

コンクリート構造物における硫酸塩の遅延生成

鶴田 孝司* 鈴木 浩明* 上原 元樹*
上田 洋** 笠 裕一郎***

Delayed Sulfate Formation On Concrete Structure

Koji TSURUTA Hiroaki SUZUKI Motoki UEHARA
Hiroshi UEDA Yuichiro RYU

Considering the degradation causes of cast-in-place concrete structure in which cracks are generated, possibility of Delayed Sulfate Formation (including Delayed Ettringite Formation: DEF) and Alkali-Silica Reaction (ASR) were examined. Delayed Sulfate Formation is possible to be formed in this structure because crabmeat-like products are found in cement paste and their constitution is similar to ettringite. Implementing transient thermal conduction simulation analysis for concrete structures, this concrete structure will reach the temperature necessary to generation of DEF by its own heat generation under some curing conditions. ASR can be also formed by this structure, but ASR is not the main cause of the cracks.

キーワード：場所打ちコンクリート，DEF，硫酸塩，遅延生成，エトリングイト，ASR

1. はじめに

近年になって、コンクリート構造物における硫酸塩の遅延生成に関する研究が進められている。硫酸塩の遅延生成として一般的に知られているものとして、エトリングイトの遅延生成（Delayed Ettringite Formation：以下DEF）がある。DEFによる劣化では、硬化後数年を経たコンクリートの内部に大量のエトリングイトが生じることが特徴である¹⁾。

このDEFに関連したコンクリート劣化の最初の事例は、1970年代後半にドイツで報告されており、高温養生したプレストレスのまくらぎにおいて製造後数年で発生しているのが確認された²⁾。また、まくらぎ以外の事例として、高温養生されたプレキャストの橋りょうや舗装、パネルなどが報告されている³⁾。場所打ちコンクリートに発生した事例としては、イギリスにおいて単位セメント量が 450kg/m^3 以上と多いマスコンクリートの例⁴⁾がある。このコンクリートでは、内部温度がセメントの水和発熱によって養生中に 85°C 以上へ上昇したことが原因であると考えられている。

一方、日本国内においては、蒸気養生を行ったコンクリート製品における事例として、縁石ブロックや道路の側溝などでDEFによる劣化が2000年以降に報告されている^{1) 5)}。これに対して、日本国内における場所打ちコンクリートでは、現在のところDEFによる劣化事例は

報告されていない。

本研究では、場所打ちコンクリート構造物における劣化事例について各種調査を実施し、硫酸塩による劣化の可能性について検討を行うとともに、他の劣化原因として懸念されたアルカリシリカ反応（以下ASR）についても検討を行った。また、硫酸塩を添加したコンクリート供試体を作製し、上記調査結果との比較を行った。

2. コンクリート構造物の調査⁶⁾

2.1 構造物の諸元

本研究にて調査した構造物は、屋外暴露環境下に置かれているコンクリート構造物であり、対象となる部位の寸法は縦 4000mm ×横 1200mm ×高さ 9500mm 程度の鉄筋コンクリートである。コンクリートの配合は単位セメント量 421kg/m^3 、水セメント比39%であり早強セメントが使用されている。コンクリートは3回に分けて打込まれており、下端から高さ 2500mm までを第1リフト、高さ 2500mm ～ 5500mm を第2リフト、高さ 5500mm ～ 9500mm を第3リフトと記す。コンクリート打込み時の外気温は記録されていないが、近傍の気象庁のデータから第1リフトで 3°C 程度、第2および第3リフトで 10°C 程度と推定される。また、コンクリートの打込みおよび養生時に保温の措置が取られていたかについてはわかっていない。なお、当該構造物は外部から硫酸イオンが供給される環境下には置かれていなかった。また、当該構造物は定期的に点検が実施されており、構造物および第三者に対する安全性は確保されている。

* 材料技術研究部 コンクリート材料研究室
** 研究開発推進部 JR 課
*** 構造物技術研究部 コンクリート構造研究室



図1 構造物の劣化状況（側面）



図2 構造物の劣化状況（正面）

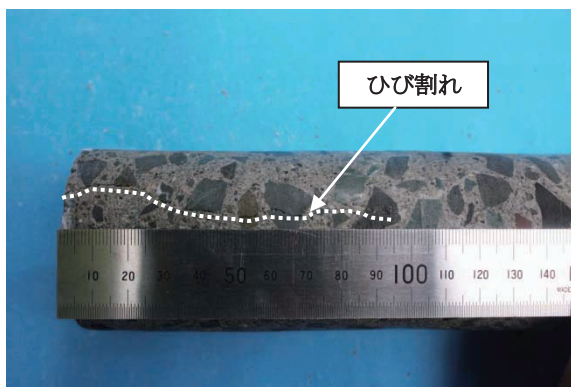


図3 構造物から採取したコアの外観

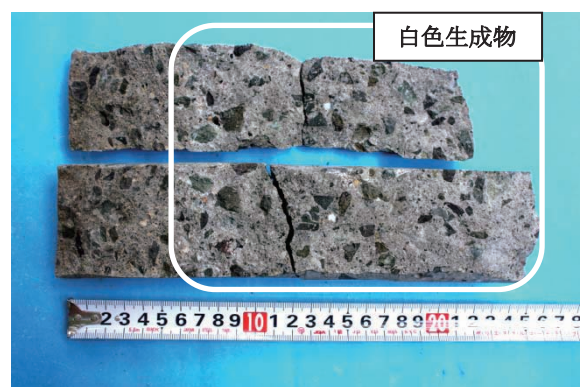


図4 構造物から採取したコアの割裂面

2.2 構造物の劣化状況

本調査は、当該構造物が建設されてから10年程度経過した時点で実施した。当該構造物の劣化状況を図1、2に示す。図1に示すように、構造物の第1リフトにおいて、側面（9500mm×1200mmの面）に網目状のひび割れが確認され、図2に示すように、正面（4000mm×9500mmの面）には亀甲状のひび割れが確認された。これらのひび割れには水分が入り込んでいるように見受けられた。なお第2リフトおよび第3リフトには顕著なひび割れは確認されなかった。

当該構造物のひび割れは、コンクリート内部からの膨張により生じたと推測されることから、現地の状況や環境条件なども踏まえて硫酸塩の遅延生成とASRについて検討することとし、コンクリートコアを採取して各種分析を実施した。

3. コンクリートの各種分析・解析

3.1 分析・解析内容

当該構造物からコンクリートコアを採取し、その外観観察を行った後に各種分析を実施した。分析内容は電子顕微鏡による生成物の観察およびエネルギー分散型X線分析（以下EDS）による組成分析と粉末X線回折による生成物の同定、使用骨材の評価、蛍光X線装置

を用いたセメント分の組成分析および促進膨張試験である。また場所打ちコンクリートの内部温度がセメントの水和発熱によって養生中に上昇した可能性が考えられるため、コンクリート打込み時の温度解析により内部温度の推定を行った。

電子顕微鏡観察には走査型電子顕微鏡を用い、骨材周辺やセメントペースト相の生成物の状況を確認した。EDSによる組成分析は、標準試料を用いない半定量による手法を用いた。粉末X線回折による生成物の同定には、採取した試料をすりつぶした粉末試料を用いた。使用骨材の評価については、骨材の試験成績書による化学法の結果の調査および偏光顕微鏡観察を行った。偏光顕微鏡観察はコンクリートコアから薄片を作製し、ASRを引き起こす可能性のある反応性珪物の有無について確認した。蛍光X線装置を用いたセメント分の組成分析は、立松ら⁷⁾による蛍光X線法にてセメント分の各元素の含有量を酸化物量として推定した。促進膨張試験は、温度20℃相対湿度95%以上の環境下で28日養生後、温度40℃相対湿度95%以上の環境下で161日間養生するものと、温度20℃の水中にて617日間養生する2種類の試験を各4本のコアを用いて実施した。温度解析については、三次元有限要素法による解析ソフト（ASTEAMACS Ver.8）により、2.1節に記載した諸条件を用いて構造物のモデルを作成し、調査によりひび割れが確認さ

れた当該構造物の第1リフトにおけるコンクリート打込み後の内部温度の履歴を推定した。詳細な試験条件については、前報を参照されたい⁶⁾。

また、硫酸塩を添加したコンクリート供試体を作製し、上記の電子顕微鏡観察およびEDSによる分析を行った。

3.2 分析結果

3.2.1 コンクリートコアの採取および外観観察

コンクリートコアの採取は、当該構造物のひび割れを含む箇所およびひび割れの生じていない箇所から採取した。ひび割れから採取したコアの外観を図3、4に示す。図3に示すようにひび割れは表面から約100mmの深さまで生じており、図4に示すようにひび割れに沿ってコアを割裂した面（以下割裂面）に白色生成物が多量に確認された。また、当該構造物の別の箇所においても同様のひび割れが生じており、ひび割れ箇所から採取されたコアの割裂面からは同様の白色生成物が確認された。

3.2.2 電子顕微鏡による観察

3.2.1項で採取したひび割れを含む箇所のコンクリートコアを用いて、生成物を確認するために電子顕微鏡観察による観察および生成物のEDSによる組成分析を実施した。観察した箇所は割裂面および、コンクリートコ

アをコンクリートカッターにて切断した切断面である。

電子顕微鏡による観察結果を図5、6に示す。割裂面の白色生成物を観察した結果、図6に示すような針状結晶であった。またEDSによる組成分析結果では硫黄(S)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)が確認され、その組成比はエトリンガイトと類似していた。この白色生成物を含むコンクリートをかき取り、粉末X線回折にて化合物を同定した結果、図7に示すようにエトリンガイトが確認された。なお図7の石英と長石類、水酸化カルシウムはコンクリートに含まれていた鉱物および成分と考えられる。このことから、この白色生成物は主にエトリンガイトであると考えられる。また電子顕微鏡による観察の結果、割裂面には図8に示すようにゼリー状のゲルが確認されたが、骨材とセメントペーストとの界面に点在している程度であった。このゲルのEDSによる組成分析結果では、珪素(Si)を主体とし、ナトリウム(Na)およびカリウム(K)を相当量含むことから、アルカリシリカゲルであると推定される。

電子顕微鏡にてコンクリートコアの切断面を観察した結果、図9、10に示すようにセメントペースト中に針状結晶があり、その周囲に蟹肉状の生成物が確認された。蟹肉状の生成物をEDSにより分析した結果、エトリン

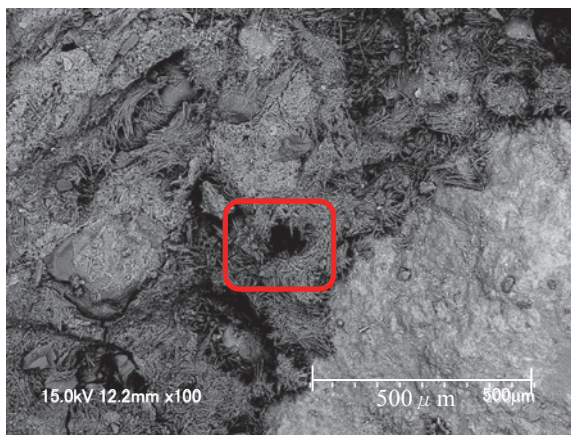


図5 割裂面の観察結果（その1）

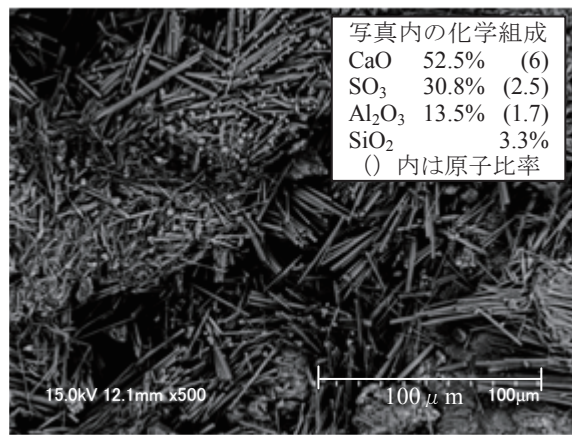


図6 図5中の赤線部の拡大写真

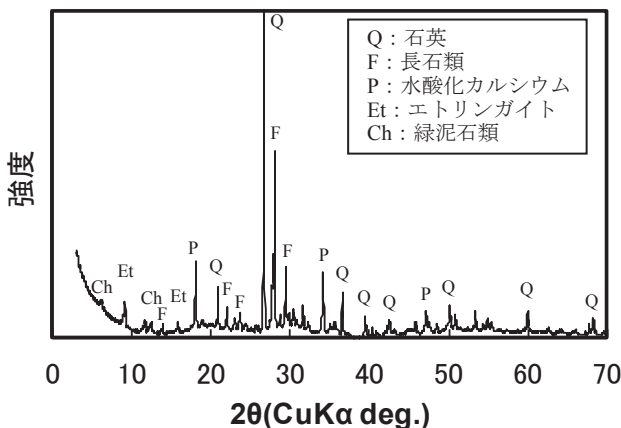


図7 白色生成物の粉末X線回折結果

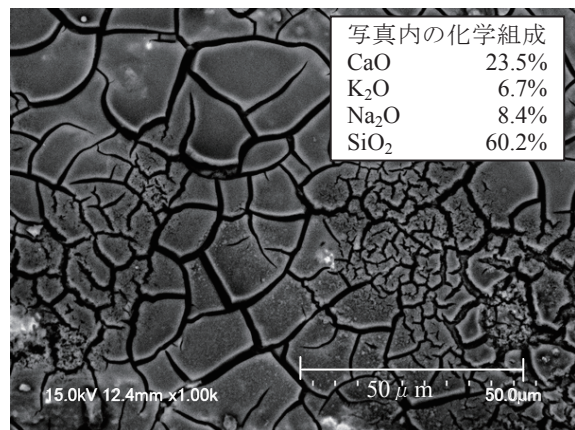


図8 割裂面の観察結果（その2）

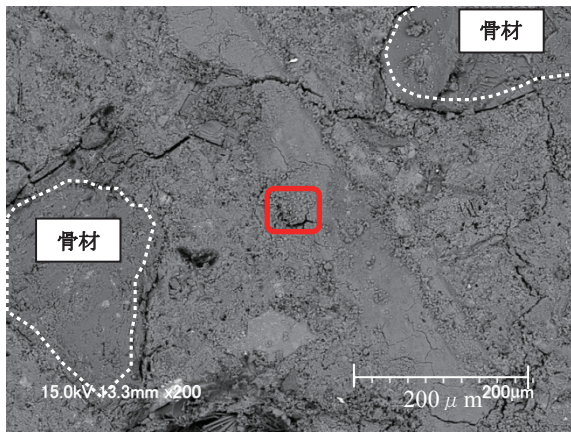


図9 切断面の観察結果

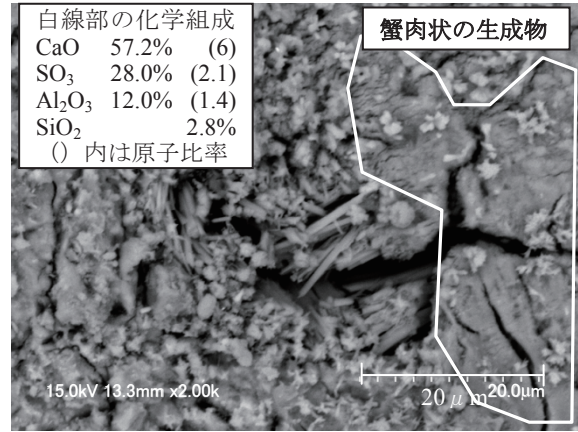


図10 図9赤線部の拡大写真

ガイトに含まれる S, Al, Ca が確認された。各元素の化学組成比（原子比率）を比較すると、その組成比はエトリンガイトに比べて S や Al に対して Ca がやや多く含まれているものの、エトリンガイトと類似していた。

3.2.3 使用骨材の評価

骨材の試験成績書によると、表1に示すように当該構造物の使用骨材は細骨材が川砂・山砂・砕砂の混合であり、粗骨材は砕砂であった。またいずれの骨材も化学法による判定結果は無害であった。偏光顕微鏡にて観察を行った結果、細骨材は石英を主体としたものであり、ASRを引き起こす可能性のある反応性鉱物は細骨材中の微小石英であるが、その量はわずかであった。また粗骨材は玄武岩が一部変質した岩石が主体であり、ASRを引き起こす可能性のある反応性鉱物は確認されなかった。

3.2.4 蛍光X線を用いたセメント分の組成分析

表2に当該構造物から採取したコアの、セメント分の組成分析結果を示す。アルカリ総量は0.32%であり、三酸化硫黄(SO₃)の量は2.49%であった。このことから、当該構造物のセメントには、アルカリや硫酸塩が極端に多くは含まれていないことがわかった。

表1 使用骨材の化学法評価結果（配合表より）

骨材種	細骨材			粗骨材
	川砂	山砂	砕砂	砕石
混合率	50%	20%	30%	—
Sc (mmol/l)	64	38	11	11
Rc (mmol/l)	95	104	65	65
判定結果	無害	無害	無害	無害

※ Sc…溶解シリカ量 Rc…アルカリ濃度減少量

表2 セメント分の組成分析結果

	分析結果	JIS R 5210
Na ₂ O	0.13%	—
K ₂ O	0.29%	—
アルカリ総量 (R ₂ O)	0.32%	0.60% 以下
三酸化硫黄 (SO ₃)	2.49%	3.5% 以下

3.2.5 促進膨張試験

図11にコンクリートコア4本を用いた温度40℃、相対湿度95%以上の161日間養生における促進膨張試験結果を、図12にコンクリートコア4本を用いた温度20℃での水中での617日間養生による促進膨張試験結果を示す。いずれの養生方法においても、試験期間中における試料の膨張は確認されなかった。

3.2.6 コンクリート内部の温度解析

図13にコンクリート内部の最大温度の分布図を示す。

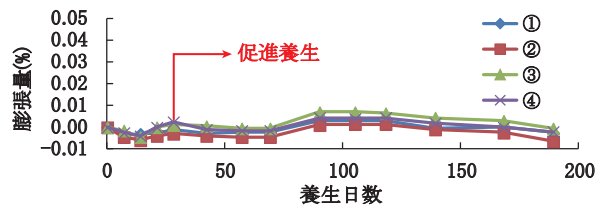


図11 温度40℃、相対湿度95%以上における促進膨張試験結果

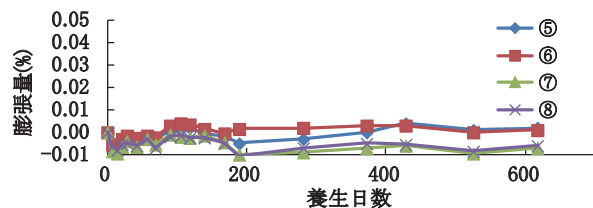


図12 温度20℃、水中における促進膨張試験結果

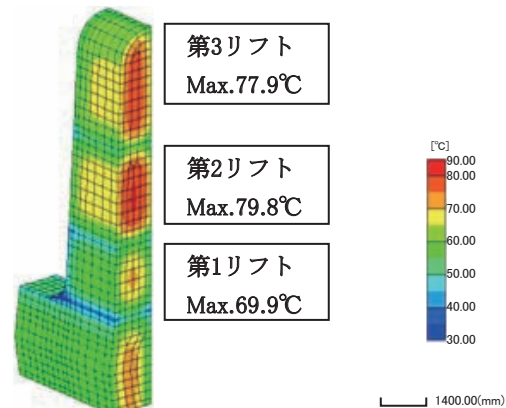


図13 温度解析により得られた最大温度の分布図

温度解析の結果、構造部の中心に近いほど最高温度が高く、第1リフトにおけるコンクリート内部の最大温度は69.9℃になった。

3.3 コンクリート供試体による試験

図9, 10で確認された蟹肉状の生成物が、硫酸塩の遅延生成で生じるか否かを確認するために、硫酸塩を添加したコンクリート供試体を作製し、電子顕微鏡およびEDSにて生成物の観察および分析を行った。

作製したコンクリート供試体の配合は、単位水量170kg/m³、水セメント比は50%、セメントは早強セメント、細骨材は珪砂、粗骨材はASRに対して無害な硬質砂岩とし、硫酸塩の添加には硫酸カリウムを用いた。硫酸塩の添加量は、SO₃量換算でセメント量の0%、0.5%および2%とした。打設した供試体は4時間の湿空養生の後、85℃の蒸気環境下にて12時間初期養生をした。その後脱型を行い、20℃の水槽に浸漬して供試体を養生した。この供試体を、水中養生4ヶ月後に取り出して、コンクリートカッターにて切断し、その切断面を電子顕微鏡およびEDSで観察・分析した。

観察・分析結果を図14～図17に示す。硫酸塩添加量が2%の供試体では、図14, 15に示すようにセメントペースト中に針状結晶を呈するエトリンタイトの他、図10と同様の蟹肉状の生成物も確認された。また蟹肉状の生成物の化学組成は、Ca, S, Alを主成分とし、エトリンタイトに比べてSやAlに対してCaがやや多く含まれているものの、エトリンタイトと類似していた。一方、硫酸塩添加量が0.5%の供試体では、図16, 17に示すように蟹肉状の生成物のみが確認された。この生成物の化学組成も図15と同様の傾向を示した。なお、硫酸塩添加量が0%では、蟹肉状の生成物は確認されなかった。また、水中養生4ヶ月における各供試体の膨張量は、硫酸塩添加量2%の供試体が約0.33%、硫酸塩添加量0.5%の供試体が約0.04%であった。以上のことから、コンクリート供試体では、硫酸塩の遅延生成による膨張が生じ、この供試体のセメントペースト中では蟹肉状の生成物が確認されることがわかった。また、硫酸塩添加量が多い供試体では、針状結晶のエトリンタイトも生成し膨張量が大きくなり、一方硫酸塩添加量が少ない場合には、エトリンタイトの生成が見られなくても、蟹肉状の物質により徐々に膨張することがわかった。

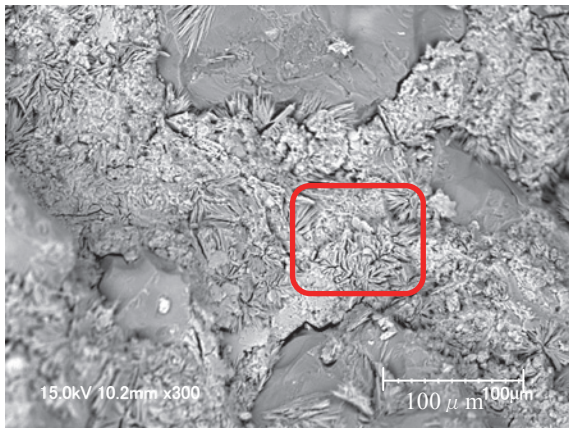


図14 コンクリート供試体の観察結果
(硫酸塩添加量2%, 水中養生4ヶ月)

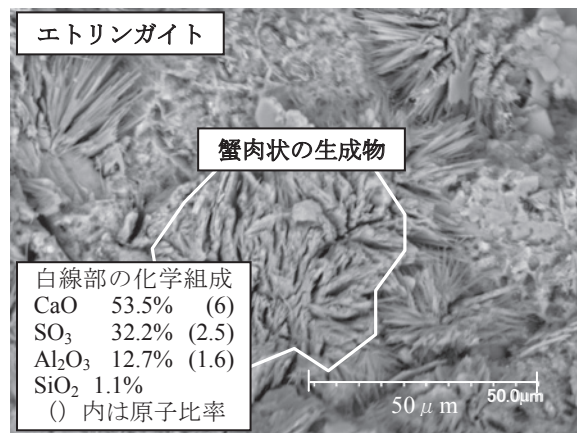


図15 図14赤線部の拡大写真

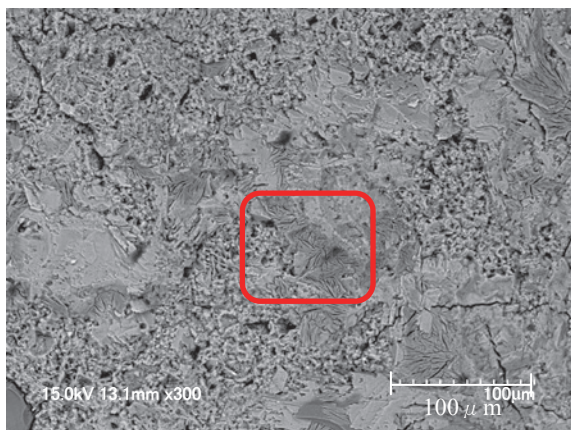


図16 コンクリート供試体の観察結果
(硫酸塩添加量0.5%, 水中養生4ヶ月)

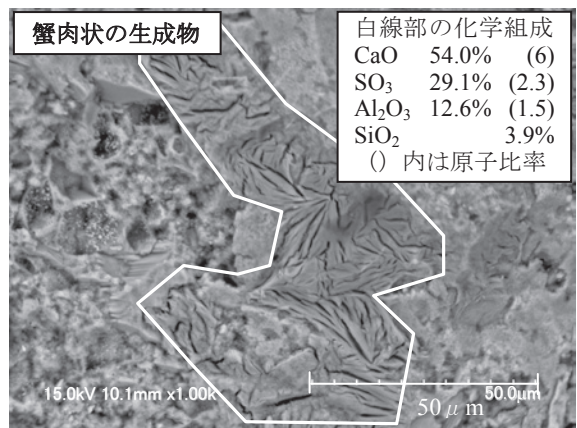


図17 図16赤線部の拡大写真

特集：材料技術

3.4 考察

前節の分析結果から当該構造物の劣化原因として ASR の可能性について検討を行うとともに、電子顕微鏡観察においてエトリングイトが多量に確認されたことや、打込み時の内部温度の上昇が懸念されることから、硫酸塩による劣化について検討を行った。

3.4.1 ASR に関する検討結果

ASR の可能性については、JCI-DD2 法に準拠した促進膨張試験の結果ほとんど膨張傾向を示さなかったことや、セメント中のアルカリ総量が極端に多くは含まれていないことから、ASR による膨張が既に収束したか、ASR による膨張の程度が低い可能性が考えられる。電子顕微鏡観察の結果よりゼリー状のアルカリシリカゲルが確認されたことから、当該構造物では ASR が生じていたと考えられる。しかし、アルカリシリカゲルは点在している程度であることや、偏光顕微鏡観察の結果からアルカリシリカ反応性鉱物の量はわずかであることから、当該構造物に生じた ASR による膨張の程度は低いと考えられる。

3.4.2 硫酸塩に関する検討結果

硫酸塩の遅延生成の可能性については、電子顕微鏡による切断面の観察の結果から、図 9, 10 に示すようにセメントペースト中にエトリングイトと類似した組成を持つ蟹肉状の生成物が確認された。また硫酸塩の遅延生成による膨張が生じたコンクリート供試体においても、図 14 ~ 図 17 に示すように、セメントペースト中に蟹肉状の生成物が確認された。さらに当該構造物のコアから採取したセメント分には、アルカリ総量および SO_3 が極端に多くは含まれていなかった。これらのことから、当該構造物では、硫酸塩添加量の少ないコンクリート供試体で生じたような、蟹肉状の生成物が関与する硫酸塩の遅延生成が生じている可能性も考えられる。

また温度解析による結果から、第 1 リフトのコンクリート内部の最高温度が 70°C 近くと、海外における DEF の発生を抑制するためのコンクリートの最高温度として適用している例¹⁾がある温度に近いことがわかった。この解析結果は、気温や保温養生などの仮定が入ることから、実際の構造物の内部温度を必ずしも示してはいないが、早強セメントを使用し、単位セメント量が高い配合で打ち込まれた、ある程度の体積を有する場所打ちコンクリートでは、内部温度が高くなることから、硫酸塩の遅延生成が生じる環境に置かれた可能性が考えられる。

以上のことから当該構造物では、打設時のコンクリート内部の温度は DEF を含む硫酸塩の遅延生成を生じる環境に置かれた可能性があり、その後の反応はいわゆる典型的な DEF もしくは、蟹肉状の生成物による硫酸塩の遅延生成が生じている可能性が考えられる。

なお、水中養生による促進膨張試験の結果、養生 617

日間で膨張傾向を示さなかった。また当該構造物で確認された蟹肉状の生成物が確認された供試体では、水中養生により膨張を示した。これらの結果は矛盾しているが、これを解決するためには、今後 DEF を含む硫酸塩の遅延生成と水分の供給との関係について研究する必要がある。

4. まとめ

本研究にて調査した場所打ちコンクリート構造物における各種分析および解析結果、および劣化原因としての ASR および硫酸塩の可能性について検討した結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 当該構造物が硫酸塩の遅延生成を生じている可能性について検討した結果、当該構造物における硫酸塩量が多くないことから、いわゆる典型的な DEF もしくは、別途硫酸塩添加量の少ないコンクリート試験で生じたような、蟹肉状の生成物による硫酸塩の遅延生成が生じている可能性が考えられる。この理由として蟹肉状の生成物が、エトリングイトと類似した組成を持ち、別途硫酸塩の遅延生成を模擬して作製した供試体にも確認されたこと、および温度解析の結果、養生条件によっては当該構造物のコンクリート内部の最高温度が 70°C 近くに上昇する可能性があることによる。
- (2) 当該構造物が ASR を生じている可能性について検討した結果、当該構造物では ASR は生じていたものの、劣化の主要原因ではないと考えられることがわかった。

文 献

- 1) 羽原俊祐, 小山田哲也, 谷村 充: エトリングイトの遅延生成によるコンクリートの膨張劣化 (日本における事例), 硫酸と工業, 平成 24 年 6 月, pp.61-69, 2012.6
- 2) Mielenz, R.C., Marusin, S.L., Hime, W.G., and Jugovic, Z.T.: Investigation of Prestressed Concrete Railway Tie Distress, Concrete International, Vol.17, No.12, pp.62-68, 1995.
- 3) Hime, W.G., Delayed Ettringite Formation – a concern for precast concrete ?, PCI Journal, Vol.41, pp.26-30, 1996.
- 4) Hobbs, D.W.: Expansion and Cracking in Concrete Associated with Delayed Ettringite Formation, Ettringite – The Sometimes Host of Destruction, ACI SP-177, pp.159-181, 1997.
- 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 (材料・コンクリート構造), Vol.67, No.4, pp.549-563, 2011
- 6) 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
- 7) 立松英信, 高田潤: 蛍光 X 線法によるアルカリ量・塩素量の推定, 土木学会第 45 回年次学術講演会, pp.450-451, 1990