

水分移動と乾燥収縮機構

多田眞作

1. はじめに

水分の化学ポテンシャルの概念の導入により、コンクリートの水分移動と乾燥収縮に対して統一的な取扱いが可能となる。自由水を基準にとると、水分は多孔体に保持されることにより、その化学ポテンシャルは基準レベルから低下する。その差を駆動力として自由水は多孔体に自発的に移動し、浸透圧を作用させる。これは高い化学ポテンシャルを有する水が、より低い化学ポテンシャルの水に対して行う仕事にほかならない。セメント硬化体の内部の水の化学ポテンシャル差は毛管力の起源となり、不飽和水分移動の主な駆動力であり、凍結時や自己乾燥で生じるミクロ的な水分の再配分においても重要な役割を演じる。セメント硬化体の内部の水が示す相対湿度、毛管圧、分離圧、浸透圧などの関連を説明し、コンクリートの乾燥収縮メカニズムと構成関係を解説した。

2. コンクリート中の水分の平衡

(1) 材料はなぜ水を吸うのか

タオルで汗を拭いたり、乾いたコンクリート路面が水を吸い込んだりする吸水現象は、我々の廻りで日常的に起こっている。水が自発的に材料内部に移動する事実は、水にとって材料内部が安定できる場所だからである。ここで言う水とは、コップの中の水のように、自由な水面を持った、混じりけのない水を指す。そして材料内の水は、もはやこの条件を満たさない、拘束された水ということになる。材料が水を吸い込む現象は、この様な拘束された水が、自由な水と呼び込んで安定しようとする様子を示している。

材料が空気中の湿気を取り込む吸着現象は、吸水現象とは違って目には見えないが、やはり空気中の水分が、より安定した材料内部へと移動する現象である。吸着による移動量が吸水に比べて小さいのは、気相と液相の密度の違いもちろんあるが、移動のための力にも差がある。コップの水は放っておけば蒸発（空気中へ移動）してしまうことから分かるように、室内では気相の方がより安定である。材料中の水と空気中の水とはどちらが安定かは一概にいえませんが、吸着が生じていれば材料側が安定、脱着が生じていれば空気中の水の方が安定であることが分かる。つまり水分の安定の程度は、吸着が生じているときには

コップの水 < 空気中の水分 ≤ 材料中の水分

という順になる。そしてその差が移動のための力となっている。

この安定の程度、あるいは移動のための力は、後で述べる水分の化学ポテンシャルという概念により、定量的に取り扱うことができる。

(2) 表面の親水性

表面物理や界面化学などの名を持った学問分野があることから分かるように、表面は凝縮系と環境の間を取り持つ独自の領域を形成し、材料と環境の相互作用が行われる重要な場となっている。材料が吸湿・吸水

するためには、固体表面が水分に対し適度に親和性が良いことが必要である。長期間大気中で利用されている通常の材料では、固体表面に水素原子をもった極性官能基が存在することが多いはずである。このような水素原子は電氣的陰性度の大きな酸素、窒素、などと水素結合を形成する。水分子と水素結合が可能な表面官能基は水酸基 (-OH)、アミノ基 (-NH₂)、カルボキシル基 (-COOH) などがあり、特にコンクリートをはじめとするほとんどの無機の建設材料では珪素に結合したシラノール基 (Si-OH) があると思われる。

水素結合された水分子は 100℃以上または高真空でないとは脱着しないので、このように固体表面と直接水素結合した化学吸着水は吸放湿に直接に関与するわけではないが、この上にさらに水素結合を許し、吸着水膜が形成されるための下地を形成する。この様に材料表面に吸着水膜が存在するための前段階として、水素結合を形成する表面官能基が不可欠となる。つまり、材料内部の水にも水分の安定の程度に差があり、

毛管水<吸着水<化学吸着水<結合水（水和物内部の水）

という順になる。そしてこの様な吸着水膜は、吸放湿性をはじめとする水分の移動に重要な役割を果たしている。毛管水は吸着水と吸着水の間に保持される水分で、後で説明するように、固体表面からの影響はかなり小さくなる。

(3) 吸着水とは何か

吸着水膜は一般に非常に薄く、固体表面からの分子間力や静電力の強い影響下にある。多孔材料がコップの水のような自由水と接したときには、ミクロの表面ではこの薄い吸着水と、膜厚が無限に厚い自由水とが接することになる。自由水が吸着水に引かれる力、すなわち移動のための力は、この膜厚の差に関連している。決壊したダムから水が流出する様子を考えてみれば、その勢いは拡散ではなく対流というべきかも知れない。同じように、材料の内部に、吸着水膜の厚さの違いがあれば、水分はこの膜厚差を解消するように動き、ついにはすべての吸着膜厚は一定となり、どのような水分移動も起こらなくなる。不飽和の水分移動における液水の流れのイメージはおよそこのようなものと思われる。

粘性土や硬化セメントペーストなどコロイド系では、吸着水は粒子の間を結束し、荷重を伝達し、氷点下 30℃でもかなりの部分が凍結しない。しかし、吸着水が自由水に比べて比重、粘性がどのように異なるのかはまだ不明な点が多い。固体表面からの拘束が強いために、モビリティが低いように想像される吸着水が、実は極めて早く移動すると確信したのは土壤の凍結を研究している人たちであった。

(4) 吸着水の移動

凍結した土壤の中にアイスレンズという巨大な氷晶が生成され、地上の軽量の構造物に損害を与えるほど地盤を上昇させるのが凍上現象である。霜柱もそれに近いものであるが、これらは粘土、シルト、ロームなどの比表面積の大きな粘性土にしか生じないのが特徴になっている。霜柱は明け方のわずかな時間内に大量の水分が移動してできる。しかも乾燥した地表の下から水分を移動させるのである。

コルテは 1962 年に次のような実験の結果を発表した。彼は水槽に土粒子を沈め、底部から冷却してやると、凍結面が土粒子を乗せて上昇するのを観察した。凍結条件下でさえ土粒子表面と氷の間の吸着水は凍らず、

しかも凍結により失われる水膜を補償するように未凍結部分から急速に水分が移動していたのである。ヘキストラとミラーは1967年により精密な実験結果を発表した。彼らは薄い氷の中にガラス粒子を入れ、水平方向にわずかな温度勾配を与えて氷の中にあるガラス粒子の移動速度を測定した。ガラス粒子の廻りには未凍結の吸着水膜があり、低温側の膜厚が常に薄いため、高温側から吸着水が継続的に移動し、その結果ガラス粒子は高温側に向かって移動したのである。極地では実際に氷の中を岩石が移動する現象が見られるそうである。

このような凍結中の水分移動には温度勾配という駆動力も加わっているが、基本的に吸着水の膜厚差を見かけの駆動力とする流れが生じているということができる。先ほど述べたようにその駆動力は、化学ポテンシャルという量によって定量的な扱いが可能になる。

(5) 水分の化学ポテンシャル

化学ポテンシャルは、物質1モル当たりのギブス自由エネルギーと定義されている。ある物質が潜在的に仕事をする能力のことだから、基準の取り方、表現は様々であるが、吸湿・吸水に関わる水分に関しては自由水を基準にした相対湿度による表現が適当と思われる。それは温度 T 、水蒸気圧 p の1モルの水蒸気を等温可逆的に圧縮して、その温度における飽和水蒸気圧 p_s にいたるまでに行なわれる仕事 W に等しく、

$$W = -\int_p^{p_s} V dp = RT \int_{p_s}^p dp/p = RT \ln(p/p_s) = \Delta\mu_g \quad (1)$$

と表わすことができる。ここで V は系の体積、 R はガス常数を示し、 p/p_s を100倍したものは相対湿度である。熱力学的平衡状態では各相の化学ポテンシャルは等しいので、相対湿度から気相水分の化学ポテンシャル μ_g を知れば、平衡状態にある材料中の吸着水の化学ポテンシャル μ_w もまた分かる ($\mu_w = \mu_g$)。この場合、 μ_w は同じ温度で自由な水面を有する純水を基準としてそのレベルからの低下量を示していることに注意しなければならない。先ほどのコップの水のような自由水は、その水面上の蒸気圧は p_s になるので、基準値からの差は当然ゼロとなり、蒸気圧 p の湿り空気では基準値からの差は $RT \ln(p/p_s)$ で計算される負の値になる。またこの様な空気と平衡している材料内の水分(吸着水)の化学ポテンシャルも $RT \ln(p/p_s)$ で計算する事ができる。つまり、この様な吸着水は、自由水に対して潜在的に $RT \ln(p/p_s)$ だけの仕事をする能力を持っているのである。

(6) 化学ポテンシャルの利用

化学ポテンシャルの概念は大変に抽象的で取付きにくい、材料と水分を考える上で避けて通ることができない。それは水分の化学ポテンシャルの概念を導入することによって、計り知れない利点があるためである。まず、

- ・平衡状態では、物質の相によらず一定であること。水ならば、液水、水蒸気、氷の化学ポテンシャルは平衡状態で皆同じになる。このことは、空気の相対湿度を測定すれば、その空気と平衡した含水率を持っている材料内の水分の化学ポテンシャルも容易に測定できるということになる。
- ・物質移動の本質的な駆動力であること。体積基準の含水率が8%と6%の気泡コンクリートが接している場

合、水分は含水率の高い方から低い方へと移動するのは明らかであるが、含水率 8%の気泡コンクリートに含水率 10%の硬化セメントペーストが接している場合、水分はどちらに移動するであろうか？答えは、気泡コンクリートからセメントペーストに移動する、なのである。含水率を見かけの駆動力と見なせるのは、同一材料においてのことであり、異種の材料間における移動の方向を判断することは出来ない。化学ポテンシャルの概念を導入することにより異種材料間だけでなく、土壌水分→植物の根による吸水→葉からの蒸散というように媒質、相を問わない、統一的な水分移動の検討も可能になる。

2. 水分移動

2.1 流れの構成則

土壌水研究の分野では Edlefsen と Anderson が 1943 年に、水分移動の駆動力を水の単位ギブス自由エネルギーすなわち化学ポテンシャルであることを明らかにした¹。しかしこの一般的な駆動力に到達するまでの苦難の道は長く^{2,3,4}、その後遺症は現在も続いている様に思われる。ここでは化学ポテンシャルを駆動力とするコンクリート中の水分移動について解説する。力と流れの関係は構成関係と呼ばれ、問題としている系の条件や系を構成する物質の性質が反映される重要な関係である。

(1) 飽和流れ

Darcy は水で飽和した砂の入ったカラムの両端に水頭差を与え、実験的に次の式を導いた⁵。

$$\mathbf{J}_D = -\lambda_K \nabla P \quad (2)$$

ここで \mathbf{J}_K は飽和した多孔体中の流束(Darcy 流)、 λ_K は透水係数、 P は静水圧である。その後、粘性流体の運動量保存式 (Navier-Stokes 方程式) から誘導され、多孔体中の流れを記述する最初の法則となった。コンクリートの透水係数の測定は他の物性との関連が深いので広く測定されており、研究も多い^{6,7}。

乾燥収縮に関連する水分移動は飽和流ではなく、不飽和流であるが、Richards による Darcy 則の不飽和流への拡張には論理的な飛躍が伴っていた。透水係数を含水率の関数とするだけで、肝腎のポテンシャルの物理内容は曖昧であった。

(2) 拡散

全圧力差がなく、対流による流れが無視できるとき、水蒸気の流れ \mathbf{J}_V はフィックの法則に従うので、 λ_V をコンクリートの湿気伝導率とすれば次式が成り立つ。ここで ∇ は Hamilton 演算子でデルまたはナブラと呼び $\left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right)$ の意味である。 i, j, k は各方向の単位ベクトルである。

$$\mathbf{J}_V = -\lambda_V \nabla p_V \quad (3)$$

p_V は水蒸気圧 (Pa) である。等温条件で $p_V = hp_{VS}$ を代入して相対圧 h をポテンシャルにすれば

$$\mathbf{J}_V = -p_{VS} \lambda_V \nabla h \quad (4)$$

となる。ここで p_{VS} はその温度における飽和水蒸気圧である。

(3) 体積流

液水の流れは不飽和Darcy流と呼ばれることが多いが、流れの駆動力が静水圧と毛管圧では本質的に異なるため、Darcy流との関連を維持する必要は感じられない。その流束は重力が無視できるとき、

$$\mathbf{J}_L = -\lambda_L \nabla p_c \quad (5)$$

となる。 λ_L は不飽和透水係数、 p_c は毛管圧である。 $P_c = RT(\ln h)/v$ だから

$$\nabla p_c = \frac{RT}{vh} \nabla h \quad (6)$$

となる。ここで R は気体定数、 T は絶対温度、 v は水の比容積である。水蒸気の流れと液水の流れはいずれも相対圧 h の勾配で表現できて次のようになる。

$$\mathbf{J}_V = -\lambda_{hV} \nabla h, \quad \mathbf{J}_L = -\lambda_{hL} \nabla h \quad (7)$$

ここで、

$$\lambda_{hV} = \rho_{VS} \lambda_V, \quad \lambda_{hL} = \lambda_L \frac{RT}{vh} \quad (8)$$

である。この様に多孔材料内部の相対圧（その温度の飽和水蒸気圧に対する水蒸気圧の比） h は液相と気相両方の水分の駆動力となりうるため、Bazant⁸らを始めとしてコンクリート中の水分移動の駆動力として一般的に用いられている。すなわち水分の化学ポテンシャルに対応していることがわかる。実際には測定しやすい含水率 θ (kg/m³)を駆動力とする方が便利である。含水率の表現はSI単位系では濃度と同じ表現で、kg-水分/m³-多孔質材料であり、含水量と呼ぶべきであるが慣例に従って含水率と呼ぶ。このとき

$$\nabla h = \frac{\partial h}{\partial \theta} \nabla \theta, \quad \nabla p_c = \frac{\partial p_c}{\partial \theta} \nabla \theta \quad (9)$$

から、水蒸気の流れと液水の流れはいずれも含水率勾配で表現できて次のようになる。

$$\mathbf{J}_V = -D_{\theta V} \nabla \theta, \quad \mathbf{J}_L = -D_{\theta L} \nabla \theta \quad (10)$$

ここで、

$$D_{\theta V} = \rho_{VS} \frac{\partial h}{\partial \theta} \lambda_V, \quad D_{\theta L} = \lambda_L \frac{\partial p_c}{\partial \theta} \quad (11)$$

である。従って水分の全体の流れは含水率勾配を見かけの駆動力として

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_v + \mathbf{J}_L = -D_\theta \nabla \theta \quad (12)$$

となる。ここで、 $D_\theta = D_{\theta v} + D_{\theta l}$ である。

以上、含水率と化学ポテンシャルの関係を用い、含水率を気相と液相の流れのポテンシャルとして記述したが、変換の過程を見れば明らかな様に、水分移動のポテンシャルは相対湿度でも⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾、毛管圧¹²⁾でも、含水率¹³⁾でも、水蒸気圧でも¹⁴⁾¹⁵⁾、同様に有効である。ポテンシャルの変化に伴う水分量の変化の割合（後述の水分容量）を正しく求めて収支式（水分の保存式）を解けば、ポテンシャルの選択によらずにほぼ同様の水分分布を時間毎に得ることが出来る。

2.2 質量の保存則

(1) 等温条件での水分の保存

セメント硬化体中の水分をもっとも典型的に表現できる微小な単位体積を考えてみると、図1のようになる。親水性で高い比表面積を有すること、不飽和の状態を対象にすること、および前節で検討した流れの構成則などが反映されている。この単位体積における水分の収支は系に蓄積されるもの、流出・流入するもの、消失・湧出ものにより次式で表される。

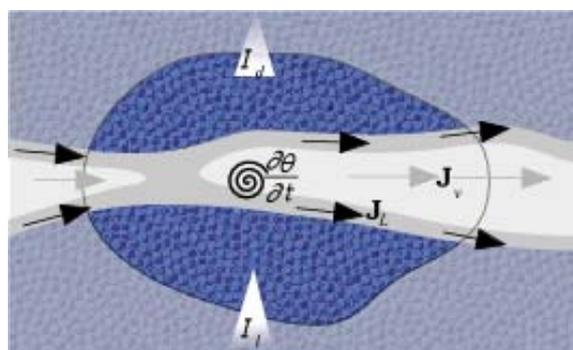


図1 セメント硬化体中の要素体積における水分の収支

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_v + \mathbf{J}_L) - I_d = 0 \quad (13)$$

水和反応で固定され、移動する水から除外されたものは消失項 I_s として、熱分解などで再び仲間入りした水は湧き出し項 I_d として適宜算入される。水蒸気や液水の流入するものと流出するものの差は前2項で表されている。ここでなぜ偏微分が出てくるのか、疑問に思われるかもしれないが、系に蓄積される量はこれから知りたいものであり、どの様な形か分からないのでこの様に書かれていると思って頂きたい。

(2) 熱水分同時移動における水分の保存

・拡散支配の熱・水分同時移動モデル

これまで等温条件下での水分移動を取り扱ってきたが、実環境では水分移動と熱量の移動が密接に関係しており、水分の保存式とエネルギー保存式を連立させて解く必要が出てくる。これは熱・水分同時移動と呼ばれ、非平衡熱力学の枠組みでは伝導率の間に交叉関係と呼ばれる依存関係があるものの、伝導率の数は増えるので実験的な決定には苦勞が伴う。

Abe¹⁶⁾はPhilipとde Vries¹⁷⁾の理論に基づき、気相水分と液相水分の流れを分離し、駆動力をそれぞれ濃度勾配、マトリックポテンシャルとし、不飽和透水係数をマトリックポテンシャルの関数として与え、熱・水分同時移動としてコンクリートの乾燥を解析した。しかし実験による確認はなされず、計算に用いた各種の物性値は後述のHuangのものを利用している。松本¹⁸⁾¹⁹⁾は水分移動の駆動力に自由水基準の化学ポテン

シャルを用い、拡散支配の場合の非平衡熱力学モデルを提示した。水分伝導率の含水率依存性、温度勾配による水分拡散係数、化学ポテンシャルと含水量の平衡関係などをALCなど各種の材料について実測した。これらを使用してALCパネル単体だけでなく、多層壁の温度と含水量分布をさまざまな環境条件、設計条件の下で精度良く予測できることを実験により確かめている。坂本と渡辺²⁰は実大住宅のALCを含む多層壁の含水量を1年間測定し、松本モデルによる計算結果との良い一致を確認した。Huang²¹は含水量の低い場合を想定して水分の駆動力を水蒸気のマール分率とし、非平衡熱力学に基づく熱・水分同時移動により軽量コンクリートのスラブの乾燥解析を行った。

・対流支配の熱・水分同時移動モデル

原子炉を収納するプレストレスコンクリート格納容器の事故では、コンクリートから放出される水分などのガスの圧力が安全性にクリティカルに関わるといわれ、高温下の熱水分の挙動が研究の対象となってきた。BazantとThonguthai^{22, 23}はコンクリート内の熱、液水、水蒸気、空気の拡散と対流をモデル化し、水和と熱分解による水分の湧出しを考慮した。Bazantモデルの特長は、温度勾配の結果濃度勾配が形成されるSoret効果もその逆のDufour効果も基本的に無視し得るほど小さいとし、細孔内の蒸気圧は含水量、温度と一意に対応するから細孔内の蒸気圧を物質移動の唯一の駆動力として用いるところにある。

Dhatt、KadjeおよびRoelandt²⁴はBazantモデルを利用して温度500℃までのコンクリートの乾燥解析を行っている。Kamp, Roelfstra, WittmannおよびMihashi²⁵は150℃までの温度を対象としたため拡散を考慮し硬化セメントペーストの解析を行った。ClaybrookとMuhlestein²⁶は熱、液水、水蒸気、空気の対流をモデル化し、コンクリート内の炭酸塩の熱分解による炭酸ガス放出を保存式に算入温度900℃までの解析を行った。Bazantらによる熱・水分同時移動モデルはコンクリート内で生じる反応による水分消失を必要に応じて保存式に算入している点が特徴になっている。その一方、急速な温度上昇という短期的な劣化を対象として研究が行われてきたため、コンクリートの長期的な物質移動を取り扱うための移動物性データは不足している。

・非平衡熱力学モデル

系は平衡状態に近く、流束Jと力Xの関係に線形性があれば、熱(q)、液水(l)、水蒸気(v)、空気(a)に関する構成方程式は以下のようなになる。

$$\mathbf{J}_q = L_{qq}X_q + L_{ql}X_l + L_{qv}X_v + L_{qa}X_a \quad (14)$$

$$\mathbf{J}_l = L_{lq}X_q + L_{ll}X_l + L_{lv}X_v + L_{la}X_a \quad (15)$$

$$\mathbf{J}_v = L_{vq}X_q + L_{vl}X_l + L_{vv}X_v + L_{va}X_a \quad (16)$$

$$\mathbf{J}_a = L_{aq}X_q + L_{al}X_l + L_{av}X_v + L_{aa}X_a \quad (17)$$

ここに現れる現象係数 L_{ij} は、局所平衡の仮定、Onsagerの相反定理、相互作用が小さく近似的にゼロと見做せるものなどを考慮し、さらに古典的な構成則を援用することによってある程度具体的に求めることができる。まず、局所平衡を仮定すると、 $\mu_l = \mu_v$ つまり $X_l = X_v = X_w$ となる。さらに松本は常温の建築壁体の熱水分環境を扱う上で、実用上相互作用が小さいと考えられる現象係数を評価し、力を実用的な形で表わして以下の構成方程式を導いた。

$$\mathbf{J}_q = -\lambda_{eff} \nabla T \quad (18)$$

$$\mathbf{J}_w = -\lambda_{vT} \nabla T - \lambda_{vhw} [(\nabla \mu_w)_T - F] - \lambda_{vla} \nabla P \quad (19)$$

$$\mathbf{J}_a = -k_{va} \nabla P \quad (20)$$

ここで λ_{eff} は熱伝導率、 λ_{vT} は温度勾配による水分伝導率、 λ_{vhw} は水分の化学ポテンシャル勾配による水分伝導率、 λ_{vla} は全圧力差による水分伝導率、 k_{va} は水蒸気と乾燥空気を含む透気係数である。

また \mathbf{J}_q はフーリエ則に、 \mathbf{J}_w は $\nabla T=0$ 、 $\nabla P=0$ の時にはフィック則となる。松本はさらに材料の含水量と化学ポテンシャルの平衡関係に一意性を仮定し、測定の容易な含水率を見かけの駆動力とする実用的な式を導いた。Baznat は片面から高温を受け、圧力が上昇するコンクリートの解析を扱う上で、拡散項を無視できるとし、以下の構成方程式を導いた。

$$\mathbf{J}_q = -\lambda_{eff} \nabla T \quad (21)$$

$$\mathbf{J}_w = -(\lambda_{vla} + k_{va}) \nabla P \quad (22)$$

・ 保存方程式

常温のコンクリート構造物の熱水分環境では(18)-(20)式の構成式から、液相水分、気相水分と乾燥空気の混合ガスの収支は次のようになる。

$$\frac{\partial \psi \rho_l}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_l + I_l \quad (23)$$

$$\frac{\partial (\phi - \psi) \rho_g}{\partial t} = -\nabla (\mathbf{J}_v + \mathbf{J}_a) - I_l \quad (24)$$

ここで I_l は、気相から液相への変化量、 ϕ は空隙率である。また熱の収支は、水分の相変化熱を C_h とすれば

$$\rho_s C_s \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_q + C_h I_l \quad (25)$$

となる。Bazant は水の移動による熱移動と吸着熱および自由水の熱容量が無視できるとし、熱収支について次式が成り立つとした。

$$\rho_s C_s \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_q + C_d I_d \quad (26)$$

ここで C_d は水和物の分解熱、 I_d はその分解により生じた自由水の量を表す。 $\rho_s C_s$ は結合水を除いたコンクリート実質部の熱容量である。水分収支に関しても項の影響は100°C以上で特に大きいものとし、逆にこの温度以下では水和の進行により固定されるため負の値になるとして次式を導いた。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_w + I_d \quad (27)$$

(3) 水分特性値の物理的意味

多くのコンクリート構造体で乾燥収縮ひび割れが問題となるのは常温の環境でのことと思われるので、以下では等温下の水分移動の保存方程式の係数を対象にする。ここで云う係数とは、上記の $\partial h / \partial \theta$ 、 $\partial p_c / \partial \theta$ 、 λ_v 、 λ_l などであり、実験で求めることが望ましいと考える。

$\partial h / \partial \theta$ は、相対湿度が変化したときの材料の含水率の変化の逆数であり、平衡含水率（水蒸気吸着等温線）の測定によって得られる。 $\partial p_c / \partial \theta$ は含水率が変化したときの毛管圧の変化であり、水分特性曲線の勾配である。これらは水分容量と呼ばれている。 λ_v は湿気伝導率、 λ_l は含水率勾配による水分伝導率（不飽和透水係数）であり、これらはいずれも実験で求めることが出来る。また個々の伝導率を知ることなく、一気に D_θ を求めることも合理的である。これらの係数を用いて上記の水分収支式を数値解析すれば、コンクリート構造体内部の任意の時間の水分分布が得られる。次にその係数の実験による測定法について述べる^{27,28}。

2.3 水分容量と拡散係数の測定

2.3.1 水分容量

水分容量はポテンシャルが含水率の場合は水蒸気吸着等温線の勾配であり、ポテンシャルが毛管圧の場合は水分特性曲線の勾配となる。

(1) 水蒸気吸着等温線

水蒸気吸着等温線は相対湿度と吸着量の関係であり、測定技術は質量測定技術と相対湿度発生技術とに大別される。質量測定は試料が真空系にある場合にはマイクロバランスを使用したり、石英スプリングの伸びをカセットメータで読んだり、またはベリリウム-銅合金のカンチレバーの変形を作動トランスで検知したりする方法があるが、試料の質量を測定せず、容積が既知の系で吸着質の減量や微小定流量を利用する方法もある。相対湿度の発生法はJIS Z 8806等に示されるように、塩類の飽和水溶液を用いる方法、温度と圧力もしくはどちらか一方を変える方法、分流法等が利用されている。また化学工学分野では真空系で水蒸気圧のみを変化させる容量法が広く用いられる。

・塩類の飽和水溶液を利用した調湿

塩類の飽和水溶液を利用した相対湿度は温度制御に注意し、容器内の攪拌を行えば1%RHの精度の調湿が可能なことなどが検証されている²⁹。JIS（案）建築材料の吸放湿特性測定方法では7種の塩類の飽和水溶液から5種を選択し、大気圧下、20℃±0.5℃で試料系外の天秤で重量測定を行なうものとしている。試料は秤量びんに入れたままデシケータ内に置き、重量測定時は秤量びんのコックを閉めて測定を行なうのが良い。系は基本的に密閉であるがデシケータ外から重量測定を行なうため、一時的にデシケータが開放され調湿に乱れが起きる。また外部から攪拌用のトルクを導入することも困難で、調湿の回復、平衡時間共に長時間を要する。松本、松下は試料系を完全密閉とし重量測定は石英スプリングにより行なったが一試料に約40日を要した³⁰。Haggymassy³¹は真空下の塩類飽和水溶液+秤量びんによる方法で各種のセメントペースト

を測定した。真空下では水蒸気の平均自由行程が長くなり拡散率が大きくなって平衡時間が短縮され、セメント系材料にとっては炭酸化の防止効果もある。この方法は真空下で、精密な温度制御と攪拌を行ない、秤量びんに入れた重量測定を行なったとしても、測定できる相対湿度が限られるのが難点である。

・温度と圧力のどちらか一方を変える方法

市販の2温度法による装置では、測定温度が20℃の時に相対湿度の下限は30%程度となるので平衡含水率測定には適さない。4℃以下の飽和空気を生成できる飽和槽を有する装置は一般に利用できる状態にあるかは不明で、平衡含水率の測定例は見当たらない。またAhlgrenは2圧力法の装置を自作して、コンクリート、ALC、モルタル、石材、レンガ、各種の木材とその2次製品、プラスチックフォーム等のかさ密度を変えて広範囲に測定した³²。

・分流法

分流法は手早く、広範囲の相対湿度が得られる方法であり、しかも調和空気は常時流出しているので試料槽は攪拌され、系外からの重量測定なども連続的に可能になる。高橋らは分流式相対湿度発生装置の使用条件、精度などを検討した³³。相対湿度の精度は流量制御に使用する質量流量計の精度と経時変化ではほぼ決まり、JIS Z 8806にある式を用いる場合の精度は±1～2%程度としている。Fisherは数個の流量の異なる臨界ノズルを電磁3方弁を用いて流量の加算を行ない、分解能1%、流量分割の精度は0.02%という分流装置が可能としている³⁴。分流法の場合の1次空気はコンプレッサで室内空気を圧縮し、モレキュラーシーブなどの乾燥装置を通して一旦乾燥空気とするが、SomeshwarとWilkinsonは窒素ガスを直接用いて簡素化した装置で水蒸気吸着を測定した³⁵。筆者らは市販の分流式相対湿度発生装置を改良し、電子天秤を用いて平衡含水率測定を自動化した³⁶。

・真空中で水蒸気圧を変化させる方法

このなかでも容量法は真空系で吸着質（水）を徐々に試料室に導入し、吸着質の減量、蒸気圧、死容積から吸着量を計算するもので過去に非常に多くの測定例があり³⁷、また市販装置も多く存在する。また死容積を気にせず、直接吸着量を重量として測定する場合も多い³⁸。

(2)水分特性曲線の測定

水蒸気吸着等温線は相対湿度と材料の平衡含水率の関係で、水分の化学ポテンシャルと含水率の関係のハイグロスコピックレンジの関係を示す。高含水率部分におけるこの関係は、Water retention curveと呼ばれ、Pressure plateまたはPressure membrane法と呼ばれる方法で測定される。またこれらの二つの含水率レンジを結合したものはMoisture characteristic curveと呼ばれる。水分特性曲線は、材料内の水分の自由水に対する化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ と含水率との関係である。土壌物理学では $\Delta\mu$ を重量ポテンシャルに換算したpFが用いられる。

Penner³⁹は土壌物理におけるSuctionの概念を建設材料分野に初めて導入し、測定法と共に木材についての水分特性曲線の測定例を示し、SeredaとHatcheon⁴⁰は気泡コンクリートについての測定例を示した。このように、建設材料分野の水分特性曲線の測定は、土壌物理学の知見に負うところが大きく、その測定手法

もpFのそれを踏襲するところが多い。

・Pressure plate法

湿り材料に毛管圧に等しい空気圧をかければ、その毛管圧に対応するケルビン半径以上の細孔に含まれる水は自由水となり重力によって移動する。空気圧 P と離脱水分の関係から毛管圧-含水率曲線すなわちwater retention curveが求められる。

$$P = -\frac{2\gamma}{r} \quad (28)$$

ここで、 P は空気圧 (=毛管圧)、 r はケルビン半径、 θ は接触角、 γ は気-液界面自由エネルギーである。この方法では離脱した水分を系外へ導出し、精度よく重量を測定する方法が難しい。Kisselら⁴¹の装置では多孔質基盤の下にゴムの膜を配し、水を集めるようにしてある。また、加圧ではなく下方から吸引する方法もあり、これらの測定法に関するFagerlund⁴²のレビューがある。この方法は動的水分排除法などとも呼ばれ、細孔分布測定用に市販の測定装置も存在する⁴³。測定には手間がかかるので自動化された装置も提案されている⁴⁴。

(3) 推定式と迅速測定法

Bazant のグループはセメント硬化体の水分容量を得るために、水蒸気吸着等温線の汎用推定式を提案した^{45,46}。まず BET 吸着式の中の単分子吸着量 V_m を水セメント比と材令の関数で表し、BET 式のもう一つのパラメータの C 値についても水セメント比の関数とし、Powers らの水蒸気吸着等温線実測値に合う様に補正係数を定めた。この BET 吸着式を相対湿度で微分すれば、水分容量が水セメント比と材令の関数として得られる。BET 式は平滑面への吸着モデルで構築されており、吸着以外の水分保持があるという多孔体の特性を表現し得ない。このため多孔体でも擬似的に多分子吸着が生じる相対圧範囲に適用範囲が限定される。このことが Bazant らのモデルの限界になっていると思われる。

筆者らは水蒸気吸着等温線の動的測定法を開発し⁴⁷、この実測値に基づいて硬化セメントペーストの水分容量を算定した。

2.3.2 伝導率と拡散係数

(1) 湿気伝導率

・カップ法

カップ法は ASTM など各国の規格に定められている標準試験法⁴⁸である。JIS では直径 60mm ϕ 、深さ 15mm の容器内の試料下面に吸湿材を入れ、試料を通して外部の湿分が透過するようにし、容器の全重量の定常的な増加を確認して湿気伝導率を求める。湿気伝導率は相対湿度の関数となるが、この方法は、各種建材のように厚さが大きく、吸放湿性のある試料では定常になるまでの時間が長くなる。また、主要な誤差要因として、試料が厚い場合にカップと接する周辺部の湿気の流れに 1 次元性が確保されないことがあること、表面の湿気拡散抵抗の再現性の問題が指摘されており、補正法も提案されている⁴⁹。この方法ではセメント系材料に

ついでに測定は多くない⁵⁰。

・2 Box 法

2種の調湿剤で水蒸気圧差を付けた2つの箱の境界に試料を設置し、調湿剤の容器の重量を連続測定して定常状態を確認して湿気伝導率を求める。測定原理はカップ法と同じであるが、大版の試料の測定が可能となり、湿流の1次元性が向上する。また箱内の空気を攪拌できるので表面の湿気拡散抵抗の再現性も向上する。しかし装置の構成に標準が無く、研究者により異なるため、測定結果も一致を見ないことが多い。大沢は各装置を比較検討している⁵¹。

・Sorptivity method

水分の保存の式(13)は、液相水分の流れが無視でき、また含水率の変化も小さく水分拡散係数 D_{θ} が含水率に大きく依存しないとき、等温条件で次のようになる。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{\theta} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (29)$$

半無限固体において、境界条件が $c = c_i (x = 0, t \geq 0)$ 、初期条件が $c = c_0 (x \geq 0, t = 0)$ であるとき、表面絶対湿度の変化に対する全移動水分量 W (kg/m²) は次のようになる。 \bar{D}_{θ} は変化した含水率範囲の平均の水分拡散係数である。

$$W = 2(c_i - c_0) \left(\frac{\bar{D}_{\theta} t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

c は絶対湿度(kg/m³)に対応する材料の含水率(kg/m³)である。従って変化した含水率範囲の平均の湿気伝導率 $\bar{\lambda}_v$ (kg/msPa)は(30)式によって次のようになる。

$$\bar{\lambda}_v = \frac{\pi}{4(c_i - c_0)^2 p_{vs}} \left(\frac{\partial \theta}{\partial h} \right) \left(\frac{W}{\sqrt{t}} \right)^2 \quad (31)$$

測定は、材料の環境の相対湿度を急激に変化させ、吸湿または放湿による含水率の変化を時間の平方根に対してプロットしその傾きを求める。また $\partial \theta / \partial h$ は吸着等温線の傾きであり、別途測定しておく。

この方法は表面の湿気伝達抵抗を考慮せず、試験体も実際には半無限ではないこと、湿気拡散率の含水率への依存が小さいなどの仮定を含んでいるが、中尾ら⁵²はその誤差の評価を行い、必要な精度で測定するための条件を検討している。

・CSTBの方法⁵³

濃度の異なるポリエチレングリコール溶液を試料の両側に配し、一定の化学ポテンシャル勾配を作る。半透膜を介しているので水分だけが低濃度側から高濃度側に移動し、その量は液面レベルの比較から求められる。

しかし、2つの溶液は共に十分大量にあるため、この水分移動による濃度の変化はないものとしている。また定常状態で試料内部の厚さ方向で駆動力は一定と考えている。

$$\mathbf{J}_L = -\lambda_\mu \frac{RTd \ln(c_1/c_2)}{dx} \quad (32)$$

ここで、 λ_μ は水分の化学ポテンシャル差を駆動力にしたときの水分伝導率、 c は溶液のモル濃度である。高分子溶液の濃度差で直接化学ポテンシャル差を与えるため、それ以外の水分駆動力（蒸気圧、温度、重力）などのはいる余地がない。また濃度の組み合わせを変化させることにより、含水率の関数として水分伝導率を求めることも出来る。装置は非常に簡単で、運転にも高度な技術を必要としない。

(2) 水分拡散係数

- ・水分の流束と含水率分布を求める方法

この方法は、水分の流束の式

$$\mathbf{J}_L = -D_\theta \nabla \theta \quad (33)$$

を用いて、水分の流束 \mathbf{J}_L と $\nabla \theta$ を測定して D_θ を求めるものである。水分の流束 \mathbf{J}_L の求め方には次の2つの方法がある。

● 試料に吸収された水分を実測する方法

Kooi⁵⁴、松本⁵⁵は重力の影響を最小限にするため、水平方向の一面吸水により水分を試料に移動させ、流入量はピペットのメニスカスの移動から求めている。流入量が一定になった時点で、試料を切断し、含水率分布を求める。この方法では得られる含水率の範囲が狭く、吸水過程の水分伝導率のみが測定される。

● 試料全体の重量増を利用する方法

Jone11⁵⁶らはALCの垂直方向の自由吸水試験を行ない、幾つか用意しておいた同じ試験体を一定時間に順番に切り出し、流入量を全体質量増と切り出した各断片の含水率から求めている。筆者ら⁵⁷は吸水過程の水分拡散係数測定にJone11らの方法を、乾燥過程の水分伝導率測定にKooiの方法を用いた。乾燥過程での試験法は、飽和吸水させた5面断湿試料の一面から放湿させ、試料内の含水率量分布の経時的な変化と全体の質量減を測定して D_θ を求めた。

この方法は定常状態でなくとも実施できるので迅速であり、含水率分布を求める時間（切断する時間）を調節すれば、広い範囲の含水率における水分拡散係数が得られる。しかし、時間をおいて次々に別な試料を切り出すためにばらつきが大きく、切断しやすい試料に限られることなどが問題であるが、含水率分布をガンマー線減衰法で非破壊測定したNielsen⁵⁸とCammerer⁵⁹の結果とはよく一致している。（図2）

(a) 吸水過程

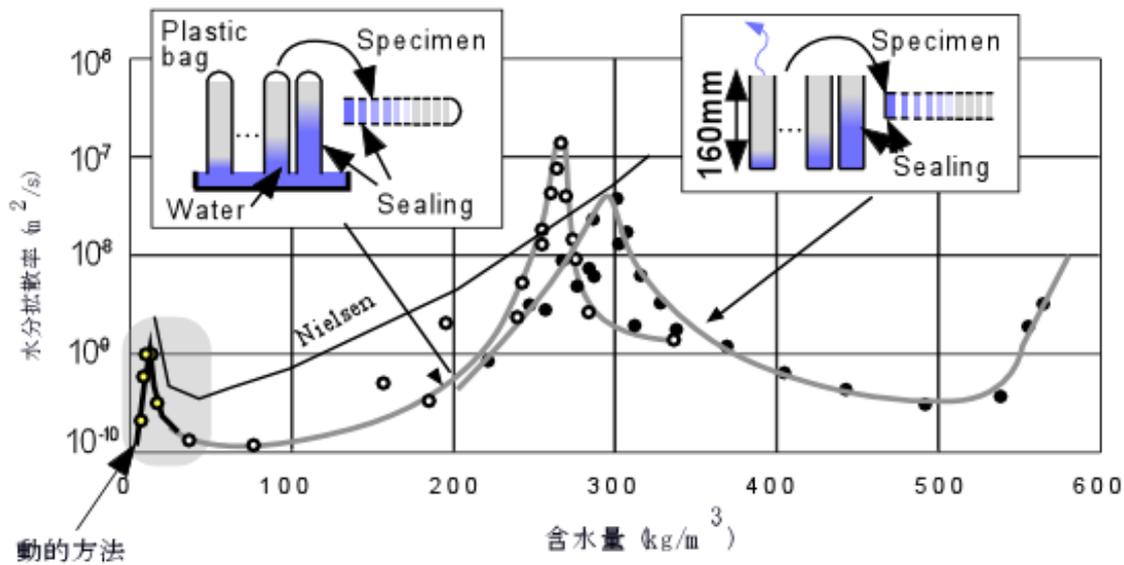


図2 オートクレーブ処理した気泡コンクリートの水分拡散係数の測定

プリズム形状のモルタル試験体 (40 x 40 x 160 mm) を10個用意し、それぞれに分断し易い様に予め20mmピッチにノッチを付けておく。これらを20℃、98%の環境に1週間放置する。次いで下面5mmを残してアルミフイルドで断湿処理する。浅く水を張った容器に解放面を水に接するように立て吸水させる。吸水開始後1、2、3、4、6、8、10、15、20、30日に各1個を回収し、8個に分断して各ピースの質量を測定する。 k 番目のピースの質量を q_k (kg)、その105℃乾燥重量を θ_{dk} (kg)、その体積を v (m³) とすれば、体積含水率 θ_k は $(\theta_k - \theta_{dk}) / v$ である。試料の断面積を A (m²)、回収のインターバルを Δt (sec) とすれば k 番目のピースにとっての水分流束は $\sum_k^8 (q_i - q_{di}) / A \Delta t$ (kg/m²sec) であり、 $D_{\theta k}$ は次のように表される。

$$D_{\theta k} = \frac{\sum_k^8 (q_i - q_{di}) / A \Delta t}{\left(\frac{\theta_k - \theta_{k+1}}{\Delta x} \right)} \quad (34)$$

(b) 放湿過程

吸水過程と同様の試験体を準備する。前述の湿潤装置を利用して、全ての試料を20℃の水道水で飽水状態にする。全ての試料について上面のみを残してアルミフイルドで断湿処理し、恒温恒湿室に放置して乾燥を開始する。およそ1、2、3、4、6、8、10、15、20、30日に各1個を回収し、8個に分断して各ピースの質量を測定する。以後は吸水過程と同様な計算により $D_{\theta k}$ が求められる。

- ・ 保存式をBoltzman変換して求める方法

この方法は、等温条件の水分収支式

$$\nabla(D_{\theta} \nabla \theta) + \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (35)$$

を、初期・境界条件 ($x=0$ のとき、どの時間でも $\theta = \theta_0$ 、 $t=0$ のとき、どの x でも $\theta = \theta_i$) の元でBoltzman変数 $\lambda = x/\sqrt{t}$ を導入すれば上式は常微分方程式

$$\frac{d}{d\lambda} \left(D_\theta \frac{d\theta}{d\lambda} \right) + \frac{1}{2} \lambda \frac{d\theta}{d\lambda} = 0 \quad (36)$$

となり、 $x(\theta, t) = \lambda(\theta)t^{1/2}$ の形の解をもつ^{6 0}。この式を積分すると、 D_θ は次式となる^{6 1}。

$$D_\theta = -\frac{1}{2} \left(\frac{d\lambda}{d\theta} \right) \int_{\theta_0}^{\theta} \lambda d\theta \quad (37)$$

各時刻の含水率分布を求めることにより、 θ とボルツマン変数 λ の関係を求め、 $(d\lambda/d\theta)$ と積分項を計算すれば D_θ が得られる。この方法は、コンクリートについて多くの測定例があり、誤差の検討も行われている^{6 2}。

・ モーメント法

ClaessonとGaffner^{6 3}は含水率分布も水分流束も測定することなく水分伝導率を測定する方法を開発した。長さ L 、断面積 A のプリズム形状の試験体を含水率 θ_1 に調整する。この試験体の5面を断湿処理し、残りの一面(長軸に直行する面の1つ)を異なる水分環境に解放しその含水率が θ_2 となるようにする。試料の片面は図3のように支持され、片面は天秤に乗せかけ、または吊られて水分移動による重量変化を測定する。時間による質量変化が定常状態となったとき、その直線の勾配 dm/dt と D_θ との関係は次のようになる。

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{A}{L} \int_{\theta_1}^{\theta_2} D_\theta(\theta) d\theta \cong -\frac{A}{L} D_\theta \Delta\theta \quad (38)$$

すなわち、 θ_1 と θ_2 の差が十分小さく D_θ は一定と見なせると仮定している。従って水分拡散係数は

$$D_\theta = -\frac{L}{A(\theta_2 - \theta_1)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (39)$$

となる。ここで求められた D_θ は θ_1 と θ_2 の平均の含水率における水分拡散係数である。この測定法によりALC、レンガ等が測定されている^{6 4}。

・ 迅速同時測定法

筆者らは、等温条件で、液水の移動が無視できるような比較的乾燥した状態で、短時間で平衡含水率と水分拡散係数を同時に決定する方法を開発した^{6 5}。試料が

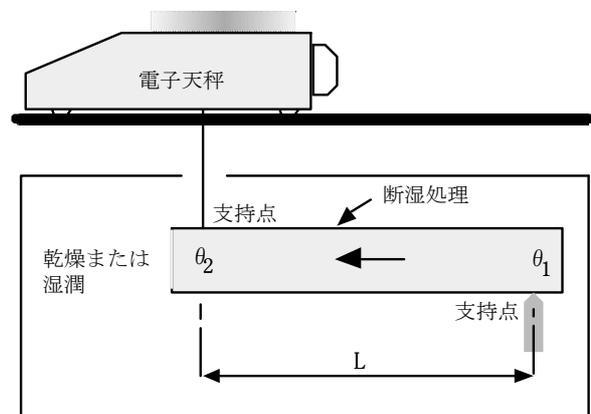


図3 モーメント法による水分拡散係数の測定

半径 r の球形の場合、含水量 θ をポテンシャルとする水分収支式は式(1)の様になる。ここで $D_{\theta V}$ は試料の拡散係数であり、小さな湿度変化（含水量変化）では一定とした。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{\theta V} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \quad (40)$$

$u = \theta r$ と置いて通常の質量保存式が得られる。初期条件と境界条件が半径 R の球の表面含水率（に対応する相対湿度）が常に一定で、吸着開始時の球内の含水量がゼロであるとき、変数分離法により次式を得る⁶⁶。

$$m(t) = m_e \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 kt) \right]$$

ここで、 $m(t)$ は有限時間経過後に球状の試料の表面から流入した全水分量、 m_e は無限時間経過後の流入

した全水分量、 $k = D_{\theta V} \pi^2 / R^2$ である。吸着のモデルを図4に示す。

これらの初期条件と境界条件は、実験条件として、(a) 試料を測定開始までの間、相対湿度0%に十分長時間保持する、(b) 次いで試料を一定の相対湿度の空気が連続的に供給されている分流式相対湿度発生装置の試料槽に導入し、吸着による質量変化を与える、ことにより達成できる。従って球状の試料に対して吸着実験を行い、次式における係数 a 、 b 、 c をカーブフィットにより十分な相関係数のもとで決定し、 a を基準乾燥質量で除することにより平衡含水量 θ_e が、また c からは水分拡散係数が推定できる。

$$m(t) = a [1 - b \exp(-ct)] \quad (n=1) \quad (42)$$

ここで $a = m_e$ 、 b は試料の形状に関する係数、 $c = k$ である。この方法で得られる水分拡散係数は吸着過程におけるものなので、脱着過程から得られたものとは高い湿度域で違いが現れる。

Garbalinska と Hedenblad より測定された水分拡散係数を図5に示す。水分拡散係数に及ぼす水セメント比の影響は小さい。

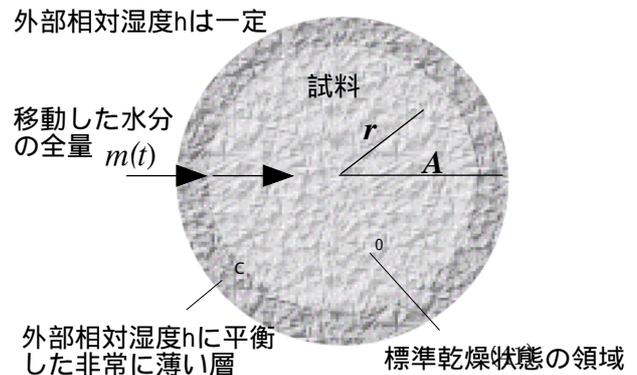


図4 動的測定法の試料モデル

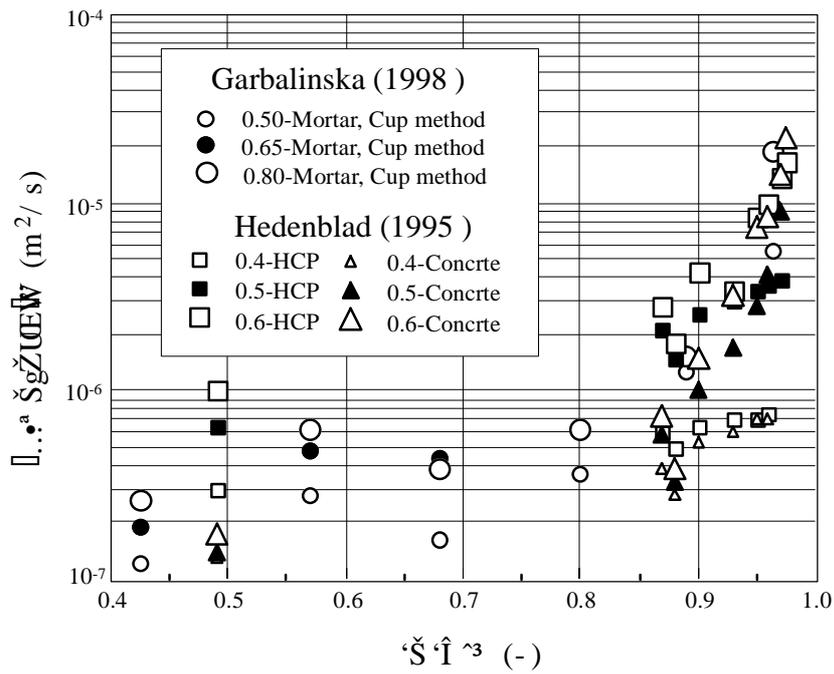


図5 セメント硬化体、モルタル、コンクリートの水分拡散係数

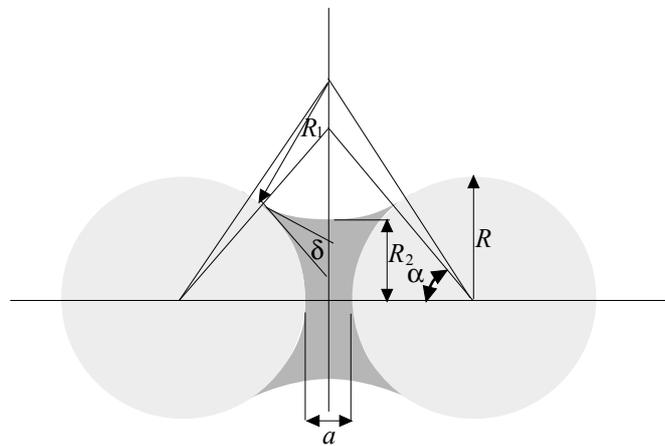


図-6 粒子の液架橋

3. 乾燥収縮の機構

乾燥収縮のメカニズム⁶⁷⁶⁸については未だに決定的な説がなく、また誤解されているところも少なくないので、既往の理論について解説し、その問題点を明らかにする。

3-1 毛管張力説

(1) Powers 式

初期 Powers⁶⁹を始め、多くの研究者は毛管張力による乾燥収縮の構成式を次のように定式化している⁷⁰⁷¹⁷²⁷³⁷⁴。

$$E \frac{\Delta l}{l} = -A \frac{RT \ln(p/p_s)}{v} \quad (43)$$

ここで E' は弾性及びクリープ係数を含む定数、A は作用面積係数である。

毛管張力説にはそれを間接的に裏付ける様な幾つかの現象が知られている。まず、重力に逆らって毛細管に水分が上昇するその力の存在である。多くの物理化学の教科書では、その力は湾曲した気液界面に起因する負の圧力であると説明する。つぎに多孔体中の水分に拡張された Kelvin 式の存在である。この式の実験的な裏付けはないが⁷⁵、半径 r のメニスカスが有する負の圧力は $-2\gamma/r$ ($=RT \ln(h/v)$) 程度という、数値を与える。

一方、粉体粒子は空気中の水分の凝縮による液橋(Liquid Bridge)により固着する。明らかに凝縮水が固体を引き寄せている様である。その力は液架橋力として粉体工学の研究対象となってきた。また臨界乾燥というメニスカスを形成させることなく水分を離脱させて収縮を避け、多孔体を得る乾燥手法がある。高野豆腐は凍結状態から昇華により水分を離脱させて得られる。臨界乾燥を用いなければ、メニスカスが生じて多孔体自体が縮退しスポンジ状の製品にならないのである。

さらに、収縮低減剤が毛管張力説に基づいて考案され、首尾良く乾燥収縮を低減したということが報告されていることも我が国の研究者に毛管張力が収縮力であるとの考えが広まっている一因であろう。以上の様な毛管張力説を支える諸現象ついて、以下にその根拠を検証する。

(2) Kelvin 式

液滴において、表面を小さくしようとする凝集力（表面張力）は半径方向では P' という内圧となり、これが液滴内の圧力を高める。この効果による化学ポテンシャルの上昇が体積仕事に等しいというのが液滴に関するケルビン式の意味である。その結果、蒸気圧は飽和蒸気圧よりも高くなり、液滴は自由水よりも早く蒸発する。図 6 において液滴の表面積は $4\pi r^2$ であり、表面のエネルギーは $4\pi r^2 \gamma$ (erg) となる。半径方向の力は r

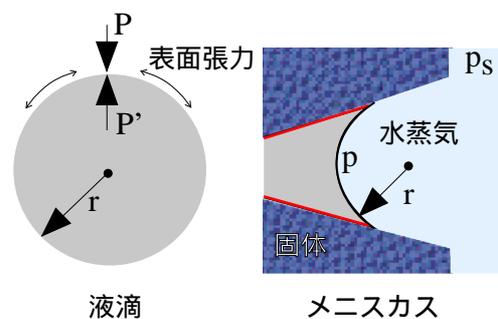


図-F ケルビン式のモデル

で微分することにより $8\pi r\gamma$ (N) となる。よって力の釣合いである $4\pi r^2(P' - P) = 8\pi r\gamma$ から

$$\Delta P = P' - P = -\frac{2\gamma}{r} \quad (44)$$

が得られる⁷⁶。この圧力差は r が無限に大きい毛細管の中の水（つまり自由水）に対して半径 r の毛細管の中の水が持つ、負の圧力ということになる。この負の圧力の意味は自由な水に接したときに受ける圧力、つまり水が水に対して有する圧力であり、他の物質にはそのままでは圧力が及ばない。

細孔の隙間にメニスカスが形成される場合、この気液界面も半径 r の曲率をもつものとする。メニスカスが吸着水膜と共存しておりその圧力（負の圧力）は等しいとすれば

$$-\frac{2\gamma}{r} = \frac{RT \ln(p/p_s)}{v} \quad (45)$$

が成り立つとするのがメニスカスに適用された Kelvin 式である。もうひとつ注意しなければならないのはこの圧力はより化学ポテンシャルの大きな水から受ける圧力なのであって、固体を引き寄せ張力ではないということである。実験では相対湿度 p/p_s の変化に対して長さ変化 $\Delta l/l$ を測定することが多いため、 $-2\gamma/r$ を計算することなく Kelvin 式の右項の相対湿度 p/p_s のみを利用することになり、気づかぬまま分離圧説（後述）をとっていることが多い。この様な場合、相対湿度 40%以上の高湿度域で実験的に成立したとしても実は分離圧説を立証しているのであり毛管張力説を立証しているのではない。

Kelvin 自身による Kelvin 式は気液界面の曲率と蒸気圧の関係として発表され、局面が凸の液滴にも、凹の毛細管に保持された液体にも普遍的に適用できるものとされた⁷⁷。しかし、実験的に確認されているのは液滴の場合と、微少粒子の溶解度が高まる場合だけである⁷⁸。Kelvin は毛細管現象の説明を意図したが、そこに欠落していたのは固体表面の影響であった。なぜ凝縮水に先立って吸着水が存在し得るかを考えるなら、細孔内の液体の蒸気圧が低下する理由を固体表面からの影響に求めざるを得ない。定説⁷⁹⁸⁰とは裏腹に、Kelvin 式の細孔内の液体への適用は多くの疑問を残したままである。

(3) 粉体粒子の液架橋力

親水性の表面を持つ粉体が大気中の水分の影響を受けて凝集する現象は、製造やハンドリングに大きく影響する。この様な付着は、粒子間を凝縮水が架橋する液架橋力に起因するものと言われ、明らかにメニスカスが固体を引き寄せている様にみえる。液架橋力は粉体工学の分野で 80 年の間研究されており⁸¹⁸²、液架橋力の大きさは、図の様な場合に次式で与えられている⁸³。

$$F = \pi R^2 \gamma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \sin^2 \alpha + 2\pi R \gamma \sin \alpha \cdot \sin(\alpha + \delta) \quad (46)$$

右辺第 1 項はあまり大きくないので、Wittmann らは $2\pi R\gamma$ で近似できるとしている⁸⁴。この様にメニスカス

が固体を引き寄せさせる力は、確かに存在する。しかしそれは相対湿度やメニスカスの曲率に依存することではなく、粒子の大きさにのみ依存している。さらに注意しなければならないのは、この引き寄せさせる力は、粒子全体をすっぽり覆った水がその凝集力によって気液界面を最小にしようとする結果であり、張力が働いているのでは無いという点である。

(4) 毛管上昇

水面に立てた細いガラス管の中を水が上昇する現象は毛細管現象として良く知られている。そして細い管ほど水が高く上昇することも疑いの余地がない。大学の物理化学の教科書には、必ず毛細管力の説明が出てくる。毛細管力の起源として、化学ポテンシャルなどを持ち出すまでもなく、水の表面張力と曲率だけでシンプルに証明されている。しかし、ここで出てくる表面張力の単位が、dyn/cm であり、物理的な意味が「液体の表面のどの部分でも単位長さの線分を考えたときにそこに加わる張力」という説明には何か釈然としないものがある。表面張力の単位は dyn/cm よりも erg/m^2 の様を書くべきで、こうすれば表面張力が界面自由エネルギーであることが良く分かる。そして、毛細管現象もやはりこの様なエネルギーが仕事に変換されている現象であることが理解できる。

太いガラス管では水面は全体としては上昇せず、管壁と水が接するところで水面がわずかに上に引き上げられている様子もしばしば見ることが出来る。管が細くなり、管壁が接近してくれば水面は全体として上昇するようになる。従って、毛細管による水面の上昇高さを問題にする際には、毛細管の半径を考慮することが必要であるが、毛細管力の起源に関してはこの管壁が自由水を引っ張り上げるところに注目する必要がある。ここではガラスの表面にある吸着水が自由水を引き上げ、重力による逆方向の力と釣り合った状態を見ているのである。引き上げる力が極端に強い場合が Tears of wine という現象で、清浄なワイングラスの管壁を濃いワインが伝い登り、液滴となって残るものである。これは毛細管が無くても生じる「毛管現象」の例であるが、いずれにしてもメニスカスの負圧を考えなくとも、毛管現象は吸着水により生じるとの解釈も成り立つ⁸⁵。

(5) 収縮低減剤の作用機構

収縮低減剤が毛管張力説に基づいて考案され、首尾良く乾燥収縮を低減したことはよく知られている。開発者の論文では、ある収縮低減剤を用いると乾燥収縮が低減されるという事実を報告するに留まらず、一般論として乾燥収縮機構を毛管張力説として確認できたとしている⁸⁶。この論文の著者は、細孔内の水の表面張力 γ を低下させれば収縮力が低減できると考えた。即ち

$$E \frac{\Delta l}{l} = -\frac{2\gamma}{r} \quad (47)$$

において γ を小さくすれば Δl も小さくなるという考えである。しかし、収縮の外的要因である相対湿度がある一定の値であるとき、 $RT \ln(p/p_0)$ の値は変わらないので、結局上式右項で γ が小さくなればそれに応じて Kelvin 半径 r も小さくなるに過ぎない。その結果、収縮低減剤を使用したものと使用しないものを同じ相対湿度まで乾燥させれば、収縮低減剤を使用したものはより小さな Kelvin 半径で平衡するので脱水量が多く

なるはずであり、実験結果もその通りであった。図、はこの論文のデータを相対湿度と脱水量の関係として表したものである。

また、収縮低減剤の使用により、実際に乾燥収縮は低減されているが⁸⁷⁸⁸、水の表面張力を低減できるすべての薬剤が収縮低減効果を持つとは限らないこと、収縮低減剤を使用せずに硬化した試験体に後から収縮低減剤を加えて効果が見られたわけではないことから、試験体の水和に影響し、水和生成物や微細構造が異なっていたことも否定できない⁸⁹⁹⁰。

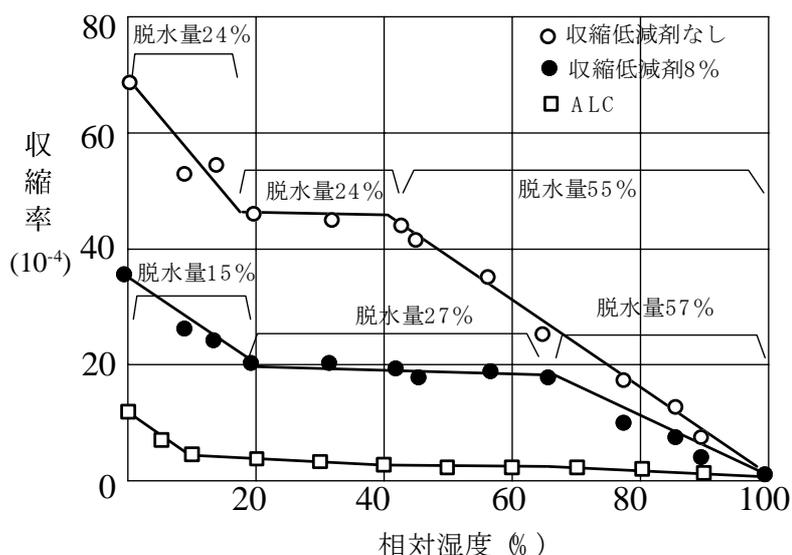
この収縮低減剤は細孔水の表面張力を下げ RH60%程度で単分子層程度まで脱水させるが、RH20%以下の収縮にはあまり効果はない。また RH20%以下の水分量から見ても結合水の量そのものが低下しているため水和に影響があったと考えられる。参考までに、同じセメント系材料でも極めて収縮の小さいものを同じ図の中に示した。オートクレーブ養生は収縮低減剤以上に効果があるが、その理由の一つに水和反応する際の水の化学ポテンシャルがあると思われる。

3-2 分離圧および浸透圧

物理化学の教科書で学ぶ浸透圧は、半透膜で仕切られている濃度の異なる溶液間に溶媒の移動が生じないように、高濃度側にかけてつり合うことの出来る圧力、といった定義になっていることが多い。浸透圧の定義をもう少し広げて、化学ポテンシャルの異なる溶媒が接しても移動が生じないようにつり合わせるための圧力、とすることができる。そうすると前に述べた吸着膜厚差を見かけの駆動力とする吸着水の流れは、浸透圧による流れということができる。

希薄溶液では溶媒の化学ポテンシャルは溶質の濃度に比例するというラウールの法則を想起されたい。純粋な水に対して、何らかの溶質を含んだ水はその濃度に応じて化学ポテンシャルが低下する。この場合は、溶けている物質との相互作用によって溶媒である水の自由エネルギーが低下するわけである。これに対し、吸着水膜では、固体表面との強い相互作用によって水の化学ポテンシャルが低下するという違いはあるが、自由な水を基準にしてこの化学ポテンシャル差が吸水力となることに変わりはない。

コロイド分散系の安定性理論などで有名なロシアの化学者 Derjaguin は吸着水膜の性質を詳細に検討し、水分子に影響する固体表面の力を分子間力や静電力などに分類した⁹¹。この様な諸力は固定表面からの距離の関数となるため、吸着水膜の中では化学ポテンシャルの低下の程度に分布が存在することになる。しかし、吸着水膜の表面付近の水が、より化学ポテンシャルが低下している吸着水膜内部の水に引かれてそちらに移



図、乾燥収縮低減剤の効果

動するわけにもいかないで、結局吸着水膜の中には圧力分布が存在すると考えざるを得ない。このような圧力は分離圧(Disjoining pressure)と呼ばれているが、前述のように浸透圧を一般的に定義するなら、分離圧も浸透圧に含まれる概念であることが分かる。

この様な浸透圧(分離圧)は水分子が水分子に対して相対的に有する圧力なので、それ以外の物質には及ばない。つまり、吸着水膜の中に分離圧(の分布)が存在するからといって、固体がその圧力を受けているわけではない。しかし Powers はこの概念に注目しこの力が細孔構造を媒介にして硬化セメントペーストの収縮に関わることを予想した。即ち、本来3分子程度の水分子の吸着で安定する環境条件が与えられているとき(例えば相対湿度 60%の雰囲気)、細孔が狭く2分子程度の水分子しか吸着できないときには、見かけ上膜厚を一定にしようとする力が固体間の隙間を押し広げようとする。逆に潜り込もうとする水が乾燥によって少なくなれば圧力は減じる。この考えは自らの凝集力で収縮する傾向をもつ硬化セメントペーストが、水によって妨害され、膨張させられているというものである。

前節で毛管張力説は物理化学的な根拠に乏しいと述べた。しかし、実験結果とはそれほど大きく違わない。その理由は毛管張力説と云いながらも実は分離圧説(ここでは浸透圧)を採用しているからであろう。ある相対圧 p/p_s のガスと平衡している液膜の最大分離圧(固体表面に最も近い部分の圧力) Π は、

$$\Pi = \frac{RT \ln(p/p_s)}{v} \quad (48)$$

となり、毛管張力の式と何ら代わるところがない。ここで v は液体のモル比容積である。

3-3 表面エネルギー

それでは、分離圧説だけで乾燥収縮を十分に説明できるのだろうか。低相対湿度域で吸着水膜が非常に薄くなり、1分子層以下の吸着となって、ゲル粒子が互いに接触するような状態になっても収縮はさらに進行する。このため分離圧説だけでは乾燥収縮全体を説明することはできず、以下の Gibbs-Bangham 理論を援用する必要がでてくる。ミュンヘン工科大学のグループは最終的に Gibbs - Bangham 理論と分離圧説を組み合わせることで乾燥収縮の理論ミュンヘンモデルを完成することになる。

Wittmann⁹²および Feldman-Sereda⁹³はこの湿度域での収縮の理由を、セメント硬化体粒子の界面自由エネルギー γ (気相-固相) が水の吸着により変化すると考えた。Gibbs の吸着式より $d\mu = RT \ln(p/p_s)$ を用いて、

$$\Delta\gamma = RT \int_0^p \Gamma d \ln(p/p_s) \quad (49)$$

ここで γ は界面自由エネルギー、 Γ は吸着水膜の厚さ、 p は水蒸気圧、 R はガス定数、 T は絶対温度である。粒子の寸法変化は界面自由エネルギーに比例するので λ を定数、 l を長さとして

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta\gamma \quad (50)$$

が成り立つとした。つまり水の吸着によりセメント硬化体粒子そのものが弛緩して膨張し、水の脱着により粒子本来の寸法に戻るための収縮が起きるという考えである。この説は相対湿度が40%以下の領域で支配的であり、それ以上の相対湿度では分離圧が収縮を支配するとする2段階のメカニズムを想定する。

以上の様に、ミュンヘンモデルにおいて乾燥収縮に関わる力は分離圧と表面エネルギーの変化である。凝集力によって自ら収縮しようとするゲル粒子に対し、この2要因は粒子間を押し広げようとしたり、粒子を弛緩させたりといずれも膨張力として作用する。しかし、この様に振る舞うゲル粒子はあたかも単結晶の物質の様に理想化されている。現実にはゲル粒子は結合水を含み、その離脱が収縮に直結することも疑いを入れない。

結合水は吸着水や凝縮水に比べてより拘束された状態、言い換えれば化学ポテンシャルがより低下した状態にある。すなわち、この結合水は吸着水や凝縮水から浸透圧を受ける。この様に考えると、結局乾燥収縮をコントロールしているのは水の化学ポテンシャルであり、浸透圧による膨張とゲルの凝集力による収縮とのバランスで体積が決まるという単一のメカニズムが働くことになる。この考えは今日の高分子ゲルの膨潤のメカニズムとして広く受け入れられているものと何ら変わらない。

4. おわりに

圧密現象は多孔体における典型的な応力-水理連成問題であり Terzaghi や Biot によって進展した。しかしコンクリートの乾燥収縮では、不飽和の水分の移動に応力が連成する。その構成関係は本稿で紹介した幾つかの古典的アプローチがあるが、ここ 10 年の間に進展した不飽和多孔体の熱・水分・応力連成モデルが注目される。その解説は筆者には遠く及ばないため、主要な参考文献を挙げるにとどめる^{9 4 9 5 9 6 9 7}。

また本稿ではあえて触れなかったが、水分収支式に現れる水分容量や拡散係数については、実に多くの推定式が存在する。非線形の収支式の計算に組み込むためには、これらの係数もポテンシャルの関数として解析的に与えられる必要があることは分かる。ただ、その中には物理的な意味見いだせない補正係数の導入、他人の実験値へのフィット、空気中の拡散係数にコンクリートの空隙特性を加えて推定するものなどが含まれる。実験値ではなく自分の手になるものだけに、容易に最終実験値（水分分布など）に合わせて修正される。だが、そのままで終わることなく、係数自体の実験を実施して推定式を再検証して頂きたいと考える。このため実験手法について詳細に過ぎたかもしれないが、お許しを頂きたい。

参考文献

-
- ¹ Edelefsen, N. E. and Anderson, A. B. C.: Thermodynamics of Soil Moisture, *Hilgardia*, 15(2), 31-298, 1943
 - ² Nitao, J. and Bear, J.: Potentials and their Role in Transport in Porous Media, *Water Resource Research*, 32(2) 225-250, 1996
 - ³ Sposito, G.: The "Physics" of Soil Water Physics, *Water Resources Research*, 22 (9) 83s-88s, 1986
 - ⁴ Corey, A. T. and Klute, A.: Application of the Potential Concept to Soil Water Equilibrium and Transport, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 3-11, 1985
 - ⁵ Scheidegger, A. E.: The Physics of Flow Through Porous Media, 3rd Ed. University of Toronto Press, 1972
 - ⁶ 村田二郎: コンクリートの水密性とコンクリート構造物の水密性設計、技報堂出版、2002
 - ⁷ The Concret Society: Permeability of Concrete and Its Control, Concrete Society technical Report, 1985
 - ⁸ Bazant, Z. P., Najjar, L. J.: Nonlinear Water Diffusion in Nonsaturated Concrete, *Materials and Constructions*, 5(25) 3-20, 1972
 - ⁹ 永松静也、佐藤嘉昭: 非線形拡散方程式によるコンクリートの脱水量の分布に関する研究、セメント技術年報, 35, 435-438, 1981
 - ¹⁰ 沼尾達弥、福沢公夫、三橋博三: 加熱乾燥を受けるコンクリートの水分逸散過程解析に関する研究、日本建築学会構造系論文報告集、1-7、1992
 - ¹¹ 橋田浩、田中享二、小池勉夫: 打設直後からの乾燥途中におけるコンクリートの含水状態、日本建築学会構造系論文報告集, 412, 1-8, 1990
 - ¹² Chaube, R. P. and Maekawa, K.: Coupled Moisture Transport, Structure Formation and Hydration in Cementitious Materials, *コンクリート工学年次論文集*, 17 (1) 639-644, 1995
 - ¹³ 秋田宏、藤原忠司、尾坂芳夫: モルタルの乾燥・吸湿・吸水過程における水分移動, *土木学会論文集*, 420, 61-69, 1990
 - ¹⁴ 籠橋忍、小澤満津雄、森本博昭, *コンクリートの湿気移動解析に関する基礎的研究*, *コンクリート工学年次論文集*, 22(2) 655-660, 2000
 - ¹⁵ Andersson, A-C., Verification of calculation methods for moisture transport in porous building materials, Document, Swedish Council for Building Research, D6:1985, 223P, 1985
 - ¹⁶ Abe, T., A mathematical model of heat and moisture transfer in concrete, *Bulletin of Fukui technical college*, Vol. Science and engineering, 21, 149-160, 1987
 - ¹⁷ Philip, J. R., de Vries, D. A., Moisture movement in porous materials under temperature gradient, *Trans. Am. Geophys. Union*, 38(2), 222-232, 195
 - ¹⁸ Matsumoto, M., Simultaneous heat and mass transfer in porous wall and analysis of internal condensation, *Int. Seminar Heat and Mass Transfer*, Dubrovnik, 1, 45-58, 1978
 - ¹⁹ Matsumoto, M., A periodic solution of moisture condensation and re-evaporation process in the building wall,

-
- Numerical Methods in Thermal Problems, 1, 819-829, 1985
- ²⁰ Sakamoto, Y., Watanabe, K., Verification of the simultaneous heat and moisture transfer model using full-scale test wall, *J. Archit. PPlann. Environ. Engng, AIJ*, 457, 39-47, 1994
- ²¹ Huang, C. L. D., Multi-phase moisture transfer in porous media subjected to temperature gradient, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 22, 1295-1307, 1977
- ²² Bazant, Z. P. and Thonguthai, W., Pore pressure in heated concrete walls: theoretical prediction, *Magazine of concrete research*, 31 (107), 67-76, 1979
- ²³ Bazant, Z. P., Chern, J-C. and Thonguthai, W., Finite element program for moisture and heat transfer in heated concrete, *Nuclear Engineering and Design*, 68, 61-70, 1981
- ²⁴ Dhatt, G., Kadje. C. and Roelandt, J-M., Coupled heat and mass transfer in ceramics at high temperature, *Numerical methods in thermal problems*, 2, 830-842, 1985
- ²⁵ Kamp, C. L., Roelfstra, P. E., Wittmann, F. H. and Mihashi, H., Diffusion mechanisms and drying of concrete at elevated temperatures, *Trans. Int. Conf. Struct. Mech. React. Technol.*, 9, 137-179, 1987
- ²⁶ Claybrook, S. W. and Muhlestein, L. D., WATRE: A program for computing water and gas released from heated concrete, *US DOE Report, Conf-85410*, 2, 775-782, 1985
- ²⁷ Watanabe, K., Tada, S., An Overview of Principles and Techniques of Moisture Properties Measurement for Building Materials and Components, *Proc. Int. Workshop on Modeling of Deterioration in Composite Building Components Due to Heat and Mass Transfer, BRI Proceedings No.6*, pp.37-75, 1998
- ²⁸ van Genuchten, M. Th., Leij, F. J. and Wu, L. eds., *Proc. Int. Workshop on Characterization and Measurement of the Hydraulic Properties of Unsaturated Porous Media*, 2 Vols., U.S. Salinity Laboratory, 1999
- ²⁹ 北野寛, 高橋千晴, 稲松照子, 塩類の飽和水溶液による湿度定点の実現方法, *計測自動制御学会論文集*, 23 (12), 1246-1253, 1987
- ³⁰ 松本衛, 松下敬幸, ハイグロスコピックの領域での気泡コンクリートの吸放湿性状, その(1)局所平衡, 線形モデルによる解析の妥当性の検討, *日本建築学会論文報告集*, No. 302, 37-45, 1981
- ³¹ Haggymassy, Jr., J., *Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption*, Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, 1970
- ³² Ahlgren, L., *Fuktfixering i Poroesa Byggnadsmaterial.*, Report 36, Division of Building Technology, The Lund Institute of Technology, 1972
- ³³ 高橋千晴, 稲松照子, 北野寛, 分流式恒湿発生装置の試作, *計測自動制御学会論文集*, 24(6), 557 -562, 1988
- ³⁴ Fisher, R. S., An Accurate Flow-Division Humidity Generator, *Proc. Int. Symp. Moisture and Humidity*, 247-249, 1985
- ³⁵ Someshwar, A. V., Wilkinson, B. W., Study of Electric Field-Induced Effects on Water Vapor Adsorption in Porous Adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 24 (2), 215-220, 1985
- ³⁶ Tada, S., Pore structure and moisture characteristics of porous inorganic building materials, in *Advance in Autoclaved Aerated Concrete*, Balkema, Rotterdam, 53-63, 1992
- ³⁷ 直野博光ほか, 微粒子表面と細孔構造の評価, *表面*, 29(5), 364-375, 1991
- ³⁸ Willems, H. H., Poullis, J. A., Massen, C. H., Microgravimetric Measurements of Water Vapour Sorption on Hydrated Cement Pastes, *Thermochimica Acta*, 103, (1)137-145, 1986
- ³⁹ Penner, E, Suction and its use as a measure of moisture content and potentials in porous building materials, in Waxler, A. (editor) *Humidity and Moisture*, Vol. 4, Reinhold publ., 1965
- ⁴⁰ Sereda, P. J., Hatcheon, N. B., Moisture equilibrium and migration in building materials, *ASTM Special Tech. Publ.*, 385, 1965
- ⁴¹ Kissel, K. and Krus, M., Experimental Determination of Building Materials Properties for Moisture Calculation, *Proc. Int. Workshop on Mass-Energy Transfer and Deterioration of Building Components - Models and Characterisation of Transfer Properties*, Paris, 322-342, 1995
- ⁴² Fagerlund, G., Determination of Pore Size Distribution by Suction Porosimetry, *Materials and Constructions*, 6(33) 191-201, 1973
- ⁴³ Gelinas, C. and Angers, R., Improvement of the Dynamic Water-Expulsion Method for Pore Size Distribution Measurement, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(9)1297-1300, 1986
- ⁴⁴ Zager, L., Porengrößenverteilung nach dem Luft-Wasser-Verdrängungsverfahren. Auswertung der Messergebnisse mit Hilfe eines elektronischen Tischrechners, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 55(1)13-17, 1978
- ⁴⁵ Xi, Y., Bazant, Z.P., Molina, L. and Jennings, H.M. :Moisture Diffusion in Cementitious Materials: Moisture Capacity and Diffusivity, *Advanced Cement Based Materials*, 1 (6) 258-266, 1994

-
- ⁴⁶ Xi, Y., Bazant, Z.P. and Jennings, H.M. :Moisture Diffusion in Cementitious Materials: Adsorption Isotherms, *Advanced Cement Based Materials*, 1 (6) 248-257, 1994
- ⁴⁷ 多田眞作、孫喜山、渡辺一正, セメント系硬化体の水蒸気吸着等温線の動的測定, *コンクリート工学年次報告集*, 22(2), pp. 775-780, 200
- ⁴⁸ Joy, F. A. and Wilson, A. G., Standardization of the dish method for measuring water vapor transmission, *Int. Symp. Humidity and Moisture*, Washington DC. (4), 259-270, 1963
- ⁴⁹ Andersson, A-C., Verification of calculation methods for moisture transport in porous building materials, Document, Swedish Council for Building Research, D6:1985, 223P
- ⁵⁰ Kari, B., Perrin, B. and Foures, J. C., Perméabilité a la Vapeur d' eau de Materiaux de Construction: Calcul Numerique, *Materials and Constructions*, 24, 227-233, 1991
- ⁵¹ Ohsawa, T., Water vapor transfer measurement method for building materials, 6th Workshop of heat subcommittee in building environment committee in AIJ, 39-46, 1976 (in Japanese)
- ⁵² Nakao, M. and Ohshima, K. 1982: Dynamic method for measuring moisture properties of building materials, *Research Paper of AIJ*, No. 315, 76-82
- ⁵³ Duforestel, T. and Miquel, A., Advanced Hygrometric Measurements, *Proc. Int. Workshop on Mass-Energy Transfer and Deterioration of Building Components - Models and Characterization of Transfer Properties*, Paris, 365-385, 1995
- ⁵⁴ Kooi, J. van der, Moisture transport in cellular concrete roofs, *Proc. 2nd Int. Symp. Moisture Problems in Building*, Rotterdam, 2.5.5, 1974
- ⁵⁵ Matsumoto, M., A Study on Simultaneous Heat and Moisture Transport and Moisture Accumulation in Building Walls, Thesis of Kyoto University, 1978 (in Japanese)
- ⁵⁶ Jonel, P., Karamustafaoglu, V. and Tepfers, R. : Determination of the coefficient of capillary flow for steam-cures lightweight concrete, *Rilem Symp. Lightweight Concrete*, Goteborg, 433-437, 1960
- ⁵⁷ Tada, S. and Nakano, S. : Microstructural Approach to Properties of Moist Cellular Concrete, *Autoclaved Aerated Concrete -Moisture and Properties*, ed. F. H. Wittmann, Elsevier, 71-88, 1983
- ⁵⁸ Nielsen, A. F., Moisture distribution in cellular concrete during heat and moisture transfer, Report 29, Tech. Univ. Denmark, Copenhagen, 219p, 1974
- ⁵⁹ Cammerer, W. F. : The capillary motion of moisture in building materials, *Proc. 2nd Int. Symp. Moisture Problems in Building*, Rotterdam, 2.1.2, 1974
- ⁶⁰ Philip, J. R. : Theory of Infiltration, *Adv. Hydrosci.*, 5, 215-296, 1969
- ⁶¹ Bruce, R. R. and Klute, A. : The Measurement of Soil Moisture Diffusivity, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 20, 458-462, 1956
- ⁶² Wang, B-X. and Fang, Z-H. : Water Absorption and Measurement of the Mass Diffusivity in Porous Media, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 31 (2) 251-257, 1988
- ⁶³ Claesson, J. and Gaffner, D. : Fukt i Porosa Byggnadsmaterial, Report 1977.1, Lund Institute of Technology, 1977
- ⁶⁴ Andersson, A-C. : Verification of calculation methods for moisture transport in porous building materials, Document, Swedish Council for Building Research, D6:1985, 223P
- ⁶⁵ 多田眞作、渡辺一正 : セメント系材料の水分容量及び水分拡散係数の同時測定, *セメント・コンクリート論文集*, No. 55, 54-61, 2002
- ⁶⁶ Crank, J. : *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Oxford Science Publications, 1975
- ⁶⁷ Young, J.F. : Physical mechanisms and their mathematical descriptions, ch.1, 4th RILEM Intl. Symp. Creep and Shrinkage of Concrete, 26-26, August, 1986, Evanston
- ⁶⁸ 永松静也, セメント・コンクリートの乾燥収縮, *コンクリート工学*, 32 (9), 31-36, 1994
- ⁶⁹ Powers, T. C. : Physical properties of cement paste, *Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cem*, 2, 577-609, 1960
- ⁷⁰ Fagerlund G. : General Theory for Shrinkage and Swelling of Porous Materials at Relative Humidities above 45 % -With Application to Concrete, *Proc. Int. Symp. Pore Struct. Prop. Mater.*, Modry, S., Svata, M., eds, 6Vols,

E123-148, 1973

- ⁷¹ 岸谷孝一, 馬場明男: 建築材料の乾燥収縮機構, セメント・コンクリート, No. 346, pp30-40, 1975
- ⁷² 長滝重義, 米倉亜州夫: コンクリートの乾燥収縮機構に関する研究, コンクリート工学年次論文集, 2, 153-156, 1980
- ⁷³ 田沢栄一, 米倉亜州夫, 田中敏嗣, 乾燥収縮低減剤がセメント硬化体の乾燥収縮及びクリープに及ぼす影響, セメント技術年報, 42, 435-438, 1988
- ⁷⁴ 下村匠, 前川宏一: 微視的構造に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, 520 (V28), 35-45, 1995
- ⁷⁵ Fisher, L. R., Direct Measurement of the Effect of Meniscus Forces on Adhesion: A Study of the Applicability of Macroscopic Thermodynamics to Microscopic Liquid Interfaces, Colloids and Surfaces, Vol. 3(4), pp303-319, 1981
- ⁷⁶ 井本 稔: 毛管現象の理論的考察, 日本接着学会誌, Vo. 23, NO. 8, pp. 318-325, 1987
- ⁷⁷ Tomson, W.: On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid, Phil. Mag. (IV)42 (282) 448-452, 1871
- ⁷⁸ Skinner, L. M. and Sambles, J. R.: The Kelvin Equation - A Review, Aerosol Science, 3, 199-210, 1972
- ⁷⁹ 近藤連一: 1. 概論, 近藤連一編著「多孔材料-性質と利用」, 技報堂, p12, 1973
- ⁸⁰ 金子克実: 13. 細孔構造と吸着, 日本化学会編「コロイド科学 1. 基礎および分散・吸着」, 東京化学同人, p. 321, 1995
- ⁸¹ 遠藤禎行, 向阪保雄: 粒子間の液架橋形成機構とその付着力, 粉体工学会誌, 33(1) 30-36, 1996
- ⁸² O' Brien, W. J. and Fan, P. L.: Capillary Adhesion, Polymer Science Technology, 9B, 621-633, 1975
- ⁸³ 近沢正敏: 粉体の付着力、表面科学。5(2) 163-164, 1984
- ⁸⁴ Ferraris, C. F and Wittmann, F. H.: Shrinkage Mechanisms of Hardened Cement Paste,
- ⁸⁵ 井本 稔: 毛管現象の理論的考察, 日本接着学会誌, Vo. 23, No. 8, pp. 318-325, 1987
- ⁸⁶ 佐藤健, 後藤孝治, 酒井公式, セメント硬化体の乾燥収縮を低減する有機質混和剤の作用機構, セメント技術年報, Vol. 37, pp65-68, 1983
- ⁸⁷ 岸谷孝一, 山本常男, 三浦豊司, 杉本貢, 乾燥収縮低減剤を添加したコンクリートの諸物性について, 日本建築学会学術講演梗概集 (関東), pp55-56, 1984
- ⁸⁸ 大浜嘉彦, 遠藤光弘, セメントモルタルの乾燥収縮に及ぼす界面活性剤系収縮低減剤の混入効果, 日本材料学会大会講演集, Vol. 31, pp259-261, 1985
- ⁸⁹ 齊藤俊夫, 佐久田昌治, 大野定俊, 嵩英雄, コンクリート乾燥収縮低減剤の実用化に関する研究, その1, 2, 日本建築学会学術講演梗概集 (関東), pp487-490, 1984
- ⁹⁰ 永松静也, 佐藤嘉昭, 真鍋宏司, セメント硬化体の乾燥収縮理論と乾燥収縮低減剤の効果について, その1, 2, 日本建築学会学術講演梗概集 (関東), pp483-486, 1984
- ⁹¹ Derjaguin, B. V., Churaev, N. V.: Polymolecular adsorption and capillary condensation in narrow slit pore, J. Colloid and Interface Science, 54, 157-175, 1976
- ⁹² Wittmann, F. H.: Surface Tension Shrinkage and Strength of Hardened Cement Paste, Materials and Structures, 1 (6), 547-552, 1968
- ⁹³ Feldman, R. F. and Sereda, P. J.: A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption-Length Change and Mechanical Properties, Materials and Structures, 1 (6), 509-52, 1968
- ⁹⁴ 田辺忠顕: 遷移材令時のコンクリート物性数理モデル, 電力土木, 3-8, 1998
- ⁹⁵ Schrefler, B. A.: A General Model for the Mechanics of Saturated-Unsaturated Porous Materials, Materials and Structures, 22, 323-334, 1989
- ⁹⁶ Coussy, O., Eymard, R. and Lassabatere, T.: Constitutive Modeling of Unsaturated Drying Deformable Materials, J. Eng. Mech., 124 (6), 658-667, 1998
- ⁹⁷ Grasberger, S. and Meschke, G.: A Hygro-Thermal-Poroplastic Damage Model for Durability Analyses of Concrete Structures, ECCOMAS 2000, Barcelona, 2000