セメント系材料の硫酸塩劣化（DEF）に関する検討

Study on DEF, an internal sulfate attack, for cementitious material

*渡邊 禎之[1]，川端 雄一郎[2]，山田 一夫[3]，小川 彰一[4]
[1](地独)東京都立産業技術研究センター，[2](国研)海上･港湾･航空技術研究所，
[3](国研)国立環境研究所，[4](株)太平洋コンサルタント

DEF(delayed ettringite formation)は硫酸塩劣化の一つであり、コンクリートが過剰な高温履歴を受けると、長期的に異常膨張を生じる劣化現象である。本研究では，固体核磁気共鳴分析および粉末 X 線回折を用い、DEF 膨張における Al の存在状態に着目して、DEF 膨張のメカニズムを検討した。

キーワード：硫酸塩劣化、DEF、固体核磁気共鳴分析、エトリンガイト、高温養生

1. 緒言　放射性廃棄物の処分施設において、発熱廃棄体周辺の充填モルタルや、プレキャスト材料では、高温履歴を受けて DEF(delayed ettringite formation)による膨張が生じる可能性がある。DEF は高温履歴を受けた後に長期的にエトリンガイト($3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$)が生成し、コンクリートが膨張する。本検討では、DEF 膨張における Al の挙動を把握することを目的とし、固体核磁気共鳴分析(^{27}Al- NMR および ^{29}Si-NMR)および粉末 X 線回折(XRD)を用いて、生成水和物と Al の挙動を検討した。

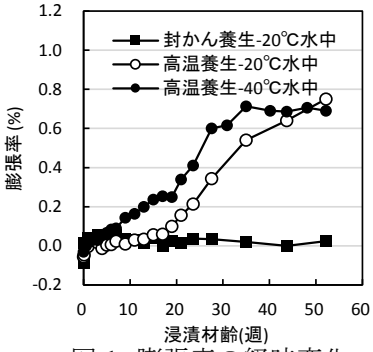

図 1　膨張率の経時変化

2. 実験　市販の早強ポルトランドセメントに SO_3 として K_2SO_4 を 4.4%添加したセメントペースト(W/C=50%)を練混ぜ、高温養生(最高温度 90℃、保持時間 12 時間)または封かん養生(20℃)を行い、円盤状(φ50 mm x 厚さ 3 mm)に加工して注水から 1 週間後に水中養生(20℃または 40℃)を開始し、膨張率を測定した。また、注水から 1 週間後および水中養生開始から 24 週経過後にアセトンを用いて水和停止し、NMR および XRD に供した。

表 1　^{29}Si-NMR の結果

	化学シフト (ppm)	構成比率(分離ピーク面積比)		
		封かん養生 (注水から1週)	高温養生 (注水から1週)	高温養生／ 40℃水中24週
Q0	−71.3	6.9%	12.1%	8.9%
	−72.8	23.7%	10.3%	
Q1	−78.6	39.2%	29.2%	33.4%
Q2(1Al)	**−81.3**	**15.5%**	**11.3%**	**9.9%**
Q2	−83.3	8.5%	14.8%	19.8%
	−84.6	4.0%	14.6%	15.9%
	−85.5	2.3%	7.8%	12.1%
ｼﾘｹｰﾄｱﾆｵﾝ鎖長(MCL)		0.87	1.05	1.15
C−A−S−HのAl/Si比		0.11	0.07	0.05

3. 結果・考察

高温養生後に水中養生を行った試験体は膨張を生じ、また、水中養生温度 40℃の試験体はより早期に膨張を生じた(図 1)。^{29}Si-NMR の結果(表 1)から、高温養生を受けた試験体は C-S-H への Al 固溶量は減少しており、XRD の結果から、一部の Al はハイドロガーネット相の生成で消費されたと判断した。^{27}Al-NMR (図 2)および XRD の結果から、高温養生によって AFm 相と C-A-H 相が分解してアモルファス状 Al が生成したと推察された。その後の水中養生で、アモルファス状 Al の減少とエトリンガイトの増加が確認された。これらの結果から、DEF では、アモルファス状 Al が反応して長期的にエトリンガイトを生成し、膨張が生じると推定された。

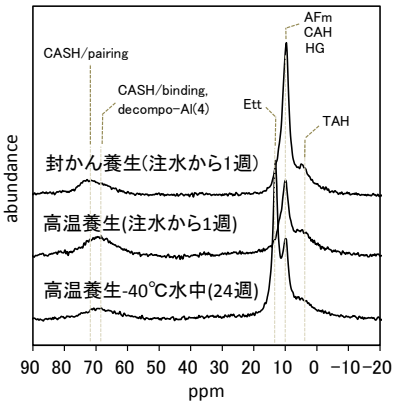

図 2　^{27}Al-NMR の結果

*Sadayuki Watanabe[1], Yuichiro Kawabata[2], Kazuo Yamada[3], Shoichi Ogawa[4]
[1]Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, [2]National Institute of Maritime, Port and Aviation Technology, [3]National Institute for Environmental Studies, [4]Taiheiyo Consultant Co., Ltd