硫酸塩水溶液の乾湿繰り返し作用によるセメント モルタルの強度低下に関する一実験* －エコーチップ硬度および一軸圧縮強度特性－

高屋 康彦¹ 関口 昭宏² 小口 千明³

An Experimental Study on Strength Deterioration of Cement Mortars by Wetting-Drying Cycles in Sodium Sulfate Aqueous Solution －Equotip hardness and unconfined compressive strength properties－

by Yasuhiko TAKAYA^a, Akihiro SEKIGUCHI^b and Chiaki OGUCHI^c

- a. Center for Spatial Information Science, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8568, Japan (Corresponding author, E-mail: takaya@csic.u-tokyo.ac.jp)
- b. Department of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, 338-8570 Japan
- c. Geosphere Research Institute, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, 338-8570 Japan

To evaluate durability of high early strength Portland cement (*HES*) and alumina cement (*AL*) mortars for sulfate attack, wetting-drying experiment was carried out. The cylindrical specimens with a size of 35 mm in diameter and 70 mm in height and seawater and saturated sodium sulfate solution at 20°C were used for the experiments. Immersion at 20°C for 2 hours, oven-drying at 40°C for 20 hours, cooling at 20°C for 2 hours, and these wetting-drying procedures were repeated for up to 35 cycles. Equotip hardness and unconfined compressive strength (UCS) of specimens were tested at intervals of several cycles. UCS of specimen decreased at first, which was followed by the drop in surface hardness to a lower value. Decrease of UCS in both mortars was attributed to sub-efflorescence (salt crystallization beneath the surface), and apparent reduction of surface hardness in *HES* was caused by counter scaling with efflorescence (salt crystallization at the surface). The *HES* mortar with many micropores (< 0.1 μm in radius) highly deteriorated rather than *AL* mortar which has pores larger than 0.1 μm in radius. Physical and chemical properties of mortars were due to the induction of sodium sulfate attack, which was attributed to the strength reduction of its own.

KEY WORDS: Cement Mortar, Sulfate, Wetting-Dryng, (Sub-)Efflorescence, Equotip Hardness, Unconfined Compressive Strength

1. は じ め に

天然環境下のコンクリート露出面では、しばしば劣化によるひび割れ、膨れや剥がれが発生している様子が観察される。このとき同時に“白華（エフロレッセンス）”と呼ばれる二次鉱物の結晶が析出していることがあり、コンクリートの劣化過程の特徴的な現象の一つとして知られている¹⁻³⁾。析出する鉱物種の一つに硫酸塩がある。その起源には外部（地下水、海水ほか）と内部（セメント水和物や骨材）とがあり、劣化のメカニズムは主に物理的作用（結晶圧による破壊）と化学的作用（セメント水和物と水との化学反応）の2つに大別される。内部起源に該当するセメント

は、最も一般的なポルトランドセメントであり、硫酸塩（石膏、エトリンガイト等）を生じる^{4, 5)}。その対策には硫酸塩を発生しにくいアルミナセメントや耐硫酸塩セメント等が用いられる。

二次鉱物の析出現象が最も卓越するのは、水分蒸発の著しい表層部である。併せて条件さえ整えば、内部においても結晶は生じると考えられる。実際、狭義のエフロレッセンスは表面で析出した結晶を指し、内部のものはサブエフロレッセンスとされる。従来、コンクリートの耐久性に関する議論が数多くなされ、そのほとんどで強度特性として一軸圧縮強度やシュミットハンマー反発値が調べられてきた^{6, 7)}。これらは試料全体の強度を示す指標である。それに対して、白華の著しい表層部に着目した強度の議論は比較的少なく、劣化に伴う変化特性はほとんど明らかになっていない。そこで本研究では、早強ポルトランドセメントおよびアルミナセメントから作製した2種のモルタルと硫酸塩溶液を用いた乾湿繰り返し劣化実験を行い、表層部の強度変化を捉えるために打撃エネルギーの小さいエコーチップ硬度を測定した。併せて比較対象として供試体全体の強度として、一軸圧縮強度試験を

*2011年8月16日受付 2011年10月18日受理

1. 東京大学 空間情報科学研究センター 研究員

2. 埼玉大学 工学部建設工学科 学生

3. 正会員 埼玉大学 地圏科学研究センター 准教授

[著者連絡先] E-mail: takaya@csic.-tokyo.ac.jp (東京大・高屋)

キーワード: セメントモルタル, 硫酸塩, 白華, 乾湿繰り返し実験, エコーチップ硬度, 一軸圧縮強度

Fig. 1 Pore size distribution of mortars.

実施した。なお、風化した（岩石）試料へのエコーチップ硬度試験の適用^{8,9)}、その際の間隙率¹⁰⁾・含水比¹¹⁾の影響については既にいくつか研究がある。本稿では、乾湿繰り返し実験と強度試験から明らかになった2種モルタルの硫酸塩劣化に伴うエコーチップ硬度特性、とくに一軸圧縮強度との違いを報告する。

2. 試料・実験方法

溶液への浸漬（湿潤）と乾燥のサイクルを繰り返す劣化促進実験では2種のセメントから作製したモルタルを円筒状に整形したものを出発物質とし、溶液には20℃における Na_2SO_4 の飽和溶液を用いた。以下、モルタルの作製手順および主な性質はすでに報告しており¹²⁾、ここではその概要と新たに測定した物性を記す。

2・1 モルタル供試体

モルタルの材料には、早強ポルトランドおよびアルミナの2種類のセメントと細骨材として平均粒径約0.7 mmの珪砂（三河珪石、珪砂4号）を用いた。早強ポルトランドセメントを用いたモルタル（以後、HES）において、水セメント比を50%（重量比）、細骨材の割合を全体積の50%として練り混ぜて型枠に入れ、24時間後に外して20℃で14日間水中養生した。アルミナセメントを用いたモルタル（以後、AL）については、水セメント比を40%、全体積の50%を細骨材として混成して型枠に詰め、10～20℃の室内で1日間湿潤養生した。これらのモルタルを直径3.5 cmでくり抜き、高さ7.0 cmの円筒状の供試体を作製した。このとき上下面を研磨して強度試験用に適宜平滑化した。これらを水道水で超音波洗浄して110℃で24時間炉乾燥させたものを実験の出発物質（sm）とした。供試体の物理的性質の一つである有効間隙率（ n_e ）はHESで16.7%、ALで15.6%であり、両者の間に大きな差は認められなかった。次に、各モルタルの間隙径分布を水銀ポロシメーター（島津：Auto Pore IV 9500）にて測定した（Fig. 1）。HESには半径0.005～0.1 μmの間隙が、ALでは半径0.1～1.0 μmの間隙が多い傾向が認められた。

2・2 実験および分析方法

実験に使用した溶液は、硫酸ナトリウムの20℃飽和溶液（純水100 mlに対して無水の Na_2SO_4 を16.0 g溶解させる）である。まず、気温を20℃に保った実験室内において、ポリエチレン製の角形容器（縦10 cm×横12 cm×高さ9 cm）中で円筒形のモルタル供試体計4本（一軸圧縮試験用3本とエコーチップ硬さ試験用1本）を溶液に2時間浸漬させた（浸漬過程）。次に、容器から供試体を引き上げ、40℃に設定したドライオープン内で20時間乾燥させた（乾燥過程）。その後、20℃の室内に戻して2時間冷却を行った（冷却過程）。このとき十分さめた後、供試体の重量を測定した。以上の3つの過程を1サイクル（24時間＝1日）とし、それを計

Fig. 2 Appearance of mortar specimens during wetting-drying experiment.

Fig. 3 Microphotographs of mortar surface before and after experiment.

35回繰り返し（HESでは15回で自立できなくなったため終了とした）。両モルタルについて、計4本の供試体の入った容器を5セット用意し、HESでは、7日、10日、12日、14日後に、ALでは7日、14日、21日、28日、35日後に一つずつ終了させてシリカゲルの入ったデシケーター内に保管した。それらを写真撮影した後に、2種の強度試験（エコーチップ硬さ試験および一軸圧縮試験）を行った。表層部の強度としてエコーチップ硬さ試験機（proceq: EQUOTIP 2およびD形インパクト装置）でその反発値を計測した。その際、1回毎に打点を移動させる単打法¹³⁾を採用し、円筒形の供試体の上面内の計20点の平均としてL値を求めた。併せて試料全体の強度として、一軸圧縮試験を行って4つの試料の平均値を求めた。両モルタルともに実験終了時には、上部表面を光学顕微鏡で観察した。なお、浸漬容器内の溶液は適宜補給して供試体の上面が十分に浸かるようにした。また、実験に用いた溶液の蒸発析出物をXRDで分析して鉱物の同定を行ったところ、テナルダイト（ Na_2SO_4 ）の存在が確認された。

3. 結 果

劣化実験中のサンプルの外観写真および光学顕微鏡写真をそれぞれFig. 2およびFig. 3に、実験中のサイクル数と重量、エコーチップおよび一軸圧縮強度の関係をFig. 4に示す。実験開始直後の数サイクルにおいて、HESおよびALの両試料で表層部に白色結晶が付着している様子が観察された（Fig. 2）。このとき重量の増加が認められた（Fig. 4a）。HESでは、5サイクル目以降において継続して重量が減少する傾向にあった。7サイクル以後、表層の剥がれ・縁の欠損が進んでいた（Fig. 2）。15サイクルでは供試体を自立させることができなくなった（ここで実験終了とした）

Fig.4 Changes in (a) weight, (b) equotip hardness and (c) unconfined compressive strength of mortars during wetting-drying experiment.

。このときの表面ではモルタルのセメント水和物に溶液の成分と思われる結晶が付着している様子が確認された (Fig. 3)。ALでは、21 サイクルまで外観に大きな変化は認められず、30 サイクルを超えてから縁の角が若干欠けていった (Fig. 2)。重量は35 サイクルまではほぼ一定の値を保っていた (Fig. 4a)。実験終了時の表面ではそのほとんどで実験前と同じ状態を保っていた (Fig. 3)。

実験サイクル数とエコーチップ硬度との関係においては、HESでは7 サイクルまではほとんど低下は認められなかったが、その後急激に減少した (Fig. 4b)。このとき L 値は実験前の539 から実験後には309 となった。ALでは非常に緩やかな減少傾向が認められ、初期値が563 であった L 値は35 サイクルで492 となった。一軸圧縮強度のサイクル数変化においては、両モルタルともに概して実験開始から終了時まで減少する傾向にあった (Fig. 4c)。その減少率は、HESでは12 サイクル以降で最も著しかった。ALでは実験開始から7 サイクルまでの減少率が最も大きく、その後は比較的ゆるやかに低下する傾向があった。

4. 考 察

4・1 各指標の変化特性と関連性

実験の進行に伴う試料の外観、重量および強度の変化傾向は、それぞれ特徴が異なっていた。これらの指標の変化傾向を時系列で整理すると、まず HES・ALともに表層への結晶の付着と重量増が認められた。その後 HESでは、5～7 サイクルで重量と一軸圧縮強度の低下、表層部の剥がれが確認された。続いて L 値の減少が始まり、重量および一軸圧縮強度とともに急速に低下して15 サイクルで自立できなくなった。ALでは実験開始から7 サイクル目で一軸圧縮強度が低下し始めており、このとき L 値もわずかに減少していた。その後、 L 値の変化は非常に小さく、一軸圧縮強度の減少傾向が認められた。重量および外観の変化はほとんど無く、35 サイクルで供試体の角が欠けただけであった。以上、2 種の強度のサイクル数の増加に伴う変化特性が異なること、HESとALの間においてもその特徴が異なることが明らかになった。次節以降で順にこれらの原因について考察する。

4・2 エコーチップ硬度と一軸圧縮強度との違い

実験中の強度変化の傾向は、2 種の指標の間で異なっていた。そこで実験の進行に伴う一軸圧縮強度とエコーチップ硬度の変化傾向と両者の関係性をより詳しく整理することとする。まず、エコーチップ硬度と一軸圧縮強度についてそれぞれの初期値に対する比を計算し、規格化を行った。それらを両軸に実験中の値をプロットして実験中の変化を図示したものを Fig. 5 に示す。規格化した強度の値は1.0を原点として、実験の進行とともに減少した。実験開始後は主に一軸圧縮強度の低下が進み、両モルタルともに図中を下部へ移動する傾向が認められた。HESにおいては一軸

Fig.5 Relationship between normalized L value and unconfined compressive strength of mortars during wetting-drying experiment.

圧縮強度が0.8 から0.7 程度 (図中の灰色の領域) に減少したところから、次第に左方向への移動、すなわちエコーチップ硬度の低下が進んだ。その後はそのまま一軸圧縮強度とともに減少した。ALではエコーチップ硬度の減少は限られており、左への移動はほとんど進まずに、35 サイクルでも0.8 以下にはならなかった。両強度は実験終了時まで同じ傾向で低下し、一軸圧縮強度は実験終了時には0.43 になった。

両モルタルに共通している強度変化の特徴は、エコーチップ硬度に比べて一軸圧縮強度の低下が早いことである。その理由の一つにあげられるのは、試料内部での析出である。本実験では供試体を溶液中に完全に浸漬する方法を採用しており、内部での結晶析出 (サブエフロレッセンス) が生じていると思われる。すなわち、試料全体での結晶析出に伴って一軸圧縮強度が低下したということになる。エコーチップ硬度においては、HESでは一軸圧縮強度にやや遅れて10 サイクル目から減り始め、その後急速に低下した。他方、ALでは非常に緩やかな減少に留まっていた。これらの変化の生じる時期は、表層に析出するエフロレッセンスとそれに伴う剥がれの影響を受けていると思われ、析出とともに剥がれの進んだ HES の低下が著しく、ALで変化が少なかったと考えられる。この様な HES と AL の違いに関しては、次節であらためて考察する。

4・3 強度特性におけるモルタル種の違い

本実験の結果においては、概して HES よりも AL の方で強度低下が遅く、強度特性にモルタル種の違いが認められた。表層部のエフロレッセンスに伴う剥がれは HES に有って AL に無く、エコーチップ硬度の低下の主要因と考えられた。同じくサブエフロレッセンスに伴う内部での破壊の進行が一軸圧縮強度の示す試料全体

の強度低下の速度を早めると考察した。そこで試料の内部と表層部での結晶析出時に破壊を発生させる（もしくはそれを促す）要因について検討することとする。まず、物理的性質の一つである間隙径の分布を挙げたい。両モルタルの有効間隙率には大きな差異はないが（*HES* : 16.7%, *AL* : 15.6%）、*AL* よりも *HES* の方が半径 0.1 μm 以下の間隙を多く持つ（Fig. 1）。岩石を対象とした既往の研究においてもマイクロポア（半径 0.05 μm 以下もしくは 0.1 μm 以下の間隙）が多い場合には結晶化の圧力による破壊が生じやすいこととされており¹⁴⁻¹⁶⁾、*HES* でより劣化が進むという本実験の結果はそれらと調和的であった。両モルタルの物性の差異が強度変化（低下）へと反映されたと考えられる。

次に結晶析出に影響を及ぼすもう一つの要因として、実験に用いた Na_2SO_4 水溶液とモルタルとの親和性、化学的反応の生じやすさを挙げたい。ポルトランドセメントの水和物は硫酸塩と反応して石膏やエトリンガイトを生じることが知られており^{3,4)}、その点で耐性を持つアルミナセメントの水和物に比べて自身の持つ化学的（もしくは鉱物学的）性質上、硫酸塩と相性が良いと言える。実験終了時の表面の光学顕微鏡写真では、*HES* でセメント水和物の上に覆い被さるように Na_2SO_4 と思われる白い結晶が付着していた（Fig. 3）。それに対して *AL* では、一部針状もしくは柱状結晶の存在が認められるが、元のモルタル表面が広く露出してダメージの進んでいない様子が観察された。この様な硫酸塩溶液と相性の良いモルタルの持つ化学的（あるいは鉱物学的）性質が、サブエフロッセンスを発生しやすくし、それに伴う破壊を促しているのかもしれない。また、実験開始直後の初期段階（7 サイクルくらいまで）で認められた強度低下においては、溶液とモルタルとの化学反応の影響は比較的少ないと考えられる。なお、コンクリートと類似した材料である天然の岩石では溶液と岩石の化学反応は時間をかけてゆっくりと進むため、これらはセメント材料に特有な現象と言えるだろう。

以上より、結晶析出に伴う強度低下、とくに *HES* で認められたエコーチップ硬度低下の原因と考えられる表層のエフロッセンスに伴う剥がれは、（*AL* には無い）モルタルの物理的・化学的性質によって引き起こされていると考えられる。本実験で扱うことの出来なかった問題には、供試体の大きさの効果、湿潤・乾燥時の温度変化のスピードの影響がある。さらに現場での現象を明らかにする上では、*L* 値のばらつきの要因と考えられる表面の水分状態の影響、塩分を含む溶液の場合にはその濃度との関係等を捉える必要があろう。それらは今後の課題である。

5. ま と め

本研究で実施した硫酸ナトリウム溶液を用いた乾湿サイクルの

繰り返しによるモルタルの劣化実験と強度試験において、明らかになったことをまとめると以下の様になる。

- (1) 乾湿繰り返しによる硫酸塩劣化は、アルミナセメントモルタル (*AL*) よりも早強ポルトランドセメントモルタル (*HES*) で進みやすい。
- (2) 劣化実験の進行に伴う強度低下の特徴として、両モルタルともに、エコーチップ硬度に比べて一軸圧縮強度の低下が早い。その後の強度変化にはモルタル種の違いがあり、*HES* では両強度がともに顕著に減少し、*AL* ではエコーチップ硬度はほとんど減少しない。
- (3) 両モルタルで進行する一軸圧縮強度の低下は内部のサブエフロッセンスに伴う破壊に起因し、エコーチップ硬度減少の主要因は表層部のエフロッセンスに伴って発生する剥がれであると考えられる。
- (4) モルタル試料における硫酸塩のエフロッセンスおよびサブエフロッセンスに伴う強度低下は、試料自身の物理的・化学的性質がその要因となって進むと考えられる。

謝辞 本研究は、学術振興会科学研究費（若手 A: 課題番号 18680054、代表者 小口千明）の一部を使用して実施致しました。実験に用いたアルミナセメントは、太平洋マテリアル（株）の小泉信一氏よりご提供頂きました。モルタル作製では埼玉大学工学部の浅本晋吾助教に、供試体の研磨では同専門技術員の畠山 健氏にご協力頂きました。ここに記して深謝致します。

References

- 1) C. Dow and F. P. Glasser; Cement and Concrete Research, **33** (2003), 147-154.
- 2) H. Tanaka; Cement and Concrete, **719** (2007), 59-61.
- 3) I. Miki, K. Kawatake and N. Shigemoto; Kagaku Kogaku Ronbunshu, **36** (2010), 519-525.
- 4) O. S. B. Al-Amoudi; Cement and Concrete Composite, **24** (2002), 305-316.
- 5) J. Skalny, J. Marchand and I. Older; *Sulphate Attack on Concrete*, (Spon Press, London, 2002), 232p.
- 6) T. Nakagawa, S. Hatanaka and N. Mishima; Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ), **75/650** (2010), 695-699.
- 7) M. Haruhata, H. Hamasaki, M. Nagayama and H. Yamamoto; AIJ Journal of Technology and Design, **13/25** (2007), 19-22.
- 8) H. Aoki and Y. Matsukura; Transactions, Japanese Geomorphological Union, **25** (2004), 371-382.
- 9) R. Kawasaki, S. H. Cho and K. Kaneko; Journal of Japanese Society of Engineering Geology, **48** (2007), 162-169.
- 10) M. Yamamoto, H. Aoki and Y. Matsukura; Bulletin of the Terrestrial Environment Research Center, the University of Tsukuba, **6** (2005), 23-31.
- 11) H. Aoki, T. Sasaki and Y. Matsukura; Bulletin of the Terrestrial Environment Research Center, the University of Tsukuba, **6** (2005), 33-38.
- 12) Y. Takaya, T. Nakayama, C. Oguchi and T. Hatta; Journal of MMIJ, **125** (2009), 489-495.
- 13) H. Aoki and Y. Matsukura; Transactions, Japanese Geomorphological Union, **25** (2004), 267-276.
- 14) M. Steiger; Journal of Crystal Growth **282** (2005), 470-481.
- 15) G. W. Scherer; Proc. 16th European Conference of Fracture, (Alexandropolis, Greece, 2006), pp. 669-673.
- 16) S. Ordóñez, R. Fort and M. A. García del Cura; Quarterly Journal of Engineering Geology **30** (1997), 221-230.