

論文 化学ポテンシャルを考慮した交流2電極法による含水率、凍結水率の算定

桂修^{*1}, 吉野利幸^{*2}, 漆崎要^{*3}, 鎌田英治^{*4}

要旨: 著者らは既報⁵⁾で、交流2電極法による含水量測定法の適用をマイナスの温度域にまで拡張し、凍結条件下の比抵抗の増加を水分凍結量の増加としてとらえたセメント硬化体中の凍結水量測定法を提案した。しかし、その適用には限界があり、低含水域および -4.5°C 以下の低温域には対応していなかった。本研究では、既報⁵⁾の実験結果を再検討し、比抵抗の対数値が、含水平衡をもたらす相対湿度の対数値と広い範囲で比例することを見出した。この結果は、化学ポテンシャルを考慮した温度、電気伝導度と含水率、凍結水率の理論的な関係で説明でき、交流2電極法による含水率、凍結水率の算定可能範囲を広げることができた。

キーワード: 化学ポテンシャル, 温度, 電気伝導度, 含水率, 凍結水率

1. はじめに

コンクリートは多孔質材料であり、その硬化セメントペースト部分には大小様々な空隙があり、空隙中には水が存在する。コンクリートの諸性状を考察するにはそれら水分の在り方が重要な関心事となっている。

コンクリート中の含水分布、及びその経時変化を非破壊で知る方法として、電気抵抗の変化から推定する方法がある。古くは十代田らの研究¹⁾、その後、鎌田ら²⁾、笠井ら³⁾の研究、さらに文献2)の方法を発展させた著者らによる研究⁴⁾があり、電気抵抗及び誘電率の測定による含水率測定法が報告されている。

著者らはこの含水率の測定方法をマイナスの温度域にまで広げ、セメント硬化体の電気抵抗、温度から凍結水率を算定する方法を提案してきた⁵⁾。しかし、その方法では、比抵抗の温度依存性は移動度の温度依存性から理論的に説明されるとしたものの、比抵抗の含水率依存性に実験により得られた線形性を用いていたため、理論的には不明確な部分を残し、水分の状

態や相変化に関して得られている熱力学的な知見と対応させるには至らなかった。

本研究は、交流2電極法の理論を明確とし、その適用範囲を広げることが目的としたもので、既報⁵⁾で得られた実験結果を再検討して理論的考察を加えたものである。

2. 検討に用いた実験結果

本研究での検討には、既報⁵⁾で得られた硬化セメントペーストによる実験結果を用いた。実験の概要を以下に示す。

2.1 実験計画及び方法

実験計画を表-1に示す。試験体は、硬化セメントペーストとし、実験中のセメントの水和反応の進行による組織の変化を避けるため、材齢3ヵ月まで水中養生を行った。水セメント比は細孔構造の影響を把握する目的で、30%、50%の2水準とした。また、含水率は調湿に用いた飽和塩類の相対湿度と平衡する6水準とし、各相対湿度下で定質量となるまで乾燥させることで、含水平衡をもたら

*1 北海道立寒地住宅都市研究所生産技術部材料開発科 工修 (正会員)

*2 北海道立寒地住宅都市研究所生産技術部材料開発科長 工博 (正会員)

*3 北海道大学大学院 工学研究科建築工学専攻 (正会員)

*4 北海道大学大学院教授 工学研究科 工博 (正会員)

表- 1 実験計画

水セメント比	調湿相対湿度	最低温度
30%	100%	-80℃
	95%	-45℃
	90%	
50%	75%	-45℃
	66%	
	32%	

す相対湿度と対応可能な値とした。なお、相対湿度100%の条件は水中養生直後に試料表面の水をクレープ紙を用いてふき取ったものである。凍結水量測定のための測定温度範囲は20℃から-45℃とし、相対湿度100%のものについてのみ最低温度を-80℃とした。また、水蒸気を用いた等温吸着による比表面積の測定を行った。

(1) 試験体

セメントは普通ポルトランドセメントを用い、試験体形状は4×4×16cmの直方体とした。試験体中心部には打込み時に、温度測定用の熱電対を取り付けた電気抵抗測定用のステンレス製電極を注意深く埋設した。

(2) 含水量の調整

打込み後の試験体はブリーディングが終了するまで20℃封緘とし、その後、型枠ごと20℃の水中で養生を行い、材齢2日で脱型した。脱型後の試験体は材齢3ヵ月まで20℃の水中で養生を継続した。水中養生終了後の電気抵抗測定用試験体は表-2に示す塩類の過飽和溶液を用いて所定の相対湿度に調湿したデシケーター中で定質量となるまで乾燥した。各デシケーター中には調湿中の炭酸化を防止するためソーダ石灰を同封した。

(3) 電気抵抗および試験体含水率の測定

調湿した試験体は質量測定後、表面からの乾燥および吸湿を防ぐため直ちにポリエチレンフィルムで封緘し、電気抵抗と温度の測定に供した。試験体内部に大きな温度勾配が生じないよう温度の変化を毎時1.7℃に制御したプログラム恒温槽内で冷却、加温し、試験体中心部の温度および電気抵抗の経時変化を測定した。

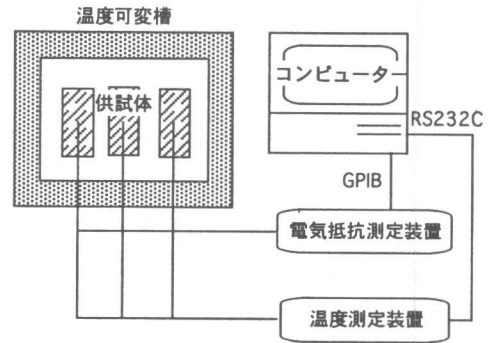


図- 1 交流2電極法による測定システムの概要

測定に用いたシステムを図-1に示す。温度測定には熱電対およびデータロガーを、電気抵抗の測定にはLCRメーターを用い、コンピュータ制御により測定間隔を15分とした多点の自動測定を行った。電気抵抗の測定では、試験体中に埋設した電極で生ずる電解質の分極効果を避けるために1kHzの交流を用い、印加電圧は1Vとした。測定された電気抵抗Rは、比抵抗ρが既知な塩化カリウム溶液を用いてあらかじめ得られている各電極の形状係数Sfを用いて次式により比抵抗ρに換算した。

$$R = S f \cdot \rho \tag{1}$$

ここに Sf: 電極固有の形状係数

電気抵抗測定後の試験体は、質量測定後、105℃に調整した電気炉内で恒量となるまで乾燥し、質量変化から含水率を算定した。

(4) 比表面積の測定

材齢3ヵ月まで水中養生を行った試験体を破碎し、5mmふるいを全量通過し、2.5mmふるいにとどまるものを採取し、D乾燥を行ったものを比表面積測定用の試料とした。

比表面積は、水蒸気を用いた20℃における等温吸着曲線からBET法により算定した。試料は約10gとし、1週間のD乾燥後、表-2に示す塩類の過飽和溶液を用いて相対湿度10, 20, 32, 42, 66, 90%に調湿したデシケーター内で順次吸着、脱着を行い質量変化を測定した。BET法による比表面積の算定は相対湿度10~42%の吸着側の4データを用いて行った。

表-2 所要の相対湿度と使用した塩類

相対湿度(%)	使用した塩類
10	ZnCl ₂ 塩化亜鉛
20	CH ₃ COOK 酢酸カリウム
32	CaCl ₂ 6aq 塩化カルシウム
42	K ₂ CO ₃ 2aq 炭酸カリウム
66	NaNO ₂ 亜硝酸ナトリウム
75	NaCl 塩化ナトリウム
90	ZnSO ₄ 7aq 硫酸亜鉛
95	Na ₂ SO ₃ 7aq 亜硫酸ナトリウム
100	H ₂ O 水

2.2 実験結果

実験で得られた温度と比抵抗の関係を水セメント比ごとに図-2, 図-3に示す。同一温度では、相対湿度が低い低含水率のセメント硬化体で比抵抗が大きくなり、また、各水セメント比、含水率で、温度の上昇にともない比抵抗値が低下する傾向が示されている。

図-4に調湿に用いた相対湿度と、乾燥過程の含水率の関係を示す。

図-5に20℃における水蒸気を用いた等温吸着曲線を示す。吸着側の相対湿度10~42%の4点を用いて算定されたBET多点法による比表面積は、水セメント比30%, 50%でそれぞれ70.51m²/g, 83.01m²/gであり、また、BET単分子吸着量はそれぞれ0.0214ml/g, 0.0255ml/gであった。

3. 考察

3.1 含水率

既報⁵⁾では、電解質溶液の電気伝導機構に関する理論的な検討から比抵抗の対数値と絶対温度の逆数値が線形となることを示し、実験結果からこれを確認している。また、実験結果から比抵抗の対数値と含水率の関係が線形であるとして算定を行っていた。しかし、図-6に示すように、比抵抗の対数値と含水率の関係は相対湿度が66%以上の範囲では線形であるが、相対湿度32%の場合には直線近似からはずれ、適用の限界であった。

図-7は比抵抗の対数値と相対湿度の対数値の関係を示したものである。図-6の場合に線形

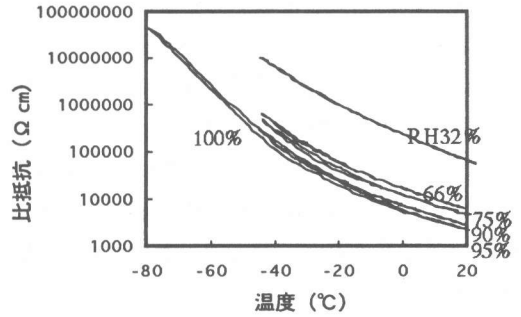


図-2 温度と比抵抗の関係 (W/C=30%)

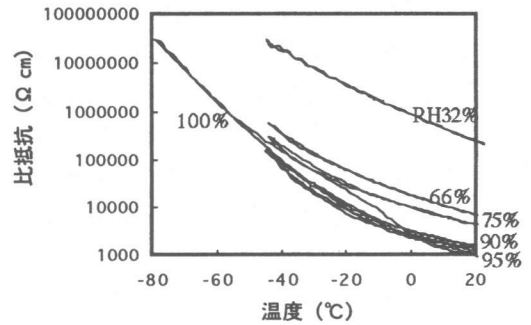


図-3 温度と比抵抗の関係 (W/C=50%)

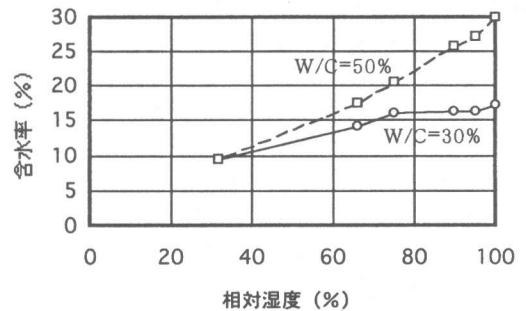


図-4 相対湿度と試験体含水率 (105℃絶乾基準)

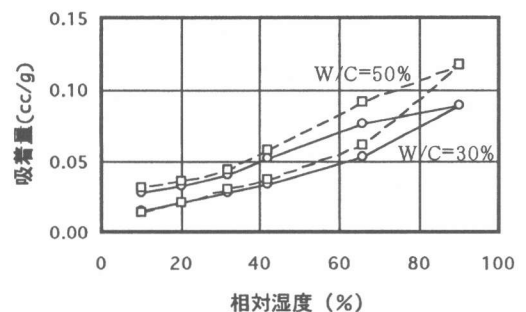


図-5 等温吸着曲線

性はずれた相対湿度32%を含めて高い線形性が認められる。この新たな知見をもとに、以下に理論的な考察を行う。既報⁵⁾では、含水率依存性を実験式から導いていたが、本研究では、比抵抗と温度、相対湿度の関係を、溶液中のイオンがBoltzmann分布に従うものと仮定した電解質濃度の温度、およびエネルギー依存性から導いた。

電解質溶液の電気伝導については以下に示す理論が示されている⁶⁾。

ある電解質溶液の電気伝導度Kは比抵抗 ρ の逆数であり、電解質のモル電導率 Λ と濃度Cにより式(2)で記述される。溶液中の電解質が多種類である場合は、各電解質の電気伝導度Kの総和が溶液全体の電気伝導度となる。

$$K = 1 / \rho = \Lambda \times C \quad (2)$$

ここに

Λ : 電解質溶液のモル電導率($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

C : 電解質溶液濃度(mol cm^{-3})

ここで、溶液中のイオンがBoltzmann分布に従うものと仮定し、溶液の単位体積中にあるイオンiの平均数を C_i とすれば、平均よりEだけ大きいエネルギーを持つ単位体積中のイオンiの数 C_i' は式(3)となる。

$$C_i' = C_i \exp(-E/kT) \quad (3)$$

ここに

k : ボルツマン定数 (J K^{-1})

T : 絶対温度 (K)

ここで、セメント硬化体中に存在する電解質溶液である細孔溶液を考える。等温等圧条件で相対圧 p/p_0 の蒸気と平衡する細孔溶液において、式(2)中のエネルギーEは電気化学ポテンシャルと水の化学ポテンシャルにより式(4)で記述されるものとする。

$$E = (\mu_e + \mu_w) / N_A \quad (4)$$

ここに

μ_e : 電気化学ポテンシャル (J/mol)

$$\mu_e = RT \ln(\gamma_i \cdot C_i)$$

γ_i : 電解質iの活量係数 C_i : 電解質iの濃度

μ_w : 水の化学ポテンシャル (J/mol)

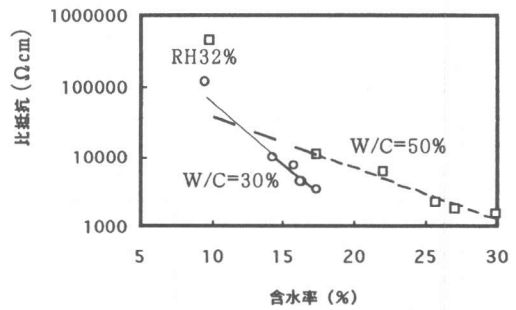


図-6 含水率と比抵抗の関係 (測定温度10℃)

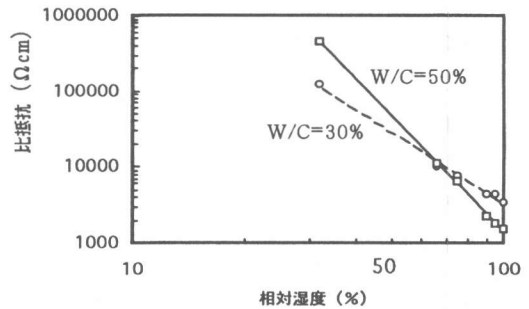


図-7 相対湿度と比抵抗の関係 (測定温度10℃)

$$\mu_w = RT \ln(p/p_0)$$

N_A : アボガドロ数 (mol^{-1})

R : 気体定数 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) = $N_A \cdot k$

式(3)の両辺をアボガドロ数 N_A で除したモル濃度を用い、式(3)、式(4)を式(2)に代入して式(5)が得られる。

$$K_i = \Lambda_i' C_i \exp(-(\mu_e + \mu_w) / RT) \quad (5)$$

細孔溶液の電気伝導度Kは温度T、細孔溶液の電解質濃度 C_i 、電気化学ポテンシャル μ_e 、水の化学ポテンシャル μ_w に依存する。

セメント硬化体中の細孔溶液の組成は、ごく初期を除けば OH^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} の各イオンを持続して含有し、あまり大きな変化は見られないとされている⁷⁾。個々の調査のセメント硬化体で乾燥しても細孔溶液中の化学平衡は維持されていると仮定すると、乾燥に伴う細孔溶液中の電解質濃度変化はないと考えられ、式(5)中の電気化学ポテンシャルは一定とみなすことができ、式(5)中の物理定数を定数にまとめて整理すると電気伝導度Kは絶対

温度と水の化学ポテンシャルによって次式で記述される。

$$\ln(K) = -\ln(\rho) = a_1 + a_2/T + a_3\mu_w/T \quad (6)$$

ここに a_1, a_2, a_3 : 定数

水の化学ポテンシャル μ_w は $\mu_w = RT\ln(p/p_0)$ と記述され、相対圧 p/p_0 の対数に比例することから、温度が一定の場合には電気伝導度の逆数である比抵抗の対数値と相対圧の対数値が比例することとなり、図-7に示された比抵抗と相対圧の関係が理論的に説明される。

ここで、実験結果から含水率を算定し、実測値との対応を検討する。

温度および電気抵抗の測定は試料内外の水分子の出入りが無いとみなされる封緘状態で行ったことから、測定中の化学ポテンシャルの変化は無視し、20℃で平衡した状態での化学ポテンシャルを用いることとする。絶対温度の逆数と水の化学ポテンシャルを説明変数とし、比抵抗の対数値を目的変数として重回帰分析を行い式(6)中の実験定数を決定した。絶対温度、比抵抗から算定した水の化学ポテンシャルを絶対温度(293K)と気体定数で除し20℃でセメント硬化体中の水が平衡する相対圧を得、図-4に示した相対湿度と含水率の関係から補間によりセメント硬化体中の含水率を算定した。こうして得られた含水率の実測値と算定値の関係を図-8に示す。非常によい適合が示されており、算定に用いた方法が妥当であるものと考えられる。

3.2 凍結水率

水の交流電気伝導度は測定温度が-10℃、周波数が1kHzの条件で約 $10^{-6}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ と低い値を示すが、これは周波数にも依存し、交流電場の周波数が高くなると電気伝導度も高くなる。この交流電気伝導度の周波数依存性は水の誘電率と関連しており、氷の静電的誘電率は99、高周波誘電率は3.2であり、誘電率の観点からは、氷は誘電体(絶縁体)とみなされている⁸⁾。

低温下で、細孔中の水が氷へと相変化する

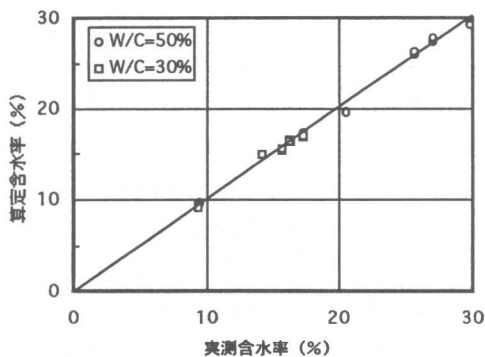


図-8 実測含水率と算定含水率

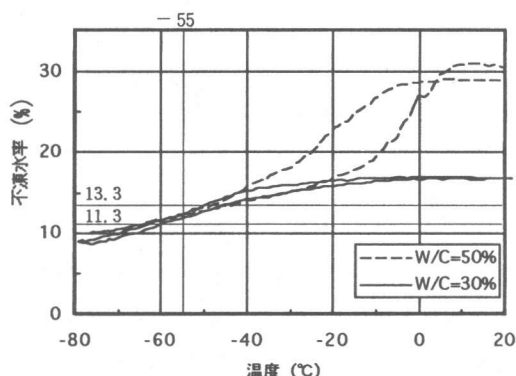


図-9 不凍水率と温度の関係

ことにより、電解質伝導に寄与していた溶液の一部が絶縁体である氷になる。氷は不純物をほとんど含まないことから、凍結による不凍水量の減少は乾燥の場合と同様に溶媒である水の減少となる。氷が電気的には絶縁体であり、かつ、不凍水の濃度変化は無視できると仮定すると、含水率に対する扱いと同様に、不凍水の化学ポテンシャル、温度と電気伝導度の関係が式(6)により記述される。また、水-氷界面の表面張力と水蒸気-水界面の表面張力が等しいと仮定すると、含水率の算定と同様に相対湿度と含水率の関係から不凍水率を得ることができる。以上の仮定に基づき試算した不凍水率と温度の関係を図-9に示す。

本研究で示した方法は不凍水の化学ポテンシャルから不凍水率を算定するものであり、直接不凍水量を測定するものではない。その

ため、試算された結果を他の方法による測定結果と比較することでその妥当性を検討した。Bagerらは低温熱量計を使用し、飽水状態の硬化セメントペースト中の不凍水量の測定を行い、その結果、 -55°C で不凍水として存在するのはBET単分子層で約5.2層に相当する水であることを示している⁹⁾。本研究で用いた試料のBET単分子吸着量は水セメント比30%、50%でそれぞれ0.0217cc/g、0.0255 cc/gであった。これから、BagerらによるBET単分子層で約5.2層に相当する不凍水率を算出すると、それぞれ、11.3%、13.3%が得られ、これを図-9中に示す。交流2電極法による結果と量的にはほぼ対応することから、測定法の妥当性が示されたものと考えられる。また、算定にあたって水の化学ポテンシャルを用いていることから、今後、交流2電極法による測定結果に水の状態や相変化を記述する熱力学的な知見を対応させた検討が可能となる。

凍結水率は、含水率から図-9に示した不凍水率を減じることで得られる。凍結水率と温度の関係を図-10に示す。約 -80°C までの広い範囲で凍結水率が算定され、水セメント比50%の試料では凍結過程と融解過程で明瞭なヒステリシスループが認められている。

4. 結論

交流2電極法によるセメント硬化体中の含水率、凍結水率測定について、既報⁵⁾で示した実験結果を再検討し、化学ポテンシャルを考慮した理論的検討を行った結果、交流2電極法による含水率、凍結水率算定の理論的立場を明確とし、適用範囲を広げることができた。また、水分の化学ポテンシャルを考慮したことで、今後、セメント硬化体中の水分の状態、相変化を扱う熱力学的な知見と対応させることが可能となった。

参考文献

1)十代田三郎ほか：モルタル及コンクリートの

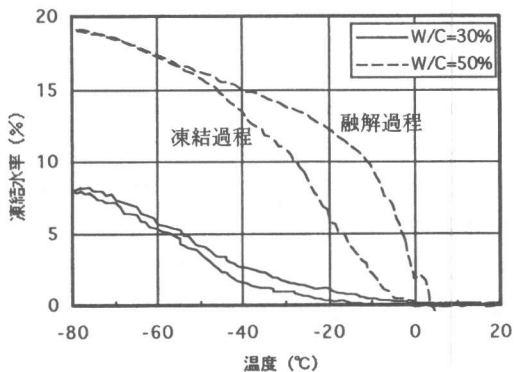


図-10 凍結水率と温度の関係

含水率の電気的測定法、日本建築学会研究報告、第34号、1955.11

- 2)鎌田英治ほか：コンクリート内部の含水量の測定、セメント技術年報 No.30、1975
- 3)笠井芳夫ほか：埋め込みセラミックセンサによるコンクリートの含水率測定方法、第20回セメント・コンクリート研究討論会、論文報告集、1993.11
- 4)桂修ほか：交流2電極法によるコンクリート中の含水率測定についての理論的検証、コンクリート工学年次論文報告集、第16巻第1号、pp. 735-740、1994.6
- 5)桂修ほか：交流2電極法によるセメント硬化体中の凍結水量測定と水分凍結の細孔構造依存性、コンクリート工学論文集、第7巻第1号、pp. 57-66、1996
- 6)Moore, W. J., 藤代亮一訳：物理化学, 東京化学同人, pp. 427-478, 1993
- 7)Diamond, S., Effect of Two Danish Flyashes on Alkali Contents of Pore Solution of Cement-Flyash Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 383, 1981
- 8)前野紀一：氷の科学, 北海道大学図書刊行会, pp. 94-113, 1990
- 9)Bager D. H., Sellevold E. J.: Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 1-Room Temperature Cured Pastes with Variable Moisture Contents, Cement and Concrete Research. Vol. 16, pp. 709-720, 1986