

V-288 水銀圧入式ポロシメータによる薬品に浸せきしたモルタルの劣化の測定

東京都立大学 正会員 鈴木一雄

1. まえがき ; モルタルをMgCl₂等の薬品に浸せきした場合、反応生成物である塩化物が可溶性であるため多孔化する。本研究は、モルタルの薬品による多孔化を水銀圧入式ポロシメータを用いて数量的に把握することを目的とし、ポロシメータ用試料の処理の方法について検討すると共に、これに基き最大4年間薬品に浸せきしたモルタルの劣化を測定した。

2. ポロシメータ用試料の処理方法; ポロシメータによる測定値の精度を向上させることを目的として供試体からの試料の採取方法、試料の質量および試験前の乾燥方法について検討を行った。実験に用いたポロシメータは、Carlo Erba社製の水銀圧入式ポロシメータ Model 65Hで、最大圧力1000Kgf/cm²、読み取り精度1Kgf/cm²のものである。試料の採取は鋳物用カッタおよびピッケル型ハンマを用いた。また、試料の質量は上記2方法について約2.5、5、10および15gとし、この場合の細孔径分布およびPore-Volume(P.V.)の測定を行った。測定結果を表1に示す。表1において鋳物用カッタにより採取した試料のP.V.の測定値は試料の質量の相違にかかわらず7.5 ~ 8.9 x 10⁻²cm³/gでその変動係数1.8 ~ 5.7%であってハンマを用いた場合より著しく小となっている。これは、ハンマによるひびわれが試料内部に残ったためと考えられる。表2はモルタル供試体から採取した2~3.5gの試料を用い種々の条件でこれを乾燥した場合の試料が恒量となるのに必要な所要時間とP.V.の測定結果である。表2において乾燥方法として赤外線ランプおよび高周波加熱装置を用いた場合、乾燥時間は短かいがP.V.は著しく大となっている。これは、試料に作用する急激な温度変化に伴うひびわれの発生に起因する。また、乾燥方法としてデシケーターと乾燥剤、真空ポンプおよび40°Cの乾燥炉を用いた場合、温度変化に伴うひびわれの発生は見られないが、乾燥時間は長期となり特に乾燥剤を用いた場合230日となっている。これらに比べ、60°Cの乾燥炉を用いた場合12日間で恒量となりP.V.の測定値も乾燥剤や真空ポンプを用いた場合と同様な値となっている。従って、ポロシメータ用試料の採取は鋳物用カッタを用いて行ない、試料の質量は2.5 ~ 15gの範囲とし、乾燥方法は60°Cの乾燥炉で2週間程度とすればよい。

表1 試料の採取方法とPore Volumeとの関係

試料の採取方法	採取試料の質量(g)	Pore Volume (×10 ⁻² cm ³ /g)						
		1	2	3	4	5	平均値	V(%)
鋳物用カッタ	2.6	7.83	7.86	7.98	8.45	8.92	8.21	5.7
	5.2	7.97	8.11	8.18	8.35	8.62	8.25	3.0
	9.4	7.47	8.62	8.13	8.23	8.31	8.15	5.2
	14.3	8.12	8.45	8.45	8.47	8.42	8.38	1.8
ハンマ	2.3	7.81	9.12	9.23	9.13	8.66	8.79	6.7
	5.5	8.16	8.99	8.69	7.12	9.11	8.41	9.6
	10.2	9.23	9.15	9.01	9.40	7.23	8.80	10.1
	15.6	7.99	9.22	8.29	7.65	7.66	8.16	7.9

V: 変動係数

表2 各種乾燥方法における乾燥時間、乾燥率およびP.V.の測定結果

乾燥方法	乾燥所要時間	乾燥率(%)	P.V.
赤外線ランプ	2時間	18.2	12.3
高周波装置	40分	18.8	11.5
シリカゲル	230日	18.4	6.7
真空ポンプ	49"	11.4	8.2
乾燥炉(40°C)	125"	14.2	6.1
"(60°C)	12"	16.9	7.3
"(80°C)	10"	16.7	9.8
"(110°C)	3"	18.4	11.3

①P.V.: Pore Volume(×10⁻²cm³/g)
乾燥率=(Ws-Wt)/Ws Ws:試験前の質量
Wt:試験後の質量

3. モルタルの薬品による劣化の測定 ; 実験に用いたセメントは普通および高炉セメントC種で、細骨材は、豊浦標準砂である。モルタルの配合は水セメント比65%でS/Cを2.0とした。供試体(4×4×16cm)は、脱型後7日間水中養生し、その後材令28日まで20°C、60%で気中養生しMgCl₂ 10% および NaCl 10% 溶液にそれぞれ浸せきした。薬品によるモルタルの劣化の測定は、浸せき期間4および13週間、NaCl 10% 溶液の場合は更に0.5、1、2、3、および4年間とし、それぞれにおいて供試体の質量、動弾性係数、曲げおよび圧縮強さの測定と共にポロシメータにより細孔径分布ならびにP.V.の測定を行った。ポロシメータによる細孔半径と加圧力との関係は、式1に示すようである。

$$r = 75000/P \quad (1)$$

ここに、r: 細孔半径(Å) P: 加圧力(gf/cm²)

実験結果の一例を表3、表4および図1~図4に示す。表3においてモルタル供試体の中心部(供試体の表面から15~20mm)でP.V.の測定値はセメントおよび薬品の種類ならびに浸せき期間の相違にかかわらず7.4 ~ 9.2 × 10⁻²cm³/gとほぼ一定で劣化は認められない。これに比べ、表面部(供試体の表面から5mmまで)のP.V.は、普通セメントを用い薬品に4および13週間浸せきした場合12~14×10⁻²cm³/gで標準養生

した供試体に比べ約50%大となっている。これは、溶液中の Cl^- によってモルタル内に $CaCl_2$ が生成され供試体表面が多孔化したためと考えられる。図1はNaCl溶液に4年間に渡って浸せきした供試体のP.V.の経時変化を示したものである。図1において普通セメントの供試体の表面部のP.V.は1年まで増加傾向を示し、それ以降一定値となっている。

これは、浸せき期間1年においてほぼ水和が終了したためと考えられる。これに比べ、高炉セメントC種を用いたモルタルの場合、試料の採取位置および浸せき期間の相違にかかわらず約 $7.5 \times 10^{-2} cm^3/g$ とほぼ一定値を示し

高炉セメントC種は耐薬品性に優れていることが認められる。図2は、浸せき期間13週における供試体の細孔径分布を示したものである。図2において普通セメントを用いた薬品に浸せきした場合、細孔半径が500Åまで Cl^- が浸透し多孔化していることを示している。図3は、供試体の表面から中心までを5mm間隔で試料を切り出して各々のP.V.を測定した結果である。図3において標準養生した供試体のP.V.は試料の採取位置の相違にかかわらず一定でその値は約 $9.1 \times 10^{-2} cm^3/g$ であった。これに比べ $MgCl_2$ 溶液に浸せきした場合のP.V.は、供試体の表面から10mmで約 $14 \times 10^{-2} cm^3/g$ 、10~15mmで約 $11 \times 10^{-2} cm^3/g$ となっており供試体の表面から10ないし15mm程度まで多孔化が進行していることが認められる。

表4はP.V.の測定と同時に実施した動弾性係数、曲げおよび圧縮強さの測定結果を示したものである。表4において供試体の多孔化に伴う強度への影響は曲げ強さの場合が顕著で標準養生に対する比は、大約80%に低下している。曲げ強さとP.V.との関係は図4に示すようであって、両者の関係は実験的に次式によって与えられる。

$$\sigma_b = 2.6 PV + 89$$

ここに、 σ_b : 曲げ強さ (kgf/cm²), PV: Pore Volume ($\times 10^{-2} cm^3/g$)

以上より水銀圧入式ポロシメータを用い所定の方法に従って測定を行えば Cl^- 系の薬品によるモルタルの劣化が数量的に把握できることが示された。

なお、本研究の実施に当り、都立大学教授

村田二郎先生の御指導を賜った、ここに付記して謝意を示します。

表3 Pore Volumeの測定結果 ($\times 10^{-2} cm^3/g$)

溶 液	普通セメント				高炉セメントC種			
	4週		13週		4週		13週	
	中心	表層	中心	表層	中心	表層	中心	表層
$MgCl_2$	8.0	12.1	8.0	13.7	7.9	7.6	8.0	7.6
NaCl	8.6	13.1	9.1	13.9	7.4	7.6	7.2	7.4
清 水	9.1	9.1	9.2	9.6	8.2	7.8	7.4	7.7

表4 供試体の質量変化、動弾性係数、曲げおよび圧縮強さの測定結果

セメントの種類	溶 液	浸せき期間	質量変化 (%)	動弾性係数 $\times 10^3 kg/cm^2$	曲げ強さ (kgf/cm ²)	圧縮強さ (kgf/cm ²)
普通ポルトランドセメント	$MgCl_2$	4週	+4.2	2.81(0.91)	55.5(0.91)	304(0.79)
		13週	+4.7	3.03(0.84)	58.5(0.84)	349(0.86)
		4週	+4.8	2.86(1.01)	54.3(0.89)	298(0.87)
		13週	+4.1	2.81(0.94)	56.1(0.80)	337(0.83)
		0.5年	+5.3	2.72(0.88)	58.2(0.79)	361(0.88)
		1年	+5.2	2.68(0.89)	60.3(0.81)	366(0.88)
	清 水	2年	+5.5	2.78(0.89)	60.1(0.80)	371(0.89)
		3年	+5.6	2.68(0.86)	61.3(0.81)	362(0.86)
		4年	+5.7	2.61(0.79)	62.1(0.80)	363(0.86)
		4週	+5.5	2.84(1.00)	60.8(1.00)	368(1.00)
		13週	+5.7	3.00(1.00)	70.0(1.00)	405(1.00)
		0.5年	+5.6	3.09(1.00)	73.4(1.00)	409(1.00)
高炉セメントC種	$MgCl_2$	4週	+4.3	2.58(0.96)	62.6(0.96)	411(0.90)
		13週	+4.4	2.60(0.84)	69.4(0.84)	381(0.74)
		4週	+4.8	2.56(0.82)	61.3(0.94)	400(0.88)
		13週	+4.8	2.59(0.78)	65.3(0.79)	510(1.00)
		0.5年	+5.1	2.62(0.78)	68.4(0.93)	514(1.01)
		1年	+5.3	2.63(0.78)	77.9(1.04)	520(1.00)
	清 水	2年	+5.5	2.62(0.78)	79.1(0.98)	524(1.00)
		3年	+5.5	2.63(0.78)	79.4(0.98)	525(1.01)
		4年	+5.7	2.64(0.79)	80.1(1.00)	530(1.01)
		4週	+5.6	3.11(1.00)	65.0(1.00)	455(1.00)
		13週	+5.6	3.30(1.00)	82.5(1.00)	512(1.00)
		0.5年	+5.7	3.34(1.00)	73.2(1.00)	511(1.00)
普通セメント	1年	+5.6	3.35(1.00)	74.8(1.00)	518(1.00)	
	2年	+6.1	3.35(1.00)	80.5(1.00)	524(1.00)	
	3年	+6.3	3.34(1.00)	81.4(1.00)	520(1.00)	
	4年	+6.6	3.40(1.00)	80.5(1.00)	525(1.00)	

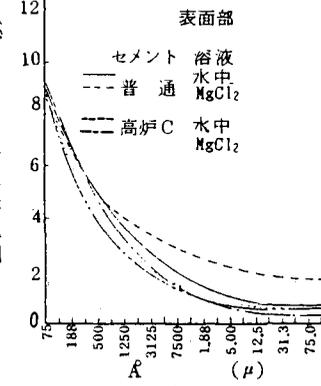


図2 細孔径分布の測定結果

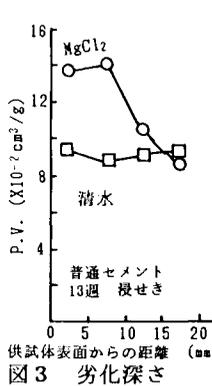


図3 劣化深さ

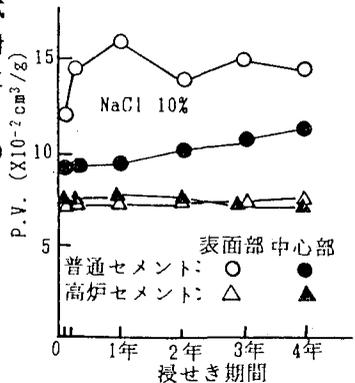


図1 Pore Volumeの経時変化

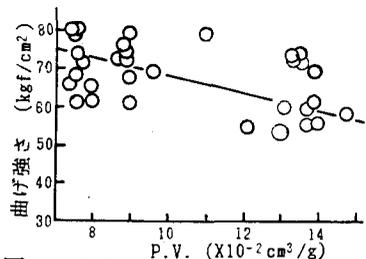


図4 P.V.と曲げ強さとの関係