

研 究 報 告

令和 8 年 4 月 1 7 日

公益財団法人 前田記念工学振興財団

理 事 長 岸 利 治 殿

研究代表者

所 属 : 山梨大学

氏 名 : 佐藤 賢之介

研究課題名 : 塩化物イオンの作用によるコンクリートの DEF 膨張の発生リスク評価

助成金額 : 100 万円

研究実施期間 : 自 令和 7 年 4 月 1 日 ~ 至 令和 8 年 3 月 3 1 日

塩化物イオンの作用によるコンクリートの DEF 膨張の発生リスク評価

Risk assessment of the occurrence of DEF expansion of concrete due to the action of chloride ions

山梨大学 准教授 佐藤賢之介

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. 研究の目的

Delayed ettringite formation (DEF) は、硫酸塩を多く含有し高温養生を受けたセメント硬化体が、十分な水分供給下でエトリンガイトを遅延生成し、数%オーダーの著しい膨張を生じる現象である。海外では工場製品やマスコンクリートにおける DEF が報告されている。日本ではセメント中の硫酸塩含有量が比較的低いと認識されているため、実構造物における明確な DEF 発生事例は報告されておらず、発生リスクは比較的低いと認識されている。

一方で、近年 DEF と塩化物イオンとの相互作用の可能性が報告されている。Ekolu et al.は、NaCl 溶液中に浸せきした供試体では水中養生と比較して膨張量が増大することを示し¹⁾、さらに硫酸塩量が少ない場合でも DEF 膨張が発生し得ることを指摘している²⁾。しかし、塩化物イオンによる DEF 膨張促進効果についての検討例は世界的にも限られており、日本で使用されるセメントを対象としたリスク評価は十分に行われていない。今後プレキャスト部材の利用拡大が進むことを踏まえると、我が国における塩化物イオン存在下での DEF 発生リスクの評価および、そのメカニズムの解明は重要な課題である。

そこで本研究では、日本で使用されているセメントを対象に、塩化物イオン作用下における DEF 膨張の発生リスクを評価することを目的とした。具体的には、硫酸アルカリ添加および無添加のモルタル供試体に高温養生を施し、濃度の異なる NaCl 溶液に浸せきした後、膨張量および生成物の形成状況の評価した。

2. 実験方法

本研究では、塩化物イオン濃度が異なる環境下において、モルタルにおける DEF の発生挙動およびそのリスクを評価するために実験を行った。国内で市販されているセメントを使用し、硫酸塩添加して高温履歴を与えて DEF 発生条件を付与したモルタル供試体を作製した。その後、異なる塩化物イオン濃度の溶液中で養生することで、DEF 膨張挙動を評価した。併せて、空隙構造および生成物の観点から分析を行い、膨張挙動との関係について検討した。

2. 1 供試体作製および NaCl 浸せき条件

材料として、日本国内で市販されている早強ポルトランドセメントおよび標準砂を用いてモルタル供試体を作製した。表 1 に供試体の配合を示す。高温養生後に硬化体からアルカリが溶出し、内部への水分浸透が容易である場合にエトリンガイトが形成された DEF が生じやすくなるとされていることから、水セメント比 (W/C) を 60%とした。また、砂セメント比 (S/C) は 2.0 とした。また、DEF 発生に必須となる硫酸アルカリは、 K_2SO_4 をセメント質量比 0% (無添加) および 4% 添加 (練り混ぜ水に溶解) の 2 水準とした。以上の配合でモルタルを練り混ぜ、膨張測定供試体用の $4 \times 4 \times 16$ cm 型枠と、空隙構造および生成物分析供試体用の 25ml スチロール容器に打込んだ。

表 1 モルタル供試体の配合条件

W/C [%]	S/C -	単位量 [kg/m ³]			
		W	C	S	K ₂ SO ₄
60	2.0	290.3	483.8	1451.5	0
					19.4

打込み後、DEF の発生の必要条件である高温養生を施した。恒温恒湿器を 20℃・RH98% 以上に設定して 4 時間前養生を行い、20℃/h で昇温させて、最高温度 85℃・RH98% 以上で 12 時間保持した。その後 - 20℃/h の速度で室温まで冷却し、材齢 1 日で脱型した。後養生は、十分な水分供給および塩化物イオンを作用させことを目的として、NaCl 溶液に浸せきした。NaCl 溶液の濃度は 0（水中養生）、0.5, 1.0, 2.5, 5.0 mol/L とし、20℃環境室に静置した。なお、浸せき期間中の溶液交換は行わなかった。

2. 2 測定・分析方法

DEF による膨張を評価するため、モルタル供試体の長さ変化を測定した。脱型時にデジタルノギス（最小表示量 0.01mm、器差±0.02mm）を用いて、供試体長手方向の直行する 2 か所の長さを測定して基長とした。NaCl 浸せき後は、供試体を溶液から取り出して表面水を拭き取り、同様に長さを計測した。浸せき 28 日までは 7 日ごと、それ以降は 14 日ごとに長さを測定し、基長からの変化率を算出して膨張率とした。

NaCl 浸せき 28 日の試料について、アルキメデス法により空隙量を測定した。試料を約 5mm 角に粗砕し、イオン交換水に浸して真空飽和处理を行い、水中質量および表乾質量を測定した。その後、乾燥炉に入れて 50℃および 110℃乾燥質量を測定し、アルキメデスの原理に基づいて空隙量を算出した。なお、本研究では既往の研究³⁻⁵⁾を参考に、50℃乾燥質量から毛細管空隙量を、110℃乾燥質量から全空隙量を算出し、両者の差をゲル空隙量として取り扱った。

同様に NaCl 浸せき 28 日の試料について、粉末 X 線回折（XRD）により生成物の同定を行った。粗砕した試料を多量のイソプロパノールに浸せきして水和停止処理した。その後、イソプロパノールを揮発させて 90μm ふるいを通過するように粉碎し、飽和塩化リチウム溶液で RH11% に調湿したデシケーター内で恒量となるまで乾燥した。XRD は、ターゲット：Cu-Kα、管電圧：40 kV、管電流：30 mA、検出器：D/teX Ultra 250、走査範囲：5~70°、ステップ幅：0.02、走査速度：5° /min で実施した。

（実験調査によって得られた新しい知見）

3. 実験結果および考察

3. 1 DEF 膨張挙動

図 1 に、K₂SO₄ を 4% 添加したモルタル供試体の膨張率の経時変化を示す。NaCl 溶液濃度 0 mol/L、即ち水中養生した試料において、浸せき開始から 60 日以降に膨張が顕在化した。これは、通常の DEF 膨張が生じたものと考えられた。浸せき 84 日時点で最大 0.5% 程度の膨張を示した。0.5 mol/L 試料では、同様に浸せき 60 日以降に膨張率の増大が認められ、最大膨張率は 84 日時点で約 0.9% に達し、水中養生の場合よりも大きな値を示した。その一方で、NaCl 濃度 1.0 mol/L 以上の試料では、浸せき 84 日経過時点で膨張の発生は確認されなかった。

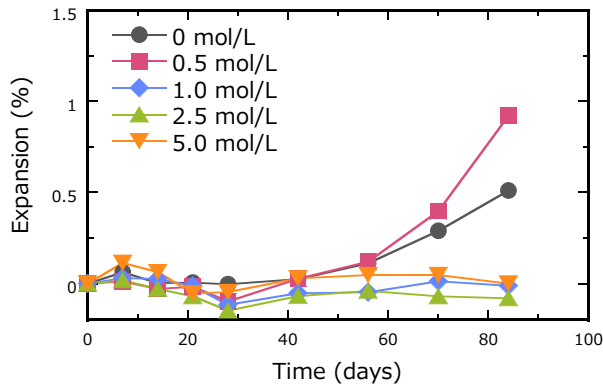


図 1 膨張率の経時変化 (K₂SO₄ 添加)

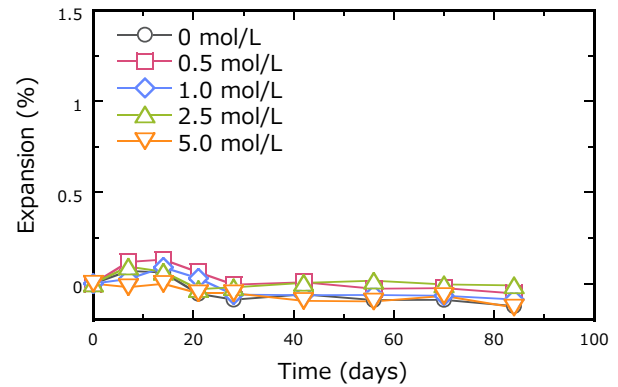


図 2 膨張率の経時変化 (K₂SO₄ 無添加)

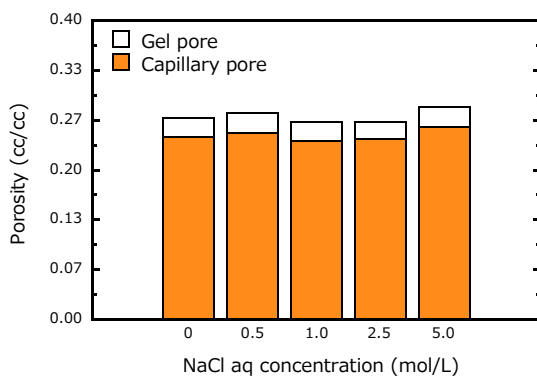


図 3 空隙量 (K₂SO₄ 添加)

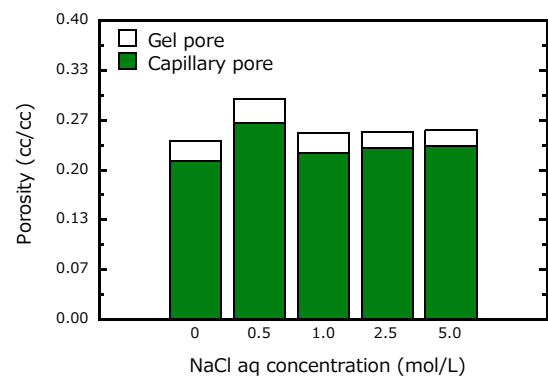


図 4 空隙量 (K₂SO₄ 無添加)

続いて図 2 に、K₂SO₄ 無添加のモルタル供試体の膨張率の経時変化を示す。いずれの NaCl 濃度においても、浸せき 84 日時点では明確な膨張は認められなかった。

3. 2 空隙構造の変化

図 3 に NaCl 浸せき 28 日における K₂SO₄ 添加系の空隙量を示す。通常の DEF が生じたセメント硬化体において、エトリンサイト生成に伴うひび割れは直径 100nm から 400μm の空隙としてカウントされたとの既往の報告がある⁶⁾。このスケールの空隙は毛細管空隙に相当し、著者らのこれまでの検討においても DED が生じた硬化体においては、毛細管空隙量の増大が認められた⁷⁾。図 1 に示した通り、K₂SO₄ 添加系の 0 および 0.5 mol/L 試料においては DEF 膨張が生じたものの、毛細管空隙量は他の試料と同程度で変化が見られなかった。これは、空隙量を測定した試料が NaCl 浸せき 28 日のものであり、その時点では膨張が顕在化していないためであると考えられた。図 4 に NaCl 浸せき 28 日における K₂SO₄ 無添加系の空隙量を示すが、こちらも膨張が発生していないことから、空隙量変化の傾向を捉えるには至らなかった。

3. 3 生成物の変化

図 5 に、K₂SO₄ 添加系の浸せき 28 日における XRD パターン ($2\theta=8\sim12^\circ$) を示す。0 mol/L 試料では、 $2\theta=9^\circ$ 付近のエトリンサイト (Ett) および $2\theta=10^\circ$ 付近のモノサルフェート (Ms) ピークが確認された。0.5 mol/L 試料では、モノサルフェートピークが消失し、フリーデル氏塩 (Fs) が生成した。モノサルフェートおよびフリーデル氏塩はいずれも、[Ca₂Al(OH)₆]によって構成される層と層の間に陰イオンと水が挟まれた構造を有する AFm 相であり、NaCl 浸せきによりモノサルフェート中の SO₄²⁻が Cl⁻に置換されフリーデル氏塩

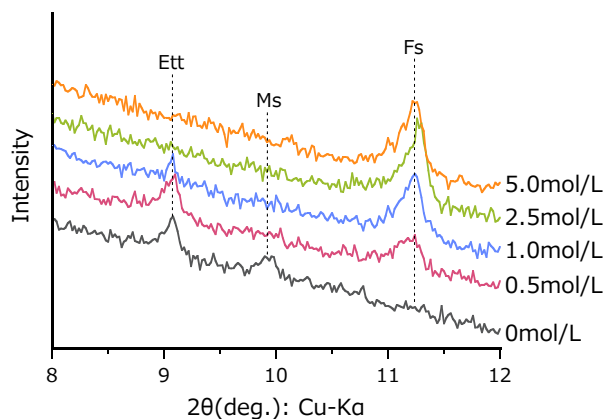


図 5 XRD パターン (K₂SO₄ 添加)

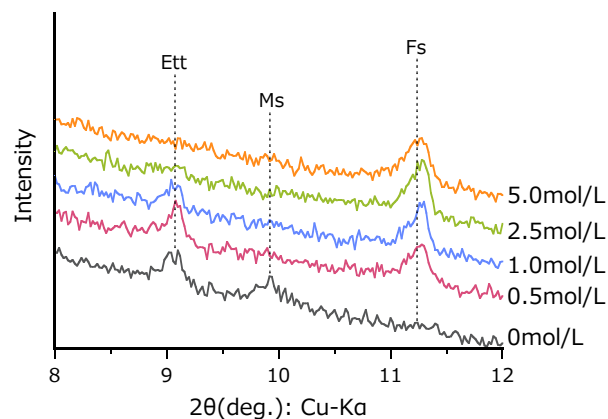


図 6 XRD パターン (K₂SO₄ 無添加)

へ転化したと考えられる。0.5 mol/L ではエトリンガイトピークが維持されたが、1.0 mol/L ではピーク減少に転じ、2.5 mol/L 以上ではピークが見られなかった。フリーデル氏塩に関しては、NaCl 濃度の増加に伴いピークが増大した。以上より、K₂SO₄ を添加して 0.5 mol/L の NaCl 溶液に浸せきした場合では、塩化物イオンの存在下でモノサルフェートからフリーデル氏塩への転化が生じ、それに伴い放出された SO₄²⁻ がエトリンガイト生成に寄与し、DEF 膨張を助長した可能性が示唆された。一方、1.0 mol/L 以上の NaCl 環境ではエトリンガイト自体の安定性が低下し、DEF 膨張が抑制されたことが推察された。

図 6 に、K₂SO₄ 無添加系の浸せき 28 日における XRD パターンを示す。K₂SO₄ 無添加の場合においても、NaCl 溶液濃度の変化に伴い、上述の K₂SO₄ 添加系の場合と同様の生成物の遷移が認められた。図 2 に示したように、いずれも膨張は発生していないものの、0.5 および 1.0 mol/L 試料ではエトリンガイトの生成が認められたことから、今後膨張が顕在化していくことも想定される。

以上のように、日本国内のセメントに過剰な硫酸塩を添加した場合において、0.5 mol/L の NaCl を作用させた際に水中養生よりも DEF 膨張リスクが大きくなることを明らかにした。本研究の実施期間内において、硫酸塩を添加していない場合では DEF 膨張の顕在化は認められなかったが、硫酸塩添加系と同様の生成物変化が認められたことから、硫酸塩無添加の場合でも塩化物イオンの存在下で DEF が発生する可能性がある。したがって、これらの膨張挙動について長期的な評価を行っていきたいと考える。

参考文献

- 1) Eklou, S. et al. : Pessimism effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism, Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp. 688-696 (2006)
- 2) Eklou, S. et al. : Chloride-induced delayed ettringite formation in Portland cement mortars, Construction and Building Materials, Vol. 340, 127654 (2022)
- 3) 佐川孝広ほか：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性、土木学会論文集 E、Vol.66、No.3、pp. 311-324 (2010)
- 4) 須藤俊幸、佐伯竜彦、斎藤豪：空隙の廉潔性に着目したセメント系硬化体の空隙構造の評価、土木学会論文集 E2、Vol. 73、No. 1、pp. 82-92 (2017)
- 5) Gruyaert, E., Van den Heede, P., De Belie, N. : Carbonation of slag concrete : Effect

of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient - Effect of carbonation on the pore structure, Cement & Concrete Composites, Vol. 35, pp. 39-48 (2013)

- 6) Gu, Y. et al. : Locating ettringite due to DEF at the pore scale of cement paste by heat-based dissolution tests, Construction and Building Materials, Vol. 258, 120000 (2020)
- 7) 佐藤賢之介、小池拓斗、齊藤成彦 : DEF が発生したセメント硬化体の圧縮強度特性の評価、コンクリート構造物の補修、補強、アップグレード論文報告集、第 24 巻、pp. 185-190 (2024)

(発 表 論 文)

1. 佐藤賢之介、小俣広来、齊藤成彦 : NaCl 環境下における DEF 膨張の発生リスク評価、第 80 回セメント技術大会講演要旨 (2026) (投稿中)