# 論文　薄型モルタル供試体を用いた硫酸塩抵抗性試験方法の検討

窪山　篤[*1]・羽原　俊祐[*2]・小山田　哲也[*3]・山崎　裕孝[*1]

**要旨**：本研究では，JIS R 5201 セメントの物理試験でモルタル供試体(40x40x160ｍｍ)用型枠を使用し，硫酸塩劣化を評価する試験方法について検討を行った。モルタル供試体の寸法は，ステンレスのスペーサーを用い，モルタルの 40㎜の厚さを 10,15,20,25ｍｍに変更し，浸漬時間と膨張長さの検討を行い，厚さ 10 及び 15ｍｍの厚さの供試体が，ASTM C 1012-10 の試験期間に対応することを明らかにした。また，硫酸塩のカチオンの種類を変更し，膨張挙動に及ぼす影響を検討した。カチオンの種類により，同じ硫酸塩濃度でも膨張発生時期や膨張量に大きな違いをもたらす。

**キーワード**：化学的侵食，硫酸塩劣化，試験方法，膨張，抵抗性，長さ変化

## 1. はじめに

硫酸塩劣化は，侵食の激しい熱帯・亜熱帯地域の海岸地域，土壌に硫酸塩を含有する中東やイギリスを中心とした EU 諸国並びに北米に限定して発生すると考えられ，日本では，前述の地域のような硫酸塩が濃縮される地域が少ないため，セメントの硫酸塩抵抗性は主に輸出用のセメントに必要であると考えられてきた。松下らは，旧産炭地域のボタ山などの造成盛土地盤において，硫化物の酸化により硫酸塩を含むため硫酸塩劣化の危険性があること，さらに，黄鉄鉱を含む海成層でも同じ危険性があることを指摘し，全国的に硫酸塩劣化のハザードマップの提案を行っている[1)]。さらに，都市及びその周辺部で，石こう等を含む地盤改良材が多量に使用された地域が存在し,限定的に硫酸塩劣化のリスクは増大している。

硫酸塩抵抗性の試験方法には，ASTM C 1012-10[2)]があり，25x25x285mm の長柱状のモルタル供試体が使用され，3 ヶ月，6 ヶ月で膨張量が 0.05%（3 ヶ月），0.1%（6 ヶ月）を閾値として，有害・無害の判定がなされている。日本でも，硫酸塩劣化の危険性の増加に伴い，JIS モルタル供試体での硫酸塩抵抗性試験方法が必要とされる。アルカリ骨材反応や内部硫酸塩に起因する硫酸塩劣化（エトリンガイトの遅延生成：DEF）については，供試体自体の寸法の影響は比較的小さく，40 x 40 x 160ｍｍの供試体が使用されている[3) 4)]。硫酸塩劣化は外部から硫酸イオンの浸透・浸入がエトリンガイトを生成させ，中心軸の膨張をもたらすことから，長軸に垂直な面の断面積が関係すると推察される。本研究では，試作したステンレス製スペーサーと JIS モルタル供試体型枠を用い，長軸に垂直な断面積を変更し，検討を行った。併せて配合の検討を行うとともに，実環境での硫酸塩劣化では多様な硫酸塩による複合劣化も存在するため，硫酸塩のカチオンの種類による膨張特性（膨張破壊の仕方，膨張開始時期及び膨張量）について本研究では，溶解度の高い硫酸塩を選び検討を行った。

表－1　ASTM 試験条件

| | |
|---|---|
| 砂セメント比 | 2.75 |
| 水セメント比 | 0.475 or 0.485 |
| 細骨材 | C778 に規定される標準砂 |
| 溶液の種類 | 硫酸ナトリウム 5% |

表－2　本試験条件

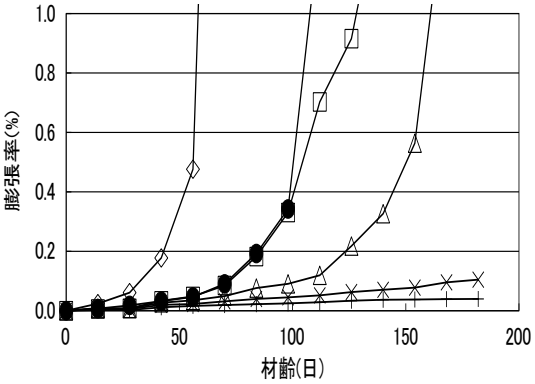
| | |
|---|---|
| セメント | 白色セメント |
| | 高炉セメント B 種 |
| 砂セメント比 | 2.4 |
| 水セメント比 | 0.55 |
| 細骨材 | 盛岡市黒川産砕砂 |
| | 密度:2.83　F.M.:3.03 |
| 溶液の種類 | 硫酸ナトリウム　5% |

図－1　使用供試体写真

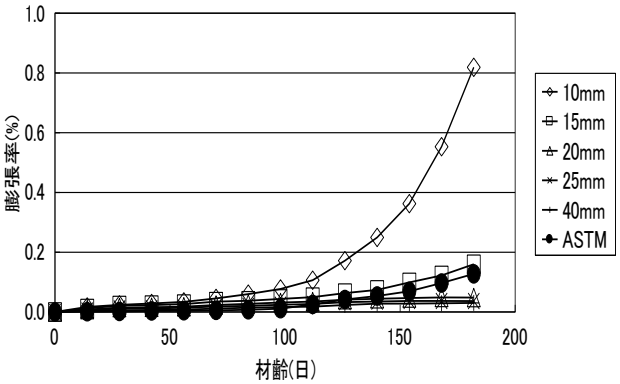
## 2. 実験方法

今回検討する試験方法では，ASTM C 1012-10 を参考に，試験条件の検討を行った。ASTM におけるモルタル

*1　岩手大学　工学研究科社会環境工学専攻　　(学生会員)
*2　岩手大学　工学部社会環境工学科教授　工博　(正会員)
*3　岩手大学　工学部社会環境工学科助教　工博　(正会員)




図－2　膨張率の変化（白色ポルトランドセメント）




図－3　膨張率の変化（高炉セメント B 種）

配合の試験条件を**表－1** に，本実験に使用した試験条件を**表－2** に示す。本研究の前半部ではモルタルの整形しやすさを考慮した配合を用い，ASTM 配合とは異なる配合で試験を実施した。ASTM 試験では，モルタルの強度が 20MPa 以上になるまで水中養生を行なうが，本試験ではセメントの物理試験方法(JIS R 5201)を参考にした圧縮強度試験結果を元に水中養生期間を 7 日とした。モルタルの型枠は両端に長さ変化測定用のゲージプラグを装着できるものを使用した(JIS A 1146)。膨張率の測定は JIS A 1129(ダイヤルゲージ法)に基づき，2 週間に 1 度測定を行なうこととし，同時に目視観察を行なう。試験に用いるセメントは硫酸塩劣化及び化学的侵食に強い高炉セメント B 種及び抵抗性が低いとされるセメント中の $C_3A$ アルミン酸三石灰の割合が多い白色ポルトランドセメントの 2 種類を用いて試験した。

薄型供試体は JIS 型枠の両端に厚さの異なるステンレス製のスペーサーを設置し，厚さを 10・15・20・25mm と変更した。それに加え JIS・ASTM 供試体(**図－1** 左から 40，薄型 25，20，15，10mm，ASTM)を作成した。

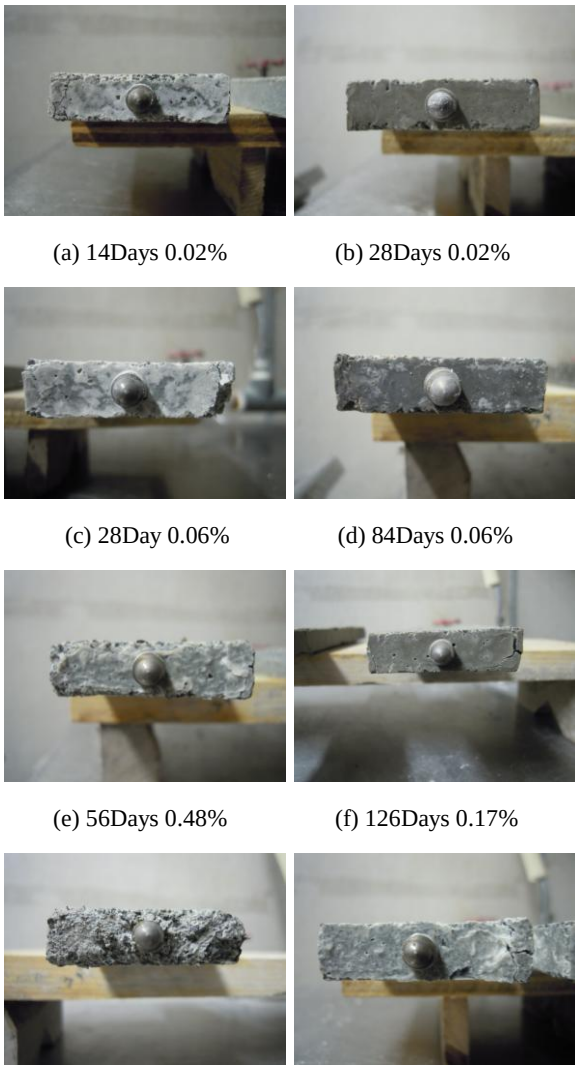
硫酸塩浸漬溶液には 5%硫酸ナトリウム水溶液を使用し，溶液/供試体の重量比が 10/1 になるような水槽内で，20℃にて保管し，所定材齢後，硬化体を取り出し，硫酸塩溶液をふき取り，ダイヤルゲージにて，計測し，記録長とした。供試体数は 3 本とし，その平均値をケージプラグ内側端面間の距離で除し，百分率(%)で表示した。

## 3.　実験結果

### 3.1　供試体寸法（厚さ）の影響

浸漬材齢に伴うモルタル供試体の長軸方向の膨張率の変化を，**図－2** 白色ポルトランドセメント，**図－3** 高炉セメント B 種に示す。

白色セメントでは薄型供試体及び ASTM C 1012-10 の供試体で膨張が認められ，膨張開始材齢の早い順に厚さ 10mm，ASTM 規格，15mm，20mm，25mmとなり，厚さ 40mmの JIS モルタル供試体ではほとんど膨張が認められなかった。また，材齢の経過に比例し，膨張率が増加する。 厚さが薄いほど，膨張の現れる材齢は早く，その後の膨張量も大きい。比較的厚い 25mmの供試体で，材齢 6 ヶ月における膨張率が 0.1%程度となる。25mm 以



(a) 14Days 0.02%　(b) 28Days 0.02%

(c) 28Day 0.06%　(d) 84Days 0.06%

(e) 56Days 0.48%　(f) 126Days 0.17%

(g) 70Days 3.71%　(h) 154Days 0.36%

白色セメント　高炉セメント B 種

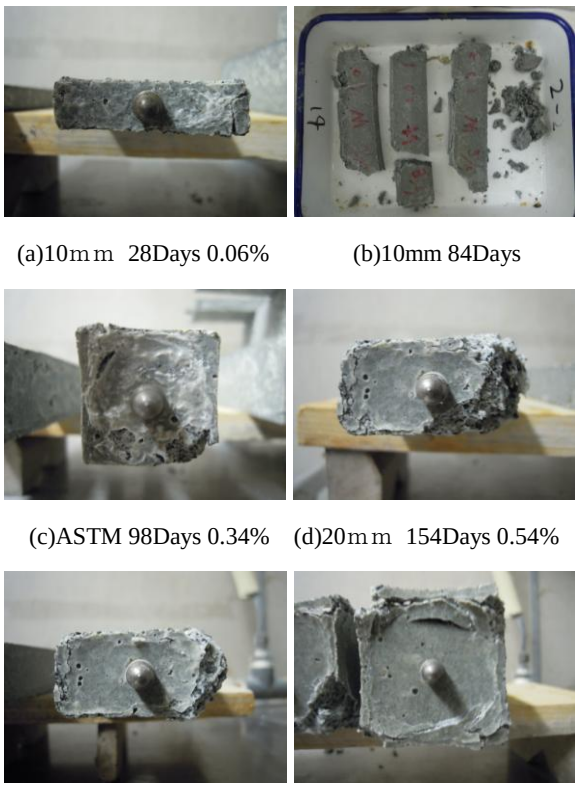
図－4　浸漬中の薄型 10mm供試体の形状変化

下の供試体では１％を上回った。ASTM では，材齢 3 か月では 0.05%, 材齢 6 ヶ月の膨張率が 0.1%を上回った場合に，硫酸塩抵抗性が不良と判定される。

高炉セメント B 種では，膨張開始材齢が遅く，膨張率の大きい順番に厚さ 10mm，15mm，ASTM 規格，20mm，25mm，JIS 規格となった。また，厚さ 10mmの薄型供試体が突出した膨張挙動を示した。そのほかの供試体では 15mmの薄型供試体と ASTM 供試体が膨張率 0.1%を超えている。その他の 20･25･40mm供試体では，ほとんど膨張が見られないことがわかる。高炉セメントの硫酸塩抵抗性は，白色セメントに比べて高い。

目視観察の結果について，10mm供試体を時系列で追ったものを**図－4** に，特徴的な劣化をしたものを**図－5** に示す。硫酸塩溶液に浸漬することにより，すべての寸法の供試体で材齢の経過にともない，隅角部が膨張により剥ぎ取られ，劣化による供試体表面の剥落が発生している。**図-5**(a)(b)に示すように，薄型の 10mm・15mm 及び ASTM 供試体では膨張率が 0.05%のあたりから供試体表面，特に隅角部にひびわれが生じ始め，膨張率が 0.2%のころから隅角部に剥落が見られた。 膨張率と比例して供試体全体にひび割れが発生し，破断に続いて，崩落が見られ，最終的には，試験終了の浸漬後 6 ヶ月が経過しないうちに供試体は形状を失うに至った。10mm の供試体では ASTM 供試体を上回る長さ変化を生じており，JIS 型枠を用いた薄型供試体で早期に膨張が生じる。15mmの供試体の膨張速度は ASTM 規格の供試体と同様な膨張挙動を示した。20mm以上の供試体では前者の 3 種類と比較して，膨張開始時期が遅く，膨張率が小さくなり，隅角部の剥落のほうが先行する。また**図－5**(e)(f)に示すように，試験終了間際(168 日)では，25・40mmの供試体の隅角部に劣化は著しいが，軸方向の膨張率は小さく，25mm供試体で 0.105%，JIS 規格供試体で 0.040%となった。厚さが 25mm 以上の供試体では硫酸塩劣化を膨張率から評価する供試体としては不適当である。当初予想したように，硫酸塩抵抗性試験においては，外部からの硫酸イオンの浸透・浸入が内部のエトリンガイトの生成に作用し，長軸中心部の膨張を検出する試験の場合には，軸に垂直方向の断面積が大きいほど，膨張が小さくなることがわかる。

厚さ 10mm及び 15mmの薄型供試体を使用すると，白色セメント・高炉セメントＢ種でも，ASTM 供試体と同様に，膨張による硫酸塩劣化の評価ができる。長軸に垂直な断面積の大きさが大きくなるにつれ，供試体は長さ変化率が小さくなる。ある断面積を超えれば，長軸方向に膨張は起こらず，隅角部の崩壊が大きくなった。薄型供試体では断面が長方形になるため，供試体の断面積から円等価半径を，式(1)に従い，求めた。

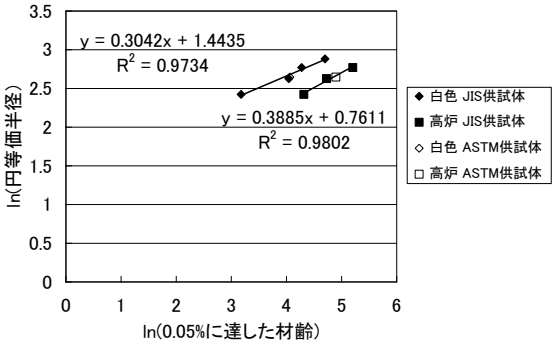


(a)10mm 28Days 0.06%　(b)10mm 84Days

(c)ASTM 98Days 0.34%　(d)20mm 154Days 0.54%

(e)25mm 168Days 0.095%　(f)JIS 168Days 0.039%

**図－5　白色セメントの硫酸塩膨張試験中の形状変化**




**図－6　円等価半径と膨張材齢の関係**

**表－3 使用供試体詳細**

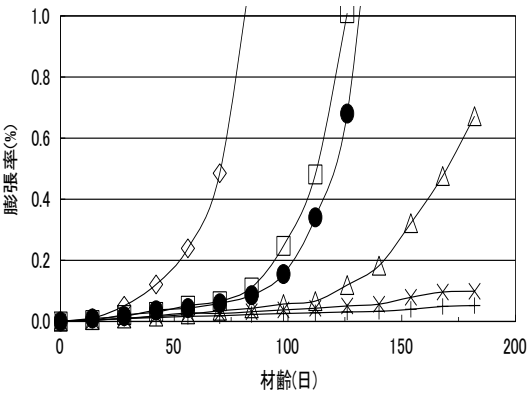
| 種類 | 寸法(mm) | 断面積(mm$^2$) | $R'$ (mm) |
|---|---|---|---|
| JIS | 40x40x160 | 1600 | 22.6 |
| ASTM | 25x25x285 | 625 | 14.1 |
| 薄型 | 10x40x160 | 400 | 11.3 |
| | 15x40x160 | 600 | 13.8 |
| | 20x40x160 | 800 | 16.0 |
| | 25x40x160 | 1000 | 17.8 |

$$R' = \sqrt{D/\pi} \qquad (1)$$

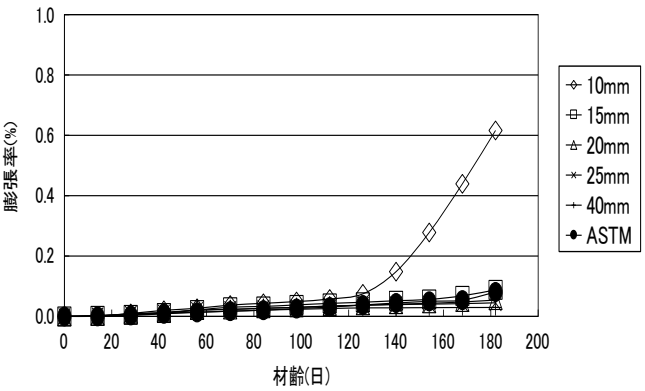
$R'$　：等価円半径(mm)

$D$　：　長軸方向に垂直な供試体の断面積(mm$^2$)

$\pi$　：　円周率




図－7　膨張率の変化（白色ポルトランドセメント）




図－8　膨張率の変化（高炉セメントＢ種）

使用した供試体の寸法・断面積・円等価半径を**表－3**に示す。基準としたASTM規格の供試体の円等価半径は，14.1mmであり，薄型15mm供試体で13.8mmと近い。

硫酸塩抵抗性の指標として，膨張率が0.05%に達する材齢を選び，2種類のセメントについて，ASTM供試体及び薄型供試体における膨張率が0.05%に達す材齢と円等価半径の関係を両対数グラフにプロットし，円等価半径と膨張率の関係を調べた。膨張率が0.1%に達した材齢も考慮したが，高炉セメントＢ種の供試体において，0.1%に達した材齢の供試体の点数が薄型20mm以上の厚さの供試体では測定値はないことから，0.05%の材齢とした。結果を**図－6**に示す。膨張率が0.05%に対する材齢と，円等価半径の間には対数であるが正の直線関係があることが認められた。JIS規格・薄型供試体・ASTM供試体はほぼ同一直線上にあるといえ，同じ傾向を持っている。グラフの傾きに注目すると，白色セメントで傾きは0.3042，高炉セメントＢ種で0.3885となっている。この傾きの平均は約0.33となり，円等価半径は0.05%に達した材齢の三乗根に比例する。この関係を式として表すと式(2)となる。また，ここで係数$a$は，セメントの種類・配合などにより決まる。

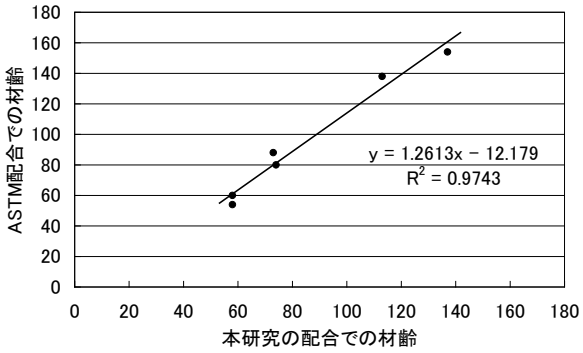
$$R' = a\sqrt[3]{T} \qquad (2)$$

$R'$　：　等価円半径(mm)

$T$　：　膨張率0.05%に達した材齢(日)

$a$　：　膨張係数

以上の結果から，ASTM等価のJISモルタル供試体として薄型15mm供試体が適当であることが理解できる。また，ASTM試験と同様の浸漬後6ヶ月で膨張率が0.1%を硫酸塩抵抗性の指標（基準）として使用することができる。迅速法としては，薄型10mm供試体を使用するのが適当であり，ASTM試験の約半分の期間で判定できる。



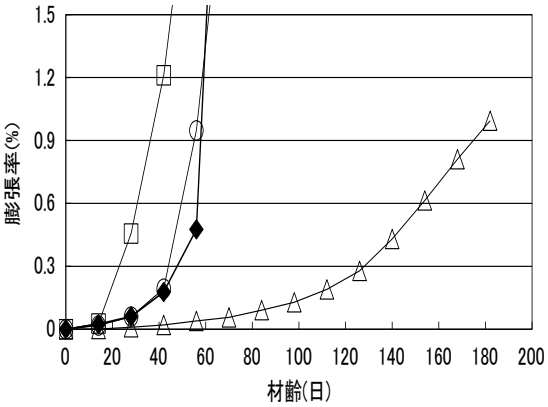

図－9　2配合の膨張速度の関係

### 3.2 ASTM及び本試験のモルタル配合の影響

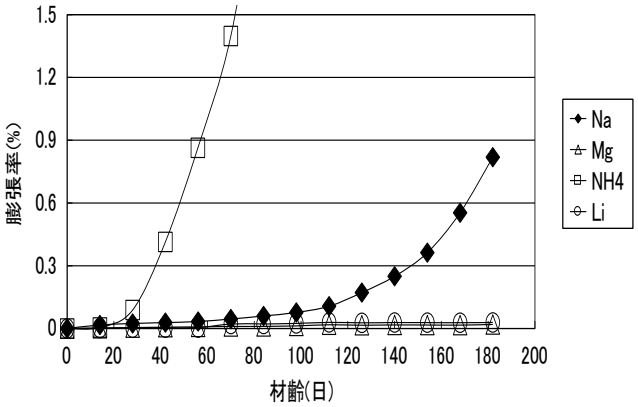
同一供試体で，**表－1**に示したASTM規格に規定される配合で浸漬実験を行なった結果を**図－7** 白色ポルトランドセメント，**図－8** 高炉セメントＢ種に示す。

白色ポルトランドセメントにおいても高炉セメントＢ種においても本試験での配合とほぼ同じ傾向の膨張挙動を示した。どちらも膨張率の大きな順番に，10mm，15mm，ASTM規格，20mm，25mm，JIS規格となった。これは，先に述べた円等価半径の小さな順番であることを示した。また，膨張速度の速い順番が本試験での配合における白色ポルトランドセメントではASTMの供試体が15mmの供試体よりも早かったがASTM配合では逆になっている。これは，**図－5(b)**のような薄型供試体での供試体の湾曲により，膨張率にばらつきが生まれたものであると考えられる。しかし，ASTM供試体でも湾曲は見られる。どちらの供試体でも，湾曲が大きくなるのは膨張率が0.1%～0.2%を超えた後に発生することを目視観察から確認しているため，試験の基準には影響を与えていない。

**図－9**は横軸に本研究の配合，縦軸にASTM配合のそれぞれの膨張率0.05%に達した材齢と0.1%に達した材齢をプロットした。両者には高い相関があり，本研究の配合を用いても，ASTMの配合と同じであると見なすこと




図－10　膨張率の変化（白色ポルトランドセメント）




図－11　膨張率の変化（高炉セメントＢ種）

ができ，配合の違いの影響が小さい。ここでは，これ以降の実験に成型のしやすさ，簡便性の面から本研究での配合を用いることとした。

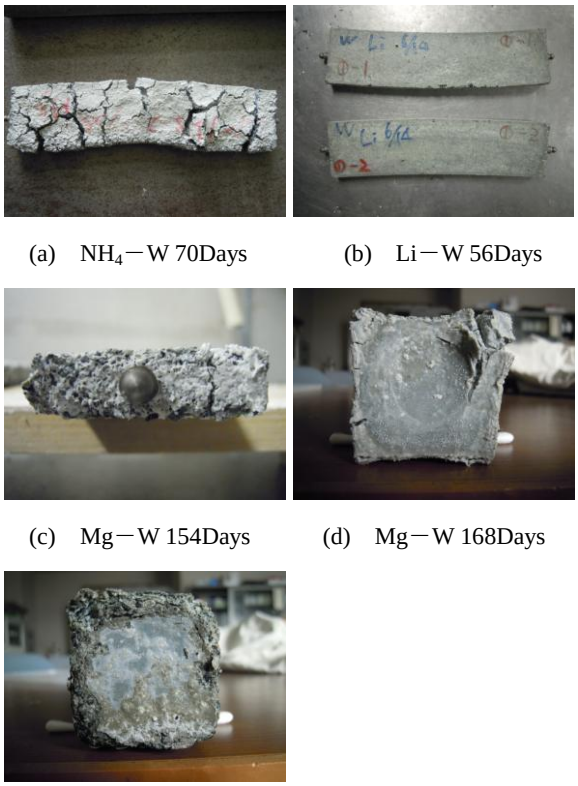
### 3.3　硫酸塩溶液の種類の影響

前述の硫酸塩抵抗性試験は 5%の硫酸ナトリウム水溶液で実施している。本項では硫酸塩の種類(カチオン)の変更による，膨張速度の影響，あるいは表面劣化の相違を検討した。硫酸塩の種類は 5%程度の溶液が作成できる溶解度の高いものを選んだ。

ここでは，厚さ 10ｍｍの薄型供試体を使用し，浸漬させる溶液の硫酸塩の種類には，硫酸マグネシウム($MgSO_4$)，硫酸アンモニウム($(NH_4)_2SO_4$)及び硫酸リチウム($Li_2SO_4$)と比較として硫酸ナトリウム($Na_2SO_4$)を再掲した。硫酸イオンの濃度を一定にするために分子量を考慮した溶液の濃度を**表－4** に示す。硫酸カルシウム($CaSO_4$)での検討も考えたが，水に対する溶解度が低いため，除外してある。

硫酸塩の種類の影響を**図－10** 及び**図－11** に示す。セメントの種類に関わらず，膨張の早い順に硫酸アンモニウム，硫酸リチウム，硫酸ナトリウム，硫酸マグネシウムとなる。硫酸塩のカチオンの種類により，膨張速度は大きく異なってくる。また，カチオンの種類は膨張速度のみならず，劣化による形状変化にも大きく作用する。

特に硫酸アンモニウムにおいて白色セメントで硫酸ナトリウムの場合よりも急速に膨張率が伸びている。また，高炉セメントＢ種でも膨張率の増加が早く，硫酸ナトリウムに浸漬した白色セメントの場合とほぼ同等の結果となっている。**図－12** に硫酸塩溶液を変更した供試体の形状変化を示す。(a)に白色ポルトランドセメントの例を示すが，高炉セメントＢ種でも硫酸ナトリウムに浸漬した場合には見られなかった変状を示し，ひび割れ幅やその深さが大きくなり，崩壊速度が速くなる。硫酸アンモニウムでは，溶解度が硫酸ナトリウム等，他の硫酸塩よりも高く，溶液がアルカリ性あるため、アンモニアガスが空中に放出される。その分，加水分解によって生じる硫酸により中和が進み，硫酸ナトリウムに浸漬したものよりも侵食の程度が激しいと報告されており [5] 同じ傾向を示した。



(a)　$NH_4$－W 70Days　　(b)　Li－W 56Days

(c)　Mg－W 154Days　　(d)　Mg－W 168Days

(e)　Mg－BB 364Days

図－12　硫酸塩溶液を変更した供試体の形状変化

表－4　硫酸塩溶液の濃度

| 溶質 | 濃度(%) |
|---|---|
| 硫酸ナトリウム | 5.00 |
| 硫酸マグネシウム | 4.25 |
| 硫酸アンモニウム | 4.65 |
| 硫酸リチウム | 3.85 |

硫酸リチウムでは，白色セメントにおいて，膨張量及び膨張開始速度は硫酸ナトリウムに浸漬した供試体とほとんど同じ傾向をたどる。しかし，硫酸リチウムにおいて特筆すべき点は，硫酸塩抵抗性のある高炉セメントB種ではほとんど膨張が見られないことである。

硫酸マグネシウムの場合には，膨張率が一番低い。この結果は，文献[6),7)]と一致した。**図－12**(c)の写真は10mm供試体の膨張率の劣化状況を示したものである。**図－12**(d)(e) は長さ変化の測定は行なわず目視観察のみを実施した JIS 規格供試体での硫酸マグネシウム浸漬試験の供試体写真で，白色セメントでは半年，高炉セメント B 種では 1 年の浸漬期間を経たものである。どちらの寸法の供試体でも，膨張することより，隅角部の剥離による崩壊が顕著となった。**図－5**(a)の硫酸ナトリウムの目視観察写真とも，**図－12**(a)硫酸アンモニウムの目視観察写真とも異なる劣化状況であるといえる。劣化の状況は，凍害のスケーリング劣化のような剥落に比較的近い。硫酸マグネシウムの浸漬による劣化では，マグネシウムは溶解度の小さい水酸化マグネシウムとして沈殿し，これにより水酸化カルシウムからのカルシウムイオンの供給が行われ，結果として空洞化した水酸化カルシウムの部分には硫酸イオンがさらに浸透・浸入し，エトリンガイトの生成により，組織の瓦解を促進する。膨張は起こらず，硬化体組織の崩壊が進むといわれている[7)]。

硫酸マグネシウムと比較して，硫酸ナトリウム，硫酸アンモニウム及び硫酸リチウムでは，イオン化傾向がカルシウムと比べて近いあるいは高いため，水酸化カルシウムを溶解させることはない。そのため，組織全体に硫酸イオンが浸透し，表層部からのエトリンガイトの生成が起こり，全体に膨張をもたらす結果となったと考えられる。

前述のようにナトリウム，リチウム及びアンモニウムについても，カチオンの種類により，膨張や組織の変状にも影響を与えることがわかった。硫酸塩劣化の研究を進める上でも，カチオンの種類による劣化の違いについて，硬化体組織の観察や生成水和物の定量等の解析等の検討を行うことは重要である。

## 4. まとめ

本試験では，既存の JIS 規格の型枠を用いたセメントモルタルの硫酸塩抵抗性の評価試験方法について検討を行ない，次のような結果が得られた。

1） 40x40x160mm の型枠の両端にステンレス製のスペーサーを設置し，作成した薄型のモルタル供試体を用いて，硫酸塩抵抗性試験を行った。薄型のように長軸に垂直な断面積が小さいほど，膨張開始材齢は早く，膨張率は高い。

2） 断面の円等価半径と膨張率 0.05%に達する材齢の間には，式(2)の関係があり，円等価半径は膨張率 0.05%に達する材齢の三乗根に比例する。

3） ASTM C 1012-10 のモルタル供試体の作成方法（配合及び材齢）と本論文で提案する方法の間に対応が見られるため，簡易な本法を採用することができる。

4） 本研究で検討した配合で作製した厚さ 15ｍｍのモルタル供試体は，ASTM C 1012-10 の同一基準が適用できる。

5） 硫酸塩の種類が変われば，モルタルの膨張挙動は大きく異なる。同じ硫酸イオン濃度の場合には，硫酸アンモニウム，硫酸ナトリウム，硫酸リチウム及び硫酸マグネシウムの順に硫酸塩抵抗性は低くなる。

6） 他の硫酸塩では膨張を示すが，硫酸マグネシウム溶液では，膨張せずに，モルタルがスケーリングのように剥離し，崩壊して行く。

## 参考文献


1） 松下博通，佐川康貴，佐藤俊幸， 地盤調査結果に基づくコンクリートの硫酸塩劣化地盤の分類,土木学会論文集 E,66,4,pp.507-519,2010.12.

2） ASTM C 1012-10：Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortors Exposed to a Sulfate Solution

3） JIS A1146:2001 骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（モルタルバー法）

4） 羽原俊祐，福田峻也，小山田哲也，藤原忠司：コンクリートの DEF による硫酸塩膨張の生起条件の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, pp.743-748, 2006

5） 大浜嘉彦，中茎義和：小野田 CX モルタルの耐薬品性－小野田 CX－A，CX－Cl，CX－H モルタルについて－，小野田研究報告，Vol.14，No.54，pp.234～249，1962

6） 小林和一，岡林茂生，片岡信裕：各種セメントの耐硫酸塩性に関する研究，セメント技術年報，vol.28，pp.116-120，1974

7） Skalny . J , Marchand . J and Odler . I：Sulfate Attack on Concrete，Spon press，London , 2002