイトの生成は、OHイオンよりもシリケートイオンの濃度によりコントロールされており、シリケートイオン濃度が低くなるとエトリンサイトが生成しやすくなると報告している<sup>44)</sup>。</li> </ul>

の活動期間中に行った文献調査を基に、診断に関する要点を改めて整理したものです。WG1（メカニズム&診断WG）の主査をとともに務めた小川彰一博士（太平洋コンサルタント）には、文献調査の方向性や診断SWGの活動に有益なご助言をいただき、DEFの理解に大変役立ちました。ここに記して、深く感謝の意を表します。

#### 【参考文献】

- 1) S. Diamond: Delayed Ettringite Formation – Processes and Problems, *Cement and Concrete Composites*, Vol.18, pp.205-215, 1996.
- 2) H.F.W. Taylor, C. Famy, K.L. Scrivener: Delayed Ettringite Formation, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, pp.683-693, 2001.
- 3) Y. Shimada, V.C. Johansen, F. MacGregor Miller, T.O. Mason: Chemical Path of Ettringite Formation in Heat-Cured Mortar and its Relationship to Expansion: A Literature Review, *Portland Cement Association*, 2005.
- 4) R. Martin, C. Bazin, F. Toutlemonde: Alkali Aggregate Reaction and Delayed Ettringite Formation: Common Features and Differences, *Proceedings of 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, 2012.
- 5) R.L. Day: The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis, *Portland Cement Association RD108T*, 1992.
- 6) 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.
- 7) 鶴田孝司, 上田洋, 上原元樹, 笠裕一郎: 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検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.37, No.1, pp.679-684, 2015.
- 8) 日本コンクリート工学会編: マスコンクリートのひび割れ制御指針2016, *日本コンクリート工学会*, 2016.
- 9) 日本コンクリート工学会編: 「DEFのリスクを考える」に関するシンポジウム エトリングタイトの遅延生成 (DEF) に関する研究委員会報告書, *日本コンクリート工学会*, 2019.
- 10) 馬渡大壮, 宮本慎太郎, 五十嵐豪, 皆川浩, 久田真: 熱力学的相平衡計算に基づく  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比と pH, 環境温度が ettringite の安定性に及ぼす影響, 「DEFのリスクを考える」に関するシンポジウム論文集, pp.221-224, 2019.
- 11) H.F.W Taylor: *Cement chemistry 2nd edition*, Thomas Telford, 1997.
- 12) C. Famy, K.L. Scrivener, A. Atkinson, A.R. Brough: Influence of the Storage Conditions on the Dimensional Changes of Heat-Cured Mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, pp.795-803, 2001.
- 13) C. Famy: *Expansion of Heat-Cured Mortars*, Ph.D. Thesis, University of London, 1999.
- 14) 吉田夏樹: コンクリート構造物における硫酸塩劣化の現状 – ソーマサイト生成による新たな劣化問題, *GBRC*, Vol.28, No.4, pp.32-38, 2003.
- 15) P.K. Mehta: Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation, *Cement and Concrete Research*, Vol.3, pp.1-6, 1973.
- 16) I. Odler and J. Colan Subauste: Investigations on Cement Expansion Associated with Ettringite Formation, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, pp.731-735, 1999.
- 17) X. Ping and J.J. Beaudoin: Mechanism of Sulphate Expansion I. Thermodynamic Principle of Crystallization Pressure, *Cement and Concrete Research*, Vol.22, pp.631-640, 1992.
- 18) X. Ping and J.J. Beaudoin: Mechanism of Sulphate Expansion II. Validation of Thermodynamic Theory, *Cement and Concrete Research*, Vol.22, pp.845-854, 1992.
- 19) R.J. Flatt and G.W. Scherer: Thermodynamics of crystallization stresses in DEF, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, pp.325-336, 2008.
- 20) J. Stark and K. Bollmann: Delayed Ettringite Formation in Concrete, *Nordic Concrete Federation Nordic Concrete Research Meeting 1999*, pp.4-28, 1999.
- 21) A. Vollpracht, B. Lothenbach, R. Snellings, J. Haufe: The Pore Solution of Blended Cements: a Review, *Materials and Structures*, Vol.49, pp.3341-3367, 2016.
- 22) G. Plusquellec, M.R. Geiker, J. Lindgard, J. Duchesne, B. Fournier, K. De Weerd: Determination of the pH and the Free Alkali Metal Content in the Pore Solution of Concrete: Review and Experimental Comparison, *Cement and Concrete Research*, Vol.96, pp.13-26, 2017.
- 23) S. Kelham: The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation, *Cement and Concrete Composites*, Vol.18, pp.171-179, 1996.
- 24) Z. Zhang, J. Olek, S. Diamond: 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, 2002.
- 25) 川端雄一郎, 小川彰一, 高橋晴香, 佐川康貴: 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.
- 26) W.G. Hime, S.L. Marusin, Z.T. Jugovic, R.A. Martinek, R.A. Cechner, L.A. Backus: 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.
- 27) 川端雄一郎, 広野真一, 岩波光保, 加藤絵乃: 岩石学的観察に基づく ASR による各種反応性骨材の損傷形態と損傷過程の評価, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.33, No.1, pp.1031-1036, 2011.
- 28) V. Johansen, N. Thaulow, J. Skalny: Simultaneous Presence of Alkali-Silica Gel and Ettringite in Concrete,

- Advances in Cement Research, Vol.5, No.17, pp.23-29, 1993.
- 29) D. Heinz and U. Ludwig: 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.
- 30) J. Skalny, V. Johansen, N. Thaulow, A. Palomo: DEF: As a Form of Sulfate Attack, Materiales de Construcción, Vol.46, No.244, pp. 5-29, 1996.
- 31) C. Famy, K.L. Scrivener, A. Atkinson, A.R. Brough: Effects of an Early or a Late Heat Treatment on the Microstructure and Composition of Inner C-S-H Products of Portland Cement Mortars, Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.269-278, 2002.
- 32) LCPC: LPC Test Method No.67; Internal Sulfate Reaction in Concrete Residual Expansion Test on Concrete Core Extracted from the Structure, 2009. (in French)
- 33) M. Thomas, K. Folliard, T. Drimalas, T. Ramlochan: Diagnosing Delayed Ettringite Formation in Concrete Structures, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.841-847, 2008.
- 34) P. Tepponen and B. Eriksson: Damages in Concrete Railway Sleepers in Finland, Nordic Concrete Research, Vol.6, pp.199-209, 1987.
- 35) A. Shayan and G.W. Quick: Alkali-Aggregate Reaction in Concrete Railway Sleepers from Finland, Proceedings of 16th International Conference on Cement Microscopy, pp.69-79, 1994.
- 36) V. Jensen and S. Sujjavanich: ASR and DEF in Concrete Foundations in Thailand, Proceedings of the 15th International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete, Brazil, 2016.
- 37) K. Yamada, S. Hirono, Y. Ando: ASR Problems in Japan and a Message for ASR Problems in Thailand, Journal of Thailand Concrete Association, Vol.1, No.2, pp.1-18, 2013.
- 38) 広野真一, 安藤陽子, 山田一夫, 鳥居和之: タイ国の高速道路で発見された熱帯地域におけるASRの実態, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1084-1089, 2014.
- 39) 安藤陽子, 片山哲哉, 浅本晋吾, 長井宏平: インドで発生したPC枕木のひび割れの原因究明とASRおよびDEFの相互作用, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.909-914, 2018.
- 40) 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.
- 41) K. Pettifer and P.J. Nixon: Alkali Metal Sulphate - A Factor Common to Both Alkali Aggregate Reaction and Sulphate Attack on Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.10, pp.173-181, 1980.
- 42) M. Regourd, H. Hornain, P. Poitevin: The Alkali-Aggregate Reaction -Concrete Microstructural Evolution, Proceedings of the 5th International Congress on Alkali Aggregate Reactions, Cape Town, S252/35, 1981.
- 43) P.W. Brown and J.V. Bothe Jr.: The Stability of Ettringite, Advances in Cement Research, Vol.5, No.18, pp.47-63, 1993.
- 44) V. Michaud, A. Nonat, D. Sorrentino: Experimental Simulation of the Stability of Ettringite in Alkali Silica Solutions, Produced by Alkali-Silica Reaction, in Concrete, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, 1997.

## 【執筆者】



\*1 吉田 夏樹  
(YOSHIDA Natsuki)