セメントモルタルの半透過性に起因する浸透圧の測定

MEASUREMENT OF OSMOTIC PRESSURE INDUCED
BY SEMI-PERMEABILITY OF CEMENT MORTAR田中享二^{*1}, 裴基善^{*2}, 湯浅昇^{*3}

Kyoji TANAKA, Keesun BAE and Noboru YUASA

Osmotic pressure induced by semi-permeability of hardened cement mortar was studied. The apparatus composed of the two cells, one of which is filled with NaCl solution of 2mol and the other is filled with distilled water, was developed to measure osmotic pressure. Mortar disks of three levels of thickness from 5 to 15mm were adopted as test specimens, and osmotic pressure, water permeability and ion movement were measured at 30°C for the specimens with water cement ratios such as 45,60 and 75%.

The following results were obtained.

1. Osmotic pressure is basically affected by movability of water, Na^+ and Cl^- Ion in cement mortar, and maximum osmotic pressure, 1.2MPa was observed.
2. Hardened cement mortar may be considered as semi-permeable material with low reflection coefficient.

Keywords : Osmotic Pressure, Semi-Permeability, Cement Mortar, Water Permeability, Ion Concentration, Reflection Coefficient

浸透圧, 半透過性, セメントモルタル, 水の透過係数, イオン濃度, 反発係数

1. はじめに

セメント硬化体はnmからmmオーダーまでの広い範囲の細孔をもつ多孔体^{1,2)}である。そのため、水を透過させる。しかし、水に比べ、溶質、イオン等に対しては通しにくい性質を持つといわれている。もちろんセメント硬化体は細孔径や、その分布を完全に制御された工業製品ではないため、半透過膜的性質といっても完全なものではない。しかしその性質のため、結果として浸透圧が生じる。この浸透圧はアルカリ骨材反応によるコンクリート破壊の原因³⁾、あるいは最近問題化しているコンクリート下地に施工された塗床材、塗材などの仕上げ材の剥離、ふくれの原因の一つであり⁴⁾、これらの欠陥を未然に防ぐためにも、セメント硬化体のもつ半透過性的な性質の解明は重要である。

これに関連する既往の研究についてであるが、古くはアルカリ骨材反応に関連して検討が始められた。Hansen⁵⁾は、アルカリ骨材反応による膨張破壊機構の基本は、浸透圧によるとし、セメント硬化体を初めて半透過性をもつ物質としてとらえた。また、これに関連してD.McConnellら⁶⁾は、蒸留水側からモルタルを介して、ケイ酸ナトリウム側に移動してくる水により上昇する圧力について述べている。一方仕上げ材との関連ではW. J.Warlowら⁷⁾は、床のふくれ発生の原因をセメント硬化体の半透過性に求め、セメントペースト

やモルタルが半透過性をもつことを示した。さらにM. Günterら⁸⁾は、仕上げ材料より溶出される水溶液を用いて実際に浸透圧を測定し、これがふくれの駆動力であることの可能性を示した。

しかしながらこれらの研究では、セメント硬化体の半透過性を確認し、それが浸透圧を発生させる原因について類推しているに過ぎず、どの程度の半透過性をもつのか、セメント硬化体のどのような性質と関係するのかといった面からの検討が十分ではない。本研究はそれらを明らかにすることを目的とし、その第一段階としてセメントモルタルを例として、これらの材料の半透過膜的性質について評価検討したものである。

2. 実験の概要

2.1 試験体

試験のための試料には骨材を加えないセメントペーストを用いることが望ましいが、予備実験の結果、幅広い水セメント比の領域で均質な試験体を作ることが難しいこと、また余り厚くすると水の浸透に時間がかかりすぎること、また逆に薄くすると生じた圧力により試験体自身が破損する等の、実験上の困難があることが判明したため、比較的安定して測定が可能なモルタル試験体を使用することとした。試験体の水セメント比は45,60および75%の3種類であり、

^{*1} 東京工業大学建築物理研究センター 助教授・工博

^{*2} 東京工業大学 大学院生・工修

^{*3} 日本大学生産工学部 助手・工修

Assoc. Prof., Structural Engineering Research Center, Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.
Graduate School, Tokyo Institute of Technology, M. Eng.
Research Associate, College of Industrial Technology, Nihon University, M. Eng.

その調合を表-1に示す。ブリージングによる試験体の不均一さを低減させるため、水セメント比が大きくなるほど、砂セメント比の高くなる調合とした。なお試験体の厚さは5,10および15mmの3段階とした。試験体の作製は、直径100mm ϕ 、各試験体の厚さより各々5mmずつ大きい10,15および20mmの型枠に所定のモルタルを打ち込み、2日間密封養生(20℃,100%RH環境)後、表面を研磨し、その厚さを5,10および15 $\pm$ 0.2mmに調整し、さらに3箇月間水中養生(水温20℃)した。使用したモルタルの水銀圧入方法による細孔の分布を図-1に示す。

2.2 使用溶液

浸透現象を生じさせるための溶液は、取扱いに危険の少ないNaCl溶液とイオン交換された蒸留水とした。なお浸透圧は溶液濃度の影響を受けるが、ここでは浸透現象を顕著に生じさせるため比較的高い濃度の2mol/lのNaCl溶液を使用した。

2.3 試験装置

浸透圧測定装置を図-2に示す。試験体を中心として、一方の側に蒸留水を入れたアクリル製のI側容器、もう一方の側にNaCl溶液を入れた真鍮製のII側耐圧容器(各々の内径70mm ϕ 、奥行き60mm)を設置した。II側は閉鎖空間となっているため、内部圧力が上昇するが、その内壁には圧力測定のための圧力変換器(共和電業PGM-20KE、最大容量2MPa)を取り付けた。

試験体は両容器にOリング、シリコンシーリング材を用いて固定されるが、厚さ5mmの試験体の場合は圧力上昇に伴う曲げ破損を防止するため、試験体の蒸留水側に厚さ5mmの真鍮製の孔の多数あけられた補強板を取り付けて測定した。

2.4 実験の方法

いくつかの予備実験の結果、試験装置の組立後直ちに測定を開始すると、試験体の微細空隙への吸水のためと推定されるが、II側のNaCl溶液側容器内圧力の負の状態がしばらく観測されることが判明した。この負圧の期間は浸透圧発生の前段階の期間であると考えられる。そのため測定時間短縮を目的とし、以下に示す前操作を行った。まず両容器に蒸留水を入れ、II側のコックを開放した状態でII側から低圧(0.08MPa程度)の水圧を1日負荷する。ついでII側の蒸留水を2molのNaCl液で入れ替え、またII側から同程度の圧力を1日負荷する。その後圧力を解除し、I側に新たな蒸留水を入れ、浸透圧の測定を開始した。測定は圧力上昇が鈍化し、ほぼ定圧状態になるまで行った。

3. 測定結果

図-3に浸透圧の測定結果を示す。試験体によるばらつきが多少見られるが、測定開始後しばらくの間、浸透圧はほぼ直線的に上昇し、次第に変化が少なくなり、その後はほぼ一定の値となる。

浸透圧の上昇状況はモルタルの水セメント比および試験体の厚さの影響を強く受ける。すなわち、水セメント比については、図-4に浸透圧の最大値と水セメント比の関係を示すように、45%および60%の場合が75%よりかなり大きな浸透圧を示している。ただし、45%と60%の間ではその差は少なかった。試験体の厚さの影響については、図-5に浸透圧の最大値と試験体の厚さとの関係を示すが、5mmの場合は明らかに低い値であり、厚さの増加とともに浸透圧の値は上昇する。ただし、厚さ15mmで浸透圧が低下する傾向のもの

表-1 セメントモルタルの調合(質量比)

水セメント比 (%)	砂セメント比 (S/C)	フロー値 (mm)
45	1.3	170
60	1.7	210
75	2.0	240

* セメント：普通ポルトランドセメント(比重：3.16)

* 細骨材：絶乾比重2.27、吸水率0.54の豊浦標準砂

図-1 試験体の細孔分布の測定結果

図-2 浸透圧測定装置

もあり、少し複雑な結果が得られている。

4. 結果の考察

浸透圧の発現は、モルタルにより分けられた2相の溶液の化学ポテンシャルの差と、溶媒である水を透過させ溶質であるNaおよびClイオンを透過させにくい性質、いわゆる選択透過性によると考えられる。ここではその観点から考察する。

図-6に浸透圧測定終了直後のI側のNaおよびClイオン濃度の測定

図-3 浸透圧の測定結果

図-4 最大浸透圧と水セメント比の関係

図-5 最大浸透圧と試験体の厚さの関係

結果を浸透圧との関係で示す。試験体によってばらつきも大きい
が、水セメント比が低いほど、あるいは試験体が厚いほどイオン濃
度は低く、概ね1側のイオン濃度が低い場合に浸透圧が高くなる傾
向が見られている。イオン濃度が低いということは、イオンの動き
が阻止されていることを意味し、このことはモルタルの浸透圧発現
にイオンの透過を抑制しようとする性質が、強く関与していること
を示唆するものである。

図-7は、浸透圧の測定を終了後、各モルタル試験体に0.3MPaの水
圧を負荷し、透水試験を行った結果を示したものである。透水試験
の結果は、(1)式により試験体の厚さの影響を含んだままの、水
の透過係数として、整理してある。

$$L_p = \frac{V}{A \cdot t \cdot P} \quad (1)$$

ここに、 L_p : 水の透過係数 (cm/s · MPa)
 V : 透水量 (cm³)
 A : 試験体の断面積 (cm²)
 t : 経過時間 (sec)
 P : 負荷水圧 (MPa)

この結果はおおまかには水セメント比が大きいほど、図-1の試験
体の細孔構造の測定結果に示すように、大きい径の細孔量が増加す
ること、また試験体の厚さが薄いほど、(2)式のDarcy則で表さ
れるように、透水量は試験体の厚さと反比例の関係にあり、水を透
過させやすくなる。

$$\frac{Q}{A} = \frac{-K \cdot P}{\ell} \quad \text{----- (2)}$$

ここに、K：透水係数 (cm/s)
 Q：単位時間当たりの透水量 (cm³/s)
 A：試験体の断面積 (cm²)
 P：負荷水圧 (MPa)
 ℓ：試験体の厚さ (cm)

これはこれまでの多くの透水性に関する実験結果を追認するもの

図-6 浸透圧とイオン濃度の関係

であるが、ここでは浸透圧との関係が重要であり、さらに浸透圧と透水性との関係を調べた。図-8に両者の関係を示す。この図では、水の透過係数を左から右へ大きくなる順番に並べて表している。これによると水の透過係数が $1.00 \times 10^{-6} \text{ cm/s} \cdot \text{MPa}$ 程度を頂点として、それ以上大きい領域、小さい領域のいずれでも浸透圧は低下している。

水の透過係数の大きい領域での浸透圧の低下は、高まろうとする圧力が試験体の透過しやすい性質のため漏洩し、圧力上昇が緩和されるためであり、また透水係数の小さすぎる領域での低い浸透圧は、II側圧力容器への水の流入が阻害されるためと推定している。しかしこれには当然イオンの動きも関与しているはずであり、モルタルを介在しての浸透圧発生は、この両者の複合化しての結果であると理解すべきである。そのためにはイオンの挙動についての詳細な測定が必要とされるが、現状では十分ではなく、その機構の解明にはさらなる検討が必要である。

5. セメントモルタルの半透過膜的性質の評価

膜を介して存在する差圧 ΔP と浸透圧差 $\Delta \pi$ は、2相が平衡状態

図-7 水の透過係数の変化

図-8 浸透圧と水の透過係数の関係

にある時、

$$\Delta P = \sigma \Delta \pi \quad \text{----- (3)}$$

と表される⁹⁾。

ここで σ はStavermanによって定義された反発係数であり、溶質を完全に通さない膜（完全半透膜）である時 $\sigma = k$ 、自由に通す膜では、 $\sigma = 0$ 、その中間で、膜が溶質の透過に対して幾分か抵抗となるような膜（不完全半透過膜）では、 $0 < \sigma < 1$ であり、半透過性の程度を評価する上で有用な指標である。J.S.Beck¹⁰⁾によると、ほとんどの膜材料では、完全な半透過性や溶質の完全な自由透過という極端なことはなく、この中間的挙動を示すと説明されている。

$\Delta \pi$ は理論的な浸透圧であり、Van't Hoffの式^{11,12)}で与えられ、式(4)で表される。

$$\Delta \pi = \Delta c R T \quad \text{----- (4)}$$

ここに、 Δc ：濃度差(mol/l)

R ：気体定数(J/K・mol)

T ：絶対温度(K)

本測定では、2mol/lのNaCl溶液を用いているので、計算上期待される浸透圧差 $\Delta \pi$ は10.134MPaとなる。この値と測定された浸透圧差を(3)式に代入して、反発係数を計算し、表-2に示す。ここでの測定では測定圧力が最大でも1.2MPaであり、従って反発係数は0.12であり、中には0.001とかなり小さいものもある。ここでの測定では半透過膜の性質という観点からは、セメントモルタルはその調合により変わる、きわめて不完全な半透過性をもつ材料として理解される。

6. 結論

セメント硬化体は半透過性を持つとするHansen⁵⁾の立場に立ち、セメントモルタルを用いて半透過膜の性質を検討した結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 浸透圧は、モルタルの水セメント比および試験体の厚さの影響を受ける。それらは水セメント比、厚さとの単調な関係を示さず、特定の組み合わせの時に大きな浸透圧が生じる。本実験の範囲では、最大1.2MPaの浸透圧が観測された。

(2) 浸透圧の発現は、セメントモルタルの水を透過させる性質、NaおよびClイオンを透過させるにくい性質の複合的な作用によると理解される。

(3) セメントモルタルを半透過膜として評価した時の反発係数は小さく、きわめて不完全な半透過膜として理解される。

謝辞

本研究を行うに当たり、清水建設(株)三原崇明氏(元東京工業大学大学院)の協力、また清水建設(株)技術研究所 橋田 浩氏の討論を得ました。心より謝意を表します。

参考文献

- (1) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro : CONCRETE, STRUCTURE, PROPERTIES, AND MATERIALS (Second Edition), PRENTICE HALL, pp.17-113, 1986
- (2) 羽原俊祐, 沢木大介 : 硬化コンクリートの空隙構造とその物性, 特集 無機質多孔材料, Gypsum & Lime No.240, pp.28-

表-2 測定圧力および反発係数

試験体の厚さ(mm)	水セメント比(%)	測定圧力(ΔP) (MPa)	反発係数(σ)
5	45	0.249	0.025
		0.402	0.040
	60	0.229	0.023
		0.180	0.018
	75	0.010	0.001
		0.022	0.002
10	45	0.803	0.079
		0.976	0.096
	60	1.218	0.120
		0.628	0.062
	75	0.016	0.002
		0.151	0.015
15	45	0.522	0.052
		0.751	0.074
	60	0.716	0.071
		0.464	0.046
	75	0.305	0.030
		0.206	0.020

* 気体定数 : 8.3143 J / K・mol

* 絶対温度 : 303 K

* 計算浸透圧($\Delta \pi$) : 10.134MPa

33, 1992

- (3) 中部セメントコンクリート研究会編：コンクリート構造物のアルカリ骨材反応（基礎知識・診断方法・防止対策），pp.21-23, 1991
- (4) 中井唯喜, 村上信直, 平野竜行：塗り床仕上げの標準化に関する研究（その2）現状での故障状況と対策，日本建築学会学術講演梗概集（A），pp.103-104, 1988
- (5) Hansen, W.C. Studies relating to the mechanics by which the alkali-Aggregate Reaction Produces Expansion in Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Proceedings Vol.40, pp.213-227, January 1944
- (6) Duncan McConnell, Richard C. Mielenz, William Y. Holland, Kenneth T. Greene, : Cement-Aggregate Reaction in Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.19, No.2, pp.93-128, October 1947
- (7) W.J. Warlow and P.W. Pye, MRIC : Osmosis as a cause of blistering of in situ resin flooring on wet concrete, Magazine of Concrete Research, Vol.30, No.104, pp.152-156, September 1978
- (8) M. Günter, H.K. Hilsdorf : Influence of physical and chemical interactions between a concrete substrate and organic surface coatings on bond strength, Durability of non-metallic inorganic building materials, pp.161-874, 1988
- (9) 日本化学会編：機能性有機薄膜（化学総説, No.45）講談社, pp.1-29, 1984
- (10) 野島庄七：生体膜，東京化学同人, pp.55-57, 1984
- (11) 荻原文二, 橋本光一編：膜による分離法, pp.125-135, 1988
- (12) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編：化学大辞典, 東京化学同人, p.1159, 1989

(1996年10月9日原稿受理, 1996年12月17日採用決定)