

塩類風化抑制のための  
磨崖仏の覆屋環境と塩溶液移動に関する基礎的研究

令和二年

高取 伸光



## 序文

本論文は、建築物や屋外文化財の塩類風化抑制手法としての覆屋による環境制御手法と、脱塩を目的とした多孔質材料中の塩溶液移動に関する基礎的研究を行ったものである。

歴史的建築物や遺構のような屋外文化財の多くは、降雨時には湿り、晴天時には乾燥するように、その材料内部に微細な空隙構造を数多く有する多孔質材料である。空隙中の水分は周辺の温湿度環境に影響を受け、時には結露やカビの発生を誘発し、時には乾湿を繰り返すことで材料の劣化を引き起こすなど、建築内の環境あるいは文化財自身の保存に影響を及ぼすことが広く知られている。

また、建造物<sup>1</sup>の空隙内に流入する水分は他の溶質を含むことがある。例えば、酸性雨は硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)や窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)などを含み、海岸近傍では海中に含まれる塩分が飛来し雨水に溶解することで外表面から流入したり、地下水や土壌水は地盤に溶け込んだ溶質を含む。このように塩を含む様々な溶質が降雨や風雨、地盤を通じ材料中に浸透してくる。そのため、建造物にとって塩の存在は水分と同じぐらい日常的な存在であると言える。

多孔質材料中に浸透してきた塩は、多くの場合空隙中の水分中にイオンの形として存在する。一方、周辺環境の変化に伴い塩が材料表面で析出し固着することで表面の構造が変化し建造物の外観を損うことがある。あるいは空隙内の温度・湿度状態の変化に伴い塩が材料内で析出することでその空隙構造を破壊するといったことがある。これらの現象は塩類風化と総称され、屋外文化財の保存の観点において極めて重要な課題である。

塩類風化の抑制は対象ごとに様々な方法が取られるが、一般的には Fig. 1 に示すように、1) 周辺環境の制御などを用い、材料中の塩の析出そのものを抑制する、あるいは析出した塩の熱膨張や水和反応といった環境変化に伴う応力の発生を防止する方法、2) 貼付材などを用い材料内に存在する塩を取り除く、いわゆる脱塩と呼ばれる方法、3) 防水材・撥水材などを用い、材料内への塩の侵入を防ぐ方法、といった3つの方法に大きく分けられるだろう。

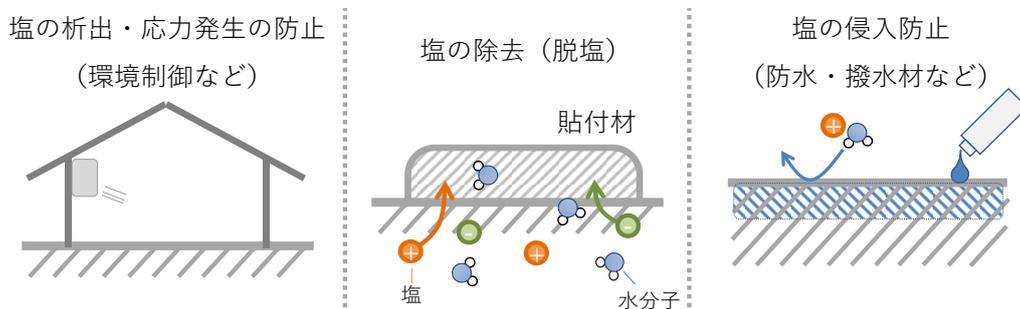


Fig. 1 塩類風化の各種抑制方法

<sup>1</sup> ここでは建築物や屋外文化財を総称して建造物と呼ぶ。

ここで、塩の侵入抑制は塩類風化を抑制するのに最も有効な手段の一つであるが、屋外文化財のように周辺環境と切り離すことの出来ない対象にとって塩の供給源を断つことは困難である場合が多い。そこで本研究では屋外文化財の塩類風化抑制方法として、環境調整を用いた塩の析出・応力発生抑制方法および脱塩方法に着目する。

なお、環境調整を用いた塩の析出・応力発生抑制手法の特徴および問題点は以下のようにまとめられる。塩の析出および応力の発生は、対象となる建造物を構成する材料物性や形状、異方性や不均一性、日射環境や風環境などの影響を受ける。そのため似たような形状の屋外文化財であってもその周辺環境ごとに、あるいは同一の対象内であっても部位ごとに塩の析出およびその劣化傾向は大きく異なることがある。従って、塩の析出および応力の発生を抑制するためには対象ごとの目標環境の設定が極めて重要である。ここで、環境を調整する方法は大きく、空調などを用いた機械制御による方法と、覆屋などを用いたパッシブな制御方法の2つに分類することができ、それぞれに長所および短所が存在するが、上述のような塩の析出および応力の発生原因を考慮した環境調整を行うことが必要不可欠である。

一方、実環境下で保存される文化財内部の温度や水分、塩の状態を直接測定することは困難であること、また各対策手法の効果を実環境で実行し検証することは困難であることから、数値解析による材料内部の状態を予測する技術は極めて重要である。例えば、実環境下を想定した数値解析モデルを作成し、材料内部の熱や水分、塩の状態を解析的に把握することが出来れば、塩の析出量および発生する応力の大きさを定量的に明らかにした上で塩類風化抑制方法を検討することが可能になる。

ここで、数値解析により適切な解を求めるためには、実現象を十分に再現できる基礎方程式や、方程式に用いられる物性値などの変数を適切に決定することが求められる。建築環境工学分野では、これまで土壌や建築材料といった多孔質材料中の熱と水分の同時移動問題に対し様々な検討がなされており、例えば松本の熱水分同時移動方程式については実現象を十分再現できることが示されている。一方、塩の存在については近年、多孔質材料中に存在する塩の析出や応力発生メカニズムに関する研究が進められているものの、塩を含んだ溶液の移動メカニズムに関する検討は十分とは言えない。特に土壌物理学や生物物理学の分野で議論されているような電磁気力による溶液移動や浸透現象は考慮されておらず、移動現象を支配する駆動力あるいは多孔質材料中における塩を含んだ溶液の移動に関わる物性値についての議論は十分とは言えない。このことは脱塩方法を開発するにあたり極めて重要な課題と言えよう。

以上を踏まえて本論文の第1部では、日本の大分市に存在する、現在塩類風化が危惧されている元町石仏と呼ばれる崖に直接掘られた仏像（磨崖仏）を対象に、その塩類風化原因および覆屋による塩類風化抑制効果を数値解析により明らかにした。なお、実環境下において多孔質材料中の塩溶液は複数の溶質を含むため、溶液の特性を正確に把握することは困難を極める。一方、塩の拡散による移動速度は塩溶液の移流に伴う移動速度に比べ極めて遅いこと、地盤深部の塩濃度は極めて希薄であることから、地盤内部の塩溶液の移動は純水の移動と大きく変わらないことが期待される。そこで第1部では、元町石仏および石仏を保護する覆屋を模した解析モデルを

作成し、既往の多孔質材料中の熱と水分のみの移動を考慮した解析により石仏内の熱水分性状を明らかにし、この数値解析の結果が石仏および覆屋内部の温湿度環境変動の傾向を十分再現できることを明らかにした。この結果を用いて、塩の析出を温度変化に伴う溶解度の低下および水分の蒸発に伴う濃度上昇に依存するものと扱うことで塩類風化の危険性を評価し、元町石仏における塩類風化の原因および、覆屋による塩類風化抑制効果について検討を行った。なお塩の応力発生については、元町石仏で確認されている塩のうち、塩類風化への影響度が最も大きいと言われている硫酸ナトリウム塩の応力発生プロセスが、その塩固有の相状態の変化に起因するという近年多く確認されている知見に基づくことでその評価を行った。

一方、元町石仏では地下水が塩および水分の供給源として存在するため、環境制御のみでは塩の析出を完全には抑制することが出来ない。そのため本論文の第2部ではこの課題の解決を目的とした脱塩による塩類風化抑制方法に着目した。第1部では石材、特に凝灰岩のような電荷を持たない多孔質材料中の塩溶液移動傾向が、純水の移動傾向と大きくは変わらないとすることで熱水分移動のみを考慮した数値解析により塩の析出傾向を考慮したが、脱塩時のように温度や含水状態、塩濃度の変化が激しい環境下、あるいは材料が静電気力を有する場での塩の移動量を正確に把握するためには、熱水分のみを考慮した解析では不十分である。しかしながら、前述のように建築環境工学分野では多孔質材料中における塩溶液の移動、特に浸透現象や材料電荷が溶液移動に与える影響を適切に考慮した基礎方程式については十分に議論がなされていない。

そのため第2部では、多孔質材料、特に電荷を有する材料中における塩溶液の移動現象を再現できる熱水分塩同時移動方程式を構築すること目的とし、松本の非平衡熱力学に基づく熱水分同時移動方程式を塩を含んだ理論として発展させる。なお純水の移動を塩溶液の移動に拡張するにあたり、生物物理学および土壌物理学の分野における塩溶液の浸透移動理論を参考とした。ここでは塩溶液移動の駆動力を自由水を基準とし、毛管力、重力、静電気力、塩濃度差、自由水との差圧（内部圧と呼称）に分類し、中でも建築環境工学分野において議論が不十分である静電気力、塩濃度差、内部圧による溶液移動の基礎方程式ならびに駆動力のモデル化方法について検討を行った。なお、電荷を有する多孔質材料中の静電気力および塩濃度差に伴う移動現象のモデル化にあたり、電荷を有する材料表面に形成される溶液の電気二重層構造に着目することで浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力と塩濃度差の連成問題とみなした。また、粘土を用いた浸透による脱塩に関する既往研究の実験結果を、数値解析により再現することで本研究で提案した熱水分塩同時移動方程式が電荷を有する多孔質材料中における塩溶液の浸透現象を再現できることを示した。さらに、この結果を用い浸透を用いた脱塩の利用可能性について検討を行った。

総括では本論文で得られた成果をまとめるとともに、建築環境工学分野および塩類風化に関する分野における本論文の今後の課題と応用性・発展性について示した。



# 目 次

## 序文

## 第 1 部 覆屋の改修による元町石仏の塩類風化抑制効果の解析的検討

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 第 1 章. 序論 .....                      | 1  |
| 1.1 研究の背景 .....                      | 1  |
| 1.2 既往の研究 .....                      | 2  |
| 1.2.1 地盤に接する文化財の保存 .....             | 2  |
| 1.2.2 塩類風化のメカニズムと数値解析によるその予測技術 ..... | 3  |
| 1.3 第 1 部の目的と方法 .....                | 4  |
| 1.4 第 1 部の構成 .....                   | 5  |
| 参考文献 .....                           | 6  |
| 第 2 章. 元町石仏における保存対策の経緯 .....         | 8  |
| 2.1 はじめに .....                       | 8  |
| 2.2 1986 年から 1996 年における保存修理事業 .....  | 9  |
| 2.2.1 はじめに .....                     | 9  |
| 2.2.2 地質調査結果 .....                   | 9  |
| 2.2.3 地下水排水工事 .....                  | 10 |
| 2.2.4 1995 年度における覆屋の改修 .....         | 12 |
| 2.3 2011 年から 2016 年における保存修理事業 .....  | 13 |
| 2.3.1 はじめに .....                     | 13 |
| 2.3.2 塩の析出に関する環境調査 .....             | 13 |
| 2.3.3 2015 年における覆屋の改修 .....          | 14 |
| 2.4 本章のまとめ .....                     | 16 |
| 参考文献 .....                           | 17 |
| 第 3 章. 元町石仏の劣化状況と覆屋内および周辺環境の調査 ..... | 18 |
| 3.1 はじめに .....                       | 18 |
| 3.2 目視観察による劣化状況調査 .....              | 18 |
| 3.2.1 塩の析出および劣化状況 .....              | 18 |
| 3.2.2 藻類および蘚苔類・カビの繁茂状況 .....         | 23 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.3   | 覆屋内および周辺環境調査結果と考察.....                     | 24 |
| 3.3.1 | 覆屋内外の温湿度.....                              | 26 |
| 3.3.2 | 覆屋の気密性.....                                | 28 |
| 3.3.3 | 覆屋内に流入する日射性状.....                          | 31 |
| 3.3.4 | 地盤内部の水分性状.....                             | 32 |
| 3.3.5 | 元町石仏周辺の風環境.....                            | 34 |
| 3.4   | 本章のまとめ.....                                | 35 |
|       | 参考文献.....                                  | 36 |
|       |  |    |
| 第4章   | 本研究における塩類風化の検討方法.....                      | 37 |
| 4.1   | はじめに.....                                  | 37 |
| 4.2   | 本研究で対象とする塩の種類.....                         | 37 |
| 4.3   | 塩類風化の検討方法.....                             | 37 |
| 4.3.1 | 水分の蒸発と塩の析出過程.....                          | 37 |
| 4.3.2 | 塩の破壊過程と本研究における塩類風化の検討方法.....               | 39 |
| 4.4   | 本章のまとめ.....                                | 39 |
|       | 参考文献.....                                  | 40 |
|       |  |    |
| 第5章   | 石仏を含む崖面および覆屋壁体内の熱水分移動を考慮した覆屋内温湿度解析モデル..... | 41 |
| 5.1   | はじめに.....                                  | 41 |
| 5.2   | 基礎方程式.....                                 | 41 |
| 5.3   | 解析対象.....                                  | 42 |
| 5.3.1 | 石仏を含む崖面の2次元モデル.....                        | 42 |
| 5.3.2 | 覆屋壁体の1次元モデル.....                           | 43 |
| 5.3.3 | 崖面及び覆屋壁体を連成した覆屋内空間解析モデル.....               | 46 |
| 5.4   | 解析条件.....                                  | 46 |
| 5.4.1 | 熱水分境界条件.....                               | 46 |
| 5.4.2 | 解析に用いる材料の熱水分物性値.....                       | 48 |
| 5.4.3 | 覆屋内に入射する日射量の収支と覆屋および石仏に当たる日射量の算定方法.....    | 51 |
| 5.5   | 解析方法.....                                  | 55 |
| 5.5.1 | 基礎方程式の離散化.....                             | 55 |
| 5.5.2 | 計算における物性値の平均化方法.....                       | 57 |
| 5.5.3 | 熱水分収支式の計算方法.....                           | 58 |
| 5.5.4 | 飽和を超えた水分の取り扱い.....                         | 59 |
| 5.6   | 本章のまとめ.....                                | 60 |
|       | 参考文献.....                                  | 61 |

|  |    |
|--|----|
| 第6章. 覆屋内温湿度変動が磨崖仏の塩類風化に及ぼす影響の数値解析 .....                    | 62 |
| 6.1 はじめに.....  | 62 |
| 6.2 計算条件.....  | 62 |
| 6.3 測定値と解析値の比較.....  | 64 |
| 6.4 石仏内部の熱水分性状に関する検討.....                                  | 65 |
| 6.4.1 石仏の形状および地下水の浸透による影響.....                             | 65 |
| 6.4.2 覆屋内温湿度の変化による影響.....                                  | 66 |
| 6.4.3 石仏内部の含水状態と水分の蒸発位置に関する検討.....                         | 67 |
| 6.4.4 覆屋内に入射する日射による影響.....                                 | 70 |
| 6.4.5 覆屋正面扉の開閉による影響.....                                   | 71 |
| 6.4.6 覆屋の気密性による影響.....                                     | 72 |
| 6.5 覆屋内環境が石仏の塩類風化に与える影響の検討.....                            | 73 |
| 6.5.1 覆屋内温湿度の変動と塩の析出に関する考察.....                            | 73 |
| 6.5.2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の相変化の季節変動に関する考察..... | 74 |
| 6.5.3 改修前における元町石仏の塩類風化の危険性に関するまとめ.....                     | 78 |
| 6.6 本章のまとめ.....  | 79 |
| 参考文献.....  | 80 |
| <br>   |    |
| 第7章. 覆屋の改修が石仏の塩類風化に与える影響の熱水分移動解析による評価.....                 | 81 |
| 7.1 はじめに.....  | 81 |
| 7.2 計算条件.....  | 81 |
| 7.2.1 再現性確認を目的とした条件.....                                   | 81 |
| 7.2.2 覆屋の改修による石仏の塩類風化抑制効果の検証を目的とした条件.....                  | 81 |
| 7.3 測定値と解析値の比較.....  | 82 |
| 7.3.1 覆屋内温湿度.....  | 82 |
| 7.3.2 地盤温度・水分化学ポテンシャル.....                                 | 85 |
| 7.3.3 解析による実環境の再現性に関する考察.....                              | 86 |
| 7.4 覆屋の改修による塩類風化抑制効果の評価.....                               | 87 |
| 7.4.1 改修が覆屋内温湿度変動に与える影響の検討.....                            | 87 |
| 7.4.2 改修が石仏内の塩の析出に与える影響の検討.....                            | 89 |
| 7.4.3 硫酸ナトリウムの相変化に関する検討.....                               | 91 |
| 7.5 本章のまとめ.....  | 93 |
| 参考文献.....  | 94 |
| <br>   |    |
| 第8章. 結論.....   | 95 |
| 8.1 第1部のまとめ.....   | 95 |
| 8.2 今後の課題と展望.....  | 97 |
| <br>   |    |
| 第1部の記号説明.....  | 99 |

## 第2部 脱塩を目的とした粘土鉱物中における塩溶液移動理論に関する基礎的研究

|  |     |
|--|-----|
| 第1章. 序論 .....                                  | 101 |
| 1.1 研究の背景 .....                                | 101 |
| 1.2 多孔質材料中における熱と水分および塩などの同時移動に関する既往研究 .....    | 102 |
| 1.3 塩溶液の浸透現象に関する既往研究 .....                     | 104 |
| 1.3.1 半透膜を介した界面現象としての浸透現象 .....                | 104 |
| 1.3.2 粘土鉱物のような電荷を有する材料中の浸透現象 .....             | 105 |
| 1.4 本研究の目的と方法 .....                            | 106 |
| 1.5 第2部の構成 .....                               | 107 |
| Appendix .....                                 | 109 |
| 参考文献 .....                                     | 113 |
| 第2章. 電荷を有する多孔質材料中における熱水分塩移動の基礎方程式 .....        | 117 |
| 2.1 はじめに .....                                 | 117 |
| 2.2 物質移動に関する非平衡熱力学の基礎理論 .....                  | 119 |
| 2.2.1 熱力学第一法則と熱力学的周囲 .....                     | 119 |
| 2.2.2 熱力学第二法則とエントロピー .....                     | 120 |
| 2.2.3 Gibbs 自由エネルギーと化学ポテンシャル .....             | 121 |
| 2.2.4 線形現象論法則および交差効果に基づく物質移動理論 .....           | 123 |
| 2.3 非平衡熱力学に基づく電荷を有する多孔質材料中塩溶液移動の基礎方程式 .....    | 124 |
| 2.3.1 非平衡熱力学に基づく塩溶液移動の基礎方程式 .....              | 124 |
| 2.3.2 多孔質材料中における溶液移動の駆動力と化学ポテンシャル .....        | 126 |
| 2.3.3 材料電荷を考慮した多孔質材料中における塩溶液移動の基礎方程式 .....     | 132 |
| 2.4 熱および水蒸気の移動を連成した多孔質材料中における熱水分塩同時移動方程式 ..... | 135 |
| 2.4.1 非等温場における熱・水分・塩同時移動の基礎方程式 .....           | 135 |
| 2.4.2 本研究で用いる多孔質材料中における熱水分塩同時移動方程式 .....       | 138 |
| 2.5 本章のまとめ .....                               | 141 |
| Appendix .....                                 | 142 |
| 参考文献 .....                                     | 145 |
| 第3章. 電荷を有する多孔質材料中溶液の静電気力による移動理論 .....          | 147 |
| 3.1 はじめに .....                                 | 147 |
| 3.2 溶液の電気二重層構造の概要 .....                        | 148 |
| 3.2.1 SGC モデルに基づく電気二重層の構造 —拡散層とヘルムホルツ層— .....  | 148 |
| 3.2.2 電気二重層中の電位分布と対イオンの分布 .....                | 149 |
| 3.3 電気二重層構造を考慮した多孔質材料中溶液の静電エネルギー .....         | 151 |
| 3.3.1 電気二重層を考慮した溶液構造のモデル化 .....                | 151 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.3.2 | 多孔質材料中溶液が有する静電エネルギーと化学ポテンシャル .....       | 154 |
| 3.3.3 | 電気二重層の分離に関する考察 .....                     | 157 |
| 3.4   | 電荷を有する多孔質材料中溶液の静電気力による移動理論 .....         | 158 |
| 3.4.1 | 系と外界の定義および前提条件 .....                     | 158 |
| 3.4.2 | 静電気力による多孔質材料中溶液移動の基礎方程式 .....            | 159 |
| 3.4.3 | 静電気力の塩濃度依存性に伴う塩溶液移動に関する検討 .....          | 159 |
| 3.4.4 | まとめ .....                                | 161 |
| 3.5   | 本章のまとめ .....                             | 162 |
|       | 参考文献 .....                               | 163 |
|       |  |     |
| 第4章.  | 電荷を有する多孔質材料中溶液の塩濃度差による浸透移動理論 .....       | 164 |
| 4.1   | はじめに .....                               | 164 |
| 4.2   | 非平衡熱力学に基づく媒質の濃度差による物質拡散の基礎理論 .....       | 165 |
| 4.3   | 多孔質材料中における浸透現象の物理的なメカニズムと溶液の浸透移動理論 ..... | 166 |
| 4.3.1 | 非平衡熱力学に基づく溶液の浸透移動理論に関する既往研究 .....        | 166 |
| 4.3.2 | 摩擦論的解釈に基づく非平衡熱力学における物質移動 .....           | 170 |
| 4.3.3 | 多孔質材料の半透膜性能に関する考察 .....                  | 171 |
| 4.4   | 電荷を有する多孔質材料中溶液の塩濃度差による浸透移動理論 .....       | 173 |
| 4.4.1 | 電気二重層構造を考慮した濃度差による多孔質材料中溶液移動の基礎方程式 ..... | 173 |
| 4.4.2 | 電気二重層構造の変化を考慮した粘土中の反射係数のモデル化 .....       | 174 |
| 4.5   | 本章のまとめ .....                             | 176 |
|       | Appendix .....                           | 177 |
|       | 参考文献 .....                               | 178 |
|       |  |     |
| 第5章.  | 浸透圧の形成・解消過程における塩溶液移動のモデル化に関する考察 .....    | 179 |
| 5.1   | はじめに .....                               | 179 |
| 5.2   | Leaky membrane を介した NaCl 溶液の浸透圧測定 .....  | 179 |
| 5.2.1 | 実験概要 .....                               | 180 |
| 5.2.2 | 実験結果の分析と考察 .....                         | 181 |
| 5.3   | 数値解析における浸透圧のモデル化に関する検討 .....             | 182 |
| 5.3.1 | 基礎方程式 .....                              | 182 |
| 5.3.2 | 解析モデルおよび解析条件 .....                       | 183 |
| 5.3.3 | 解析結果の分析と浸透圧の上昇過程および解消過程に関する考察 .....      | 184 |
| 5.4   | 数値解析における内部圧のモデル化に関する考察 .....             | 186 |
| 5.5   | 本章のまとめ .....                             | 187 |
|       | 参考文献 .....                               | 188 |

|   |     |
|---|-----|
| 第6章. 粘土鉱物を用いた脱塩実験の熱水分塩同時移動理論による数値解析 ..... | 189 |
| 6.1 はじめに .....                            | 189 |
| 6.2 浸透による脱塩に関する既往研究 .....                 | 189 |
| 6.3 基礎方程式 .....                           | 191 |
| 6.3.1 前提条件 .....                          | 191 |
| 6.3.2 流量計算式 .....                         | 191 |
| 6.3.3 熱・水分・塩分収支式 .....                    | 193 |
| 6.3.4 溶液の駆動力の取り扱い .....                   | 194 |
| 6.4 解析方法 .....                            | 196 |
| 6.4.1 解析対象 .....                          | 196 |
| 6.4.2 境界条件 .....                          | 196 |
| 6.4.3 水分飽和時における内部圧のモデル化方法 .....           | 197 |
| 6.4.4 析出塩の計算方法 .....                      | 198 |
| 6.5 解析条件 .....                            | 199 |
| 6.5.1 材料の熱水分物性値 .....                     | 199 |
| 6.5.2 NaCl 溶液の物性値 .....                   | 203 |
| 6.5.3 水蒸気の状態量の算出方法 .....                  | 205 |
| 6.6 計算条件および初期条件 .....                     | 206 |
| 6.7 数値解析の結果と考察 .....                      | 207 |
| 6.7.1 粘土中における塩溶液の移動現象の再現性検証 .....         | 207 |
| 6.7.2 溶液移動の駆動力に関する感度解析 .....              | 210 |
| 6.7.3 浸透を用いた脱塩の利用可能性 .....                | 215 |
| 6.8 本章のまとめ .....                          | 216 |
| Appendix .....                            | 217 |
| 参考文献 .....                                | 220 |
| 第7章. 結論 .....                             | 222 |
| 7.1 第2部のまとめ .....                         | 222 |
| 7.2 今後の課題と展望 .....                        | 224 |
| 第2部の記号説明 .....                            | 226 |

## 総括

## 本研究に関する論文発表

## 謝辞

## 第 1 部

覆屋の改修による元町石仏の塩類風化抑制効果の解析的検討



## 第1章. 序論

### 1.1 研究の背景

磨崖仏とは、崖面に直接彫刻された石仏の総称であり、このような石仏は国内外問わず幅広く存在している。磨崖仏は彫刻された崖面と切り離すことが出来ないことから、風雨や岩盤を通じた熱や水分の影響を受け劣化が生じやすい環境にあり、これまでも多くの磨崖仏で水分の浸透による問題が指摘されてきた [1]。

元町石仏は大分市を代表する磨崖仏の一つであり、1934年に国指定史跡に指定されており、中央に位置する薬師如来像、向かって右に位置する毘沙門天立像、吉祥天立像、善膩師童子立像、左に位置する不動明王立像、矜羯羅・制吒迦二童子立像といった石仏群から構成されている (Fig. 1-1)。他の磨崖仏同様元町石仏においても様々な劣化が問題視されており、これまでも高い地下水位を原因とした石質の剥落、石仏表面における塩の析出やそれに伴う石質の剥落、藻類や蘚苔類の繁茂などが確認されている。

そのため、元町石仏ではこれまでこれらの劣化抑制を目的とした様々な保存修理事業がなされてきた。近年行われた主な事業としては、地下水位を下げることを目的とした排水トンネル及び集水ボーリング孔の設置が1988年から1990年度にかけて、石仏を保護するための覆屋の改築 (Fig. 1-2) が1995年度に行われた [2]。一方、地下水位の低下および覆屋の改築以降、塩、特に硫酸ナトリウム (以下  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) の析出およびそれに伴う塩類風化への懸念が増してきたため、塩類風化抑制を目的とした覆屋の改修工事が2015年に再度行われた。

一方で、塩の析出量や石質の剥落の危険性を現地調査から定量的に判断することは難しく、覆屋改修以前の環境下における元町石仏の塩類風化の危険性や、覆屋の改修による塩類風化抑制効果については不明である。特に、改修では覆屋の断熱性、気密性および室内の日射・熱取得の削減に関する改修がなされたが、同様の手法が他の磨崖仏の塩類風化抑制手法として適切であるのかという点には疑問が残る。



Fig. 1-1 元町石仏群の構成



Fig. 1-2 覆屋外観

## 1.2 既往の研究

### 1.2.1 地盤に接する文化財の保存

古墳や磨崖仏のような地盤に直に接する文化財は、地盤を通じた水分浸透の影響を受けやすく、水分に由来する様々な劣化が生じやすい環境にある。例えば、高松塚古墳では石室内の壁画のカビによる汚損が、日田市のガランドヤ古墳では装飾壁画面での塩の析出による壁画の汚損及び石材の剥落が、白杵市の白杵磨崖仏では凍結破砕が懸念されるように文化財ごとに多様な劣化現象が懸念されている。しかしながら、これらの文化財はその文化財的価値ゆえに現場から移築、移転することが難しく、現場における適切な保存環境、保存方法の提案が求められる。

このような地盤に接した文化財の保存を現地で保存することを目的とし、その対策方法を検討した例として、森井 [3]は白杵磨崖仏・ホキ石仏第二群を対象とし、凍結破砕による劣化を抑制することを目的とし、寒冷時における冷風の侵入を防ぐためのカーテンを開放型の覆屋に設置することで冬季の温度低下を抑え凍結破砕を抑制する手法を提案し、現地における実測調査によりその効果を明らかにしている。また、Zehnder et al. [4]は、スイスのバーゼル大聖堂を対象に、室内温湿度の変動と析出した塩のモニタリングにより周辺環境が塩類風化に与える影響について検討を行っている。

このように現地における環境調査結果のみから保存対策を検討する例が存在する一方で、数値解析を用いた保存環境のシミュレーションにより、対策後の環境変化や対策の効果を検討しつつ保存対策を検討する試みも行われている。例えば、李ら [5]は高松塚古墳を対象とし、石室の発掘前後の石室内温湿度変化を明らかにすること、また同様の古墳が発掘された場合の保存対策や環境制御方法を提案することを目的とし、石室内部の温湿度を求める熱水分数値移動解析によりその方法を検討した。また、吉田ら [6]はスコータイ・スリチュム寺院の大仏を対象に、大仏表面における変色の実態を明らかにすることを目的とし、数値解析により大仏内部の水分蒸発と大仏表面における変色の関係を検討し、Ogura et al. [7]は敦煌莫高窟内を対象に、数値解析により窟内の温湿度を再現し、過去の状況の推定から壁画の劣化要因と考えられる塩の析出量を検討し、脇谷 [8]は平城宮跡遺構展示館を対象とし、露出展示遺構に生じる劣化現象を整理し、熱水分数値移動解析に土壤中の物質移動理論を連成することで遺構展示館内の温湿度環境および周辺地盤の酸化還元環境について検討を行い、芥子ら [9]は釜尾古墳を対象とし、石室内部の装飾壁画の劣化要因と懸念されている石室内の「濡れ」のメカニズムを数値解析により検討した。また、Jassen et al. [10]は収蔵施設を対象とし、数値解析により建築の環境性能を把握しパッシブ換気による湿気除去性能の評価し、Lacanette et al. [11]は数値流体解析によりラスコー洞窟内における熱水分性状を明らかにし、外界気象および人の入退室による影響を検討した。このように、数値解析は文化財の保存対策を検討するにあたり、極めて有用な手段であることが知られている。

一方で、数値解析では実環境を完全に模擬したモデルを作成することは困難であるため、対象や問題設定に応じて実環境を要素ごとに分割し簡易化する必要がある。ここで、古墳や遺構などを対象に数値解析を用いて文化財内部の熱水分移動と劣化現象の関係を検討した研究はいくつ

か存在するが、磨崖仏を対象とした研究例はこれまでになく、磨崖仏の塩類風化対策を検討するにあたり考慮すべき要素については不明な点が多い。例えば、古墳も磨崖仏同様地盤に直に接しているため地盤を通じた水分の浸透が問題となるが、古墳では保存対象である装飾や埋葬品が墳丘の地盤などで埋められ密閉された石室内に存在しているが、磨崖仏は半屋外空間に曝される、あるいは覆屋に守られているといったように周辺環境が大きく異なる。また磨崖仏は周辺住民の信仰の対象であり、参拝者の来観が頻繁に生じるため、覆屋の開閉に伴う換気や人体による熱水分の発生といった環境の不規則かつ急激な変動の影響を受ける。このような特徴を考慮した磨崖仏の塩類風化問題を予測するモデル化方法については未だ明らかにされていない。

### 1.2.2 塩類風化のメカニズムと数値解析によるその予測技術

塩類風化は、石や土のように材料中に微細な空隙を有する多孔質材料において頻繁に見られる劣化現象であり、その内部に存在する塩や水分、熱の状態と密接な関係がある。塩類風化は大きく、材料内に析出した塩がその構造を破壊するものと、材料表面に析出した塩が固着し、その表面構造を変化させることで美観を損なうもの(エフロレッセンスと称される)に分類される。このとき、析出塩は水分に再度溶解することで材料構造を変質させない場合も存在するため、塩の析出と材料の破壊は同義ではない。また、塩による材料構造の破壊メカニズムは主に熱膨張や水和反応、結晶化時に発生する応力が原因とされている [12]一方で、各現象による応力の大きさは塩の種類ごとに異なる挙動を示すことが知られている。そのため塩の種類に応じた応力発生機構の把握が必要とされている。

塩類風化は世界中の文化財において生じている主な劣化現象の一つであるため、様々な研究が行われてきている。例えば、吉田 [13]は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の結晶成長によるコンクリートの劣化現象について、温度サイクルを与える促進劣化試験により現地で確認された硫酸塩による物理的劣化を再現できることを明らかにしており、Scherer [14]は塩の結晶化が及ぼす圧力について実験および理論の両側面から考察を行い、多孔質材料内部の塩結晶が材料を破壊するメカニズムについて検討を行っている。また、元町石仏においても問題とされている  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  について、Flatt [15]は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  が相ごとに異なる溶解度を持ち、その溶解度差により非常に過飽和な塩溶液が形成され強大な破壊性を持つということを理論的に示している。

このように塩類風化メカニズムに関する研究は数多くなされている一方で、実現象を数値解析的に再現する手法、特に多孔質材料中における熱と水分、塩の移動や析出塩による応力発生に関する理論については未だに検討の余地が残る。例えば、Ogura et al. [7]は、材料中の熱・水分・塩の移動を考慮した数値解析により材料中における塩の析出量を定量的に評価しているが、材料中に含まれる溶質を塩化ナトリウム塩に限定している。また、Koniorczyk [16]は多孔質材料内部における塩の移動と結晶化に着目し、熱と水分、塩の移動に加え、塩の析出・溶解を考慮に入れ、塩の析出に伴う結晶化圧力を求める数値解析モデルの提案を行い、Derluyn [17]は試験体内部に存在する  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液の移動と破壊現象を X 線 CT により把握し、多孔質材料中における熱と水分、塩の移動を考慮した数値解析の再現性を確かめるように、塩の移動、析出および破壊現

象を統一的に表現しようと試みているが、塩を含むことによる溶液の移動特性の変化については理論的な説明がなされていないこと、塩の種類ごとの応力発生機構については考慮されておらず、応力の計算方法については未だ議論の余地があること、実環境下の場合、多孔質材料は複数のイオン種を含んだ溶液を内包しているがこれらの理論では単一種の塩のみを想定していること、といったように多孔質材料中における塩の移動および析出を含む塩類風化を十分に再現できる理論については未だ議論の余地がある。

一方で、桑原ら [18]や石崎ら [19]、水谷ら [20]のように塩の拡散による移動速度は塩溶液の移流による移動速度に比べ極めて遅いことから、塩の析出を温度変化に伴う溶解度の低下および水分の蒸発に伴う濃度上昇に起因すると仮定することで、実在の文化財の塩類風化の傾向を塩の存在を考慮しない熱水分のみの移動を考慮した数値解析により簡易的に検討した例はいくつか存在するように、塩の存在を考慮しなくとも熱および水分の変化傾向であれば十分に再現できる場合があることが知られている。一方、塩の存在を考慮しない解析であらゆる文化財の熱および水分の挙動を再現できるかについては議論の余地があり、特に磨崖仏に関しても同様の手段が適用可能かについては議論の余地がある。

### 1.3 第1部の目的と方法

本研究の最終的な目標は、元町石仏において懸念されている塩の析出や塩類風化を出来る限り抑制する保存環境の制御方法を提案することである。ここで本研究第1部では2015年に行われた覆屋の改修に着目し、覆屋改修以前における元町石仏の塩類風化の危険性と、覆屋の改修による塩類風化抑制効果を明らかにすることで、覆屋を用いた環境調整による磨崖仏の塩類風化抑制手法について検討を行う。

なお本研究では、現地調査から元町石仏の劣化状況および塩類風化の要因である周辺環境の調査を行い、これらの結果をもとに数値解析モデルおよび解析に必要な情報を明らかにした。

数値解析ではこれらの調査結果をもとに、石仏を含む崖面を2次元で、また石仏を覆う覆屋を壁体ごとに1次元でモデル化し、これらを連成した覆屋内温湿度環境解析モデルを作成した。このモデルを基に松本の提案した熱水分同時移動方程式 [21]を用いた数値解析を行うことで、石仏内部および覆屋内の熱水分性状の形成過程を明らかにした。なお、塩類風化については、1) 対象とする塩は、一般的に破壊力の大きいと考えられている  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を想定し、2) 塩の析出傾向は温度変化に伴う溶解度の低下および水分の蒸発に伴う濃度上昇に依存し、3) 塩類風化は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相が無水和物(Thenardite)から十水和物 (Mirabilite) に変化する際に生じるという Flatt [15]の理論を用い、4)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相はその場の温度と湿度により瞬時平衡する、という仮定を置くことで、石仏内部の温湿度の年間変動から塩類風化の生じやすさを検討した。

## 1.4 第1部の構成

本研究第1部は以下のように構成される (Fig. 1-3).

第1章では、元町石仏のように地盤に接する文化財の保存および塩類風化の対策方法に関する既往研究についてまとめ、本研究の目的およびそれを達成する方法について示した。

第2章では、元町石仏におけるこれまでの保存対策と周辺環境の変化について文献調査を行い、元町石仏の塩類風化の原因について考察を行った。

第3章では、現在における元町石仏の劣化状況およびその周辺環境の調査の結果について示し、元町石仏の塩類風化の原因について考察を行った。

第4章では、Flatt [15]の理論に基づいた  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  による塩類風化プロセスについて示すとともに、本研究における塩類風化の評価方法を示した。

第5章では、元町石仏を含む地盤や覆屋のモデル化方法および数値解析に用いた基礎理論、解析に用いた手法、解析を行うにあたり必要となる物性値といった数値解析の概要を示した。

第6章では、覆屋改修以前における元町石仏の塩類風化の危険性を明らかにすることを目的とし、数値解析結果の分析を行った。ここでは特に石仏の2次元性といった石仏の形状や、地下水や覆屋の気密性、覆屋内への日射の影響に着目した。

第7章では、覆屋の改修による元町石仏の塩類風化抑制効果を評価することを目的とし、数値解析結果の分析を行った。ここでは覆屋の環境性能を断熱性、気密性、覆屋内への日射・熱取得に分類し、各性能の向上による元町石仏の塩類風化効果を検討した。

第8章では、各章で得られた結果のまとめと今後の課題について示した。

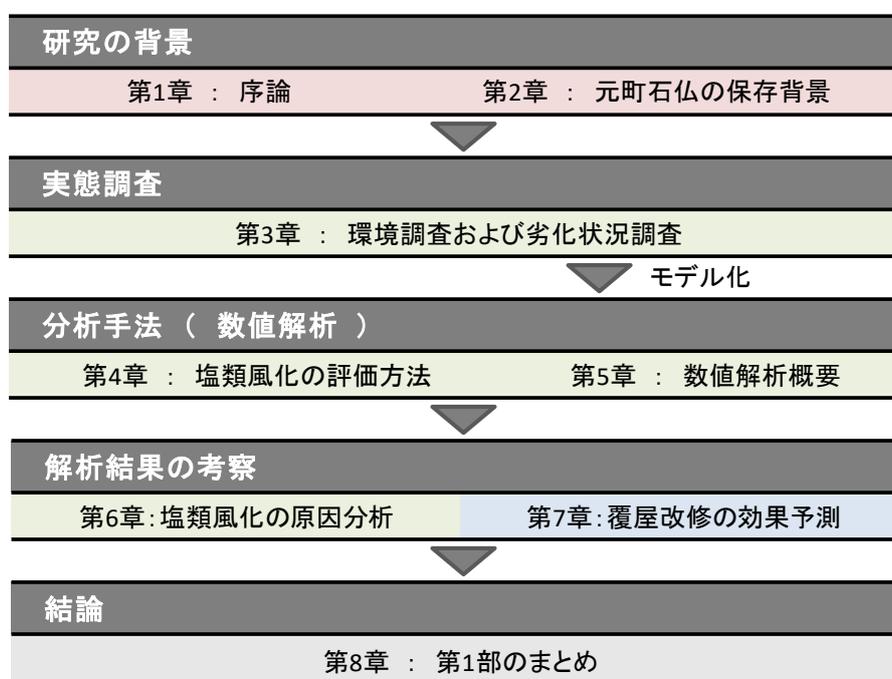


Fig. 1-3 本研究のフローチャート

## 参考文献

- [1] 森井順之, 朽木信明, 神田高士, 川野邊歩, “国宝白杵磨崖仏群次期保存修復計画のための調査研究,” *保存科学*, 第 41 号, pp. 139-149, 2002.
- [2] 大分市教育委員会, 国指定史跡大分元町石仏保存修理事業報告書, 1996.
- [3] 森井順之, “屋外文化財の保存と公開のための覆屋について,” *日本建築学会第 44 回熱シンポジウム「役に立つ湿気研究」*, pp. 91-96, 2014.
- [4] K. Zehnder and O. Schoch, "Efflorescence of mirabilitem epsomite and gypsum traced by automated monitoring on-site, *Journal of Cultural Heritage*," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 10, pp. 319-330, 2009.
- [5] 李永輝, 小椋大輔, 銚井修一, 石崎武志, “高松塚古墳の発掘前後の石室内温湿度環境変化と応急保存対策の効果の解析, 日本建築学会環境系論文集,” *日本建築学会環境系論文集*, 第 658 号, pp. 1041-1050, 2010.
- [6] 吉田有里, 銚井修一, 小椋大輔, “スコータイ遺跡におけるレンガ造大仏の劣化に関する研究,” *日本建築学会環境系論文集*, 第 689 号, pp. 561-567, 2013.
- [7] D.Ogura, S.Hokoi, T.Hase, K.Okada, M.Abuku and T.Uno, "Degradation of Mural Paintings in Mogao Cave 285 in Dunhuang," *2nd Central European Symposium on Building Physics*, pp. 483-490, 2013.
- [8] 脇谷草一郎, “平城宮跡遺構展示館における露出展示遺構の保存環境に関する研究, 京都大学,” *博士論文*, 2016.
- [9] 芥子円香, 小椋大輔, 銚井修一, “釜尾古墳における装飾壁画の保存のための環境設計,” *日本建築学会環境系論文集*, 第 730 号, pp. 1095-1104, 2016.
- [10] H. Janssen and J. E. Christensen, "Hygrothermal optimisation of museum storage spaces," *Energy and Buildings*, vol. 56, pp. 169-178, 2013.
- [11] D. Lacanette, S. Vincent, A. Sarthou, P. Malaurent, J. Caltagirone, "An Eulerian/Lagrangian method for the numerical simulation of incompressible convection flows interacting with complex obstacles: Application to the natural convection in the Lascaux cave," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, pp. 2528-2542, 2009.
- [12] A. S. Goudie and H. A. Viles, *Salt Weathering Hazards*, Wiley, 1997.
- [13] 吉田夏樹, “硫酸ナトリウムの結晶成長によるコンクリートの劣化現象,” *博士論文*, 2011.
- [14] G. W. Scherer, "Stress from crystallization of salt," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 1613-1624, 2004.

- [15] R. J. Flatt, "Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated," *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, pp. 435-454, 2001.
- [16] M. Koniorczyk, "Salt transport and crystallization in non-isothermal, partially saturated porous materials considering ions interaction model," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, pp. 665-679, 2012.
- [17] H. Derluyn, "Salt transport and crystallization in porous limestone: Neutron - X-Ray imaging and poromechanical modeling," *Ph.D. thesis*, 2012.
- [18] 桑原範好, 銚井修一, 脇谷草一郎, 小椋大輔, "平城宮跡遺構展示館における露出展示遺構の劣化に関する研究," *建築学会近畿支部研究発表会*, pp. 385-388, 2015.
- [19] 石崎武志, 朽木信明, 西浦忠輝, ユッカシムネック, "タイ国アユタヤの歴史的レンガ建造物中の水分移動解析," *保存科学*, 第 38 号, pp. 154-163, 1999.
- [20] 水谷悦子, 小椋大輔, 石崎武志, 安福勝, 佐々木淑美, "ハギア・ソフィア大聖堂の壁体の雨水の浸透が壁画の劣化に与える影響," *日本建築学会環境系論文集*, 第 716 号, pp. 385-388, 2015.
- [21] 松本衛, *新建築学大系 10 環境物理*, 第 3 章 湿気, 彰国社, 1984.

## 第2章. 元町石仏における保存対策の経緯

### 2.1 はじめに

元町石仏は大分市を代表する磨崖仏の一つであり、1934年に国指定史跡に指定されている (Fig. 2-1) [1]. 第1章で示すように、元町石仏は崖に直接彫られた石仏、磨崖仏であるため、空間側の影響だけでなく岩盤を通じた熱や地下水の影響も受け、水分に由来する様々な問題が指摘されている [2]. 元町石仏ではこれまで様々な劣化抑制を目的とし1970年頃から保存修理事業が断続的に行われてきた (Fig. 2-2). 中でも1986年から1996年にかけて、また2011年から2016年にかけての期間では周辺地下水の排水や、覆屋の改修といった地盤環境あるいは元町石仏周辺の覆屋内環境が大きく変えるような工事が行われてきた.

本章ではこれまで元町石仏において行われてきた保存対策の経緯について示すとともに、元町石仏の塩類風化に影響を与えうる環境因子について考察を行う.



Fig. 2-1 元町石仏中央部に位置する薬師如来像

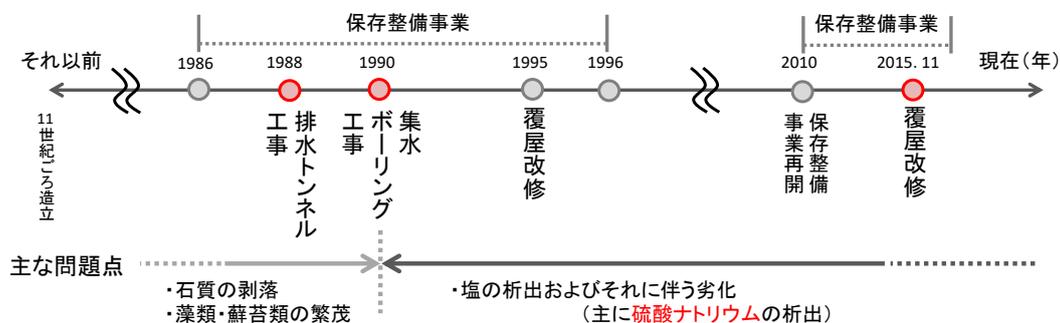


Fig. 2-2 元町石仏の保存対策の推移

## 2.2 1986年から1996年における保存修理事業

### 2.2.1 はじめに

1986年から1996年までにおける大分元町石仏保存修理事業では保存工学・土木工学・仏教美術・植物などの観点から総合的な検討が行われた。Table 2-1に各年度において行われた事業の概要について示す。

Table 2-1 1986年度から1995年度<sup>1</sup>までの保存修理事業

|        | 主な事業内容                          |
|--------|---------------------------------|
| 1986年度 | 地形測量，地質調査，応急修理工事                |
| 1987年度 | 地質調査，保存調査（水位観測，温湿度・振動調査・岩盤温度調査） |
| 1988年度 | 保存調査（同上），排水トンネル工事，応急修理工事        |
| 1989年度 | 水位観測，温湿度調査                      |
| 1990年度 | 集水井・集水ボーリング工事                   |
| 1991年度 | 石仏本体への樹脂硬化作業                    |
| 1992年度 | 〃                               |
| 1993年度 | 析出塩の調査，石仏の写真測量                  |
| 1994年度 | 覆屋改修にむけた発掘調査および熱映像撮影            |
| 1995年度 | 覆屋の改修工事                         |

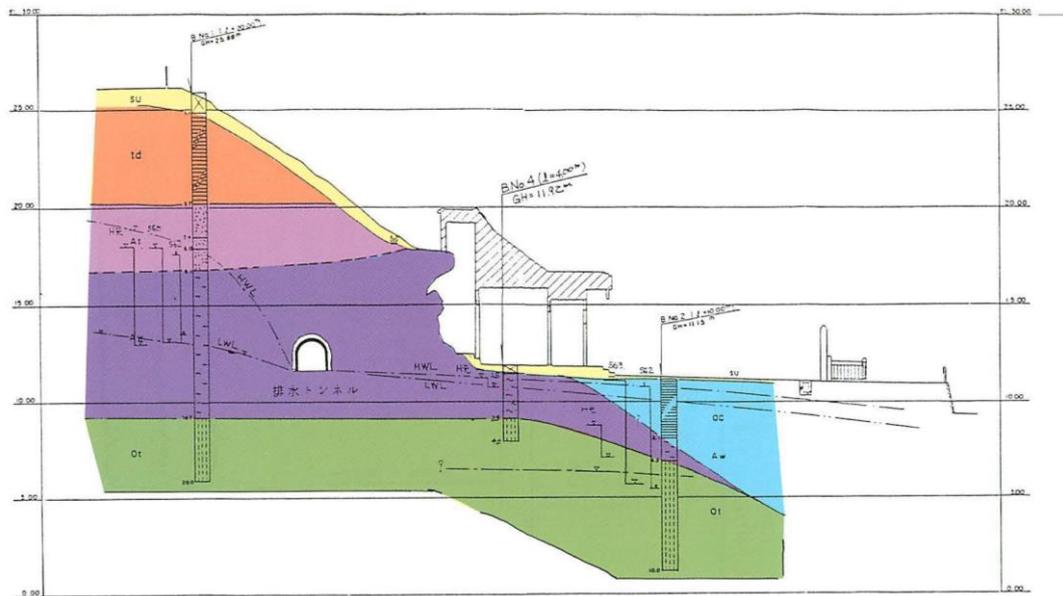
以下では主に石仏内部および周辺の熱水分性状を決定する因子である周辺の地質調査結果，地下水排水工事（排水トンネル工事，集水井・集水ボーリング工事）内容，覆屋の改修工事内容について示す。

### 2.2.2 地質調査結果

元町石仏周辺の地質は大分層群を基盤とし，阿蘇火砕流堆積物，礫混じりの粘土層，軟質粘土といった層構成を為している。ここで，元町石仏群は全て阿蘇火砕流堆積物により構成されており，石仏群の間で地質的な差異はないものと考えられる (Fig. 2-3)。

阿蘇火砕流堆積物は弱溶結凝灰岩であり，圧縮強度が低く，透水性の悪い堆積物である。保存修理事業による測定結果によれば，凝灰岩の圧縮強度は $\sigma = 10\sim 20\text{kgf/cm}^2$ ，透水係数は $1.1 \times 10^{-5}\text{cm/sec}$ と測定されている [1]。

<sup>1</sup> 4月1日から3月31日までの一年間を年度とする。例)1986年度とは1986年4月1日から1987年3月31日までを表す。



| 地質名    | 記号 | 記事        | 地質名  | 記号 | 記事           |
|--------|----|-----------|------|----|--------------|
| 表土     | SU | 軟質粘土      | 凝灰岩  | At | 阿蘇火砕流堆積物     |
| 沖積粘性土層 | OC | 軟質粘土～砂質年度 | 凝灰岩  | Aw | 亀裂が少なく透水性が悪い |
| 段丘堆積物  | td | 礫混じりの粘土層  | 大分層群 | Ot | 砂岩           |

Fig. 2-3 石仏周辺の地質断面図 [1]

### 2.2.3 地下水排水工事

1995 年度における報告書 [1]によると、元町石仏の損傷状況としては主に石仏全体にわたる石質の亀裂や表層剥離が見られ、薄皮上に表面が剥離し内部が砂状化する部位や、亀裂に沿って脱落寸前の箇所などが見られる。また石仏各部において着生植物の繁茂が見られ、顕微鏡観察の結果によるとそのほとんどが藻類であり、一部蘚類、苔類が確認され、地衣類は確認されなかった。これらの劣化は、その周辺の地下水位が高いこと原因と考えられてきた。そのため 1988 年から 1990 年にかけてその周辺に排水トンネルおよび集水井、集水ボーリング孔を設置する工事が行われてきた。Fig. 2-4 および Fig. 2-5 に排水トンネル及び集水井、集水ボーリング孔の断面図および配置図を示す。

なお排水トンネルおよび集水ボーリング孔は Fig. 2-6 から Fig. 2-9 のような構造である。排水トンネルは石仏背後に、集水ボーリング孔は覆屋内の床下約 1m 程度の高さに掘られており、周辺の地下水位がそれ以上になった際、水分は排水トンネルおよび集水ボーリング孔を通じて排水される機構とされている。なお、集水ボーリング孔を通じて排水された水分は、Fig. 2-8 に示す集水井に貯められる。この機構により地下水位は年間を通じて覆屋内の床下 1m 程度の位置で推移しているものと考えられている [1]。

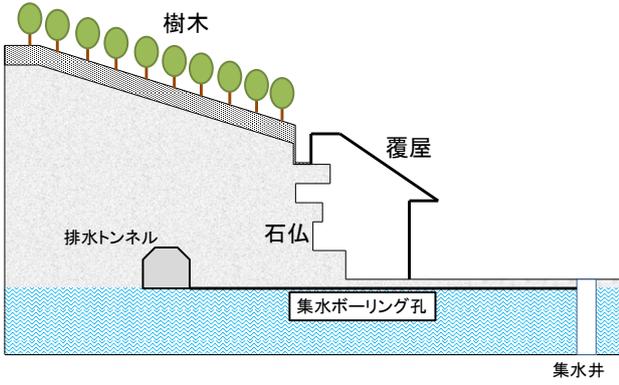


Fig. 2-4 排水機構の断面図

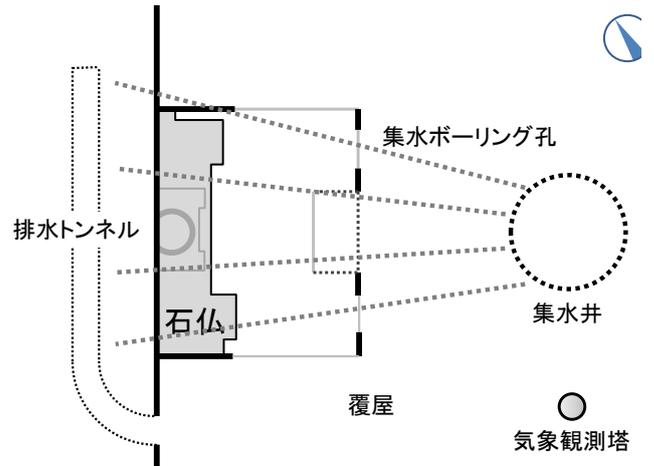


Fig. 2-5 排水機構の配置図



Fig. 2-6 排水トンネル外観



Fig. 2-7 排水トンネル内部 [1]



Fig. 2-8 集水井

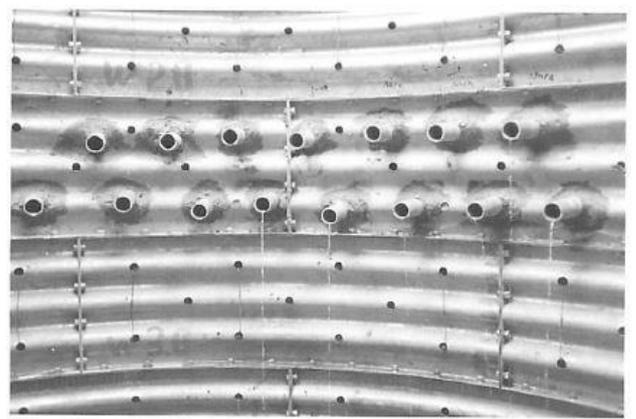


Fig. 2-9 集水ボーリング孔 [1]

一方、排水トンネル及び集水ボーリング孔の設置により地下水位の排除に成功したものの、以前から渇水期において確認されていた石仏表面における白色の結晶の析出物が非常に多くなり、この析出物により石仏表面が砂状に破壊されているのではないかと危惧されてきた。



Fig. 2-10 析出物の状況 [3]  
1993年1月29日撮影



Fig. 2-11 石仏膝近接写真 [3]

#### 2.2.4 1995年度における覆屋の改修

元町石仏では1931年以降、石仏を保護する覆屋がかけられていることが確認されている。元町石仏の覆屋は閉鎖型と呼ばれる風雨や外気の温湿度変動の影響を受けにくい構造を取っている [4]。1995年度における改修では覆屋内部の気密性の向上を目的として、天井や外壁に断熱材（発泡ウレタン）の注入、出入り口に風除室を設けることにより外気の侵入を防ぐよう設計が行われた。また石仏背後から雨水の侵入が確認されていたため、崖面にモルタルを吹き付けるなどにより、覆屋と崖の間からの雨水の侵入を防ぐような工事が行われた [1]。



Fig. 2-12 覆屋改修前の覆屋外観

## 2.3 2011年から2016年における保存修理事業

### 2.3.1 はじめに

2011年度から2015年度における保存修理事業では主に塩類風化対策を中心としてきた。Table 2-1 に各年度における事業の概要について示す。

Table 2-2 2011年度から2015年度までの保存修理事業

|        | 主な事業内容                |
|--------|-----------------------|
| 2011年度 | 環境調査の計画および実施          |
| 2012年度 | 劣化要因の特定，環境調査の実施       |
| 2013年度 | 〃                     |
| 2014年度 | 環境調査，塩類風化対策の実施        |
| 2015年度 | 環境調査，塩類風化対策，覆屋改修工事の実施 |

なお，本節では覆屋改修工事の概要と塩類風化対策の実施内容およびその結果について示す。

### 2.3.2 塩の析出に関する環境調査

元町石仏の中でも塩の析出が最も顕著な石仏の一つが中央に位置する薬師如来像である。薬師如来像では主に首から下の胴体および膝にかけて塩の析出が確認されている [1]。そこで元町石仏では，石仏表面に和紙などのフェイシング材の貼付による塩類風化抑制対策や，フェイシング材に付着した塩分量の測定などが行われている。

Fig. 2-14 に2013年6月28日から2014年3月26日までの期間に薬師如来像膝部に貼ったフェイシングペーパーから採取されたナトリウムイオンの量の調査結果 [5] を示す。このイオン量をフェイシングペーパー内で析出した塩と等価であるとみなすと，部位ごとに塩の析出量は異なること，また概ね秋季に上昇する傾向にあることが分かる。



Fig. 2-13 薬師如来像における塩の析出状況

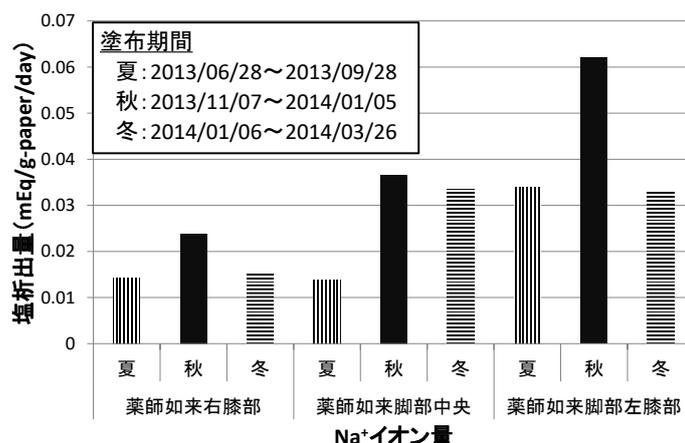


Fig. 2-14 2013年度における塩類析出量 (文献 [5] より作成)

次に Fig. 2-15 に 2014 年 7 月中旬から 2015 年 3 月初旬にかけて薬師如来像膝部に貼ったフェイシングペーパーから採取されたナトリウムイオンの量の調査結果を示す [6]。2013 年度の調査と異なり採取感覚が短くなっているため、時期ごとの詳細な変動が見て取れる。全体的な傾向としては 2013 年度と同様秋季から冬季にかけて上昇し、部位ごとに析出の傾向が異なり、中央膝では 1 月に最も析出量が多く、左膝では 1 月にやや析出量が減少するという傾向にある。

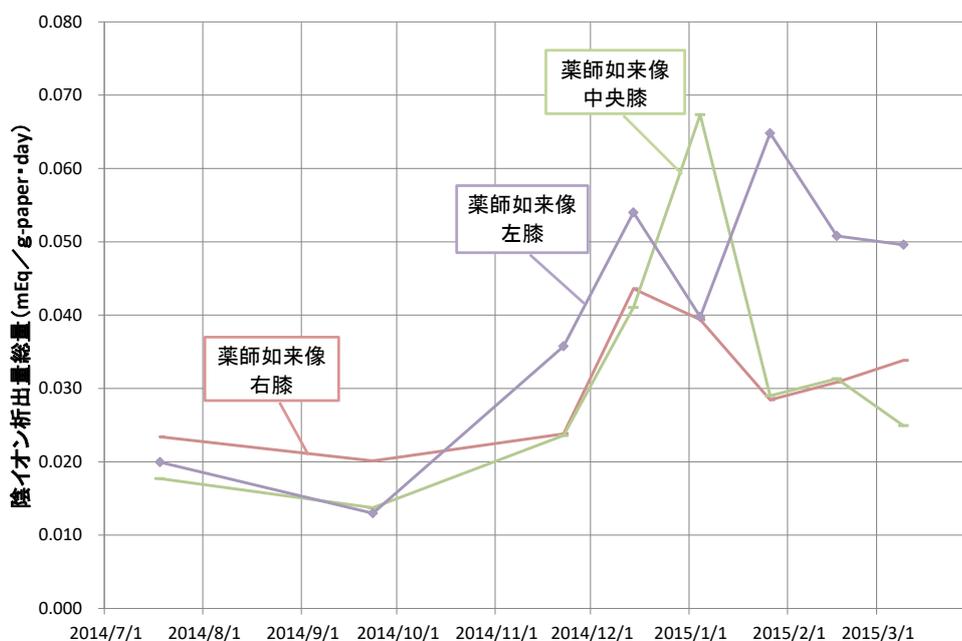


Fig. 2-15 2014 年度における塩類析出量 (文献 [6]より作成)

### 2.3.3 2015 年における覆屋の改修

2.3.2 節において示すように、元町石仏では地下水の排水工事以降、塩の析出に伴う劣化が懸念されてきた。そこで塩類風化による劣化抑制を目的とした覆屋の改修が 2015 年 11 月中旬に行われた。本改修では、2011 年度の調査において示唆された直達日射による塩の析出促進に与える影響 [7]や、覆屋内外の気密性の低さが硫酸ナトリウム塩の相変化に伴う塩類風化に与える影響に着目した。主だった改修点としては、石仏表面からの水分蒸発の抑制を目的とした「日照対策施工」、換気による室内環境変化抑制を目的とした「扉の改修」、窓部からの環境変化抑制を目的とした「断熱窓施工」、ガラス瓦部分からの環境変更抑制を目的とした「ガラス窓交換及び断熱処理施工」、熱源とならない「照明変更」といった改修が行われた (Fig. 2-16)。

「扉の改修」では正面扉および風除室入り口にドアクローザーを付け、人為的なドアの開閉時以外は常に扉が閉鎖する構造とした。(Fig. 2-17)「断熱窓施工」および「日照対策施工」では風除室ドアを断熱ガラス入りに変更、窓の断熱ガラス及びサッシ化し内側を日射透過率の低い Low-E ガラスに変更するなど断熱性の向上を図った。また正面扉前にあるガラス窓を板張りすることで正面扉の開閉に伴う日射の流入を防ぐ構造とした (Fig. 2-18)。「ガラス窓交換及び断熱処理施工」では覆屋天井のガラス瓦部分に天井を新設し、断熱材でふさぐ処理を行った (Fig.

2-19). 「照明変更」では、従来覆屋内に設置されていた蛍光灯を人感センサー型 LED 照明に変更し、参拝者のいない時間は点灯しない照明に変更した。

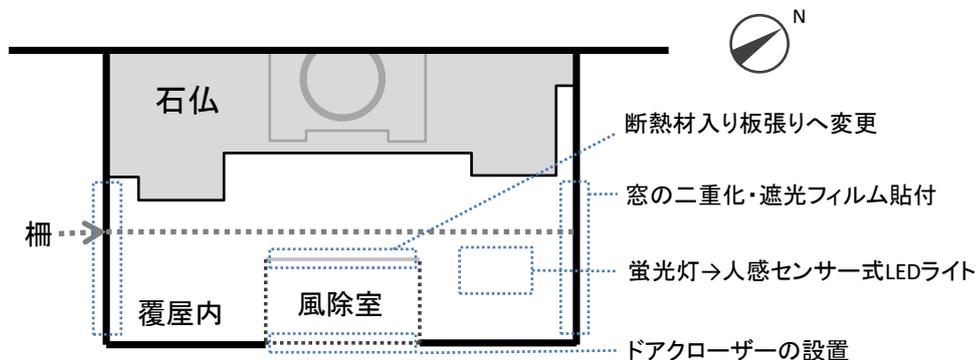


Fig. 2-16 2015 年度における覆屋改修内容の概略



Fig. 2-17 覆屋改修後の覆屋外観 (2016 年 3 月 6 日撮影)



Fig. 2-18 正面扉脇の窓 (断熱改修後)



Fig. 2-19 天井部のガラス窓 (改修後)

## 2.4 本章のまとめ

本章では元町石仏における保存対策の経緯と保存環境の推移に着目し、1986年から1996年にかけて、また2011年から2016年にかけて行われてきた元町石仏の保存修理事業の推移について文献調査により得られた知見を示した。またこれらの知見をもとに元町石仏の塩類風化に影響を与えうる環境因子について考察を行った。得られた知見および考察は以下のようにまとめられる。

元町石仏ではこれまで石質剥落や亀裂、着生植物の繁茂といった劣化抑制を目的として、1988年から1990年にかけて、地下水の排水を目的とした排水機構の設置が行われた。この工事以降、石仏表面における塩の析出が顕著に確認されるようになったことから、元町石仏における塩類風化は地下水の存在が影響しているものと考えられる。

元町石仏では2011年から行われた塩類風化抑制を目的とした環境調査結果をもとに、2015年に硫酸ナトリウム塩による塩類風化抑制を目的とした覆屋の改修が行われた。この改修では主に覆屋の断熱性、気密性に関する改修及び、覆屋内に流入する日射や内部における熱発生源の削減を目的とした改修が行われた。

## 参考文献

- [1] 大分市教育委員会, 国指定史跡大分元町石仏保存修理事業報告書, 1996.
- [2] 森井順之, 朽木信明, 神田高士, 川野邊歩, “国宝白杵磨崖仏群次期保存修復計画のための調査研究,” *保存科学*, 第 41 号, pp. 139-149, 2002.
- [3] 大分市教育委員会, 大分元町析出物等調査委託報告書, 1994.
- [4] 森井順之, “屋外文化財の保存と公開のための覆屋について,” *日本建築学会第 44 回熱シンポジウム「役に立つ湿気研究」*, pp. 91-96, 2014.
- [5] 大分市教育委員会, 大分元町石仏平成 25 年度調査業務委託報告書, 2014.
- [6] 大分市教育委員会, 大分元町石仏平成 26 年度調査業務委託報告書, 2015.
- [7] 大分市教育委員会, 大分元町石仏平成 24 年度調査業務委託報告書, 2013.

### 第3章. 元町石仏の劣化状況と覆屋内および周辺環境の調査

#### 3.1 はじめに

元町石仏は崖に直接彫られた石仏であるため、背後は巨大な地盤が地続きになっている。一方で前面は正面約7m, 側面約5m, 天井高約3.5mの大きさの木造の覆屋で覆われている。石仏を含む地盤内の温湿度環境は外界からの温湿度や日射, 降雨の影響や地下水の浸透といった影響を受ける一方で, 覆屋内の温湿度環境は外界気象や地盤からの影響に加え, 正面入口扉の開閉に伴う換気や人の流出入, 窓からの日射流入, 覆屋壁体からの熱湿気の貫流, といった人為的あるいは構造的な要因の影響も受ける。

本章では, 第2章同様元町石仏の塩類風化に影響を与えうる環境因子を明らかにすること目的とし, 元町石仏周辺の現地調査から石仏の劣化状況ならびに覆屋内の温湿度環境を構築する地盤および外界気象条件について調査および検討を行った。

#### 3.2 目視観察による劣化状況調査

第2章で示すように元町石仏ではこれまで様々な保存対策がなされ [1] [2], 石質の剥離や剥落, 着生植物の繁茂, 塩の析出やそれに伴う劣化(塩類風化)の抑制が目的とされてきた。本節では, 2015年の覆屋の改修以前において問題とされてきた塩の析出に関して現地調査の結果より明らかにするとともに, 覆屋の改修により今後懸念される問題点について示す。

##### 3.2.1 塩の析出および劣化状況

Fig. 3-1 および Fig. 3-2 に示すように元町石仏は薬師如来像, 毘沙門天立像, 吉祥天立像, 善膩師童子立像, 不動明王立像, 矜羯羅・制吒迦二童子立像から構成される。塩の析出量および塩の種類は石仏ごとに異なるが, 薬師如来像および毘沙門天における塩の析出が顕著である。以下ではこれらの石仏における塩の析出状況ならびに風化状況について示す。



Fig. 3-1 元町石仏の石仏群の構成



Fig. 3-2 薬師如来像

薬師如来像(Fig. 3-2)は塩の析出が極めて顕著な石仏である。ただし、塩の析出傾向は部位ごとに異なり、覆屋改修以前の2014年11月における調査では石仏膝部において塩の析出が顕著であり、硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )と考える塩の析出により石仏表面が剥離したものとみられる箇所が確認された(Fig. 3-3)。また同様に覆屋改修前では、薬師如来像頭部のあごの部分、右肩、腹部、右腕、左腕袖部分、膝部、膝下部分といった部分で塩の析出が多く見られた。それぞれ共通する点として、すでに劣化し表面がぼろぼろになっている箇所、奥まった箇所において塩の析出が多く見られる傾向にあった。一方で、石仏左膝部や左腕袖部分のような凸部や、表層が損傷していない部位においても塩の析出が見られた。

また、析出している塩は $\text{Na}_2\text{SO}_4$ と思わしき針状の塩結晶が多く観察されたが、奥まった箇所や膝下の地面に近い部分では硬質な硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )と考えられる塩の析出が見られた。

石仏の損傷状態に関しては石仏頭部のあご部分、肩から腹部にかけての胴体部分、右腕部における亀裂、剥離が特に顕著である(Fig. 3-4からFig. 3-10)。また右腕部の崩落も確認されているが、これは後述の不動明王、制多加童子と同じ斜面で亀裂が生じているように観察されることから地質的な違いが存在していた可能性が考えられる。また腹部から膝下部にかけて小さな穴が確認され、具体的な劣化原因については不明であるものの覆屋内には沢蟹などを含む生物が確認されていることから、生物による劣化が生じている可能性もあるものと推測される。



**Fig. 3-3 膝部剥離部分**  
(2014年11月8日撮影)



**Fig. 3-4 薬師如来像頭部**



Fig. 3-5 薬師如来像胸部



Fig. 3-6 薬師如来像膝部



Fig. 3-7 薬師如来像右腕部



Fig. 3-8 薬師如来像左腕部



Fig. 3-9 薬師如来像右膝部



Fig. 3-10 薬師如来像左膝部

また、制多加童子、不動明王、矜羯羅童子においても多くの箇所亀裂や剥離による劣化や塩の析出が確認された (Fig. 3-11~Fig. 3-13)。ただし善膩師童子、吉祥天に関しては覆屋改修以前の2014年11月時点ですでに劣化が十分に進行しており、元の状態および劣化による変遷が判別がつけづらい状態であった (Fig. 3-14)。また毘沙門天についても右腕部を除きすでに劣化が酷く進行していた (Fig. 3-15, Fig. 3-15)。

毘沙門天では石仏の表面に殻状の塩が石仏表面を覆い隠しているような状況が確認されており (Fig. 3-17, Fig. 3-18), XRD 回折によると毘沙門天付近で析出している塩はおおよそ硫酸カルシウム塩 ( $\text{CaSO}_4$ ) であることが確認されている [3].  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は相変化に伴う圧力が大きく材料への破壊性の高い塩であることが知られている一方で,  $\text{CaSO}_4$  は熱膨張や結晶化による材料の破壊性は低い塩であると考えられている. しかしながら,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  とは異なり  $\text{CaSO}_4$  は難溶性の塩という特徴を有しており, 析出した塩が溶解することなくその場に固着することで石仏の外観を損ない続けている.

なお, 2015 年の覆屋改修では,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  による劣化を抑制することを目的とした改修工事が行われたが, 目視での観察結果には限るが覆屋の改修後では実際に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  とおぼしき塩の析出は石仏表面ではほとんど観察されなくなった. また, 第 5 章における解析では, 薬師如来像における  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  による塩類風化に着目した数値解析モデルを作成するものとする. なお, 覆屋の改修以降,  $\text{CaSO}_4$  とおぼしき塩が不動明王や毘沙門天, 薬師如来像といった箇所でも確認されるようになったことから, 今後  $\text{CaSO}_4$  の析出に関しても今後注意深く観察すべきものと考えられる.



Fig. 3-11 制多加童子



Fig. 3-12 不動明王



Fig. 3-13 矜羯羅童子



Fig. 3-14 吉祥天



Fig. 3-15 毘沙門天全体像



Fig. 3-16 毘沙門天右腕部



Fig. 3-17 硫酸ナトリウムと考えられる析出物



Fig. 3-18 硫酸カルシウムと考えられる析出物

### 3.2.2 藻類および蘚苔類・カビの繁茂状況

元町石仏では覆屋改修以前から着生植物の繁茂により緑色に変色している部位が確認されている。これらの多くは石仏の下部や、右腕部や腰部といった窪んだ部位、吉祥天のような奥まった場所で多く確認できる。藻類や蘚苔類は水分の豊富な場所において繁殖しやすくなるため、地下水の浸透が進行しやすい部位において藻類や蘚苔類が繁茂しているものと考えられる。



Fig. 3-19 薬師如来像下部



Fig. 3-20 薬師如来像右腕部

また覆屋の改修後、主に春季から夏季にかけて覆屋内、特に柱や梁でカビの生育が顕著に確認されている。これは後述のように覆屋の改修以降、覆屋内が年間を通じて高湿度環境になったことが原因と考えられ、覆屋内の高湿化に伴い今後カビだけでなく藻類や蘚苔類が増加する可能性も考えられる。藻類や蘚苔類、カビは石仏自体を破壊することは無いものと考えられるが、石仏の美観的観点および、カビによる参拝者の健康面の影響の観点から、今後詳細な検討が必要になる可能性があると考えられる。



Fig. 3-21 覆屋梁部分におけるカビの繁茂

### 3.3 覆屋内および周辺の環境調査結果と考察

元町石仏はその前面を、正面約 7m、側面約 5m、天井高約 3.5m の大きさの木造の覆屋で覆われている。正面入口と覆屋内空間の間には風除室が存在し (Fig. 3-22, Fig. 3-23)、室内天井部には小屋裏空間が存在している。屋根は日本瓦葺き、正面両脇に窓が 2 面、両側面に窓が 2 面ずつ配置されている。



Fig. 3-22 覆屋外観



Fig. 3-23 覆屋側面外観



Fig. 3-24 覆屋内観



Fig. 3-25 小屋裏内部

ここで覆屋内の温湿度環境は、正面入口扉の開閉に伴う換気や覆屋の隙間からの漏気による外気流入、窓面を通じた日射流入、屋根壁・窓からの熱湿気の貫流、背後の岩盤からの熱湿気の流入出といった地盤や覆屋の構造および人の入退室による要因により構築される。ただし数値解析においてあらゆる特性を正確に考慮することは困難である。そのため、本研究では覆屋内環境の現地調査より、覆屋内環境に大きく影響を及ぼす因子について明らかにすることで、数値解析において詳細に考慮すべき内容について検討を行った。

Table 3-1 に現地において継続的に測定を行っている項目を、Fig. 3-26 にその測定箇所を示す。なお①～④の測定高さは地面から 50～100cm であり、①および②は覆屋内空間に宙吊りに、③および④は石仏膝上に設置し、⑦および⑧は覆屋内の床面から深さ約 10cm の点に埋設してある。またこれらの測定以外にも Fig. 3-26 の①と同様の箇所に二酸化炭素濃度計を、③と同様の箇所に日射計を一時設置し、測定を行った。以下の節ではこれらの測定より得られた結果について示す。

Table 3-1 測定項目

| 測定位置 | 測定内容                     | 測定機器   |
|------|--------------------------|--|
| ①～④  | 温度・相対湿度                  | HOBO Pro v2 U23-002 (Onset 社製)                   |
| ⑤, ⑥ | ドア開閉率                    | UX90-001 (Onset 社製)                              |
| ⑦, ⑧ | 温度・<br>水ポテンシャル           | MPS-2 Dielectric Water Potential<br>(DECAGON 社製) |
| ⑨    | 温度・相対湿度・<br>風向・風速・日射量・気圧 | 気象観測装置 (Onset 社製)                                |
| 小屋裏  | 温度・相対湿度                  | RTR-507 (T&D 社製)                                 |

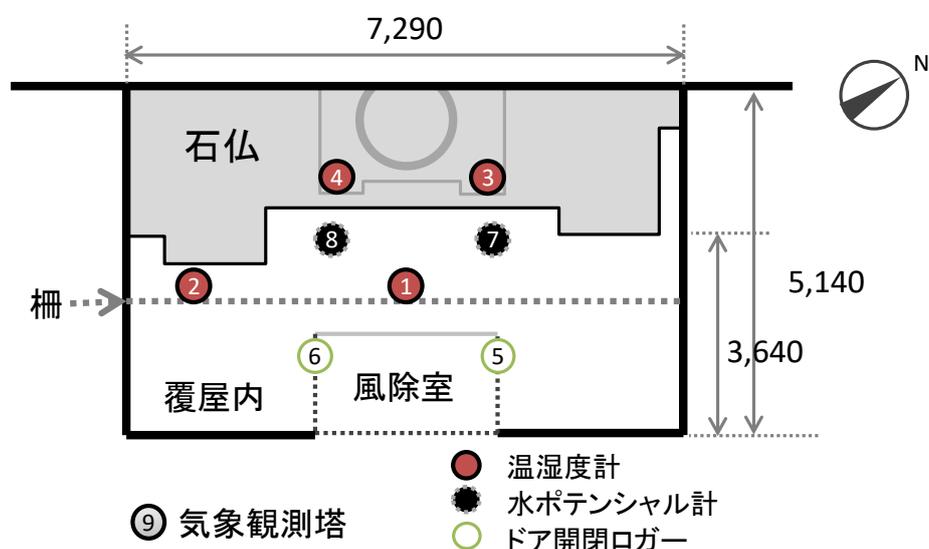


Fig. 3-26 測定機器の設置箇所

### 3.3.1 覆屋内外の温湿度

本節では覆屋改修前および改修後における覆屋内外の温湿度変動を示す。なお覆屋内温湿度の結果については各部位で差が極めて小さいため②を代表点とした。

Table 3-2 に覆屋内の①の位置 (Fig. 3-26) で測定された覆屋の改修前後の温度・相対湿度の年平均値を、Fig. 3-27 から Fig. 3-29 に 2014 年 12 月から 2017 年 9 月までの覆屋内外の温度・相対湿度・絶対湿度の日平均値を、Fig. 3-30 に同期間の覆屋内の月平均値と、日較差の月平均値を示す。初めに温度の結果について示す。Table 3-2 より、覆屋内温度は覆屋の改修に伴い年平均値で 1.5°C 上昇しているが外気温も 1.3°C 上昇しており、改修前後の変化は小さいものと想定される。一方で Fig. 3-30 より日較差は年間を通じて縮小していることから、覆屋の断熱性向上による影響が見られる。また相対湿度に関しては、改修前では年平均で 80.7% であったのに対し、2015 年 11 月の改修以降 96.8% となっていること、Fig. 3-29 より覆屋内の絶対湿度が年間を通じて外気よりも高いことから、改修後では覆屋内は極めて高温状態にあることが分かる。また絶対湿度に関しても温度と同様日較差が縮小しており、改修により温度・湿度ともに日変動の少ない安定した環境になっていることが分かる。これは覆屋の改修により、断熱性、気密性が向上したことで、覆屋内の環境が外界気象よりも地盤の熱湿気環境に近くなったことが原因と考えられる。

Table 3-2 年間の平均温度および相対湿度

| Date       | 2014/11/11~2015/11/10 |         | 2015/12/01~2016/11/30 |         |
|------------|-----------------------|---------|-----------------------|---------|
| Location   | Inside                | Outside | Inside                | Outside |
| Temp.[° C] | 17.7                  | 16.4    | 19.2                  | 17.7    |
| RH[%]      | 80.7                  | 70.6    | 96.8                  | 72.3    |

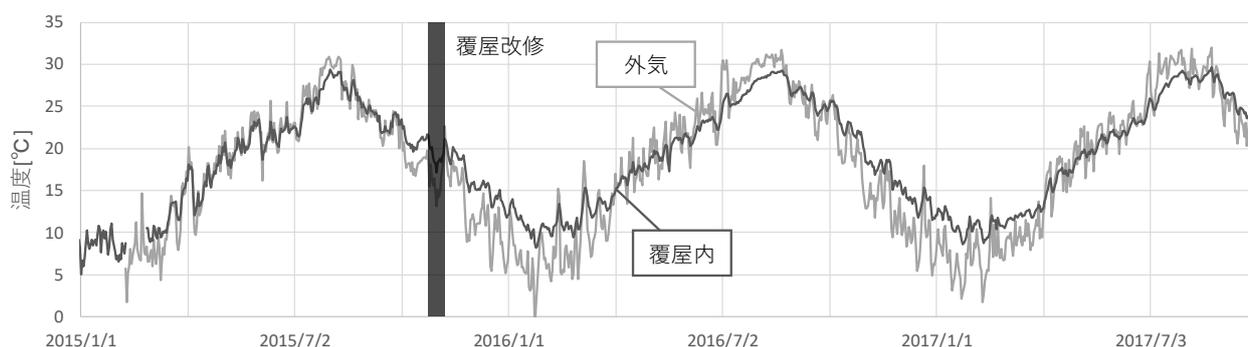


Fig. 3-27 覆屋内外の温度の日平均値

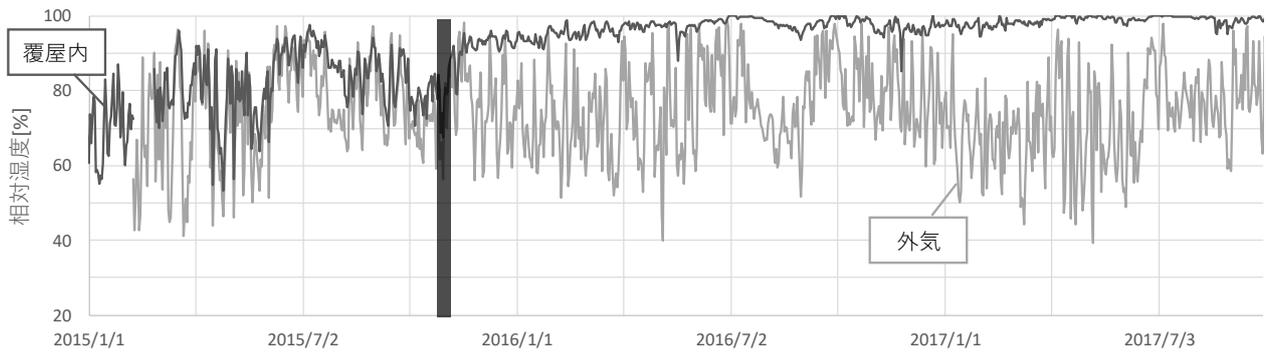


Fig. 3-28 覆屋内外の相対湿度の日平均値

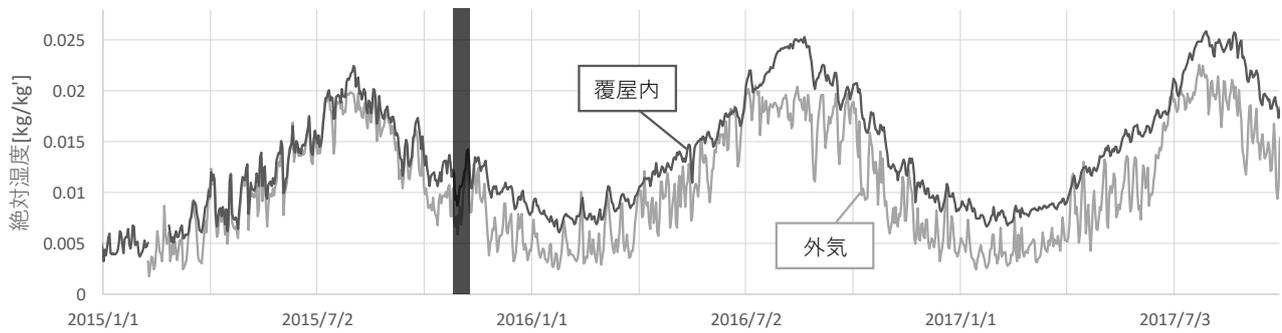


Fig. 3-29 覆屋内外の絶対湿度の日平均値

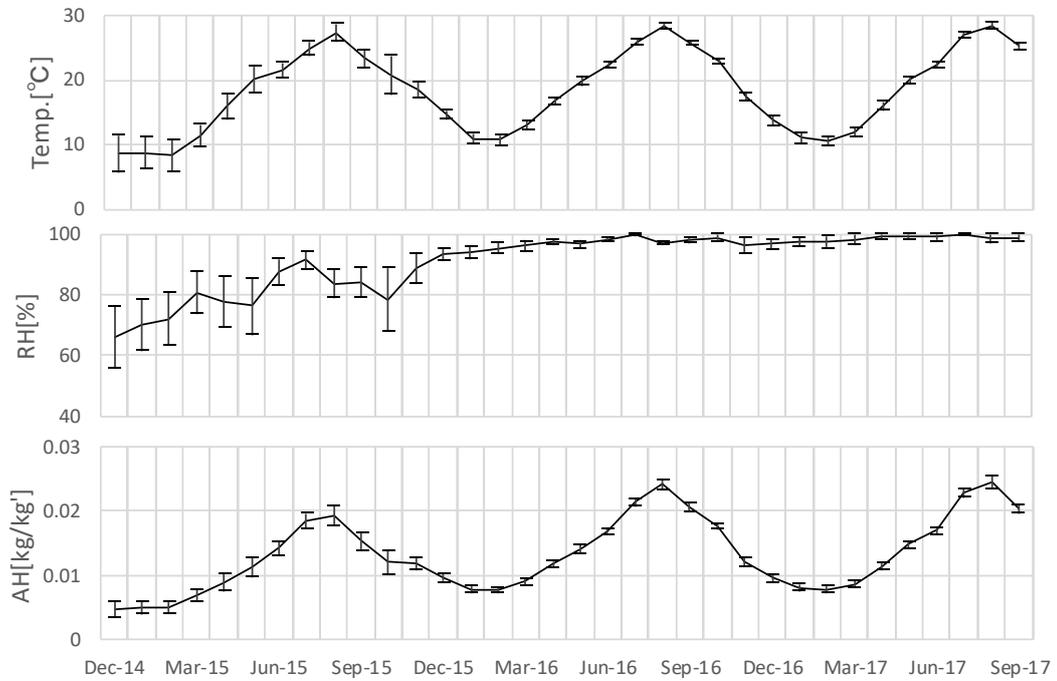


Fig. 3-30 覆屋内外の月平均温度，相対湿度，絶対湿度と平均の日変動

### 3.3.2 覆屋の気密性

元町石仏は覆屋正面の入り口扉および窓を通じた外気との換気、あるいは漏気による外気との空気の交換が生じる。ここで覆屋改修前における覆屋の気密性を調査することを目的とし、2014年11月7日から8日にかけて夜間に正面入口の扉を閉鎖し、明け方に扉を開放するという動作を行い、覆屋内の絶対湿度変動から覆屋の気密性について考察を行った。Fig. 3-31に同日時における覆屋内絶対湿度の測定結果を示す。正面入口の扉を閉鎖後、覆屋内絶対湿度が上昇し、夜間には覆屋内外絶対湿度差が生じるが、明け方に扉の開放することにより、覆屋内絶対湿度が外気に近づくよう急激に減少するのが分かる。このことから岩盤を通じた水分の流入により、覆屋密閉時には覆屋内の湿度が上昇するものと想定される。

以上のことから、扉の開閉が覆屋内温湿度環境に与える影響は大きいと考えられる。しかしながら、元町石仏は周辺地域の信仰対象かつ観光地でもあることから、特に日中は参拝者や観光客が絶えず来訪し、このような扉の開閉に伴う換気を完全には抑制することができない。本節では覆屋の気密性および扉の開閉に伴う換気性能把握のための調査結果を示すとともに、参拝者による扉の開閉が覆屋内空間の温湿度環境に与える影響の調査結果について示す。

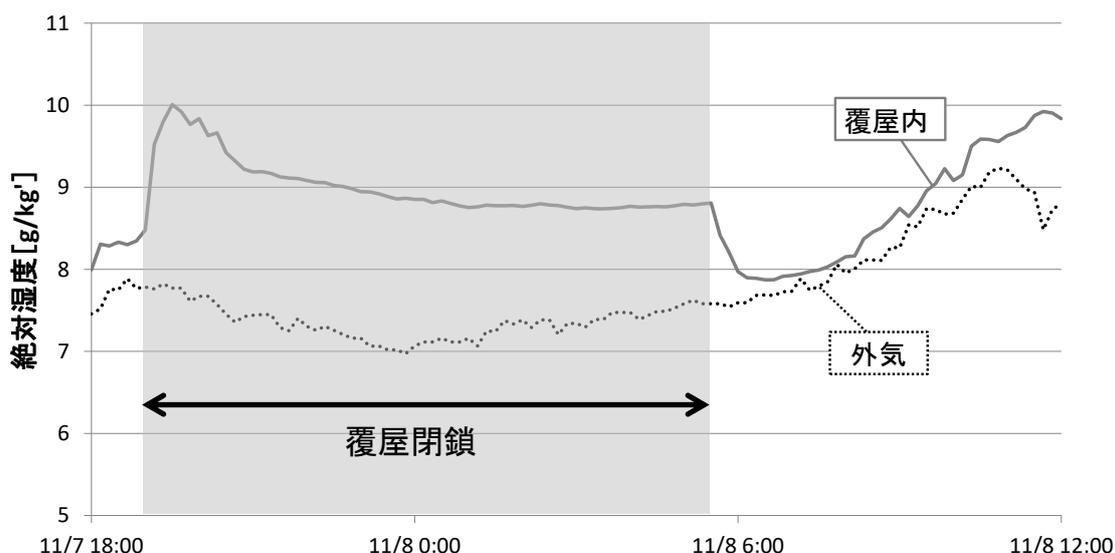


Fig. 3-31 覆屋内外絶対湿度 (2014年11月7日, 8日)

まず本調査では、参拝者の来館およびそれに伴う扉の開閉状況を明らかにすることを目的とし、覆屋改修前の2015年2月8日から2015年8月1日の期間および、覆屋改修後の2016年3月6日から2016年11月26日の期間において、正面扉の開閉時間をドア開閉ロガーUX90-001 (onset社製) を用いて測定した。なお、覆屋改修後の測定結果については、保存修理事業の行われていたと考えられる8月1日から9月12日までの結果は除いている。測定箇所は風除室と室空間の間のドア(2か所)とした。

Fig. 3-32 および Fig. 3-33 に覆屋改修前および改修後の扉の開閉率[%]を時刻ごとに平均した

グラフを示す。日平均値で見ると、覆屋改修前は扉の閉鎖率が左扉で約 30%，右扉で約 60%であるのに対し、覆屋の改修後は両扉ともに閉鎖率がおよそ 98%以上と向上しており、ドアクロージャーを設置した効果が見られる。また時刻ごとの閉鎖率を見ると、覆屋改修前後ともに午前 6 時に扉の開放があること、日中は午前 6 時から午後 6 時まで扉の開放が断続的に続き、午後 7 時から午前 5 時まで参拝者がほとんど来訪しないことが分かる。なお、覆屋改修以前の閉鎖率が低い理由としては、参拝者の来訪に伴い一定の期間扉を開けっ放しにしていたことが原因と考えられる。

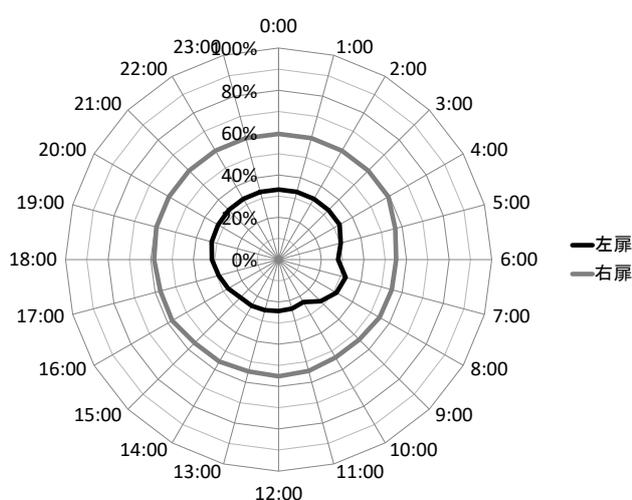


Fig. 3-32 覆屋改修前の扉の閉鎖率[%]

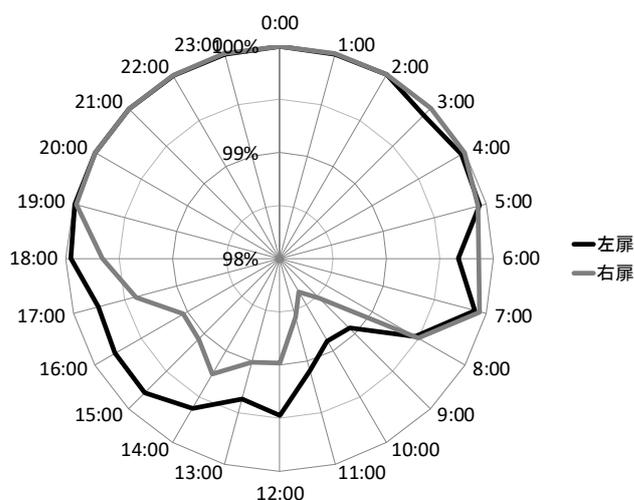


Fig. 3-33 覆屋改修後の扉の閉鎖率[%]

次に、改修後の覆屋の気密性を把握するため、2016年10月3日～4日にかけて覆屋内外の二酸化炭素濃度の測定を行い、二酸化炭素濃度の減少速度から覆屋の換気量を算定した。二酸化炭素濃度の測定にはCO<sub>2</sub>・温度・湿度データロガーTR-76Ui (T&D社製)を使用し測定間隔は15秒とした。ここでは換気量の測定について覆屋の窓および扉を完全に閉鎖した時と、覆屋の窓を開放した時の2つの場合について検討を行った (Fig. 3-34, Fig. 3-35)。なお、測定開始時の高い二酸化炭素濃度は覆屋内部の作業者に由来するものである。

換気量の算定方法を以下に示す。室内の二酸化炭素濃度を $C_i[-]$ 、外気の二酸化炭素濃度を $C_o[-]$ 、換気量を $G[\text{kg/s}]$ 、室内部における二酸化炭素発生量を $M[\text{kg/s}]$ 、空気の密度を $\rho_i[\text{kg/m}^3]$ 、室の容積を $V_i[\text{m}^3]$ 、単位時間 $\Delta t$ をとすると、室内の二酸化炭素の収支は以下のように表される。

$$\rho_i V_i \frac{\partial C_i(t)}{\partial t} = -G(C_i(t) - C_o(t)) + M \quad (3-1)$$

ここで外気の二酸化炭素濃度を一定とみなすと、常微分方程式の解が以下のように得られる。

$$C_i(t) = B \exp\left(-\frac{G}{\rho_i V_i} t\right) + \frac{M}{\rho_i V_i} t + C_o \quad (3-2)$$

なお換気回数 $N = G/\rho_i V_i [1/\text{回数}]$ と与えられる。このとき室内における二酸化炭素発生量  $M$  は定数とし、 $B$  および  $M$  には計算値が実測値に合うよう適切な値を与えるものとし、測定では 12 時間以上経過した後も外気二酸化炭素濃度よりも高い値を示していたことから、線香や土壌中の微生物活動などによる二酸化炭素発生量 $M/\rho_i V_i = 280 [\text{ppm/s}]$ が発生しているものとした。

ここで、 $t=0$  の時、初期条件は室内の二酸化炭素濃度であり、 $t=\infty$  のとき平衡状態における室内の二酸化炭素濃度である。Fig. 3-36, Fig. 3-37 に二酸化炭素濃度の測定結果および解析による推定値を示す。このとき覆屋内外の換気回数は、覆屋閉鎖時では 0.21 回/時間、覆屋窓開放時では 9.9 回/時間という結果が得られた。なお数値解析では、これらの結果から得られた換気回数、扉の開閉状況を踏まえ実際の使用状況における換気回数について検討を行っていく。



Fig. 3-34 CO<sub>2</sub>濃度計設置場所（平面図）



Fig. 3-35 CO<sub>2</sub>濃度計設置場所（覆屋内）

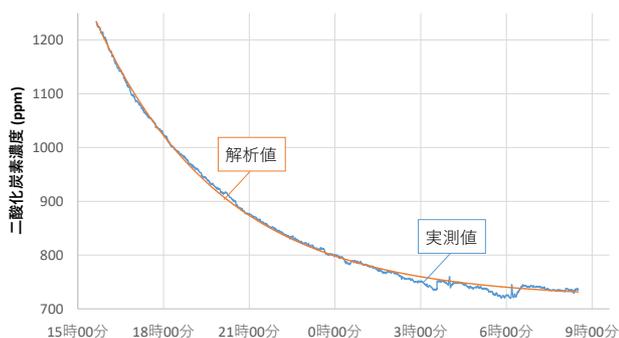


Fig. 3-36 覆屋閉鎖時における換気回数

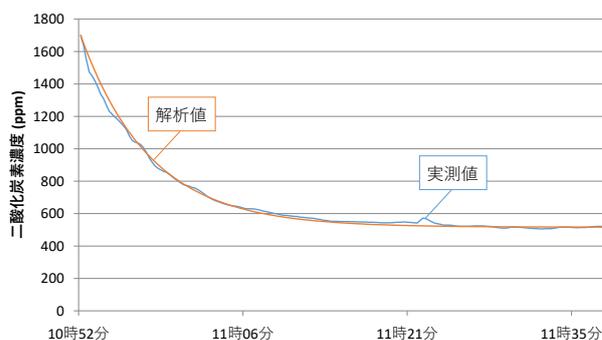


Fig. 3-37 覆屋窓解放時における換気回数

### 3.3.3 覆屋内に流入する日射性状

元町石仏では覆屋の正面入り口または窓を通じた日射が入射し、窓の形状及び配置に応じた直達日射が石仏に当たる。石仏に当たる日射量は季節ごとあるいは時刻ごとに異なるが、覆屋改修前は風除室が全面ガラス張りであったため Fig. 3-38 示すように秋季から冬季、春季の明け方にかけて石仏に直接日射が入射することが調査より明らかとなっている（写真は 2014 年 11 月 7 日の明け方）。加えて、覆屋天井の一部はガラス瓦であるためこの面からの日射も流入する。なお覆屋の改修に伴い、正面入り口のガラス扉は板張りに変更され、窓は遮光フィルムが貼付されたため改修後では覆屋内に入射する日射量は大幅に低減した。



Fig. 3-38 石仏に日射が当たる様子（2014 年 11 月 7 日午前 7 時 8 分撮影）



Fig. 3-39 覆屋改修前の天窓からの日射



Fig. 3-40 覆屋改修前の覆屋入口

### 3.3.4 地盤内部の水分性状

次に地盤内部の水分性状について示す。Fig. 3-41 および Fig. 3-42 に保存修理事業により測定された2014年4月1日～2015年3月31日における元町石仏周辺の地下水位の測定位置と年間変動の結果 [4]を示す。降雨の影響により水位が急上昇する時期もいくつか見られるが、年間を通じて7~8m程度の水位を維持しておりその変動は非常に小さいことが分かる。これは排水トンネルおよび集水ボーリング孔の影響であると考えられる。

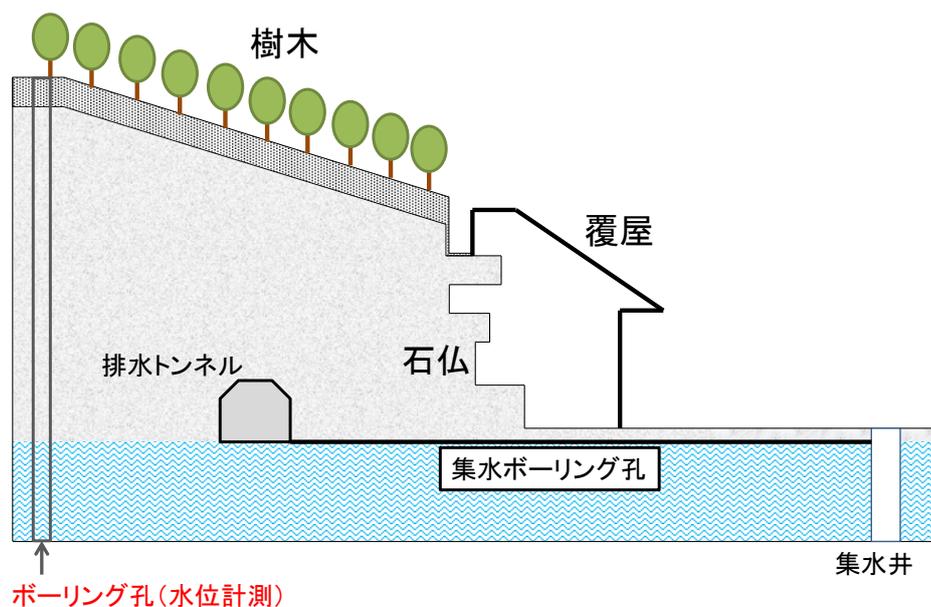


Fig. 3-41 水位測定位置

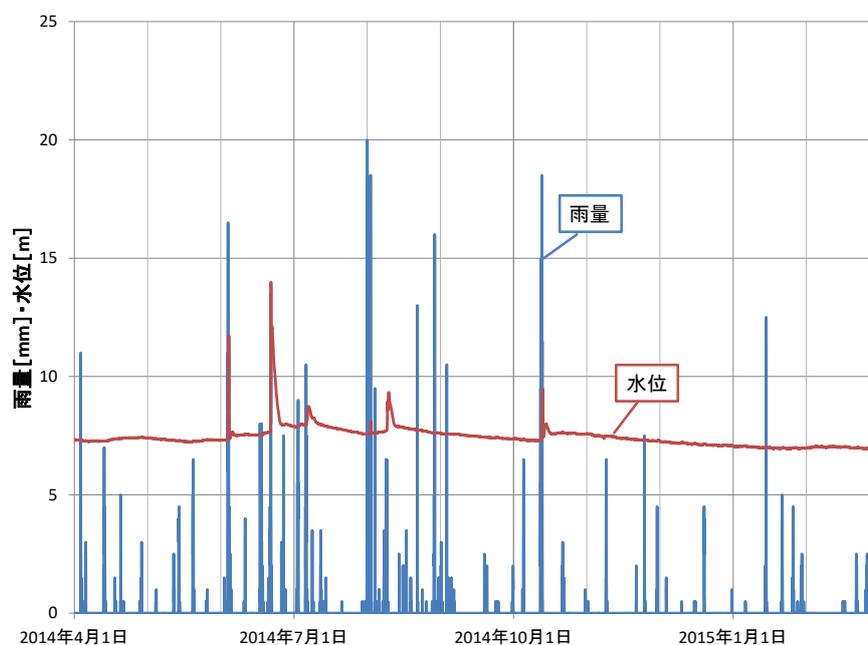


Fig. 3-42 元町石仏における水位と雨量 [4] [5] (2014年4月1日～2015年3月31日)

次に、地盤の水分性状をより詳細に把握することを目的とし、Fig. 3-45 に 2016 年 3 月 10 日から 2018 年 4 月 1 日における地盤の水ポテンシャル測定結果に気象庁の降雨量 [5]を加えたものを示す。測定は水ポテンシャルセンサーMPS-2 Dielectric Water Potential (DECAGON 社製) を使用し、測定間隔は 10 分とした。なお測定位置は Fig. 3-44 に示す。測定結果より No.1 は No.2 に比べて水ポテンシャルが高くなっているのが分かる。また降雨に対する感度は No.2 の方が概ね強く、No.1 では 2016 年 9 月半ばにポテンシャルが急激に増大している日が存在するものの、通常の降雨程度であれば大きく変動しないことが分かる。これらの結果から元町石仏では南北方向で地盤の水分状態が異なっており、北側の方が水位は高いと考えられる。また地盤の水ポテンシャルには季節的な変動が存在し、年間の傾向として No.1, No.2 とともに 7 月から 9 月の夏季にかけて水ポテンシャルが減少し、冬季にかけて増加する傾向が見られる。



Fig. 3-43 水ポテンシャルセンサー設置状況

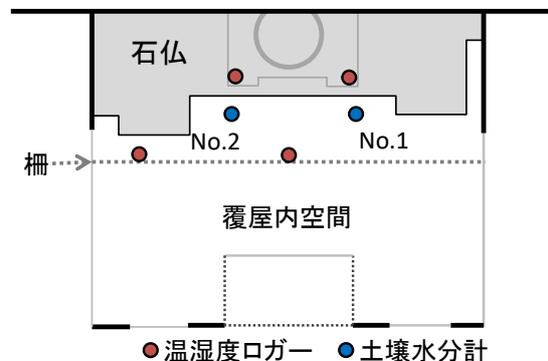


Fig. 3-44 水ポテンシャルセンサー測定位置

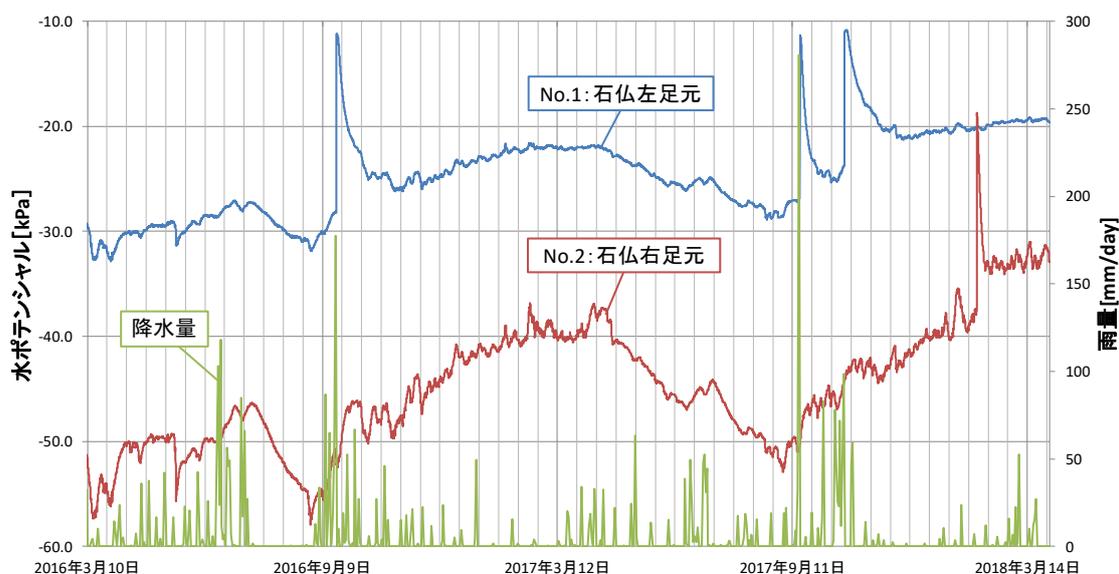


Fig. 3-45 地盤の水ポテンシャル測定結果

### 3.3.5 元町石仏周辺の風環境

最後に元町石仏周辺の風向風速の測定結果について示す。風向風速は気象観測塔と同じ位置にて測定を行った (Fig. 3-46)。Fig. 3-47 に測定結果から算出した風配図を、Fig. 3-48 に各方位における平均風速を、Fig. 3-49 に各方位における突風風速を示す。元町石仏は北西面を崖に面しているため、北西、南東方向への風が少なく、北東方向および南方向への風が多いことが分かる。また平均風速を見ると、主に北からの風が多いことが分かる。一方で突風風速を見ると、南西-北東面だけでなく、東からの突風も多いことが分かる。なお覆屋の正面扉は南東方向に面しており、この結果から外部風の影響は比較的小さいものと考えられる。



Fig. 3-46 測定に用いた風向風速計

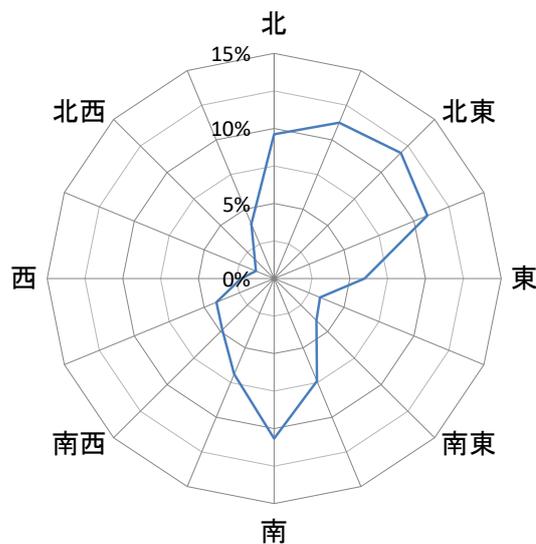


Fig. 3-47 風配図

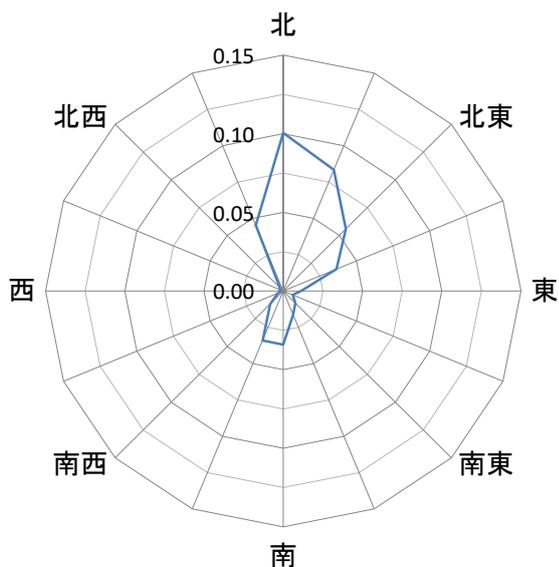


Fig. 3-48 方位ごとの平均風速

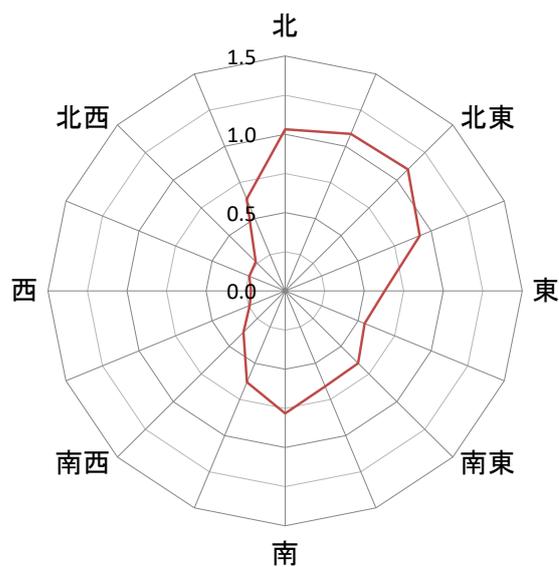


Fig. 3-49 方位ごとの突風風速

### 3.4 本章のまとめ

本章では、第2章同様元町石仏の塩類風化に影響を与えうる環境因子を明らかにすること、またそれを基にした元町石仏の数値解析モデルにおける環境条件を明らかにすることを目的とし、元町石仏周辺の現地調査から石仏の劣化状況ならびに覆屋内の温湿度環境を構築する地盤および外界気象条件、覆屋の環境性能について調査および検討を行った。得られた知見および考察は以下のようにまとめられる。

2015年における覆屋改修以前では元町石仏群中央に位置する薬師如来像において  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の析出およびそれに伴う石質の剥落が確認された。ここで覆屋の改修では、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  による劣化を抑制することを目的としたため、薬師如来像における  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  による塩類風化に着目した数値解析モデルを作成するものとした。

また、覆屋内および周辺環境調査結果から、地盤内部の水分状態は極めて高い値で推移していること、このため覆屋の気密性を向上させると覆屋内は極めて高湿な環境になることを明らかにした。加えて、降雨による地下水および地盤の水分状態の変化は生じるものの、この影響は降雨量の極めて大きい時期に限られており、排水トンネルおよび集水ボーリング孔が機能しているものと考えられる。また、石仏に当たる直達日射は秋季から冬季にかけて増加すること、方位ごとの風速の測定結果から外部風による換気の影響は比較的小さい可能性が示された。

## 参考文献

- [1] 大分市教育委員会, 国指定史跡大分元町石仏保存修理事業報告書, 1996.
- [2] 大分市教育委員会, 国指定史跡大分元町石仏保存整備事業報告書, 2016.
- [3] K. Kiriyama, S. Wakiya, N. Takatori, D. Ogura, M. Abuku and Y. Kohdzuma, “The current state and factors of salt deterioration of the buddha statue carved onto a cliff at Motomachi in Oita prefecture of Japan,” 著: *13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Scotland, 2016.
- [4] 大分市教育委員会, 大分元町石仏平成 26 年度調査業務委託報告書, 2015.
- [5] 気象庁, “過去の気象データ検索,” [オンライン]. Available: <http://www.data.jma.go.jp>. [アクセス日: 2018 年 2 月 1 日].

## 第4章. 本研究における塩類風化の検討方法

### 4.1 はじめに

塩類風化は、多孔質材料内に析出した塩が材料の構造を破壊する、あるいは材料表面に析出した塩が固着し、その表面構造を変化させることで美観を損なう現象の総称である。ここで、材料の破壊は、析出した塩が結晶化する際、あるいは析出した塩が熱膨張や水和反応を生じる際に発生する応力が原因であるため [1]、本研究では析出した塩が元町石仏の劣化に与える影響について、塩が析出する過程と、析出した塩が多孔質体を破壊する過程の二点に分離して考察を行うことで、塩類風化を材料内の熱水分性状の変動から評価する。

### 4.2 本研究で対象とする塩の種類

元町石仏において確認されている塩は主に、硫酸ナトリウム塩 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) と硫酸カルシウム塩 ( $\text{CaSO}_4$ ) である。以下にそれぞれの塩の特性について示す。

$\text{CaSO}_4$ は熱膨張率は高いが、水和反応による体積膨張率が低く、一般的には破壊性の低い塩であると考えられている [2]。一方、水に対し難溶性の塩であることから、析出した塩が水に再度溶解せず、文化財の外観を損なうことがある。このような現象をエフロレッセンスまたは白華と呼び、元町石仏では多聞天を中心に表面が $\text{CaSO}_4$ によって殻状に覆われている。

一方で $\text{Na}_2\text{SO}_4$ は、水和反応に伴う体積の膨張率が大きく、材料への破壊性の高い塩であることが広く知られている。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相状態は周囲の温度と相対湿度条件に応じて主に無水和物であるThenardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )と、十水和物であるMirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )の状態を取るが<sup>2</sup>、Thenarditeとして析出した $\text{Na}_2\text{SO}_4$ が水分供給に伴い溶解すると、その溶液はMirabiliteに対し非常に過飽和な溶液となる。この過飽和状態の存在が、高い圧力を生じる原因になると考えられている [3]。本研究ではまず材料破壊への影響の大きい $\text{Na}_2\text{SO}_4$ による元町石仏の塩類風化に着目し、その抑制方法について検討を行う。

### 4.3 塩類風化の検討方法

塩類風化はその風化プロセスを、(1) 塩が材料内部に析出すること、(2) 析出した塩が材料を破壊するほどの圧力を生じることの 2 つの過程に分離することができる。ここで本研究では、元町石仏において最も懸念されている  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  について、各プロセスの検討方法を示す。

#### 4.3.1 水分の蒸発と塩の析出過程

塩の析出は一般に溶液中の塩濃度がその溶解度を超えることで生じる。塩濃度は塩と水分の比率によって決まるが、塩の量が一定の場合、水分が蒸発することで溶液の塩濃度は上昇するた

---

<sup>2</sup> 不安定ではあるが七水和物の形( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )を取ることも知られている [5]。

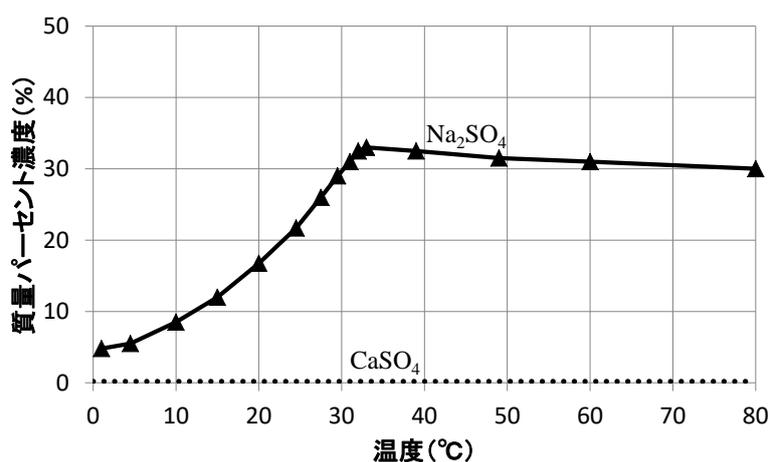
め、水分の蒸発量と塩の析出量には一定の関係がある。また溶解度は溶液ごとに温度依存性が存在し、塩の種類に応じた溶解度が存在する。

ここで多孔質材料中における塩の分布を適切に把握するためには、材料中の溶液移動に伴う塩の移流や拡散による流れを考慮した解析が必要である。ただし、これらを考慮した塩溶液移動解析には溶液が塩を含むことによる物性値の変化を把握する必要がある一方で、実環境下において多孔質材料中の溶液は複数の溶質を含み、溶液の特性を正確に把握することは困難を極める。そのため本研究では、多孔質材料中の塩の移動は一般に拡散よりも水分移動に伴う移流による移動量の方が大きく [4]、水分の蒸発に伴う塩濃度が上昇は、拡散による塩濃度の均一化よりも速やかに進行するという想定のもと、多孔質材料中の熱と水分のみを考慮した解析から、水分蒸発量の多い部位は塩濃度が高く、塩が析出しやすい状態にあると仮定した。

また、元町石仏では水分の供給源が地盤側にあるため石仏は常に高含水状態にあり、水分性状は降雨時などを除き覆屋内空間の方が石仏内部よりも乾燥状態にある。このとき、石仏表面からの室への水分流量は石仏内部において蒸発した水分の総量に等しいものと考えられる。そこで本研究では塩の析出傾向を石仏表面における水分流量から検討した。

なお、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の溶解度は温度依存性が大きいことが知られており、約  $32^\circ\text{C}$  を境に急激に変化する (Fig. 4-1)。一方、数値解析より得られた石仏の最大温度が  $32^\circ\text{C}$  程度であることから、本解析では  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の溶解度を  $0\sim 32^\circ\text{C}$  の間で 2 次関数で近似し、温度  $T$  における溶解度  $g(T)$  を以下のようにモデル化した。

$$g(T) = 0.0478T^2 - 0.2284T + 5.8059 \quad (4-1)$$



出典: Goudie, 1997 figure6より

Fig. 4-1 硫酸ナトリウムおよび硫酸カルシウムの溶解度曲線 [2]

#### 4.3.2 塩の破壊過程と本研究における塩類風化の検討方法

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  は常温では主に、無水和物である Thenardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) と、十水和物である Mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) の相状態を取ることが知られている。ここで、水が塩を含むことによりその化学ポテンシャルが低下し蒸気圧降下が生じると同様に、Mirabilite に水和している水分の化学ポテンシャルは純水のそれに比べ低下している。すなわち、水和物あるいは塩溶液中の水分と水蒸気の化学ポテンシャルが平衡しているとすれば、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相状態はその周辺の水蒸気の化学ポテンシャル、つまりは温度と湿度状態に応じて決まる。ここで Fig. 4-2 に Flatt [3] の示した  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相状態と温湿度の関係について示す。なお、Thenardite と Mirabilite の相境界は温度  $0[^\circ\text{C}]$  のとき相対湿度  $0.605[-]$ 、 $32.4[^\circ\text{C}]$  のとき  $0.845[-]$  として線形近似し、Mirabilite と溶液状態は温度  $0[^\circ\text{C}]$  のとき相対湿度  $0.98[-]$  として 2 次関数で近似した。

これらをもとに、解析における微小領域では常に平衡状態が成り立つと仮定すると、析出した  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相はその部位の熱水分性状の解析結果から予測することができる。本研究ではこの仮定のもと、石仏内部の熱水分性状の年間変動の解析結果を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相図上にプロットすることで  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相状態を推定し、Fig. 4-3 に示すように Thenardite から Mirabilite への相状態が変化するときに応力が発生するものと捉えることで、塩類風化の危険性について検討を行った。

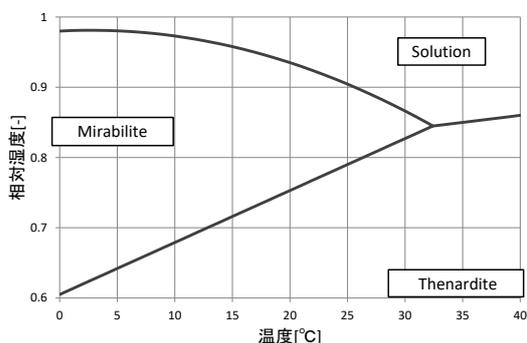


Fig. 4-2  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相図

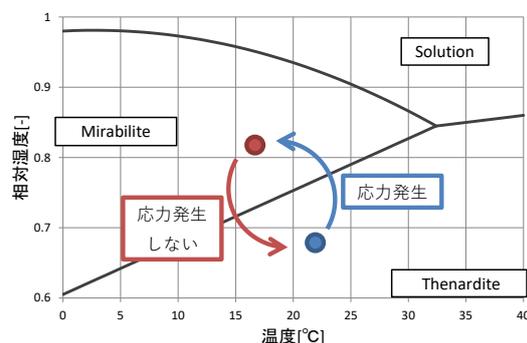


Fig. 4-3  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の応力発生機構

#### 4.4 本章のまとめ

本章では本研究における塩類風化の検討方法について示した。本研究では硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) による塩類風化に着目し、(1) 塩が材料内部に析出すること、(2) 析出した塩が材料を破壊するほどの圧力を生じること、の 2 つの過程に分離した。前者については、石仏表面からの水分流量が塩の析出量と等価であるとみなすことで、塩の析出のしやすさの傾向について検討を行う。後者については、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相状態がその場の温度と湿度条件に平衡するよう決まると仮定することで、石仏の各部位の温湿度から  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化による塩類風化の危険性について検討を行う。

## 参考文献

- [1] 松倉公憲, 地形変化の科学—風化と浸食—, 朝倉書店, 2008.
- [2] A. S. Goudie and H. A. Viles, *Salt Weathering Hazards*, Wiley, 1997.
- [3] R. J. Flatt, "Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated," *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, pp. 435-454, 2001.
- [4] D.Ogura, S.Hokoi, T.Hase, K.Okada, M.Abuku and T.Uno, "Degradation of Mural Paintings in Mogao Cave 285 in Dunhuang," *2nd Central European Symposium on Building Physics*, pp. 483-490, 2013.
- [5] H. Derluyn, T. A. Saidov, R. M. Espinosa-Marzal, L. Pel and G. W. Scherer, "Sodium sulfate heptahydrate I: The growth of single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 329, pp. 44-51, 2011.

## 第5章. 石仏を含む崖面および覆屋壁体内の熱水分移動を考慮した覆屋内温湿

### 度解析モデル

#### 5.1 はじめに

本章では元町石仏内部の熱水分性状を予測するための熱水分移動数値解析モデルについて示す。解析では第2章および第3章において得られた元町石仏周辺の地盤および覆屋環境の調査結果をもとに、元町石仏を含む岩盤を2次元で、覆屋の壁体を1次元でモデル化し、これらを連成することで覆屋内空間を構築した。また本章では、このモデル化に加え、解析に用いる基礎方程式およびその解析手法、各種物性および境界条件について示す。なお以下で使用した記号の説明は第1部の最後に記号説明として示す。

#### 5.2 基礎方程式

石仏内部の熱水分性状を解析するための基礎方程式について述べる。解析対象である石仏を含んだ崖面は多孔質材料であり、本研究では以下に示す松本の熱水分同時方程式を使用する [1]。

$$\text{熱収支式} \quad c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot q_s - r\nabla \cdot J_{1w} \quad (5-1)$$

$$\text{水分収支式} \quad \rho_w \left( \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) \frac{\partial \mu}{\partial t} = -\nabla \cdot J_w \quad (5-2)$$

なお、水分化学ポテンシャル $\mu$ と相対湿度 $h$ の関係は以下の式で与えられる。

$$\mu = R_v T \ln h \quad (5-3)$$

ここで取り合え使う多孔質材料として以下の仮定をおく。

1. 材料内部の水分は液相と気相の2成分で保持され、固相（氷）については取り扱わない。
2. 多孔質材料内部の局所的な水分は気相・液相の相関で常に平衡している。
3. 材料は均質性、等方性を有している。
4. 水分の吸放湿履歴は存在しない。

また、多孔質材料内部の熱流、水分流、液相水分流、気相水分流は以下の様に表される。

$$\text{熱流} \quad q_s = -\lambda \nabla T \quad (5-4)$$

$$\text{水分流} \quad J_w = -\lambda'_\mu (\nabla \mu - n_x g) - \lambda'_T \nabla T \quad (5-5)$$

$$\text{気相水分流} \quad J_{1w} = -\lambda'_{\mu g} (\nabla \mu - n_x g) - \lambda'_{Tg} \nabla T \quad (5-6)$$

$$\text{液相水分流} \quad J_{2w} = -\lambda'_{\mu l}(\nabla\mu - n_x g) - \lambda'_{Tl}\nabla T \quad (5-7)$$

一方で、室空間における熱および水分の収支は、室空間に接する材料表面からの熱・水分流、換気による熱・水分の交換、日射や発熱源などから空間に吸収される熱量と水分発生量を考慮した以下の式を用いる。

$$\text{熱収支式} \quad c_A \rho_A V \frac{\partial T_A}{\partial t} = \sum S \alpha_i (T_S - T_A) + \sum c_A \rho_A V N (T_O - T_A) + Q \quad (5-8)$$

$$\text{水分収支式} \quad \rho_A V \frac{\partial A}{\partial t} = \sum S \alpha_i (p_{v,S} - p_{v,A}) + \sum \rho_A V N (A_O - A_A) + J_p \quad (5-9)$$

ここで熱収支式の右辺の第一項目は空気を介した壁体および石仏と室空気間の熱伝達、第二項目は室内、小屋裏、外気間における換気による熱交換量、第三項は日射などによる空間の熱取得量を表す。同様に、水分収支式の右辺の第一項目は壁体および石仏と室空気間の湿気伝達、第二項目は室内、小屋裏、外気間における換気による湿気交換量を表し、第三項目は壁体外壁に当たる降雨などによる湿気取得量を表す。

### 5.3 解析対象

本解析は石仏を含む崖面および地盤を模した 2 次元モデルと、覆屋壁体を構成要素ごとに分割した 1 次元モデル、またこれらのモデルを境界として構成される覆屋内空間の 3 つのモデルから構成される。以下では各モデルの構成について示す。

#### 5.3.1 石仏を含む崖面の 2 次元モデル

本解析の中心となるのは石仏を含む崖面の 2 次元モデルである。Fig. 5-1 に示すように本モデルは石仏中央に位置する薬師如来像を中心断面とし、背後の崖全体および前面の覆屋外の土中を含めた領域とした。モデルの全幅は 25.0m、前高 24.2m とし、崖面の上部 1.0m は降雨の浸透の影響を考慮し土壌で構成されるものとし、石仏を含む崖は全て凝灰岩で構成されているとした。また、排水トンネルおよび集水ボーリング孔の作用により、地下水位は石仏床面 1.1m 下（モデル底部から 11.0m）の位置で固定されており、これ以下を地下水飽和領域と定義した。

本モデルは有限差分法で分割し、空間刻みは計算時間の短縮のため地盤底部など温湿度変動の小さいと想定される部位で最大 50cm、材料境界近傍のように温湿度変動の大きい部位では水分性状を詳細に検討するため Fig. 5-2 に示すように最小で 1mm とし、解析のメッシュ数は横 185×縦 229 とした。

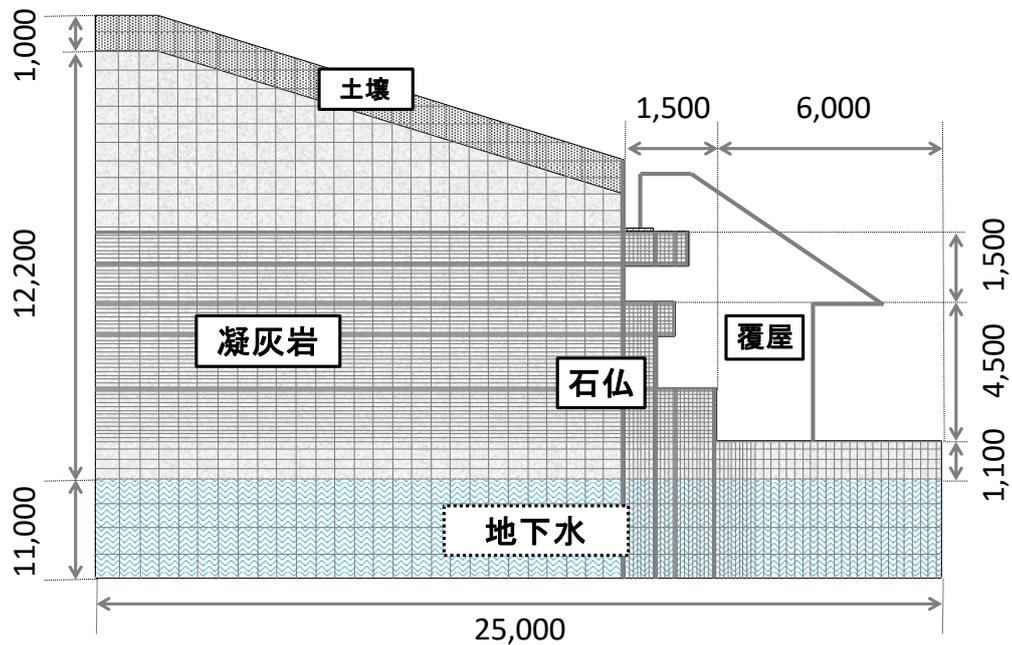


Fig. 5-1 数值解析モデル概要図

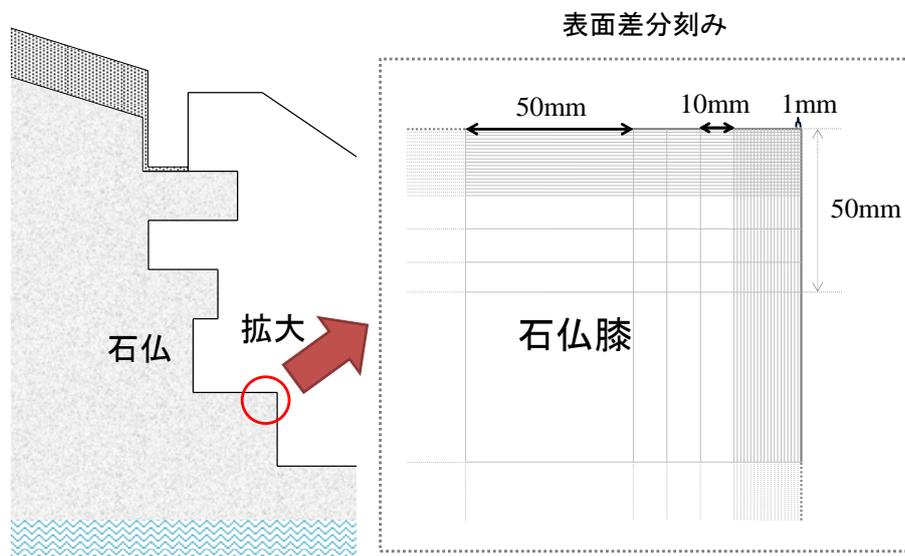
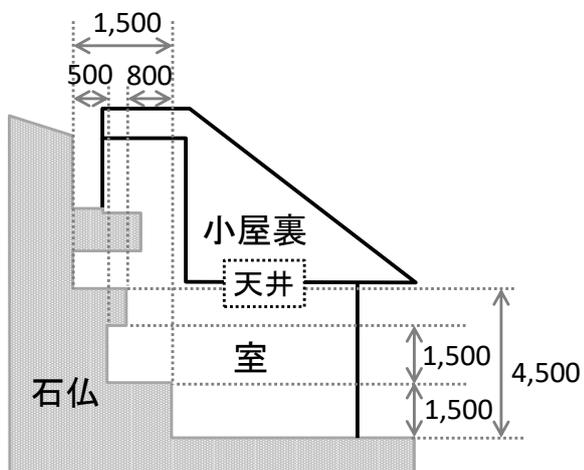


Fig. 5-2 解析における表面近傍の空間の差分刻み

### 5.3.2 覆屋壁体の1次元モデル

覆屋は屋根、側壁、窓、天井など様々な部材が組み合わさる3次元構造を有している。ただし本研究では、壁体内の温湿度変動よりも、覆屋の存在による室内空間の温湿度の変動の再現に注力するため、覆屋壁体を1次元でモデル化し、熱橋の存在を無視した。ここで、覆屋を構成する壁体を、覆屋を構成する最低限の要素と考えられる、断熱壁、板張り壁、天井、屋根、二重窓、

単板ガラス、の6要素に分割することで単純化を行った。Fig. 5-3 から Fig. 5-6 に各壁体の断面図を示す。



断面図

Fig. 5-3 断面図 (南西面)

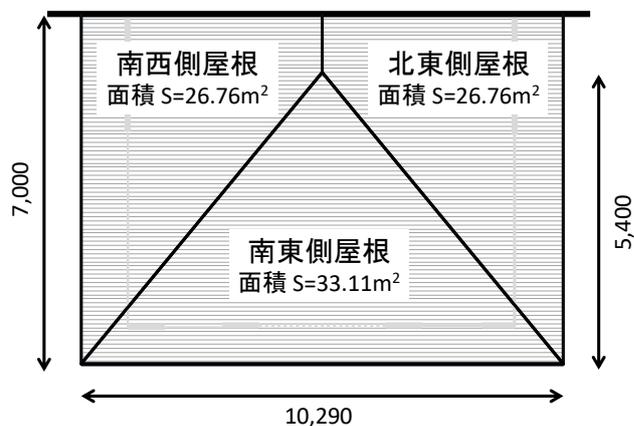


Fig. 5-4 屋根の平面図

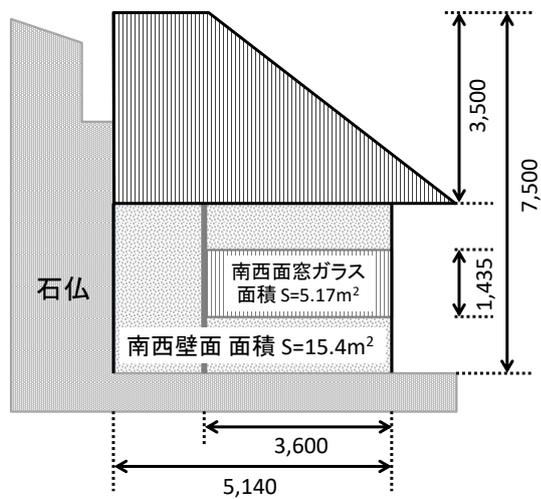


Fig. 5-5 立面図 (南西面)

※南東面は南西面に同じ

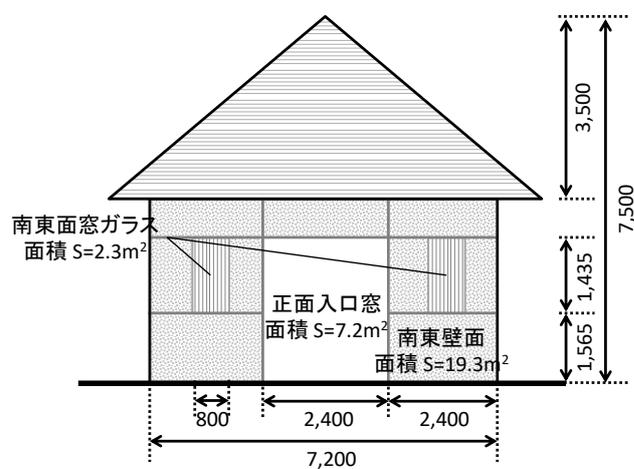


Fig. 5-6 立面図 (南東面)

## 覆屋内温湿度解析モデル

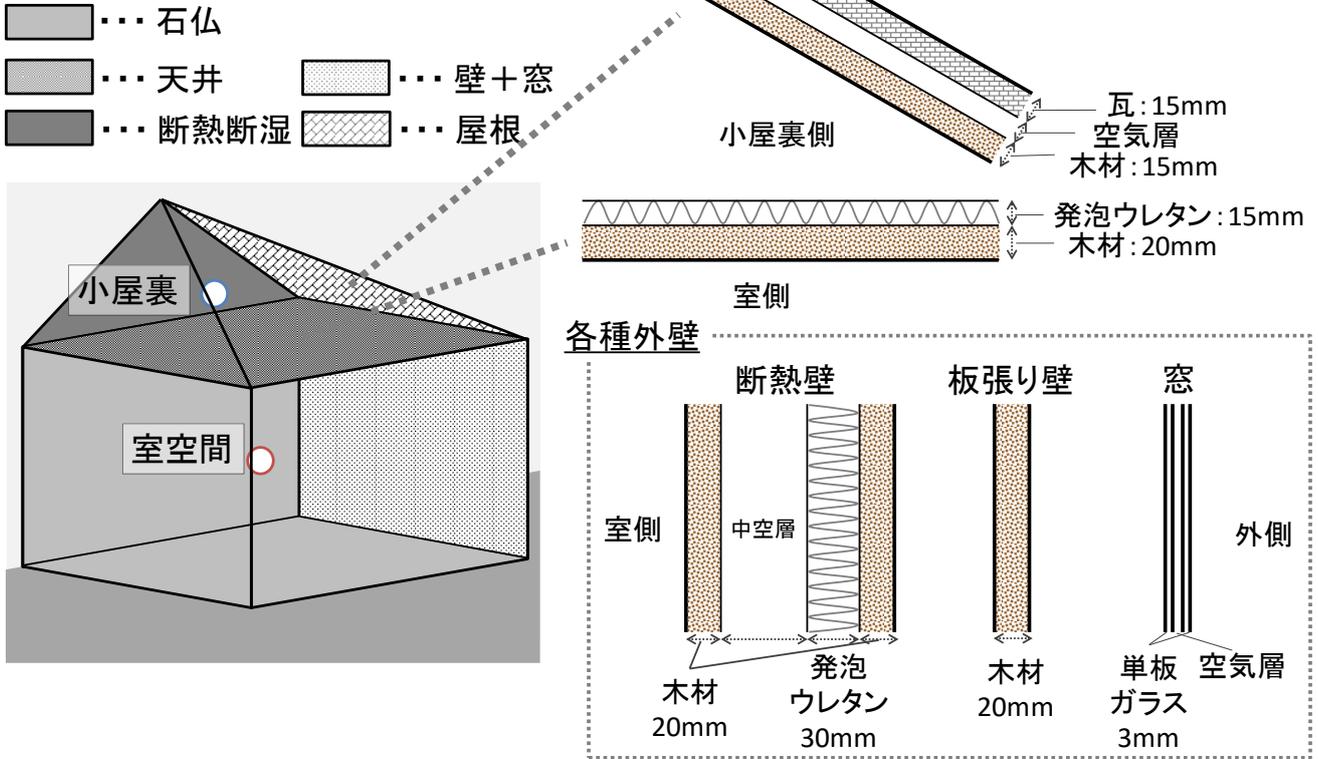


Fig. 5-7 覆屋の壁体構成

なお解析では各壁体の方位に応じた面積を割り振ることで、空間との熱水分連成解析を行う。  
Table 5-1 に覆屋改修前後における各壁体の方位ごとの面積および傾斜角を示す。

Table 5-1 壁体各部の面積及び方位角

| 方位    | 表面積[m <sup>2</sup> ] |       |        |       | 傾斜角[°] |
|-------|----------------------|-------|--------|-------|--------|
|       | NE・SW                |       | SE     |       |        |
| 改修の有無 | before               | after | before | after |        |
| 断熱壁   | 13.4                 |       | 17.3   | 24.5  | 90°    |
| 板張り壁  | 2.0                  |       | 2.0    |       | 90°    |
| 屋根    | 26.76                |       | 33.11  |       | 30°    |
| 単板ガラス | 5.17                 | 0.0   | 9.5    | 0.0   | 90°    |
| 二重窓   | 0.0                  | 5.17  | 0.0    | 2.3   | 90°    |
| 天井    | 50.8 (no-direction)  |       |        |       | 0°     |

### 5.3.3 崖面及び覆屋壁体を連成した覆屋内空間解析モデル

覆屋内の空間は大きく室空間と小屋裏空間に分けられる。解析では各壁体および石仏からの熱水分流や換気による熱湿気の交換を考慮した連成モデルとし、各空間における熱・水分収支を解くことで室空間の解析を行った。ここで室空間は石仏を含む崖面、壁および窓、天井に接し、小屋裏空間は天井および屋根にのみ接するものとした。なお、室空間は石仏、覆屋側壁、天井と接し、容積を  $164.2[m^3]$  とし、小屋裏空間は天井、屋根と接し、容積を  $100[m^3]$  とした。

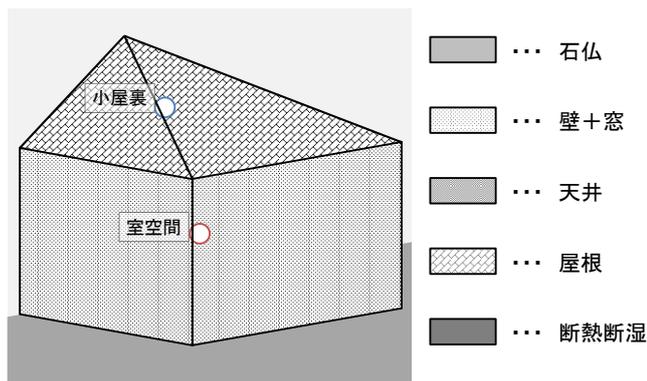


Fig. 5-8 解析モデルのイメージ図 (外観)

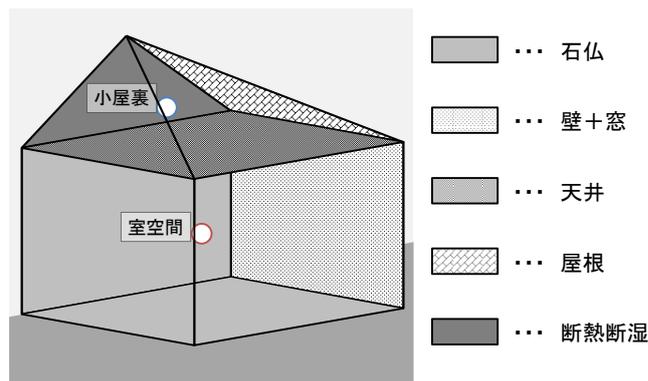


Fig. 5-9 解析モデルのイメージ図 (内観)

## 5.4 解析条件

本節では数値解析に必要とされる各種解析条件のうち、解析モデル境界における熱水分境界条件、材料の熱水分物性値、覆屋内および石仏に入射する日射量の与え方について示す。

### 5.4.1 熱水分境界条件

#### 5.4.1.1 2次元モデルにおける地盤境界条件

初めに石仏を含む崖面の2次元モデルにおける地盤境界面における条件を示す。Fig. 5-10に示すように2次元モデルの地盤底部は第一種境界条件とし、石仏床面から深さ  $12.2m$  の深さで温度  $16.9^{\circ}C$  一定、また石仏床面から深さ  $1.1m$  以下は地下水飽和領域とみなし水分化学ポテンシャル  $-7J/kg$  一定とした。一方、地盤側面の水平方向は断熱断湿の第二種境界条件とし、熱流および、水分流の収支を  $0$  とした。

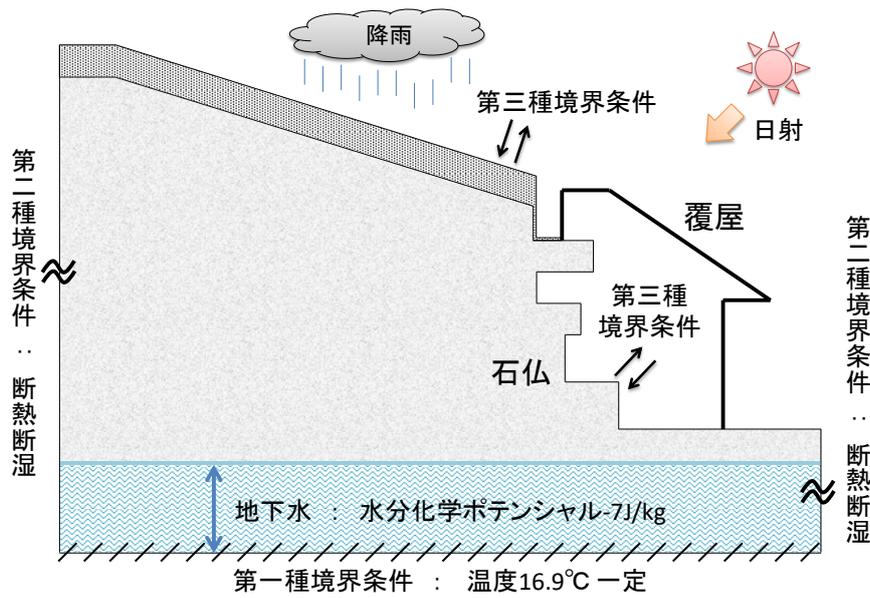


Fig. 5-10 2次元モデルの地盤境界条件

#### 5.4.1.2 外気および覆屋内空間との境界条件

次に空間との熱水分境界条件について述べる。空間との境界は第三種境界条件とした、熱流および水分流の計算を行う。このとき空気との境界面では熱および水蒸気は対流によって移動し、液水は移動しないものとし、熱伝達および湿気伝達、輻射や日射による熱交換、降雨や結露水による熱および水分の流れが存在するものと考え、材料と空気の境界面における第三種境界条件を以下のように表した。

熱境界条件：

$$\alpha(T_A - T_s) + r\alpha'_m(p_{v,A} - p_{v,S}) + q_s = -(\lambda + r\lambda'_{Tg})\frac{\partial T}{\partial n} - r\lambda'_{\mu g}\frac{\partial \mu}{\partial n} \quad (5-10)$$

水分境界条件

$$\alpha'_m(p_{v,A} - p_{v,S}) + J_p = -\lambda'_\mu\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} - n_x g\right) - \lambda'_T\frac{\partial T}{\partial n} \quad (5-11)$$

ここで $q_s$ は材料表面に入射する日射量、 $J_p$ は降雨である。また、覆屋内側と外気側の総合熱伝達率はそれぞれ $9.3\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 、 $23.3\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 一定、対流熱伝達率は $4.0\text{W}/\text{m}^2$ 、 $16.0\text{W}/\text{m}^2$ 一定とした。なお、湿気伝達率はルイス関係 [2]を用い、ルイス数を1と近似することで対流熱伝達率より算出した。

また、水蒸気圧 $p_v$ は相対湿度 $h$ および飽和水蒸気圧 $P_{vs}$ を用いて以下の様に表される。

$$\begin{array}{l} \text{相対湿度} - \\ \text{飽和水蒸気圧} \end{array} \quad h = \frac{p_v}{P_{vs}} \times 100 \quad (5-12)$$

ここで、本解析において飽和水蒸気圧は Goff-Gratch の飽和水蒸気圧の式より、温度の関数として以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 \log_{10} P_{vs} &= 2.0 + 10.79574 \left(1 - \frac{273.16}{T}\right) \\
 &\quad - 5.02800 \log_{10} \left(\frac{T}{273.16}\right) \\
 \text{Goff-Gratch} & \\
 \text{の飽和水蒸気圧} &\quad + 1.50475 \times 10^{-4} \left[1 - 10^{-8.2969 \left(\frac{T}{273.16} - 1\right)}\right] \\
 &\quad + 0.42873 \times 10^{-3} \left[10^{4.76955 \left(1 - \frac{273.16}{T}\right)} - 1\right] \\
 &\quad + 0.78614
 \end{aligned} \tag{5-13}$$

#### 5.4.2 解析に用いる材料の熱水分物性値

##### 5.4.2.1 2次元解析に用いる物性値

石仏を含む崖は凝灰岩と土壌の 2 層構成とし、土壌の熱水分に関する物性値は李らがまとめた文献値 [3] を使用し、凝灰岩の物性値は文献値 [3] [4] [5] を基に推定した。ここで、凝灰岩の平衡含水率曲線は Khalil et al. [4] が測定した平衡含水率を基に以下の式で近似した。

$$\psi(\mu) = \psi_{Max} - (\psi_{Max} - \psi_{Min}) \left(A^{B \log_{10}^{-\mu}}\right) \tag{5-14}$$

このとき  $\psi_{Max} = 0.392$ ,  $\psi_{Min} = 0$ ,  $A=0.001$ ,  $B=0.4$  とした。

また凝灰岩の水分伝導率は李ら [3] がまとめた文献値を参考に、以下の式を用いて表した。

$$\lambda'_{\mu l} = K_{sat} \left(\frac{\rho_w}{g}\right) \left(\frac{\psi}{\psi_{sat}}\right)^n \tag{5-15}$$

$$\lambda'_{\mu g} = \lambda'_p \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right) \times \frac{\psi_{max} - \psi + 0.001}{\psi_{max}} \tag{5-16}$$

ここで  $K_{sat}$  は飽和時の透水係数を表し、ボーリング調査のサンプルを用いた実験 [5] より  $1.10 \times 10^{-7} [m/s]$  とし、 $\lambda'_p$  は絶乾時の気相水分伝導率を表し、 $1.2 \times 10^{-10} [kg/(m \cdot s \cdot (Pa))]$ ,  $n=15$  とした。Fig. 5-11 から Fig. 5-14 にそれぞれ本論文で使用する凝灰岩及び土壌の平衡含水率、熱伝導率、凝灰岩の水分伝導率、土壌の水分伝導率を示す。

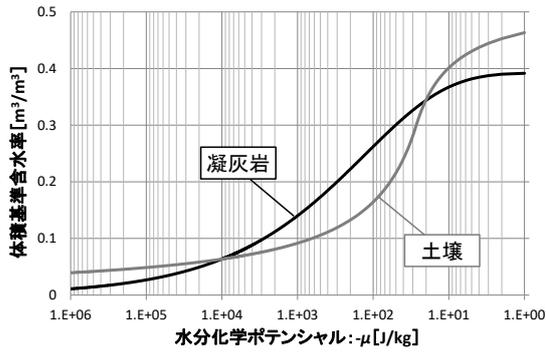


Fig. 5-11 平衡含水率曲線

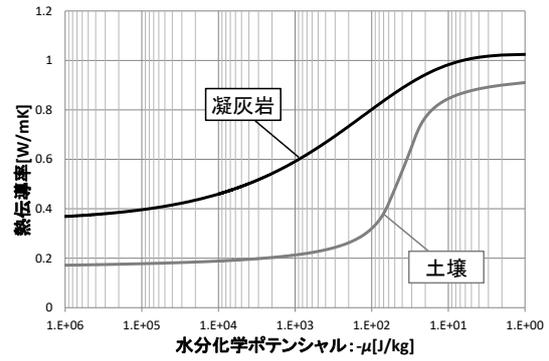


Fig. 5-12 熱伝導率

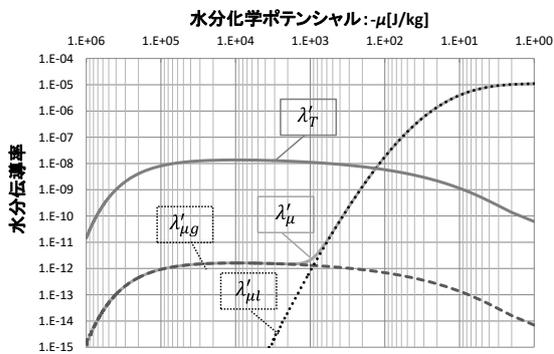


Fig. 5-13 凝灰岩の水分伝導率

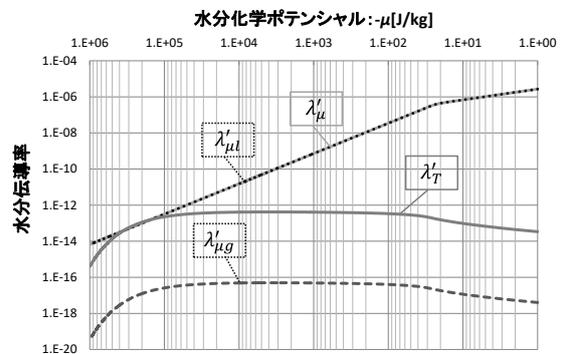


Fig. 5-14 土壌の水分伝導率

#### 5.4.2.1 1次元解析に用いる物性値

Fig. 5-7 に示すように、覆屋を構成する材料は木材、発泡ウレタン、瓦、ガラスの主に4種類である。ここで Table 5-2 に各材料の熱物性を示す。

Table 5-2 1次元解析に用いられる材料の熱物性値

|        | 密度 [kg/m <sup>3</sup> ] | 比熱 [J/kgK] | 熱伝導率[W/m <sup>2</sup> K] |
|--------|-------------------------|------------|--------------------------|
| 木材     | 365                     | 1880       | 0.25                     |
| 発泡ウレタン | 39                      | 1470       | 0.0265                   |
| 瓦      | 1970                    | 920        | 0.937                    |
| ガラス    | 2540                    | 770        | 0.78                     |

なお本解析では、ガラスと瓦については水分の移動が生じないものとし、中空層については空気を熱および湿気の伝達抵抗として取り扱い熱伝達抵抗 0.09[m<sup>2</sup>・K/W]とし、湿気伝達抵抗は対流熱伝達率を 6.7[W/m<sup>2</sup>K]としてルイス関係より算出した。また屋根瓦を通じた水分の浸透はルーフィング材によって完全に遮断されると仮定し、瓦内の水分移動は取り扱わないこととした。

次に木材および発泡ウレタンの水分物性値について示す。平衡含水率曲線に関しては文献値 [6] [7]を参考とし、以下の式により近似した。

$$\psi(\mu) = \psi_{Max} - (\psi_{Max} - \psi_{Min}) \left( A^{B \log_{10}^{-\mu}} \right) \quad (5-17)$$

ここで、木材に関しては $\psi_{Max} = 0.18$ ,  $A = 1.0 \times 10^{-18}$ ,  $B = 0.37$ とし、発泡ウレタンに関しては $\psi_{Max} = 0.0009$ ,  $A = 1.0 \times 10^{-35}$ ,  $B = 0.4$ とし、 $\psi_{Min}$ はともに0とした。また、発泡ウレタンの水分化学ポテンシャル勾配に関する液相水分伝導率は非常に小さいものと仮定し、本解析ではこれを0とし、木材の水分化学ポテンシャルに関する液相水分伝導率については、文献 [6]を参考に以下の式を用い、 $K_{sat}$ は $1.5 \times 10^{-9} [m/s]$ ,  $n=30$ とした。

$$\lambda'_{\mu l} = K_{sat} \left( \frac{\rho_w}{g} \right) \left( \frac{\psi}{\psi_{sat}} \right)^n \quad (5-18)$$

水分化学ポテンシャル勾配に関する気相水分伝導率、および温度勾配に関する気相水分伝導率に関しては、以下の式を用い、木材に関しては $\lambda'_p = 4.0 \times 10^{-11}$ ,  $C = 0.001$ とし、発泡ウレタンに関しては $\lambda'_p = 3.0 \times 10^{-12}$ ,  $C = 0.0001$ とした。

$$\lambda'_{\mu g} = \lambda'_p \frac{\partial p (\psi_{Max} - \psi_{Min} + C)}{\partial \mu \psi_{Max}} \quad (5-19)$$

$$\lambda'_{Tg} = \lambda'_{\mu g} \left( \frac{R_v T}{p_v} \frac{\partial P_{vs}}{\partial T} - \frac{\mu}{T} \right) \quad (5-20)$$

また、温度勾配に関する液相水分伝導率に関しては本解析ではそれぞれ0とした。Fig. 5-15から Fig. 5-18 に解析で用いる各材料における熱伝導率、平衡含水率、水分伝導率を示す。

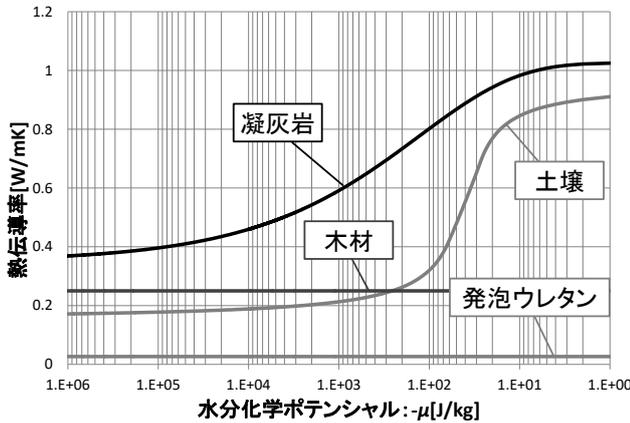


Fig. 5-15 各材料の熱伝導率

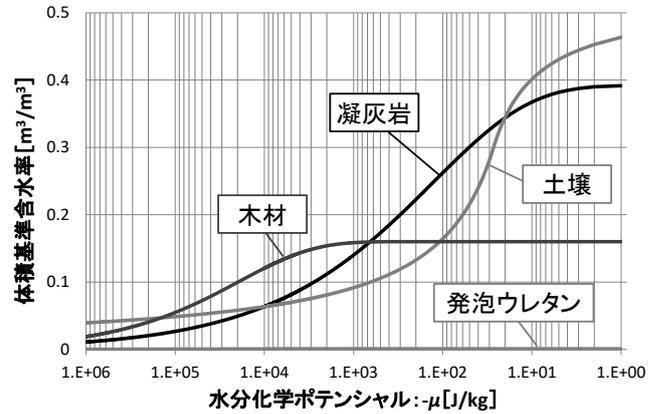


Fig. 5-16 各材料の平衡含水率

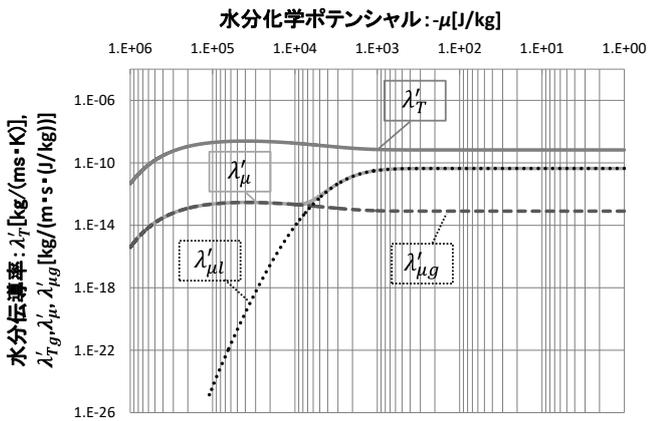


Fig. 5-17 木材の水分伝導率

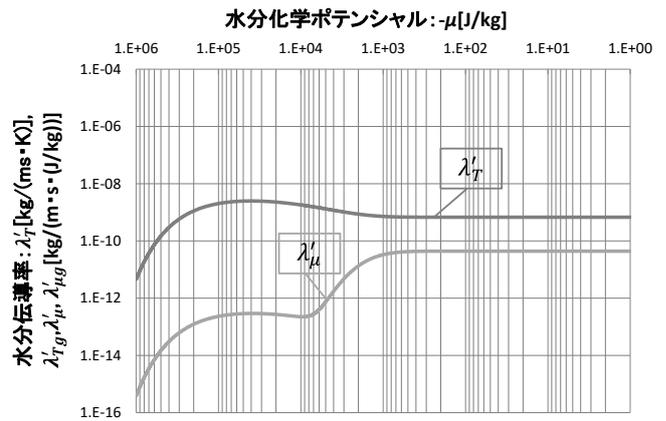


Fig. 5-18 発泡ウレタンの水分伝導率

### 5.4.3 覆屋内に入射する日射量の収支と覆屋および石仏に当たる日射量の算定方法

覆屋には北東面に1面、南東面に2面、南西面に1面窓が備え付けられており、改修前は正面入り口はガラス扉になっているため、覆屋内には各窓を通じた日射が流入する。

また覆屋外壁には方位に応じた直達日射及び天空放射の影響を受ける (Fig. 5-19)。本節では、これら覆屋内に入射する日射量の取り扱いおよび、覆屋外壁に入射する日射量の算定方法について示す。

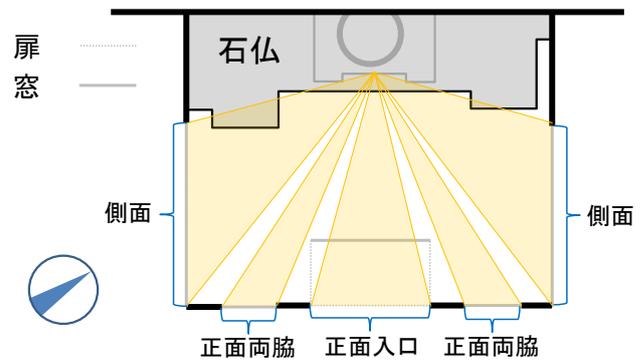


Fig. 5-19 石仏に当たる日射量

#### 5.4.3.1 覆屋内に入射する日射量の収支

まず、覆屋内に入射する日射量 $Q_R$ は、各窓ガラスに入射する日射量 $E_{glass}$ 、面積 $S_{glass}$ 、日射透過率 $\tau$ を用いて以下のように表すことができる。

$$Q_R = \sum \tau S_{glass} E_{glass} \quad (5-21)$$

ここで覆屋内に流入した日射は石仏表面もしくは床面に必ず入射し、吸収されなかった分(第一反射成分)は全て室の空気に吸収されると仮定する。このとき石仏表面や床面に入射する日射量の和を $\sum Q_C$ 、材料の日射吸収率を $\beta$ 、室空気に吸収される成分を $Q_{AR}$ とすると $Q_{AR}$ は以下のように表される。

$$Q_R = \sum Q_C = \sum \beta Q_C + Q_{AR} \quad (5-22)$$

一方、実際には石仏にあたる直達・天空日射量には3次元的な分布が存在する。例えば太陽高度が低く正面開口部から覆屋内に直達日射の流入しやすい冬季では石仏中央部は周辺部よりも直達日射を大きく受ける。このため、この石仏中央部にあたる日射量がそのまま左右の周辺部位にもあたると仮定すると、入射日射量を過大に見積ってしまう。従って、本解析では日射のあた

る石仏と、日射の一切あたらない石仏に分け、前者の幅を正面開口部と等しい 2.4m、後者を 4.8m とし計算を行った。なお窓ガラスの日射透過率 $\tau$ は解析結果に合うよう改修前で 0.6、改修後で 0.2、日射吸収率 $\beta$ は窓ガラスが 0.1 とし、瓦およびその他は文献値 [2] [8]を参考に 0.7、0.9 とした。

#### 5.4.3.2 石仏に入射する日射量の算定方法

次に石仏表面に入射する日射量について説明する。本解析では石仏に入射する日射量を覆屋の形状を考慮した以下の方法によって推定した。まず測定点の位置情報および月日と時刻から太陽高度及び太陽方位角を球面三角法の公式によって求める [9]。

$$\cos H \sin \alpha_s = \cos \delta \sin h_a \quad (5-23)$$

$$\sin H = \sin \delta \sin \varphi + \cos \delta \cos \varphi \cos h_a \quad (5-24)$$

ここで  $H$  は太陽高度、 $\alpha_s$  は方位角、 $h_a$  は時角、 $\delta$  は日赤緯、 $\varphi$  は緯度とした。また地方真太陽時を  $u$ 、明石市の東経  $135^\circ$  を日本の中心標準時とし、そこでの時刻を  $u_s$  とすると、時角  $h_a$  は以下の様に表される。

$$h_a = 15u[^\circ] \quad (5-25)$$

$$u = u_s + e + (L - 135/15) \quad (5-26)$$

ここで  $u$  は地方真太陽時、 $u_s$  は中央標準時、 $e$  は均時差、 $L$  は東経である。

各時刻における日射量は、大分市気象台で測定された全天日射量を以下に示す Bouguer と Berlage の式から大気透過率を同定することで直達と天空の日射量に直散分離することで算出する [10]。

$$\text{Bouguer の式} \quad Q_b = Q_0 \tau_a^{\csc H} \quad (5-27)$$

$$\text{Berlage の式} \quad Q_d = \frac{1}{2} Q_0 \sin H \frac{1 - \tau_a^{\csc H}}{1 - 1.4 \ln \tau_a} \quad (5-28)$$

$$\text{直散分離の式} \quad Q_0 = Q_b \sin H + Q_d \quad (5-29)$$

$Q_0$  は全天日射量、 $Q_b$  は直達日射量、 $Q_d$  は天空日射量、 $\tau_a$  は大気透過率であり、大気透過率は反復法により算出した。なお反復法では直散分離の式における左辺と右辺の差が最小となるよう計算し、有効数字 4 桁、大気透過率の上限を 0.75 とした。

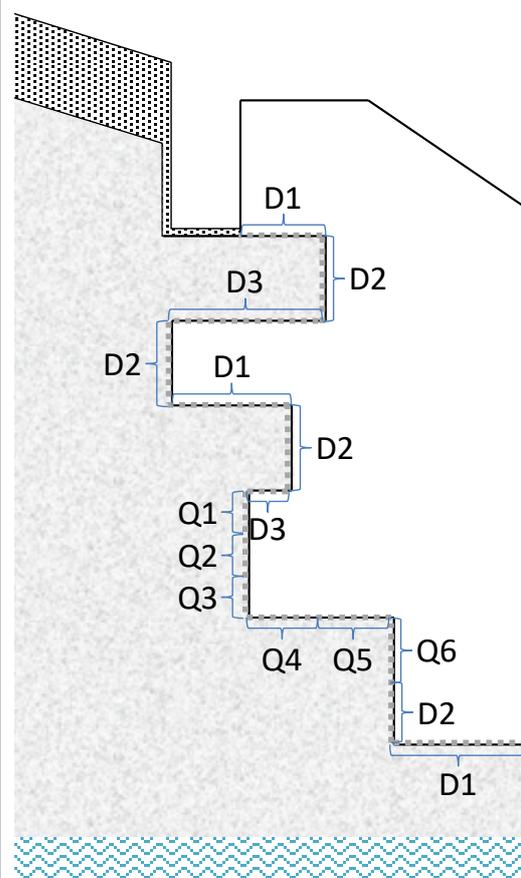
次に石仏に当たる日射量について述べる。本解析では石仏に当たる日射量を石仏表面の傾きや覆屋のガラスの透過率、覆屋の窓形状に伴う日射の当たる時間を考慮し、石仏各部に当たる日射量を推定する。Fig. 5-19 に示すように石仏に当たる日射は覆屋の各窓から流入を考慮し、ガラスの透過率を正面入り口を 0.7、正面両脇を 0.4、側面を 0.3 とし、経度  $E131^\circ 37'$ 、緯度

N33° 14′, 太陽定数 1367[W/m<sup>2</sup>]とすることで計算を行った.

また, 石仏各部に当たる日射量は, 石仏の形状及び窓の配置状況, 庇の影響により石仏の部位ごとに異なる. そのため本研究では石仏表面を9つの領域に分け, それぞれに異なる日射量を与えることとした. Table 5-3 に石仏各部に与える天空率C, 各面から当たる日射の限界高度(正面入口を $H_e^{max}$ , 正面両脇 $H_{es}^{max}$ , 側面 $H_s^{max}$ )を示す.

Table 5-3 仏各部における日射条件

|    | C      | $H_e^{max}$ | $H_{es}^{max}$ | $H_s^{max}$ |
|----|--------|-------------|----------------|-------------|
| D1 | 0.03   | 3.0         | 3.0            | 3.0         |
| D2 | 0.03   | 3.0         | 3.0            | 3.0         |
| D3 | 0.0075 | 3.0         | 3.0            | 3.0         |
| Q1 | 0.046  | 7.5         | 6.0            | 6.1         |
| Q2 | 0.075  | 10.65       | 9.75           | 9.9         |
| Q3 | 0.103  | 13.74       | 13.4           | 13.6        |
| Q4 | 0.115  | 14.34       | 14.0           | 14.0        |
| Q5 | 0.153  | 15.0        | 14.6           | 14.5        |
| Q6 | 0.2    | 18.6        | 19.7           | 19.9        |



また各窓から流入する直達日射は, 北を方位角 0° としたとき, 太陽方位角が 43° から 83° のとき側面窓から, 90° から 97° のとき正面両脇窓から, 109° から 137° のとき正面入口から入射するとし, 周辺の遮蔽物の影響から日射は太陽高度 3° 以上のみ直達日射が当たるものとした. Fig. 5-20 に 2014 年 11 月 7 日における Q6 での日射量の測定値と推定値を示す. この 1 日について精度よく予測できていることが分かる.

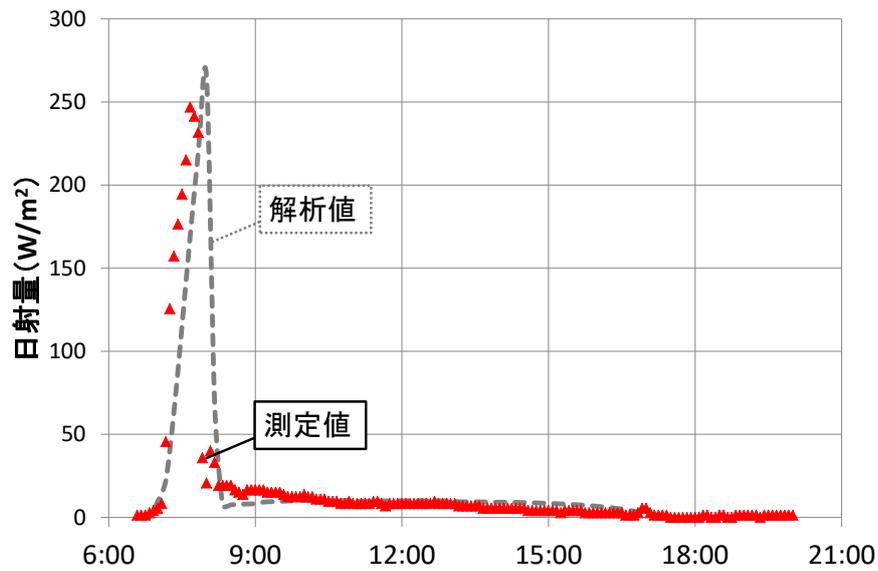


Fig. 5-20 日射量の測定値と推定値の比較

#### 5.4.3.3 覆屋外壁に入射する日射量

最後に、覆屋外壁に当たる日射について示す。覆屋外壁に当たる日射量は前述の Bouguer の式に壁体の傾斜角を考慮することで計算を行った。Fig. 5-21 および Fig. 5-22 に覆屋外壁に入射する日射量を示す。なお壁および窓面に当たる日射量は各方位等しいものとし、日射吸収率をそれぞれ木材が 0.9、瓦が 0.7、窓は 0.0 とした。

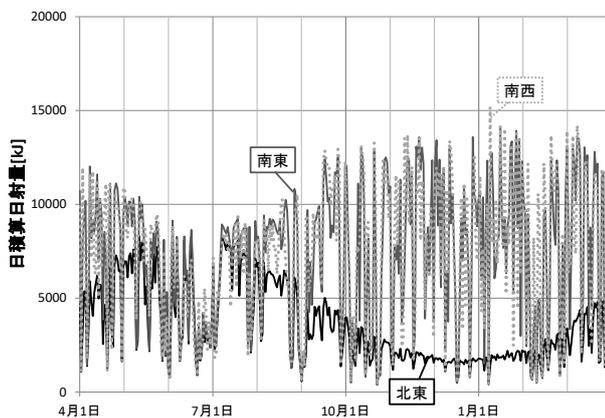


Fig. 5-21 壁および窓面に当たる日射量  
(2013 年度)

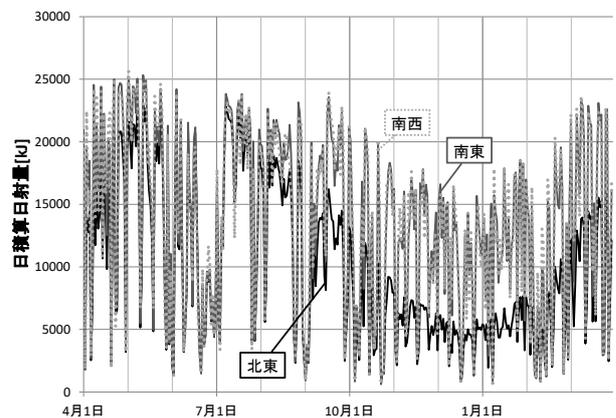


Fig. 5-22 屋根面に当たる日射量  
(2013 年度)

## 5.5 解析方法

### 5.5.1 基礎方程式の離散化

解析では前進型有限差分法による数値計算を行うが、このとき基礎方程式は計算できる形に離散化する必要がある。以下では基礎方程式の離散化方法について示す。

#### 5.5.1.1 壁体の熱・水分収支式

覆屋壁体は1次元でモデル化し、石仏を含む崖面は2次元にモデル化されるため、壁体内および崖面内部における熱水分収支式は以下のように離散化される。

熱収支式

1次元

$$c\rho V_l \frac{T_l^{t+1} - T_l^t}{\Delta t} = AX \left| \left\{ \begin{aligned} & \left( \frac{(\lambda_{(l)} + r\lambda'_{Tg(l)})}{dx_{(l)}} (T_{(l+1)} - T_{(l)}) - \frac{(\lambda_{(l-1)} + r\lambda'_{Tg(l-1)})}{dx_{(l-1)}} (T_{(l)} - T_{(l-1)}) \right) \\ & + r \left\{ \frac{\lambda'_{\mu g(l)}}{dx_{(l)}} (\mu_{(l+1)} - \mu_{(l)}) - \frac{\lambda'_{\mu g(l-1)}}{dx_{(l-1)}} (\mu_{(l)} - \mu_{(l-1)}) \right\} \end{aligned} \right\} \right| \quad (5-30)$$

2次元

$$c\rho V_l \frac{T_{l,m}^{t+1} - T_{l,m}^t}{\Delta t} = AX \left| \left\{ \begin{aligned} & \left( \frac{(\lambda_{(l,m)} + r\lambda'_{Tg(l,m)})}{dx_{(l,m)}} (T_{(l+1,m)} - T_{(l,m)}) \right. \\ & \left. - \frac{(\lambda_{(l-1,m)} + r\lambda'_{Tg(l-1,m)})}{dx_{(l-1,m)}} (T_{(l,m)} - T_{(l-1,m)}) \right\} \\ & + r \left\{ \frac{\lambda'_{\mu g(l,m)}}{dx_{(l,m)}} (\mu_{(l+1,m)} - \mu_{(l,m)}) - \frac{\lambda'_{\mu g(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} (\mu_{(l,m)} - \mu_{(l-1,m)}) \right\} \end{aligned} \right\} \right| \quad (5-31)$$

$$+ AY \left| \left\{ \begin{aligned} & \left( \frac{(\lambda_{(l,m)} + r\lambda'_{Tg(l,m)})}{dy_{(l,m)}} (T_{(l,m+1)} - T_{(l,m)}) \right. \\ & \left. - \frac{(\lambda_{(l,m-1)} + r\lambda'_{Tg(l,m-1)})}{dy_{(l,m-1)}} (T_{(l,m)} - T_{(l,m-1)}) \right\} \\ & + r \left\{ \frac{\lambda'_{\mu g(l,m)}}{dy_{(l,m)}} (\mu_{(l,m+1)} - \mu_{(l,m)}) - \frac{\lambda'_{\mu g(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} (\mu_{(l,m)} - \mu_{(l,m-1)}) \right\} \end{aligned} \right\} \right|$$

水分収支式

1次元

$$\rho_w V_l \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \frac{\mu_l^{t+1} - \mu_l^t}{\Delta t} = AX \left| \left\{ \begin{aligned} & \left( \frac{\lambda'_{\mu(l)}}{dx_{(l)}} (\mu_{(l+1)} - \mu_{(l)}) - \frac{\lambda'_{\mu(l-1)}}{dx_{(l-1)}} (\mu_{(l)} - \mu_{(l-1)}) \right) \\ & + \left( \frac{\lambda'_{Tg(l)}}{dx_{(l)}} (T_{(l+1)} - T_{(l)}) - \frac{\lambda'_{Tg(l-1)}}{dx_{(l-1)}} (T_{(l)} - T_{(l-1)}) \right) \end{aligned} \right\} \right| \quad (5-32)$$

2次元

$$\begin{aligned}
\rho_w V_{l,m} \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \frac{\mu_{l,m}^{t+1} - \mu_{l,m}^t}{\Delta t} &= AX \left\{ \left[ \frac{\lambda'_{\mu(l,m)}}{dx_{(l,m)}} (\mu_{(l+1,m)} - \mu_{(l,m)}) - \frac{\lambda'_{\mu(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} (\mu_{(l,m)} - \mu_{(l-1,m)}) \right] \right. \\
&+ \left. \left[ \frac{\lambda'_{Tg(l,m)}}{dx_{(l,m)}} (T_{(l+1,m)} - T_{(l,m)}) - \frac{\lambda'_{Tg(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} (T_{(l,m)} - T_{(l-1,m)}) \right] \right\} \\
&+ AY \left\{ \left[ \frac{\lambda'_{\mu(l,m)}}{dy_{(l,m)}} (\mu_{(l,m+1)} - \mu_{(l,m)}) - \frac{\lambda'_{\mu(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} (\mu_{(l,m)} - \mu_{(l,m-1)}) \right] \right. \\
&+ \left. \left[ \frac{\lambda'_{Tg(l,m)}}{dy_{(l,m)}} (T_{(l,m+1)} - T_{(l,m)}) - \frac{\lambda'_{Tg(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} (T_{(l,m)} - T_{(l,m-1)}) \right] \right\} \\
&+ \left( \frac{\lambda'_{\mu(l,m)}}{dy_{(l,m)}} - \frac{\lambda'_{\mu(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} \right) g \left| \right. \tag{5-33}
\end{aligned}$$

#### 5.5.1.2 室の熱・水分収支式

室の熱および水分の収支式は、以下の様に離散化される。

熱収支式

$$c_A \rho_A V_{room} \frac{T_{room}^{t+1} - T_{room}^t}{\Delta t} = \sum S_S q_{R-S} + c_A \rho_A V_{room} \{N_{R-A} (T_{attic}^t - T_{room}^t) + N_{R-O} (T_O^t - T_{room}^t)\} + Q \tag{5-34}$$

水分収支式

$$\rho_A V_{room} \frac{A_{room}^{t+1} - A_{room}^t}{\Delta t} = \sum S_S J_{R-S} + \rho_A V_{room} \{N_{R-A} (A_{attic}^t - A_{room}^t) + N_{R-O} (A_O^t - A_{room}^t)\} \tag{5-35}$$

#### 5.5.1.3 小屋裏の熱・水分収支式

小屋裏の熱および水分の収支式は以下のように離散化される。

熱収支式

$$c_A \rho_A V_{attic} \frac{T_{attic}^{t+1} - T_{attic}^t}{\Delta t} = \sum S_S q_{A-S} + c_A \rho_A \{V_{room} N_{R-A} (T_{room}^t - T_{attic}^t) + V_A N_{A-O} (T_O^t - T_{attic}^t)\} \tag{5-36}$$

水分収支式

$$\rho_A V_A \frac{A_{attic}^{t+1} - A_{attic}^t}{\Delta t} = \sum S_S J_{A-S} + \rho_A V_R \{N_{R-A} (A_{room}^t - A_{attic}^t) + N_{A-O} (A_O^t - A_{attic}^t)\} \tag{5-37}$$

### 5.5.2 計算における物性値の平均化方法

熱水分物性値は離散化された各領域の温度および水分状態に応じて決定される。ここで、熱および水分の伝導率は材料の境界面で物性値の変化が大きいため、以下に示すように隣接するセルの値を算術平均することとした。

$$\text{算術平均} \quad f_{(l,m)} = \frac{dx_{(l+1,m)}}{(dx_{(l,m)} + dx_{(l+1,m)})} g_{(l,m)} + \frac{dx_{(l,m)}}{(dx_{(l,m)} + dx_{(l+1,m)})} g_{(l+1,m)} \quad (5-38)$$

また、Fig. 5-23, Fig. 5-24 空気層との境界面では熱および水分の交換は材料表面で生じるものとし、境界面では算術平均は以下の様にした。

$$\text{算術平均} \quad f_{(l,m)} = \frac{dx_{(l+1,m)}/2}{(dx_{(l,m)} + dx_{(l+1,m)}/2)} g_{(l,m)} + \frac{dx_{(l,m)}}{(dx_{(l,m)} + dx_{(l+1,m)}/2)} g_{(l+1,m)} \quad (5-39)$$

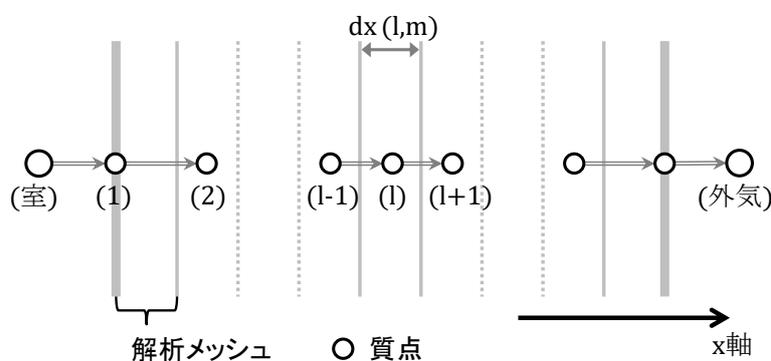


Fig. 5-23 1次元境界面における質点の取り方

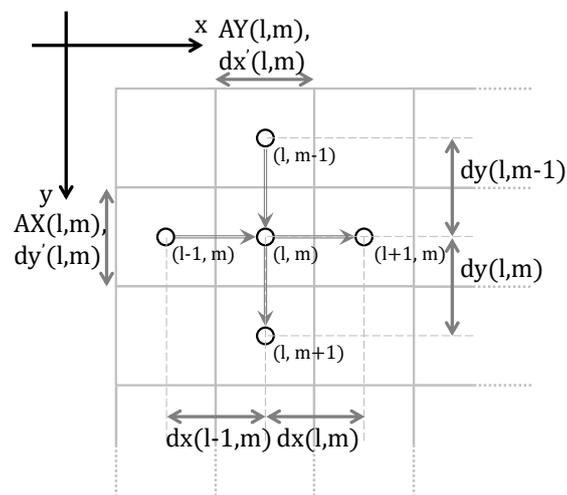


Fig. 5-24 2次元差分におけるセル代表点の座標系 (XY断面図)

なお、壁内部及び屋根内部の空気層に関しては熱および湿気抵抗と考え、温度並びに水分状態については算出しないこととした。

### 5.5.3 熱水分収支式の計算方法

本解析では計算の安定性の向上と時間刻みの短縮のため、隣接する差分点の状態量を定数とした熱および水分の収支式を立て、その常微分方程式の解を用いた数値計算を行う。以下に熱および水分の収支式の解を示す [11].

$$\text{熱収支式} \quad A_1 \frac{dT_{l,m}}{dt} = c_1 T_{l,m} + c_2 \quad (5-40)$$

$$\text{方程式の解} \quad T_{l,m}^t = \left( T_0 + \frac{c_2}{c_1} \right) \exp\left( \frac{c_1}{A_1} t \right) - \frac{c_2}{c_1} \quad (5-41)$$

$$\text{水分収支式} \quad A_2 \frac{d\mu_{l,m}}{dt} = c_3 \mu_{l,m} + c_4 \quad (5-42)$$

$$\text{方程式の解} \quad \mu_{l,m}^t = \left( \mu_0 + \frac{c_4}{c_3} \right) \exp\left( \frac{c_3}{A_2} t \right) - \frac{c_4}{c_3} \quad (5-43)$$

ここで,  $A_1 = c\rho V$ ,  $A_2 = \rho_w V \partial\psi/\partial\mu$  である。なお, 1次元の解析では  $V = dx$  であり,  $c_1, c_2, c_3, c_4$  はそれぞれ以下のように表される。

$$c_1 = - \left\{ \frac{\lambda_{(l)}}{dx_{(l)}} + \frac{\lambda_{(l-1)}}{dx_{(l-1)}} + r \left( \frac{\lambda'_{Tg(l)}}{dx_{(l)}} + \frac{\lambda'_{Tg(l-1)}}{dx_{(l-1)}} \right) \right\} \quad (5-44)$$

$$c_2 = \left( \frac{\lambda_{(l)}}{dx_{(l)}} + r \frac{\lambda'_{Tg(l)}}{dx_{(l)}} \right) T_{(l+1)} + \left( \frac{\lambda_{(l-1)}}{dx_{(l-1)}} + r \frac{\lambda'_{Tg(l-1)}}{dx_{(l-1)}} \right) T_{(l-1)} \\ + r \left\{ \frac{\lambda'_{\mu g(l)}}{dx_{(l)}} (\mu_{(l+1)} - \mu_{(l)}) - \frac{\lambda'_{\mu g(l-1)}}{dx_{(l-1)}} (\mu_{(l)} - \mu_{(l-1)}) \right\} \quad (5-45)$$

$$c_3 = - \left( \frac{\lambda'_{\mu(l)}}{dx_{(l)}} + \frac{\lambda'_{\mu(l-1)}}{dx_{(l-1)}} \right) \quad (5-46)$$

$$c_4 = \frac{\lambda'_{\mu(l)}}{dx_{(l)}} \mu_{(l+1)} + \frac{\lambda'_{\mu(l-1)}}{dx_{(l-1)}} \mu_{(l-1)} + \frac{\lambda'_{T(l)}}{dx_{(l)}} (T_{(l+1)} - T_{(l)}) - \frac{\lambda'_{T(l-1)}}{dx_{(l-1)}} (T_{(l)} - T_{(l-1)}) \quad (5-47)$$

また, 2次元の解析では  $V = dxdy$  であり,  $c_1, c_2, c_3, c_4$  はそれぞれ以下のように表される。

$$c_1 = - \left[ AX \left( \frac{\lambda_{(l,m)}}{dx_{(l,m)}} + \frac{\lambda_{(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} \right) + AY \left( \frac{\lambda_{(l,m)}}{dy_{(l,m)}} + \frac{\lambda_{(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} \right) \right. \\ \left. + r \left\{ AX \left( \frac{\lambda'_{Tg(l,m)}}{dx_{(l,m)}} + \frac{\lambda'_{Tg(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} \right) + AY \left( \frac{\lambda'_{Tg(l,m)}}{dy_{(l,m)}} + \frac{\lambda'_{Tg(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} \right) \right\} \right] \quad (5-48)$$

$$\begin{aligned}
c_2 = & AX \left\{ \left( \frac{\lambda_{(l,m)}}{dx_{(l,m)}} + r \frac{\lambda'_{Tg(l,m)}}{dx_{(l,m)}} \right) T_{(l+1,m)} + \left( \frac{\lambda_{(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} + r \frac{\lambda'_{Tg(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} \right) T_{(l-1,m)} \right\} \\
& + AY \left\{ \left( \frac{\lambda_{(l,m)}}{dy_{(l,m)}} + r \frac{\lambda'_{Tg(l,m)}}{dy_{(l,m)}} \right) T_{(l,m+1)} \right. \\
& \left. + \left( \frac{\lambda_{(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} + r \frac{\lambda'_{Tg(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} \right) T_{(l,m-1)} \right\} \\
& + r \left[ AX \left[ \frac{\lambda'_{\mu g(l,m)}}{dx_{(l,m)}} (\mu_{(l+1,m)} - \mu_{(l,m)}) - \frac{\lambda'_{\mu g(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} (\mu_{(l,m)} - \mu_{(l-1,m)}) \right. \right. \\
& \left. \left. - (\lambda'_{\mu g(l,m)} - \lambda'_{\mu g(l-1,m)}) n_x g \right] \right. \\
& \left. + AY \left[ \frac{\lambda'_{\mu g(l,m)}}{dy_{(l,m)}} (\mu_{(l,m+1)} - \mu_{(l,m)}) - \frac{\lambda'_{\mu g(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} (\mu_{(l,m)} - \mu_{(l,m-1)}) \right. \right. \\
& \left. \left. - (\lambda'_{\mu g(l,m)} - \lambda'_{\mu g(l,m-1)}) n_x g \right] \right] \quad (5-49)
\end{aligned}$$

$$c_3 = -AX \left( \frac{\lambda'_{\mu(l,m)}}{dx_{(l,m)}} + \frac{\lambda'_{\mu(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} \right) - AY \left( \frac{\lambda'_{\mu(l,m)}}{dy_{(l,m)}} + \frac{\lambda'_{\mu(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} \right) \quad (5-50)$$

$$\begin{aligned}
c_4 = & AX \left\{ \frac{\lambda'_{\mu(l,m)}}{dx_{(l,m)}} \mu_{(l+1,m)} + \frac{\lambda'_{\mu(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} \mu_{(l-1,m)} + \frac{\lambda'_{T(l,m)}}{dx_{(l,m)}} (T_{(l+1,m)} - T_{(l,m)}) \right. \\
& \left. - \frac{\lambda'_{T(l-1,m)}}{dx_{(l-1,m)}} (T_{(l,m)} - T_{(l-1,m)}) - (\lambda'_{\mu g(l,m)} - \lambda'_{\mu g(l-1,m)}) n_x g \right\} \\
& + AY \left\{ \frac{\lambda'_{\mu(l,m)}}{dy_{(l,m)}} \mu_{(l,m+1)} + \frac{\lambda'_{\mu(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} \mu_{(l,m-1)} + \frac{\lambda'_{T(l,m)}}{dy_{(l,m)}} (T_{(l,m+1)} - T_{(l,m)}) \right. \\
& \left. - \frac{\lambda'_{T(l,m-1)}}{dy_{(l,m-1)}} (T_{(l,m)} - T_{(l,m-1)}) - (\lambda'_{\mu g(l,m)} - \lambda'_{\mu g(l,m-1)}) n_x g \right\} \quad (5-51)
\end{aligned}$$

#### 5.5.4 飽和を超えた水分の取り扱い

本解析では室の湿度は覆屋壁体や石仏表面からの水分流に加え、外気との換気による持ち込みが存在する。特に換気による水分の流入量は大きいため覆屋内の相対湿度が100%を超えるような状態が存在する可能性がある。実環境ではこのような場合、石仏表面もしくは覆屋壁体表面で結露が生じると考えられるが、本解析では計算の簡略化のため相対湿度が100%を超えた場合、余剰分を取り除き飽和水蒸気圧まで下げるといった操作を行うものとした。

## 5.6 本章のまとめ

本章では、第 2 章および第 3 章における元町石仏周辺の地盤環境および覆屋の構造に関する知見を基に、元町石仏の塩類風化を評価するための数値解析モデルを示した。ここでは石仏を含む崖面を 2 次元でモデル化し、覆屋の壁体を 1 次元でモデル化し、これらのモデルを境界面として連成することで覆屋内空間をモデル化した。また、これらのモデルの熱水分性状を明らかにするための基礎方程式および熱水分境界条件の計算方法について示すとともに、解析に用いた物性値および基礎方程式の計算方法について示した。

## 参考文献

- [1] 松本衛, 新建築学大系 10 環境物理, 第 3 章 湿気, 彰国社, 1984.
- [2] 銚井修一, 池田哲朗, 新田勝通, エース建築環境工学Ⅱ 一熱・湿気・換気一, 朝倉書店, 2002.
- [3] 李永輝, 小椋大輔, 銚井修一, 石崎武志, “高松塚古墳の発掘前後の石室内温湿度環境変化と応急保存対策の効果の解析, 日本建築学会環境系論文集,” *日本建築学会環境系論文集*, 第 658 号, pp. 1041-1050, 2010.
- [4] M. KHALIL and T. ISHIZAKI, “Moisture Characteristic Curves of Tuff Breccia Stone,” *保存科学*, 第 47 号, pp. 11-19, 2008.
- [5] 大分市教育委員会, 大分元町石仏地質調査委託報告書, 1986.
- [6] M. K. Kumaran (訳)日本建築学会, 建築材料の熱・空気・湿気物性値, 日本建築学会, 2001.
- [7] M. K. Kumaran, Thermal and Moisture Transport Property Database for Common Building and Insulating Materials, Final Report from ASHRAE Research Project 1018-RP, 2002.
- [8] Chiemi Iba, Ayumi Ueda, Shuich Hokoi, "Frost Damage of Roof Tiles: A Study on Moisture Boundary Condition," *Energy Procedia*, vol. 78, pp. 2530-2535, 2015.
- [9] 松浦邦男, 高橋大弐, エース 建築環境工学 I, 朝倉書店, 2001.
- [10] 日本建築学会, 拡張アメダス気象データ, 日本建築学会, 2000.
- [11] 中沢康明, 岡田康郎, “時変係数熱的系の遷移行列による解法,” *日本建築学会近畿支部研究報告書*, pp. 105-108, 1975.

## 第6章. 覆屋内温湿度変動が磨崖仏の塩類風化に及ぼす影響の数値解析

### 6.1 はじめに

元町石仏では 2015 年における覆屋の改修以前、硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) による塩類風化が懸念されていた。  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  による塩類風化は第 4 章で示すようにその相が変化する際に生じること、また  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  はその場の温度と相対湿度に応じた相を取ることが知られている。そのため、石仏内部の熱水分性状から硫酸ナトリウムの相状態を把握することで、改修以前の覆屋内環境が元町石仏の塩類風化に与える影響について明らかにできると考えられる。そこで本章ではまず、第 5 章で示したモデルのうち元町石仏を含む崖面の 2 次元モデル内の熱水分性状に注目し、元町石仏内部の熱水分性状と石仏の形状、空間側の温湿度、地下水位、石仏に当たる日射、覆屋内外の換気の関係および、これらの要因と元町石仏の塩類風化の危険性の関係を数値解析により明らかにした。

### 6.2 計算条件

本章では、元町石仏周辺の環境因子と石仏の熱水分性状の関係を明らかにすることを目的とし周辺環境を一定値とした定常的な解析と、実際の覆屋内環境下のように日射や換気といった非定常的な変動が石仏の熱水分性状および塩類風化に与える影響を明らかにすることを目的とし周辺環境を変動させた非定常的な解析を行う。Table 6-1 に解析における計算条件を示す。

Table 6-1 計算条件ごとの空間側の境界条件

|         | 覆屋内温湿度 | 外气温湿度 | 日射量 | 降雨量 |
|---------|--------|-------|-----|-----|
| Case1-a | 一定値    | 一定値   | 0   | 0   |
| Case1-b | 一定値    | 一定値   | 0   | 0   |
| Case2-a | 覆屋内測定値 | 外気測定値 | 解析値 | 測定値 |
| Case2-b | 外気測定値  | 外気測定値 | 解析値 | 測定値 |

なお Case1 では、石仏内部の定常的な温湿度環境を明らかにすることを、Case2 では、石仏内部の非定常的な温湿度変動を明らかにすることを目的とした。

Case1-a では覆屋改修前である 2013 年度の覆屋内温湿度の年平均値から各部位の平均的な熱水分性状を把握することを目的とし、覆屋内温湿度を年平均値である温度 17.7°C、相対湿度 61.2%一定とした非定常解析を行い、定常状態を得られるまで 180 日間の計算を行った。

Case1-b では、空間の温度および相対湿度の違いによる各部位の熱水分性状の違いを明らかにすることを目的とし、覆屋内温度を 10, 20, 30°C一定の 3 条件とし相対湿度を 70, 80, 90, 95%一定の 4 条件とした計 12 種類について Case1-a と同様の定常状態の解を得た。

Case2-a では覆屋改修以前における元町石仏内部の熱水分性状を明らかにすることを目的と

し、覆屋内温湿度は 2013 年度に測定された代表的な 1 点 [1]を、外気温湿度および降雨量は大分地方気象台の同年度の測定値 [2]を使用し、周期的な定常状態を得られるまで 3 年間の非定常解析を行った。なお、各時刻における温度、相对湿度、日射量、降雨量に関しては、各値を各時刻の平均的な値とみなし、その前後の時間に分配するよう直線内挿した (Fig. 6-1, Fig. 6-2)。

Case2-b では覆屋の存在による塩類風化抑制効果を検証するため、覆屋の気密性が極めて低く、覆屋内温湿度が外気と一致する程度の十分な換気が常に生じており、覆屋内の温湿度を外気と等しくした条件下で解析を行った。その他の条件については Case2-a と同条件とした。

なお各解析における検討部位の名称は Fig. 6-3 に示す通りである。

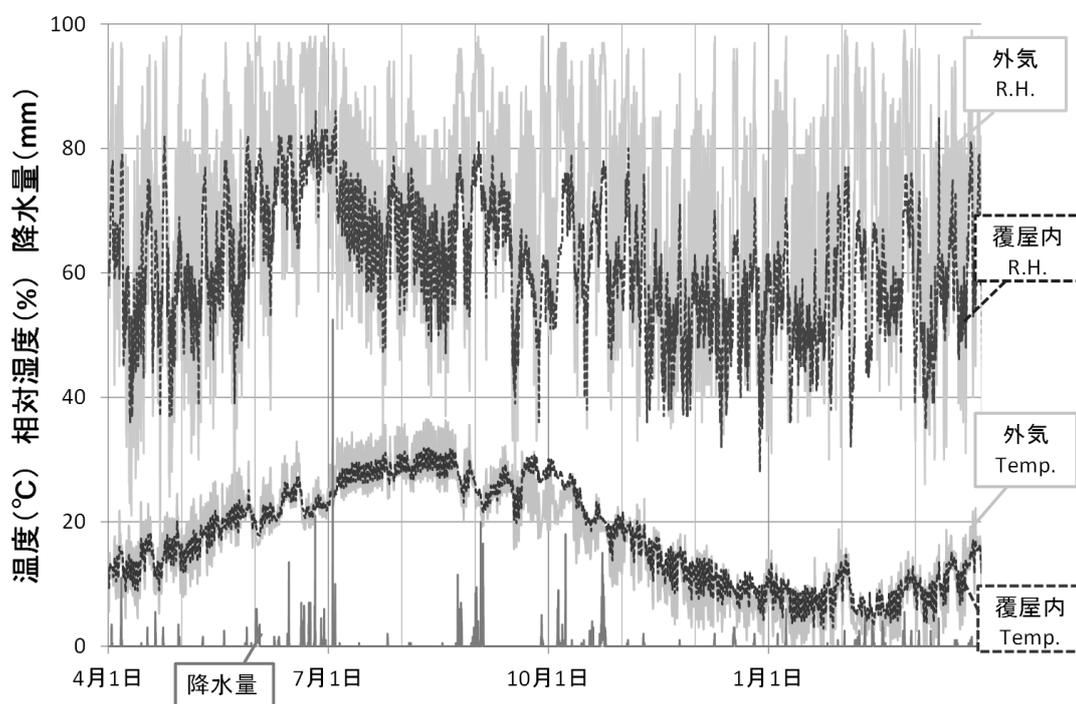


Fig. 6-1 覆屋内外の温湿度および降雨量

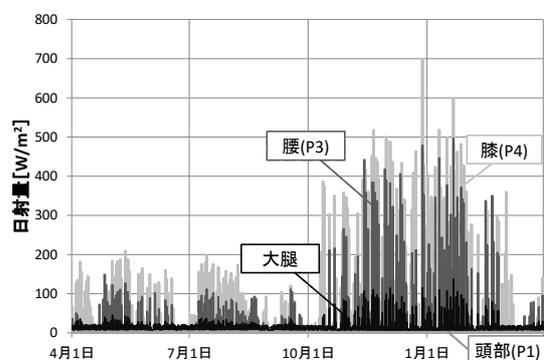


Fig. 6-2 石仏の各部に当たる日射量の推定値

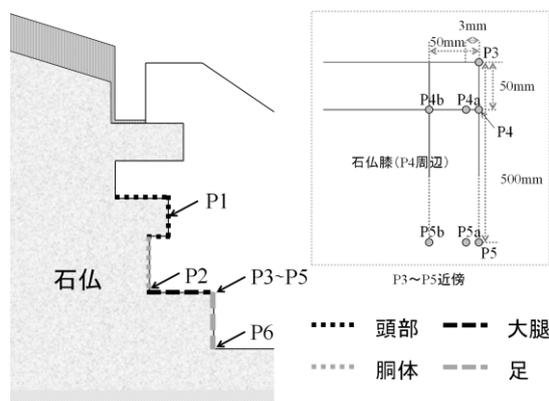


Fig. 6-3 石仏の部位の名称と位置の関係

### 6.3 測定値と解析値の比較

本解析は多孔質材料中の熱と水分の移動のみを考慮した数値解析であるのに対し、実環境下では塩を含んだ溶液の移動が生じていること、また実環境下にある材料は塩類風化などの影響によりその構造が変化している可能性があることから、数値解析において実測結果をどの程度再現できるか評価することは極めて重要である。そこで本節ではまず元町石仏のうち、最も劣化の危険性が高いとされる石仏膝部表面の熱水分性状の測定値および解析値の比較をすることで、石仏を含む崖面の2次元モデルの再現性について検討を行った。

Fig. 6-4, Fig. 6-5 に石仏膝部における表面の温度および相対湿度の測定値と Case2-a における解析値の比較を示す。なお、石仏内部の温湿度を直接測定することは困難であることから、本研究では石仏膝表面における温湿度測定値を、空気境界と接する材料の最外面の領域の解析値と同値であるとみなした。測定箇所および解析の出力箇所は Fig. 6-3 に示した P5 に相当する箇所である。図より日変動については、石仏表面に入射する日射量の再現性の誤差などを原因とした不一致が確認できるものの、年変動、季節変動については概ね一致することが分かる。従って、日射のような局所的な温湿度変動に関しては定量的な評価を行うことは妥当性に欠ける可能性があるが、季節的な変動については十分な精度であるものと考えられる。

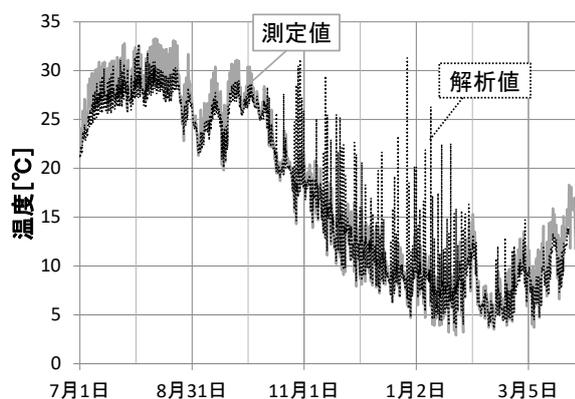


Fig. 6-4 実測値と Case2-a における解析値の温度比較

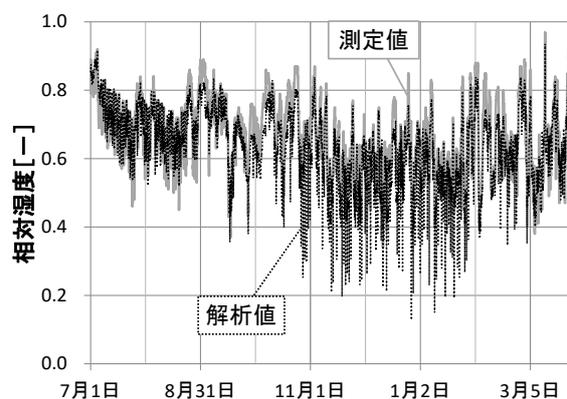


Fig. 6-5 実測値と Case2-a における解析値の相対湿度比較

## 6.4 石仏内部の熱水分性状に関する検討

元町石仏内部の温湿度性状は、その形状や覆屋内の温湿度環境ならびに日射性状、また地盤を通じた降雨や地下水の浸透といった要因が複雑に絡み合うことで形成される。本節ではこれらの外的要因が石仏各部の熱水分性状に与える影響について詳細な議論を行う。

### 6.4.1 石仏の形状および地下水の浸透による影響

元町石仏周辺の地下水位は、排水工事の影響により現在では年間を通じて石仏床下約 1m の深さにあり、元町石仏は未だ地下水の影響を強く受ける環境にある。また、石仏は凹凸の多い形状であり、石仏各部位の熱水分性状はその 2 次元、3 次元性の影響を強く受ける。そこで本節ではまず地下水が石仏内部の熱水分性状に与える影響および、石仏の形状の差に伴う部位ごとの熱水分性状の違いについて、Case1-a の定常解析の結果より検討を行う。

Fig. 6-6にCase1-aにおける石仏内部の含水率分布の結果を示す。毛細管現象により石仏深部の含水率は石仏の下部から上部まで高くなるが、石仏の表面近傍では含水率が減少しているのが分かる。加えて表面近傍の含水率は部位の形状ごとに異なっており、頭部や膝といった凸部の表面近傍の含水率は室空気の影響を受け低くなるのに対し、凹部である胴部表面から少し深い位置では高くなるといった傾向が見られる。

次に、Fig. 6-7にCase1-aにおける石仏表面の温度、含水率、蒸発量の解析結果を示す。Fig. 6-6と同様に表面の含水率は足元を除き石仏頭部から脚部まで低い値をとるが、石仏脚部では蒸発潜熱の影響によりその他の部位に比べ表面温度が低くなっていることが分かる。このような傾向は、現地調査においても薬師如来像の膝下や腰の窪んだ部位のような凹部において藻類や蘚苔類が確認されていることから十分妥当性があるものと考えられる。

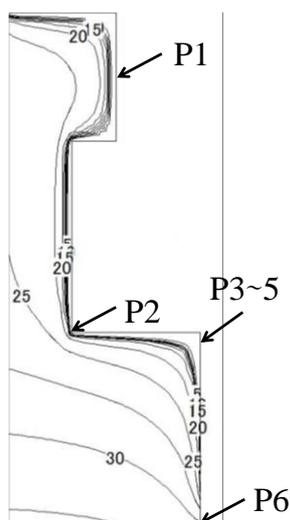


Fig. 6-6 含水率分布  
(Case1-a)

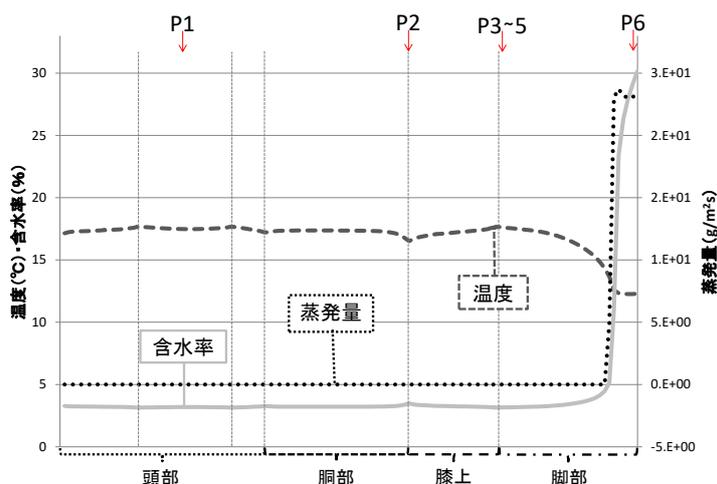


Fig. 6-7 Case1-a における表面温度・含水率・蒸発量

#### 6.4.2 覆屋内温湿度の変化による影響

次に覆屋内空気の温湿度と石仏内部の熱水分性状の関係について検討を行う。Fig. 6-8にCase-bに示すよう、覆屋内温度を10, 20, 30°C, 相対湿度を70, 80, 90, 95%とした場合における石仏表面の含水率分布の結果を示す。

図より、覆屋内相対湿度が上昇することで各部位の含水率が上昇することが見て取れる。特に石仏凹部における含水率の上昇が顕著であり、相対湿度80%以下では含水率が0.05[-]程度であるのに対し、相対湿度95%のような高湿度域では含水率が0.2[-]を超えるほど高くなることもある。一方、凸部では相対湿度変動に伴う含水率の変動は小さいことが分かる。

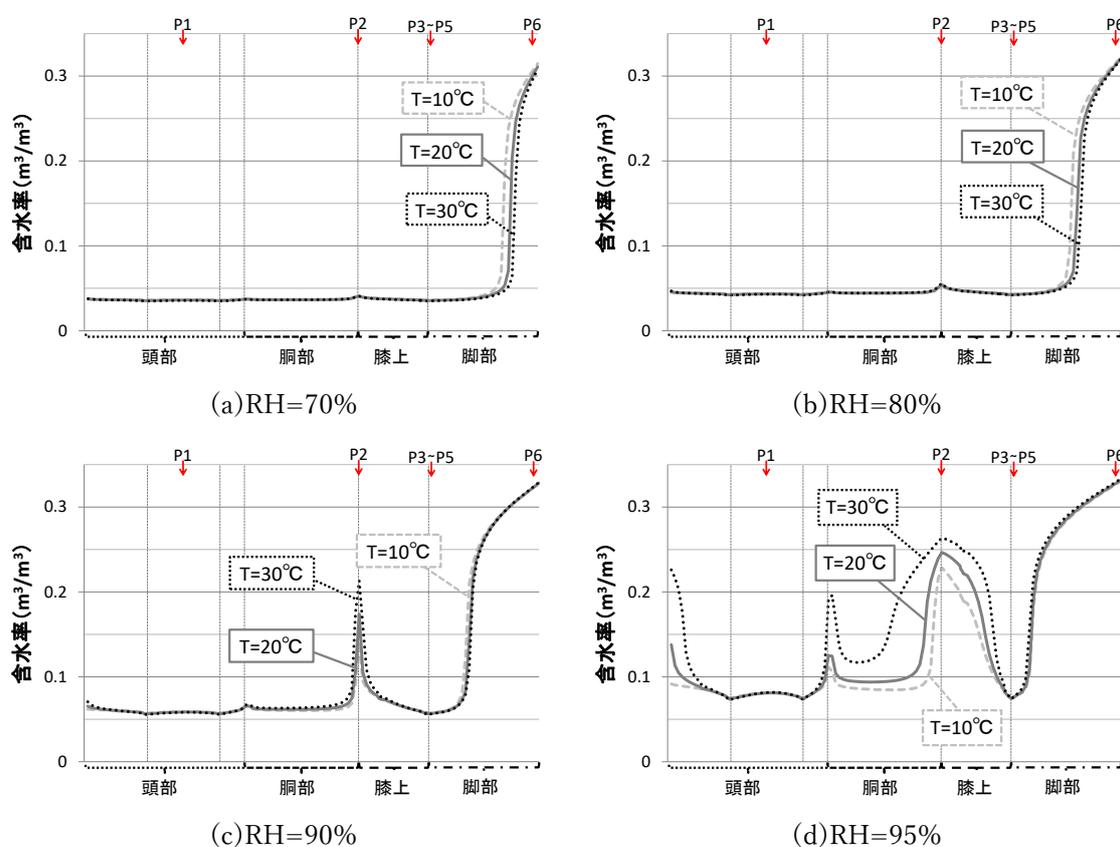


Fig. 6-8 Case1-b における石仏表面の含水率分布 (RH は相対湿度)

### 6.4.3 石仏内部の含水状態と水分の蒸発位置に関する検討

次に覆屋内温湿度の変動と石仏内部の熱水分性状の関係について検討を行う。Fig. 6-9にCase2-aにおける各部の年間含水率変動を示す。P3~P5はほぼ等しい変動を示すためここではP3の値を示す。P6以外の部位では年間を通じて表面の含水率が低くなっているのが分かる。P6の含水率に着目すると、覆屋内相対湿度の高くなる6月から7月の初旬にかけて増加し、相対湿度の低下する10月から12月にかけて減少する傾向が見られる。P1, P2, P3といった含水率の低い部位においても同様の傾向が見られ鶴物のP6ほど顕著には見られない。

一方、P1, P2, P3といった表面の含水率が低い部位の場合、石仏深部においてこのような季節変動を顕著に確認することができる。Fig. 6-10からFig. 6-13にP5における表面からの深さごとの含水率と蒸発量の月平均値を示す。横軸は石仏表面からの距離である。年間を通じて表面含水率の低いP5では、石仏表面からの水分蒸発は殆ど生じないが、石仏内部の含水率が急激に増加する位置において水分が蒸発している。また、P5では表面の含水率は一年を通じて変動が小さいが、内部の含水率は大きく変動することが分かる。特に含水率が急激に減少する面は6月や1~3月に前進し、7~10月に後退することが分かる。そのため、膝では覆屋内相対湿度の低下に伴い水分の蒸発する位置が後退していくと考えられる。

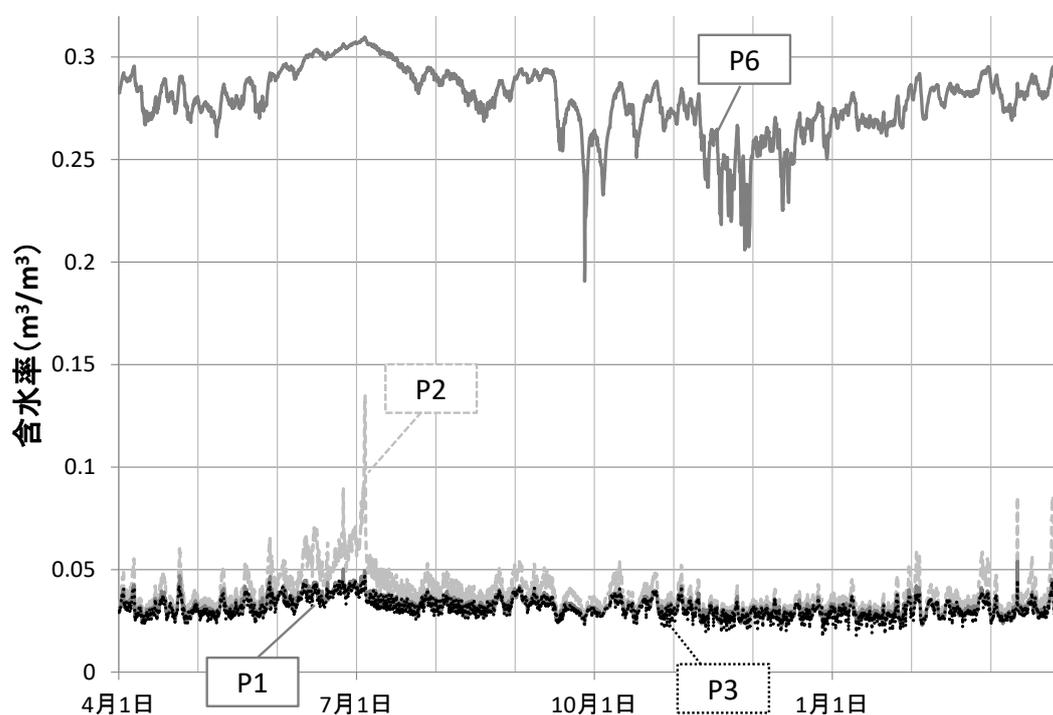


Fig. 6-9 Case2-aにおける石仏の各部の含水率の年変動

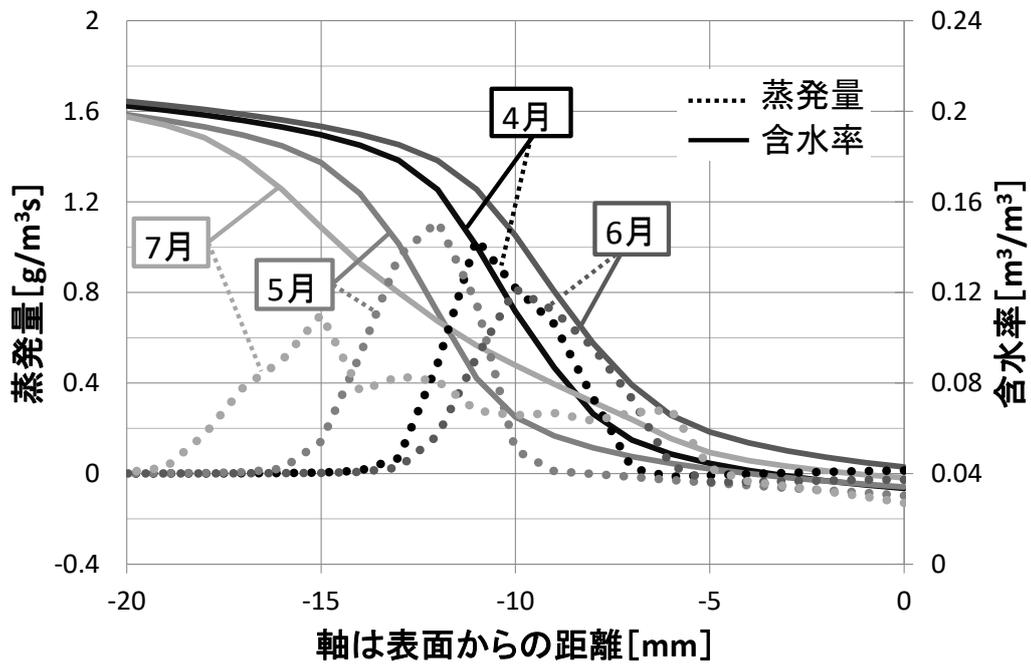


Fig. 6-10 P5 における石仏内部の月平均蒸発量と含水率の分布 (Case2-a)  
(a) 4月～7月

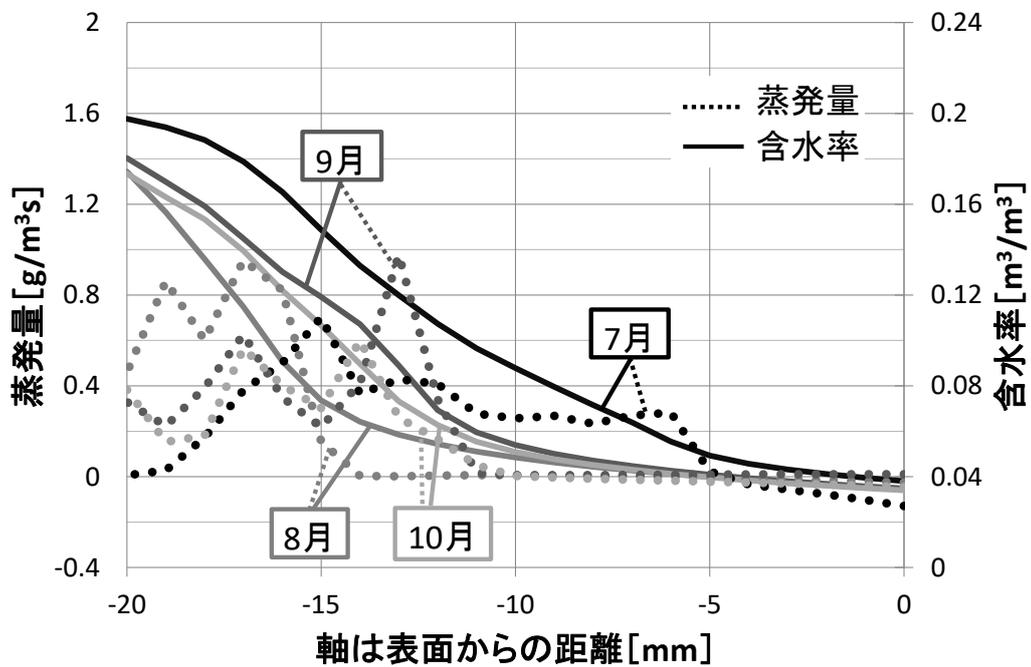


Fig. 6-11 P5 における石仏内部の月平均蒸発量と含水率の分布 (Case2-a)  
(b) 7月～10月

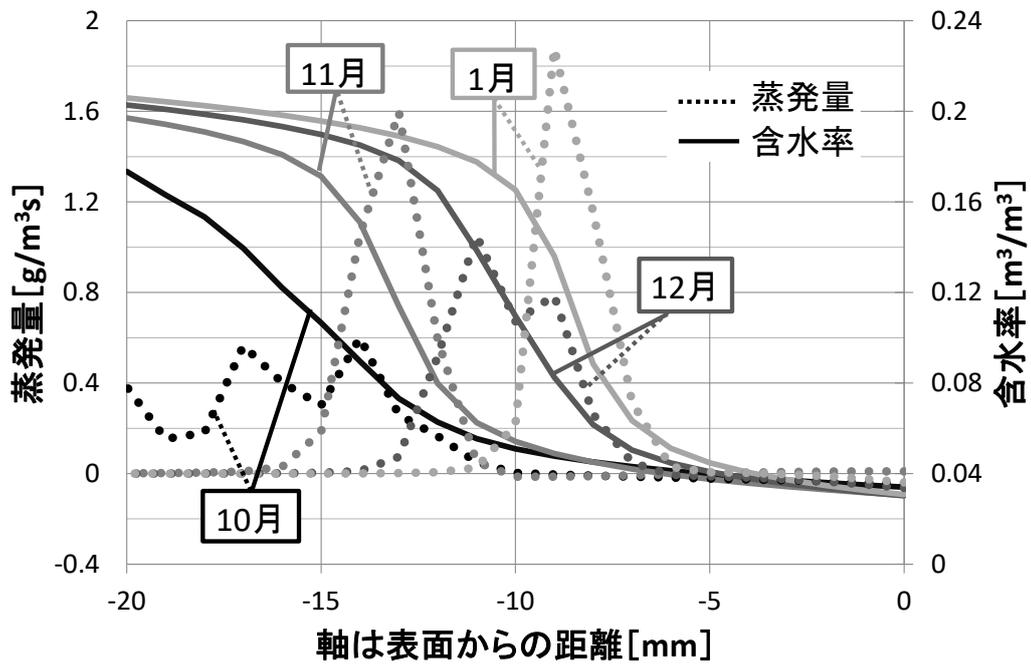


Fig. 6-12 P5 における石仏内部の月平均蒸発量と含水率の分布 (Case2-a)  
(c) 10月~1月

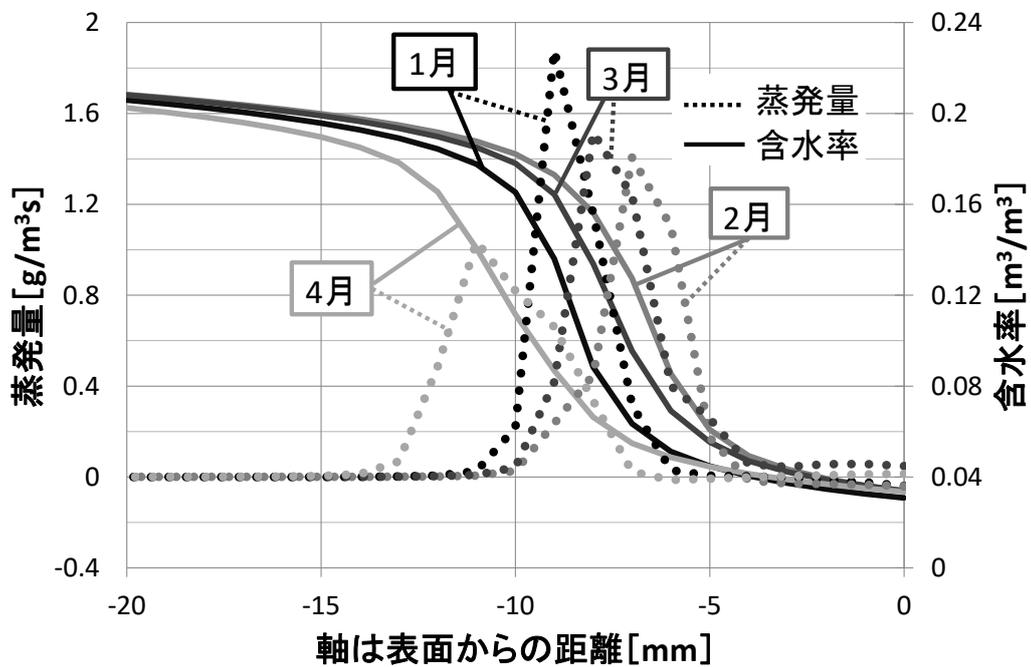


Fig. 6-13 P5 における石仏内部の月平均蒸発量と含水率の分布 (Case2-a)  
(d) 1~4月

#### 6.4.4 覆屋内に入射する日射による影響

元町石仏では窓や正面入口のガラスを通じて、覆屋内および石仏表面に日射が流入する。本節では、石仏表面に入射する日射が石仏の温度、含水率、蒸発量に与える影響について、日射の当たる時間ごとに、石仏の深さごとの検討を行う。

元町石仏は覆屋の開口部形状、方位条件により、秋季から冬季の早朝に直達日射が入射する。Fig. 6-14からFig. 6-16にCase2-aの2013年11月21日における温度、含水率、蒸発量を示す。なお、検討部位は、日射量の多い膝(P4)とし、表面からの深さごとの値を示す。

Fig. 6-14より石仏に入射する日射量が増加するにつれて各深さで温度が上昇すること、またFig. 6-15およびFig. 6-16より表面近傍の部位では蒸発量が上昇し、含水率が減少するのが分かる。一方、日射量の減少に伴い各部の温度は低下し、飽和水蒸気圧の低下に伴い水分の凝縮が生じ含水率が増加しているのが分かる。次にFig. 6-17に、日射による蒸発が最大となる7時20分と日射の影響が非常に小さい正午における深さごとの含水率と蒸発量の分布を示す。日射量が小さい正午の場合、水分の蒸発は含水率の変化勾配の大きい部位で生じている一方で、日射量の多い7時20分では水分の蒸発は含水率の低い表面近傍で生じることが分かる。従って、石仏に入射する日射量が増加する秋季から冬季では、含水率の低い部位においても水分の急激な蒸発が生じる可能性が高いものと考えられる。

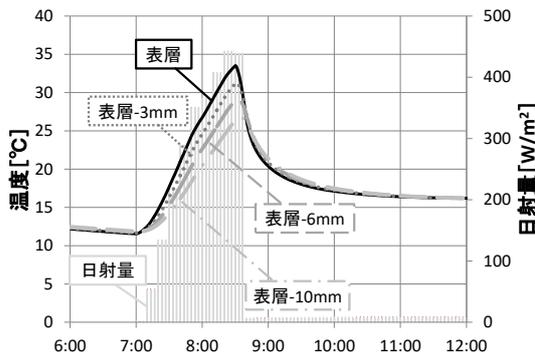


Fig. 6-14 深さごとの温度変動(Case2-a)

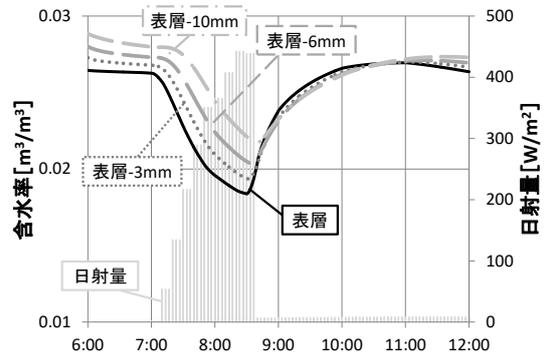


Fig. 6-15 深さごとの含水率変動(Case2-a)

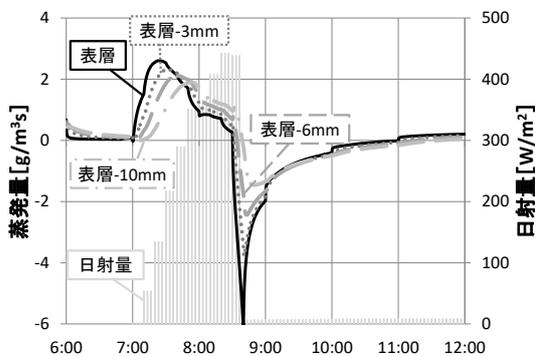


Fig. 6-16 深さごとの蒸発量変化(Case2-a)

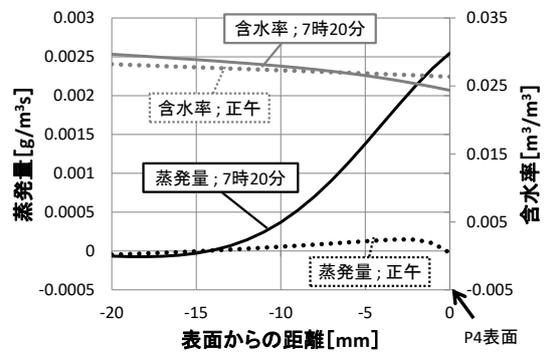


Fig. 6-17 含水率・蒸発量変動(Case2-a)

#### 6.4.5 覆屋正面扉の開閉による影響

元町石仏の正面入り口の扉は、改修以前ではドアクローザーが設置されておらず、参拝者の来訪に伴い扉の開閉が不規則かつ不連続に行われていた。ここで第3章で示すように秋季の調査時に、夜間の間、正面入り口の扉を閉鎖し、明け方扉を開けることで覆屋内の絶対湿度がどのように変化するかについて調査を行ったところ、正面入り口扉の開放により覆屋内の絶対湿度が外気に近づくよう急激に低下することが確認された。このことから明らかなように、急激な換気性状の変化は覆屋内および石仏の熱水分性状の急激に変化を引き起こす。そこで本節ではこのような扉の開閉が石仏内部の蒸発量に与える影響について検討を行った。

Fig. 6-18に2013年12月28日の覆屋内と外気の絶対湿度を示す。午前6時ごろから覆屋内外の絶対湿度差が急激に低下しており、覆屋正面入り口の扉が開放されたことが考えられる。次にFig. 6-19およびFig. 6-20に本時刻における石仏内部の温度と蒸発量の解析結果を、またFig. 6-21にP4の位置における6時と6時30分における蒸発量と含水率の分布を示す (Case2-a)。覆屋の扉が解放され換気が急激に促進されたことにより、石仏表面近傍における水分の蒸発量が上昇し、含水率が低下しているのが分かる。

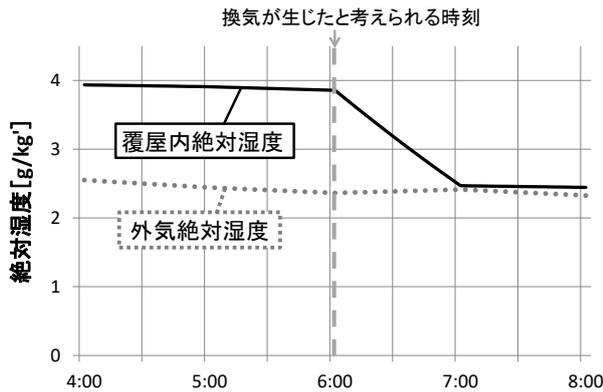


Fig. 6-18 覆屋内外絶対湿度変動(Case2-a)

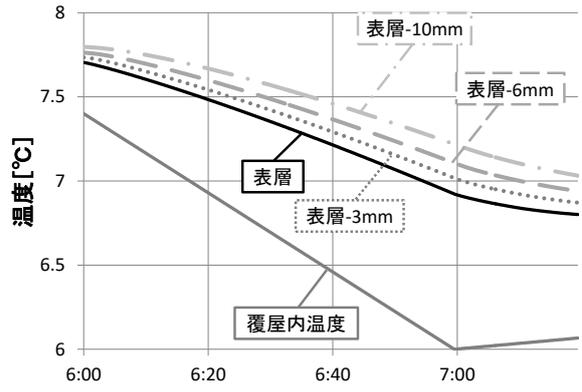


Fig. 6-19 深さごとの温度変動(Case2-a)

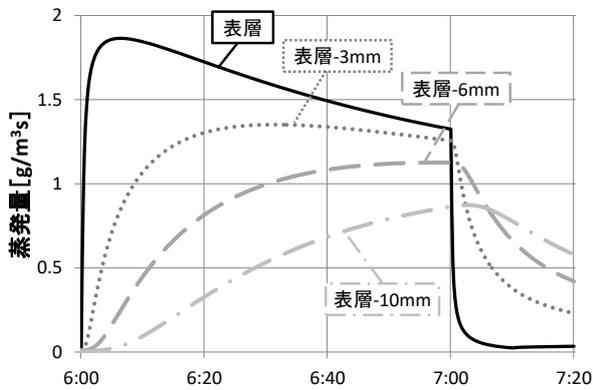


Fig. 6-20 深さごとの蒸発量変化(Case2-a)

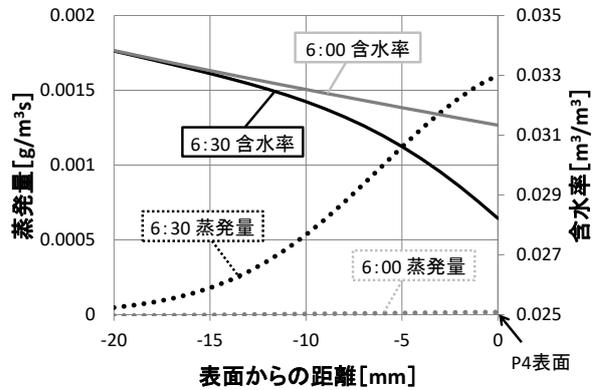


Fig. 6-21 含水率・蒸発量変化(Case2-a)

#### 6.4.6 覆屋の気密性による影響

元町石仏では平成7年度の覆屋改修工事で正面入り口に外気の侵入を防ぐための風除室の設置を行った。風除室設置前は、覆屋内の温湿度は外気とほぼ等しい状況であったものと想定されるため、本節では風除室設置前の覆屋内温湿度環境が外気と等しいものと想定し、覆屋の気密性が元町石仏の熱水分性状に与える影響について、石仏表面の含水率から検討を行った。

Fig. 6-22 に Case2-b における石仏各部位の年間の含水率分布を示す。Case2-a の結果(Fig. 6-9)と比較すると P6 の含水率が年間を通じて Case2-a より高くなっていることが分かる。また P2 および P3 は地下水位からの距離はほぼ変わらないが、形状の違いから外気変動の影響の受け方が大きく異なり P3 は P2 に比べ含水率の変動がより急激に生じているのが分かる。これは凹部である石仏腰部(P2)は石仏内部の温湿度状態を強く受けるのに対し、石仏膝部(P3)は外気の影響を強く受けていることが原因と考えられる。一方、P6 は Case2-a と比べて覆屋内湿度が年平均的に高くなることから、含水率の急激な減少が生じなくなったものと考えられる。

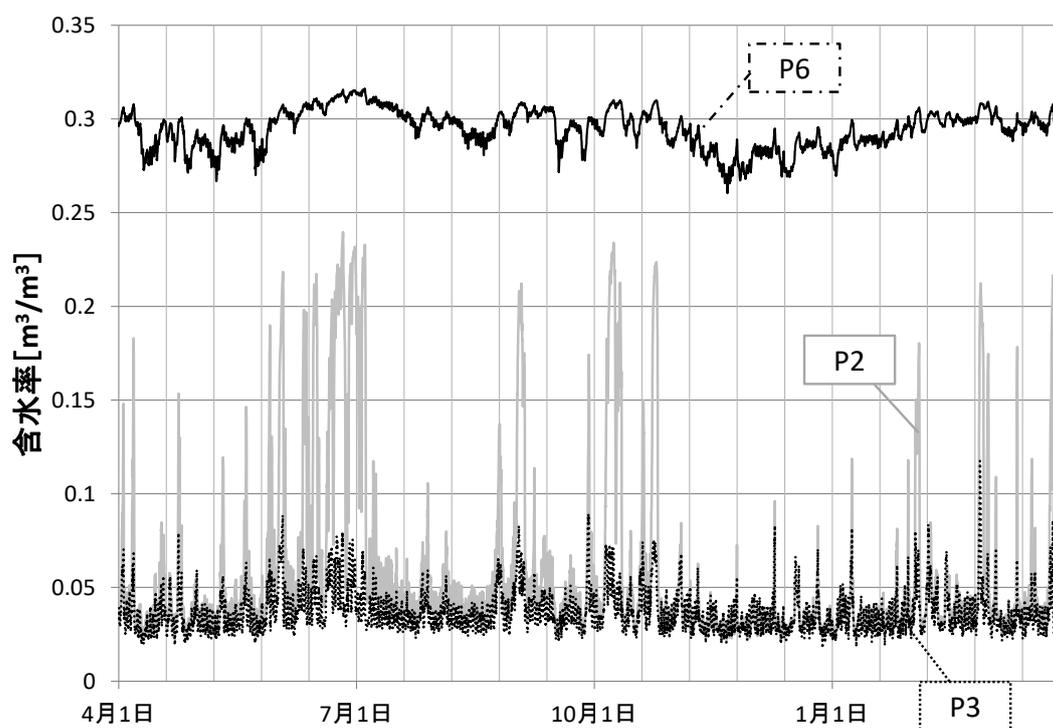


Fig. 6-22 Case2-b における各部年間含水率変動

## 6.5 覆屋内環境が石仏の塩類風化に与える影響の検討

本節では、第4章に示すように改修前の覆屋内環境下における石仏の塩類風化の危険性について、塩類風化を塩が析出する過程と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相変化過程に分け、水分の蒸発量、溶解度の温度依存性、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相変化の観点から考察する。

### 6.5.1 覆屋内温湿度の変動と塩の析出に関する考察

6.4節で示した結果(Fig. 6-7およびFig. 6-10からFig. 6-13)より、水分の蒸発は主に含水率の高い足元、もしくは石仏内部の含水率が急激に減少する部位で生じることが分かる。以下では溶解度の低下及び水分のに伴う塩の蓄積に着目し、腰(P2)と膝(P4)の2点に注力した検討を行う。

まずはじめに温度変化に伴う溶解度の変化について検討する。Fig. 6-23に示すように $\text{Na}_2\text{SO}_4$ は溶解度の温度依存性が高く、特に約 $30^\circ\text{C}$ 以下では温度低下に伴い溶解度が大きく低下する塩である [3]。ここでFig. 6-24にCase2-aにおける石仏各部位における温度の解析結果から溶解度の年間変動を算出した結果を示す。夏季から冬季にかけて溶解度が急激に減少することから、含水率の低く塩の移動が生じづらい石仏の表面では冬季に $\text{Na}_2\text{SO}_4$ が析出しやすくなると考えられる。一方、部位ごとの比較では、膝(P4)では夏季から冬季にかけて溶解度は5~30%程度を変動するのに対し、腰(P2)では5~25%程度の間を変動するように膝の方が溶解度の変動幅が大きい。そのため、年間を通じて常に溶液の塩濃度が飽和状態にある場合、溶解度変化の大きい石仏膝部の方が、冬季における塩の析出量は大きくなる可能性があるものと考えられる。

次に日射及び換気による水分の蒸発の影響による石仏表面における塩の析出について考察を述べる。Fig. 6-10からFig. 6-13に示すように水分の蒸発は基本的には含水率の低い石仏表面ではあまり生じないが、6.4.4節および6.4.5節で示すように日射や扉の開閉に伴う換気によって、表面近傍の含水率の低い位置においても水分の蒸発が生じる。特に、扉の開閉に伴う石仏表面での蒸発の促進は、外気の絶対湿度が覆屋内より低くなる秋季から冬季に生じやすくなること、石仏膝に当たる日射量は秋季から冬季に多くなることから、これらの時季に石仏表面近傍において塩が析出しやすくなると考えられる。このような含水率の低い部位では塩の拡散による移動が生じづらく、水分の蒸発に伴う塩の析出がより顕著になるものと考えられる。

最後に石仏内部における含水率の変動と塩の析出傾向について考察を述べる。元町石仏では表面の含水率が低い場合、石仏深部の含水率の比較的高い位置で水分の蒸発が生じる（以下“蒸発面”とする）。蒸発面は、夏季から秋季において石仏深部に後退し、冬季において表面近傍に前進する。蒸発面が前進する場合、析出した塩は蒸発面の前進に伴い溶解するため、塩の析出は主に蒸発面が後退するときに生じると考えられる。そのため蒸発面の後退に伴い石仏内部では夏季から冬季にかけて塩が析出するものと考えられる。

以上から、元町石仏では秋季から冬季にかけて温度低下に伴う溶解度の減少、日射や換気に伴う水分の蒸発に伴い石仏表面近傍において塩の析出しやすい環境にあり、石仏内部においても夏季から春季にかけて塩が析出する環境にあるものと考えられる。

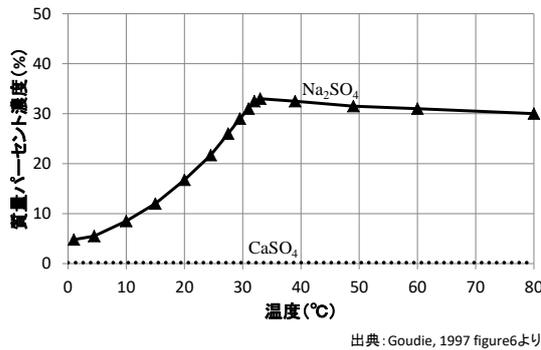


Fig. 6-23 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と CaSO<sub>4</sub> の溶解度の温度変化

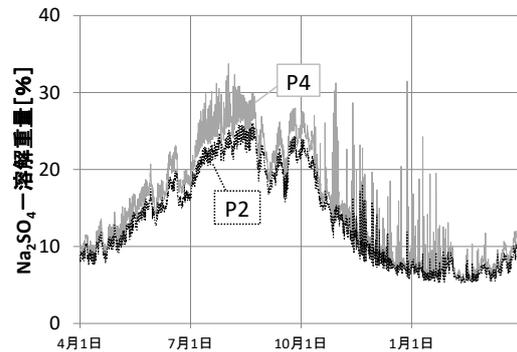


Fig. 6-24 Case2-a における各部位の Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の年間溶解度変動

### 6.5.2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の相変化の季節変動に関する考察

次にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の相が周辺の温湿度環境によって溶液(Solution)か十水和物(Mirabilite)、無水和物(Thenardite)のいずれかに決まるとする仮定の下で、石仏内部に析出したNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の相状態を石仏内部の温湿度の解析結果から推測する。また、第4章で示すようにNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による塩類風化はThenarditeが溶解しMirabiliteに対し非常に過飽和な溶液となることで生じる [4]、すなわち石仏各部におけるNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の相がThenarditeからMirabiliteへと変化する際に塩類風化が生じると考え、その変化から塩類風化の生じやすい部位、時期について検討を行う。

Fig. 6-25にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の温度・相対湿度に関する相図に腰(P2, P2a)の月平均温湿度の解析結果を重ね合わせた図を示す。P2aはP2から1mm深い位置であるが月平均温湿度の挙動が大きく異なる。P2では相対湿度の低くなる11月においてNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>はThenarditeの相を取り、それ以外の月ではMirabiliteの相を取ることが分かる。一方、P2aでは年間を通じてThenarditeの相を取りづらいつことが分かる。

次にFig. 6-26, Fig. 6-27にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の温度・相対湿度に関する相図に膝(P4, P4a, P4b, P5, P5a, P5b)における月平均温湿度の解析結果を重ね合わせた結果を示す。Fig. 6-26よりP4, P4aではNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は主にThenarditeの相をとるが、P4bでは7月から11月にかけてThenarditeの相をとり、それ以外ではMirabiliteの相を取る。凸部では石仏表面近傍よりも石仏深部の方がNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の相変化は生じやすいと考えられる。次にP5, P5a, P5bの結果を見るとP5, P5aではThenarditeからMirabiliteへの相変化は生じるが、P5bでは生じづらい。

ここで部位形状の違いに着目すると、元町石仏ではP2のような凹部では石仏表面近傍の極めて浅いP2でのみThenardite相を取るのに対し、P4やP5のような凸部では石仏内部のP4aやP5aといった位置においても生じることが分かる。これは凹部では地下水の影響を受け表面近傍まで含水率が高くなるのに対し、凸部では凹部よりも表面近傍は乾燥傾向にあることが原因と考えられる。

また石仏表面におけるNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の相の季節による変化に着目すると、夏季に高温となることでThenarditeの相を取りやすく、冬季に低温となることでMirabiliteの相を取りやすくなる。一方、

水分状態に着目すると、夏季から秋季にかけて蒸発面が後退することでThenarditeの相をとりやすくなり、冬季から春季にかけて蒸発面が前進することでMirabiliteの相を取りやすくなる傾向にあることが分かる。

最後に Fig. 6-28, Fig. 6-29 に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の温度・相対湿度に関する相図に Case2-a, Case2-b の場合のそれぞれの膝(P4)における一時間ごとの年間温湿度瞬時値の解析結果を重ね合わせたものを示す。Fig. 6-26 に示すように季節ごとにとる相の傾向は存在するが、瞬時的には Case2-a, 2-b とともに膝表面(P4)においても Thenardite と Mirabilite の相を取ることが分かる。しかしながら Case2-a より Case2-b の結果はばらつきが激しく、Thenardite から Mirabilite への相変化が頻繁に生じると考えられる。そのため外気との換気が十分になされている環境の方が閉じられている環境より  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化は生じやすく、塩類風化が進行しやすくなると考えられる。

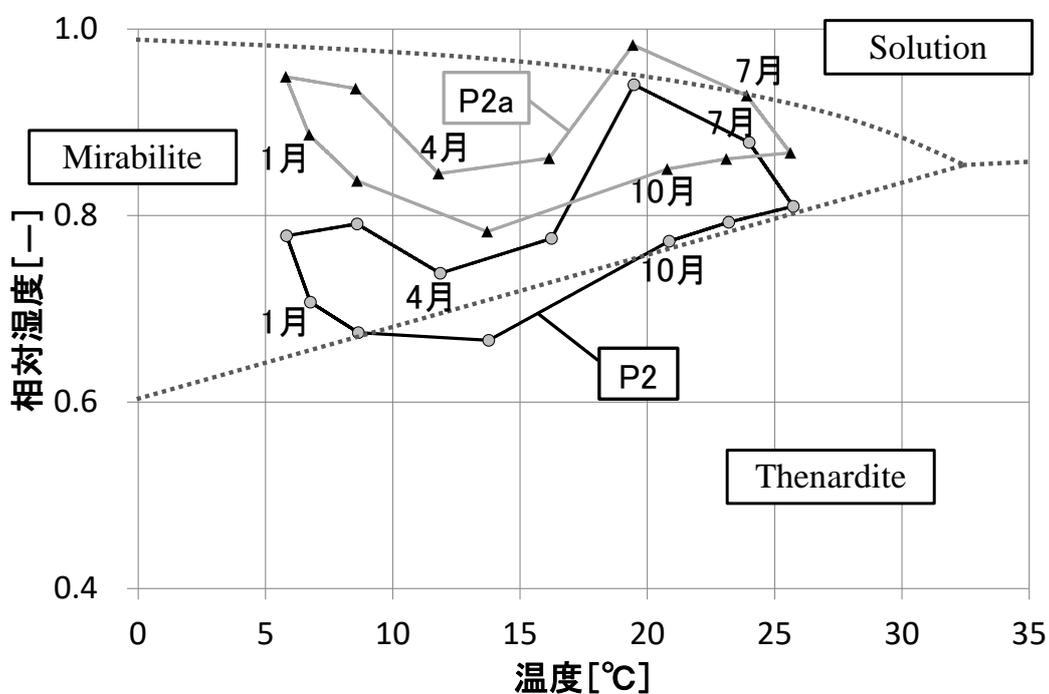


Fig. 6-25 Case2-a における P2 近傍の月平均温湿度- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 相図



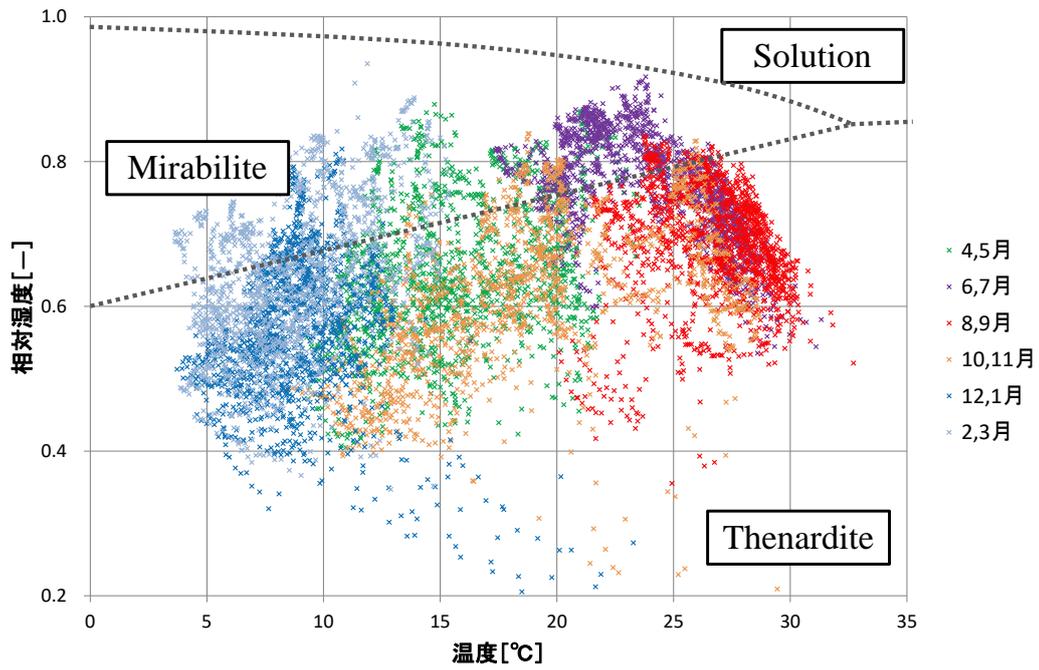


Fig. 6-28 Case2-a における P4 表面温湿度- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  相図

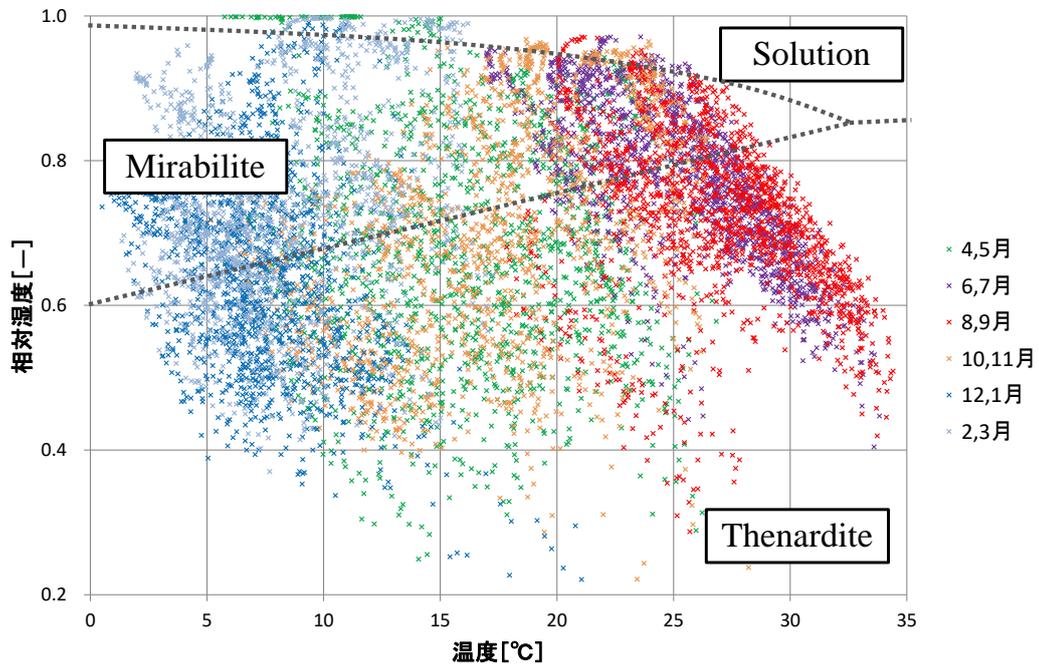


Fig. 6-29 Case2-b における P4 表面温湿度- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  相図

### 6.5.3 改修前における元町石仏の塩類風化の危険性に関するまとめ

最後にこれまでの考察から覆屋改修以前における元町石仏の塩類風化の危険性について、周辺環境の季節変動および石仏の形状の影響に分けてまとめる。

はじめに周辺環境の季節変動の影響についてまとめる。改修前の覆屋内環境下では、主に秋期から冬期にかけて石仏表面近傍で塩が析出しやすくなると考えられる。これは特に覆屋内の温度低下に伴う溶解度の減少や、日射や換気に伴う表面近傍での水分蒸発、蒸発面の後退などが主な要因として塩の析出に寄与すると考えられる。特に秋季は $\text{Na}_2\text{SO}_4$ がThenarditeの相を取りやすくなり、この時期に析出したThenarditeが冬季から春季にかけて蒸発面の前進により溶解し、Mirabiliteの相で析出する際に塩類風化が進行しうると考えられる。

次に石仏の部位ごとの特徴および形状の違いによる影響についてまとめる。元町石仏では凹部である腰よりも凸部である膝の方が温度変化に伴う溶解度の減少の度合いが大きいこと、特に膝は秋季から冬季にかけての直達日射を強く受けること、形状の違いに伴う熱・湿気伝達率の差から凹部よりも凸部の方が扉の開閉に伴う換気の影響を受けやすいことから、凹部の腰よりも凸部の膝の方が $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の析出しやすい環境にあると考えられる。特に凹部は地下水の浸透の影響により湿潤形状にあり、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ はThenarditeの相を取りづらくなるため、塩類風化は腰よりも膝の方が生じやすいと考えられる。

## 6.6 本章のまとめ

本章では元町石仏内部の熱水分性状と石仏の形状、空間側の温湿度、地下水水位、石仏に当たる日射、覆屋内外の換気の関係および、これらの要因と元町石仏における塩類風化の危険性の関係を数値解析により明らかにすることを目的とした。なお数値解析では覆屋内温湿度を一定値あるいは測定値を用いることで石仏内部の熱水分挙動について検討を行った。また、第4章で示した塩類風化の検討方法を用い、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の析出過程と相変化過程に分けることで、覆屋改修前における覆屋内環境が元町石仏薬師如来像の塩類風化に及ぼす影響について検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- ・元町石仏では地表面下 1m 付近に位置する地下水の浸透の影響により、石仏深部の含水率が高くなる。しかしながら、石仏表面近傍では足元を除き含水率は低くなる。
- ・表面近傍は凹部よりも凸部の方が乾燥傾向になる。
- ・表面の含水率が低い時、水分の蒸発は主に石仏内部の含水率の急激に減少する部位で生じる。
- ・石仏内部の含水率は年間で変動し、石仏表面近傍の含水率は夏季から秋季にかけて減少し、梅雨及び冬季から春季にかけて上昇する。
- ・表面の含水率が低い場合でも、石仏表面に当たる直達日射や秋冬季における閉鎖状態からの扉の開放に伴う急激な覆屋内湿度の減少により、表面近傍においても水分の蒸発が生じる。
- ・元町石仏では温度低下に伴う溶解度の減少、直達日射や扉の開放に伴う急激な換気、蒸発面の後退の影響により秋季から冬季に表面近傍で塩の析出しやすい環境にあると考えられる。
- ・ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相変化は、凹部である石仏腰では石仏表面近傍の浅い位置で生じるのに対し、凸部では石仏膝では石仏内部の深い位置においても生じうると考えられる。
- ・改修前の覆屋内環境下では、凸部である膝では秋季から冬季にかけて Thenardite が析出しやすく、冬季から春季にかけて Thenardite が溶解し Mirabilite が析出しやすい環境にあり塩類風化が進行しやすいと考えられる。
- ・覆屋の気密性が低く換気が十分になされている場合  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相変化は頻繁に生じやすくなり、塩類風化が進行しやすくなると考えられる。

## 参考文献

- [1] 大分市教育委員会, 大分元町石仏平成 25 年度調査業務委託報告書, 2014.
- [2] 気象庁, “過去の気象データ検索,” [オンライン]. Available: <http://www.data.jma.go.jp>. [アクセス日: 2018 年 2 月 1 日].
- [3] A. S. Goudie and H. A. Viles, *Salt Weathering Hazards*, Wiley, 1997.
- [4] R. J. Flatt, "Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated," *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, pp. 435-454, 2001.

## 第7章. 覆屋の改修が石仏の塩類風化に与える影響の熱水分移動解析による評価

### 7.1 はじめに

本章では、2015年11月に行われた覆屋の改修による元町石仏の塩類風化抑制効果を評価することを目的とし、第5章で示した石仏及び覆屋壁体内の熱水分性状を連成した覆屋内温湿度解析モデルにより検討を行った。なお本章では、覆屋の改修による環境性能向上要素を断熱性、気密性、日射熱取得性能に分け、各要素による石仏の塩類風化抑制効果を、第6章同様塩の析出しやすさと $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相状態の変化傾向から検討した。

### 7.2 計算条件

本章において行う数値解析は大きく「数値解析の妥当性の検証」を目的とした計算と、「覆屋の改修要素が石仏の塩類風化の抑制に与えた影響の検証」を目的とした計算に分類される。それぞれの計算条件について以下に記す。

#### 7.2.1 再現性確認を目的とした条件

解析モデルの妥当性は、2012年1月1日から2017年10月1日までの覆屋改修前後の期間の解析により確認する。ここで外気条件は、大分地方気象台 [1]における外気温度・相対湿度・日射量・降雨量を用い、覆屋内に入射する日射量は第6章と同様の方法を用いた。また本研究において覆屋内温湿度の測定を行い始めた2014年11月1日までを助走期間とした。なお覆屋の改修はおよそ10日程度かけて行われたが、解析では2015年11月16日0時0分に覆屋の改修が行われたものとし、同時刻から上述した壁体構成の変更を行い、モデル変更時に新たに追加された材料の初期温湿度は室の温度・相対湿度と同値を与えた。

#### 7.2.2 覆屋の改修による石仏の塩類風化抑制効果の検証を目的とした条件

覆屋の改修により覆屋内の温湿度環境がどのように変化し、塩の析出および劣化への影響度がどのように変化したか検討するため、改修を1) **断熱性向上(TI)**、2) **気密性向上(AT)**、3) **日射遮蔽性向上(SS)**の各改修要素に分類し、改修前の場合(BR)、改修前からそれぞれ「断熱性向上」・「気密性向上」・「日射遮蔽性向上」のみを行った場合(それぞれTI, AT, SS)、改修後の場合(AR)の計5パターンの計算を行った。解析期間は2016年4月1日から2017年3月31日までとし、助走期間として予め上記期間の外気条件が繰り返す計算を2年間行った。なお「日射遮蔽性向上」の要素には建物内部における熱源の抑制を含めるが、この影響は日射の影響に比べ極めて小さいためこのような名称とした。各改修に対する計算条件は以下に示す通りである。「断熱性向上(TI)」: 壁体の種類・面積のみを変えることでその断熱性を変化させた。なお覆屋の外壁面(屋根・天井を除く)の外皮平均熱貫流率 $U_A$ 値は改修前で $2.54[\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]$ 、改修後で $1.38[\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]$ であった。

「気密性向上(AT)」：覆屋内外の換気回数は第3章の測定結果に示す通りである。ここで覆屋改修前は風除室の扉がほぼ常時開放されていたため、改修前の室空間の換気回数は窓を常時開放していた時に相当すると仮定し 10.0[回/h]、覆屋改修後は一時的な扉の開閉はあるものの基本的には閉鎖が保たれているため 0.2[回/h]とした。なおドアの開閉回数およびそれに伴う換気量の変化の予測は困難であるため、換気回数は年間を通じて一定として与えた。また小屋裏と外気間での換気回数は文献 [2]より 2.0[回/h]、室空間と小屋裏間での換気回数は室容積に対して 0.1[回/h]とした。なお空間の容積は覆屋の図面より室が 164.2[m<sup>3</sup>]、小屋裏が 100[m<sup>3</sup>]とした。

「日射遮蔽性向上(SS)」：覆屋内に入射する日射量の抑制に加えて証明の変更による発熱量の減少の2つの要素を取り扱うこととする。ここでは窓ガラスの日射透過率は解析結果に合うよう改修前で 0.6、改修後で 0.2、日射吸収率は窓ガラスが 0.1 とし、瓦およびその他は文献値 [2] [3]を参考に 0.7、0.9 とした。また室空間の照明発熱量は、改修前の3灯の蛍光灯が、改修後は人感センサー式のLED照明に変更されたことを考慮し、改修前のみ 300W の発熱量を空間に与え、改修後は簡単のため 0W とした。

### 7.3 測定値と解析値の比較

本研究では覆屋内温湿度環境が石仏の塩類風化に与える影響に着目していることに加え、測定可能な情報が限られていることから、覆屋内温湿度および地盤(石仏)の温度・水ポテンシャルの測定値と解析値を比較することで本解析の妥当性について検討を行う。

#### 7.3.1 覆屋内温湿度

Fig. 7-1 から Fig. 7-3 に 2014 年 11 月 1 日から 2017 年 9 月 31 日までにおける覆屋内温度・相対湿度・絶対湿度の測定値と解析値の日平均値を示す。改修前では温度・相対湿度・絶対湿度ともに解析値は測定値を概ね再現できていることが分かる。一方で改修後は、温度については冬季に解析値が測定値よりもやや低く、相対湿度については5月～7月頃に測定値が100%付近まで上昇する季節変動を解析では上手く再現できていないことが課題であるが、年間での変動の傾向は概ね再現できていることが分かる。また、Fig. 7-4、Fig. 7-6 に改修前の2015年9月1日から10日までの温度と絶対湿度の瞬時値を、Fig. 7-5、Fig. 7-7 に改修後の2016年の同月日の値を示す。温度については改修前・後ともに一致がよく、絶対湿度については、一部(例えば改修前における日中の温度上昇に伴う絶対湿度上昇など)再現性が悪いものの日変動の傾向は概ね一致していることが分かる。

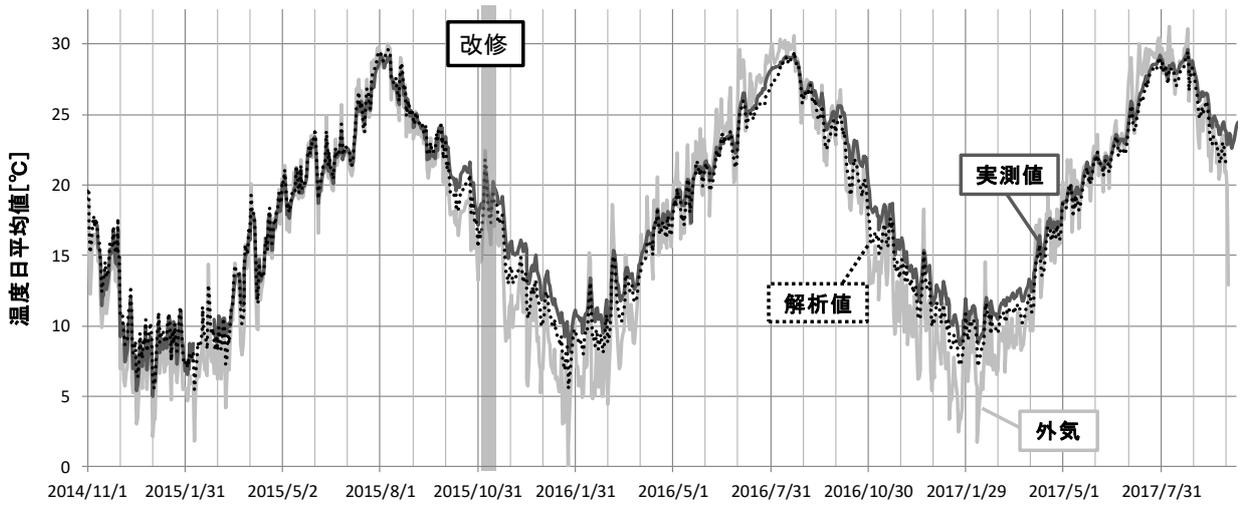


Fig. 7-1 測定値と解析値の室温比較

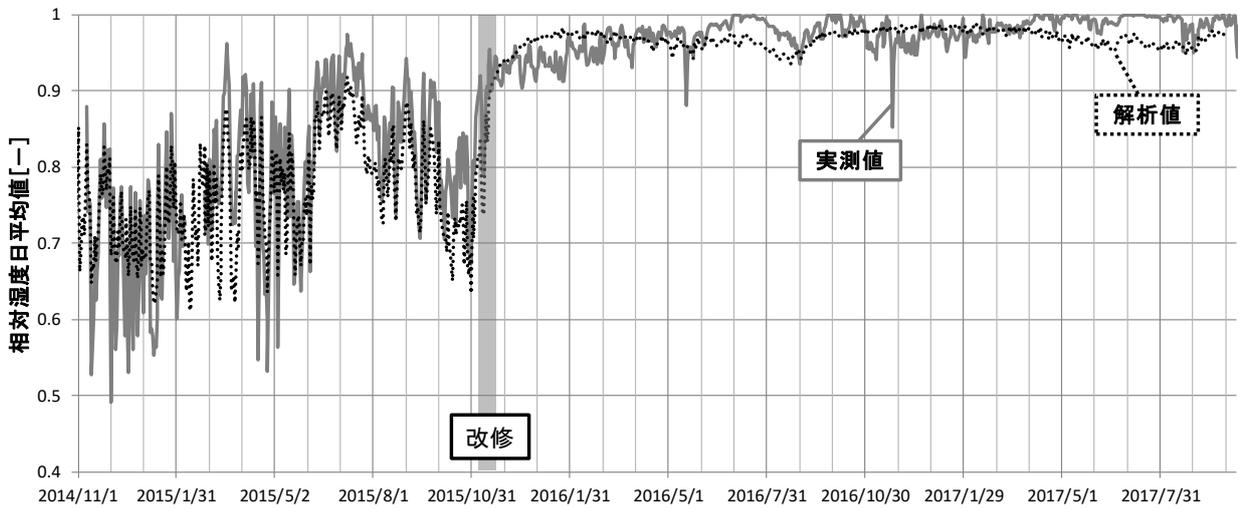


Fig. 7-2 測定値と解析値の室相対湿度比較

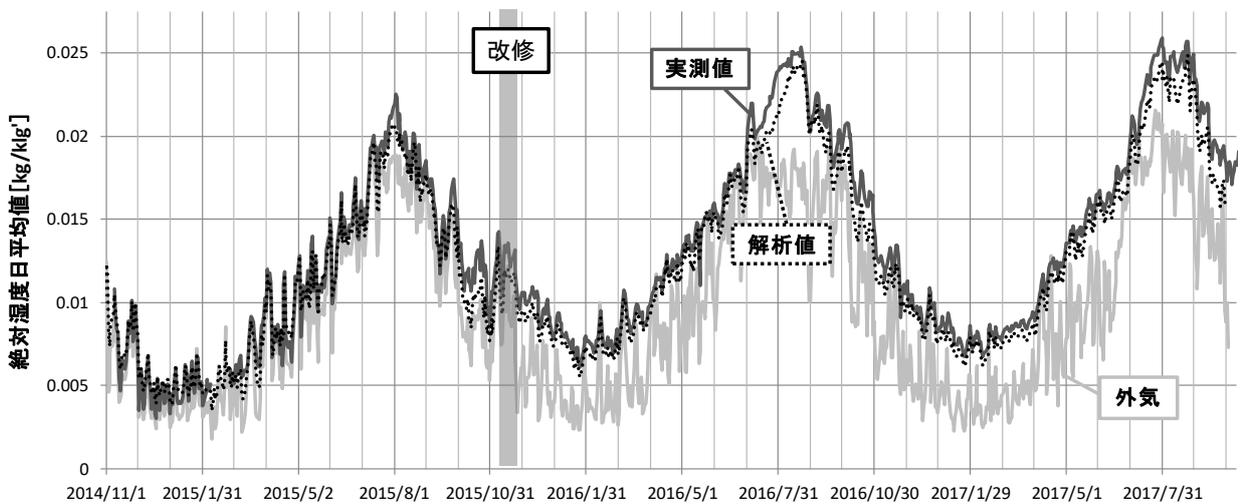


Fig. 7-3 測定値と解析値の室絶対湿度比較

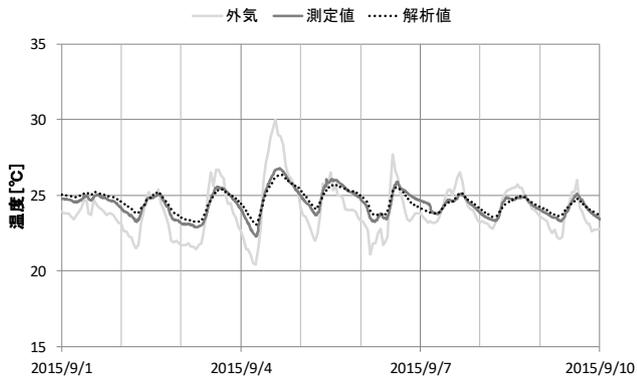


Fig. 7-4 改修前における温度瞬時値の比較

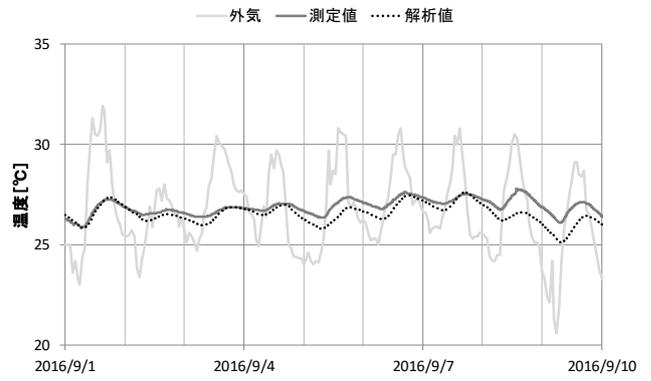


Fig. 7-5 改修後における温度瞬時値の比較

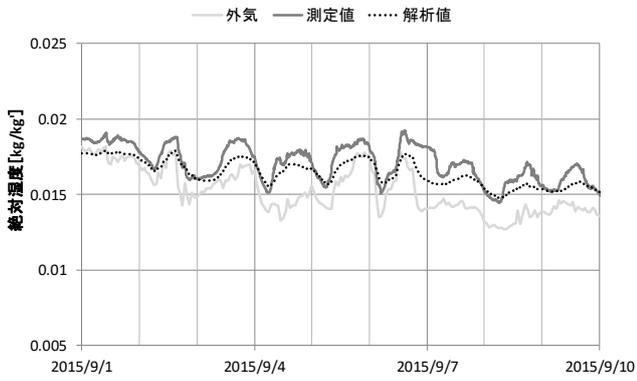


Fig. 7-6 改修前における絶対湿度瞬時値の比較

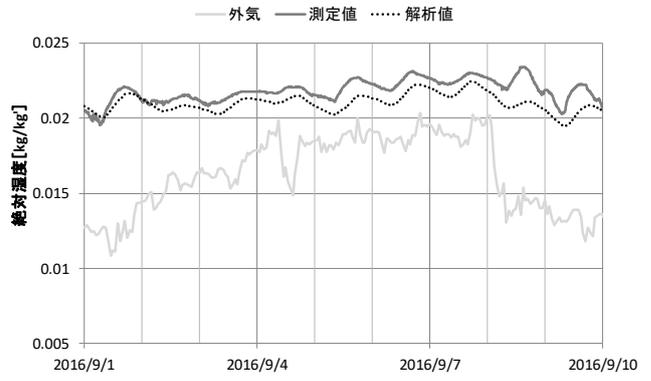


Fig. 7-7 改修後における絶対湿度瞬時値の比較

### 7.3.2 地盤温度・水分化学ポテンシャル

Fig. 7-8 および Fig. 7-9 に 2016 年 1 月 1 日から 2017 年 9 月 30 日までの第 3 章において示した測定番号⑧における土壌中の温度・水ポテンシャルの測定結果と、2 次元モデルにおける当該箇所の温度・水分化学ポテンシャルの解析結果の比較を示す。なお測定に用いた機器は土壌に平衡したセラミックカップ内の溶液の電気伝導度から水ポテンシャルを測定する機器であるため、土壌水分中の電解質の影響を受けるものと考えられる<sup>3</sup>。ただし、不飽和領域において電気伝導度は、電解質の存在よりも水分の飽和度に大きく依存すると考えられるため、以下では水ポテンシャルの測定値と水分化学ポテンシャルはほぼ等しいものと考えて検討を行う。

Fig. 7-8 より地盤温度は 2016 年、2017 年ともに 4 月から 9 月ごろまで精度良く一致しているが、それ以外の期間、特に冬季では最大 1°C ほど解析結果の方が測定値よりも温度が低く計算されていることが分かる。

次に Fig. 7-9 より地盤中の水分状態について検討を行う。7.2.1 節の計算条件に示した条件(以下 Case0) では水分化学ポテンシャルの年平均値は概ね一致するが、測定値は 2016 年の 7 月頃(以下:夏季)に緩やかに上昇し同年 8 月頃下降し、同年 9 月頃から 2017 年 4 月頃(以下:冬季)に若干上昇するが、解析では年間を通じて変動が小さく傾向をうまく再現できていないことが分かる。この原因を検討するため、第 6 章同様室空間に覆屋内温湿度の測定値を与えた計算(以下 Case1) と室空間に外気温湿度の測定値を与えた計算(以下 Case2)を行った。

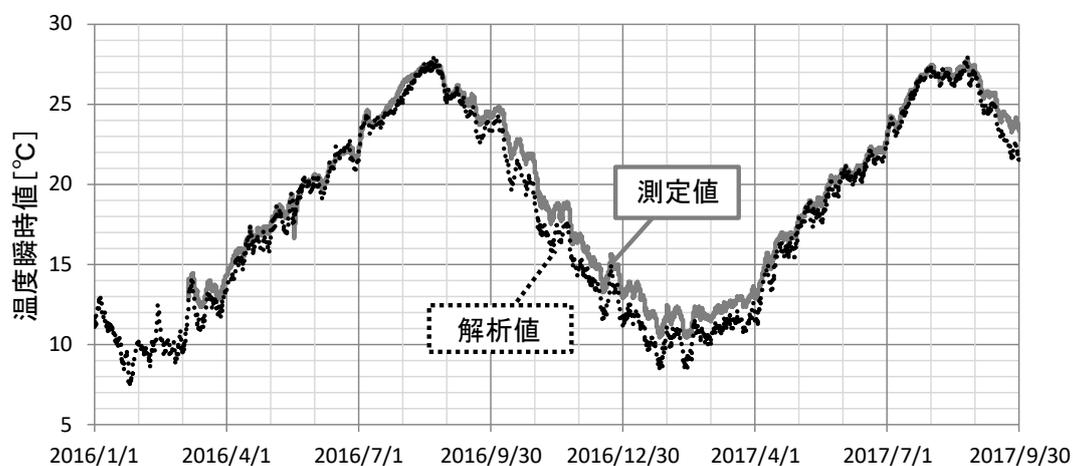


Fig. 7-8 地盤の温度瞬時値の比較

<sup>3</sup> 建築分野では一般に水分化学ポテンシャルをマトリックポテンシャルと等価とみなすが、土壌分野では水ポテンシャルとはマトリックポテンシャルと浸透ポテンシャルの和を示す [5]。

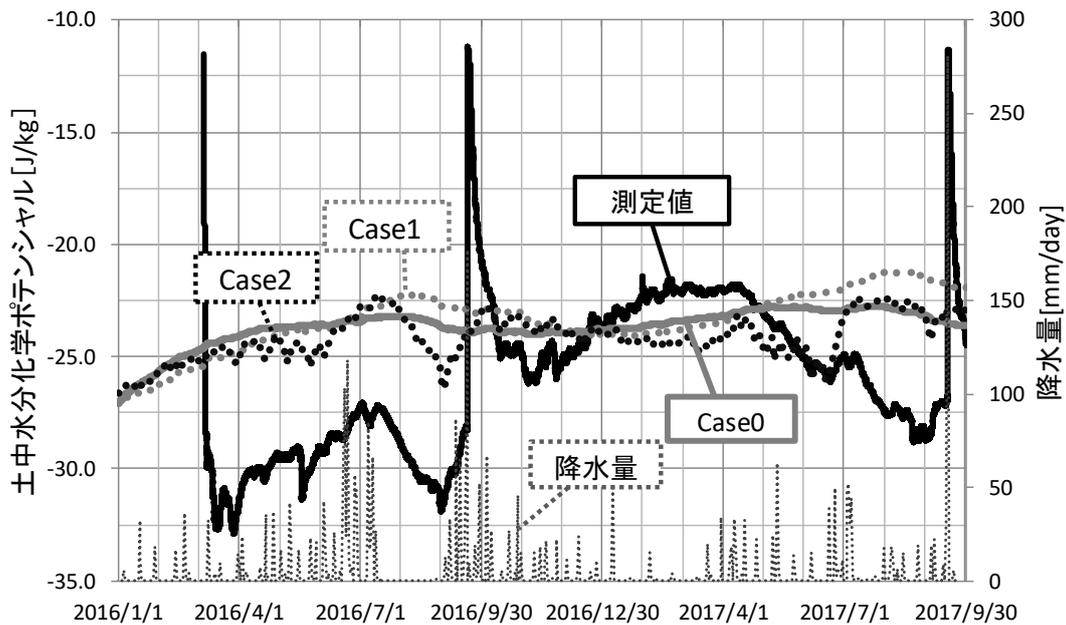


Fig. 7-9 地盤における水の化学ポテンシャルの瞬時値の比較

Case1 では Case0 の解析結果と同様の年変動、季節変動を示している一方で、Case2 では冬季の傾向の再現性は依然として悪いが、夏季の変動傾向についてはやや再現性が向上していることが分かる。このことから、地盤の水分状態は、覆屋内空間よりも覆屋外地盤の水分状態変動の影響を強く受けており、本解析では地盤側の 3 次元性を無視していることが再現性に影響を与えている可能性があるものと考えられる。しかし冬季の不一致については十分説明できておらず、地下水位の変動や地盤の透水性の違い、測定機器の浸透ポテンシャルの影響などといった原因が考えられる。

### 7.3.3 解析による実環境の再現性に関する考察

以上より本解析モデルは覆屋内温湿度は概ね再現できているが、改修後の冬季の室空間や地盤の温度、夏季の室空間の相対湿度、地盤の水分化学ポテンシャルの季節変動に関して一部一致が悪い。これは主に窓面の日射透過率の誤差や、換気回数に日変動・季節変動を入れず一定値として与えていること、地盤側の 3 次元性や浸透ポテンシャルの影響などが原因と考えられる。そのため本モデルで温度や絶対湿度の日変動の詳細な予測を行うことは難しいが、地盤側は年間を通じて十分に高温な状態であることから、本解析モデルの誤差であれば後述の検討のような入力パラメータを一つずつ変更した場合における石仏からの水分流量の結果を季節ごとに比較することは十分可能であると考えられる。

## 7.4 覆屋の改修による塩類風化抑制効果の評価

次に覆屋の改修による元町石仏の塩類風化抑制効果を明らかにするために、改修により覆屋内温湿度環境がどのように変化したのか、また塩の析出量および  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化による塩類風化リスクがどのように低減されたのかを示す。

### 7.4.1 改修が覆屋内温湿度変動に与える影響の検討

まず「断熱性向上(TI)」、「気密性向上(AT)」、「日射遮蔽性向上(SS)」の各要素の改修を行った場合の室内温湿度の変化について検討を行う。Table 7-1, Fig. 7-10, Fig. 7-11 に各改修前後における覆屋内温度・相対湿度の解析結果の年平均値と、それらの日平均値の年変動を示す。

Table 7-1 各改修後における覆屋内温度、相対湿度の年平均値

| 省略名称      | BR                   | TI                    | AT            | SS                           | AR                  |
|-----------|----------------------|-----------------------|---------------|------------------------------|---------------------|
| 改修要素名     | Before<br>Renovation | Thermal<br>Insulation | Air Tightness | Shielding<br>Solar radiation | After<br>Renovation |
| Temp.[°C] | 17.4                 | 16.7                  | 21.2          | 15.2                         | 16.6                |
| RH[%]     | 73.5                 | 76.3                  | 87.6          | 82.8                         | 96.9                |

「断熱性向上(TI)」により温度の年平均値は改修前に比べやや低下し、相対湿度はやや上昇した。これは外壁表面にあたる日射の影響が抑制されることによるものと考えられる。また、温度の日変動はやや減少したものの日平均値への影響は小さかった (図省略)。

「気密性向上(AT)」により室の相対湿度は大きく上昇し年間を通じて安定して高い値を示すことが分かる。また温度は改修前と比べ年平均値で約 4°C 上昇し、特に冬季の上昇幅が大きく、約 6°C 上昇している。気密性を向上させた場合、室と外気の間での水蒸気の交換回数が減るため、相対的に地盤と室との間の熱・水分移動の影響が大きくなる。ここで、地盤側の水分性状は地下水の影響により年間を通じて高い値を維持するため、結果として室内の相対湿度は高い値を維持する。一方、換気回数が減少することで覆屋内に入射する日射や蛍光灯による発熱量が外部に流出しづらくなり、室の温度が高くなると考えられる。

「日射遮蔽性向上(SS)」により室の温度は年平均で約 2°C 低下し、相対湿度は約 10% 上昇している。改修後はこれらの結果、室の相対湿度は年間を通じて高い値で安定し、温度は夏季では改修前より低く、冬季では同程度となった。

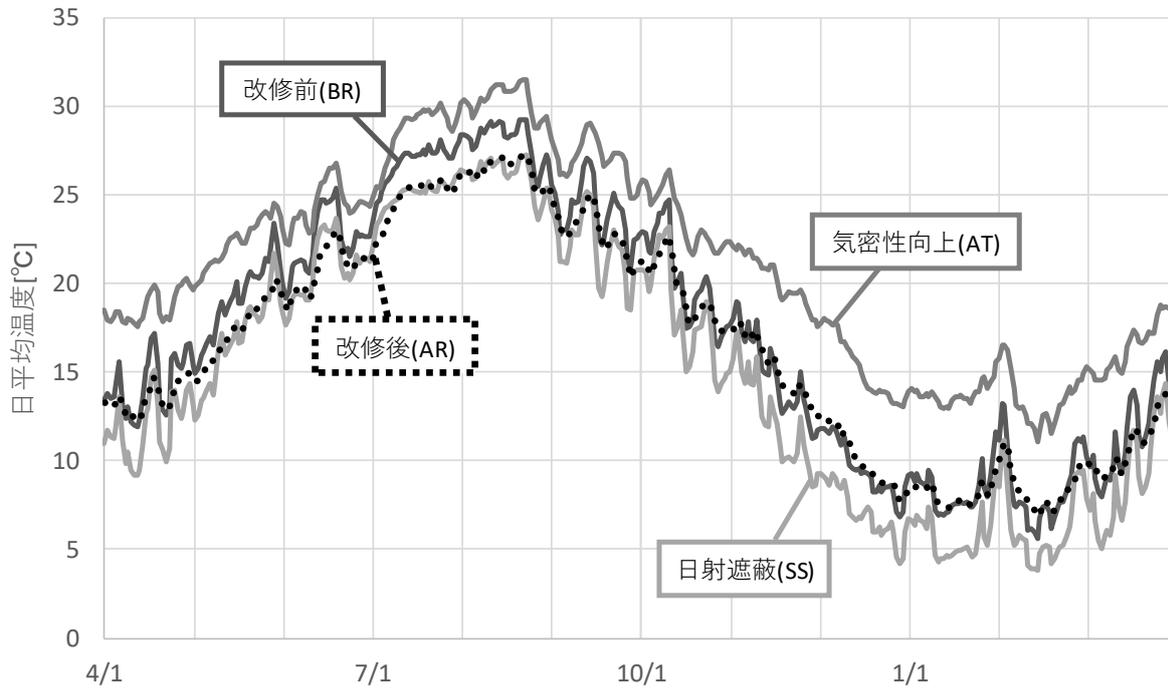


Fig. 7-10 各改修後の覆屋内の日平均温度

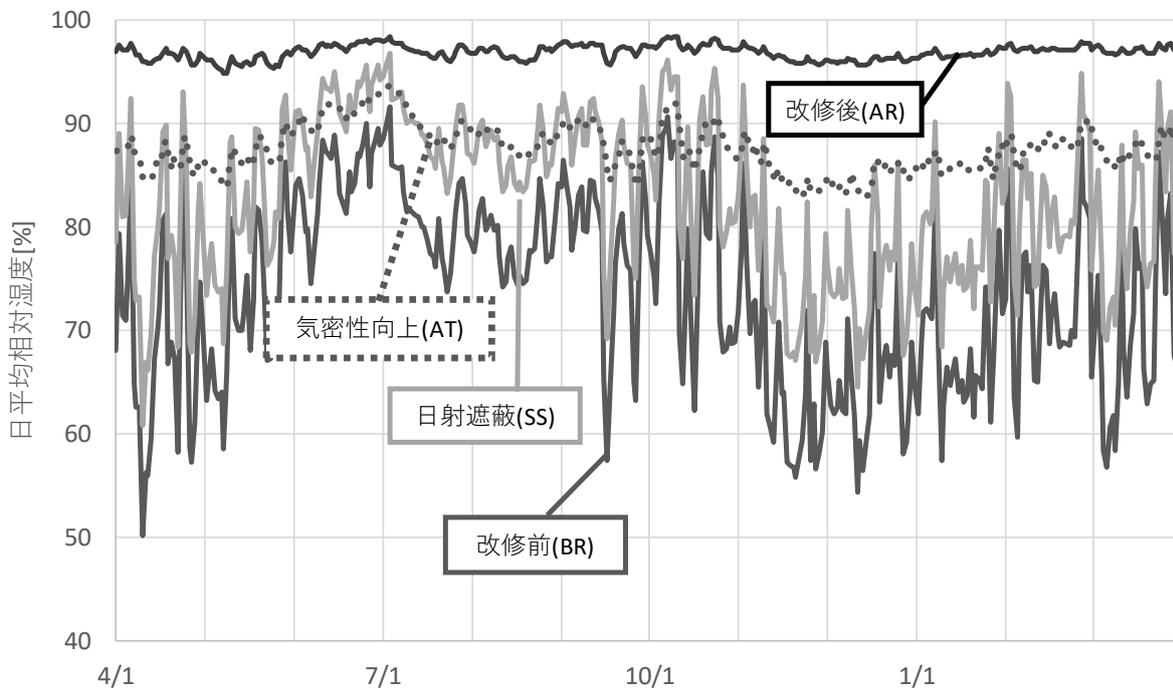


Fig. 7-11 各改修後の覆屋内の日平均相対湿度

#### 7.4.2 改修が石仏内の塩の析出に与える影響の検討

次に石仏表面からの水分流量から石仏内部における塩析出量について検討を行う。Fig. 7-12 に各改修を行った場合における石仏表面からの水分流量の年平均値を、Fig. 7-13 に日平均値を、Fig. 7-14 に改修前に対する各改修後の水分流量の減少率を示す。

「断熱性向上(TI)」により改修前に比べ、水分流量は年間で19.9%減少した (Fig. 7-12)。減少率の季節変動は小さく、年間を通じてほぼ一定であることが分かる (Fig. 7-14)。

「気密性向上(AT)」により水分流量は年間で42.0%減少し (Fig. 7-12)、冬季に若干減少率が下がる傾向にある (Fig. 7-14)。これは、室と外気間の換気による水蒸気の交換回数は少なくなるが覆屋内の温度および相対湿度が上昇するため、覆屋内外の水蒸気圧差は大きくなり、覆屋内外の温度差の大きい冬季での蒸発量は減りづらくなったためである。

「日射遮蔽性向上(SS)」により、年間での水分流量は気密性を向上させた場合とほぼ等しく42.8%減少する (Fig. 7-12)。また、夏季に大きく減少するものの冬季に減少率が小さくなる傾向が見られる (Fig. 7-14)。これは季節ごとに室内に入射する日射量が異なるというのも理由の一つであるが、日射遮蔽による室温変化は夏季、冬季ともに大きな差がないことから、温度変化に対する飽和水蒸気量の変化が高温時 (夏季) の方が大きいことに起因していると考えられる。そのため、飽和水蒸気量の低い冬季では、温度低下に伴う水分流量の抑制は夏季と比べると小さくなると考えられる。

改修後では各改修の影響により年間での水分流量は81.1%減少するが (Fig. 7-12)、季節的な挙動としては夏季において水分流量が減少する一方、冬季に上昇する傾向が見られた (Fig. 7-13)。改修後では、外界気象の影響を抑制することで、地盤側の温度・水分状態に近い温湿度性状となり、年間を通じて水分状態は飽和に近づくものの、夏季では外気より温度が低くなり水分流量は低下し、冬季では外気より温度が高くなり水分流量が上昇するものと考えられる。ただし、改修後は総じて改修前より石仏からの水分流量を大幅に低減できたため本改修は塩の析出抑制に大幅に寄与しているものと考えられる。

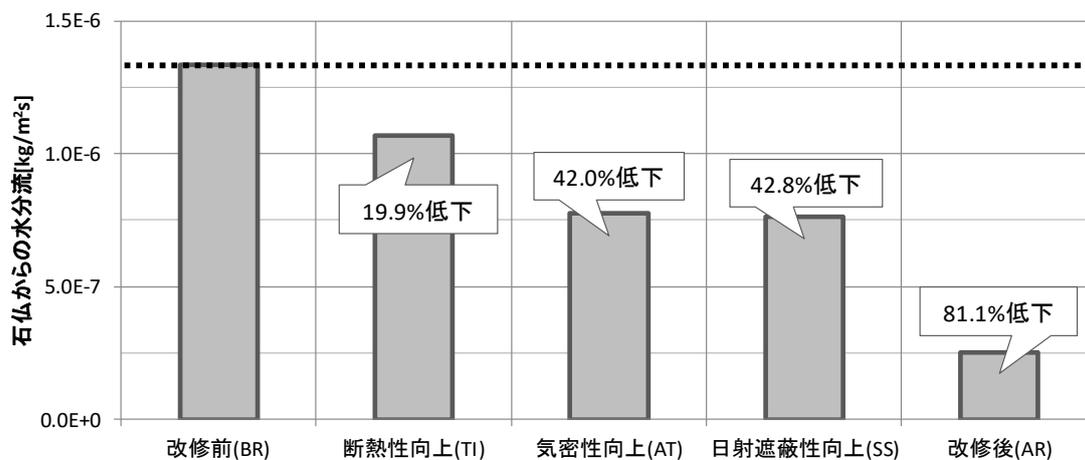


Fig. 7-12 石仏から室内への水分流量の年平均値

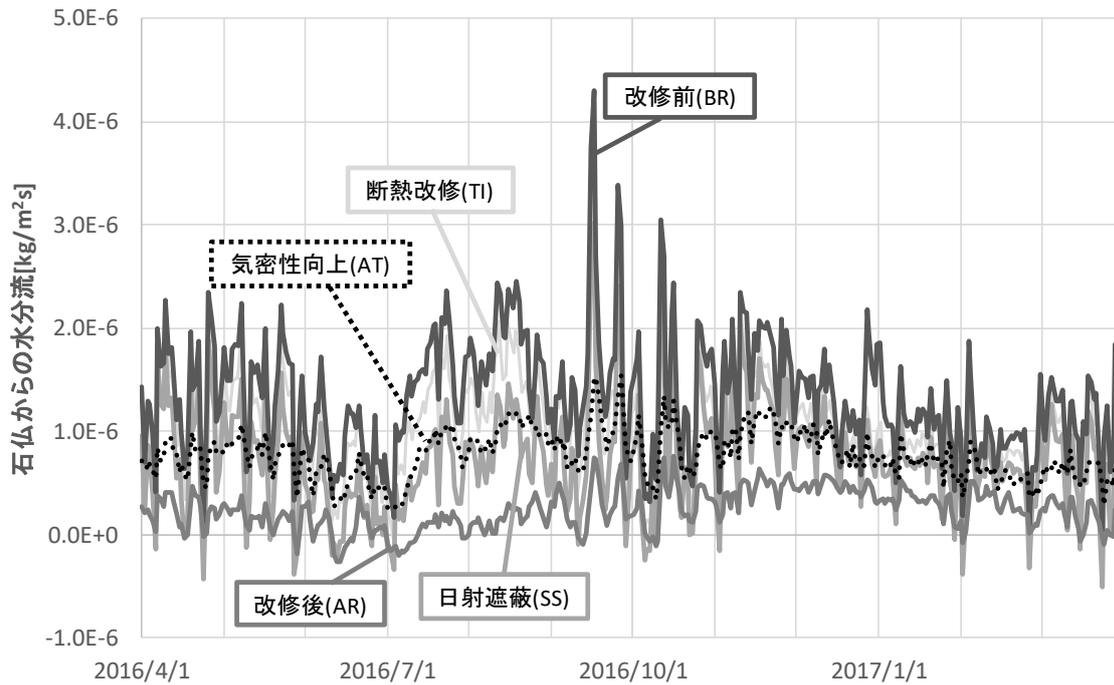


Fig. 7-13 石仏から室内への水分流量の日平均値

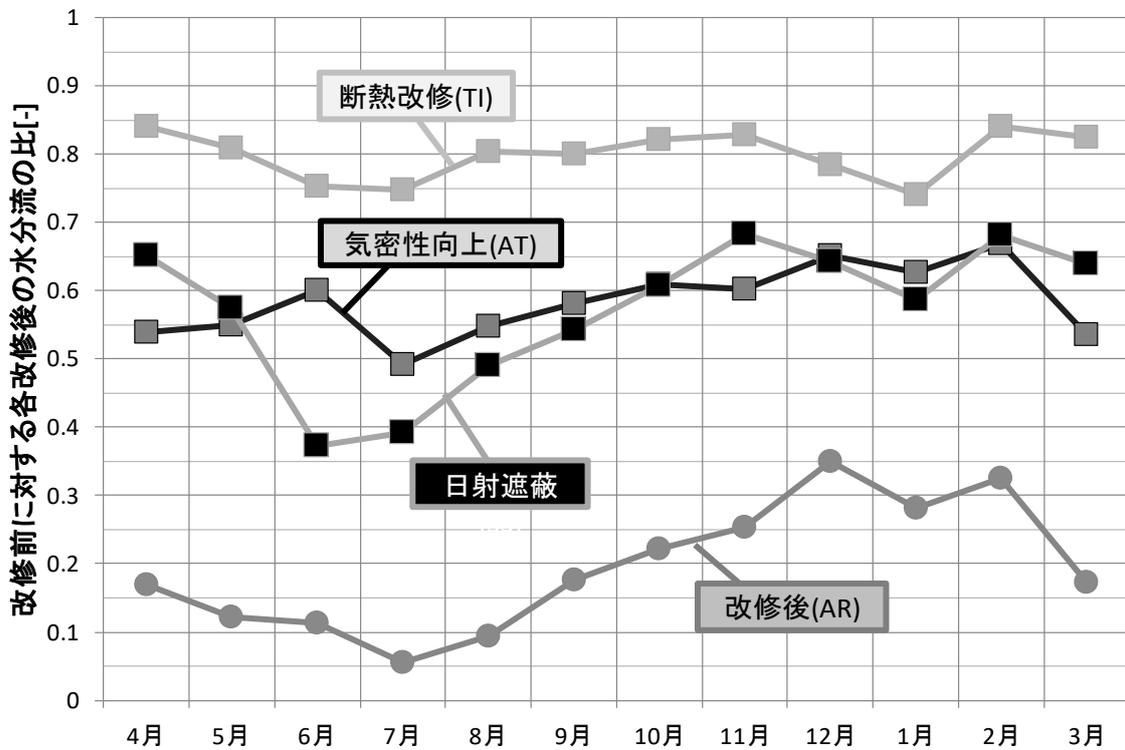


Fig. 7-14 改修前と各改修後における水分流量の比

#### 7.4.3 硫酸ナトリウムの相変化に関する検討

最後に塩類風化の進行の危険度について  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化の観点から検討を行う。第4章で述べたように  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  による塩類風化は主に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  が Thenardite と Mirabilite の相状態を行き来することにより生じると考えられる。元町石仏では第6章で指摘するように、地下水の影響により内部の含水量が高く維持されるが、石仏膝表面近傍では空間側の影響により乾湿の繰り返しやすく  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化による劣化の危険性が指摘されている。そのため以下では石仏膝表面の温度・相対湿度から  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化に伴う塩類風化のリスクについて検討を行った。

はじめに Fig. 7-15 に石仏膝表面の温度・相対湿度の一時間ごとの瞬時値を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相図上にプロットしたものを示す。この解析結果から  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相を算出すると、改修前では Thenardite の状態を取る時間帯は計 255 時間、「断熱性向上(TI)」後では計 39 時間、その他の改修要素では Thenardite 領域に至ることはなかった。また、Thenardite の状態から Mirabilite の状態へ移動する相変化が生じる年積算回数は、改修前では 71 回、「断熱性向上(TI)」後では 7 回であり、その他の改修要素では 0 回であった。従って塩類風化のリスクは各改修で大幅に減少したものと考えられる。

次に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化のリスクの季節ごとの評価をするため、Fig. 7-16 に石仏膝表面および外気の温度と相対湿度の月平均値を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相図上にプロットしたものを示す。「断熱性向上(TI)」および「日射遮蔽性向上(SS)」を行った場合は、改修前に比べて若干ではあるものの温度の低下および相対湿度の上昇がみられ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化のリスクは若干低下している。改修後は非常に高湿な環境かつ年間での温度変動が小さな環境となることで相変化のリスクが大きく低下したものと考えられる。一方で「気密性向上(AT)」の場合、相対湿度が上昇することで Thenardite の状態を取りにくくなっているものの、改修前に比べ温度が上昇している。参拝者の急な来訪などで急激に換気が行われると、室内の湿度が急激に減少し Thenardite 状態を取りやすくなる可能性が考えられるため、今後の公開で留意すべき点であると考えられる。

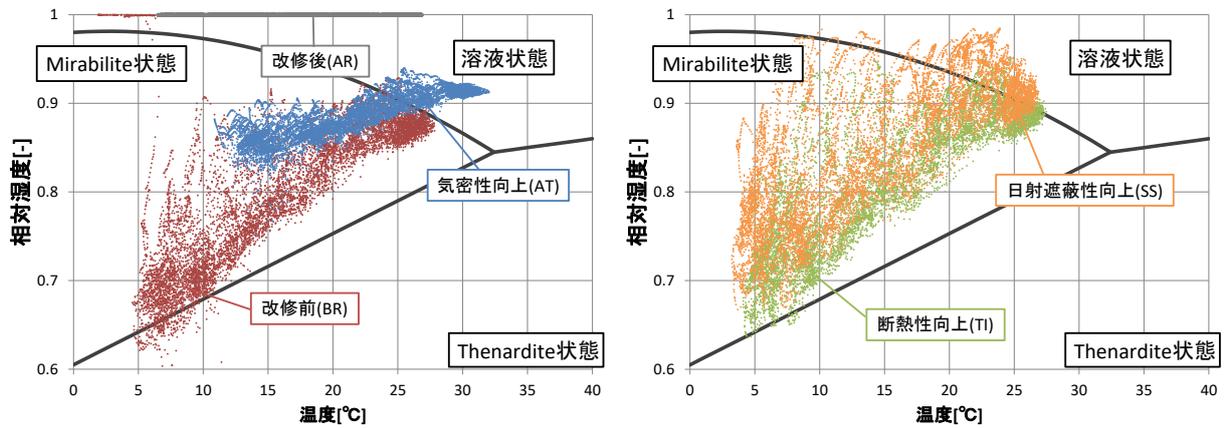


Fig. 7-15 各解析条件における石仏の膝表面温湿度瞬時値を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相図上にプロットしたもの  
(R. J. Flatt [4]より作成)

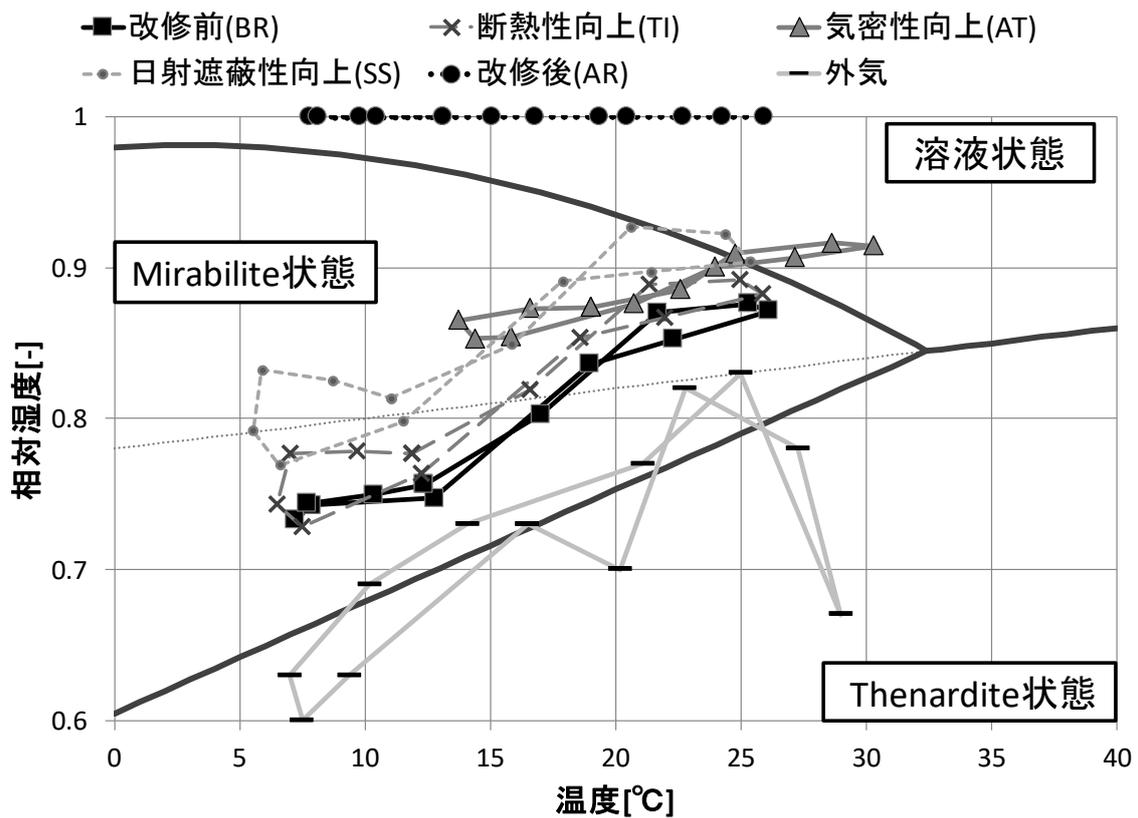


Fig. 7-16 各解析条件における石仏の膝表面月平均温湿度を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相図上にプロットしたもの  
(R. J. Flatt [4]より作成)

## 7.5 本章のまとめ

本章では元町石仏における覆屋の改修による塩類風化抑制効果を、覆屋内温湿度環境の数値解析により明らかにした。ここではまず覆屋改修時期を含む2014年11月1日から2017年9月31日までの期間における覆屋内温湿度変動を数値解析により概ね再現することでその妥当性を確かめた。また、第6章同様の方法を用い、覆屋の改修を「断熱性向上」・「気密性向上」・「日射遮蔽性向上」の3要素に分けることで、覆屋の改修要素ごとの塩類風化抑制効果について検討を行った。得られた主な結論は以下のようにまとめられる。

- ・本改修では「断熱性向上」・「気密性向上」・「日射遮蔽性向上」の全ての要素で石仏からの水分蒸発を抑制できたと考えられる。

- ・水分蒸発量の季節変化を見ると、「断熱性向上」以外では、夏季の水分蒸発をかなり抑制できているものの、冬季では夏季に比べ水分の蒸発が抑制しにくいという結果が得られた。

- ・塩の相変化に関する検討では、全ての改修要素で石仏表面の温度・相対湿度が Thenardite 状態を取りづらくなったことから  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化に伴う塩類風化のリスクは減少したものと考えられる。一方で、気密性のみを向上させた場合、室内の温度が高温に保たれることから、参拝者の急な来訪などで急激に換気が行われると室内の相対湿度が急激に低下し Thenardite 状態を取りやすくなる可能性が考えられるため、今後の公開で留意すべきと考えられる。

- ・全ての改修を行った場合（改修後）では、塩の析出量および塩の相変化を生じる回数が大幅に低減され、塩類風化のリスクが抑制されたものと考えられる。

## 参考文献

- [1] 気象庁, “過去の気象データ検索,” [オンライン]. Available: <http://www.data.jma.go.jp>. [アクセス日: 2018年2月1日].
- [2] Chiemi Iba, Ayumi Ueda, Shuich Hokoi, "Frost Damage of Roof Tiles: A Study on Moisture Boundary Condition," *Energy Procedia*, vol. 78, pp. 2530-2535, 2015.
- [3] 銚井修一, 池田哲朗, 新田勝通, エース建築環境工学II ー熱・湿気・換気ー, 朝倉書店, 2002.
- [4] R. J. Flatt, "Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated," *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, pp. 435-454, 2001.
- [5] 土壤物理学会, 新編土壤物理用語辞典, 養賢堂, 2002.

## 第8章. 結論

### 8.1 第1部のまとめ

本研究第1部では、現在塩類風化が危惧されている磨崖仏の一つである元町石仏を対象に、覆屋を用いた環境制御による塩類風化抑制手法について検討を行った。第1部の検討は大きく、覆屋改修以前における元町石仏の塩類風化の原因およびその危険性に関する検討と、覆屋の改修による元町石仏の塩類風化抑制効果に関する検討に分けられ、実測調査と元町石仏およびその覆屋を模したモデルの熱水分数値解析により検討した。以下に各章の概要と得られた知見についてまとめる。

第1章では、磨崖仏の様に地盤に接した文化財の保存および、塩類風化の予測を目的とした数値解析技術に関する既往研究についてまとめ、本研究の目的を以下のように設定した。

- ・元町石仏のような磨崖仏の塩類風化を予測できるような数値解析モデルを作成すること。
- ・元町石仏において塩類風化が危惧される原因とその危険性を明らかにすること。
- ・2015年における覆屋の改修による元町石仏の塩類風化抑制効果を明らかにすること。

第2章では、1986年から1996年にかけて、また2011年から2016年にかけて行われた元町石仏の保存修理事業に関する文献調査から、元町石仏の塩類風化に影響を与えうる環境因子について考察を行った。元町石仏ではこれまで石質の剥落や亀裂、着生植物の繁茂といった劣化抑制を目的として、1988年から1990年にかけて地下水の排水を目的とした排水機構の設置が行われたが、この工事以降、石仏表面における塩の析出が顕著に確認されるようになったことから、塩類風化には地下水の存在が大きく関与している可能性があるという知見を得た。また硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) による塩類風化の抑制を目的とした覆屋の改修が2015年に行われ、この改修では主に覆屋の断熱性、気密性に関する改修及び、覆屋内に流入する日射や内部における熱発生源の削減を目的とした改修が行われたという知見を得た。

第3章では、第2章同様元町石仏の塩類風化に影響を与えうる環境因子を明らかにすることを目的とし、元町石仏周辺の現地調査から石仏の劣化状況ならびに覆屋内の温湿度環境を構築する地盤および外界気象条件について調査および検討を行った。覆屋改修前では元町石仏群中央に位置する薬師如来像において  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の析出およびそれに伴う石質の破損が確認されているという知見を得た。また、覆屋内および周辺の環境調査結果から、地盤内部の水分状態は極めて高い値で推移していること、このため覆屋の気密性を向上させると覆屋内は極めて高温な環境になるという知見を得た。加えて、排水トンネルおよび集水ボーリング孔の影響により降雨量の極めて大きい時期以外では地下水位はほぼ一定であるという知見を得た。また、石仏に当たる直達日射は秋季から冬季にかけて増加すること、方位ごとの風速の測定結果から外部風による

換気の影響は比較的小さい可能性があるという知見を得た。

第4章では、本研究における塩類風化の検討方法について示した。ここでは $\text{Na}_2\text{SO}_4$ による塩類風化に着目し、塩類風化を(1) 塩が材料内部に析出すること、(2) 析出した塩が材料を破壊するほどの圧力を生じること、の2つの過程に分離し、前者については、石仏表面からの水分流量が石仏内部における水分の蒸発量と等価であるとみなすことで、塩の析出のしやすさの傾向について検討を行い、後者については、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の無水和塩(Thenardite)と十水和塩(Mirabilite)、溶解状態といった相状態がその場の温度と湿度条件に平衡するよう決まると仮定することで、石仏の各部位の温湿度から $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相変化による塩類風化の危険性について検討を行った。

第5章では、第2章および第3章における元町石仏周辺の地盤環境および覆屋の構造に関する知見を基に、元町石仏における塩類風化を評価するために作成した数値解析モデルについて示した。ここでは石仏を含む崖面を2次元で、覆屋の壁体を1次元でモデル化を行い、これらのモデルの室内側表面を境界面として室空気と連成することで覆屋内空間のモデル化を行った。また、これらのモデルの熱水分性状を解明するための基礎方程式および熱水分境界条件の計算方法について示すとともに、解析に用いた物性値および基礎方程式の計算方法について示した。

第6章では、元町石仏内部の熱水分性状と石仏の形状、空間側の温湿度、地下水位、石仏に当たる日射、覆屋内外の換気の関係および、これらの要因と元町石仏の塩類風化の危険性を明らかにすることを目的とし、覆屋内温湿度を一定値あるいは測定値を用いた数値解析により石仏内部の熱水分挙動および覆屋改修前における覆屋内環境が元町石仏薬師如来像の塩類風化に及ぼす影響について検討を行った。得られた主な結論を以下に示す。

- ・元町石仏では地表面下1m付近に位置する地下水の浸透の影響により、石仏深部の含水率が高くなる。しかしながら、石仏表面近傍では足元を除き含水率は低くなる。
- ・表面近傍は凹部よりも凸部の方が乾燥傾向になる。
- ・表面の含水率が低い時、水分の蒸発は主に石仏内部の含水率の急激に減少する部位で生じる。
- ・石仏内部の含水率は年間で変動し、石仏表面近傍の含水率は夏季から秋季にかけて減少し、梅雨及び冬季から春季にかけて上昇する。
- ・表面の含水率が低い場合でも、石仏表面に当たる直達日射や秋季から冬季における閉鎖状態からの扉の開放に伴う急激な覆屋内湿度の減少により、表面近傍においても水分の蒸発が生じる。
- ・元町石仏では温度低下に伴う溶解度の減少、直達日射や扉の開放に伴う急激な換気、蒸発面の後退の影響により秋季から冬季に表面近傍で塩の析出しやすい環境にあると考えられる。
- ・ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相変化は、凹部である石仏腰では石仏表面近傍の浅い位置で生じるのに対し、凸部では石仏膝では石仏内部の深い位置においても生じうると考えられる。
- ・凸部である石仏の膝部分では秋季から冬季にかけてThenarditeが析出しやすく、冬季から春季にかけてThenarditeが溶解しMirabiliteが析出しやすく塩類風化が進行しやすい環境だと考

えられる。

- ・覆屋の気密性が低く換気が十分になされている場合  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化は頻繁に生じやすくなり、塩類風化が進行しやすくなると考えられる。

第7章では、元町石仏における覆屋の改修による塩類風化抑制効果を、覆屋内温湿度環境の数値解析により明らかにした。ここではまず覆屋改修時期を含む2014年11月1日から2017年9月31日までの期間における覆屋内温湿度変動を数値解析により概ね再現することでその妥当性を確かめた。また、第6章同様の方法を用い、覆屋の改修を「断熱性向上」・「気密性向上」・「日射遮蔽性向上」の3要素に分けることで、覆屋の改修要素ごとの塩類風化抑制効果について検討を行った。得られた主な結論は以下のようにまとめられる。

- ・本改修では「断熱性向上」・「気密性向上」・「日射遮蔽性向上」の全ての要素で石仏からの水分蒸発を抑制できたと考えられる。

- ・水分蒸発量の季節変化を見ると、「断熱性向上」以外では、夏季の水分蒸発をかなり抑制できているものの、冬季では夏季に比べ水分の蒸発が抑制しにくいという結果が得られた。

- ・塩の相変化に関する検討では、全ての改修要素で石仏表面の温度・相対湿度が Thenardite 状態を取りづらくなったことから  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の相変化に伴う塩類風化の危険性は減少したものと考えられる。一方で、気密性のみを向上させた場合、室内の温度が高温に保たれることから、参拝者の急な来訪などで急激に換気が行われると室内の相対湿度が急激に低下し Thenardite 状態を取りやすくなる可能性が考えられるため、今後の公開で留意すべきと考えられる。

- ・改修後では、塩類風化の危険性が大幅に抑制されたものと考えられる。

## 8.2 今後の課題と展望

本研究第1部では元町石仏を対象に、保存対策として実施された覆屋の改修方法が塩類風化を抑制しうることを数値解析により明らかにした。しかし、この保存対策が他の磨崖仏の塩類風化においても最適であるとは限らないことには注意すべきである。すなわち、元町石仏が周辺の地下水位が常に高いという条件や、劣化要因である析出塩の種類が硫酸ナトリウムであるといった条件を前提とした場合の最適な保存対策と考えられる。ただし、ここで提案し用いた予測手法は、周辺環境や磨崖仏の風化状況、材料の物性値を適切に考慮することで、他の磨崖仏においても保存対策の定量的評価を行うことが可能になると考えられる。

また、本研究の今後の課題を示す。元町石仏における覆屋の改修では石仏からの水分の蒸発量、ひいては塩の析出量は大幅に減少したものと考えられる。一方で、覆屋の改修により室内の高湿化が進んだことで、今後カビの発生の危険性が懸念されていることや、地下水という膨大な水分の供給源がある限り元町石仏では水分の蒸発を完全に抑制することは難しく、徐々に石仏内に塩が蓄積していくことが懸念される。特に後者については、元町石仏における塩の析出は覆屋内環境の制御のみでは抑制しきれないものと考えられ、今後石仏内に蓄積する塩そのものを除去する技術の開発に着手するとともに、カビ発生による参拝者の健康被害への影響および石仏の

保存両方の観点を備えた元町石仏の保存・公開方法を検討していく予定である。前者の技術に対する基礎として第 2 部では脱塩時の塩移動量を正確に把握することを目的とした多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論の開発を行う。

第 1 部の記号説明

■ アルファベット

$AX$  : x 軸の断面積[m<sup>2</sup>]  
 $AY$  : y 軸の断面積[m<sup>2</sup>]  
 $c$  : 比熱[J/kgK]  
 $C_i$  : 室内の二酸化炭素濃度[-]  
 $C_o$  : 外気の二酸化炭素濃度[-]  
 $e$  : 均時差  
 $E$  : ある面に入射する日射量[W/m<sup>2</sup>]  
 $g$  : 重力加速度[m/s<sup>2</sup>]  
 $G$  : 換気量[kg/s]  
 $h$  : 相対湿度[-]  
 $h_a$  : 時角  
 $H$  : 太陽高度  
 $J_w$  : 水分の流量[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $J_{1w}$  : 水蒸気の流量[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $J_{2w}$  : 液水の流量[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $J_p$  : 降雨量[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $K_{sat}$  : 飽和時の透水係数[m/s]  
 $L$  : 東経  
 $M$  : 二酸化炭素発生量[kg/s]  
 $n$  : 法線方向ベクトル x または y  
 $n_x$  : 鉛直下向き単位ベクトル[-]、鉛直下向きなら 1、  
 水平方向なら 0  
 $N$  : 換気回数[s<sup>-1</sup>]  
 $p_{v,k}$  : 空気 k の水蒸気圧[Pa]  
 $P_{vs}$  : 飽和水蒸気圧[Pa]  
 $q_s$  : 熱流量[W/m<sup>2</sup>]  
 $Q$  : 日射量または取得熱量[W]  
 $Q_0$  : 全天日射量[W]  
 $Q_b$  : 直達日射量[W]  
 $Q_d$  : 天空日射量[W]  
 $r$  : 相変化熱[J/kg]  
 $S$  : 面積[m<sup>2</sup>]  
 $t$  : 時間[s]  
 $u$  : 地方真太陽時  
 $u_s$  : 中央標準時

$T$  : 絶対温度[K]  
 $V$  : 体積[m<sup>3</sup>]  
 $W$  : 蒸発量[kg/m<sup>3</sup>s]

■ ギリシャ文字

$\alpha$  : 総合熱伝達率[W/(m<sup>2</sup> · K)]  
 $\alpha'_m$  : 湿気伝達率[kg/(m<sup>2</sup>s · Pa)]  
 $\alpha_s$  : 方位角  
 $\beta$  : 日射吸収率[-]  
 $\rho$  : 材料の密度[kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_w$  : 水の密度[kg/m<sup>3</sup>]  
 $\psi$  : 体積基準含水率[m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]  
 $\mu$  : 水分化学ポテンシャル[J/kg]  
 $\psi$  : 体積含水率[m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]  
 $\delta$  : 日赤緯  
 $\varphi$  : 緯度  
 $\phi$  : 時角  
 $\tau$  : 日射透過率[-]  
 $\tau_a$  : 大気透過率[-]  
 $\lambda$  : 熱伝導率[W/(m · K)]  
 $\lambda'_{\mu}$  : 水分化学ポテンシャル勾配に関する水分伝導率  
 [kg/(m · s · (J/kg))]  
 $\lambda'_{\mu g}$  : 水分化学ポテンシャル勾配に関する気相水分伝  
 導率[kg/(m · s · (J/kg))]  
 $\lambda'_{\mu l}$  : 水分化学ポテンシャル勾配に関する液相水分伝  
 導率[kg/(m · s · (J/kg))]  
 $\lambda'_T$  : 温度勾配に関する水分伝導率[kg/(ms · K)]  
 $\lambda'_{Tg}$  : 温度勾配に関する気相水分伝導率[kg/(ms · K)]  
 $\lambda'_{Tl}$  : 温度勾配に関する液相水分伝導率[kg/(ms · K)]  
 $\lambda'_p$  : 水蒸気圧勾配に関する気相水分伝導率[kg/(m ·  
 s · (Pa))]

■ 上添字

$t$  : 時間[s]

■ 下添字

*l* : x 座標

*m* : y 座標

*A* : 空気

*S* : 石仏表面および覆屋表面

*room* : 室空気

*attic* : 小屋裏空気

*O* : 外気

*R - S* : 室空気と石仏表面および覆屋表面間

*R - A* : 室空気と小屋裏空気間

*R - O* : 室空気と外気間

*A - S* : 小屋裏空気と石仏表面および覆屋表面間

*A - O* : 小屋裏空気と外気間

*i* : 石仏内部

*sat* : 飽和

*AR* : 室空気へ吸収される成分

*R* : 覆屋内への入射成分

*C* : 石仏を含む崖面に入射する成分

*glass* : 窓面に入射する成分

## 第 2 部

脱塩を目的とした粘土鉱物中における

塩溶液移動理論に関する基礎的研究



## 第1章. 序論

### 1.1 研究の背景

元町石仏ではこれまで塩の析出やそれに伴う劣化、いわゆる塩類風化、が懸念されており、その対策として2015年11月に覆屋内温湿度環境を調整することで硫酸ナトリウム(以下 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )による塩類風化を抑制することを目的とした覆屋の改修がなされてきた。本研究第一部では、この点に着目し、覆屋の改修による塩類風化抑制効果を数値解析により定量的に評価した。一方、元町石仏のように地盤に接する文化財の場合、塩の供給源である地下水の浸透を完全に遮断することは困難であるため、覆屋の環境制御のみでは水分の蒸発に伴う塩の析出を完全に抑制することはできず、石仏内に塩が徐々に蓄積していくのではという懸念が残る。そのため、塩類風化を完全に抑制するためには材料中に存在する塩分を除去すること(脱塩)が必要と考えられる。

脱塩の基本的な考え方は、多孔質材料中にイオンとして溶けている塩を力学的あるいは電気的に材料外部へと移動させるといったものである。ここで、外壁を漆喰で補修するように、元の材料(基材)に異なる材料(貼付材)を貼り付け、貼付材に塩を移動させることで脱塩を達成する方法は古くから研究がなされている。このような貼付材は *poultice* と総称され、例えば Lubelli et al. [1]は、実環境下に曝された建築壁体の外表面に修復用漆喰を貼付し、塩輸送能力を改善した場合に塩の析出がどのように進展していくか実験により検証し、De Clercq et al. [2]は、*poultice* による脱塩実験および数値解析によるその再現を試みている。このような貼付材を用いた脱塩は、対象の大きさや周辺設備に左右されることなく利用できること、また塩そのものを移動させることで塩の析出や応力の発生箇所を基材から移動させ塩類風化を抑制できることから、磨崖仏や遺構だけでなく様々な文化財の保存において非常に重要な関心事である。

材料から貼付材へ塩を移動させる方法は、文化財の大きさ、材質、塩の種類などによって異なるが主に、イオンの拡散を用いた方法(以下、イオン拡散法)、毛細管現象を用いた溶液移動方法(以下、毛管力法)、電気泳動によるイオン分極を用いた方法(以下、電気分極法)、Voronina et al. [3]の提案する溶液の浸透移動を用いた方法(以下、浸透法)などが挙げられる。ここで Pel et al. [4]は濡れた *poultice* を貼付した場合における塩の輸送について、塩の移流及び拡散移動の点から理論的な考察を行い、イオン拡散法はその細孔径分布に依らず100%の脱塩が可能であるものの、移動速度が非常に遅いことを指摘し、毛管力法は塩の移動速度が速く脱塩後材料表面が乾燥状態を維持できるという利点があるものの、この方法は材料の細孔径分布に依存することや蓄積した塩の逆拡散が起こり得ることを指摘している。また毛管力法について Lubelli et al. [5]は、砂・セルロース・カオリナイト、ベントナイトといった異なる細孔径の材料を混合した貼付材の脱塩性能を実験的に検討しており、移流による脱塩を想定した際、*poultice* が基材よりも小さい細孔径を有することで脱塩能力が促進されることを検証している。電気分極法は塩を選択的に移動させることが出来るものの、電流を流す電極近傍で電気分解反応に伴うpHの変化が生じ、それに伴う基材への影響が危惧されている。L.M. Ottosen [6]はこの点に着目し、電気

分極法により脱塩した炭素質砂岩の圧縮強度を測定することで、電気分極法に伴う材料の融解はほとんど生じていないと結論付けているものの、最終的な結論を出すにはデータ資料が不足しているとも述べている。一方、浸透法については浸透圧による溶液の移動原理を含めこれまでほとんど検討がなされていないが、Voronina et al. [3]は poultice に塩が蓄積していく状況を想定し、基材との間で塩濃度差が生じることが浸透圧を誘発し、さらなる脱塩が促進されるという実験結果を示している。

ここで、文化財の脱塩を考えるにあたり重要となる要素は、脱塩にかかる時間的、金銭的費用や脱塩による文化財への影響などである。そのため時間のかかるイオン拡散法や、材料が融解する恐れのある電気分極法を用いるには慎重な議論が必要であろう。また、毛管法は基材と poultice の細孔径分布だけでなく、周辺の温湿度環境にも大きく依存するため、実用化には周辺の温湿度環境の制御方法と組み合わせた最適化が必要不可欠である。また、浸透法は塩濃度差を駆動力とし、時間的、金銭的な費用だけでなく文化財への安全性の観点からも効率の良い手段として期待されるものの、浸透圧は一般に半透膜を介した溶液間や粘土中でのみ働く力として知られ一般的な建築材料や土壌中ではその力が作用しないとされており、その利用可能性および利用方法については議論の余地が残る。

## 1.2 多孔質材料中における熱と水分および塩などの同時移動に関する既往研究

建築材料や土壌、岩石、脱塩に使われる貼付材は材料中に多数の細孔を有する多孔質材料であり、細孔を通じた空気や水蒸気、溶液などの移動が生じる。このとき空隙内に吸着した液水は熱や水蒸気、空気の移動に影響を及ぼすため、多孔質材料中における熱や物質の移動は独立せず相互に作用することが知られている [7]。例えば、Philip-De Vries [8]は水蒸気の流れに関しては多孔質材料中に修正された Fick の拡散法則を、液水の流れに関しては不飽和土壌に拡張された Darcy 則に基づく液水および水蒸気の並行流モデルを提案し、土壌中の水分移動の実験結果から水蒸気の移動係数を求めたところ、材料の空隙率および屈曲係数を用いて求めた値が実験値と大きく異なることを示している。Philip-de Vries はこの問題を液島を介した液水と水蒸気の直列流れのモデルにより説明できることを示している (Fig. 1-1)。

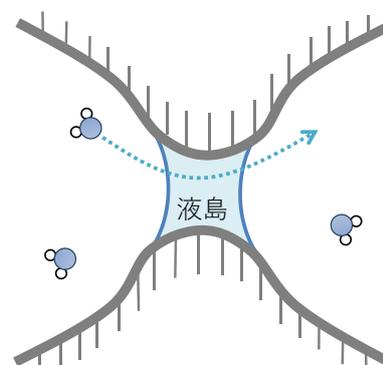


Fig. 1-1 liquid islands (液島) の概念図 Philip-de Vries より

このような多孔質材料中における熱と水分の同時移動（あるいは相互移動）問題を最初に統一的に扱ったのは Luikov et al. [9] [10]である。Luikov et al.は非平衡熱力学による理論 [11] [12]を多孔質材料中の熱、水分移動問題に初めて適用し、熱流と水分流の相互効果を表す基礎方程式を示した。しかし、Luikov et al.は水分移動の駆動力として示量変数である含水率を用いているため熱力学的には一般的ではない。そこで、松本 [13]は、多孔質材料を液相水分と固体実質部および、気相湿り空気と固体実質部それぞれの一様混合物の二相からなる混合体とみなし、非平

平衡熱力学による理論から、壁体の変形、圧力差によるバルクな流れを含む熱水分同時移動方程式を導き、水分移動の駆動力として自由水基準の水分の化学ポテンシャルを提示している。このとき水蒸気の化学ポテンシャル $\mu_w^g$  [J/mol]は、その場の温度 $T$  [K]および水蒸気分圧 $p_v$  [Pa]、空気の圧力 $P$  [Pa]を用いて以下のように表される [14]。

$$\mu_w^g(p_v, T) = \mu_w^{g*}(P, T) + RT \ln \frac{p_v}{P} \quad (1-1)$$

このとき $\mu_w^{g*}(P, T)$ は基準の化学ポテンシャルである。ここで松本は気液平衡系では、気相と液相の温度および圧力は等しくなることから、液相に関しては自由水の化学ポテンシャル $\mu_w^{l*}(P, T)$ を基準とした水の化学ポテンシャルを定義している。松本や Luikov のような非平衡熱力学に基づいた理論は、多孔質材料中における熱と水分の相互移動問題を考えるにあたり極めて重要である。すなわち、温度差による物質移動を表す Soret 効果や物質の濃度差による熱の流れを表す Dufour 効果についても言及している<sup>1</sup>。ただし、このような熱拡散による物質移動や Philip-de Vries の示した気液直列問題やといった差異は存在するものの、一般に多孔質材料中における純水の移動は、不飽和状態に拡張された Darcy 則でおおよそ再現できるというのが定説である。

一方で、Bolt et al. [15]による実験から粘土中における塩溶液の移動は Darcy 則から逸脱することが明らかにされているように、純水を想定した多孔質材料中の熱と水分の移動理論を塩溶液の場合にそのまま適用することは出来ない。しかしながら、近年 Poupeller [16]や Nicolai [17], Derluyn [18]などにより提案されている多孔質材料中の熱、水分、塩の移動を考慮した理論では、Bolt et al.の示すような問題点は考慮されておらず、塩の移動は Darcy 則に従う溶液流れに伴う移流および濃度差拡散としてのみ考慮され、溶液の体積流れを $J_v$  [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>s]、水および塩の濃度を $c_{w(vol)}, c_{s(vol)}$  [mol/m<sup>3</sup>]、水および塩の拡散による移動量を $\dot{n}_w^{diff}, \dot{n}_s^{diff}$  [mol/m<sup>2</sup>s]とし、水および塩のモル流れ $\dot{n}_w, \dot{n}_s$  [mol/m<sup>2</sup>s]をそれぞれ以下のように表している。

$$\dot{n}_w = c_{w(vol)}J_v + \dot{n}_w^{diff} \quad (1-2)$$

$$\dot{n}_s = c_{s(vol)}J_v + \dot{n}_s^{diff} \quad (1-3)$$

これは、これらの理論が多孔質材料中における塩溶液の移動や塩の析出、析出塩により発生する応力を計算することを主目的としていること、また粘土とは異なり電荷を持たない材料では、塩溶液の流れは Darcy 則から逸脱しないことが原因と考えられる。他にも、Nguyen et al. [19]は Nernst-Planck 式 [20]に基づくイオン電気拡散および溶質を含むことによる溶媒の蒸気圧降下を考慮することで、溶液が電気的中性から破れた場合の移動を表現し、コンクリート中の溶液移動の再現性を向上させているが、上述同様溶液のバルクな流れは Darcy 則に基づくものとしている。一方、安福ら [21] [22] [23]は Staverman の提案した [24]非平衡熱力学に基づく水と

---

<sup>1</sup> ただし、熱拡散については、液体の熱拡散による移動を定量的に測定することが難しいこと、水蒸気の熱拡散による程度は極めて小さいことが知られてこと [53]から、建築環境工学分野において物質の熱拡散の項は事実上無視される場合が多い。

塩の相互移動現象を考慮することで多孔質材料中溶液の浸透流れを考慮しているが、溶質の流れを溶液ではなく液水の移流と捉えており実現象との相違が見られること、浸透流れを引き起こす物性値である反射係数の物理的な定義については言及していないことから、本理論の適用範囲については議論の余地が残る。

そこで本研究では、塩溶液移動の駆動力である水分および塩の化学ポテンシャルについて、固体実質部との相互作用に着目しつつ、松本の非平衡熱力学に基づいた多孔質材料中における熱水分同時移動理論 [13]を塩の存在を含めた場合に拡張する。

### 1.3 塩溶液の浸透現象に関する既往研究

浸透 (osmosis) あるいは浸透現象は古典的には、溶媒は通すが溶質を通さない半透膜で溶液と純溶媒を隔てたとき、溶媒が溶液側に移動する現象のことを指し、このとき溶媒の流入を止めるために溶液側にかけなければならない圧力のことを浸透圧 (osmotic pressure) と呼ぶ [25]。

ここで半透膜とは、一般に膜の細孔径に応じた分子を物理的に遮るもの (例えば精密濾過膜 (MF 膜), 限外濾過膜 (UF 膜), 逆浸透膜 (RO 膜) など) であると知られているが [26] [27], Low [28]によると粘土は溶媒および溶質よりも粒径が遥かに大きいにも関わらず浸透を促すことからイオンの移動を阻害する半透性能を有することを明らかにしている。また Mitchel [29]は生体膜 (例えば脂質二重層) がイオンに対し半透膜性能を有することに対し、細胞の電気的特性がイオンの透過性を阻害するという化学浸透仮説を提唱するように、浸透は溶質の移動を物理的あるいは電氣的に阻害することで生じることが知られている。なお本論文では前者のように膜が微小な細孔径を有することにより媒質の一方のみを遮る膜のことを濾過膜と呼称する。

#### 1.3.1 半透膜を介した界面現象としての浸透現象

浸透現象の存在は 18 世紀の中頃から知られているが [25], Kramer et al. [30]によると、半透膜を透過する溶液を考えた際、水分子の通過する細孔付近の小さな領域において、溶質分子は膜から常に反発される。すなわち溶質分子は膜によってある方向の運動量が与えられ、この運動量は溶質と水の粘性作用によって溶質と水の両方を含む近くの全ての分子間で急速に共有されることで、運動量の低下している溶液側へ純溶媒が浸透していく、というのが生物物理学の分野における 1951 年以降の浸透現象についての解釈であると述べている。

この解釈は、水の濃度差によって生じるフラックスは浸透現象によって生じるフラックスよりも 2~6 倍大きいこと、また多くの塩溶液はイオンの電荷が既存の水素結合のネットワークを阻害することで水の濃度を濃縮させる効果を持っているため、浸透現象を単純な水の濃度勾配における拡散現象として扱うべきではないという Solomon et al. [31]の研究結果に起因している。Solomon et al.の論述は、後述するように非平衡熱力学的観点を考慮すると、浸透移動の駆動力が単なる濃度差に起因するものではなく、溶質を含むことによる媒質の化学ポテンシャル変化に起因するという点を暗に示している点で非常に興味深いものである。

浸透現象について上述のような解釈がなされている一方で、浸透による溶液移動は Staverman

[24]や Kedem-Katchalsky [32]により非平衡熱力学に基づいた基礎方程式が導かれており、これらの解釈を矛盾なく説明している。ここで Staverman は溶質の移動を完全には遮らない不完全な半透膜(leaky membrane)における浸透圧の測定方法の開発を目的とし、Onsager の相反関係に基づいた熱力学的手法を用い、膜の透過性を表す指標として反射係数（または反発係数, reflection coefficient）を導入した。また Kedem-Katchalsky [32]は、浸透現象による溶液の流れを、溶液全体の体積的な流れ(volumetric flow)と溶質の流れに対する溶媒の流れの差に相当する流れ(exchange flow)に分離し、Staverman の提案した反射係数を用いることで非平衡熱力学に基づいた浸透移動の基礎方程式を提案した。この理論を元に Spiegler et al. [33]は膜の透過性を、膜が媒質を弾く性質としての排除項と、膜中における溶媒-溶質-膜間の摩擦力によって構成される動的項に分離することで、反射係数のモデル化を行った。これらの研究成果は生物物理学・土壌物理学・イオン交換膜に関する分野において今なお利用されている理論であり、溶液の浸透移動を考えるにあたり極めて有用な示唆を与えている。一方で、これらの理論では建築材料中のような気相と液相が同時に存在している状況、いわゆる水分不飽和な状態を想定していないこと、反射係数のような物性値を多孔質材料中の熱水分塩移動問題にどのように導入すべきかについては明らかにされていない。

### 1.3.2 粘土鉱物のような電荷を有する材料中の浸透現象

土とは地球表層に存在する岩石の分解や変質によって生じたものであり [34]、粘土とは土を構成する成分の一つである。土中の粒子はその粒径に応じていくつかの区分に分類され、粘土 (clay) とは国際土壌学会では粒径が 0.002mm 以下の土と定義される [35]。一方で、土中水や溶質に対して砂やシルトとは大きく異なる影響を及ぼし、特に保水性に優れ、文字通り粘性を持った土を指して粘土と呼称することもある。ここで本研究では、粘土中における塩溶液の移動に着目するため、結晶構造に基づく電荷を有する粒子という意味で粘土、あるいはこれらの結晶が重なり合い層電荷を有する鉱物という意味で粘土鉱物と呼称するものとする(A. 1.1 から A. 1.3)。

粘土はその表面電荷の影響により、ふつうの土壌とは異なる性質をいくつか有するため、これまでも様々な研究がなされている。例えば、ベントナイトなどの 2:1 型粘土鉱物は粘土粒子の層間にイオンを有し、水分を含んだ際の膨張率が大きいことから膨潤性粘土と呼ばれており、この膨潤性について岩田 [36]は粘土表面に吸着する水分の化学ポテンシャル低下を水分子と粘土間のファンデルワールス力などの分子間力によるもの、溶質の存在によるもの、粘土および溶質イオンによって作られる電場によるものと定義することで粘土表面に吸着する水の化学ポテンシャルを理論的に計算しており、藤田ら [37]は岩田の理論を元にベントナイト粒子表面に吸着したイオンの吸着モデルに拡張を行い、中野ら [38]はベントナイトを剛体壁で拘束したときの水の侵入に伴う膨潤圧について測定を行っている。

また、粘土鉱物の特徴として、粘土鉱物中の塩溶液は溶質を含むことによる媒質の化学ポテンシャル変化(以下オスモティックポテンシャルと呼称する)が駆動力となることが知られている。例えば、Low [28]や Kemper [39], Bolt et al. [15], Frits et al. [40]は膨潤が生じず締め固めら

れた粘土膜内では、塩溶液の流れはダルシー則から外れ、浸透移動が生じることを実験により明らかにしている。この原因について Mitchel [41]や Cosgrove et al. [42]は粘土鉱物中の浸透現象を粘土鉱物の表面電荷が誘起する電気二重層の存在が原因と述べている。また、Kemper et al. [43]および Malusis et al. [44]は、電気二重層に関する DLVO 理論 (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory) の概念をもとに、溶液のイオン濃度が上昇するにつれて電気二重層が縮小し、浸透現象が生じにくくなることを実験により示している。また、電気二重層が半透膜のように浸透現象を生じる理由について、Katchalsky et al. [45]は Spiegler et al.の考察をもとに電気二重層中に存在する共イオン (表面電荷と同符号のイオン) が溶質の透過性を阻害することが原因であることを示しており、これは電気二重層による浸透現象の解釈に極めて有用な示唆を与えた。

また、Katchalsky et al., Olsen [46], Groenevelt et al. [47]はそれぞれ非平衡の熱力学に基づき粘土膜を通る塩溶液の浸透移動理論を提案しているが、いずれも材料とイオン間の静電気力による溶液移動の駆動力は考慮されておらず浸透現象を界面現象として捉えている。一方、Li et al. [48]は粘土中の静電気力による塩溶液移動について、静電気力を外部から受ける静電エネルギーと内部的に発生する静電エネルギーである Streaming Potential(A. 1.4)に分離することで考慮している点で極めて独創的であるものの、溶液の移動理論は Darcy 則のような古典的な拡散理論に基づいている。そこで本研究では、これらの考えを多孔質材料内の空隙構造および不飽和時における流れを想定した多孔質材料中における熱水分塩の同時移動問題に拡張するとともに、粘土中における浸透現象を静電気力と塩濃度差の連成問題と捉える形で理論構築を行う。

#### 1.4 本研究の目的と方法

本研究の最終的な目標は、元町石仏のような磨崖仏および遺構といった地盤と切り離すことのできない文化財内部に蓄積する塩分を除去する脱塩技術を開発することである。なお、脱塩を達成する方法として、Fig. 1-2 のように塩の蓄積している基材に貼付材 (以下 poultice) を貼り付け、毛細管現象や浸透現象、分子拡散といった現象により poultice に塩を移動させ、poultice に十分塩が移動したのち基材から剥がす、といった手順を想定する。またこれらの現象の中でも浸透現象による脱塩方法の利用可能性に注力する。

ここで実在の文化財の場合、材料内部の塩濃度を直接測定することがは困難である。一方、解析により脱塩量を定量的に評価出来れば、現在の塩濃度だけでなく将来的な脱塩量を定量的に把握できるため、将来的な保存方法を検討するのに極めて有用である。しかし、脱塩時のような温度や含水状態、塩濃度の変化が激しい環境下での塩の移動量を正確に把握するためには、熱水分のみを考慮した解析では不十分であること、既往の多孔質材料中の熱と水分、塩の同時移動を扱った理論では材料電荷および浸透による溶液移動は考慮されていないことが問題として挙げられる。そのため本研究

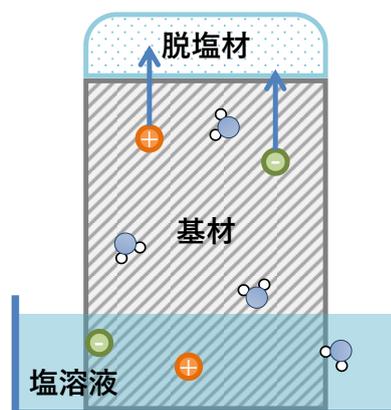


Fig. 1-2 脱塩方法

では、脱塩量の数値解析による定量的評価を目的とし、電荷を有する多孔質材料中における熱、水分、塩の移動を適切に再現できる熱水分塩同時移動方程式を構築することを目的とする。

なお、熱水分塩同時移動方程式の構築には以下に示す方法を用いる。まず、本研究では松本の示した熱水分同時移動方程式を基に、非平衡熱力学に基づく多孔質材料中の熱と水分および塩の同時移動を統一的に扱う形として拡張する。また、電荷を有する多孔質材料中における浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩濃度差を駆動力とした流れの連成問題と捉え、溶液の電気二重層構造を考慮することで静電気力および塩濃度差に伴う塩溶液の移動について考察を行う。またこの考察および土壌物理学および生物物理学における浸透に関する知見を基に浸透を誘因する材料物性値である反射係数のモデル化方法について検討を行う。

また、浸透による溶液の流れが存在するとき、水分飽和した多孔質材料中の溶液の圧力は自由水の圧力を超えることがある。このときの圧力は一般的に浸透圧（あるいは内部圧）と呼ばれるが、粘土のように溶質を一部透過する材料の場合、浸透圧は非定常的に変化する。このような非定常的な浸透圧の形成過程ならびに解消過程について実験および数値解析の観点から考察を行うことで、浸透圧の形成および解消過程における塩溶液の移動現象に関して検討を行う。

最後に、本研究で提示した熱水分塩同時移動理論を用い、Voronina et al. [3]の粘土を用いた浸透による脱塩実験を模擬した数値解析を行うことで、粘土中における塩溶液移動現象の再現性および、粘土中の浸透現象を静電気力と塩濃度差の連成問題と解釈した本理論の妥当性について検討を行う。またこれらの結果を用い、Voronina et al.の行った浸透による脱塩の利用可能性について検討を行う。

以上のことから本研究における個別の目的は以下のようにまとめられる。

- ・非平衡熱力学に基づく多孔質材料中における熱水分塩の同時移動方程式を構築すること。
- ・電荷を有する多孔質材料中溶液の浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩濃度差を駆動力とした流れの連成問題として解明し、浸透現象の原因となる材料物性値である反射係数のモデル化方法を明らかにすること。
- ・Voronina et al.の行った粘土を用いた浸透による脱塩実験を模擬した数値解析により、本研究で提案した熱水分塩同時移動方程式による実現現象の再現性を明らかにすること。
- ・浸透を用いた脱塩の利用可能性について示すこと。

## 1.5 第2部の構成

本論文は Fig. 1-3 に示す全8章構成である。

第1章では、既往研究をレビューしつつ、研究の背景と目的、方法について述べた。

第2章では、はじめに、非平衡熱力学の基礎理論について示すとともに、非平衡熱力学に基づいた多孔質材料中に存在する塩溶液の駆動力について検討を行う。またこの検討結果をもとに、松本の多孔質材料中における熱水分同時移動方程式を塩を含んだ場合に拡張することで、多孔質材料中の熱水分塩同時移動の基礎方程式を表す。

第3章では、多孔質材料の有する電荷に由来する塩溶液の移動現象を明らかにすることを目

的とし、はじめに塩溶液の電気二重層に関する知見を元に多孔質材料中の塩溶液の水およびイオン分布について示す。これらの知見から電気二重層を考慮した多孔質材料中の塩溶液の平均的な化学ポテンシャルを定義することで静電気力による塩溶液移動の基礎方程式を導く。

第4章では、Kedem et al.の理論を基に多孔質材料中溶液の塩濃度差による移動現象を統一的に扱う基礎方程式を明らかにする。また溶液の浸透移動を引き起こす材料の半透膜性能の指標である反射係数を第3章にて示した溶液の電気二重層構造に関する考察をもとにモデル化する。

第5章では、数値解析における内部圧のモデル化方法を明らかにすることを目的とし、粘土膜のような Leaky membrane を介した塩溶液の浸透圧形成過程ならびに解消過程における塩溶液移動および内部圧の形成・解消過程の実態を実験および数値解析により明らかにした。

第6章では、第2章から第5章までで示した電荷を有する多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論による実現象の再現性および、粘土中の浸透現象を静電気力と塩濃度差の連成問題と解釈したことの妥当性を明らかにすることを目的とした数値解析を行う。数値解析ではVoronina et al.の行った脱塩実験を対象とし、実験結果と解析結果の比較・検討から数値解析の再現性および浸透による脱塩の利用可能性について検討を行う。

第7章は、本研究全体を通しての結論についてまとめるとともに、今後の課題および本研究で構築した理論のこれからの展望について示す。

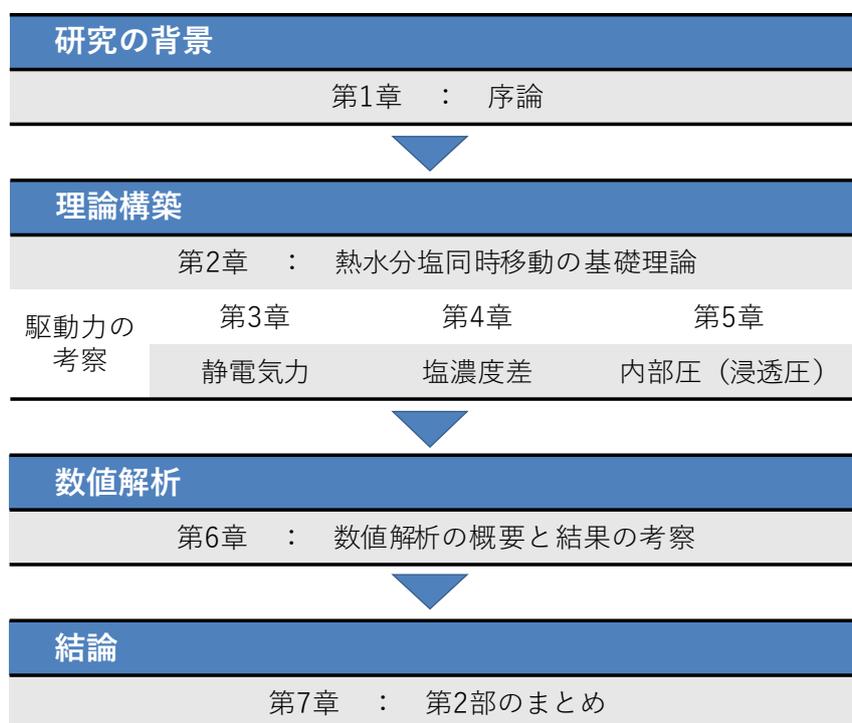


Fig. 1-3 第二部の構成

## Appendix

### A. 1.1 粘土鉱物の特徴

土中の粒子はその粒径に応じていくつかの区分に分類される。粘土とはそのような区分によって分類された土粒子の一種であり、国際土壌学会の粒径区分では 0.002mm 以下の土と定義されている [49]。一方で、土中水や溶質に対して砂やシルトとは大きく異なる影響を及ぼし、特に保水性に優れ、文字通り粘性を持った土を指して粘土と呼称することもある。なお本研究では、後者のようにふつうの土と物性が大きく異なる土のことを指して粘土あるいは粘土鉱物と呼称する。粘土鉱物は、塩分篩い効果(salt sieving effect)を有し浸透ポテンシャル差が溶液移動の駆動力となり溶液の移動が生じる [50]など、ふつうの土壌とは異なる固有の性質がある。このような特徴をまとめて、鉱物学の分野では粘土鉱物は一般に以下の特徴を有することが確認されている [35]。

(1) 一般に微粒であり、そのために、粘土は単位重量あたりの表面積が大きく、コロイド的な挙動を示す。また、環境の変化に敏感で、性質が変わりやすい。

(2) 同じ粘土鉱物種のなかで、鉱物学的性質の変動が著しい。結晶の不規則性が広くみられるが、不規則性の程度に大きな差異がある。化学組成も、理想式に近いものから、陽イオンの欠損や不純イオンの混入のために理想式から大幅にずれたものまである。

(3) 2つあるいはそれ以上の異なった層状珪酸塩鉱物の間で、それぞれの鉱物の単位構造層が積み重なりあって、混合層鉱物と呼ばれる一種の中間的な性質をもった鉱物が形成されている。このような混合層鉱物は粘土中に普遍的に産出する。

(4) 水が重要な成分として、OH あるいは  $H_2O$  の形で含まれ、結晶構造および物理的・化学的性質の上で重要な働きをしている。また、水分子は、粘土鉱物粒子の表面、構造層の層間などに水分子層(水膜)を形成し、粘土と水の間の諸現象に深く関与する。

(5) 化学的活性と呼ぶことのできる、イオン交換能、膨潤性、有機物その他との複合体形成能などを示すことが多い。

これら粘土鉱物の諸性質は互いに密接な関係があるが、多くの特徴は粘土鉱物の化学組成および結晶構造に由来し、粘土鉱物の表面電荷が原因として生じる。そのため次節では粘土鉱物の化学組成と結晶構造について示す。

### A. 1.2 粘土鉱物の化学組成と結晶構造 [35]

粘土の母材である岩石の主要な化学成分は、酸化物の形で表現すると、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $FeO$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  であり、 $SiO_2$  が最も多く、 $Al_2O_3$  が次いで多い [35]。これらの岩石が分解あるいは変質して粘土を生成する際には、水を大量に含む珪酸塩の形の化学組成を取るため、金属原子は正電荷を持つ陽イオンとなり ( $Si^{4+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$  など) イオン結合に基づいた結晶を形作る。

粘土の主成分である珪酸  $Si^{4+}$  は 4 個の  $O^{2-}$  に囲まれ  $SiO_4$  の四面体を形成し (Fig. 1-4)、この Si-O 四面体が平面的に結合することでシート状の構造となる。この Si-O 四面体の 2 次元的な

つながりは四面体シート (tetrahedral sheet), Al-O などの八面体のつながりは八面体シート (octahedral sheet) と呼ばれている (Fig. 1-6).

Al の八面体シートは,  $Al^{3+}$  を OH が 6 方位から配位した正八面体 (Fig. 1-5) が平面上に並んで構成される. 一方 Si の四面体シートは  $Si^{4+}$  を  $O^{2-}$  が 4 方向から配位した正四面体が網目状に並んで構成している (Fig. 1-7). このとき, 規則的に六角形状の穴 (六員環) ができるが, 六員環は  $K^+$  や  $NH^+$  をすっぽり収める穴として機能する [51] (Fig. 1-8). 粘土鉱物の多くはこれら Al 八面体シートと Si 四面体シートが結合した層状珪酸塩鉱物であり, Al 八面体シートと Si 四面体シートの結合様式に応じていくつかの分類がなされる.

### Si<sup>4+</sup>型

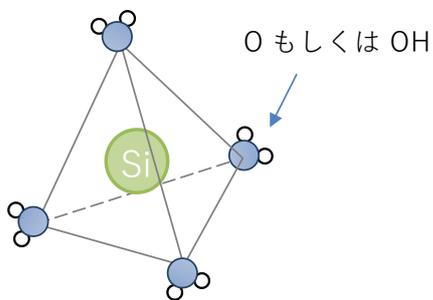


Fig. 1-4 Si-O 四面体のモデル図

### Al<sup>3+</sup>型

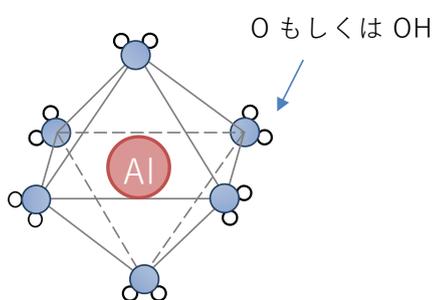


Fig. 1-5 Al-O 八面体のモデル図

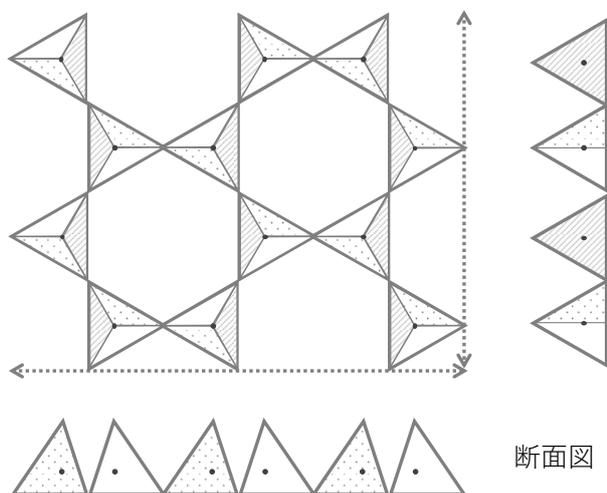


Fig. 1-6 Si の四面体シートのモデル図

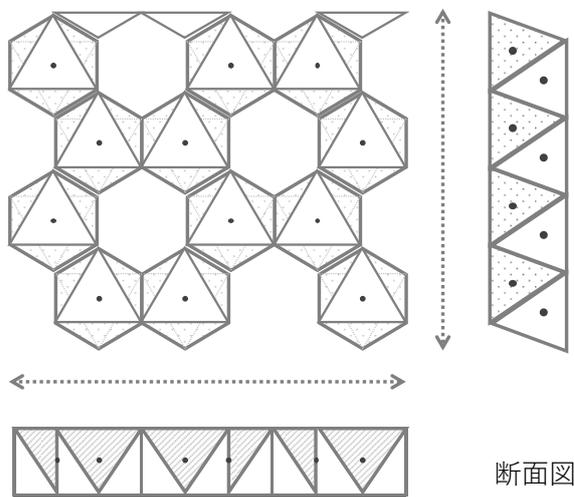
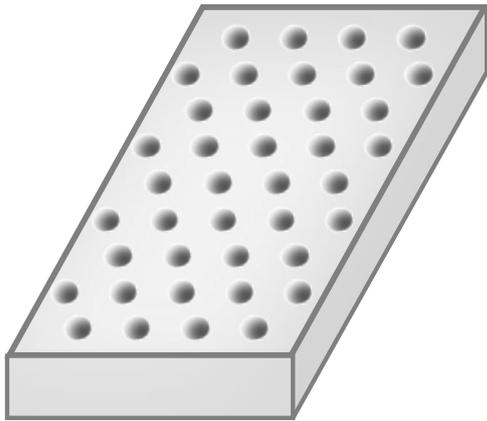
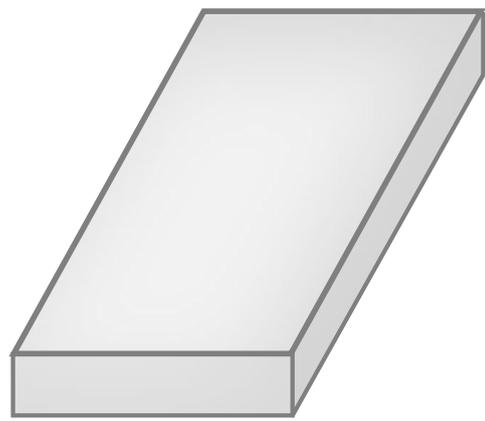


Fig. 1-7 Al の八面体シートのモデル図



四面体シート (Si<sup>4+</sup>型)



八面体シート (Al<sup>3+</sup>型)

**Fig. 1-8 Si の四面体シートおよび Al の八面体シートのモデル図**  
 (Si の四面体シートは六員環構造の穴を有しは K<sup>+</sup>や NH<sup>+</sup>を保持する)

A. 1.3 粘土鉱物の種類と荷電特性

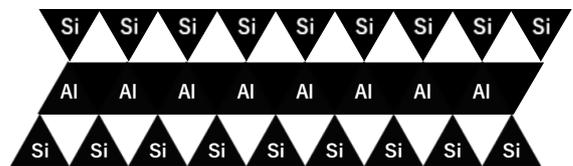
粘土鉱物は、多くの場合これらのシートのうち Si 四面体シートと Al 八面体シートが 1 : 1 で組み合わせられた 1 : 1 型鉱物と、2 : 1 で組み合わせられた 2 : 1 型鉱物とに分類される (Fig. 1-9, Fig. 1-10). 1 : 1 型鉱物の代表例としてはカオリナイトやハロイサイトなどが、2 : 1 型鉱物としてはタルクや雲母粘土鉱物、モンモリロナイトなどが挙げられる。1 : 1 型鉱物は層面に垂直な方向に関して非対称的であり極性を有する。そのため 1 : 1 型鉱物だけの積み重なりによって結晶ができる。一方 2 : 1 型鉱物は層面に垂直な方向に対して対称的であるが、後述のように陽イオンの同形置換によって表面に負の電荷を有することから、2 : 1 型鉱物だけの積み重なりから成る結晶は少なく、一般に層間に陽イオンといった層間物質をはさむことで結晶を作る。

1 : 1 型鉱物



**Fig. 1-9 1 : 1 型鉱物の構造 [51]**

2 : 1 型鉱物



**Fig. 1-10 2 : 1 型鉱物の構造 [51]**

粘土鉱物の表面電荷は大きく 2 つに分類されるが、1 つは 2 : 1 型鉱物に顕著に表れる結晶内陽イオンの同形置換によって生じる負電荷であり、外界条件の影響を受けることなく一定であることから永久電荷と呼ばれる。もう 1 つは 1 : 1 型鉱物、2 : 1 型鉱物の両方に現れる結晶構造末端の OH 基の解離に基づく変異電荷である。

#### (1)陽イオンの同形置換による永久電荷 [51]

陽イオンの同形置換とは、Si四面体シート内の $\text{Si}^+$ の入ってほしい部分に、 $\text{Al}^{3+}$ が入ったり、Al八面体シートの $\text{Al}^{3+}$ の入ってほしい部分に $\text{Fe}^{3+}$ や $\text{Mg}^{2+}$ が入る現象である。これらの部分に本来入るべき価数より小さい価数のイオンが置換された場合、周囲の $\text{O}^{2-}$ や $\text{OH}^-$ の負電荷が電氣的に中和されず、材料は負電荷を常に有することとなる。2:1 鉱物の場合、同形置換によって生じた負電荷を中和するため、層間に陽イオンを取り込むことでその電氣的中性を達成することが多い。

#### (2)結晶構造末端の変異電荷 [51]

変異電荷は粘土鉱物の結晶構造末端部に存在するOH基の挙動によるものであり、接触する溶液のpH、イオン種、濃度、温度などの要因に大きく依存する。ここでSi-OHは弱酸性の表面水酸基であり、Al-OHは弱塩基性の表面水酸基であるため、pH4.5~7程度の通常の土壌中ではAl-OHが $\text{H}^+$ を付加して $\text{Al-OH}_2^+$ となり正電荷を得る。このような電荷を変異電荷と呼ぶ。

#### A. 1.4 Streaming Potential の定義

Chang [52]によると流動電位 (Streaming Potential) とは電氣浸透 (electro-osmosis) と反対のものとして以下のように説明される。電解質溶液が、静止した毛細管もしくは多孔質体を通して流れが駆動されるとき、電位差が管の両端の間に生じる。この電位差は流動電位 (streaming potential) と呼ばれ、液体が表面とは反対の電荷を運び去り、結果として流動電流 (streaming current) が発生し、端部に電荷の蓄積と電場が発生することを意味する。

## 参考文献

- [1] B. Lubelli, R. P. J. Van Hees and H. De Clercq, "Fine tuning of desalination poultices: try-outs in practice," *2nd International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures*, pp. 381-388, 2011.
- [2] H. De Clercq and S. Godts, "Salt extractions of brickwork: a standard procedure?," *3rd International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures*, pp. 457-467, 2014.
- [3] V. Voronina, L. Pel and K. Kopinga, "The influence of osmotic pressure on poulticing treatments for cultural heritage objects," *Materials and Structures*, vol. 46, pp. 221-231, 2013.
- [4] L. Pel, A. Sawdy and V. Voronina, "Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 11, pp. 59-67, 2010.
- [5] B. Lubelli, R. P. J. van Hees, "Desalination of masonry structures: Fine tuning of pore size distribution of poultices to substrate properties," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 11, pp. 10-18, 2010.
- [6] L. M. Ottosen, "Electro-Desalination Of Sulfate Contaminated Carbonaceous Sandstone – Risk For Salt Induced Decay During The Process," *Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, vol. 2, pp. 897-904, 2017.
- [7] J. V. D. Kooi, "Moisture transport in cellular concrete roofs," *Uitgeverij Waltman Delft*, 1971.
- [8] J. R. Philip and D. A. De Vries, "Moisture Movement in Porous Materials under Temperature Gradients," *Transactions American Geophysical Union*, vol. 38, no. 2, pp. 222-232, 1957.
- [9] A. V. Luikov and Yu. A. Mikhailov, *Theory of Energy and Mass Transfer*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1961.
- [10] A. V. Luikov, *Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Bodies*, Pergamon, 1966.
- [11] I. Prigogine, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Springfield, 1955.
- [12] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, 1962.
- [13] 松本 衛, "建築壁体における熱・水分の同時移動および水分蓄積に関する研究," *博士論文*, 1978.
- [14] 松本衛, *新建築学大系 10 環境物理, 第3章 湿気*, 彰国社, 1984.

- [15] G.H. Bolt and P. H. Groenevelt, "Coupling phenomena as a possible cause of "non-darcian" behavior of water in soil.," *Bulletin of the International Association of Scientific Hydrology*, vol. 14, no. 2, pp. 17-28, 1969.
- [16] A. Poupeller, "Transport and crystallization of dissolved salts in cracked porous building materials," *Ph.D. thesis*, 2007.
- [17] A. Niocali, "Modelling and numerical simulation of salt transport and phase transitions in unsaturated porous building materials," *Ph.D. thesis*, 2008.
- [18] H. Derluyn, "Salt transport and crystallization in porous limestone: Neutron - X-Ray imaging and poromechanical modeling," *Ph.D. thesis*, 2012.
- [19] T. Q. Nguyen, J. Petkovic', P. Dangla and V. Baroghel-Bouny, "Modelling of coupled ion and moisture transport in porous building materials," *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 2185-2195, 2008.
- [20] M. Planck, "Ueber die potentialdifferenz zwischen zwei verdunnten losungen binarer electrolyte," *Ann. Der. Phys. Chem*, vol. 40, pp. 561-576, 1890.
- [21] 安福勝, 銚井修一, 高田暁, 箸方稔, "塩の影響を考慮した布における熱・水分同時移動 第1報—塩溶液の浸透実験と塩の影響を考慮した布の平衡含水率," *空気調和・衛生工学会論文集*, 第119号, pp. 17-22, 2007.
- [22] 安福勝, 銚井修一, 高田暁, "塩の影響を考慮した布における熱・水分同時移動 第2報—熱・水分・塩の同時移動モデルと浸透・蒸発過程の解析," *空気調和・衛生工学会論文集*, 第131号, pp. 1-9, 2008.
- [23] 安福勝, 銚井修一, 高田暁, 箸方稔, "塩の影響を考慮した布における熱・水分同時移動 第3報—着衣における塩の影響と蓄積過程に関する数値解析," *空気調和・衛生工学会論文集*, 第146号, pp. 35-43, 2009.
- [24] A. J. Staverman, "The theory of measurement of osmotic pressure," *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 70, pp. 344-352, 1951.
- [25] イリヤ・プリゴジン, ディリプ・コンデプディ (著) 妹尾学, 岩本和利 (訳), 現代熱力学—熱機関から散逸構造へ—, 朝倉書店, 2001.
- [26] 田中 良修, *イオン交換膜 基礎と応用*, 丸善出版, 2016.
- [27] J. R. Casley-Smith, "A theoretical support for the transport of macromolecules by osmotic flow across a leaky membrane against concentration gradient," *Microvascular Research*, vol. 9, pp. 43-48, 1975.
- [28] P. F. Low, "Effect of osmotic pressure on diffusion rate of water," *Soil Science*, vol. 80, pp. 95-100, 1955.
- [29] P. Mitchell, "Coupling of Phosphorylation to Electron and Hydrogen Transfer by a

- Chemi-Osmotic type of Mechanism," *Nature*, vol. 191, pp. 144-148, 1961.
- [30] E. M. Kramer and D. R. Myers, "Osmosis is not driven by water dilution," *Trends in Plant Science*, vol. 18, no. 4, pp. 195-197, 2013.
- [31] C.V. Paganelli and A.K. Solomon, "The rate of exchange of tritiated water across the human red cell membrane," *J. Gen. Physiol.*, vol. 41, pp. 259-277, 1957.
- [32] O. Kedem and A. Katchalsky, "Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes," *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 27, pp. 229-246, 1958.
- [33] K. S. Spiegler and O. Kedem, "Thermodynamic hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes," *Desalination*, vol. 1, pp. 311-326, 1966.
- [34] 白水晴雄, 粘土のはなし, 技報堂出版, 1990.
- [35] 白水晴雄, 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—, 朝倉書店, 2010.
- [36] 岩田進午, "土壤水に関する熱力学的考察," *農業技術研究所報告*, B, 土壤肥料, 第 24 号, pp. 101-126, 1973.
- [37] 藤井 克己, 中野 政詩, "ベントナイト吸着水の化学ポテンシャルについて," *農業土木学会論文集*, 第 112 号, pp. 43-53, 1984.
- [38] 中野 政詩, 雨宮 悠, 藤井 克己, 石田 朋靖, 石井 明俊, "拘束された不飽和粘土の浸潤と膨張圧," *農業土木学会論文集*, 第 112 号, pp. 55-66, 1984.
- [39] W. D. Kemper, "Movement of Water as Effected by Free Energy and Pressure Gradients: I. Application of Classic Equations for Viscous and Diffusive," *Soil science society of America journal*, vol. 25, no. 4, pp. 255-260, 1961.
- [40] S. J. Fritz and I. W. Marine, "Experimental Support for a Predictive Osmotic Model of Clay Membranes," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, no. 8, pp. 1515-1522, 1983.
- [41] J. K. Mitchell, *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley and Sons, 1976.
- [42] T. Cosgrove (訳) 大島広行, *コロイド科学 —基礎と応用—*, 東京化学同人, 2014.
- [43] W. D. Kemper and J. B. Rollins, "Osmotic Efficiency Coefficients Across Compacted Clays," *Soil science society of America journal*, vol. 5, pp. 529-534, 1966.
- [44] M. A. Malusis and C. D. Shackelford, "Chemico-Osmotic Efficiency of a Geosynthetic Clay Liner," *Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, vol. 128, pp. 97-106, 2002.
- [45] A. Katchalsky and P. Curran (訳) 青野修, 木原裕, 大野宏毅, *生物物理学における非平衡の熱力学*, みすず書房, 1975.

- [46] H. W. Olsen, "Simultaneous Fluxes of Liquid and Charge in Saturated Kaolinite," *Soil science society of America journal*, vol. 33, pp. 338-344, 1969.
- [47] P. H. Groenevelt and G. H. Bolt, "NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS OF THE SOIL-WATER SYSTEM," *Hydrology*, vol. 7, pp. 358-388, 1969.
- [48] Z. Li, T. Katsumi and T. Inui, "Modeling cake filtration under coupled hydraulic, electric and osmotic effects," *Journal of Membrane Science*, vol. 378, pp. 485-494, 2011.
- [49] W. A. Jury and R. Horton (訳) 取出伸夫, 井上光弘, 長裕幸, 西村拓, 諸泉利嗣, 渡辺晋生, 土壌物理学 土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用, 築地書館, 2006.
- [50] 土壌物理学会, 新編土壌物理用語辞典, 養賢堂, 2002.
- [51] 中原治, "土のコロイド現象の基礎と応用(その2) —土のコロイド粒子の化学構造・荷電特性— 中原治," *農業土木学会誌*, 第 卷 66, 第 2 号, pp. 191-198, 1997.
- [52] Q. Chang, *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control* Ch.7.2.3, Academic Press, 2016.
- [53] 岩前篤, "湿り空気中の水蒸気の熱拡散に関する研究," *日本建築学会環境系論文集*, 第 567 号, pp. 43-48, 2003.

## 第2章. 電荷を有する多孔質材料中における熱水分塩移動の基礎方程式

### 2.1 はじめに

土壌や建築材料の多くは、材料中に様々な径の細孔を有する多孔質材料である。ここで水分子は細孔壁と物理的、あるいは化学的に吸着することで細孔内に気体や液体の状態として保持される。このような現象は吸着現象、もしくは細孔内に液体として凝縮する現象を指して毛管凝縮と呼ばれ、細孔中において水分は飽和水蒸気圧以下の湿度条件でも存在することが知られている。このようにして多孔質材料内部に存在する毛管水(あるいは毛細管凝縮水, 間隙水など)は、土壌中の溶質を輸送する役割や土粒子間の結合力を高める役割を果たす一方、乾湿の繰り返しにより材料を破壊したり、周辺空間の水分を吸湿または材料から空間へ放湿するといった役割も果たす。そのため、土壌物理学や建築環境工学分野において、多孔質材料中の水分の移動現象やその保持能力を把握することは重要とされている。

古典力学にもあるように物質の移動には駆動力が必要であるが、多孔質材料中の水の駆動力として何をを用いるべきかについては未だ疑問の余地が残る。例えば、土壌中の水分が有する全ポテンシャルについて I.S.S.S (国際土壌学会) は 1963 年以下のように定義している [1]. 「The amount of work that must be done per unit mass of water in order to transport reversibly and isothermally an infinitesimal quantity of water from a pool of pure water at specified elevation at atmospheric pressure to the soil water at the point under consideration.」この定義に対し岩田 [1]は、「この定義は非常に不明確である。なぜなら、この定義では仕事が動かされる水に対してのものなのか否か明らかでない。後者ならば、定義は無意味であり、前者の場合ならば定義は誤りである。」と述べており、多孔質材料中に存在する水分に働くエネルギーのうち、仕事として取り出せるものと取り出せないものがあり、水分移動の駆動力として利用できるポテンシャルについては未だ議論の余地があるものと論じている。例えば、水分は溶質を含むことにより化学ポテンシャルが低下する。このポテンシャルは浸透ポテンシャル(またはオスモティックポテンシャルなど)と呼ばれ、ふつうの土壌中では物質移動の駆動力として働かないことが知られているが、Low [2]および Kemper [3]は、粘土鉱物中では溶液はオスモティックポテンシャル差による浸透現象を引き起こし、Darcy 則から外れることを実験により明らかにしている。このことは実験結果に基づいた多孔質材料中の水分移動の駆動力を定義することの限界を示しており、理論的根拠に基づいた塩溶液移動理論を構築することの重要性を示唆しているものと言えよう。なお、建築環境工学および土壌物理学の分野では、依然として多孔質材料中における熱および物質移動理論として Fourier の法則や Fick の拡散法則、Darcy 則といった経験則を用いている場合が多い。例えば多孔質材料中における熱、水分、塩の移動を取り扱った理論として Poupeller [4]や Nicolai [5], Derluyn [6], Nguyen et al. [7]らによる理論などが存在するが、そのいずれも Darcy 則のような経験則に基づいている。

このような物質移動の駆動力を議論するのに、不可逆過程における熱力学は非常に有用な学問である。Prigogine [8]によれば、古典的な科学は平衡や安定性を強調してきたが、現在では不安定性、発展過程に注目し、時間についての対称性が破れる不可逆過程に大きな期待を寄せている。このような非平衡過程に関する研究は、Gibbsをはじめ、De Donder, De Groot, Onsager, Prigogine などにより近年目覚ましい進歩を遂げており、物質移動の駆動力を議論するのに必要不可欠であると言えよう。ここで、Luikov et al. [9]や松本 [10]はこれら非平衡熱力学に基づき多孔質材料中における熱と水分の同時移動方程式を理論的に提案しているが、これらの理論では塩の存在を考慮されていない。そのため本章ではまずはじめに、物質の不可逆的な移動を議論するのにあたり必要不可欠である非平衡熱力学における基礎理論について示した。

また、粘土鉱物はふつうの土壌とは異なり表面電荷を有するため粘り気を持ち、また塩分篩効果(salt sieving effect)といった溶液の浸透現象に起因する性質を有することは古くから知られてきた [11]ため、Kedem et. al [12]の半透膜を介した溶液の浸透流れに関する理論を基礎として、Olsen [13], Groenevelt et al. [14]などにより浸透現象を考慮した粘土鉱物中における塩溶液移動の基礎方程式が提案されてきた。しかし、粘土中における浸透現象はその電気的特性が原因として考えられている [15]にも関わらず、非平衡熱力学的観点から粘土中の浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩濃度差を駆動力とした流れの連成問題として捉えた検討は皆無である。

そこで本研究では、粘土のような電荷を有する多孔質材料中における塩溶液の浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩濃度差を駆動力とした流れの連成問題として明らかにすることを最終的な目的とし、本章ではその基礎となる多孔質材料中における熱と水分および塩の同時移動方程式について非平衡熱力学に基づき構築することを目的とする。なお本章ではまず多孔質材料中に存在する塩溶液の駆動力について検討を行い、この検討結果をもとに、松本の多孔質材料中における熱水分同時移動方程式 [10]を塩を含んだ場合に拡張することで、多孔質材料中の熱水分塩同時移動の基礎方程式を表す。

## 2.2 物質移動に関する非平衡熱力学の基礎理論

本節では本研究における多孔質材料中の熱および物質移動理論の基礎となる Gibbs や Onsager, de Groot [16], Prigogine [17]といった非平衡熱力学に関する基礎理論について説明する。

### 2.2.1 熱力学第一法則と熱力学的周囲

エネルギーは、熱として作用するものや電磁気力として作用するもの、物質移動の結果として消費されるものなど多様なあり方がある。一方、その総量は不変であることが広く知られており、熱力学第一法則として様々な形で定義されている。ここで本研究では熱力学第一法則を Prigogine [17]に倣い以下のように定義する。

#### 熱力学第一法則

「系が状態変化するとき、交換される熱や加えられる仕事などによるエネルギーの相変化量は、状態変化の経路には無関係であり、最初と最後の状態だけで決まる。」

ここで、自然現象を熱力学的に記述するためには、世界を“系”とその残りの部分である“外界”とに分ける必要がある。系の定義の仕方は問題に応じて任意に設定が可能であるが、後述するように不可逆過程における物質移動を適切に取り扱うためには、外界との相互作用を適切に表現することが重要となるため、系の設定は十分慎重とすべきである。

系は外界との相互作用の仕方に応じて三つの型に分類される (Fig. 2-1)。

- ・ 孤立系：外界とエネルギーおよび物質の交換が生じない。
- ・ 閉鎖系：外界とエネルギーの交換は生じるが、物質の交換は生じない。
- ・ 開放系：外界とエネルギーおよび物質の交換が生じる。

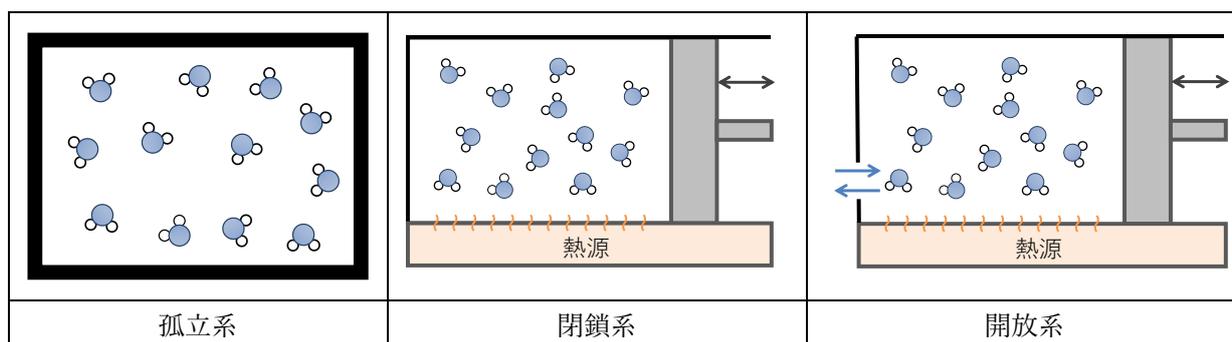


Fig. 2-1 熱力学的系の分類

多孔質材料中溶液の移動を考えるにあたり、この系の定義は非常に重要な意味を持つが、これについては以降で詳細に扱う。また外界とは熱のみのエネルギー交換が生じる閉鎖系では、時間変化 $dt$ あたりにおける内部エネルギーの変化量 $dU$ は以下のように定義される。

$$dU = dQ + dW \quad (2-1)$$

ここで $dQ$ は外界との熱交換によるエネルギー変化量、 $dW$ は仕事によるエネルギー変化量である。ただし、一般に物質の移動を考える場合、系は開放系である必要がある。開放系における内部エネルギーの変化量については2.2.3節にて示す。

## 2.2.2 熱力学第二法則とエントロピー

物質の移動を考えるにあたり、移動が外界の影響（例えばピストンを人為的に動かすなど）に依存するものであるのか、それとも系内部の熱力学的法則に基づいた（孤立系内の）自発的な現象であるかを理解することは極めて重要である。このような物質の自発移動を評価するのにエントロピーは非常に基本的かつ普遍的な物理量である。

エントロピーの概念および定義を説明するためには、可逆過程および不可逆過程に関する議論が不可欠である。熱力学における可逆(reversible)とは以下の条件を満たす変化のことを示す。まず変化ABCが生じている系を考える (Fig. 2-2)。可逆過程とは、変化CBAが「(a)系の状態を特徴づける変数が、逆の順序に、同じ値を通して初めの値に戻る、(b)周囲との熱、物質、仕事の交換が、逆の符号で、逆の順序で起こること」 [8]の条件を満たす過程のことを指し、これらの条件を満たさない変化は全て不可逆(irreversible)であると言える。そのため系内部で生じる自発的な変化は全て不可逆過程であり、不可逆過程における反応の推進力（あるいは駆動力）が、ある過程を特定の方向に進行させる。

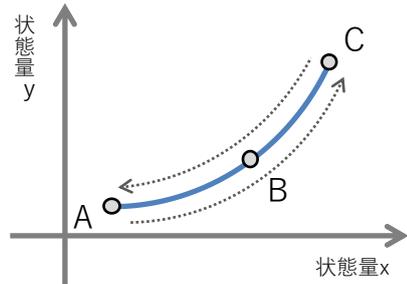


Fig. 2-2 可逆過程の例

エントロピーとは、化学反応や化学過程が不可逆的に進行する度合いを定量的に評価するための熱力学的性質と言える。ここで、最も容易なエントロピーの定義として、閉鎖系が状態AからBへと変化する過程を考える。過程ABでは系は熱的周囲から熱量 $dQ$ のみを受け取る。このとき系が受けるエントロピーの変化 $d_e S$ を以下のように表す。

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{または} \quad d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (2-2)$$

ここで過程BAが可逆過程であるならば、

$$S_A - S_B = \int_B^A \frac{dQ}{T} = - \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (2-3)$$

であり、状態AとBの間を循環する過程ではエントロピーの変化は生じない。つまり以下の式が成り立つ。

$$\oint d_e S = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (2-4)$$

可逆過程はエントロピーを用いることで以上のように表される。一方で、自然に起こる変化の中で可逆なもの存在しない。この法則を Clausius は以下のように表現している。

## 熱力学第二法則

「ある量の仕事を熱に変換することなしに、低温の熱源から高温の熱源へ熱を移すことは不可能である」 [18]

熱力学の第二法則は、他にも Kelvin の法則やエントロピー増大則など多様な形で表現されているが、全て自発過程の方向に関する表現であり、どの表現もほぼ同一の概念を示している。

熱力学第二法則の重要な点は、自発的な物質の移動・変化には系全体のエントロピーが増加することを示している点にある。例えば、外界とのエネルギーや物質交換に伴う可逆的なエントロピー変化を  $d_e S_{rev}$ 、不可逆的な変化を  $d_e S_{irrev}$  とし、系内部で生じる不可逆的なエントロピー変化を  $d_i S_{irrev}$  とする。このとき系の有するエントロピー変化量は以下のように表される。

$$dS = d_i S_{irrev} + (d_e S_{rev} + d_e S_{irrev}) \quad (2-5)$$

より簡易に、系内で生じる不可逆過程によるエントロピー変化  $d_i S$  と、外界とのエネルギーや物質交換による系のエントロピー変化  $d_e S$  に分けると以下のように表現できる。

$$dS = d_i S + d_e S \quad (2-6)$$

閉鎖系では  $d_e S = dQ/T$  であり、正にも負にもなるが  $d_i S$  は不可逆過程であるため 0 以下でなければならない。また、熱力学の第二法則は局所的性格をもつ法則である必要がある。そのため系を  $r$  個の部分に分けたとき、

$$d_i S = d_i S_1 + d_i S_2 + \dots + d_i S_r \geq 0 \quad (2-7)$$

が成り立ち、あらゆる部分のエントロピー生成に対して、以下の式が成立する。

$$d_i S_r \geq 0 \quad (2-8)$$

これは不可逆過程におけるエントロピー生成は全ての部分において正であり、孤立系のエントロピーは増大するか不変である必要がある。Prigogine はこの説明は古典的な熱力学第二法則よりもより強い表現であるとしており [17]、熱力学第二法則の表現方法の一つと言える。

### 2.2.3 Gibbs 自由エネルギーと化学ポテンシャル

Gibbs 自由エネルギーおよび化学ポテンシャルは、化学変化および物質移動の駆動力として極めて重要な役割を果たす変数として広く知られている。これらを定義する式自体は非常にシンプルであるが、ここではこれらの変数の導入背景に触れつつ定義を行う。

化学変化や物質移動を引き起こす駆動力の存在を定義することは、研究者にとって大変重要な課題であった。この問題に対し Gibbs はいくつかの均質な部分系から構成される不均一系 (非平衡系とも言う) における物質交換を想定した。ここで、Gibbs は物質間の化学反応は考慮せず、各部分系における物質の移動量  $dn_1, dn_2, \dots, dn_k$  を考慮することで、各部分系における内部エネルギーの変化量を以下のように表した。

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k \quad (2-9)$$

ここで変数 $\mu_k$ をある成分 $k$ の化学ポテンシャルと呼ぶ。なお、式より化学ポテンシャルとは、ある系における成分 $k$ が移動することによる内部エネルギーの変化量、と言えよう。

一方、Gibbs 自由エネルギーは以下のように定義される。

$$G = U + pV - TS \quad (2-10)$$

ここで Gibbs 自由エネルギーの変化量は以下のように与えられる。

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (2-11)$$

開放系における内部エネルギーの変化量から、以下の関係式が導かれる。

$$dG = Vdp - SdT + \sum_k \mu_k dn_k \quad (2-12)$$

この式は Gibbs 自由エネルギーが $p, T, n_k$ の関数であることを示しており、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_k} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_k} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p, T} = \mu_k \quad (2-13)$$

が導かれる。また、均一系に対しては $U = TS - pV + \sum_k \mu_k n_k$ が成り立つことから、Gibbs 自由エネルギーの定義式から以下のように表すことも出来る。

$$G = \sum_k \mu_k n_k \quad (2-14)$$

ここで純物質の場合、 $G = \mu_k n_k$ であることから、純物質の化学ポテンシャルは 1mol あたりの Gibbs 自由エネルギーと定義することもできる。ここで定義した化学ポテンシャルは後述の物質移動において非常に大きな意味を持つ。そのため以下では化学ポテンシャルをより利用しやすい形として以下のように表す。

Gibbs 自由エネルギーおよび化学ポテンシャルの関係式より、均一系の化学ポテンシャルは以下のように表される。

$$\sum_k \mu_k n_k = U + pV - TS \quad (2-15)$$

ここで Gibbs 自由エネルギーの微小変化量は以下のように表される。

$$\sum_k \mu_k dn_k + \sum_k n_k d\mu_k = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (2-16)$$

内部エネルギーの変化が熱的周囲からの影響および力学的周囲への仕事だけであるとすると、式より以下の関係式が成り立つ。

$$\sum_k n_k d\mu_k = Vdp - SdT \quad (2-17)$$

これは Gibbs-Duhem の式と呼ばれる重要な一般関係式の一つであり、化学ポテンシャル $\mu$ 、温度 $T$ 、圧力 $p$ がそれぞれ独立でないことを示し、等温等圧下では化学ポテンシャルの変化量は 0 である ( $d\mu = 0$ ) ことを示す。なお、多孔質材料中において水分は、材料実質部からの吸着力を受けるため、 $dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k$ は成立しない。そのため多孔質材料中水分の化学ポテンシャルは温度 $T$ 、圧力 $p$ だけでなく材料実質部から受ける吸着力の影響も受け、これが水分の駆動力として働くこととなる。

## 2.2.4 線形現象論法則および交差効果に基づく物質移動理論

単位体積当たりにおけるエントロピーの生成量 $s$ は、一般に力 $F$ と流れ $J$ の二次元形式の形として、以下のように表される。

$$s = \sum_k F_k J_k \quad (2-18)$$

このとき、力は流れを駆動し平衡状態では全ての力および対応する流れは消える。従って、流れ $J_k$ は力 $F_k$ の関数である。ここで力が平衡状態から少し外れるような状況では流れ $J_k$ はマクローリン展開による一次近似で十分精度よく表され、流れは力の線形関係として近似することが出来る。そのため、力と流れの間には次の関係が成り立つことが期待される。

$$J_k = \sum_j L_{kj} F_j \quad (2-19)$$

ここで $L_{kj}$ は現象論係数(phenomenological coefficient)と呼ばれる定数であり、このような力と流れの間に成り立つことが期待される関係を線形現象論法則と呼ぶ。

また、与式は温度差や圧力差といった駆動力が物質の流れや電流など他の流れをも駆動する交差効果(cross effect)を示唆していることにも注意したい。熱電効果などはこのような交差効果の代表例であり、ゼーベック(Seebeck)効果は熱電対といった温度測定装置などにも利用されており、広く知られた現象と言えよう。

他にも、交差効果の有名な例としてある成分の濃度勾配がその成分ばかりでなく他の成分をも駆動する交差拡散現象や、熱と物質間の相互作用として温度勾配(あるいは熱流)が物質流を引き起こす Soret 効果や、物質の濃度勾配(あるいは物質流)が熱の移動を引き起こす Dufour 効果などが存在することが知られている。

一方、このような力と流れの結合関係はいくつかの制限を受ける。例えば化学反応は高い等方向性を有するスカラ量であり方向性を有さない。そのため、熱伝導のような方向性を有する現象を駆動することはできない。これを対称性原理あるいはキュリー(Curie)の原理と呼ぶ。そのため、交差効果の存在については対称性原理および実験に基づいた慎重な議論が常に必要である。なお本研究では、交差拡散および熱と物質間の相互作用である Soret 効果および Dufour 効果について言及するが、この存在はすでに自明であるものとする。

また、上述のような交差現象が存在するとき、交差係数は以下に示す Onsager の相反関係を満たさなければならない。

$$L_{kj} = L_{jk} \quad (2-20)$$

この関係の詳細な説明は、本論文では省略するが、「2種の配置 A と B の間の遷移は、与えられた時間 $\tau$ の間で A $\rightarrow$ B と B $\rightarrow$ A の両方向で等しい頻度で起こる」という Onsager の微視的可逆性に関する主張 [19]に基づいたものであり、交差効果を取り扱うにあたり非常に重要な関係式である。

### 2.3 非平衡熱力学に基づく電荷を有する多孔質材料中塩溶液移動の基礎方程式

本節では非平衡熱力学に基づく多孔質材料中における塩溶液の移動理論を示す。本理論を構築するには非平衡熱力学に基づく塩溶液移動の基礎理論に加え、2.2.1節で示すように多孔質材料構造を想定した系と外界を適切に設定する必要がある。そこで本研究では Fig. 2-3 に示すように多孔質材料中の固相、液相、気相の3相全てを含む程度の微小領域を想定し、この領域内の液相の移動について検討を行う。

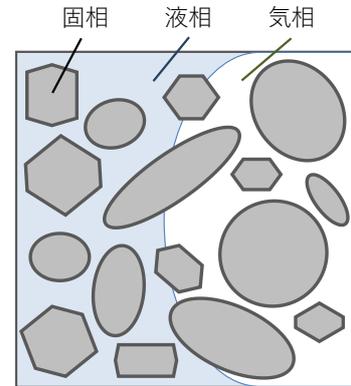


Fig. 2-3 多孔質材料の構成

#### 2.3.1 非平衡熱力学に基づく塩溶液移動の基礎方程式

本節ではまず塩溶液の移動に注目し、最も単純なモデルとして Fig. 2-4 に示すように、気相や固相の影響を受けない閉鎖系における塩溶液の移動現象について非平衡熱力学の観点から検討する。

はじめに、ある閉鎖系が領域 I と II に分割された状況を考える。このとき系の間を行き来する溶媒（水）と溶質（カチオンとアニオン1種ずつ）の流れについて考える。領域 I の溶液が有する Gibbs 自由エネルギー  $G_I$  は定義より以下のように表される。

$$G_I = U_I + p_I V_I - T_I S_I \quad (2-21)$$

なお  $U$  は内部エネルギー、 $p$  は圧力、 $V$  は体積、 $T$  は温度、 $S$  はエントロピーを、下添え字  $I$  は領域 I を表す。ここで領域 I のエントロピー変化  $dS_I$  は、以下のように表される。

$$dS_I = \frac{dU_I + p_I dV_I + V_I dp_I - S_I dT_I - \sum_k \mu_{I,k} dn_{I,k} - \sum_k n_{I,k} d\mu_{I,k}}{T_I} \quad (2-22)$$

ここで同様の式が領域 II においても成り立ち、系内（領域 I と領域 II の間）の相互作用により生じる変化を  $d_i$ 、外界と間で生じる変化を  $d_e$  とする。このとき領域 I および II を含む系全体におけるエントロピー収支  $dS$  を以下のように定義する。

$$dS \equiv dS_I + dS_{II} = (d_e S_I + d_i S_I) + (d_e S_{II} + d_i S_{II}) \quad (2-23)$$

また、領域間における体積変化は生じず  $d_e V_I = d_e V_{II} = 0$  が成り立ち、等温過程  $T_I = T_{II}$  および  $dT_I = dT_{II} = 0$  を仮定する。このとき系内部における化学ポテンシャル変化量は  $d_e \mu_k$  は外力の影響を受けないので Gibbs-Duhem の式  $V d_i p - S d_i T = \sum_k \mu_k dn_k$  が成り立つ。従って、系内部において生じる不可逆的なエントロピー変化量  $d_i S = d_i S_I + d_i S_{II}$  は以下のように表される。

$$d_i S = \frac{d_i U_I + d_i U_{II} - \sum_k \mu_{Ik} dn_{Ik} - \sum_k \mu_{IIk} dn_{IIk}}{T} \quad (2-24)$$

このとき、系内部で生じる不可逆的なエントロピー変化量  $d_i S$  は 2.2.2 節で示すように  $d_i S \geq 0$

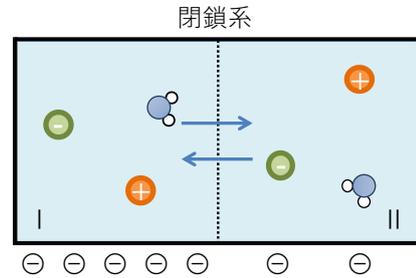


Fig. 2-4 理論における想定状況

である。また、系内における内部エネルギー変化量 $d_i U_I$ および $d_i U_{II}$ の総和は、相変化など物質の結合状態の変化に伴うエネルギー変化がない限り 0 であり $d_i U = d_i U_I + d_i U_{II} = 0$ が成り立つ<sup>2</sup>。加えて質量保存則より各成分の物質量の総和は変化しないことから $dn_k = dn_{Ik} = -dn_{IIk}$ が成り立つ。従って、等温過程退ける媒質の不可逆移動に伴う不可逆的なエントロピー生成速度を $d_i S/dt$ は以下のように表される。

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{\sum_k \Delta\mu_{Ik}}{T} \frac{dn_{Ik}}{dt} \quad (2-25)$$

なお $\Delta\mu_k = \mu_{Ik} - \mu_{IIk}$ とした。ここで微小体積における局所エントロピー生成速度を $s$ とし、以下のように定義する。

$$\frac{d_i S}{dt} = \int s \, dV \quad (2-26)$$

このとき $s$ は単位時間、単位体積当たりのエントロピー生成速度を表す。ここで媒質として水( $w$ )、カチオン( $s^+$ )、アニオン( $s^-$ )を考え、 $\dot{n}_w = dn_w/dt$ 、 $\dot{n}_{s^+} = dn_{s^+}/dt$ 、 $\dot{n}_{s^-} = dn_{s^-}/dt$ とすると、局所エントロピー生成速度は以下のように与えられる。

$$s = -\frac{1}{T}(\dot{n}_w \nabla\mu_w + \dot{n}_{s^+} \nabla\mu_{s^+} + \dot{n}_{s^-} \nabla\mu_{s^-}) \quad (2-27)$$

不可逆過程における局所エントロピー生成速度 $s > 0$ であるとき、物質およびエネルギーは自発的に流れる。ここで系が平衡に近いものとする、線形現象論法則により媒質の流れはそれぞれ以下のような駆動力の和として表される。

$$\dot{n}_w = -L_{11} \nabla\mu_w - L_{12} \nabla\mu_{s^+} - L_{13} \nabla\mu_{s^-} \quad (2-28)$$

$$\dot{n}_{s^+} = -L_{21} \nabla\mu_w - L_{22} \nabla\mu_{s^+} - L_{23} \nabla\mu_{s^-} \quad (2-29)$$

$$\dot{n}_{s^-} = -L_{31} \nabla\mu_w - L_{32} \nabla\mu_{s^+} - L_{33} \nabla\mu_{s^-} \quad (2-30)$$

なお、 $L_{11}, L_{22}, L_{33}$ は現象論係数であり、その他の $L_{12}$ から $L_{32}$ は交差係数である。以上の式が非平衡の熱力学に基づいた塩溶液の移動理論であり、各媒質の化学ポテンシャルが溶液移動の駆動力であること、また 2.2.4 節において示すように、交差効果により各媒質の化学ポテンシャルは他の媒質の移動に影響を及ぼすことが分かる。次節では電荷を有する多孔質材料中における化学ポテンシャルの形成要因について示す。

---

<sup>2</sup>  $d_i U$ は領域間の相互作用による内部エネルギー変化量を表す。すなわち、系内における物質の変換に伴う吸熱や放熱、あるいはエネルギーの散逸が存在しない限り 0 である。

### 2.3.2 多孔質材料中における溶液移動の駆動力と化学ポテンシャル

拘束力の受けない自由溶液の場合、その化学ポテンシャルは Gibbs-Duhem の式で表されるように圧力と温度によって一意に定まる。一方、多孔質材料中において溶液は材料実質部から、あるいは地球からの重力といった拘束力を受ける。このとき、系と外界間における仕事やエネルギーの交換は、系が有する内部エネルギーの変化  $dU$  として表現される。ここで、多孔質材料の空隙内部に存在する溶液の有する内部エネルギーについて考える。岩田 [1] を参考に材料実質部との表面吸着などの相互作用を考慮すると、系には外界である気相や固相と Fig. 2-5 に示すような仕事やエネルギーの交換が生じる。

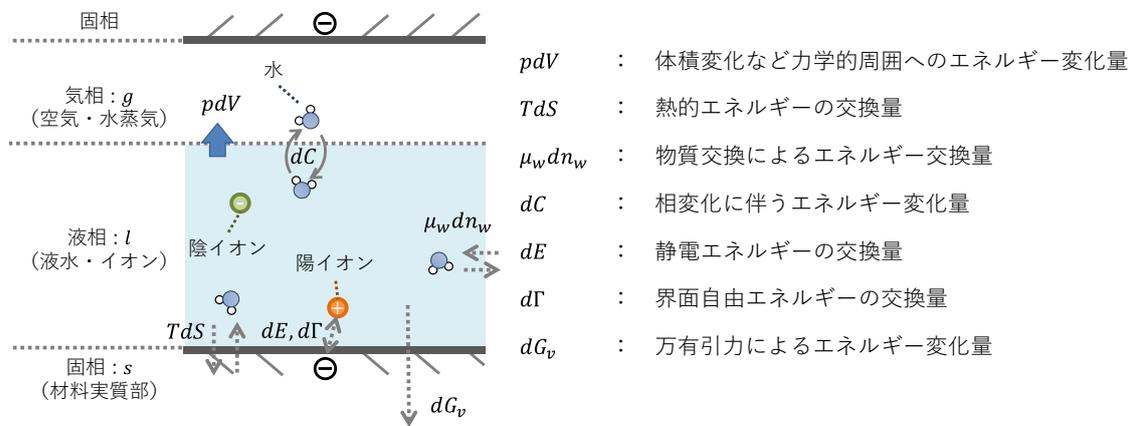


Fig. 2-5 多孔質材料中に存在する溶液が有するエネルギー

なお、溶液の内部エネルギー変化は式(2-9)に以下の項が加わる。

$$dU = (TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k) + dC + (dE + d\Gamma) + dG_v \quad (2-31)$$

ここで、 $dC$ は系内における相変化（塩の析出や溶解）に伴う吸熱や放熱、あるいはエネルギーの散逸に伴うエネルギー変化量を、 $dE$ 、 $d\Gamma$ は外界とのエネルギー交換のうち材料実質部および気相とのエネルギー交換を、 $dE$ は材料の静電エネルギー交換量を、 $d\Gamma$ はファンデルワールス力および表面張力など界面自由エネルギーの交換量を表すものとした。また、地球との万有引力による重力エネルギー変化量  $dG_v$  とする。

2.3.1 節で示すように、化学ポテンシャルは物質の自発的移動を誘因する重要な変数である。このとき複数種の媒質が構成される塩溶液の Gibbs 自由エネルギーは、各媒質の化学ポテンシャルとモル数の積の総和として表現される。従って、Gibbs 自由エネルギーの定義式より、化学ポテンシャルおよび化学ポテンシャルの変化量は以下のように表される。

$$\sum_k \mu_k n_k = U + pV - TS \quad (2-32)$$

$$\sum_k n_k d\mu_k = dU + Vdp - SdT - (TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k) \quad (2-33)$$

ここで式(2-31)で示した多孔質材料中溶液の内部エネルギー変化量 $dU$ を代入すると、与式は以下のように与えられる。

$$\sum_k n_k d\mu_k = Vdp - SdT + (dC + dE + d\Gamma + dG_v) \quad (2-34)$$

ここで圧力および温度以外の内部エネルギーの変化量の総和を $dC + dE + d\Gamma + dG_v = 0$ とすると、上式は Gibbs-Duhem の式と等価となる。なお一般に、相変化や散逸に伴うエネルギー変化量 $dC$ は等方性および均質性を持つエネルギー変化であり、速やかに熱エネルギーに変換され温度上昇に寄与することが知られており温度上昇の項に含むのが適切である。すなわち $-SdT + dC = -S'dT'$ となる。従って、相変化および散逸に伴うエネルギー変化量 $dC$ 以外の内部エネルギー変化量の総和を $dU_s = dE + d\Gamma + dG_v$ とし、溶液が純水(w)のみで構成される場合、水の化学ポテンシャルは以下の関係が導かれる。

$$\left(\frac{\partial\mu_w}{\partial p}\right)_{T,U_s} = \frac{V}{n_w}, \quad \left(\frac{\partial\mu_w}{\partial T'}\right)_{p,U_s} = -\frac{S'}{n_w}, \quad \left(\frac{\partial\mu_w}{\partial U_s}\right)_{p,T} = \frac{1}{n_w} \quad (2-35)$$

このことから、多孔質材料中の溶液の化学ポテンシャルは溶液の“圧力 $p$ ”、“温度 $T$ ”、“界面自由エネルギー $\Gamma$ ”、“静電エネルギー $E$ ”、“重力エネルギー $G_v$ ”と依存関係にあることが分かる。一方、混合溶液の場合、内部エネルギーが一定であっても媒質の数が増えることで化学ポテンシャルは変化する。例えば内部エネルギー変化量を0とし、等温等圧過程における Gibbs-Duhem の式を全体のモル量 $n = \sum_k n_k$ で割ると、

$$\frac{\sum_k n_k d\mu_k}{n} = 0 \quad (2-36)$$

ここでモル分率を $x_k = n_k/n$ と定義すると、

$$\sum_k x_k d\mu_k = 0 \quad (2-37)$$

従って、多孔質材料中の溶液の化学ポテンシャルは以下の変数から構成される。

$$\mu(p, T, x_k, E, \Gamma, G_v) \quad (2-38)$$

次節以降ではこれら溶液の化学ポテンシャルに影響を与える各成分のうち、多孔質材料との相互作用が重要となる、“界面自由エネルギー $\Gamma$ ”、“静電エネルギー $E$ ”および、重力として知られる“重力エネルギー $G_v$ ”の存在について概略を示す。また、溶液の圧力 $p$ は一般にその周囲の空気の圧力と平衡する自由水の圧力と等しくなるが、浸透圧のように溶液が拘束力を受ける場合、溶液の圧力は自由水の圧力よりも大きくなる。以下ではこのような圧力上昇のメカニズムの概略についても示すものとする。

### 2.3.2.1 毛管力および界面自由エネルギー

媒質が他の物質あるいは異なる相と隣接する面を界面と呼ぶ。固体や液体のように、分子同士の結合力によりひとかたまりの物質として存在している物質では、界面の分子は、物質内部に存在する分子に比べ分子間の結合力が小さく、より大きな自由エネルギーを有している。この自由エネルギーは様々な形で利用されるが、水のような極性分子と材料間ではファンデルワールス力の形で結合力として利用される。そのため、多孔質材料中において水は飽和水蒸気圧以下の湿度状態においても凝縮し、材料表面に液水として吸着する。この現象を“吸着”と呼び、化学結合による強い吸着は化学吸着、物理的な力（例えばファンデルワールス力など）による弱い吸着は物理吸着などと呼ばれる [18] [20]。他方、水分が細孔の表面に吸着するに留まらず、細孔を埋めるよう凝縮している場合、水分が“毛細管凝縮”していると言われる (Fig. 2-6, Fig. 2-7)。

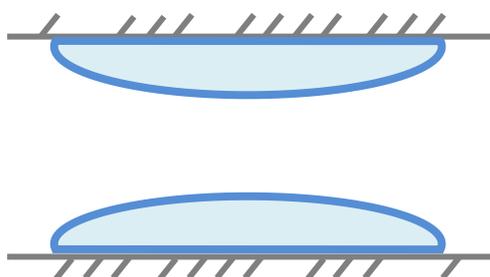


Fig. 2-6 表面吸着水のモデル図



Fig. 2-7 毛管水（毛細管凝縮水）のモデル図

毛細管凝縮した水分と物理吸着した水分の熱力学的な違いは、気液界面の面積の差として現れる。例えば Fig. 2-6 に毛細管表面に吸着した水分のモデル図を、Fig. 2-7 に毛細管凝縮した水分（毛管水）のモデル図を示す。ここで互いの毛細管の構造は等しく、吸着あるいは毛細管凝縮した水分が同体積であると想定した場合、どちらの水分も材料から受けるファンデルワールス力は等しいが、毛細管凝縮している水分の場合、気液界面が Fig. 2-6 の表面吸着水に比べ小さく、水分の有する自由エネルギーが低下するといった差が生じる。ただし、測定上吸着水と毛管水を分離することは困難であり、建築環境工学や土壌物理学の分野ではこれらの結合力による溶液のエネルギー量を、毛管力あるいは毛管圧 (capillary pressure または capillary potential) やマトリックポテンシャル (matric potential)、もしくは水ポテンシャル (water potential) という名称で、吸着水と毛管水を合わせた水分のエネルギー状態として定義している。

一方で、わが国の土壌物理学分野においてはマトリックポテンシャルを構成する要素のうち、「電荷をもつ土壌粒子表面から土壌溶液中に発達する吸着イオン adsorbed ion の拡散電気二重層 diffusion electric double layer が切断されることによるポテンシャル低下」 [11]との文言が含まれており、材料電荷を考慮することの必要性が示されている。一方、国外の土壌物理学分野ではマトリックポテンシャルは、「土と同じ高さに位置する土中水と同じ成分の水溜めから、基準空気圧である土中の対象とする地点まで、無限少量の水を移動するために必要な単位体積当たりのエネルギー」 [21]と定義されており、このエネルギーを構成する要素については言及されていない。また、建築環境工学分野では毛管力（あるいは毛細管力）(capillary pressure) という

単語が一般的に用いられており、慣用的にマトリックポテンシャルと同義として扱われているものの、筆者の知る限り国際的な学会などにおいて統一的な定義されていない。そこで本研究では、国内の土壌物理学分野におけるマトリックポテンシャルの定義 [11]を参考に毛管力を以下のように定義する。

毛管力あるいは毛管圧 (capillary pressure) :

「溶液と外界の分子間力および、気液界面に働く溶液の表面張力の総和による溶液のポテンシャル低下量を毛管力あるいは毛管圧 (もしくは毛管ポテンシャル) と呼称する。」

従って、以降では特筆しない限り毛管力とは材料表面に物理吸着した溶液の持つエネルギーおよび毛細管凝縮した溶液の持つエネルギーの総和を示すこととする。

なお一般に、多孔質材料中の水分が有する毛管力はその時の温度ならびに体積含水率あるいは飽和度の関数として表される。ここで、毛管力と体積含水率あるいは飽和度の関係を建築環境工学分野 [22]では平衡含水率関係、土壌物理学などの分野では水分特性曲線 [11] (あるいは水分保持曲線) と呼称する。一方、Fig. 2-6 と Fig. 2-7 の違いからも分かるように、ある飽和度における溶液の有するエネルギーは一意には決まらず、吸放湿履歴現象が生じることが知られている。ただし本研究では第 6 章で示すように吸放湿履歴を考慮しないで検討可能な対象についてまず検討を行うため、毛管力が体積含水率あるいは飽和度に対し一意に決まるとした。

### 2.3.2.2 静電エネルギー

多孔質材料が表面電荷を有しているとき、空隙中には表面電荷に応じた電場が生じる。このとき、溶液中に存在する表面電荷と対になるイオン (対イオン) は、以下に定義されるよう電場から静電エネルギーを得る。初めに、溶液中に存在するあるイオン種  $i$  が、ある電位  $\phi$  に置かれている状況を想定する。溶液中に存在するイオンの価数を  $z_i[-]$ 、イオン種  $i$  の数を  $n_i[\text{mol}]$  とすると、イオン種  $i$  が有する電荷  $q'[\text{C}]$  は以下のように表される。

$$q' = Fz_i n_i \quad (2-39)$$

ファラデー定数  $F$  は電子 1mol 当たりの電荷であり、 $9.6485 \times 10^4 [\text{C/mol}]$  程度である。クーロン力による仕事が  $q\phi$  で与えられるとすると、溶液中の全イオンが有するエネルギー (以下静電エネルギー) は以下のように表される。

$$E = \Sigma F\phi z_i n_i \quad (2-40)$$

一方、ファラデー定数およびイオン種  $i$  のイオン価数は一定であるため、拡散層中溶液の静電エネルギー変化量は、拡散層中を横切る電位およびイオン種  $i$  の変化量に依存する。

$$dE = Fz_i(\phi dn_i + n_i d\phi) \quad (2-41)$$

なお, Guggenheim はこの問題をある系におけるイオン種の輸送問題に拡張することで, 場の電位を導入することは化学ポテンシャルに新たに電位の項を加えることに等しいとし, あるイオン種*i*が有する電気化学ポテンシャル $\mu_i^e$ に対し,  $\mu_i^e = F\phi z_i$ とすることを提案している [17].

この式は, ある一定の電場に置かれた単一の対イオンと溶媒から構成される溶液の場合において正しいが, 塩溶液のように基本的に電気的中性である場合, 表面電荷とじ符号のイオン (共イオン) の存在を考える必要がある. また多孔質材料中の電場は材料表面からの距離に応じて変動する上, 各位置に対イオンがどれほど配置されているかについては不明な点が多い. この問題を解決するためには溶液の電気二重層構造を考慮することが必要不可欠であり, 溶液が有する静電エネルギーおよび化学ポテンシャルについては第3章で詳述する.

### 2.3.2.3 重力エネルギー

以下では本研究における重力の取り扱いについて示す. なお本研究では溶液と多孔質材料間の万有引力は非常に小さいものとみなし無視するものとする.

はじめにある溶液の質量を $m$ [kg]に働く重力加速度を $g$ [m/s<sup>2</sup>]とし, 基準高さからの距離を $z$ [m]とすると, ある溶液の有する重力エネルギー $G_v$ [J]は古典力学的に以下のように与えられる.

$$G_v = mgz \quad (2-42)$$

ここで溶液の体積を $V_{sw}$ [m<sup>3</sup>]とすると, ある溶液が単位体積当たり有する重力エネルギーは以下のように表される.

$$\frac{G_v}{V_{sw}} = \frac{m}{V_{sw}} gz = \rho_{sw} gz \quad (2-43)$$

なお $\rho_{sw}$ [kg/m<sup>3</sup>]は溶液の密度である. 溶液が水(w), カチオン(s<sup>+</sup>), アニオン(s<sup>-</sup>)で構成されている場合, 溶液の体積は以下の式で表される.

$$V_{sw} = \bar{v}_w N_w + \bar{v}_s^+ N_{s^+} + \bar{v}_s^- N_{s^-} \quad (2-44)$$

従って, 重力エネルギーは以下のように再定義できる.

$$G_v = \rho_{sw} gz (\bar{v}_w N_w + \bar{v}_s^+ N_{s^+} + \bar{v}_s^- N_{s^-}) \quad (2-45)$$

ここで Gibbs 自由エネルギーと化学ポテンシャルには $G = \mu_w N_w + \mu_{s^+} N_{s^+} + \mu_{s^-} N_{s^-}$ の関係が成り立つため,  $p_g = \rho_{sw} gz$ とし重力圧 (位置エネルギーに相当) と呼称すると, 水, カチオン, アニオン各成分の重力による化学ポテンシャルは以下のように定義できる.

$$\mu_w^g = \bar{v}_w p_g, \quad \mu_{s^+}^g = \bar{v}_s^+ p_g, \quad \mu_{s^-}^g = \bar{v}_s^- p_g \quad (2-46)$$

### 2.3.2.4 溶液の圧力変化のメカニズムと内部圧

溶液の圧力は空気と接している場合、一般にその空気圧と等しくなることが知られている。一方、岩田 [1]の考察にもあるようにコップ内に静止して存在している水 (Fig. 2-8) を考えた場合、気液界面近傍の溶液の圧力 $p$ は空気の圧力 $p_{sat}$ に等しいが、コップ底部の水は上部との化学ポテンシャルが等しくなるよう圧力が上昇することが知られている。このとき、コップが存在しない場合、このような圧力の変化は生じないことから系内の圧力上昇は周囲の拘束力があって初めて成立する。このように溶液全体の化学ポテンシャルが等しくなるよう材料実質部から受ける力のことを岩田 [1]を参考に“内部圧”と呼称する。

内部圧はコップ内の水圧のように多様な場において存在するため様々な形で議論がなされているが、その多くは定常状態に限られている。一方、Fig. 2-9 に示すように溶質を一部透過する不完全な半透膜を介した浸透圧は非定常的にその圧力が形成および解消される。第 5 章ではこのような非定常的な内部圧の形成および解消過程について考察を行う。

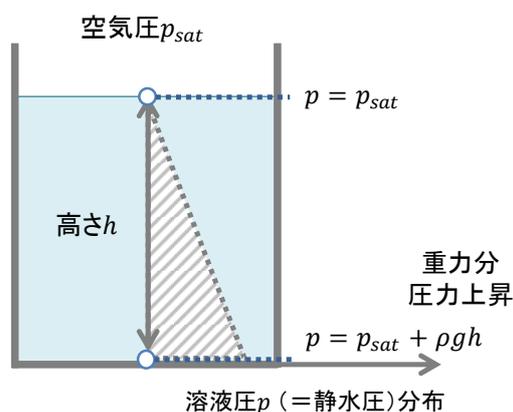


Fig. 2-8 コップ内に存在する水の圧力

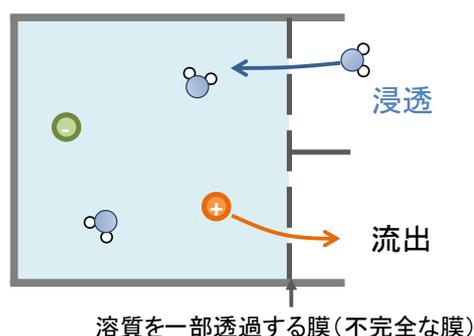


Fig. 2-9 浸透現象と浸透圧 (内部圧) の関係

なお、内部圧は多孔質材料内部においても極めて一般的に存在する圧力であることを補足しておく。例えば材料の表面に存在する吸着水を考えた場合、固液界面に近い水と遠い水とでは材料実質部からのファンデルワールス力の影響が異なるため、平衡を保つため材料により近い溶液の圧力は気液界面近傍の溶液に比べ圧力が上昇し、内部圧が形成されている。また、多孔質材料中のある大きさの領域を考えた場合、この領域は様々な径の細孔から構成されている。このとき溶液の有する毛管力は細孔の径の大きさに応じて異なるにも関わらず、定常状態においては水分の移動は生じないので、より細い径の細孔には毛管力差に応じた内部圧が加わる。これらの内部圧は領域内で局所平衡が成り立つと仮定し、領域の平均的な状態量と考えた際無視しても問題ないため建築分野において議論されることは少ないが、溶液の圧力および材料に加わる応力をより詳細に議論するためには極めて重要な問題であると考えられる。

### 2.3.3 材料電荷を考慮した多孔質材料中における塩溶液移動の基礎方程式

2.3.1 節において示した非平衡熱力学に基づく塩溶液の移動理論および、2.3.2 節で示した溶液の化学ポテンシャルに関する考察から、材料電荷が存在する場合における多孔質材料中における塩溶液の移動理論は以下のように表すことが出来る。はじめに、塩の移動量 $\dot{n}_s$ をカチオンの移動量 $\dot{n}_{s+}$ とアニオンの移動量 $\dot{n}_{s-}$ の総和とし $\dot{n}_s = \dot{n}_{s+} + \dot{n}_{s-}$ とする。このとき溶液全体の体積流れ $J_v$ は水および塩のモル流量 $\dot{n}_w, \dot{n}_s$ を用いて以下のように表される。

$$J_v = \bar{v}_w \dot{n}_w + \bar{v}_s \dot{n}_s \quad (2-47)$$

$\bar{v}_w, \bar{v}_s$ はそれぞれ水および塩のモル部分体積である。また、イオンが常に一对として移動するものと考え、与式はイオンの流量 $\dot{n}_{s+}$ および $\dot{n}_{s-}$ を用いて以下のようにも表せる。

$$J_v = \bar{v}_w \dot{n}_w + \bar{v}_{s+} \dot{n}_{s+} + \bar{v}_{s-} \dot{n}_{s-} \quad (2-48)$$

なお、 $\bar{v}_{s+} = \bar{v}_{s-} = 2\bar{v}_s$ である。従って、式(2-28)から(2-30)より、

$$J_v = -L_w \nabla \mu_w - L_{s+} \nabla \mu_{s+} - L_{s-} \nabla \mu_{s-} \quad (2-49)$$

なお、 $L_w = \bar{v}_w L_{11} + (\bar{v}_s/2)(L_{21} + L_{31})$ ,  $L_{s+} = \bar{v}_w L_{12} + (\bar{v}_s/2)(L_{22} + L_{32})$ ,  $L_{s-} = \bar{v}_w L_{13} + (\bar{v}_s/2)(L_{23} + L_{33})$ とした。ここで、2.3.2 節で示すように、多孔質材料中に存在する混合溶液の化学ポテンシャルは、溶液の圧力 $p$ 、温度 $T$ 、媒質のモル分率 $x_k$ 、界面自由エネルギー $\Gamma$ 、静電エネルギー $E$ 、重力エネルギー $G_v$ に依存する。ここで物質の相変化に伴うエネルギー変化量 $dC$ を温度上昇項に含めると、化学ポテンシャルの変化量は以下のように表される。

$$\sum_k n_k d\mu_k = -SdT + Vdp + (d\Gamma + dE + dG_v) \quad (2-50)$$

このとき、混合溶液の成分 $k$ の化学ポテンシャルは以下のように表される(A. 2.1)。

$$\mu_k(p, T, x_k) \equiv \mu_k^*(p_{sat}, T) + RT \ln \frac{p}{p_{sat}} x_k + \int d\Gamma + \int dE + \int dG_v \quad (2-51)$$

なお、 $p_{sat}$ は自由水基準の溶液の圧力を表す。溶液の圧力 $p$ は通常自由水基準の溶液の圧力 $p_{sat}$ と等しく $p = p_{sat}$ が成り立つが、2.3.2.4 節で示すような浸透圧あるいは空気圧などの影響により内部圧がかかるときこの等式は成立しない。ここで溶液の圧力を自由水基準の溶液の圧力 $p_{sat}$ との偏差として $p = \gamma p_{sat}$ とする。従って成分 $k$ の化学ポテンシャルは以下のように変形できる。

$$\mu_k(p, T, x_k) \equiv \mu_k^*(p_{sat}, T) + RT \ln \gamma + RT \ln x_k + \int d\Gamma + \int dE + \int dG_v \quad (2-52)$$

なお、内部圧が存在しない時 $\gamma = 1$ である。ここで $\mu_k^c = \int d\Gamma$ ,  $\mu_k^e = \int dE$ ,  $\mu_k^o = RT \ln x_k$ ,  $\mu_k^g = \int dG_v$ ,  $\mu_k^p = RT \ln \gamma$ とすると、ある温度における自由水の圧力を基準として媒質の化学ポテンシャルを以下のように定義する。

$$\mu_w \equiv \mu_w^*(p_{sat}, T) + \mu_w^c + \mu_w^e + \mu_w^o + \mu_w^g + \mu_w^p \quad (2-53)$$

$$\mu_{s+} \equiv \mu_{s+}^*(p_{sat}, T) + \mu_{s+}^c + \mu_{s+}^e + \mu_{s+}^o + \mu_{s+}^g + \mu_{s+}^p \quad (2-54)$$

$$\mu_{s-} \equiv \mu_{s-}^*(p_{sat}, T) + \mu_{s-}^c + \mu_{s-}^e + \mu_{s-}^o + \mu_{s-}^g + \mu_{s-}^p \quad (2-55)$$

それぞれ添え字は,  $c$ : 毛管力による化学ポテンシャル寄与分,  $e$ : 静電エネルギーによる化学ポテンシャル寄与分,  $o$ : オスモティックポテンシャルによる化学ポテンシャル寄与分,  $g$ : 重力による化学ポテンシャル寄与分,  $p$ : 内部圧による化学ポテンシャル寄与分である. ここで, 溶液の流量を各駆動力に対する移動に分類すると,

$$J_v = -(J_v^c + J_v^e + J_v^o + J_v^g + J_v^p) \quad (2-56)$$

なお, 各流量は以下のように定義される.

$$J_v^c = -L_w \nabla \mu_w^c - L_{s+} \nabla \mu_{s+}^c - L_{s-} \nabla \mu_{s-}^c \quad (2-57)$$

$$J_v^e = -L_w \nabla \mu_w^e - L_{s+} \nabla \mu_{s+}^e - L_{s-} \nabla \mu_{s-}^e \quad (2-58)$$

$$J_v^o = -L_w \nabla \mu_w^o - L_{s+} \nabla \mu_{s+}^o - L_{s-} \nabla \mu_{s-}^o \quad (2-59)$$

$$J_v^g = -L_w \nabla \mu_w^g - L_{s+} \nabla \mu_{s+}^g - L_{s-} \nabla \mu_{s-}^g \quad (2-60)$$

$$J_v^p = -L_w \nabla \mu_w^p - L_{s+} \nabla \mu_{s+}^p - L_{s-} \nabla \mu_{s-}^p \quad (2-61)$$

また, 2.3.2 節で示すように毛管力および重力, 内部圧による水, アニオン, カチオンの化学ポテンシャルは部分モル体積を用いてそれぞれ以下のように表される.

$$d\mu_w^c = \bar{v}_w dp_c, \quad d\mu_w^g = \bar{v}_w dp_g, \quad d\mu_w^p = \bar{v}_w dp_{in} \quad (2-62)$$

$$d\mu_{s+}^c = \bar{v}_{s+} dp_c, \quad d\mu_{s+}^g = \bar{v}_{s+} dp_g, \quad d\mu_{s+}^p = \bar{v}_{s+} dp_{in} \quad (2-63)$$

$$d\mu_{s-}^c = \bar{v}_{s-} dp_c, \quad d\mu_{s-}^g = \bar{v}_{s-} dp_g, \quad d\mu_{s-}^p = \bar{v}_{s-} dp_{in} \quad (2-64)$$

ここで材料が電荷を有さず, 静電気力による流れおよび溶質の濃度差による体積変化が生じないものとする, 溶液の流れは毛管力および重力, 内部圧 (もしくは静水圧) にのみ依存する. このとき与式は以下のように与えられる.

$$J_v = J_v^c + J_v^g + J_v^p = -(\bar{v}_w L_w + \bar{v}_{s+} L_{s+} + \bar{v}_{s-} L_{s-})(\nabla p_c + \nabla p_g + \nabla p_{in}) \quad (2-65)$$

多孔質材料中溶液に毛管力および重力, 静水圧のみがかかる場合, 溶液の流れは Darcy 則あるいは Richard 式に従うことが知られており, Darcy 則における透水係数を  $D_{sw}$  [ $\text{m}^3/\text{mPa s}$ ] とすると, 透水係数と現象論係数の間には以下の関係が成り立つ.

$$D_{sw} = \bar{v}_w L_w + \bar{v}_{s+} L_{s+} + \bar{v}_{s-} L_{s-} \quad (2-66)$$

従って, 毛管圧および重力による溶液の流れは以下のように表現される.

$$J_v^c = -D_{sw} \nabla p_c \quad (2-67)$$

$$J_v^g = -D_{sw} \nabla p_g \quad (2-68)$$

$$J_v^p = -D_{sw} \nabla p_{in} \quad (2-69)$$

なお、密度差による溶液の移動が微小であるすると、重力に対する応答性 $n_x$ を用いることで重力による溶液流れは以下のように与えられる(A. 2.3).

$$J_v^g = D_{sw} n_x \rho_{sw} g \quad (2-70)$$

$n_x$ は流量 $J_v^g$ の向きが地表面に対し鉛直下向きするとき 1, 水平のとき 0 である.

従って、表面電荷を有さない材料の場合、塩溶液は Darcy 則に従い静水圧および毛管力、重力による移動係数は等しいことが分かる. 一方、純水の場合、透水係数は $D_{sw} = \bar{v}_w L_w = \bar{v}_w L_{11}$ となり、塩を含むことにより透水係数そのものが変化することが分かる. これは一般に塩を含むことにより流体の粘性が上昇することで溶液の透水係数が減少するとされるが、熱力学的視点からしても同様に透水係数が変化することが示唆される.

なお、本節で取り扱わなかった静電気力による溶液流れ $J_v^e$ については第 3 章で、オスモティックポテンシャルによる溶液流れ $J_v^p$ については第 4 章では詳細に記す. また第 5 章では溶液の内部圧のモデル化方法について検討を行った.

## 2.4 熱および水蒸気の移動を連成した多孔質材料中における熱水分塩同時移動方程式

本節では、2.3節で示した塩溶液移動理論を基に、松本同様多孔質材料中の熱と水分および空気との相互作用を考慮した多孔質材料中における熱・水分・塩同時移動の基礎方程式を示す。なお、多孔質材料中における熱と水分、塩の移動に関する複合問題を厳密に解くためには、松本[10]のようにこれらを連成したエントロピー生成則を構築しなおす必要があるため、2.4.1節では非等温場に拡張した形としてエントロピー生成則を再度定義する。

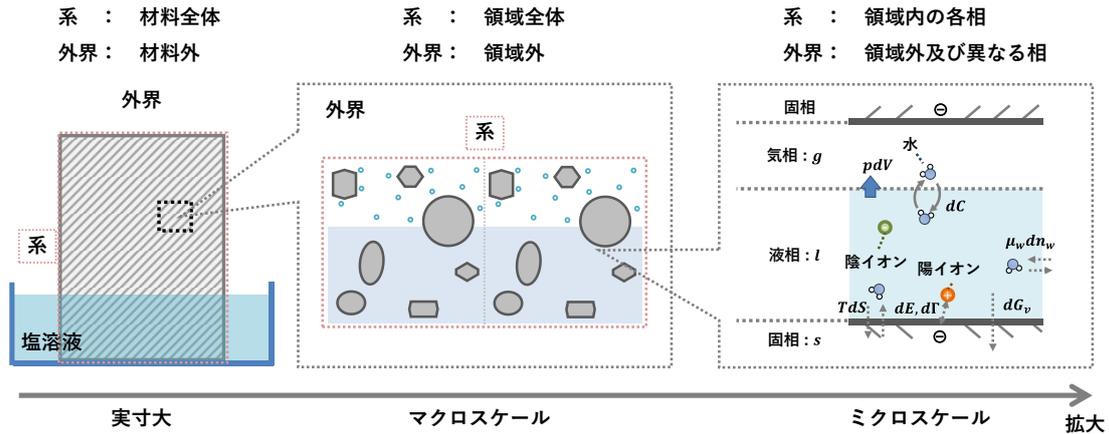


Fig. 2-10 多孔質材料中における熱と水分・塩の同時移動における想定状況

### 2.4.1 非等温場における熱・水分・塩同時移動の基礎方程式

多孔質材料中の熱と物質の同時移動を考えるにあたり、Fig. 2-10 に示すように松本同様多孔質材料を気相、液相、固相の3成分から成る均一な混合体とする。このとき気相を $g$ 、液相を $l$ 、固相を $s$ とし、各相の Gibbs 自由エネルギーを分離すると、式(2-23)同様、領域 I および II 全体全体におけるエントロピー変化量 $dS$ は以下のように与えられる。

$$dS = (dS_I^g + dS_I^l + dS_I^s) + (dS_{II}^g + dS_{II}^l + dS_{II}^s) \quad (2-71)$$

2.3.1節で示すように系内部における不可逆的なエントロピー変化量を $d_i S$ とし、領域内では平衡状態が達成されているものとする、各領域において $T = T^g = T^l = T^s$ が成り立つ。従って、

$$d_i S = \left( \frac{d_i U_I^g + d_i U_I^l + d_i U_I^s}{T_I} + \frac{d_i U_{II}^g + d_i U_{II}^l + d_i U_{II}^s}{T_{II}} \right) - \frac{\sum_k (\mu_{Ik}^g dn_{Ik}^g + \mu_{Ik}^l dn_{Ik}^l + \mu_{Ik}^s dn_{Ik}^s)}{T_I} - \frac{\sum_k (\mu_{IIk}^g dn_{IIk}^g + \mu_{IIk}^l dn_{IIk}^l + \mu_{IIk}^s dn_{IIk}^s)}{T_{II}} \quad (2-72)$$

このとき $k$ は各相の有する成分を表す。また領域 I の系内における内部エネルギー変化量の総和を $d_i U_I = d_i U_I^g + d_i U_I^l + d_i U_I^s$ とする。ここで、多孔質材料中における内部エネルギー変化量を2.3.2節と同様に考える場合、溶液と材料実質部との間における内部エネルギーの交換量のうち $dE$ および $d\Gamma$ といった保存力には以下のような関係が成り立つ。

$$dE_I = dE_I^g + dE_I^l + dE_I^s = 0 \quad (2-73)$$

同様の等式が $d\Gamma$ にも成り立つ。また、内部エネルギーの変化量を各領域内における変化量 $d_i$ と領域間における変化量 $d_{ie}$ に分離すると、系内部における内部エネルギーの変化量を $d_iU = (d_iU_I + d_iU_{II}) + (d_{ie}U_I + d_{ie}U_{II})$ と表すことが出来る<sup>3</sup>。このとき系内における熱および体積変化および物質移動によるエネルギーは保存されるため $d_{ie}U_I = -d_{ie}U_{II}$ が成り立つ。ここで系内で生じる内部エネルギーの変化 $d_iU$ は、媒質の相変化に伴う吸熱や放熱、あるいはエネルギーの散逸に伴うエネルギー変化量 $dC$ のみであり、領域内における相変化に伴うエネルギー変化量を $d_iC_I = d_iC_I^g + d_iC_I^l + d_iC_I^s$ とすると、内部エネルギー変化量の総和は以下のように表される。

$$\left( \frac{d_iU_I^g + d_iU_I^l + d_iU_I^s}{T_I} + \frac{d_iU_{II}^g + d_iU_{II}^l + d_iU_{II}^s}{T_{II}} \right) = \left( \frac{d_iC_I}{T_I} + \frac{d_iC_{II}}{T_{II}} \right) + \left( \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) d_{ie}U_I \quad (2-74)$$

ここで、領域内が均一な混合体とすると、固相・液相・気相の間には局所平衡が成り立ち、 $\mu_{Ik} = \mu_{Ik}^g = \mu_{Ik}^l = \mu_{Ik}^s$ が成立する。従って、非等温場を想定した媒質の不可逆流れによるエントロピー生成速度 $d_iS/dt$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{d_iS}{dt} = & \left( \frac{d_iC_I}{T_I} + \frac{d_iC_{II}}{T_{II}} \right) \frac{1}{dt} + \left( \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) \frac{d_{ie}U_I}{dt} \\ & - \sum_k \left\{ \frac{\mu_{Ik}}{T_I} \left( \frac{dn_{Ik}^g + dn_{Ik}^l + dn_{Ik}^s}{dt} \right) + \frac{\mu_{IIk}}{T_{II}} \left( \frac{dn_{IIk}^g + dn_{IIk}^l + dn_{IIk}^s}{dt} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2-75)$$

ここで質量保存則より、気相と液相、固相を含めた物質移動量の総和は両領域で等しいので $dn_k = dn_{Ik}^g + dn_{Ik}^l + dn_{Ik}^s = -(dn_{IIk}^g + dn_{IIk}^l + dn_{IIk}^s)$ が成り立つ。このとき物質の移動量を $\dot{n}_k = dn_k/dt$ とすると、系全体における単位体積当たりのエントロピー生成速度 $s$ は式(2-27)より以下のように変形できる。

$$s = \left( \frac{C_{v,I}}{T_I} + \frac{C_{v,II}}{T_{II}} \right) + \frac{d_{ie}U_I}{dt} \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \dot{n}_k \nabla \frac{\mu_k}{T} \quad (2-76)$$

$C_v$ は化学変化に伴う単位体積当たりのエネルギー変化量であり $d_iC/dt = \int C_v dV$ とした。なお、化学ポテンシャルは温度を含んだ関数であるため、温度を以下のように分離する [10] [17]。

$$d\mu_k = (d\mu_k)_T + \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p,n_k} dT \quad (2-77)$$

ここで、 $S_{mk} = -(\partial \mu_k / \partial T)_{p,k_k} = (\partial S / \partial n_k)_{p,T}$ とし $\nabla \mu_k = \nabla(\mu_k)_T + S_{mk} T^2 \nabla(1/T)$ とすると、式(2-76)は以下のように変形できる(A. 2.4)。

$$\begin{aligned} s = & \left( \frac{C_{v,I}}{T_I} + \frac{C_{v,II}}{T_{II}} \right) + \frac{d_{ie}U_I}{dt} \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \dot{n}_k \mu_k \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \dot{n}_k \frac{1}{T} \nabla \mu_k \\ = & \left( \frac{C_{v,I}}{T_I} + \frac{C_{v,II}}{T_{II}} \right) + \left( \frac{d_{ie}U_I}{dt} - \sum_k \dot{n}_k (\mu_k + S_{mk} T) \right) \nabla \frac{1}{T} - \sum_k \dot{n}_k \frac{1}{T} \nabla (\mu_k)_T \end{aligned} \quad (2-78)$$

なお、右辺第一項目を以下のように定義する。

<sup>3</sup>  $d_{ie}U_I = T_I d_{ie}S_I - p_I d_{ie}V_I + \sum_k \mu_{I,k} d_{ie}n_{I,k}$ である。

$$q_r = \frac{d_{ie} U_I}{dt} - \sum_k \dot{n}_k (\mu_k + S_{mk} T) \quad (2-79)$$

ここで $q_r$ は還元熱流(reduced heat flow)と呼ばれ, エネルギー変化と物質流によるエンタルピー変化の差を表す [17]. 従って, 松本同様, 多孔質材料を気相, 液相, 固相の3成分から成る均一な混合体の非等温場におけるエントロピー生成速度は以下のように表される<sup>4</sup>.

$$s = \left( \frac{C_{v,I}}{T_I} + \frac{C_{v,II}}{T_{II}} \right) + \frac{q_r}{T^2} \nabla T - \sum_k \dot{n}_k \frac{1}{T} \nabla (\mu_k)_T \quad (2-80)$$

本式を, 多孔質材料中の媒質として乾燥空気(*air*), 水分, 塩, 材料実質部を想定することで多孔質材料中の熱水分塩同時移動方程式を導く. ここで水分は気水蒸気( $w^g$ )と液水( $w^l$ ), 氷( $w^s$ ), 塩は溶液中をカチオン( $s^+$ ), アニオン( $s^-$ )あるいは結晶である塩( $s^s$ ), 材料実質部は固体( $m^s$ )として存在し, 水分および塩の化学ポテンシャルは各相で等しいものとする. このとき, 松本 [10] 同様材料実質部の移動速度は極めて遅く  $dn_{s^s} = 0$  であり, 簡便のため氷( $w^s$ )および塩結晶( $s^s$ )も同様とする. このとき Curie の対称性原理より化学変化は対称性の高い変化は流れを駆動することは出来ないので, 熱および物質の流れを線形現象論法則に従い近似すると, 多孔質材料中における熱・水分・空気・塩の移動は以下のように与えられる.

$$q_r = -L_{qq} \nabla T - L_{qa} \nabla (\mu_{air})_T - (L_{q1} + L_{qg}) \nabla (\mu_w)_T - L_{q2} \nabla (\mu_{s^+})_T - L_{q3} \nabla (\mu_{s^-})_T \quad (2-81)$$

$$\dot{n}_{air}^g = -L_{aq} \nabla T - L_{aa} \nabla (\mu_{air})_T - (L_{a1} + L_{ag}) \nabla (\mu_w)_T - L_{a2} \nabla (\mu_{s^+})_T - L_{a3} \nabla (\mu_{s^-})_T \quad (2-82)$$

$$\dot{n}_w^g = -L_{gq} \nabla T - L_{ga} \nabla (\mu_{air})_T - (L_{g1} + L_{gg}) \nabla (\mu_w)_T - L_{g2} \nabla (\mu_{s^+})_T - L_{g3} \nabla (\mu_{s^-})_T \quad (2-83)$$

$$\dot{n}_w^l = -L_{1q} \nabla T - L_{1a} \nabla (\mu_{air})_T - (L_{11} + L_{1g}) \nabla (\mu_w)_T - L_{12} \nabla (\mu_{s^+})_T - L_{13} \nabla (\mu_{s^-})_T \quad (2-84)$$

$$\dot{n}_{s^+}^l = -L_{2q} \nabla T - L_{2a} \nabla (\mu_{air})_T - (L_{21} + L_{2g}) \nabla (\mu_w)_T - L_{22} \nabla (\mu_{s^+})_T - L_{23} \nabla (\mu_{s^-})_T \quad (2-85)$$

$$\dot{n}_{s^-}^l = -L_{3q} \nabla T - L_{3a} \nabla (\mu_{air})_T - (L_{31} + L_{3g}) \nabla (\mu_w)_T - L_{32} \nabla (\mu_{s^+})_T - L_{33} \nabla (\mu_{s^-})_T \quad (2-86)$$

なお現象論係数の添え字のうち, 液水およびイオンに関するものは2.3節に相当する形で与えた. このとき熱による物質移動を Soret 効果, 物質の化学ポテンシャル差による熱移動を Dufour 効果と呼ぶ. ここで塩の存在を無視した場合, 本式は松本 [22] の熱水分同時移動理論と一致する. なお電解質および非電解質溶液や気体において Soret 効果は小さいこと [23], Dufour 効果は気体内拡散理論により極めて小さいことが知られている [24]. この式から, 気液間の相互作用および Soret 効果が微小であるとすれば液の移動は2.3で示すよう水および塩の化学ポテンシャル差に伴う移動に等しいことが分かる.

<sup>4</sup>  $\nabla \frac{1}{T} = \frac{\nabla T}{T^2}$ とした.

## 2.4.2 本研究で用いる多孔質材料中における熱水分塩同時移動方程式

前節では気相および液相の熱・水分・塩の同時移動理論を示した。本節ではこの理論に多孔質材料の存在を加えることで、多孔質材料中における熱・水分・塩の移動を表す基礎理論についてまとめる。なお、多孔質材料は移動・変形が生じず、その空隙構造は以下のような形で固相(S)・液相(L)・気相(G)に分配されているものとする (Fig. 2-11)。

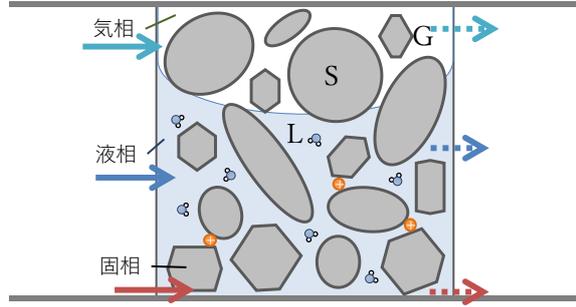


Fig. 2-11 多孔質材料中における熱物質移動

$$\varphi_S + \varphi_L + \varphi_G = 1 \quad (2-87)$$

ここで $\varphi$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]はある体積においてその相あるいは物質が占める割合を示し、通常 $1 - \varphi_S$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]を空隙率、 $\varphi_L$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]を含水率または含塩水率と呼ぶ。

### 2.4.2.1 熱収支式

多孔質材料中において熱は固相・液相・気相を通じた熱伝導や物質移動によって運ばれ、水や塩の相変化時に吸収・放熱され、それらの総和としてある領域の温度が変化する。ここで固(S)・液(L)・気(G)の全ての層において熱的平衡状態にあるとき、多孔質材料の熱収支式は以下のよう表される。

$$(c'_S \rho_S \varphi_S + c'_L \rho_L \varphi_L + c'_G \rho_G \varphi_G) \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot q - C_v \quad (2-88)$$

ここで $c'$ は比熱[J/kgK]、 $\rho$ は密度[kg/m<sup>3</sup>]を、 $q$ は熱流、 $C_v$ は相変化によるエネルギー変化量[W/m<sup>3</sup>]を表す。なお通常気相の密度は材料の密度に比べ極めて小さいため $c_G \rho_G \varphi_G \cong 0$ とする。

また熱の移動は、式(2-81)で示すような形で表される。この式では気相、液相、固相における熱伝導ならびに Soret 効果による熱の移動が含まれている。ここで一般に流体を通じた熱伝導性は固体を通じた熱伝導性より極めて悪いことから $L_{qq}$ は材料の熱伝導率 $\lambda$ [W/(m・K)]と等しく、また Soret 効果は固体熱伝導に比べ極めて小さく $L_{qa} = L_{q1} = L_{qg} = L_{q2} = L_{q3} = 0$ とすると、多孔質材料中における熱流 $q$ は以下のように与えられる。

$$q = -\lambda \nabla T \quad (2-89)$$

また、多孔質材料中に水分あるいは塩が存在する場合、水分および塩分は固液(イオン)間で凝固による吸熱あるいは融解による放熱が生じ、水分は蒸発により吸熱が、凝縮により放熱が生じる。ここで相変化量を $n'$  [mol/m<sup>3</sup>s] (吸熱方向を正)、相変化による熱発生量を $r$  [J/kg]とすると、相変化に伴う吸熱・放熱量は以下のように表される。

$$C_v = C_{v(\text{water})} + C_{v(\text{salt})} = r_{\text{water}} M_{\text{water}} n'_{\text{water}} + r_{\text{salt}} M_{\text{salt}} n'_{\text{salt}} \quad (2-90)$$

ここで $M$ はモル質量[kg/mol]である。

#### 2.4.2.2 水分収支式

水分は液相および気相の状態として移動し、相変化することで気液間で変化が生じる。ここで、固相 (s) である氷の存在を無視し、ある微小領域における水分量を  $n_w$  [mol/m<sup>3</sup>] と定義すると、気相 (g) および液相 (l) における水分の収支式は以下のように表される。

$$\frac{\partial \psi_L n_w^l}{\partial t} = -\nabla \dot{n}_w^l - n'_{water} \quad (2-91)$$

$$\frac{\partial \psi_G n_w^g}{\partial t} = -\nabla \dot{n}_w^g + n'_{water} \quad (2-92)$$

従って、気相、液相を含めた水分全体の収支式は以下のように与えられる。

$$\frac{\partial (\psi_L n_w^l + \psi_G n_w^g)}{\partial t} = -(\nabla \dot{n}_w^l + \nabla \dot{n}_w^g) \quad (2-93)$$

このとき、気相の水蒸気密度は液水の密度に比べ極めて小さく、 $\partial \psi_L n_w^l / \partial t \gg \partial \psi_G n_w^g / \partial t$  が成り立つものと仮定すると、水分の収支式は以下のように変形できる。

$$\frac{\partial \psi_L n_w^l}{\partial t} = -(\nabla \dot{n}_w^l + \nabla \dot{n}_w^g) \quad (2-94)$$

次に水分の移動について示す。液水および水蒸気の移動は 2.4.1 節で示すように温度および各媒質の移動によって生じる。ここで熱による物質移動である Soret 効果の影響は極めて小さく無視でき、乾燥空気は領域間において常に平衡しており  $\nabla(\mu_{air})_T = 0$  が成り立つものとする。加えて、Philip & De Vires [25] の示した液島効果のような気液間の水分の相互作用が微小であり  $L_{g1} = L_{1g} = 0$ 、また塩と水蒸気の相互移動の効果  $L_{g2} = L_{2g} = L_{g3} = L_{3g} = 0$  であるとする、水蒸気及び液水の移動は以下のように表される。

$$\dot{n}_w^g = -L_{gg} \nabla(\mu_w)_T \quad (2-95)$$

$$\dot{n}_w^l = -L_{11} \nabla(\mu_w)_T - L_{12} \nabla(\mu_{s^+})_T - L_{13} \nabla(\mu_{s^-})_T \quad (2-96)$$

なお水蒸気の移動は、飽和水蒸気圧を基準とした場合、水の基準化学ポテンシャル  $\mu_w^*(p_{vs}, T)$  が変化するため非等温場では利用できない。そのため松本 [22] 同様、湿り空気的全圧  $p_{air}$  を基準とすることで水蒸気の化学ポテンシャルを  $\mu_w(p_v, T) = \mu_w^*(p_{air}, T) + RT \ln(p_v/p_{air})$  とする。このとき変数分離から水蒸気の移動量は以下のように表される。

$$\dot{n}_w^g = -\lambda'_p \nabla p_v - \lambda'_{p_{air}} \nabla p_{air} \quad (2-97)$$

なお、湿り空気的全圧  $p_{air}$  は場所ごとに変わらず  $\nabla p_{air} = 0$  であるものとする、水蒸気の移動量は以下のように近似できる。

$$\dot{n}_w^g = -\lambda'_p \nabla p_v \quad (2-98)$$

一方、液水の移動は塩の移動と同時に生じる。溶液の移動は 2.3.3 節で示すように、溶液の体積流れ  $J_v$  を用いて以下のように表される。

$$J_v = -D_{sw} (\nabla p_c + \nabla p_{in} + n_x \rho_{sw} g) + J_v^e + J_v^o \quad (2-99)$$

ここで $J_v^e$ は静電気力による溶液の流れ、 $J_v^o$ は塩濃度による溶液の流れであり、それぞれ第3章および第4章にて検討を行う。ここで各媒質に対する半透膜が存在しない場合、水と溶液の体積流れには以下の関係が成り立つ。

$$\dot{n}_w^l = \frac{1}{\bar{v}_w} J_v + \dot{n}_w^{l(diff)} \quad (2-100)$$

$\dot{n}_w^{l(diff)}$ は拡散による水の移動量[mol/m<sup>3</sup>s]であり、 $\bar{v}_w$ は水のモル部分体積[m<sup>3</sup>/mol]を表し、希薄溶液においては水の濃度 $c_w$ [mol/m<sup>3</sup>]と $c_w \bar{v}_w \cong 1$ の関係にある。

#### 2.4.2.3 塩分収支式

塩分は液相中をイオンの状態で移動し、相変化によってイオンと固相の間を変化する。ある微小領域における水分量を $n_{s+}, n_{s-}$ [mol/m<sup>3</sup>]と定義すると、液相(l)におけるカチオンおよびアニオンの収支式は以下のように表される。

$$\frac{\partial \psi_L n_{s+}}{\partial t} = -\nabla \dot{n}_{s+} - n'_{salt} \quad (2-101)$$

$$\frac{\partial \psi_L n_{s-}}{\partial t} = -\nabla \dot{n}_{s-} - n'_{salt} \quad (2-102)$$

ここでアニオンとカチオンの収支式の総和を塩とするとその総和は、

$$\frac{\partial \psi_L (n_{s+} + n_{s-})}{\partial t} = -\nabla (\dot{n}_{s+} + \dot{n}_{s-}) - 2n'_{salt} \quad (2-103)$$

なお、この領域において溶液は常に電気的中性を達成するものとし、アニオンとカチオンの濃度および移動量は等しいものとする、 $n_s = n_{s+} = n_{s-}$ 、 $\dot{n}_s = \dot{n}_{s+} = \dot{n}_{s-}$ より、

$$\frac{\partial \psi_L n_s}{\partial t} = -\nabla \dot{n}_s - n'_{salt} \quad (2-104)$$

また、塩の流量は液水の移動同様、溶液の体積流れを用いて表される。ここで半透膜が存在しない場合、塩と溶液の体積流れには以下の関係が成り立つ。

$$\dot{n}_s = c_s J_v + \dot{n}_s^{diff} \quad (2-105)$$

$\dot{n}_s^{diff}$ は拡散による水の移動量[mol/m<sup>3</sup>s]、 $c_s$ は塩の濃度[mol/m<sup>3</sup>]である。なお、半透膜が存在する場合における水および塩の流量については第4章で示す。

## 2.5 本章のまとめ

本研究では粘土のような電荷を有する多孔質材料中における塩溶液の浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩濃度差を駆動力とした流れの連成問題として明らかにすることを最終的な目的とし、第2章では、その基礎となる多孔質材料中における熱と水分および塩の同時移動方程式を示すことを目的とした。なお本章ではまず物質の不可逆的な移動を議論するのにあたり必要不可欠である非平衡熱力学における基礎理論について示すとともに、非平衡熱力学に基づいた多孔質材料中に存在する塩溶液の駆動力について検討を行った。またこの検討結果をもとに、松本の多孔質材料中における熱水分同時移動方程式 [10] を塩を含んだ場合に拡張することで、多孔質材料中の熱水分塩同時移動の基礎方程式を表した。本章における検討内容は以下のようにまとめられる。

- ・非平衡熱力学に基づき、多孔質材料中における熱と水分および塩の同時移動を表す基礎方程式を示した。
- ・多孔質材料中に存在する塩溶液の駆動力として、松本同様温度および自由水を基準とした化学ポテンシャルを定義し、多孔質材料中において塩溶液の化学ポテンシャルは“毛管力”，“静電気力”，“重力”，“内部圧”，“塩濃度”に依存することを示した。
- ・多孔質材料中における熱および水分，塩分の収支を表す基礎方程式を示した。

Appendix.

### A. 2.1 混合物質の化学ポテンシャル

水分が溶質を含むことによりそのポテンシャルが変化することは様々な分野で知られている。ここで Gibbs-Duhem の式より、複数の媒質から成る混合溶液の化学ポテンシャルは以下のように表される

$$\sum_k n_k d\mu_k = -SdT + Vdp \quad (2-106)$$

ここで等温等圧過程を想定すると右辺は 0 であり、一方の媒質の化学ポテンシャル変化が他方の媒質の化学ポテンシャルをも変化させる、つまり媒質の化学ポテンシャルはそれぞれ独立ではないことを示す。このように溶質を含むことによる水の化学ポテンシャル変化分は土壌物理学の分野ではオスモティックポテンシャルと呼称されている [11].

オスモティックポテンシャルは様々な定義方法が存在するが、ここでは G.N.Lewis に従い化学ポテンシャル以下のように定義する [17].

$$\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^*(p, T) + RT \ln a_k = \mu_k^*(p, T) + RT \ln \gamma_k x_k \quad (2-107)$$

$x_k$  は成分  $k$  のモル分率、 $\mu_k^*(p, T)$  は純水の化学ポテンシャル、 $a_k$  は活量、 $\gamma_k$  を活量係数と呼ばれる。以下ではこの導出過程について示す。はじめに、Gibbs-Duhem の式より純物質の化学ポテンシャルの変化量は以下のように表される。

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (2-108)$$

$S_m = S/N$ ,  $V_m = V/N$  である。ここで等温過程では  $T$  は一定であり、圧力  $p$  に関して積分すると、

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + \int_{p_0}^p V_m dp' \quad (2-109)$$

$p_0$  は媒質の基準圧力である。ここで G.N.Lewis は化学ポテンシャルを表す式として活量  $a_k$  の概念を導入することで媒質の化学ポテンシャルを以下のように表した。

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + RT \ln a_k \quad (2-110)$$

このとき理想気体では、状態方程式  $pV = nRT$  より、

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (2-111)$$

この考えを混合理想気体に当てはめると以下のようになる。混合理想気体では、全エネルギーは各エネルギーの総和であり、エントロピーについても同様である。そのため成分  $k$  の化学ポテンシャルは以下のように表される。

$$\mu_k(p_k, T) = \mu_k(p_0, T) + RT \ln \frac{p_k}{p_0} \quad (2-112)$$

ここで  $p_k$  は成分  $k$  の分圧とすると、混合理想気体では  $p_k = px_k$  であるため、

$$\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^*(p_0, T) + RT \ln \frac{p}{p_0} x_k \quad (2-113)$$

このとき、 $p_0 = p$ とすると、

$$\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^*(p, T) + RT \ln x_k \quad (2-114)$$

従って、ある成分 $k$ の化学ポテンシャルは、混合気体の濃度割合 $x_k$ に依存する部分 $RT \ln x_k$ と、濃度に依存しない部分 $\mu_k(p, T)$ に分けることが出来る。

ここで、理想溶液が理想混合溶液と同じ形の化学ポテンシャルを使って記述することができるとすると、理想溶液の化学ポテンシャルは以下の式が成り立つ溶液として定義する。

$$\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^0(p, T) + RT \ln x_k \quad (2-115)$$

$\mu_k^0(p, T)$ は基準の化学ポテンシャルであり、 $x_k$ がほとんど1に等しい希薄溶液であれば純溶液（水溶液の場合は純水と等価）の化学ポテンシャル $\mu_k^*(p, T)$ と取ることができる。しかしながら多くの溶液では $x_k \approx 1$ が成り立たない。そのため G.N.Lewis はモル分率 $x_k$ を活量 $a_k$ で置き換えることで非理想溶液の化学ポテンシャルを以下のように表した。

$$\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^*(p, T) + RT \ln a_k \quad (2-116)$$

また、希薄溶液であれば $a_k \approx x_k$ であることから以下の形で表現される場合もある。

$$\mu_k(p, T, x_k) = \mu_k^*(p, T) + \phi_{ok} RT \ln x_k = \mu_k^*(p, T) + RT \ln \gamma_{ak} x_k \quad (2-117)$$

ここでそれぞれ、 $\gamma_{ak}$ を活量係数、 $\phi_{ok}$ を浸透係数と呼ぶ。本論文では式に示すように純溶液の化学ポテンシャル $\mu_k^*(p, T)$ からの偏差である $RT \ln a_k$ をオスモティックポテンシャルと呼称し、以降 $\mu_k^0$ はオスモティックポテンシャルと同義とする。

なお、塩溶液の場合、電解質は溶液中でカチオンとアニオンに分離するが、電解質が溶解した塩溶液は強い静電気力に支配されており、高い精度で電気的中性が成り立っていると考えられる。従って、NaCl 溶液を想定すると、1 対のイオンの化学ポテンシャルに対して平均化学ポテンシャルが以下のように定義される(A. 2.2)。

$$\mu_{\pm} = \frac{1}{2} (\mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-}) \quad \leftrightarrow \quad \mu_{NaCl} = 2\mu_{\pm} \quad (2-118)$$

#### A. 2.2 電解質溶液の化学ポテンシャル

塩溶液の場合、電解質は溶液中でカチオンとアニオンに分離するが、電解質が溶解した塩溶液は強い静電気力に支配されており、高い精度で電気的中性が成り立っていると考えられる。

ここで NaCl が溶けた系の溶解平衡を考えると、



ここで平衡のとき、NaCl 結晶とアニオンおよびカチオンの化学ポテンシャルの間には以下の関係が成り立つ。

$$\mu_{NaCl} \rightleftharpoons \mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-} \quad (2-120)$$

一方、イオンごとの化学ポテンシャルを測ることはできないため、1 対のイオンの化学ポテンシャルに対して平均化学ポテンシャルを以下のように定義する。

$$\mu_{\pm} = \frac{1}{2} (\mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-}) \quad \leftrightarrow \quad \mu_{NaCl} = 2\mu_{\pm} \quad (2-121)$$

NaCl の平均化学ポテンシャルは、前述の活量係数を用いて以下のように表される。

$$\begin{aligned} \mu_{\pm} &= \frac{1}{2} \left\{ \mu_{Na^+}^0 + RT \ln (\gamma_{ak(Na^+)} x_{Na^+}) + \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln (\gamma_{ak(Cl^-)} x_{Cl^-}) \right\} \\ &= \mu_{\pm}^0 + RT \ln \sqrt{\gamma_{ak(Na^+)} \gamma_{ak(Cl^-)} x_{Na^+} x_{Cl^-}} \end{aligned} \quad (2-122)$$

ただし、電解質の活量係数 $\gamma_{ak}$ は理想溶液に対して定義される。ここで $m_k$ を成分 $k$ のモル量、 $m_0$ を溶液の全成分のモル量とすると、 $\gamma_{ak\pm} = \frac{1}{2} (\gamma_{ak(Na^+)} \gamma_{ak(Cl^-)})$ 、 $x_{Na^+} = m_{Na^+}/m_0$ 、 $x_{Cl^-} = m_{Cl^-}/m_0$ であり、式(2-122)は以下のように変形できる。

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \sqrt{\frac{\gamma_{ak\pm}^2 m_{Na^+} m_{Cl^-}}{m_0^2}} \quad (2-123)$$

#### A. 2.3 重力の取り扱いについて

2.3.2.3 節で示すように、単位体積当たりの溶液が有する重力エネルギーは $\rho_{sw}gz$ で表される。ここで、地球の重心との距離が変わらない、すなわち水平方向には重力による駆動力は働かないため、地球に対し垂直方向を $z$ とすると、重力による駆動力 $F_g$ は以下のように表される。

$$F_g = \frac{\partial \rho_{sw}gz}{\partial z} \quad (2-124)$$

$n_x$ および $g$ は一定であるので与式は以下のように変形できる。

$$F_g = gh \frac{\partial \rho_{sw}}{\partial z} + \rho_{sw}g \frac{\partial z}{\partial z} \quad (2-125)$$

ここで右辺第一項目は浮力項である。ここでは溶液の密度差は微小であり、 $n_x = \partial z / \partial z$ とすると、重力による駆動力は以下のように与えられる。

$$F_g = n_x \rho_{sw}g \quad (2-126)$$

$n_x$ は重力に対する応答性を示し、地上面に対し垂直のとき1、水平のとき0である。

#### A. 2.4 化学ポテンシャルの温度依存性の分離方法

Prigogine [17]より、以下のように式変形が成り立つ。

$$\left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p, n_k} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T} = \left[ \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_{p, T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{p, T} \quad (2-127)$$

また、 $S_{mk} = -(\partial \mu_k / \partial T)_{p, n_k} = (\partial S / \partial n_k)_{p, T}$ とすると、

$$\left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p, n_k} \nabla T = -S_{mk} \nabla T = S_{mk} T^2 \left( \nabla \frac{1}{T} \right) \quad (2-128)$$

## 参考文献

- [1] 岩田進午, “土壤水に関する熱力学的考察,” *農業技術研究所報告, B, 土壤肥料*, 第 24 号, pp. 101-126, 1973.
- [2] P. F. Low, "Effect of osmotic pressure on diffusion rate of water," *Soil Science*, vol. 80, pp. 95-100, 1955.
- [3] W. D. Kemper, ""Movement of Water as Effected by Free Energy and Pressure Gradients: I. Application of Classic Equations for Viscous and Diffusive," *Soil science society of America journal*, vol. 25, no. 4, pp. 255-260, 1961.
- [4] A. Poupeller, “Transport and crystallization of dissolved salts in cracked porous building materials,” *Ph.D. thesis*, 2007.
- [5] A. Niocali, “Modelling and numerical simulation of salt transport and phase transitions in unsaturated porous building materials,” *Ph.D. thesis*, 2008.
- [6] H. Derluyn, “Salt transport and crystallization in porous limestone: Neutron - X-Ray imaging and poromechanical modeling,” *Ph.D. thesis*, 2012.
- [7] T. Q. Nguyen, J. Petkovic', P. Dangla and V. Baroghel-Bouny, "Modelling of coupled ion and moisture transport in porous building materials," *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 2185-2195, 2008.
- [8] プリゴジーン, デフェイ (訳) 妹尾学, 化学熱力学 I, みすず書房, 1966.
- [9] A. V. Luikov and Yu. A. Mikhailov, *Theory of Energy and Mass Transfer*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1961.
- [10] 松本衛, “建築壁体における熱水分の同時移動および水分蓄積に関する研究,” *博士論文*, 1979.
- [11] 土壤物理学会, 新編土壤物理用語辞典, 養賢堂, 2002.
- [12] O. Kedem and A. Katchalsky, "Themodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes," *Biochemica et Biophysica Acta*, vol. 27, pp. 229-246, 1958.
- [13] H. W. Olsen, "Simultaneous Fluxes of Liquid and Charge in Saturated Kaolinite," *Soil science society of America journal*, vol. 33, pp. 338-344, 1969.
- [14] P. H. Groenevelt and G. H. Bolt, "NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS OF THE SOIL-WATER SYSTEM," *Hydrology*, vol. 7, pp. 358-388, 1969.
- [15] A. Katchalsky and P. Curran (訳) 青野修, 木原裕, 大野宏毅, 生物物理学における非平衡の熱力学, みすず書房, 1975.

- [16] S. R. D. Groot, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, 1984.
- [17] イリヤ・プリゴジン, ディリプ・コンデブディ (著) 妹尾学, 岩本和利 (訳), 現代熱力学－熱機関から散逸構造へー, 朝倉書店, 2001.
- [18] G. M. Barrow (訳) 大門寛, 堂免一成, バーロー物理化学 (上) 第 6 版, 東京化学同人, 1999.
- [19] L. Onsager, "RECIPROCAL RELATIONS IN IRREVERSIBLE PROCESSES. I.," *Physical Review*, vol. 37, pp. 405-426, 1931.
- [20] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の科学, 丸善出版, 2001.
- [21] W. A. Jury and R. Horton (訳) 取出伸夫, 井上光弘, 長裕幸, 西村拓, 諸泉利嗣, 渡辺晋生, 土壌物理学 土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用, 築地書館, 2006.
- [22] 松本衛, 新建築学大系 10 環境物理, 第 3 章 湿気, 彰国社, 1984.
- [23] J. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, New York: Academic Press, 1960.
- [24] R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, 1960.
- [25] J. R. Philip and D. A. De Vries, "Moisture Movement in Porous Materials under Temperature Gradients," *Transactions American Geophysical Union*, vol. 38, no. 2, pp. 222-232, 1957.

## 第3章. 電荷を有する多孔質材料中溶液の静電気力による移動理論

### 3.1 はじめに

電磁気力による塩溶液の移動は、医学や生理学の分野を含め広く知られている現象であり、例えば塩溶液に電位差を与えると電位差により荷電粒子が移動するといった電気泳動現象や、固液界面に電圧を与えることで荷電粒子の移動に伴い溶液が移動する電気浸透現象が生じることなどは広く知られている。

第2章で述べるように自然界には粘土鉱物のように材料の形成過程の段階で電荷を有するものがある。これらの材料は、大抵その表面電荷を打ち消すような表面電荷と対になるイオン（対イオン）を吸着することで電気的中性を保っている。ここで、電氣的に中性な塩溶液が粘土の表面に存在しているような状況を考える。このとき表面電荷と対の電荷を有するイオン（対イオン）は静電気力により材料近傍に集まるようになる。このように粘土やコロイド表面に存在する塩溶液のうち対イオンの集中した層は電気二重層（あるいは拡散電気二重層）[1]と呼ばれ、土壌やコロイド科学の分野において広く知られている。

そのため、土壌物理学の分野では材料の静電気力に由来する塩溶液の移動についてしばしば検討がなされている。一方、この分野では塩溶液移動の駆動力として塩溶液の移動の結果生じる Streaming Potential [2] および外的な因子によって形成される静電ポテンシャルを提案している [3] が、本研究や松本 [4] のように非平衡熱力学に基づいた多孔質材料中の微小領域を考えた際にこれらの駆動力をどのように適用して良いのか不明瞭であること、また土壌分野では一般に土粒子が容易に移動・変形することを前提としていることから本研究においてこれらの理論がそのまま適用できるかについては議論の余地が残る。

そのため本章では多孔質材料の有する静電気力に由来する塩溶液の移動現象を明らかにすることを目的とし、まず土壌物理学およびコロイド科学における電気二重層に関する知見を元に多孔質材料中の塩溶液の水およびイオン分布について考察する。またこれらの考察を基に、電気二重層を考慮した多孔質材料中の塩溶液の平均的な化学ポテンシャルを明らかにし、非平衡熱力学に基づいた静電気力による塩溶液移動の基礎方程式を導くものとする。

### 3.2 溶液の電気二重層構造の概要

塩溶液のように荷電粒子が比較的自由に動ける媒質が、電荷を有する材料表面と接すると、溶液中の媒質には材料電場に応じた分布が生じる。このような分布構造を電気二重層（もしくは、拡散電気二重層）と呼ぶ [1]。電気二重層構造は静電気力による塩溶液の移動を考えるにあたり極めて重要な問題であるため、本節では既往研究をもとに電気二重層中における電場及び荷電粒子の分布構造について明らかにするとともに、本研究における塩溶液の電気二重層構造の基本的な考えについて示すものとする。

#### 3.2.1 SGC モデルに基づく電気二重層の構造 —拡散層とヘルムホルツ層—

塩溶液が負に帯電した材料表面に凝縮している場合、材料が形成する電場に応じて溶液中のカチオンは引き寄せられ、アニオンは遠ざけられる。そのため溶液内の粒子は不均一に分布する。このとき溶液と材料界面近傍の荷電粒子の集中する層は電気二重層、表面電荷の影響が無い部分はバルク層と呼ばれる (Fig. 3-1)。

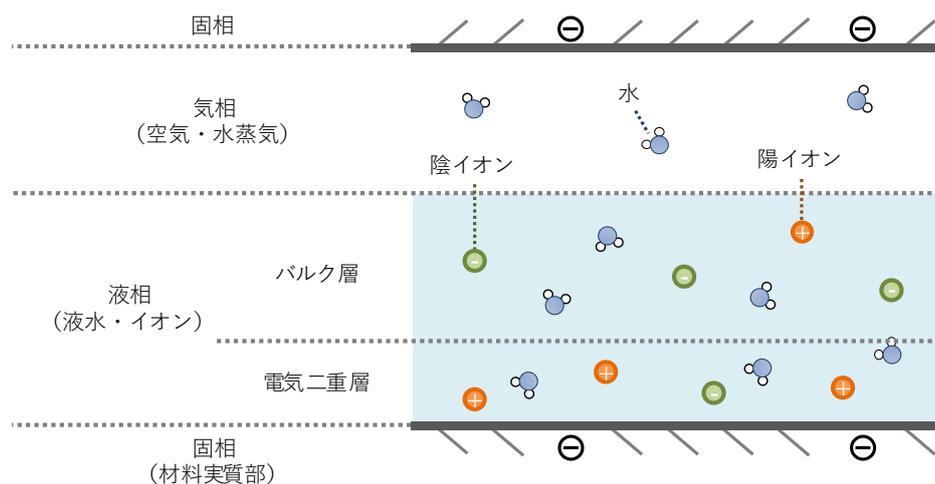


Fig. 3-1 表面電荷と電気二重層構造

また、電気二重層内は材料電荷による静電気力の影響が強く及ぶが、その内部では電場がさらに不均一に分布していくつかの構造に分類される。ここで本研究では Stern - Gouy - Chapman による電気二重層モデル [1] (以下; SGC モデル) を参考に塩溶液の構造を分類する。

Fig. 3-2 に示すように、SGC モデルでは電気二重層中の溶液をヘルムホルツ層と拡散層 (グイーチャップマン層) に分類する。ヘルムホルツ層は、特異吸着したイオン種および直接表面に接触した溶媒分子が位置する内部ヘルムホルツ面 (以下 IHP 面) と、完全に溶媒和したイオンが最接近する外部ヘルムホルツ面 (以下 OHP 面) から構成され、この層に蓄えられる電荷は、帯電表面に接する媒質の分子構造と誘電的性質のみに依存するとされる。また、ヘルムホルツ層内に存在するイオン種は熱運動をしていないとみなしている。

拡散層は、表面電荷と動的なイオン分布と電氣的に釣り合う OHP の外側の層を指す。拡散層内では溶媒およびイオン種は熱運動しており、イオン種の濃度は拡散層中の電位に応じて分布する。なお、動電学に基づき各層の相対運動を議論する際、イオンが流動する最接近界面をすべり面と呼び、OHP 面より少し離れた位置に存在すると予想されている。またすべり面における電位をゼータ電位と呼び、実験的に測定が可能である。

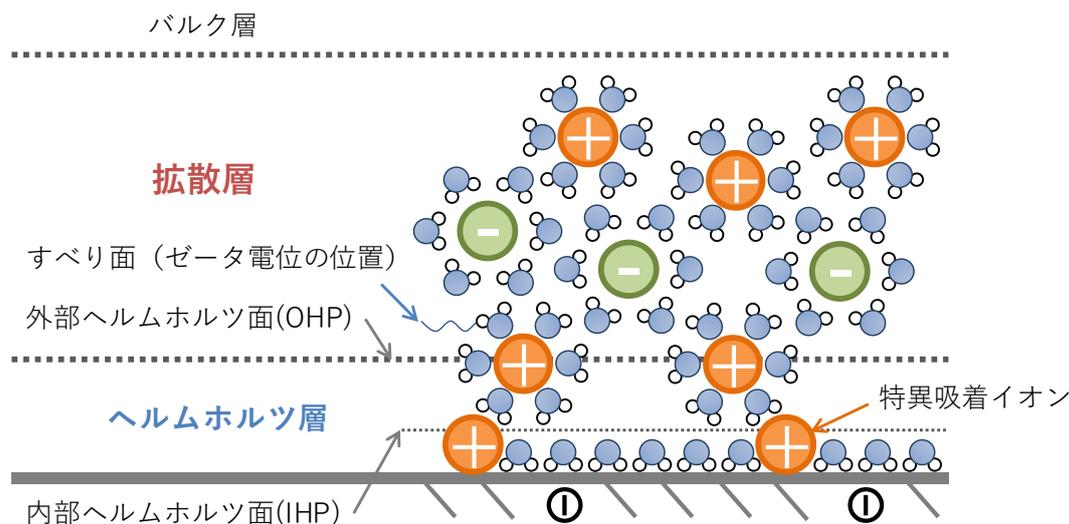


Fig. 3-2 SGC モデルに基づく電気二重層中の構造

### 3.2.2 電気二重層中の電位分布と対イオンの分布

溶液の電気二重層構造は、コロイドの分散および凝縮といった現象と密接に結びついている。例えば豆乳のような分散コロイドは凝固剤であるにがりを加えることで凝固することが知られているが、これは凝固剤を加えることにより電気二重層の厚みが縮小することが原因とされている。このようなコロイド粒子の安定性は、コロイド粒子間の相互作用エネルギーを静電相互作用による斥力成分とファンデルワールス力による引力成分の和と仮定する DLVO (Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek) 理論によって説明がなされている。以下では DLVO 理論に基づく、電気二重層中の厚みおよび電位分布について示す。

電気二重層は大きくヘルムホルツ層と拡散層に分類される。ここでヘルムホルツ層内に吸着したイオンは熱運動をしないものとする。ゼータ電位は材料が有する電荷と吸着したイオンの数に応じて一意に定まる。ここで Fig. 3-3 に示すようにゼータ電位  $\phi_\zeta$  を持つ面が無限に広がる 1 次元場を考える。拡散層中の電位を  $\phi(x)$ 、拡散層に分布する対イオンがボルツマン分布に従い存在すると仮定すると、対イオン濃度  $c_i(x)$  は以下の式で表される。

$$c_i(x) = c_{aq} \exp\left(-\frac{z_i e [\phi(x) - \phi_{aq}]}{k_B T}\right) \quad (3-1)$$

ここで、添え字 $aq$ はバルク層における値を、 $z_i$ はイオン電荷[-]、 $e$ は素電荷[C]、 $k_B$ はボルツマン定数[J/K]、 $T$ は絶対温度[K]を表す。次に、溶液中の電位分布をデバイ長の逆数 $\kappa$ を用いて表すと [1]より以下のようなになる。

$$\phi(x) = \{\phi_\zeta - \phi_{aq}\} \exp(-\kappa x) \quad (3-2)$$

なお、パラメーター $\kappa$ は次式で与えられる。

$$\kappa = \left( \frac{2z^2 e^2 N_A c_{aq}}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-3)$$

$N_A$ はアボガドロ定数、 $\epsilon$ は媒質の比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率を表す。以上より、等温過程では拡散層中の電位 $\phi(x)$ は“ゼータ電位 $\phi_\zeta$ ”・“バルク層の電位 $\phi_{aq}$ ”に依存し、対イオン濃度 $c_i(x)$ はこれらに加え“バルク層の対イオン濃度 $c_{aq}$ ”に依存していることが分かる。

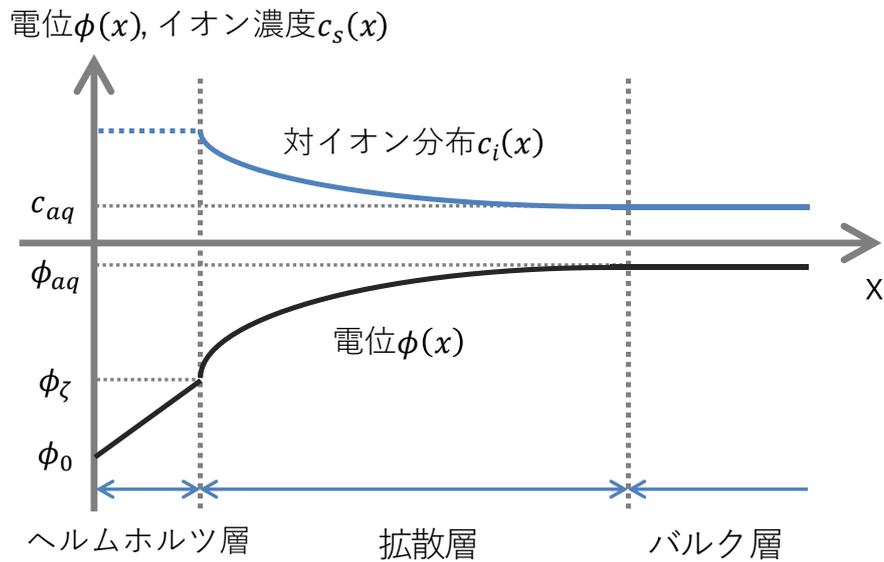


Fig. 3-3 電気二重層中における電位および対イオン分布

### 3.3 電気二重層構造を考慮した多孔質材料中溶液の静電エネルギー

電気二重層構造は静電気力による塩溶液の移動を考えるにあたり極めて重要な問題であるが、第2章で示すような多孔質材料中における気相・液相・固相の同時問題を解くためには電気二重層構造を含めた微小領域の平均的なエネルギー構造を定義する必要がある。ここで多孔質材料中の微小領域はバルク層および拡散層、ヘルムホルツ層全ての層を含むものとし、領域内の静電エネルギーとは各層の有する静電エネルギーの総和を指すものとする。このとき、各層の静電エネルギーは溶液の平均的な塩濃度および体積に応じて変化するため、これらを結びつけるモデルが必要となる。以下では溶液の平均的な塩濃度および体積が電気二重層中の電位および対イオン数に与える影響について考察を行い、各層における静電エネルギーについて検討を行った。

#### 3.3.1 電気二重層を考慮した溶液構造のモデル化

ある不均一な系を巨視的に一つの性質として捉えるには、巨視的な構造と微視的な構造の両側面からのアプローチが必要不可欠である。ここで、電気二重層のような微視的構造と溶液の巨視的な塩濃度や体積の関係について Fig. 3-4 に示すような状況を想定し、以下のような仮定のもと検討を行う。

- ・溶液全体を巨視的に捉えるとカチオンとアニオンの量は等しく、電気的中性が成り立つ。
- ・一方、微視的に捉えると電気二重層とバルク層ではカチオンとアニオンの数には差がある。
- ・温過程を想定した場合、拡散層中の電位はゼータ電位およびバルク層の電位に依存し、対イオン数はバルク層の対イオン数に依存する。

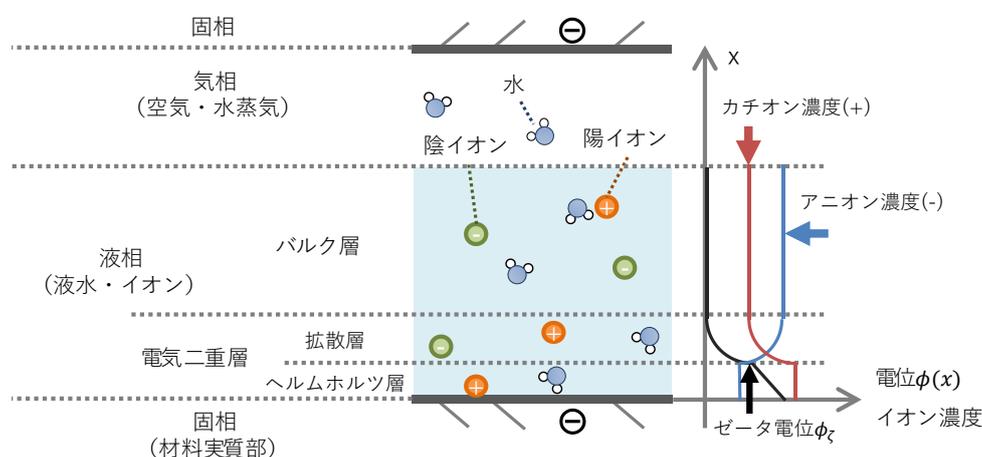


Fig. 3-4 ある領域における電位とアニオンおよびカチオンの不均一分布

なお、電気二重層中の電位分布を $\phi^x$  [V]、対イオン数を $n_i^x$  [mol]とし、対イオン数はカチオン数 $n_{s+}^x$  [mol]とアニオン数 $n_{s-}^x$  [mol]の差として以下のように表されるものとする。

$$n_i^x = n_{s+}^x - n_{s-}^x \quad (3-4)$$

### 3.3.1.1 溶液の平均的な塩濃度と電気二重層中の電位および対イオン数

コロイドの凝集を生じさせる塩析が高塩濃度の塩溶液中でのみ生じることからも分かるように、コロイド粒子間の静電斥力、つまり電気二重層中、特に拡散層中の電位は周辺溶液の塩濃度に強く依存するものと考えられる。ここで、本研究では Fig. 3-5 に示すように溶液全体の塩濃度と電気二重層中の電位 $\phi^x$ [V]および対イオン数 $n_i^x$ [mol]に以下のような仮定を置く。

- ・ヘルムホルツ層内に特異吸着する対イオンの数は溶液全体の塩濃度に比例する。
- ・ゼータ電位 $\phi_\zeta$ はヘルムホルツ層内に特異吸着するイオンの数に比例する。
- ・拡散層中の電位 $\phi^x$ はゼータ電位 $\phi_\zeta$ およびバルク溶液の電位に依存する。

例えば、塩濃度が増加することでヘルムホルツ層内に特異吸着するイオン数は増加する。対イオン数が増加することでゼータ電位ならびに拡散層中の電位が低下し、拡散層中に分布する対イオンの数 $\phi^x$ は減少する。従って、ヘルムホルツ層中の静電エネルギーは増加するが拡散層中の静電エネルギーは減少する。

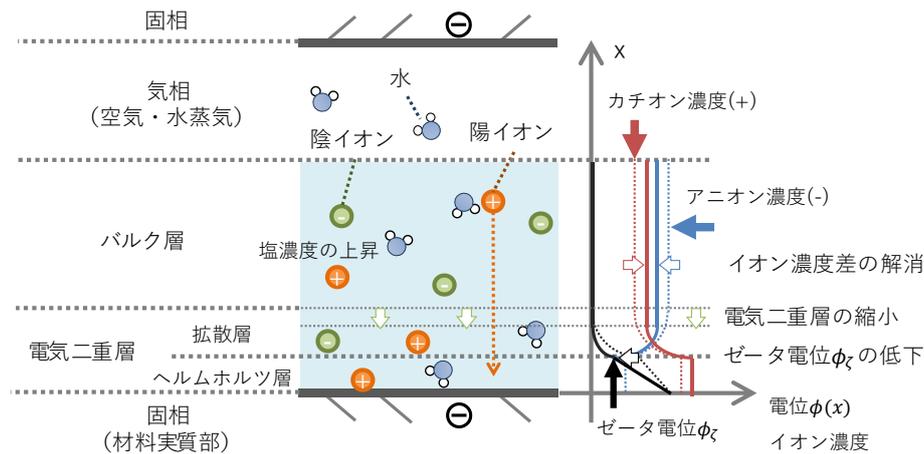


Fig. 3-5 周辺溶液の塩濃度上昇と電気二重層中の電位および対イオン数の関係

### 3.3.1.2 溶液の体積変化と電気二重層中の対イオン数

次に溶液の体積変化が電気二重層構造に与える影響について検討を行う。ある領域における溶液全体の体積を $V_{sw}$ 、溶液のうち電気二重層の体積を $V_{edl}$ とする。このとき領域全体として電気的中性が成り立つため、イオン数には以下の等式が成り立つ。

$$\int_0^{V_{edl}} \frac{\partial n_i^x}{\partial V} dV + \int_{V_{edl}}^{V_{sw}} \frac{\partial n_i^x}{\partial V} dV = 0 \quad (3-5)$$

ここで Fig. 3-6 に示すように、溶液の塩濃度は変化せず、体積のみが上昇した場合を考える。塩濃度が変化しないとき、ヘルムホルツ層に特異吸着するイオン数は変化しないため電気二重層の体積 $V_{edl}$ は一定である。従って左辺第二項目の体積のみが増加することから、バルク層中の対イオン濃度は減少し、電気二重層中の対イオン濃度は増大することが期待される。ただし、こ

の現象は溶液の体積が電気二重層よりも十分大きくなると無視できるほど小さくなるものと想定される。

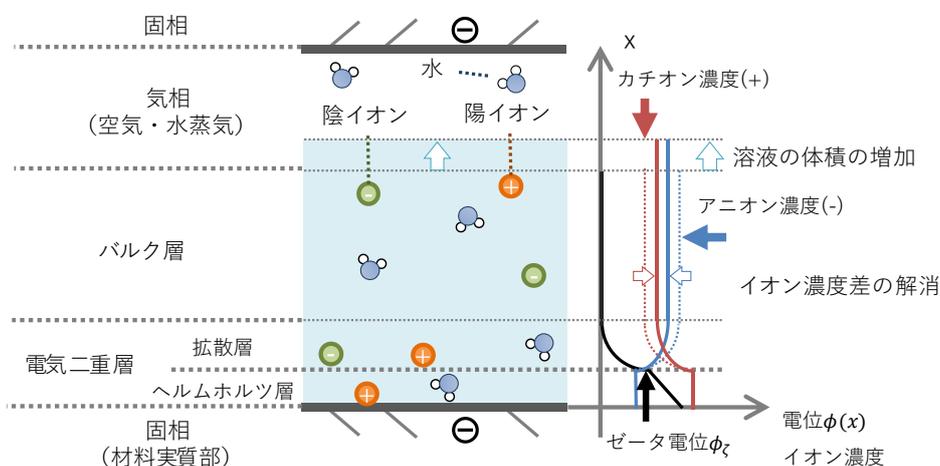


Fig. 3-6 電気二重層を考慮したある領域内におけるアニオンおよびカチオン濃度

### 3.3.1.3 電気二重層中の電位と対イオン数のモデル化方法

以上のように、多孔質材料中溶液の電気二重層構造が溶液全体の体積と平均的な塩濃度に依存するものと仮定すると、電気二重層中の電位と対イオン数は以下のようにモデル化される。

ヘルムホルツ層：

- ・ヘルムホルツ層内に特異吸着するイオン数は溶液の平均的な塩濃度に比例し、特異吸着イオンの増加はゼータ電位 $\phi_\zeta$ の低下を引き起こす。

拡散層：

- ・拡散層中の電位および対イオン数 $n_i^x$ は、“ゼータ電位 $\phi_\zeta$ ”・“バルク層の電位 $\phi^{aq}$ ”，“バルク層の対イオン数 $n_i^{aq}$ ”に依存する。

- ・ゼータ電位 $\phi_\zeta$ およびバルク層の電位 $\phi^{aq}$ はバルク層の対イオン数 $n_i^x$ に依存し、バルク層の対イオン数 $n_i^x$ はゼータ電位 $\phi_\zeta$ および溶液の体積に依存する。

- ・拡散層中の電位 $\phi^x$ および対イオン数 $n_i^x$ は、溶液の塩濃度および体積に依存する関数とみなされる。

### 3.3.2 多孔質材料中溶液が有する静電エネルギーと化学ポテンシャル

本節では 3.3.1 節で行った電気二重層のモデル化を元に、拡散層とヘルムホルツ層の静電エネルギーについて検討を行う。またこの結果を用い、ある領域内に存在する塩溶液の平均的なエネルギーとして溶液の有する化学ポテンシャルについて検討を行う。

#### 3.3.2.1 拡散層中の溶液が有する静電エネルギー

3.3.1.3 節で示すように、拡散層中の電位  $\phi^x$  および対イオン数  $n_i^x$  は、溶液の体積および平均的な塩濃度に依存する関数である。

ここで、拡散層中の溶液が有する静電エネルギーの総量  $E_d$  [J] を、各位置における対イオンが有する静電エネルギーの総和と考え、共イオン（材料電荷と同じ符号のイオン）は材料電位からの静電エネルギーに影響を及ぼさないものと仮定する。このとき、電位および対イオン分布が  $x$  軸方向にのみ不均一な 1 次元場 (Fig. 3-7) を想定すると、拡散層中の溶液が有する静電エネルギー総量  $E_d$  は以下のように表される。

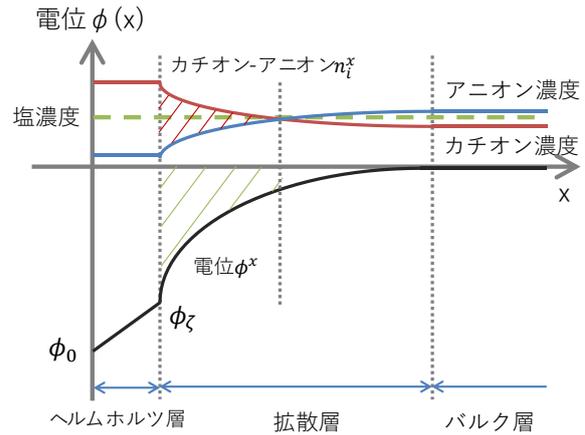


Fig. 3-7 電気二重層が有するエネルギー

$$E_d = \int F z_i^x n_i^x \phi^x dx \quad (3-6)$$

#### 3.3.2.2 ヘルムホルツ層と接する溶液が有する静電エネルギー

ヘルムホルツ層は溶媒和した対イオン一分子程度の領域であるため、層内の電位はほぼ一定である。そのためヘルムホルツ層中の静電エネルギーは以下のように与えられる。

$$E_h = \Sigma F z_i^h n_i^h \phi^h \quad (3-7)$$

$z_i^h$ ,  $n_i^h$ ,  $\phi^h$  はそれぞれヘルムホルツ層内に特異吸着する対イオンの価数[-], イオン数[mol], 電位[V]である。ここでヘルムホルツ層を系の一部とみなした場合、本式をそのまま適用することが可能である。一方、SGC モデルに基づいた場合、この層に吸着するイオンは熱運動をしていないものと見なされるため、溶液に対する外界とみなす方が妥当であるように考えられる。

ここでヘルムホルツ層に特異吸着するイオンを外界と見なした場合、この特異吸着イオンにより溶液が有する静電エネルギー  $E_h$  [J] は、特異吸着イオンと溶液間との水和や静電気力による結合力と等しく、ヘルムホルツ層の電位ではなく特異吸着イオンの数にのみ依存する関数として与えられるものと期待される。特異吸着イオンを系内とみなすか外界とみなすかは議論の余地が残るが、以下ではまずヘルムホルツ層の有する静電エネルギー  $E_h$  が層内の対イオン数、つまりは溶液の平均的な塩濃度に比例する関数であるという考えのもと検討を行う。

### 3.3.2.3 静電気力による多孔質材料中溶液の化学ポテンシャル変化

バルク層および電気二重層を含めた溶液全体の単位体積当たりの溶液が有する静電エネルギー密度 $E_{vol}$  [J/m<sup>3</sup>]は、拡散層中の溶液の有する静電エネルギーの総和 $E_d$ と、ヘルムホルツ層に特異吸着するイオンによる静電エネルギー $E_h$ を用い以下のように与えられる。

$$\int E_{vol} dV_{sw} = E_d + E_h \quad (3-8)$$

このとき、溶液の有する静電エネルギーと媒質の化学ポテンシャルには以下のような関係が成り立つ。

$$\int E_{vol} dV_{sw} = \sum_k n_k \mu_k^e \quad (3-9)$$

$$E_{vol} dV_{sw} + \int dE_{vol} dV_{sw} = \sum_k (n_k d\mu_k^e + \mu_k^e dn_k) \quad (3-10)$$

ここで、媒質を水(w)と1種類のカチオン(s<sup>+</sup>)およびアニオン(s<sup>-</sup>)に限定すると、水の物質変化に伴う静電エネルギーの変化は以下のように表される。

$$\mu_w^e + \sum_k \left( \frac{\partial \mu_k^e}{\partial n_w} n_k \right) = E_{vol} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} + \int \frac{\partial E_{vol}}{\partial n_w} dV_{sw} \quad (3-11)$$

左辺第二項目は第2章で示したオスモティックポテンシャルに相当する。ここでオスモティックポテンシャルは静電気力に依存しないため左辺第二項目を0とすると、与式は以下のように与えられる<sup>5</sup>。

$$\mu_w^e = E_{vol} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} + \frac{\partial (E_d + E_h)}{\partial n_w} \quad (3-12)$$

従って、静電エネルギーによる各化学ポテンシャルへの寄与分は以下ようになる。

$$\mu_w^e = F \int z_i^x \left( n_i^x \frac{\partial \phi^x}{\partial n_w} + \phi^x \frac{\partial n_i^x}{\partial n_w} + \frac{n_i^x \phi^x}{V_{sw}} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} \right) dx + \frac{E_h}{V_{sw}} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} + \frac{\partial E_h}{\partial n_w} \quad (3-13)$$

$$\mu_{s^+}^e = F \int z_i^x \left( n_i^x \frac{\partial \phi^x}{\partial n_{s^+}} + \phi^x \frac{\partial n_i^x}{\partial n_{s^+}} + \frac{n_i^x \phi^x}{V_{sw}} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_{s^+}} \right) dx + \frac{E_h}{V_{sw}} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_{s^+}} + \frac{\partial E_h}{\partial n_{s^+}} \quad (3-14)$$

$$\mu_{s^-}^e = F \int z_i^x \left( n_i^x \frac{\partial \phi^x}{\partial n_{s^-}} + \phi^x \frac{\partial n_i^x}{\partial n_{s^-}} + \frac{n_i^x \phi^x}{V_{sw}} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_{s^-}} \right) dx + \frac{E_h}{V_{sw}} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_{s^-}} + \frac{\partial E_h}{\partial n_{s^-}} \quad (3-15)$$

ここで、3.3.1節の仮定より、拡散層中の電位 $\phi^x$  [V]は溶液の平均的な塩濃度 $c_s$ のみに依存する関数 $\phi^x(c_s)$ であり、拡散層中の対イオン数 $n_i^x$  [mol]は溶液の体積 $V_{sw}$  (あるいは溶液の体積を空隙率で除した体積含水率 $\psi$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]) および平均的な塩濃度 $c_s$ のみに依存する関数 $n_i^x(c_s, \psi)$ であり、ヘルムホルツ層に特異吸着するイオンによる静電エネルギーは溶液の平均的な塩濃度 $c_s$ のみに依存する関数 $E_h(c_s)$ である。ここで各媒質のモル数の変化は溶液の体積および塩濃度に影響を与えるため、材料電荷による静電気力は溶液全体の化学ポテンシャルに影響を与えることが分か

<sup>5</sup>  $\int \frac{\partial E_{vol}}{\partial n_w} dV_{sw} = \int \frac{\partial}{\partial n_w} \frac{\partial (E_d + E_h)}{\partial V_{sw}} dV_{sw}$  である。

る。例えば、拡散層中の電位 $\phi^x$ および対イオン数 $n_i^x$ 、ヘルムホルツ層に特異吸着するイオンによる静電エネルギー $E_h$ と水のモル量には以下の関係が成り立つ。

$$\frac{\partial \phi^x}{\partial n_w} = \frac{\partial \phi^x}{\partial c_s} \frac{\partial c_s}{\partial n_w} \quad (3-16)$$

$$\frac{\partial n_i^x}{\partial n_w} = \frac{\partial n_i^x}{\partial c_s} \frac{\partial c_s}{\partial n_w} + \frac{\partial n_i^x}{\partial \psi} \frac{\partial \psi}{\partial V_{sw}} \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} \quad (3-17)$$

$$\frac{\partial E_h}{\partial n_w} = \frac{\partial E_h}{\partial c_s} \frac{\partial c_s}{\partial n_w} \quad (3-18)$$

なお、以下では特筆しない限り塩濃度 $c_s$ は体積基準モル濃度[mol/m<sup>3</sup>]とする。また、空隙率が変化しない限り溶液の体積 $V_{sw}$ と飽和度 $S_l$ は比例する。ここで簡便のため以下のような関数を定義する。

$$\bar{c}_w = \frac{\partial c_s}{\partial n_w}, \quad \bar{v}_w = \frac{\partial V}{\partial n_w} \quad (3-19)$$

$\bar{v}_w$ はモル部分体積[m<sup>3</sup>/mol]であり、 $\bar{c}_w$ は便宜上モル塩濃度[mol(salt)/mol(water)m<sup>3</sup>]と呼称する。また、溶質が1価のイオンで構成されており、部分モル体積ならびにモル塩濃度はカチオン、アニオンで等しく $\bar{v}_s = 1/2\bar{v}_{s+} = 1/2\bar{v}_{s-}$ かつ $\bar{c}_s = 1/2\bar{c}_{s+} = 1/2\bar{c}_{s-}$ とすると、カチオンおよびアニオンについても同様に書くことができる。

$$\frac{\partial \phi^x}{\partial n_{s+}} = \frac{\partial \phi^x}{\partial n_{s-}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \phi^x}{\partial c_s} \bar{c}_s \quad (3-20)$$

$$\frac{\partial n_i^x}{\partial n_{s+}} = \frac{\partial n_i^x}{\partial n_{s-}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial n_i^x}{\partial c_s} \bar{c}_s + \frac{\partial n_i^x}{\partial V} \bar{v}_s \right) \quad (3-21)$$

ここで、 $\bar{v}_w$ および $\bar{c}_w$ は溶液の全体の平均的な特性であり積分の外に出すことができるため、拡散層中溶液の静電気力による化学ポテンシャル変化を以下のように再定義する。

$$\bar{\phi}_c = F \int z_i^x n_i^x \frac{\partial \phi^x}{\partial c_s} dx \quad (3-22)$$

$$\bar{n}_c = F \int z_i^x \phi^x \frac{\partial n_i^x}{\partial c_s} dx \quad (3-23)$$

$$p_e = F \int z_i^x \left( \phi^x \frac{\partial n_i^x}{\partial V} + \frac{n_i^x \phi^x}{V_{sw}} \right) dx + \frac{E_h}{V_{sw}} \quad (3-24)$$

従って、電気二重層による水の電気化学ポテンシャル変化は以下のように表される。

$$\mu_w^e = \bar{c}_w \left( \bar{\phi}_c + \bar{n}_c + \frac{\partial E_h}{\partial c_s} \right) + \bar{v}_w p_e \quad (3-25)$$

$$\mu_{s+}^e = \mu_{s-}^e = \frac{1}{2} \left\{ \bar{c}_s \left( \bar{\phi}_c + \bar{n}_c + \frac{\partial E_h}{\partial c_s} \right) + \bar{v}_s p_e \right\} \quad (3-26)$$

ここで右辺第一項目は媒質の化学ポテンシャルのうち溶液の平均的な塩濃度に依存する部分を、第二項目は溶液の体積、もしくは飽和度に依存する項を表す。

### 3.3.3 電気二重層の分離に関する考察

電気二重層をヘルムホルツ層と拡散層に分離することは静電気力による塩溶液移動の駆動力を考えるのに有意義であるだけでなく、次章で扱う粘土中の浸透現象とも深く結びついていることから本理論の中核を担っている問題と言えよう。一方で、多孔質材料中溶液のバルクな流れを考えた場合、この分離は溶液移動の駆動力を幾分か煩雑にしまうおそれがある。

例えば、溶液の体積が電気二重層より遥かに大きく、バルク層中の塩溶液はほぼ伝的中性であるような状況を想定しよう。このとき溶液の塩濃度 $c_s$ が上昇する過程を考えると、ヘルムホルツ層に特異吸着するイオンが増加することでヘルムホルツ層内の静電エネルギー $E_h$ は増加する一方で、拡散層中の電位および対イオン数は低下することから拡散層内の静電エネルギー $E_d$ は低下する。しかし、材料自身が有する静電エネルギーの総量、言い換えるならば粘土の有する電荷数は一定であるため、ヘルムホルツ層および拡散層全体として有する静電エネルギーの総量は塩溶液の体積および塩濃度が十分に存在する場合、塩濃度に依らず一定であることが期待される。従って、 $E_d$ と $E_h$ には以下の関係が成り立つことが期待される。

$$\frac{dE_d}{dc_s} + \frac{dE_h}{dc_s} \cong 0 \quad (3-27)$$

この関係については、今後実験により確認した上で慎重に議論すべき課題であると考えられるものの、多孔質材料中の塩溶液移動を考えるにあたり極めて重要な仮定であるものと考えられる。

### 3.4 電荷を有する多孔質材料中溶液の静電気力による移動理論

第2章で示すように本研究では多孔質材料を固相、液相、気相の3相全てを含む程度の微小領域を想定する。ここで3.2節で示した電気二重層を考慮すると、Table 3-1に示すように、平衡状態において液相は、“バルク層”、“拡散層”、“ヘルムホルツ層”の3層から構成され、水および塩の分布は各層ごとに異なる。

Table 3-1 多孔質材料中の微小領域が有する要素

| 固相    | 液相        |     |      | 気相   |
|-------|-----------|-----|------|------|
|       | ヘルムホルツ層   | 拡散層 | バルク層 |      |
| 材料実質部 | 液水        |     |      | 乾燥空気 |
| 析出塩・氷 | 陽イオン・陰イオン |     |      | 水蒸気  |

一方、本研究では3.3節で示すように溶液の電気二重層に関するモデル化をもとに微小領域内における水と塩の平均的な化学ポテンシャルを定義した。本節ではこの定義をもとに静電気力による多孔質材料中溶液の移動理論を示す。

#### 3.4.1 系と外界の定義および前提条件

本研究では、以下の前提条件のもと多孔質材料中溶液の移動理論を構築する。

- ・微小領域内において塩溶液は電気的中性である。
- ・ただし、電気二重層とバルク層においてカチオンとアニオンの数には差が存在する。
- ・微小領域内は局所平衡状態であり、各層で媒質の化学ポテンシャルは等しいものとする。
- ・ヘルムホルツ層に特異吸着した液相のバルクな流れに伴い移動できるものとする。
- ・外界は移動・変形せず、その位置は不変とする。

なお拡散層中の電位 $\phi^x$ および対イオン数 $n_i^x$ 、並びにヘルムホルツ層に特異吸着するイオンによる静電エネルギー $E_h$ のモデル化方法については3.3節に準拠し、それぞれ溶液の体積含水率 $\psi$ および平均的な塩濃度 $c_s$ に依存する関数 $\phi^x(c_s), n_i^x(c_s, \psi), E_h(c_s)$ とした。

### 3.4.2 静電気力による多孔質材料中溶液移動の基礎方程式

第2章で示すように静電気力による多孔質材料中溶液の体積流れ $J_v^e$ は以下のように表される。

$$J_v^e = -L_w \nabla \mu_w^e - L_{s^+} \nabla \mu_{s^+}^e - L_{s^-} \nabla \mu_{s^-}^e \quad (3-28)$$

ここで、3.3.2.3節で示すように、電気二重層を考慮した場合における静電気力による媒質の化学ポテンシャル変化は以下のように表される。

$$\nabla \mu_w^e = \nabla \bar{c}_w \bar{\phi}_c + \nabla \bar{c}_w \bar{n}_c + \nabla \bar{c}_w \frac{\partial E_h}{\partial c_s} + \nabla \bar{v}_w p_e \quad (3-29)$$

$$\nabla \mu_{s^+}^e = \nabla \mu_{s^-}^e = \frac{1}{2} \left( \nabla \bar{c}_s \bar{\phi}_c + \nabla \bar{c}_s \bar{n}_c + \nabla \bar{c}_s \frac{\partial E_h}{\partial c_s} + \nabla \bar{c}_s \bar{v}_s p_e \right) \quad (3-30)$$

このとき、溶液間において媒質の部分モル体積およびモル塩濃度の変化が微小であると仮定すると、 $\nabla \bar{v}_w p_e = \bar{v} \nabla p_e$  および  $\nabla \bar{c}_s \bar{n}_c = \bar{c} \nabla \bar{n}_c$  が成り立つ。従って、静電気力による溶液の体積流れ $J_v^e$ は、第2章同様 Darcy 則に基づく透水係数を $D_{sw}$ を用いて以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} J_v^e &= -L_w \nabla \mu_w^e - L_{s^+} \nabla \mu_{s^+}^e - L_{s^-} \nabla \mu_{s^-}^e \\ &= - \left( L_w \bar{c}_w + \frac{L_{s^+} + L_{s^-}}{2} \bar{c}_s \right) \left( \nabla \bar{\phi}_c + \nabla \bar{n}_c + \nabla \frac{\partial E_h}{\partial c_s} \right) - D_{sw} \nabla p_e \end{aligned} \quad (3-31)$$

ここで右辺第一項目は静電気力による溶液移動のうち塩濃度変化に伴う電気二重層の変化に依存する項を、右辺第二項目は溶液の体積および体積変化に伴う電気二重層の変化に依存する項を表す。なお、 $p_e$ は圧力と同じ次元を持つことから“静電圧”と呼称する。

### 3.4.3 静電気力の塩濃度依存性に伴う塩溶液移動に関する検討

前節で示すように、静電圧差による溶液の移動係数は Darcy 則の透水係数に等しくなることを明らかにした。一方、塩濃度変化に伴う電気二重層の変化に依存する項の移動係数を上述のまま利用することは極めて困難である。そのため本節ではこの移動係数の取り扱い方法について検討を行った。はじめに $\bar{c}_w, \bar{c}_s$ は定義より以下のように表される。

$$\bar{c}_w = \frac{\partial c_s}{\partial n_w}, \bar{c}_s = \frac{\partial c_s}{\partial n_s} \quad (3-32)$$

ここで $n_w$ および $n_s$ は $V_{sw}$ および $c_s$ の関数であり $c_s$ および $c_w$ を以下のように定義する。

$$c_s = \frac{n_s}{\bar{v}_w n_w + \bar{v}_s n_s}, c_w = \frac{n_w}{\bar{v}_w n_w + \bar{v}_s n_s} \quad (3-33)$$

従って、 $\bar{c}_w$ および $\bar{c}_s$ は以下のように表される。

$$\frac{\partial c_w}{\partial n_w} = - \frac{\bar{v}_w n_s + n_s \left( n_w \frac{\partial \bar{v}_w}{\partial n_w} + n_s \frac{\partial \bar{v}_s}{\partial n_w} \right)}{(\bar{v}_w n_w + \bar{v}_s n_s)^2}, \frac{\partial c_s}{\partial n_s} = \frac{\bar{v}_w n_w - n_s \left( n_w \frac{\partial \bar{v}_w}{\partial n_s} + n_s \frac{\partial \bar{v}_s}{\partial n_s} \right)}{(\bar{v}_w n_w + \bar{v}_s n_s)^2} \quad (3-34)$$

ここで Fig. 3-8 に示すように NaCl 溶液の場合、部分モル体積と各物質質量の変化には以下の関係が成り立つ。

$$\frac{\partial \bar{v}_w}{\partial n_w} > 0 \quad \text{かつ} \quad \frac{\partial \bar{v}_s}{\partial n_w} < 0 \quad \text{かつ} \quad \frac{\partial \bar{v}_s}{\partial n_s} < 0 \quad \text{かつ} \quad \frac{\partial \bar{v}_s}{\partial n_s} > 0 \quad (3-35)$$

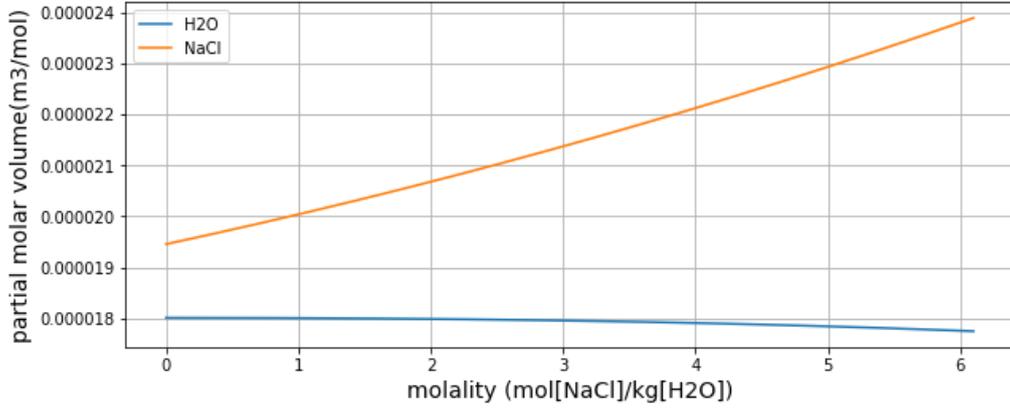


Fig. 3-8 NaCl 溶液の部分モル体積

この関係より以下のような近似が成り立つと仮定する.

$$n_w \left( \frac{\partial \bar{v}_w}{\partial n_w} \right) + n_s \left( \frac{\partial \bar{v}_s}{\partial n_w} \right) \cong 0 \quad \text{かつ} \quad n_w \left( \frac{\partial \bar{v}_w}{\partial n_s} \right) + n_s \left( \frac{\partial \bar{v}_s}{\partial n_s} \right) \cong 0 \quad (3-36)$$

従って  $\bar{c}_w, \bar{c}_s$  は以下のように近似される.

$$\bar{c}_w = -\bar{v}_w \frac{n_s}{(\bar{v}_w n_w + \bar{v}_s n_s)^2}, \quad \bar{c}_s = \bar{v}_w \frac{n_w}{(\bar{v}_w n_w + \bar{v}_s n_s)^2} \quad (3-37)$$

この近似式を用いると、静電気力による溶液の体積流れのうち塩濃度差に依存する項は以下のように表される.

$$J_v^e = \frac{\bar{v}_w}{(\bar{v}_w n_w + \bar{v}_s n_s)^2} \left( L_w n_s - \frac{L_{s^+} + L_{s^-}}{2} n_w \right) \left( \nabla \bar{\phi}_c + \nabla \bar{n}_c + \nabla \frac{\partial E_h}{\partial c_s} \right) \quad (3-38)$$

ここである圧力差によって溶液が流れる状況を想定する. このとき交差効果による媒質の流れが移流に比べ極めて小さいものと仮定すると、媒質にかかる駆動力、つまり圧力は各媒質で等しいが、流れる量はその混合比に応じて変化する. 従って、 $L_w, L_{s^+}, L_{s^-}$  の間には以下のような関係が成り立つことが期待される.

$$L_w : L_{s^+} : L_{s^-} \approx N_w : N_{s^+} : N_{s^-} \quad (3-39)$$

従って、移流による媒質の流れが支配的な状況下では、静電気力による溶液移動のうち塩濃度変化に伴う電気二重層の変化に依存する項の移動係数は 0 となることが期待される. この帰結の妥当性については今後さらなる検討が必要であるが、本論文では 3.3.3 節で示した考察と合わせ、静電気力の塩濃度依存性に伴う塩溶液移動については無視できるものと仮定した.

### 3.4.4 まとめ

以上より、本研究では静電気力による多孔質材料中溶液の移動を、体積および体積変化に伴う電気二重層の変化にのみ依存するものとし、以下のように表す。

$$J_v^e = -D_{sw} \nabla p_e \quad (3-40)$$

ここで静電圧 $p_e$ は以下のように表される。

$$\nabla p_e = \nabla \left( F \int z_i^x \left( \phi^x \frac{\partial n_i^x}{\partial V} + \frac{n_i^x \phi^x}{V_{sw}} \right) dx + \frac{E_h}{V_{sw}} \right) \quad (3-41)$$

なお、電気二重層中の各位置における電位および対イオン数、ならびにヘルムホルツ層に特異吸着するイオンによる静電エネルギーを直接算出することは困難を極めるため、静電圧 $p_e$ は以下のようにモデル化する。はじめに拡散層中の平均的な電位を $\phi(c_s)$ 、平均の対イオン数を $n_i(c_s, V_{sw})$ とする。このとき溶質は一種類の塩のみとすると対イオンの価数は一意に定まり $z_i$ とおける。従って、静電圧は以下のようにモデル化できる。

$$p_e = F z_i \phi(c_s) \left( \frac{\partial n_i(c_s, V_{sw})}{\partial V_{sw}} + \frac{n_i(c_s, V_{sw})}{V_{sw}} \right) + \frac{E_h(c_s)}{V_{sw}} \quad (3-42)$$

このとき、溶液の体積が電気二重層に対して小さいとき、右辺第一項目の影響は大きくなり、静電圧は単調増加傾向になるが、溶液の体積が十分に大きくなると静電圧は単調減少傾向になることが期待される。また、静電圧を塩濃度に依存する成分と溶液の体積に依存する成分ものに分離すると、それぞれ以下のように表される。

$$dp_e = \left( \frac{\partial p_e}{\partial c_s} \right)_{V_{sw}} dc_s + \left( \frac{\partial p_e}{\partial V_{sw}} \right)_{c_s} dV_{sw} \quad (3-43)$$

ここで、空隙率が変化しない限り、溶液の体積と飽和度 $S_l$ の関係は一意に定まるため、松本の毛管力のモデル化同様、静電圧は関数 $g'$ を用いて以下のように定義できる。

$$p_e = g'(c_s, S_l) \quad (3-44)$$

この関数形については今後さらなる検討が必要なものと考えられるが、3.3.3節で示すように、溶液の塩濃度変化に伴う静電エネルギーの変化量が微小であればこの関数は極端に飽和度の低い状況を除けば含塩水率に応じて一意に定まる関数として近似して良いものと考えられる。

### 3.5 本章のまとめ

本章では多孔質材料の有する静電気力に由来する塩溶液の移動現象を明らかにすることを目的とし、はじめに土壌物理学およびコロイド科学における電気二重層に関する知見を元に多孔質材料中の塩溶液のイオン分布について示した。ここでは特に電気二重層を拡散層とヘルムホルツ層に分離することで、電気二重層を考慮した多孔質材料中の塩溶液の平均的な化学ポテンシャルを塩溶液の体積および平均的な塩濃度に依存する関数として定義し、非平衡熱力学に基づいた静電気力による塩溶液移動の基礎方程式を導いた。本章における検討内容は以下のよう

にまとめられる。

- ・電荷を有する多孔質材料中において塩溶液はバルク層, 拡散層, ヘルムホルツ層に分離される。
- ・各層においてイオンは不均一に分布するが, 層の総和としては電氣的に中性である。
- ・電気二重層内の静電エネルギーは溶液の体積および平均的な塩濃度に依存する。
- ・このとき, 溶液の体積に依存する項を静電圧と呼称し, 塩濃度変化に伴う電気二重層構造の変化が小さい材料の場合, 静電気力による塩溶液の流れは静電圧に依存することを示した。

## 参考文献

- [1] T. Cosgrove (訳) 大島広行, コロイド科学 –基礎と応用–, 東京化学同人, 2014.
- [2] Q. Chang, Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control Ch.18, Academic Press, 2016, p. Ch. 18.
- [3] Z. Li, T. Katsumi and T. Inui, "Modeling cake filtration under coupled hydraulic, electric and osmotic effects," *Journal of Membrane Science*, vol. 378, pp. 485-494, 2011.
- [4] 松本衛, “建築壁体における熱水分の同時移動および水分蓄積に関する研究,” 博士論文, 1979.
- [5] 白水晴雄, 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—, 朝倉書店, 2010.

## 第4章. 電荷を有する多孔質材料中溶液の塩濃度差による浸透移動理論

### 4.1 はじめに

媒質の濃度差により物質を移動することは古くから知られており、Fick の拡散法則はこのような濃度差による物質の拡散現象を表すものとして極めて有名な法則であろう。一方、Prigogine [1]によれば媒質の濃度差による物質の拡散現象は熱力学関係式に基づくためあらゆる場合において成り立つが、Fick の拡散法則は必ずしも成り立たないと述べている。溶液の浸透現象などはこの最たる例であろう。

ここで浸透現象とは、一般的な熱力学の教科書において「**浸透**（“押す”という意味のギリシャ語）というのは純溶媒が、溶媒は通すが溶質は通さない半透膜で仕切られた溶液側へ自発的に通り抜ける現象である。この溶媒の流入を止めるために溶液側にかけなければならない圧力が**浸透圧** $\Pi$ である」とある [2]ように、浸透現象は物質の濃度差に依存する現象であることは古くから知られていた。しかしながら、この現象は半透膜で隔たれた溶液間にのみ生じる現象であることから、Fick の拡散法則とは異なる現象として区別されてきた。これらの拡散現象を非平衡熱力学に基づき統一的に明らかにしたのが Staverman [3]および Kedem et al. [4]である。Staverman [3]は半透膜による媒質を阻害する特性を反射係数と呼称し、Kedem et al. [4]はこの係数を用いることで、溶質を一部透過するような不完全な半透膜(Leaky membrane)中における溶液の浸透移動および拡散移動を統一的に表す理論を提案した。

ここで浸透現象を引き起こすような性質を半透性（あるいは半透膜性能）とすると、半透性は精密濾過膜（MF 膜）や限外濾過膜（UF 膜）のように、その孔径に応じて溶媒と溶質を選択的（あるいは物理的）に濾過するものだけでなく、粘土のようにその空隙径が溶質に比べはるかに大きい材料においても存在することが知られている。このことについて、Spiegler et al. [5]は海水の逆浸透法(Reverse Osmosis)による濾過を想定し、膜内を溶質が透過する際、媒質間で膜から受ける摩擦抵抗が異なる場合、その膜は半透性を有することを示している。

一方、粘土が半透性を有する原因について、Barbour et al. [6]は Bolt [7]および Mitchell [8]の浸透圧に関する検討結果をもとに、粘土鉱物間の電気二重層が重なり合うことが原因であると言及している。また Katchalsky et al. [9]は、電気二重層が半透膜のようにふるまう理由について、電気二重層中に存在する共イオン（表面電荷と同符号のイオン）が溶質の透過性を阻害することであるとしているが、電気二重層中におけるイオンの振る舞いのみを想定しており、バルク層の存在や、水分不飽和時については言及しておらず、電気二重層による半透性のモデル化については未だ議論の余地があると言えよう。

これらを基に、本章では Kedem et al. [4]の提案した非平衡熱力学に基づく溶液の浸透移動理論を用い多孔質材料中における塩濃度差による塩溶液移動を統一的に扱う基礎方程式を明らかにした。また粘土のような電荷を有する多孔質材料中における浸透現象のメカニズムおよび、その半透膜性能のモデル化方法について検討を行った。

#### 4.2 非平衡熱力学に基づく媒質の濃度差による物質拡散の基礎理論

濃度差による物質の拡散現象は広く知られているものの、溶質の拡散現象と浸透現象を同一の駆動力に起因するものとみなしている例は未だ少ない。そのため本節では非平衡熱力学に基づく濃度差による物質拡散の基礎理論と Fick の拡散法則の関係について示す。第 2 章より等温かつ外力の存在しない自由溶液中における水とイオンの拡散現象は以下のように表される。

$$J_v^o = -L_w \nabla \mu_w^o - L_{s^+} \nabla \mu_{s^+}^o - L_{s^-} \nabla \mu_{s^-}^o \quad (4-1)$$

ここで(A. 4.1)より希薄溶液中では各媒質の化学ポテンシャルは以下のように与えられる。

$$\nabla \mu_w^o = -\bar{v}_w \nabla \pi, \quad \nabla \mu_{s^+}^o = \mu_{s^+}^o = \frac{1}{2c_s} \nabla \pi \quad (4-2)$$

$\bar{v}_w$ ,  $c_{s(vol)}$  はそれぞれ水の部分モル体積[m<sup>3</sup>/mol], 体積当たりの溶質のモル量[mol/m<sup>3</sup>]を,  $\nabla \pi$  は van't Hoff の浸透圧の式を表し  $\nabla \pi = RT \nabla c_{s(vol)}$  である。従って等温過程では、濃度差による塩溶液の体積流れは以下のように表される。

$$J_v^o = \left( \frac{L_w}{c_w} - \frac{L_{s^+} + L_{s^-}}{2c_s} \right) RT \nabla c_{s(vol)} \quad (4-3)$$

また、第 2 章より塩のモル流量を  $\dot{n}_s = \dot{n}_{s^+} + \dot{n}_{s^-}$  とし、等温過程における溶液内の塩濃度差による流れのみを考えると、塩のモル流量  $\dot{n}_s^o$  は以下のように表される。

$$\dot{n}_s^o = \left( \frac{L_{21} + L_{31}}{c_w} - \frac{L_{22} + L_{23} + L_{32} + L_{33}}{2c_s} \right) RT \nabla c_{s(vol)} \quad (4-4)$$

ここで Fick の拡散法則が成り立つとすると、塩の拡散流れは以下のように与えられる。

$$\dot{n}_s^o = -D_s \nabla c_{s(vol)} \quad (4-5)$$

$D_s$  は溶質の拡散係数を表す。従って、拡散係数は以下の関係を満たす。

$$D_s = - \left( \frac{L_{21} + L_{31}}{c_w} - \frac{L_{22} + L_{23} + L_{32} + L_{33}}{2c_s} \right) RT \quad (4-6)$$

これが非平衡熱力学による Fick の拡散法則の記述方法である。等温場における外力の存在しない自由溶液中では、媒質の濃度差による物質の拡散現象はこれらの式に基づいており、一般に半透膜が存在しない場合、濃度差による溶液の体積変化は生じないよう ( $J_v^o = 0$ ) 現象論係数は決定され、塩の流量  $\dot{n}_s^o$  は Fick の拡散法則に等しくなる。一方、これらの式からも分かるように、半透膜が存在し浸透現象が生じるということは塩に関係する現象論係数、例えば  $L_{s^+}$  や  $L_{s^-}$  が変化することを意味する。次節ではこの点について、Kedem et al. [4] による溶液の浸透流れに関する理論を元に検討を行い、多孔質材料中における現象論係数の決定要因について検討を行う。

### 4.3 多孔質材料中における浸透現象の物理的なメカニズムと溶液の浸透移動理論

4.2 節で示すように、溶液の浸透流れは現象論係数の変化によって生じる。ここでは、まずはじめに既往研究の分析から、Kedem et al. [4]による溶液の浸透流れに関する理論および、浸透を引き起こす反射係数の存在とその物理的意味について検討を行う。また、これらの検討結果をもとに、濾過膜のように電荷を持たない材料ならびに粘土のように電荷を有する材料中において浸透を引き起こしうる原因について検討を行った。

#### 4.3.1 非平衡熱力学に基づく溶液の浸透移動理論に関する既往研究

4.2 節で示した濃度差による溶液の拡散現象については、Kedem et al.により浸透現象および溶質の拡散現象を統一的に表した理論が提案されている。一方、本理論において用いられる反射係数が、多孔質材料の構造とどのような関係にあるかについては不明な点が多い。そのため本節ではKedem et al.の構築した半透膜を介した浸透移動理論について示すとともに、この理論に用いられる反射係数の物理的意味に関するSpiegler et al.の考察を示すことで、次節における多孔質材料の半透膜性能に関する考察の一助とする。

##### 4.3.1.1 非平衡熱力学に基づく浸透移動理論に関する既往研究

Kedem et al. [4]は同一の溶媒と溶質1種ずつが膜で分離されている2成分系における浸透移動理論について以下のように表した。まず、領域 $o$ と $i$ 間を溶媒・溶質が移動するプロセスにおいて系全体における単位時間当たりのエントロピー生成速度は以下のように表される。

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T}(\mu_w^o - \mu_w^i) \frac{dN_w^i}{dt} + \frac{1}{T}(\mu_s^o - \mu_s^i) \frac{dN_s^i}{dt} \quad \text{原著 式 (11)}$$

ここで散逸関数 $\Phi$ を以下のように定義する。

$$\Phi = T \frac{1}{A} \frac{d_i S}{dt} = (\mu_w^o - \mu_w^i) \dot{n}_w + (\mu_s^o - \mu_s^i) \dot{n}_s \quad \text{原著 式 (12)}$$

このとき $\dot{n}_w = dN_w^i/dt$ 、 $\dot{n}_s = dN_s^i/dt$ としモル流量と呼称する。一方、理想溶液(ideal solution)の化学ポテンシャルを以下のように近似する(A. 4.1)。溶質の化学ポテンシャルは

$$\mu_s^o - \mu_s^i = \bar{v}_s \Delta p + RT \Delta \ln c_s = \bar{v}_s \Delta p + RT \frac{\Delta c_s}{c_s} \quad \text{原著 式 (14)}$$

なお濃度は体積濃度[mol/m<sup>3</sup>]である。同様に溶媒の化学ポテンシャルは、

$$\mu_w^o - \mu_w^i = \bar{v}_w \Delta p + RT \Delta \ln c_w = \bar{v}_w \Delta p - RT \frac{\Delta c_s}{c_w} \quad \text{原著 式 (15)}$$

となる。ここで、力と流れの選択は、その積が同じ散逸関数に合致する限り、ある程度までは任意であることから、原著式(12)より散逸関数を以下のように置き換える。

$$\Phi = (\bar{v}_w \dot{n}_w + \bar{v}_w \dot{n}_s) \Delta p + \left( \frac{\dot{n}_s}{c_s} - \frac{\dot{n}_w}{c_w} \right) \Delta c_s \quad \text{原著 式 (16)}$$

ここで、物質の移動量を以下のように定義する。

$$J_v = \dot{n}_w \bar{v}_w + \dot{n}_s \bar{v}_s \quad \text{原著 式 (17)}$$

$$J_D = \frac{\dot{n}_s}{c_s} - \frac{\dot{n}_w}{c_w} \quad \text{原著 式 (18)}$$

$J_v$ は体積流(volumetric flow),  $J_D$ を交換流(exchange flow)と呼ばれる. このとき力と流れの線形関係を考えると, 体積流および交換流は散逸関数より以下のようにも表される.

$$J_v = L_p \Delta p + L_{pD} RT \Delta c_s \quad \text{原著 式 (21)}$$

$$J_D = L_{Dp} \Delta p + L_D RT \Delta c_s$$

なお $L_p, L_{pD}, L_{Dp}, L_D$ は現象論係数である. このとき, Onsager の相反関係 [10]が成り立つとすると $L_{pD} = L_{Dp}$ が成り立つ. この流れをもとに溶液の浸透流れについて検討を行う.

はじめに, 溶液を理想的な半透膜で隔てた場合について考える. 理想的な半透膜の場合, 溶媒は移動できるが溶質は移動できないので $\dot{n}_s = 0$ である. ここで希薄溶液では $c_w \bar{v}_w \cong 1$ であり, 原著式(17)および(18)より $J_D$ と $J_v$ には以下の関係が成り立つ.

$$J_D = -J_v \quad \text{原著 式 (22)}$$

この式が原著式(21)を満たすためには $L_p = -L_{pD} = L_D$ が必要となる.

一方で, 膜に半透性が存在しない場合, 溶媒および溶質は拡散による移動のみが生じ, 体積変化が生じないため, 交換流は生じない ( $J_D = 0$ ). ここで $\Delta c_s = 0$ のとき,

$$J_v = L_{pD} RT \Delta c_s = 0 \quad \Leftrightarrow \quad L_{pD} = 0 \text{ または } \Delta c_s = 0 \quad \text{原著 式 (25)}$$

$$J_D = L_{pD} \Delta p = 0 \quad \Leftrightarrow \quad L_{pD} = 0 \text{ または } \Delta p = 0$$

よって, 上述の仮定を置くと, 完全透過の膜では $L_{pD} = 0$ である. 従って, 膜が半透膜と完全透過の膜の中間の状態である場合,  $-L_D < L_{pD} < 0$ である. ここで,  $L_p, L_{pD}, L_D$ を異なる係数を用いて関連付けると便利であることから, Staverman [3]の導入した反射係数(reflection coefficient) $\sigma$ を用いることで現象論係数 $L_{pD}$ を以下のように表した.

$$L_{pD} = -\sigma L_D \quad \text{原著 式 (29)}$$

ここで, 完全透過の膜の場合 $\sigma = 0$ , 理想的な半透膜には $\sigma = 1$ である. また, 希薄溶液では $c_w \bar{v}_w \cong 1$ より, 溶質の流れと体積流および交換流の間には以下のような関係が成り立つ.

$$\dot{n}_s = (J_v + J_D) c_s \quad \text{原著 式 (26)}$$

よって, 溶質の流動性を $\omega = (L_D - L_p \sigma^2) c_s$ と定義するとにより, 原著式(21)(26)(29)より, 浸透移動による溶液の体積流れおよび溶質のモル流量を以下のように表される.

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma RT \Delta c_s) \quad \text{原著 式 (31)}$$

$$\dot{n}_s = (1 - \sigma) c_s J_v + \omega RT \Delta c_s \quad \text{原著 式 (33)}$$

#### 4.3.1.2 半透膜の反射係数の物理的意味に関する既往研究

Staverman [3]により導入された反射係数は非平衡の熱力学に基づき提案された係数であることから、実現象における物理的意味については示されていない。そこで Spiegler et al. [5]は逆浸透法(Reverse Osmosis)による塩水の除去システムを想定し、その物理的意味について以下のよ  
うな理論的な解釈を与えた。

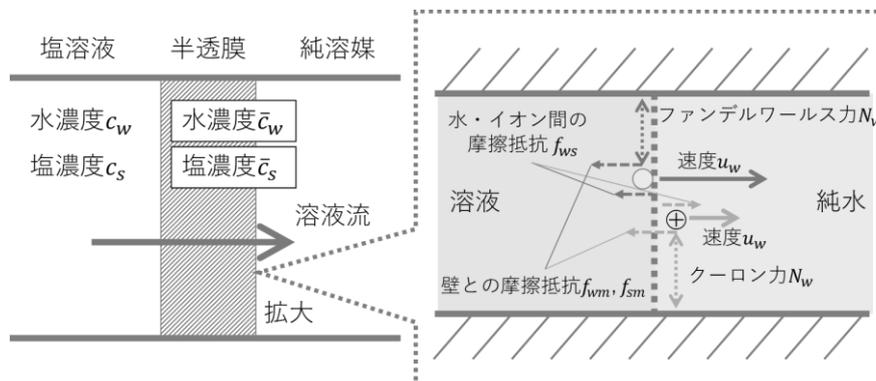


Fig. 4-1 半透膜中を移動する水・イオンにかかる力

はじめに、膜中を一定速度で移動している溶液を想定する (Fig. 4-1)。溶液は溶媒と溶質 1 種類ずつから構成され、溶液には駆動力として圧力および濃度に依存する力が加わる。一方溶媒および溶液の移動に伴い膜および溶媒、溶質間には摩擦による抵抗力が加わる。ここで溶液にかかる駆動力は以下のように表される。

$$F_s = -\left(\bar{v}_s \frac{dp}{dx} + \frac{d\mu_s^0}{dx}\right) \quad (4-7)$$

$$F_w = -\left(\bar{v}_w \frac{dp}{dx} + \frac{d\mu_w^0}{dx}\right) \quad (4-8)$$

$F_k$ は溶液にかかる駆動力であり、 $p$ は溶液の圧力、 $\mu_k^0$ は溶液の濃度に依存する化学ポテンシャル、 $\bar{v}_k$ は部分モル体積を表す。ここで、化学ポテンシャル差のうち濃度に依存する部分を溶液間の浸透圧差の項として、以下のように表現する(A. 4.2)。

$$d\mu_w^0 = -\bar{v}_w d\pi \quad (4-9)$$

$$d\mu_s^0 = \frac{1}{c_s} d\pi \quad (4-10)$$

従って、与式は以下のように表される。

$$F_s = -\left(\bar{v}_s \frac{dp}{dx} + \frac{1}{c_s} \frac{d\pi}{dx}\right) \quad (4-11)$$

$$F_w = -\bar{v}_w \left(\frac{dp}{dx} - \frac{d\pi}{dx}\right) \quad (4-12)$$

次に媒質に加わる抵抗力について考える。膜は溶質に対して不完全な半透膜であり、溶液中と膜内では溶媒および溶質はその径と膜の細孔径の差から濃度差 ( $\bar{c}_w/c_w, \bar{c}_s/c_s$ ) が生じる。一方

で、膜内を移動する溶媒・溶質には分子間力 ( $N_w, N_s$ ) により膜から摩擦抵抗が働く。この時、膜内を移動する溶媒および溶質には以下のような抵抗力が加わる。

$$F'_s = f_{sw}(u_s - u_w) + f_{sw}u_s \quad (4-13)$$

$$F'_w = (\bar{c}_s/\bar{c}_w)f_{sw}(u_w - u_s) + f_{wm}u_w \quad (4-14)$$

ここで  $F'$  は摩擦力,  $u$  は速度,  $f$  は摩擦係数である。一方, 膜中を移動する溶液の速度とモル流量には  $u = J/\bar{c}$  の関係がある。従って上式より溶液中を流れる溶媒および溶質のモル流量  $\dot{n}_w, \dot{n}_s$  は以下のように表される。

$$\dot{n}_w = \frac{(f_{sm} + f_{sw})\bar{c}_w^2}{d} F'_w + \frac{f_{sw}\bar{c}_w\bar{c}_s}{d} F'_s \quad (4-15)$$

$$\dot{n}_s = \frac{f_{sw}\bar{c}_w\bar{c}_s}{d} F'_w + \frac{(f_{wm}\bar{c}_w + f_{sw}\bar{c}_s)\bar{c}_s}{d} F'_s \quad (4-16)$$

なお  $d \equiv f_{sm}f_{wm}\bar{c}_w + f_{sm}f_{sw}\bar{c}_s + f_{sw}f_{wm}\bar{c}_w$  である。また, Kedem et al. と同様溶液の体積流は  $J_v = \bar{v}_w\dot{n}_w + \bar{v}_s\dot{n}_s$  と考えると, 上式より,

$$J_v = \underbrace{\frac{1}{d}\{(f_{sm} + f_{sw})\bar{c}_w^2\bar{v}_w + f_{sw}\bar{c}_w\bar{c}_s\bar{v}_s\}}_{\Lambda'_{11}} F'_w + \underbrace{\frac{1}{d}\{(f_{wm}\bar{c}_w + f_{sw}\bar{c}_s)\bar{c}_s\bar{v}_s + f_{sw}\bar{c}_w\bar{c}_s\bar{v}_w\}}_{\Lambda'_{12}} F'_s \quad (4-17)$$

溶液の速度が一定であれば駆動力と摩擦力は等しくなるので  $F_w = F'_w$  および  $F_s = F'_s$  が成り立つ。ここで  $\bar{v}_s \ll 1/c_s$  とすると, 式(4-11), (4-12) より式(4-17)は以下のように表される。

$$J_v = -\Lambda'_{11}\bar{v}_w \left\{ \frac{dp}{dx} - \left( 1 - \frac{\Lambda'_{12}}{c_s\bar{v}_w\Lambda'_{11}} \right) \frac{d\pi}{dx} \right\} \quad (4-18)$$

この式が Kedem et al. の浸透流れの式である原著式(31)と一致することから, 反射係数  $\sigma$  は以下のように表すことが出来る。

$$\sigma = 1 - \frac{\Lambda'_{12}}{c_s\bar{v}_w\Lambda'_{11}} \quad (4-19)$$

これを展開すると,

$$\sigma = 1 - \frac{\bar{c}_s/c_s}{\bar{c}_w/c_w} \frac{1 + (f_{wm}/f_{sw})(\bar{v}_s/\bar{v}_w)}{1 + (f_{sm}/f_{sw})} \quad (4-20)$$

Exclusion term      Kinetic term

本式より, 反射係数を半透膜に入る前と半透膜中の濃度の差を Exclusion term, 半透膜中における溶媒分子および溶質分子が移動に伴う摩擦の影響を Kinetic term とすることで Spiegler et al. は反射係数の物理的意味を分類した。本式は, 排除項 (Exclusion term) が 1 のとき (膜が全透過膜であるとき), 溶媒と溶質, 膜構造それぞれの間の摩擦力の差によって浸透現象が生じるという解釈が成り立つ。

#### 4.3.2 摩擦論的解釈に基づく非平衡熱力学における物質移動

本節では Spiegler et al.による反射係数の考察を基に、非平衡熱力学における現象論係数とニュートン力学における摩擦係数の関係について補足する。はじめに、Spiegler et. al 同様、半透膜界面における溶液の移動を考えると、溶液間には系全体のエントロピーを最大化させるような駆動力 $F_w$ が働く。ここでニュートン力学を想定すると、流れが一定速度となるためには駆動力を相殺する反力、すなわち摩擦抵抗 $f$ が必要となる。このとき溶媒の運動方程式は以下のように表現できる。

$$m_w \alpha_w = \bar{v}_w F_w - \left( \frac{\bar{c}_s}{\bar{c}_w} \right) f_{sw} (u_w - u_s) - f_{wm} u_w \quad (4-21)$$

ここで、 $m_w$ は溶媒の質量、 $\alpha_w$ は溶媒の加速度、 $f$ は摩擦抵抗であり $sw$ は溶媒と溶質間の摩擦抵抗を、 $wm$ は溶媒と膜間の摩擦抵抗を表す。このとき、簡単のため溶質が存在しない純溶媒を想定すると、

$$m_w \alpha_w = F_w - f_{wm} u_w \quad (4-22)$$

定常状態における媒質の速度 $u_w$ と加速度には、 $\alpha = \partial u_w / \partial t$ の関係がある。このとき溶媒の駆動力 $F_w$ が時間変化しないものとする、与式は以下のように与えられる。

$$\frac{\partial u_w}{\partial t} = -\frac{f_{wm}}{m_w} \left( u_w - \frac{F_w}{f_{wm}} \right) \quad (4-23)$$

従って、物質の速度は以下のように表される。

$$u_w(t) = \exp\left(-\frac{f_{wm}}{m_w} t + \text{const}\right) + \frac{F_w}{f_{wm}} \quad (4-24)$$

初速度、つまりは積分定数は0とすると、定常状態( $t \rightarrow \infty$ )では溶媒の速度は $u_w(\infty) = F_w / f_{wm}$ となる。一方、熱拡散を無視すると非平衡熱力学では上式は以下ようになる。

$$\dot{n}_w = -L_{11} \nabla \mu_w \quad (4-25)$$

ここでニュートン力学および非平衡熱力学における速度あるいはモル流量、もしくは駆動力の単位は異なるため厳密な比較にはならないが、ともに物質の流れが駆動力と係数の積の形となっており、現象論係数 $L_{11}$ は材料から受ける摩擦に等しいことが分かる。

同様のことが溶質の現象論係数 $L_{22}$ においても当てはまるとすると、現象論係数 $L_{22}$ は Spiegler の示す溶質と材料間の摩擦抵抗 $f_{sm}$ に相当し、交差係数 $L_{12}, L_{21}$ はそれぞれ溶媒-溶質間の摩擦抵抗に相当する係数であることが期待される。

### 4.3.3 多孔質材料の半透膜性能に関する考察

Spiegler et al. [5]の反射係数に関する考察は、粘土のようにその細孔径が水分子やイオン半径よりも十分大きな材料の半透膜性能を考えるのに極めて重要である。一方、多孔質材料中の溶液移動は Darcy 則に基づく考えが一般的であるため、溶液と材料間の摩擦という観点で捉え直すことはあまりない。そのため本節では、まず一般的な多孔質材料において浸透現象を引き起こしうる可能性について、材料中溶液が移動する際に材料から受ける摩擦という観点から検討を行う。またこれらの検討結果を踏まえ粘土のような電荷を有する多孔質材料中における浸透現象について、電気二重層構造中の溶液移動と合わせ検討を行う。

#### 4.3.3.1 多孔質材料中における溶液の移動と材料との摩擦抵抗

多孔質材料中における溶液の移動と材料からの摩擦抵抗の関係を議論するために、本研究では Fig. 4-2 に示すように、多孔質材料を複数の径の円管同士が、直列あるいは屈曲しながら連結している状況を想定する。このとき、媒質と材料間の抵抗力は、1) ある径の管内を流れる際に材料から受ける摩擦抵抗と、2) 管の直径が変化する、あるいは管が屈曲する際に材料から受ける際の形状抵抗に分類される。

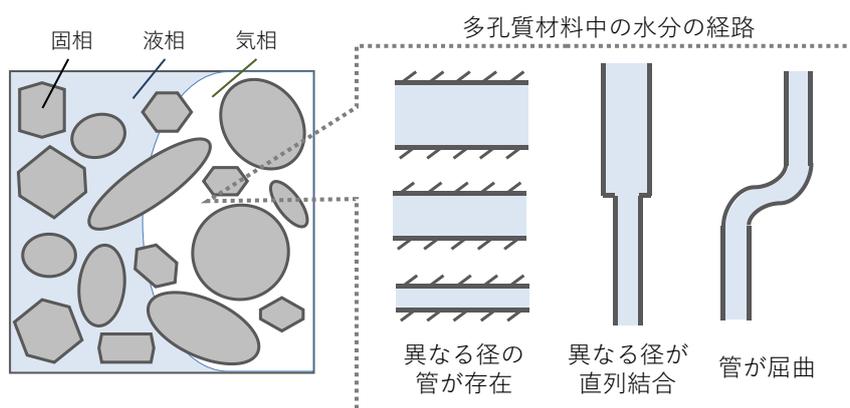


Fig. 4-2 多孔質材料中における水分移動の想定状況

ここで浸透現象は溶媒と材料間の摩擦抵抗 $f_{wm}$ と溶質と材料間の摩擦抵抗 $f_{sm}$ が大きく異なることが原因であると考え、材料との摩擦抵抗を変化させる要因としては主に1) 媒質の粒径と、2) 媒質の電気的特性、の2つが考えられる。以下では非電解質溶質を含む水溶液と、電解質を含む水溶液について媒質間の特性の差に着目してみる。

例えば、でんぷんのような非電解質溶質を含む溶液について考えてみる。このとき水分子は極性を有するがでんぷんは極性を有さず、なおかつその粒径は大きく異なる。そのため、水分子は通れるがでんぷんは通ることの出来ないような細孔の存在する、あるいはファンデルワールス引力の極めて大きい場において水分子のみが材料から摩擦力を有意に受ける場では浸透現象が生じるものと考えられる。

一方、塩溶液のような電解質の場合、イオンは水和する分だけ水分子より見かけの粒径が大き

くなるものの通常多孔質材料の細孔径よりも遥かに大きい。そのため、セロファンのような極めて微細な空隙構造を有する材料を除けば、一般的な多孔質材料がイオンもしくは水分子のどちらかの移動のみを妨げるといった性質を有する可能性は低いものと考えられる。

#### 4.3.3.2 粘土中における溶液の移動と電気二重層との摩擦抵抗

粘土中の浸透現象は Barbour et al. [6]や Iwata et al. [11]によると粘土鉱物の表面電荷が原因であるとされている。ここで本節では第3章で示した電気二重層構造に関する知見を基に、電荷を有する多孔質材料中における塩溶液と材料間の摩擦構造について検討する。

ここで Katchalsky et al. [9]による検討を基に電気二重層中における塩溶液の移動を以下のように考察する。第3章で示すように材料が電荷を有するとき、表面近傍の塩溶液の電気的中性は破れ、表面電荷と対になるイオンが優位に存在する電気二重層が形成される (Fig. 4-3)。このとき、電気二重層中では対イオン (粘土のように材料が負電荷を有する場合はカチオン) の存在が共イオン (材料が負電荷を有する場合はアニオン) に比べ優位に多くなる。ここで溶液全体としての電気的中性を考えると、電気二重層に対イオンが引き寄せられる分、バルク層中には共イオンが引き寄せられる。このとき、濃度差による水およびイオンの移動を考える。領域間に電位差が存在しない場合、物質の流れは基本的に電気的に中性な流れとなる。そのため拡散流れによるイオンの移動量はカチオン・アニオン共に等しくなる。ここで電気二重層とバルク層の並列的な流れを考えると、各層ではカチオンとアニオンの数が異なるにもかかわらず移動できる割合は等しくなる。従って各層におけるイオンの移動はより濃度の低いイオンの濃度に律速されると Katchalsky et al. [9]は理論的に示している。

この点に関する理論的検討は今後の課題とするが、本研究ではこの結果から電気二重層およびバルク層のイオン分布が異なることが溶質の移動係数のみを低下させ、浸透現象を引き起すものと推測し、第3章で示した溶液の体積及び平均的な塩濃度と電気二重層構造の変化の関係から、溶液の塩濃度上昇に伴い電気二重層の厚みが縮小することで浸透現象は解消される、あるいは溶液の体積が上昇しバルク層における溶液が電気的中性になることで浸透現象が緩和されるものと仮定した。この考えは、後述する Kemper et al. [12]および Malusis et al. [13]のベントナイトの半透膜性能の測定結果とも一致する一方で、電気二重層層における物質移動だけでなくバルク層におけるイオンの雰囲気構造についても言及した点において異なる。

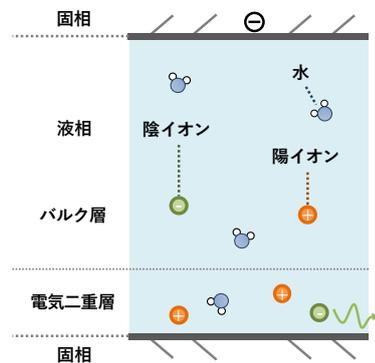


Fig. 4-3 電気二重層構造と塩溶液の移動現象に関するモデル図

#### 4.4 電荷を有する多孔質材料中溶液の塩濃度差による浸透移動理論

本節ではこれまでの非平衡熱力学に基づいた媒質の濃度差による物質の拡散および浸透現象に関する考察をもとに、材料の半透膜性能を考慮した多孔質材料中における塩溶液の体積流れおよび各媒質の物質流れに関する基礎方程式を示す。

##### 4.4.1 電気二重層構造を考慮した濃度差による多孔質材料中溶液移動の基礎方程式

第2章で示すように塩濃度差による多孔質材料中溶液の体積流れ $J_v^o$ は以下のように表される。

$$J_v^o = -L_w \nabla \mu_w^o - L_{s^+} \nabla \mu_{s^+}^o - L_{s^-} \nabla \mu_{s^-}^o \quad (4-26)$$

なお、現象論係数は以下の関係にある。

$$L_w = \bar{v}_w L_{11} + \bar{v}_s (L_{21} + L_{31}) \quad (4-27)$$

$$L_{s^+} = \bar{v}_w L_{12} + \bar{v}_s (L_{22} + L_{32}) \quad (4-28)$$

$$L_{s^-} = \bar{v}_w L_{13} + \bar{v}_s (L_{23} + L_{33}) \quad (4-29)$$

また4.2節より与式は以下のように表される。

$$J_v^o = \left( \frac{L_w}{c_w} - \frac{L_{s^+} + L_{s^-}}{2c_s} \right) \nabla \pi \quad (4-30)$$

ここでKedem et al.に倣い、塩溶液が静水圧および塩濃度差によってのみ溶液が流れる状況を想定する。イオンに対し理想的な半透膜が存在する場合、アニオンおよびカチオンの移動は生じないため、現象論係数 $L_{22}$ および $L_{33}$ 、交差係数は全て0に等しくなる。このとき、溶液の体積流れは、以下のように表される。

$$J_v = -\bar{v}_w L_{11} \nabla \mu_w \quad (4-31)$$

水の化学ポテンシャルが静水圧 $p$ 及びオスモティックポテンシャル $\mu_w^o$ により決まり、 $\nabla \mu_w = \nabla p - (1/c_w) \nabla \pi$ と定義できるとすると、

$$J_v = -\bar{v}_w L_{11} \nabla p + \frac{L_{11}}{c_w} \nabla \pi \quad (4-32)$$

ここで希薄溶液を想定すると $\bar{v}_w c_w \approx 1$ であり、静水圧差に対する移動係数はDarcy則における透水係数に等しく $D_{sw} = \bar{v}_w L_{11}$ とすると、

$$J_v = -D_{sw} (\nabla p + \nabla \pi) \quad (4-33)$$

従って、膜がイオンに対して完全な半透性を有する場合、浸透圧差に対する移動係数 $L_w/c_w - (L_{s^+} + L_{s^-})/2c_s$ は透水係数 $D_{sw}$ に等しくなる。一方、材料が塩溶液に対し半透性を全く有さない場合、浸透現象は生じず、浸透圧に対する移動係数は0となることから $L_w/c_w - (L_{s^+} + L_{s^-})/2c_s = 0$ となる。浸透圧による溶液の移動がこの範囲内で生じると仮定すると、この移動係数は0から溶液の透水係数 $D_{sw}$ の範囲で変動する。従って、

$$0 \leq \left( \frac{L_w}{c_w} - \frac{L_{s^+} + L_{s^-}}{2c_s} \right) \leq D_{sw} \quad (4-34)$$

ここで、Staverman 同様、反射係数 $\sigma$ を以下のように定義する.

$$\left( \frac{L_w}{c_w} - \frac{L_{s^+} + L_{s^-}}{2c_s} \right) = \sigma D_{sw} \quad \text{かつ} \quad 0 \leq \sigma \leq 1 \quad (4-35)$$

従って、浸透圧による溶液の体積流れ $J_v^o$ は以下のように表される.

$$J_v^o = \sigma D_{sw} \nabla \pi \quad (4-36)$$

なお、このとき溶質は常に一対の塩として動き $\dot{n}_s = \dot{n}_{s^+} + \dot{n}_{s^-}$ とすると、 $\sigma D_{sw}$ は4.3.1.1節で示した Kedem et al.の $L_{pD}$ に相当し、 $L_p = D_{sw}$ の関係にある. 従って、Kedem et al.より溶質のモル移動量は以下のように表される.

$$\dot{n}_s = (1 - \sigma)c_s J_v - \omega RT \nabla c_s \quad (4-37)$$

また、 $J_v = \bar{v}_w \dot{n}_w + \bar{v}_s \dot{n}_s$ より、水のモル流量は以下のように表される.

$$\dot{n}_w^l = \left\{ \frac{1 - (1 - \sigma)\bar{v}_s c_s}{\bar{v}_w} \right\} J_v + \frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_w} \omega RT \nabla c_s \quad (4-38)$$

なお浸透流れが生じないとき、 $\omega RT$ はFickの拡散法則における拡散係数 $D_s$ に等しくなる.

#### 4.4.2 電気二重層構造の変化を考慮した粘土中の反射係数のモデル化

4.3.3.2節で示すように、粘土中における浸透現象は溶液の電気二重層構造と深い関係にある. 一方、溶液の電気二重層構造の関係については第3章で詳細に論じるように、多孔質材料中溶液の体積および平均的な塩濃度の変化に応じて電気二重層の厚みや、イオンの分布が変化すると推測される. 従って、溶液の体積ならびに平均的な塩濃度は電気二重層構造の変化を引き起こし、溶液の浸透現象に影響を及ぼすといった関係がある.

このことは Kemper et al. [12]や Malusis et al. [13]により既に実験による検討がなされている. 例えば Kemper et al.は Fig. 4-4 に示すように、圧縮ベントナイト膜を通過する NaCl および CaCl<sub>2</sub> 溶液の浸透実験を行いその反射係数の測定を行っている [12]. この測定結果より粘土膜の場合、塩濃度を上昇させると反射係数が低下することを示している.

ただし、この実験結果についてはいくつかの注意点が存在する. たとえばこの実験では“圧縮ベントナイト”とあるように粘土を極めて高密度で圧縮し、なおかつ多孔質な金属材料でその膨潤を防ぐように粘土を拘束している. ベントナイトは一般に膨潤性粘土と呼ばれ、カオリナイトのような非膨潤性粘土とは異なり粒子間に層電荷を有し、静電気力による影響が極めて大きい [14]. また粘土鉱物中の空隙径はその圧縮度合いによって大きく変化することからも、ここで得られた反射係数の測定結果はこの実験条件に対する一例であり、カオリナイトのように鉱物としての構造が異なる材料はもちろん、同一のベントナイトであってもその圧縮性に応じて反射係数は変化するものと考えられる.

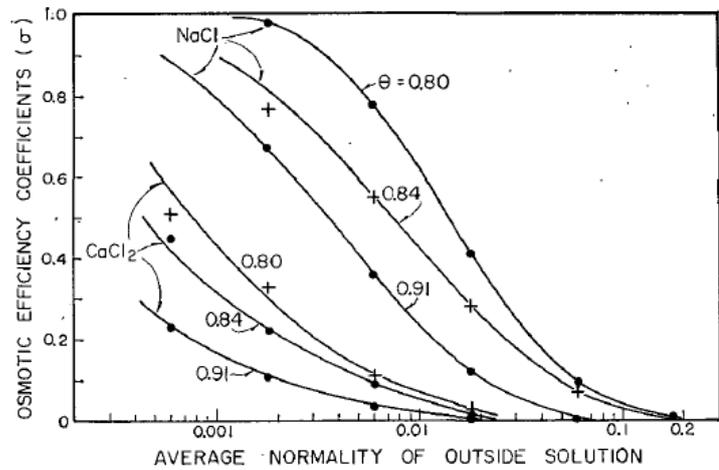
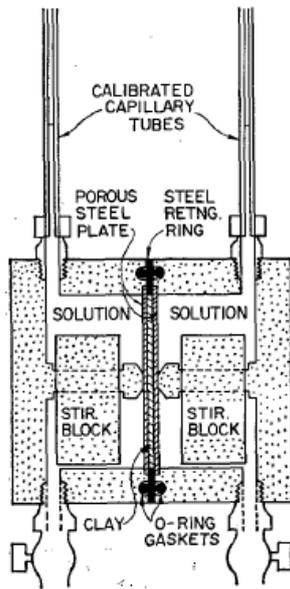


Fig. 4-4 圧縮ベントナイト膜を通過する NaCl および CaCl<sub>2</sub> 溶液  
(Kemper et. al [12] Fig.1, Fig.4 より抜粋)

一方で、電気二重層およびバルク層中の溶液のカチオンおよびアニオン分布が浸透現象の原因であるとする、第3章で示した電気二重層構造に関する検討結果と合わせ反射係数 $\sigma$ は以下のような関数で定義することが出来る

$$\sigma \equiv \sigma'(S_l, c_s) \quad (4-39)$$

このとき $\sigma'$ は材料固有の関数であり、 $S_l$ は溶液の飽和度、 $c_s$ は溶液の平均的な塩濃度を表し、電気二重層構造との関係から一般に溶液の飽和度が低くなるほど、また塩濃度が小さくなるほど反射係数 $\sigma'$ は増加するものと考えられる。なお、多孔質材料構造を考慮した場合、飽和度が低下すると溶液はより細い径の細孔内のみを移動することとなり、その影響からも反射係数は増加するものと考えられる。

また、4.3.3.2 節で示すように塩の拡散は粘土内部から外への流出は困難であるが、流入に関しては容易であることを踏まえると、粘土内部への浸透現象は生じるが、粘土内から電荷を持たない通常材料中への浸透は生じないものと考えられる。従って、粘土(clay)と通常材料(not clay)の界面において反射係数は以下のような場合分けが必要と考えられる。

$$\sigma \equiv \begin{cases} 0 & (c_s(\text{clay}) \leq c_s(\text{not clay})) \\ \sigma'(S_l, c_s) & (c_s(\text{clay}) > c_s(\text{not clay})) \end{cases} \quad (4-40)$$

なお、粘土間においてはこのような場合分けは不必要であり $\sigma = \sigma'(S_l, c_s)$ である。

#### 4.5 本章のまとめ

第4章では、Kedem et al. [4]の提案した非平衡熱力学に基づく媒質の拡散および溶液の浸透移動理論をもとに、多孔質材料中溶液の塩濃度差による移動現象を統一的に扱う基礎方程式を明らかにした。また溶液の浸透移動を引き起こす材料の半透膜性能の指標である反射係数について、Spiegler et al.による検討および第3章で示した溶液の電気二重層構造に関する考察をもとに多孔質材料中における問題に拡張することでそのモデル化を行った。本章における主な検討内容は以下に示す通りである。

- ・Kedem et al.の非平衡熱力学に基づく溶液の浸透移動理論を基に、多孔質材料中における塩溶液の浸透移動ならびに溶媒および溶質の拡散移動に関する基礎方程式を構築した。

- ・多孔質材料中における浸透現象は、溶液と材料間の相互作用によって生じ、材料構造が溶質の移動のみを有意に妨げる際に生じる現象であるが、イオン性溶液の場合、媒質間の粒径の差は極めて小さいため、電荷を持たない多孔質材料中では通常浸透現象を考慮しなくても良い。

- ・粘土のように電荷を有する多孔質材料の場合、材料中において溶液は電気二重層構造を形成する。このとき電気二重層中では対イオン、バルク層中では共イオンの移動が制限されることが浸透現象の原因と考えられる。なお、これに対する理論的な説明は今後の課題とする。

- ・電気二重層による塩移動障害のメカニズムの観点から、粘土内部への浸透現象は生じるが、粘土内から電荷を持たない通常材料中への浸透は生じないことを示唆した。

Appendix.

#### A. 4.1 オスモティックポテンシャルと浸透圧の関係

ここでは 1 種類ずつの溶媒および溶質から成る溶液を考える。オスモティックポテンシャルに対し Raoult の法則が成り立つと仮定すると、溶質  $s$  のオスモティックポテンシャル  $\mu_s^o$  は以下のように表される。

$$\mu_s^o = RT \log x_s \quad (4-41)$$

ここで溶質の体積濃度を  $c_{s(vol)}$  [mol/m<sup>3</sup>]、溶液の部分モル体積を  $\bar{v}_{sw}$  [m<sup>3</sup>/mol] とし、モル分率  $x_s = c_{s(vol)} \bar{v}_{sw}$  とすると等温場におけるオスモティックポテンシャルの変化量は、

$$d\mu_s^o = RT d\log c_{s(vol)} + RT d\log \bar{v}_{sw} \quad (4-42)$$

このとき、溶質の濃度変化に比べ、溶液の部分モル体積の変化率は極めて小さいので与式は以下のように近似できる。

$$d\mu_s^o = RT d\log c_{s(vol)} \quad (4-43)$$

なお、近似は以下のように変形できる。

$$RT d\log c_{s(vol)} = RT \frac{\partial \log c_{s(vol)}}{\partial c_{s(vol)}} dc_s = RT \frac{dc_{s(vol)}}{c_{s(vol)}} \quad (4-44)$$

同様に媒質  $w$  のオスモティックポテンシャル変化は以下のように与えられる。

$$d\mu_w^o = RT d\log x_w \quad (4-45)$$

ここで希薄溶液の場合、 $\log x_w = \log(1 - x_s) \cong -x_s$  と近似出来き、 $x_s = c_{s(vol)} \bar{v}_{sw} \cong c_{s(vol)} \bar{v}_w$  かつ  $c_{w(vol)} \bar{v}_w \cong 1$  と近似すると、

$$d\mu_w^o \cong -RT d \left( \frac{c_{s(vol)}}{c_{w(vol)}} \right) \quad (4-46)$$

なお、 $c_{s(vol)} \ll c_{w(vol)}$  であることから与式は以下のように与えられる。

$$d\mu_w^o \cong -RT \frac{dc_{s(vol)}}{c_{w(vol)}} \quad (4-47)$$

#### A. 4.2 溶媒と溶質の化学ポテンシャル変化に関する関係

溶媒のオスモティックポテンシャルの表現に関しては十分妥当性がある一方、溶質の化学ポテンシャルは以下のような操作を行い導いた。Gibbs-Duhem の式より、等温・等圧過程では水と塩の 2 成分系の化学ポテンシャル変化には以下の関係が成り立つ

$$n_s d\mu_s^c = -n_w d\mu_w^c \quad (4-48)$$

モル濃度  $c_{s(vol)} = n_s/V$  であり、希薄溶液では  $c_w \bar{v}_w \approx 1$  が成り立つことから、

$$c_{s(vol)} d\mu_s^c = -c_{w(vol)} d\mu_w^c \approx -\frac{1}{\bar{v}_w} d\mu_w^c \quad (4-49)$$

## 参考文献

- [1] イリヤ・プリゴジン, ディリプ・コンデプディ (著) 妹尾学, 岩本和利 (訳), 現代熱力学—熱機関から散逸構造へ—, 朝倉書店, 2001.
- [2] Peter Atkins and Julio de Paula (訳) 千原秀昭, 中村亘男訳, アトキンス物理化学 (上), 東京化学同人, 2009.
- [3] A. J. Staverman, "The theory of measurement of osmotic pressure," *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 70, pp. 344-352, 1951.
- [4] O. Kedem and A. Katchalsky, "Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes," *Biochemica et Biophysica Acta*, vol. 27, pp. 229-246, 1958.
- [5] K. S. Spiegler and O. Kedem, "Thermodynamic hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes," *Desalination*, vol. 1, pp. 311-326, 1966.
- [6] S. L. Barbour and D. G. Fredlund, "Mechanisms of osmotic flow and volume change in clay soils," *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 26, pp. 551-562, 1989.
- [7] G. H. Bolt, "Physico-Chemical Analysis of the Compressibility of Pure Clays," *Geotechnique*, vol. 6, pp. 86-93, 1956.
- [8] J. K. Mitchell, *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley and Sons, 1976.
- [9] A. Katchalsky and P. Curran (訳) 青野修, 木原裕, 大野宏毅, 生物物理学における非平衡の熱力学, みすず書房, 1975.
- [10] L. Onsager, "RECIPROCAL RELATIONS IN IRREVERSIBLE PROCESSES. I.," *Physical Review*, vol. 37, pp. 405-426, 1931.
- [11] S. Iwata, T. Tabuchi and B. P. Warkentin, *Soil-Water Interactions*, Marcel Dekker, Inc., 1994.
- [12] W. D. Kemper and J. B. Rollins, "Osmotic Efficiency Coefficients Across Compacted Clays," *Soil science society of America journal*, vol. 5, pp. 529-534, 1966.
- [13] M. A. Malusis and C. D. Shackelford, "Chemico-Osmotic Efficiency of a Geosynthetic Clay Liner," *Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, vol. 128, pp. 97-106, 2002.
- [14] 白水晴雄, 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—, 朝倉書店, 2010.
- [15] 日野幹雄, 明解 水理学, 丸善株式会社, 1983.
- [16] 土壌物理学会, 新編土壌物理用語辞典, 養賢堂, 2002.

## 第5章. 浸透圧の形成・解消過程における塩溶液移動のモデル化に関する考察

### 5.1 はじめに

浸透(osmosis)による溶液の流入を止めるために溶液側にかけなければならない圧力を浸透圧(osmotic pressure)と呼ぶように、浸透圧とは浸透現象の結果として生じる。ここで浸透圧とは、そのときの溶液の圧力と自由水基準の溶液の圧力の差を示し、本研究ではこのような自由水基準の圧力との差分のうち正の値を示すものを内部圧と総称する。

内部圧は通常溶液が材料などに拘束されておらず、溶液が自由に動ける場合 0 となる。この存在は、通常屋根面にかかる水たまりなど、降雨等によって水分が過剰に供給されるときなどに状況が限られ、流体力学における静水圧のように通常時間的に平衡的な過程については十分な検討がなされている。

ここで第4章で示すように粘土は浸透現象を誘発するが、Kemper et al. [1]の測定結果にあるように粘土は通常浸透現象を引き起こす一方で溶質の透過も生じる不完全な膜(Leaky membrane)である。一方、Leaky membrane を介した浸透圧の形成ならびに解消過程における塩溶液の移動については不明な点が多く、特に浸透による駆動力と浸透圧の非平衡的な変化については明らかにされていない。

そこで本章では、Leaky membrane を介した塩溶液の浸透圧形成過程ならびに解消過程における塩溶液移動および内部圧の形成・解消過程の実態を明らかにし、数値解析における内部圧のモデル化方法を明らかにすることを目的とし、実験および数値解析からその検討を行った。

### 5.2 Leaky membrane を介した NaCl 溶液の浸透圧測定

粘土を含め Leaky membrane の反射係数を測定した例はいくつか存在する [1] [2] [3]が、これらの測定はその大半が溶液の流量からその反射係数を測定しており、浸透による圧力上昇、つまり浸透圧自体を測定することは極めてまれである。これは Leaky membrane は媒質を透過してしまうことから、塩濃度差を維持したまま平衡を保つことが不可能であることに起因する。しかし、粘土鉱物を含む多くの半透膜は Leaky membrane であり、このような不完全な膜を介した溶液の圧力の上昇過程ならびに溶液移動を明らかにすることは極めて重要である。そのため本研究では Leaky membrane を介した浸透圧の上昇過程並びに溶液移動を明らかにすることを目的とした浸透圧の測定を行う。なお、粘土鉱物は非常に緻密な粒子であり、圧縮の程度に応じてその浸透性が変わることから粘土鉱物を用いた浸透圧測定実験は困難を極めるが、ここでは溶液自体の特性を理解することを目的とするため、一般に不完全な半透膜として知られているセロファンを用いる。

### 5.2.1 実験概要

本研究では Fig. 5-1 に示すような NaCl 溶液と脱イオン水を半透膜で隔て、溶液側の体積変化が生じないようにした状態で、溶液の圧力を測定することで浸透圧の測定を行った。実験の手順は以下に示す通りである。

#### 【実験手順】

1. 試験体をセロファン紙で隔て、NaCl 溶液で満たしテンシオメーターを取り付ける。
2. テンシオメーターのゼロ点補正を行い基準（大気圧）に合わせる。
3. 試験体下部を空気が入らないよう脱気しつつ脱イオン水で満たす。
4. 測定を開始し、テンシオメーターが大気圧とほぼ平衡するまで測定を行う（約 24 時間）。
5. 測定後、試験体内部の溶液側の電気伝導度を測定する（脱イオン水側は廃棄した）。

なお、NaCl 溶液の塩濃度は 1.0, 2.0, 3.0[mol/kg]とし、試験体周囲の温湿度は実験室の雰囲気温度とした。半透膜には一般的なセロファン紙（株式会社トーヨー製）を用いた。なおセロファン紙の厚みは 0.02mm、原材料はパルプである [4]。また、溶液の圧力（=浸透圧）の測定には大起理化工業株式会社製のミニテンシオメーター（DIK-3184）を用いた（以下テンシオメーターと呼称）。なお測定で用いたテンシオメーターはゲージ圧による測定方法を採用しており、測定範囲は 0~100kPa である。

試験体寸法は上部溶液の容積が設計上 98.1cm<sup>3</sup>、実験後の溶液の塩濃度の測定結果からイオンが拡散可能な下部脱イオン水の容積を 20.0cm<sup>3</sup>、セロファン部分の面積 S は 19.6cm<sup>2</sup> と推定され、水槽の水面はテンシオメーターのポーラスカップ部と水平になるよう設置した。

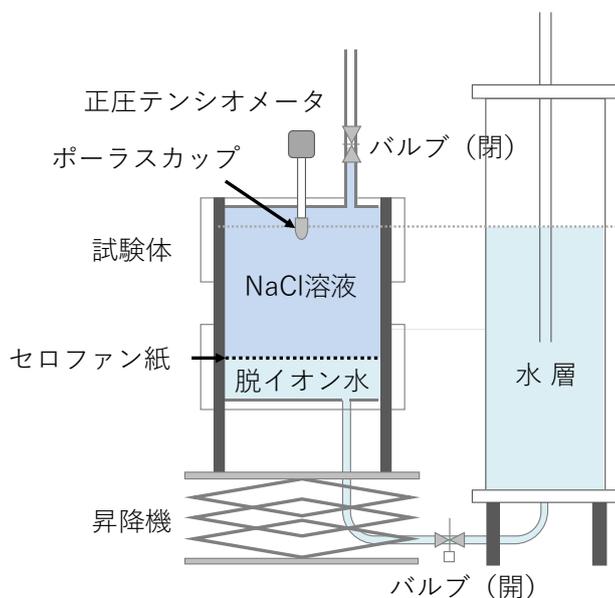


Fig. 5-1 浸透圧測定実験装置概要

## 5.2.2 実験結果の分析と考察

Fig. 5-2 に溶液の圧力測定の結果を示す。測定結果より全ての濃度において実験開始直後、浸透現象により溶液の圧力は徐々に上昇していき、ある時刻で極大値に達した後、圧力が低下していく様子が見て取れる。また実験終了後の試験体上部の溶液の塩濃度は 2.0→1.65[mol/kg]、3.0→2.23[mol/kg]と変化していた（1.0[mol/kg]の実験は塩濃度の測定を行わなかった）。このことから、本実験で用いたセロファンは NaCl 溶液に対し半透性を有するものの、膜を介した塩の拡散が生じる Leaky membrane であることが分かる。

次に、Table 5-1 に溶液の濃度別の極大時における溶液の圧力と経過時刻を示す。塩濃度が上昇するにつれて極大時の溶液の圧力は増大するが、浸透圧の上昇速度は一定ではなく、また極大を取る時刻も塩濃度ごとに異なり、塩濃度が大きいほど極大に至るまでの時間は長くなること分かる。また、実験開始直後に溶液の圧力が極大に至らないことから、半透膜間にかかる圧力はそのまゝ溶液の圧力とならず、膜を介した溶液の浸透移動によって溶液の密度が上昇することによって生じるものと想定される。この点については後述の理論との比較において考察する。

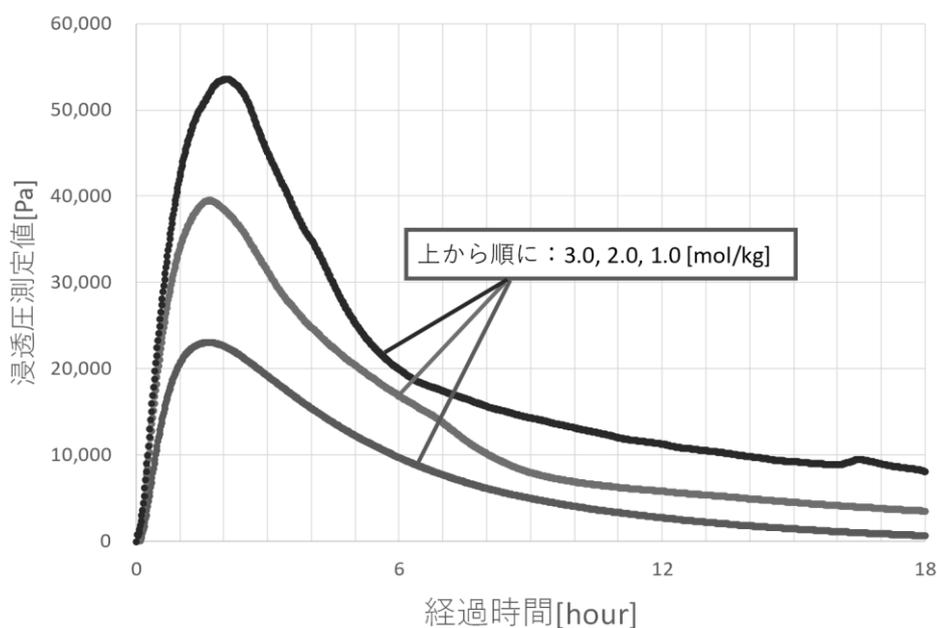


Fig. 5-2 溶液の圧力の測定結果および解析結果

Table 5-1 極大時における浸透圧と経過時間

|                | 溶液の塩濃度      |             |             |
|----------------|-------------|-------------|-------------|
|                | 1.0[mol/kg] | 2.0[mol/kg] | 3.0[mol/kg] |
| 極大時の経過時間[hour] | 約 1.6       | 約 1.7       | 約 2.1       |
| 極大時の浸透圧[Pa]    | 約 23,000    | 約 40,000    | 約 54,000    |

### 5.3 数値解析における浸透圧のモデル化に関する検討

数値解析では実験による Leaky membrane を介した浸透圧の測定結果の再現を最終的な目標とし、本節ではその再現のために考慮すべき要素を数値解析による実験結果の再現により明らかにする。ここで、浸透圧とは溶液の濃度差に伴う浸透を妨げるのに必要な圧力と定義されるように、通常本実験のように溶液の体積を一定にした場合、浸透圧と溶液の駆動力は平衡するものと想定される。一方、実験結果からも分かるように、浸透圧は溶液の流入に伴う密度上昇によって生じるものと考えられ、その浸透圧を溶液の駆動力は非平衡状態にあるものと考えられる。

そこで数値解析では、まず溶液の体積が変化せず溶媒および溶質が Fick の拡散法則にのみ従うものとした場合での浸透の駆動力（解析結果）と浸透圧（実験結果）の比較を行った。また、これらの結果を踏まえ浸透および浸透圧による塩溶液の駆動力が非平衡的に変化するとした場合における解析を行い、浸透の駆動力（解析結果）と浸透圧（実験結果）の比較を行うことで、内部圧および浸透圧のモデル化方法について検討を行った。

#### 5.3.1 基礎方程式

数値解析ではセロファンを介した際の  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  イオンの移動を再現するため、以下に示す 1 次元の塩溶液移動解析を行った。ここでは Kedem et al. [5] の提案した式を用い、1 次元的な塩溶液の体積流れ  $J_v$  [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ] を以下のように表す。

$$J_v = L_p \left( \frac{\partial p}{\partial x} - \sigma RT \frac{\partial c_s}{\partial x} \right) \quad (5-1)$$

ここで、 $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{Cl}^-$  イオンは常に一对となった塩として移動するものと仮定し、溶媒を水、溶質を塩とすると、媒質の流れは溶液の体積流れに拡散による流れを加えることで以下のように表される。

$$\text{溶媒} \quad \dot{n}_w = \left\{ \frac{1 - (1 - \sigma)\bar{v}_s c_s}{\bar{v}_w} \right\} J_v + \frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_w} \omega RT \frac{\partial c_s}{\partial x} \quad (5-2)$$

$$\text{溶質} \quad \dot{n}_s = (1 - \sigma)c_s J_v - \omega RT \frac{\partial c_s}{\partial x} \quad (5-3)$$

このとき、溶液の体積変化は生じず、浸透圧と浸透による駆動力が等しいとすると、 $J_v = 0$  かつ  $\partial p / \partial x = \sigma RT \partial c_s / \partial x$  が成り立つ。従って、水および塩の移動は Fick の拡散法則のみに従う形式を取り、拡散による媒質の移動は体積変化が最小となるように生じるものとする。収支式は以下のように表される。

$$\text{溶媒} \quad V_{sw} \frac{\partial c_w}{\partial t} = A \frac{\partial \dot{n}_w}{\partial x} \quad (5-4)$$

$$\text{溶質} \quad V_{sw} \frac{\partial c_s}{\partial t} = A \frac{\partial \dot{n}_s}{\partial x} \quad (5-5)$$

なお  $A$  は溶質の通過断面積 [ $\text{m}^2$ ] であり、溶質の拡散係数は  $D_s = \omega RT$  の関係にある。

### 5.3.2 解析モデルおよび解析条件

解析では、Table 5-2 に示すように実測における溶液の圧力（浸透圧）と浸透による駆動力差が平衡していると仮定した条件と、非平衡と仮定した条件の2条件を考える。ここで平衡条件では実験同様上部の溶液の初期塩濃度を 1.0, 2.0, 3.0[mol/kg]の3条件行い、非平衡条件では 1.0[mol/kg]の場合のみ解析を行った。

Table 5-2 解析条件

|                  | 平衡条件                                     | 非平衡条件                                      |
|------------------|--|--|
| 体積流量 $J_v$       | 0  | 溶液の圧力は浸透圧実測値<br>浸透による駆動力は計算値               |
| 膜の透過係数 $L_p^m$   |  | $1.881522 \times 10^{-13}$ [m/sPa]         |
| 膜の溶質拡散係数 $D_s^m$ | $9.8 \times 10^{-7}$ [m <sup>2</sup> /s] | $11.3 \times 10^{-10}$ [m <sup>2</sup> /s] |
| 空間刻み             | 上部 10 質点 下部 2 質点                         | 上部下部ともに 1 質点                               |

解析対象は、Fig. 5-3 に示すように実験で用いた半透膜で仕切られた溶液を 1 次元でモデル化し、その断面積を半径 19.6cm<sup>2</sup>（半径 2.5mm の円）、上部（溶液）側の高さを 50mm、下部（純水）側の高さを 10mm とした。計算は前進型有限差分法で行うものとし、平衡条件では空間刻みを 5mm とし上部側を 10 質点、下部側を 2 質点で分割し、非平衡条件では溶液の流入に伴う塩の攪拌が生じると想定し上部側、下部側ともに 1 質点とした。なお上部側と下部側の界面にはセロファンが存在するものとし、この界面における塩濃度差 $\Delta c_s$ 及び反射係数 $\sigma$ を用い浸透による駆動力差 $\Delta\pi = \sigma RT\Delta c_s$ を算出した。

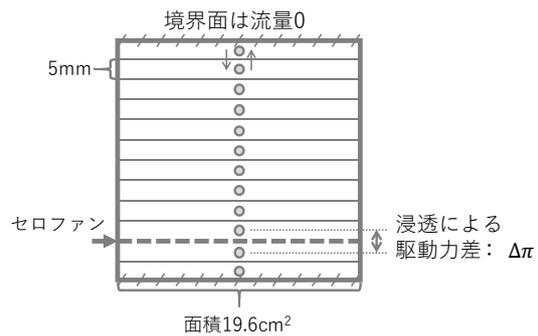


Fig. 5-3 数値解析に用いる 1 次元モデル

なお、平衡条件では溶液の体積流れは生じないが、非平衡条件では溶液の圧力 $p$ （=浸透圧）と浸透による駆動力差 $\Delta\pi$ に差による体積流れ $J_v$ を計算した。また、平衡条件では実験における浸透圧の最大値（浸透による駆動力と浸透圧が平衡する値）と、浸透圧の減少過程が再現できるような半透膜界面のイオンの拡散係数 $D_s$ および反射係数 $\sigma$ を決定した。ここで平衡条件における反射係数 $\sigma$ の同定値は 1.0, 2.0, 3.0[mol/kg]でそれぞれ 0.0075, 0.0065, 0.0063 であり、半透膜界面の拡散係数 $D_s$ は  $9.8 \times 10^{-7}$ [m<sup>2</sup>/s]であった。非平衡条件ではこのときの反射係数の値を参考に $\sigma = 0.0055$ とし、拡散係数は自由水中における溶質拡散係数を用いた。なお、半透膜を以外ではイオンの拡散係数 $D_s$ を文献値 [6]の自由水中における Na<sup>+</sup>の値を参考に  $11.3 \times 10^{-10}$ [m<sup>2</sup>/s]、温度は 20°C一定とした。また、材料の境界面では物質の移動は生じない第二種境界条件とした。

### 5.3.3 解析結果の分析と浸透圧の上昇過程および解消過程に関する考察

Fig. 5-4 に実験による溶液の浸透圧の測定結果と、平衡条件における浸透による駆動力差 $\Delta\pi = \sigma RT\Delta c_s$ の解析結果を示す。実験結果の分析で述べたように、実験では密度変化に伴う溶液の圧力変化が生じているため、数値解析では実験開始直後の浸透圧の上昇を全く再現できていないこと、また浸透圧の解消過程についても塩溶液の3.0[mol/kg]の結果については上手く再現できていないことが分かる。以下ではこれらの解析結果より浸透圧の形成過程における溶液および塩の移動について考察を行う。

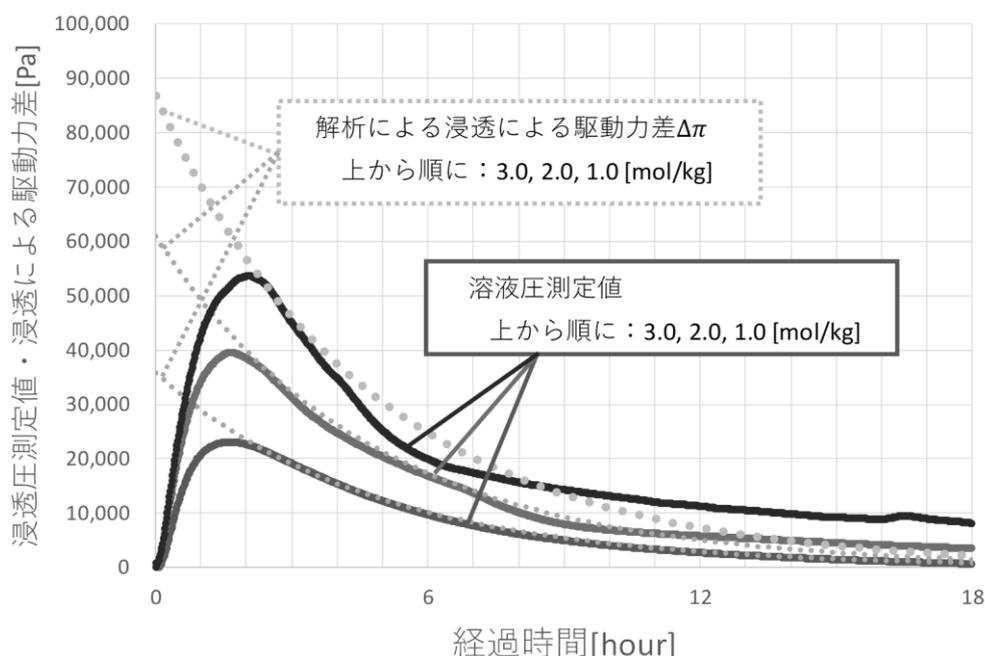


Fig. 5-4 溶液の圧力の測定結果および解析結果

#### 5.3.3.1 浸透圧の形成過程に関する考察

測定および平衡条件における解析結果で最も大きく差が生じているのは実験開始直後である。測定では実験開始直後に浸透現象により溶液の圧力は急激に上昇していくのに対し、解析では溶液間の駆動力が単調減少していくのが分かる。これは実験結果の考察にも述べたように、実現象としては浸透現象によって溶液が移動し、密度が上昇した結果、溶液の圧力が上昇している（浸透圧が発生している）ものと考えられる。従って、浸透圧の形成過程では塩濃度差による溶液の駆動力の方が浸透圧よりも大きくなっており、溶液側に水が浸入することで溶液の圧力が上昇していく過程を表していることが推測される。

一方、この間にも媒質の拡散ならびに溶媒の侵入による上部側溶液の塩濃度の希釈が生じることで徐々に溶液間の駆動力差は解消されていく。この結果、浸透による駆動力差と浸透圧差が釣り合ったとき、浸透圧は最大になるものと考えられる。

### 5.3.3.2 浸透圧の解消過程に関する考察

次に浸透圧の解消過程について検討を行う。平衡条件における解析ではこの解消過程を再現するようセロファン界面の拡散係数を決定したため、実験結果と解析結果は概ね一致していることが分かる。しかし、実験結果を再現するために用いた半透膜界面における塩の拡散係数は文献値 [6]の約 1000 倍近く大きくこの解析による妥当性は低いこと、また塩濃度が上昇していくにつれて実験結果の再現性は悪くなり、特に 3.0[mol/kg]の条件では、測定開始約 6 時間後を境に実験による浸透圧変化の傾きが大きく変化し解析結果から大きくずれていることが分かる。このことより実験における浸透圧の解消過程では、平衡条件において示すような単純な水と塩の拡散以外の移動が生じていることが推測される。

ここで、浸透圧は溶液の密度変化に起因し、浸透圧の解消過程では圧縮された溶液が純水側に流れ出ることによってその密度および圧力が低下しているものと想定すると、浸透圧の解消過程では拡散による塩の移動のみならず、移流に伴う塩の移動が生じ、この結果として界面の塩濃度差、つまりは浸透の駆動力差 $\Delta\pi$ が急激に減少していくものと考えられる。

### 5.3.3.3 塩溶液の体積的な流れを考慮した場合における再現結果

非平衡条件では前述の平衡条件とは異なり、上部溶液の圧力を浸透圧の測定値を用いることで溶液の体積流れを考慮した。なお本解析では溶質の拡散係数を自由溶液中におけるものと同じものとし、膜の透過係数 $L_p$ を  $1.881522 \times 10^{-13}$ [m/sPa] (参考：半透膜であるヒキガエルの皮膚の透過係数 $L_p$ の約 2 分の 1 [7]) とした。ただし、Fig. 5-5 に示すように溶液の密度変化は考慮せず、溶液移動に伴い体積の変化が生じる簡易的な解析を行った。

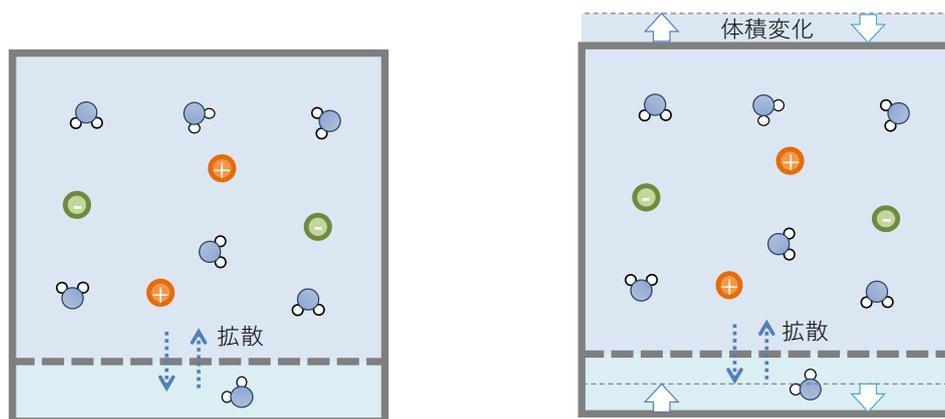


Fig. 5-5 平衡条件および非平衡条件における想定状況

ここで Fig. 5-6 に非平衡条件における解析結果と実験結果の比較を、Fig. 5-7 に解析における塩濃度および体積を示す。平衡条件における解析結果とは異なり、実験開始直後浸透により上部溶液に溶液が流入し、上部溶液の塩濃度が下がるのが分かる。その後、浸透による駆動力差 $\Delta\pi$ と

浸透圧が一致する時点で浸透圧は極大値を取り、続いて浸透による駆動力差 $\Delta\pi$ が浸透圧よりも低くなることで上部溶液から下部溶液へと水分の流入が生じ、その結果塩濃度差が解消されていくという傾向が見て取れる。溶液の密度変化を考慮していないため、この解析方法自体には当然議論の余地が残るが、浸透現象が生じている際の溶液の移動の実態を概ね再現できているものと想定できる。

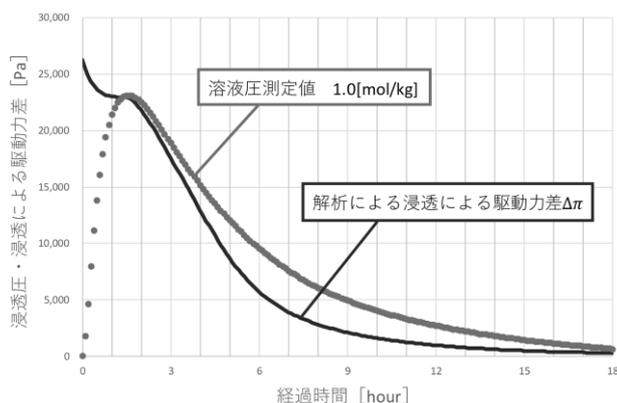


Fig. 5-6 溶液の圧力の実測値を用いた解析結果

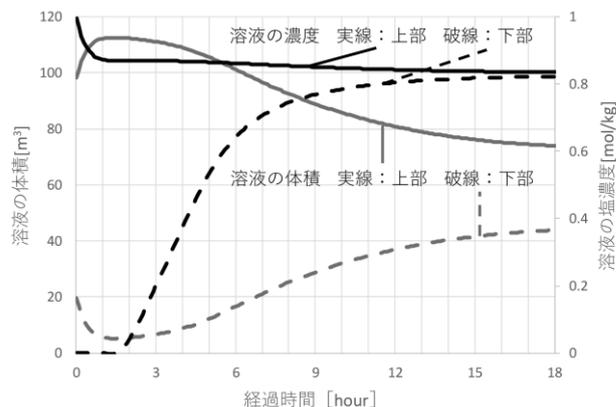


Fig. 5-7 解析における溶液の体積と塩濃度

#### 5.4 数値解析における内部圧のモデル化に関する考察

以上の結果より、浸透圧あるいは内部圧の形成過程および解消過程では以下のような現象が生じているものと推測される。

- ・浸透圧の変化は、浸透による溶液の流出入に伴う密度変化に起因する。
- ・溶液の容量が十分に大きい場合、浸透による駆動力差と浸透圧は平衡しない。
- ・浸透圧の解消過程では溶液の体積流れに伴う塩の流出が生じる。

このことから、浸透圧を考慮した塩溶液移動を精緻に計算しようとした場合、塩溶液の密度と圧力に関する関係式が必要不可欠であり、溶液を圧縮性流体とみなした計算が必要であることが分かる。特に浸透圧解消時における溶液の移流に伴う塩の流出量は拡散による流出量に比べ大きく無視することが出来ない問題であると考えられる。

ここで液体の状態方程式についてはいくつか存在するが、現状これらの式に用いられる定数があらゆる塩溶液において同じ値を取るかは不明であるため、この点については今後の課題とする。そのため次章で示す数値解析においては溶液の密度変化は考慮せず、微小領域において溶液の圧力と溶液間の駆動力差が瞬時平衡に至ると仮定することで計算を行い、計算結果の分析において本実験の分析より得られた結果を用いるのみとする。

## 5.5 本章のまとめ

本章では、Leaky membrane を介した塩溶液の浸透圧形成過程ならびに解消過程における塩溶液移動および内部圧の形成・解消過程の実態を明らかにし、数値解析における内部圧のモデル化方法を明らかにすることを目的とし、実験および数値解析からその検討を行った。

実験では NaCl 溶液と純水を Leaky membrane であるセロファンで隔て、NaCl 側の溶液の圧力をテンシオメーターにより測定することで、浸透圧の形成過程ならびに解消過程を明らかにした。この結果より、本実験で用いた膜は水および  $\text{Na}^+$  イオン、 $\text{Cl}^-$  イオンをともに透過すること、塩溶液の浸透圧は塩溶液間の浸透の駆動力と瞬時平衡しないことを明らかにし、浸透圧は塩溶液の密度上昇によるものであると推測した。

数値解析では、浸透圧と浸透の駆動力差が等しく、水および塩の拡散のみを考慮した平衡条件と、浸透圧実測値を用いることで溶液の体積流れと媒質の拡散を考慮した非平衡条件における解析を行った。この解析により以下の結論を得た。

- ・媒質の拡散のみを考慮した数値解析では実験結果を再現できず、Leaky membrane では浸透圧と浸透による駆動力差が常に平衡することはない。
- ・浸透圧の変化は、浸透による溶液の流出入に伴う密度変化に起因するものと推測される。
- ・浸透圧の解消過程では塩の拡散だけでなく溶液の体積流れに伴う塩の移流が生じる。この過程を正確に再現するためには溶液を圧縮性流体とみなした計算が必要である。

## 参考文献

- [1] W. D. Kemper and J. B. Rollins, "Osmotic Efficiency Coefficients Across Compacted Clays," *Soil science society of America journal*, vol. 5, pp. 529-534, 1966.
- [2] M. A. Malusis and C. D. Shackelford, "Chemico-Osmotic Efficiency of a Geosynthetic Clay Liner," *Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, vol. 128, pp. 97-106, 2002.
- [3] S. J. Fritz and I. W. Marine, "Experimental Support for a Predictive Osmotic Model of Clay Membranes," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, no. 8, pp. 1515-1522, 1983.
- [4] “株式会社トーヨー,” [オンライン]. Available: <http://www.kidstoyo.co.jp/item1823/>. [アクセス日: 4 1 2020].
- [5] O. Kedem and A. Katchalsky, "Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes," *Biochemica et Biophysica Acta*, vol. 27, pp. 229-246, 1958.
- [6] Y. H. Li and S. Gregory, "Diffusion of ions sea water and in deep-sea sediments," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 38, pp. 703-714, 1974.
- [7] A. Katchalsky and P. Curran (訳) 青野修, 木原裕, 大野宏毅, 生物物理学における非平衡の熱力学, みすず書房, 1975.
- [8] イリヤ・プリゴジン, デイリプ・コンデブディ (著) 妹尾学, 岩本和利 (訳), 現代熱力学－熱機関から散逸構造へ－, 朝倉書店, 2001.

## 第6章. 粘土鉱物を用いた脱塩実験の熱水分塩同時移動理論による数値解析

### 6.1 はじめに

本研究の第2章から第5章までで提案した電荷を有する多孔質材料中における熱水分塩同時移動方程式の有用性の一つは、Kedem et al. [1]や安福ら [2]のように界面現象として捉えられていた浸透現象を粘土内部の問題に拡張するにあたり、浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩溶液間の塩濃度差の連成問題とした点である。そのため本章では、本理論による実現象の再現性を明らかにすることを目的とし、安福ら [2]あるいは浸透現象を考慮していない既往の理論（例えば [3] [4] [5]）を用いた数値解析により、Voronina et al. [6]の行った脱塩実験を再現することで、これらの理論の比較・検討を行うものとする。また、これらの結果から浸透による脱塩の利用可能性について検討を行った。

### 6.2 浸透による脱塩に関する既往研究

はじめに数値解析において再現する Voronina et al. [6]の行った脱塩実験の概要および結果について示す。Voronina et al.は脱塩を想定した実験として、Fig. 6-1に示すように基材側に材料 B, poultice を材料 A 配置し、異なる塩濃度の NaCl 溶液を含浸させることで脱塩を模擬した実験を行った。なお、材料間の接触をよくするため、材料 A 材料 B 間の接着面には粘土鉱物であるカオリンが塗布されている。

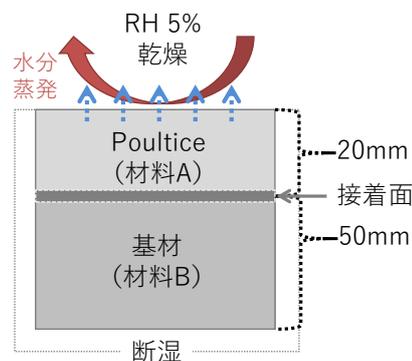


Fig. 6-1 Voronina et al.の実験概要

ここで実験では上面以外を断湿とし、上面を相対湿度5%の空気に曝すことで1次元の蒸発実験を行った。Table 6-1にVoronina et al.の行った実験条件を示す。

Table 6-1 Voronina et al.の行った脱塩実験の条件

|       | 材料 A      |             | 材料 B      |             |
|-------|-----------|-------------|-----------|-------------|
|       | 材料の種類     | 塩濃度[mol/kg] | 材料の種類     | 塩濃度[mol/kg] |
| Case1 | Limestone | 0.0         | Sandstone | 0.0         |
| Case2 | Sandstone | 0.0         | Limestone | 0.0         |
| Case3 | Limestone | 3.0         | Sandstone | 0.0         |
| Case4 | Limestone | 0.0         | Sandstone | 3.0         |
| Case5 | Sandstone | 5.0         | Sandstone | 2.0         |

Case1 および 2 では純水を用いた予備実験を行い, Case3 および Case4 では実際の脱塩状況を想定し塩が蓄積している基材側に細孔径の大きい Sandstone を, poultice 側に細孔径の小さい Limestone を配置し, 脱塩の進行後および脱塩初期を想定した実験を, Case5 では浸透圧の影響を確かめるため同一の材料を異なる濃度で配置した実験を行った. 測定には NMR を用い, Case1,2,3,5 では材料内の含水率を, Case4 では塩濃度を測定した.

なお本研究では, 浸透による影響が顕著に確認できる Case5 の脱塩実験の結果の再現を目的とする. Fig. 6-2 に Voronina et al.の行った Case5 における脱塩実験の含水率の測定結果を示す. 実験開始後約 22.5 時間後まで, 初期条件として塩濃度 2.0[mol/kg]であった材料 B の方から含水率が低下していくこと, 材料 B の含水率がある程度低下したのち, 材料 A (0mm から 20mm の材料) の含水率が低下することが分かる. この実験では材料 A, 材料 B とともに同一の材料であり平衡含水率関係は変わらないことから, Voronina et al.は材料 B から含水率が低下するのを浸透圧(osmotic pressure)の効果と結論付け, 脱塩過程において基材と poultice 間に塩濃度差が生じることで浸透圧が生じ脱塩が促進されると述べている.

一方, Voronina et al.は, 材料界面に使用されたカオリナイトは水分物性に影響を与えないよう非常に薄く塗布したと論文で示しており, 粘土の特性と浸透現象の関係を適切に評価できていない可能性が高い. ここで本研究では, Voronina et al.の実験の再現性について, 既往の浸透現象を考慮していない理論および膜界面における浸透現象を考慮した理論, また本研究で示した静電気力と塩濃度差の連成問題としての浸透現象を考慮した理論, を用いた数値解析の結果を比較することで実現現象の再現性について検討を行った. なお, 本研究では Case 1,2 の実験結果は材料の水分特性を同定するために用い, Case 3,4 は使用しないものとした.

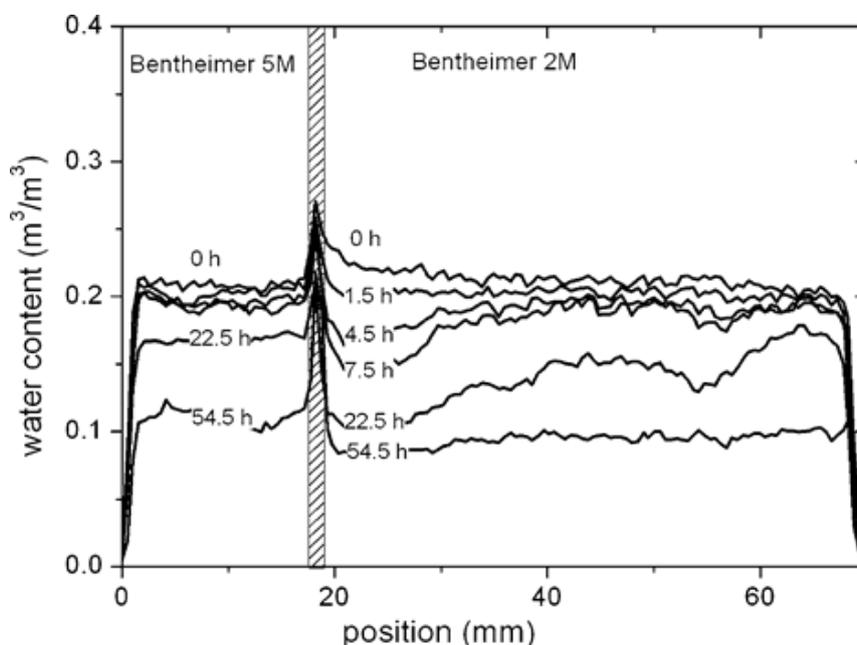


Fig. 6-2 Voronina et al.の実験結果 [6]

### 6.3 基礎方程式

本節では、第2章から第5章における電荷を有する多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論の基礎方程式および、実計算を行う上で前提となる条件について示す。

#### 6.3.1 前提条件

本論文で示した熱水分塩同時移動理論を数値解析的に解くにはいくつか条件を設定する必要がある。例えば、静電気力による移動理論を示した第3章において、溶液の電気二重層構造を含む熱力学的系の定義もその1つである。はじめに、本研究の基礎となる松本 [7]の熱水分同時移動理論における前提条件を以下に示す。

- ・多孔質材料内部は局所平衡が成り立ち、各物質の温度・化学ポテンシャルは等しい。
- ・水は液相、気相の状態でのみ存在するものとし、固相は取り扱わない。
- ・平衡含水率および水分拡散係数の吸放湿履歴は存在しないものとする。
- ・多孔質体内は均質(homogeneous)であり、等方性(isotropic)を有する。

ここで塩の存在および材料電荷を考慮し、本研究では以下の条件を加える。

- ・固相（材料実質部）は移動・変形しないものとする。
- ・液相は常に電気的中性を達成し、イオンは対となって動くものとする。
- ・材料が電荷を有する場合、液相は電気二重層構造を有する。

#### 6.3.2 流量計算式

以下では第2章から第5章で示した基礎方程式を基にした流量計算式について示す。

##### 6.3.2.1 熱伝導および熱伝達

熱の流れは、本論文第2章において示すように物質流による熱の相互拡散現象である Dufour 効果を取り扱わないものとする。多孔質材料間では Fourier の法則に基づく熱伝導により移動し、材料表面との空気境界では熱伝達によって移動する。このとき、熱の流れは以下のように表される。

$$\text{熱伝導}[\text{W}/\text{m}^2] \quad : \quad q_s = -\lambda \nabla T \quad (6-1)$$

$$\text{熱伝達}[\text{W}/\text{m}^2] \quad : \quad q_a = -\alpha \Delta T \quad (6-2)$$

なお、 $\alpha$ は対流もしくは放射熱伝達率、あるいはそれらの総和である総合熱伝達率 $[\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]$ を表す。

### 6.3.2.2 溶液流れ

第4章で示すように、混合溶液の浸透流れを考慮する場合、塩濃度の変化に伴い塩溶液の密度は変化するため溶液の体積流 $J_v$  [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ]、および物質的な流れである溶媒のモル流量 $\dot{n}_w^l$  [ $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ]、カチオンのモル流量 $\dot{n}_{s+}$  [ $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ]、アニオンのモル流量 $\dot{n}_{s-}$  [ $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ]をそれぞれ定義する必要がある。ここで熱流による物質の相互拡散現象である Soret 効果および水蒸気による液相の相互流れを無視すると、第3章および第4章で示した静電気力および塩濃度差による流れを考慮し溶液の体積流れは以下のように表される。

$$\text{塩溶液の体積流}[\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}] \quad : \quad J_v = -D_{sw}(\nabla p_c + \nabla p_{in} + \nabla p_e - \sigma \nabla \pi - n_x \rho_{sw} g) \quad (6-3)$$

なお $p_c$ は毛管力[Pa]、 $p_{in}$ は内部圧[Pa]、 $p_e$ は静電圧[Pa]、 $\pi$ は浸透圧[Pa]を、 $D_{sw}$ は体積流れに対する透水係数 [ $\text{m}^3/\text{m Pa s}$ ] を、 $n_x$ は重力に対する応答性を、 $\rho_{sw}$ は溶液の密度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] を、 $g$ は重力加速度 [ $\text{m}/\text{s}^2$ ] を表し、 $\nabla \pi = RT \nabla c_{s(vol)}$  である。また、アニオンとカチオンの流量は等しく、塩のモル流量 $\dot{n}_s = \dot{n}_{s+} + \dot{n}_{s-}$  [ $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ] であるとする、第4章で示すように Kedem et al. [1] より水・塩のモル流量は以下のように表される。

$$\text{溶媒（水）の流量}[\text{mol}/\text{m}^2\text{s}] \quad : \quad \dot{n}_w^l = \left\{ \frac{1 - (1 - \sigma) \bar{v}_s c_{s(vol)}}{\bar{v}_w} \right\} J_v + \frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_w} \omega RT \nabla c_{s(vol)} \quad (6-4)$$

$$\text{溶質（塩）の流量}[\text{mol}/\text{m}^2\text{s}] \quad : \quad \dot{n}_s = (1 - \sigma) c_{s(vol)} J_v - \omega RT \nabla c_{s(vol)} \quad (6-5)$$

ここで、 $\sigma$ は反射係数[-]を、 $\omega$ は溶質の拡散係数を表し、 $\bar{v}_w, \bar{v}_s$ は水および塩の部分モル体積 [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ] を表す。

### 6.3.2.3 水蒸気流れ

多孔質材料中における水蒸気の流れは第2章にて示すように松本同様水蒸気圧差に伴う流れとして以下のように与える。

$$\text{水蒸気の流れ}[\text{mol}/\text{m}^2\text{s}] \quad : \quad \dot{n}_w^g = -\frac{\lambda'_p}{M_v} \nabla p_v \quad (6-6)$$

なお、空気との境界面では水蒸気は対流に伴う流れとして以下のように与えられる。

$$\text{水蒸気の流れ}[\text{mol}/\text{m}^2\text{s}] \quad : \quad \dot{n}_w^g = -\frac{\alpha'_m}{M_v} \Delta p_v \quad (6-7)$$

ここで、 $\lambda'_p$ は湿気伝導率 [ $\text{kg}/(\text{m s Pa})$ ] を、 $\alpha'_m$ は湿気伝達率 [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ] を、 $M_v$ は水のモル質量 [ $\text{kg}/\text{mol}$ ] を、 $p_v$ は水蒸気圧を表す。

### 6.3.3 熱・水分・塩分収支式

以下では第2章で示した基礎方程式を基にした熱・水分・塩分収支式について示す。

#### 6.3.3.1 熱収支式

熱収支式は第2部で示すように以下のように与えられる。

$$(c'_S \rho_S \varphi_S + c'_L \rho_L \varphi_L + c'_G \rho_G \varphi_G) \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot q - C_v \quad (6-8)$$

ここで簡易的に空気および溶液の熱容量は材料実質部に比べ小さく、また塩の相変化量は無視できるほど少なく、これに伴う熱量 $C_{v(salt)}$ は小さいものと仮定する。ここで材料の空隙部分を含めた材料の熱容量を $c'\rho = c'_S \rho_S \varphi_S$ とすると、与式は以下のように与えられる。

$$c'\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot q_s - r \nabla \cdot \dot{n}_w^g \quad (6-9)$$

なお $r$ は水蒸気の相変化に伴う熱量[J/kg]である。

#### 6.3.3.2 水分収支式

水分収支式は第2部で示すように気液間における相変化を考慮し、単一の収支式として考える。ここで気相水分量を $n_w^g$  [mol/m<sup>3</sup>]、液相水分量を $n_w^l$  [mol/m<sup>3</sup>]とし、気液間の相変化を考えた場合、水分の気相、液相を含めた水分全体の収支式は以下のように与えられる。

$$\frac{\partial(\psi_L n_w^l + \psi_G n_w^g)}{\partial t} = \nabla \dot{n}_w^l + \nabla \dot{n}_w^g \quad (6-10)$$

微小領域において気液の局所平衡が保たれ、気相の水蒸気密度は液相に比べ極めて小さく、 $\partial n_w^l / \partial t \gg \partial n_w^g / \partial t$ が成り立つものとする、水分の収支式は以下ようになる。

$$\frac{\partial \psi_L n_w^l}{\partial t} = \nabla \dot{n}_w^l + \nabla \dot{n}_w^g \quad (6-11)$$

#### 6.3.3.3 水・塩収支式

塩分収支式は、塩分量を $n_s$  [mol/m<sup>3</sup>]、イオンから固相への相変化量を $C'_s$  [mol/m<sup>3</sup>s]とすると、以下のように与えられる。

$$\frac{\partial \psi_L n_s}{\partial t} = -\nabla \dot{n}_s - n'_{salt} \quad (6-12)$$

なお、Voronina et al.の実験は1次元の蒸発実験であり、析出塩の溶解は生じないと考えられることから、本解析では簡単のため塩の相変化をイオンから固相への一方向のみ生じ、固相塩分による材料構造の変化(pore clogging)は取り扱わないものとした。

### 6.3.4 溶液の駆動力の取り扱い

基礎方程式に示すように溶液の駆動力は、毛管力、内部圧、静電気力、浸透圧、重力に分類される。一方、重力および浸透圧以外の駆動力は溶液の状態量だけでなく、材料固有の値を取る。以下ではこれらの駆動力のモデル化方法について示す。

#### 6.3.4.1 毛管力

毛管力は建築分野では一般に、その含水率と水のポテンシャルの関数である平衡含水率曲線として表される。ここで毛管力の温度依存性は極めて小さいものとし、毛管力を飽和度 $S_l$ の関数として以下のように表す。

$$p_c = g(S_l) \quad (6-13)$$

ただし、一般に平衡含水率関係は純水を用いて求められるため、純水の化学ポテンシャルとの関係式として以下のように与えられる。

$$\mu_w^c = g'(S_l) \quad (6-14)$$

ここで毛管力によるエネルギーは飽和度によりのみ依存すると考えると、同じ飽和度における純水と溶液では水の有する化学ポテンシャルは変化する。ここである飽和度 $S_l(k)$ における毛管力によるエネルギーを $\Gamma(S_l(k))$ とする。このとき同飽和度における純水と塩溶液の有する毛管力によるエネルギーは等しいため、以下の式が成り立つ。

$$\Gamma(S_l(k)) = n_w \mu_w^c = (n'_w \mu_w^{c'} + n'_s \mu_s^{c'}) \quad (6-15)$$

ここで便宜上 $\mu_w^c$ を純水の化学ポテンシャル、 $\mu_w^{c'}$ のようにコンマ(′)付きを溶液の化学ポテンシャルとする。このとき、純水と溶液の体積は等しいので以下の式が成り立つ。

$$\bar{v}_w n_w = \bar{v}'_w n'_w + \bar{v}'_s n'_s \quad (6-16)$$

従って、

$$\mu_w^c \frac{(\bar{v}'_w n'_w + \bar{v}'_s n'_s)}{\bar{v}_w} = n'_w \mu_w^{c'} + n'_s \mu_s^{c'} \quad (6-17)$$

また、毛管力により得られるエネルギーは溶液の圧力増加に等しく、溶媒、溶質に等しく作用するものとする。ここで、 $\mu_w^{c'} = \bar{v}'_w p'_c$ 、 $\mu_s^{c'} = \bar{v}'_s p'_c$ となる。従って、純水の毛管エネルギーと塩溶液中の水の毛管エネルギーには以下の関係が成り立つ。

$$\mu_w^c \frac{(\bar{v}'_w n'_w + \bar{v}'_s n'_s)}{\bar{v}_w} = \mu_w^{c'} \left( \frac{\bar{v}'_w n'_w + \bar{v}'_s n'_s}{\bar{v}'_w} \right) \quad (6-18)$$

なお、溶液の体積 $V_{sw} = \bar{v}'_w n'_w + \bar{v}'_s n'_s$ より、同体積におけるNaCl溶液中の水分の化学ポテンシャルは純水に比べ以下のように与えられる。

$$\mu_w^{c'} = \frac{\bar{v}'_w}{\bar{v}_w} \mu_w^c \quad (6-19)$$

従って、多孔質材料中において飽和度の等しい純水と溶液を比較した場合、水の毛管力による化学ポテンシャルはその部分モル体積に比例する。なお平衡含水率関係については 6.5.1 節において文献値 [6] と合うようにモデル化する。

#### 6.3.4.2 静電圧

静電圧は第 3 章より、溶液の飽和度  $S_l$  および塩濃度  $c_s$  を用いて以下のように表される。

$$p_e = g(c_s, S_l) \quad (6-20)$$

ここで静電圧のモデル化に関する検討例は存在しない。そこで本研究では第 3 章に示す電気二重層構造の変化に関する考察から以下のようにモデル化した。

$$p_e = p_e^{max} g_{c_s}(c_s) g_{S_l}(S_l) \quad (6-21)$$

$p_e^{max}$  は溶液の静電圧の最大値、 $g_{c_s}(c_s)$  は静電圧の塩濃度依存性、 $g_{S_l}(S_l)$  は飽和度依存性を表す。なお静電圧の塩濃度依存性  $g_{c_s}(c_s)$  は、塩濃度が低く純水に限りなく近い溶液の場合、イオンの絶対数が少ないため溶液は材料からの静電エネルギーを十分に得ることが出来ない。一方、塩濃度の増加に伴い電気二重層中のイオンが有する静電エネルギーは最大化するので、

$$g_{c_s}(c_{s(vol)}) = A \exp\left(-\frac{B}{c_{s(vol)}}\right) \quad (6-22)$$

とモデル化した。なお  $A$  および  $B$  は任意の定数である。一方、静電圧の飽和度依存性  $g_{S_l}(S_l)$  については、以下のように考察を行った。はじめに溶液の飽和度が 0 に近いとき、バルク層厚さ薄く、電気二重層中のイオン分布は電気的中性となり静電エネルギーはほぼ 0 となる。また、静電気力はファンデルワールス力同様距離に応じた保存力であり、バルク層の厚みが十分厚くなり一定の飽和度を超えるとこれらの力により得られるエネルギーの総量は増加しなくなる。そのため静電圧の体積依存性は毛管力による平衡含水率関係と類似の関数形を取るものと想定される。ここで本研究では、溶液の飽和度と静電圧関係の一部を van-Genuchten [8] の用いた関数で近似できるものと仮定し、静電圧の飽和度依存性  $g_{S_l}(S_l)$  を以下のようにモデル化した。

$$g_{S_l}(S_l) = \frac{1}{100 \phi_{max}} \left(\frac{1 - S_l^{1/m}}{S_l^{1/m}}\right)^{1/n} \exp\left(-\frac{D}{S_l}\right) \quad (6-23)$$

$D$  および  $m, n$  は任意の定数である。なお各種定数については 6.5.1 節に示す。

#### 6.3.4.3 内部圧

内部圧は、溶液の圧力が自由水基準の溶液の圧力を超えた際の自由水の圧力との差として定義される。第 5 章で示すように内部圧の詳細な検討には溶液の圧縮性を考慮する必要があるが、ここでは簡易的に周辺の駆動力差と溶液の圧力が瞬時に平衡すると仮定し 6.4.3 節に示すような方法で計算を行った。なお、多孔質材料が水分飽和に到達していないとき内部圧は 0 に等しい。

## 6.4 解析方法

### 6.4.1 解析対象

解析対象は Voronina et al. [6]の実験に即した1次元モデルとする(Fig. 6-3). 実験では材料間の接触を良くすることを目的とし, 材料間にカオリナイトが使用されているが, 本研究ではこの層の存在を重視し, 材料のうち空気側表面に近い材料を材料A, 底部の断湿されている側に近い材料を材料B, その間の材料を材料Cとしそれぞれの大きさを19mm, 49mm, 2mmとし, 全長70mmの解析モデルを想定した. なお, 解析モデルは差分法によって分割し, 材料の空間刻みは全て1mmとした.

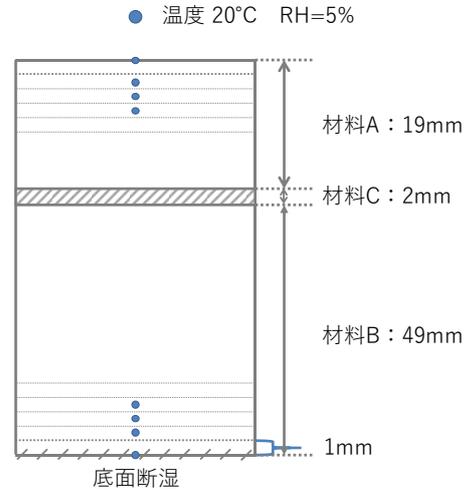


Fig. 6-3 解析モデル

### 6.4.2 境界条件

計算における境界は材料底部と材料頂部である. ここで熱に関しては材料底部, 頂部ともに第三種境界条件とし, 周辺空気の温度は不明であったため, ここでは空気温度を20°C, 総合熱伝達率を27.0[W/m<sup>2</sup>K]と仮定した.

また水分の境界条件に関しては実験条件同様材料底部は断湿とし, 材料頂部に関しては塩の析出による水分蒸発量の変化の影響を加味し, 実験結果から算出した水蒸気流量を第二種境界条件として与えた. なお, 水蒸気流量は以下の手順を用いることで算出した.

1. 実験結果の読み取りにより各時刻の含水率結果を算出する.
2. 試料全体の含水率平均値を2次関数で近似. 時間微分から蒸発量を算出する(Fig. 6-4).
3. 材料内における水分蒸発総量が頂部からの水蒸気流量と等しいものと仮定する.

なお解析に用いた水分流量(蒸発量)境界条件は Fig. 6-4 に示す通りである.

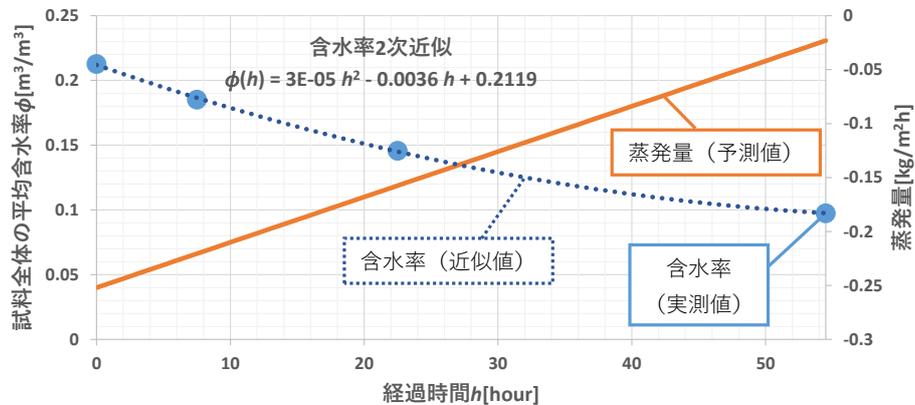


Fig. 6-4 含水率および蒸発量の時間変化 (Voronina et al. [6]より算出)

### 6.4.3 水分飽和時における内部圧のモデル化方法

重力、浸透圧といった材料の飽和度以外に依存する駆動力が存在する場合、多孔質材料内には飽和を超えた溶液の侵入が生じる場合がある。このとき浸透圧の測定実験結果にもあるように、溶液は密度上昇に伴い溶液の圧力が増加し、この圧力上昇分（内部圧）が溶液の駆動力と平衡することで水分の流入は停止する。このとき領域間の駆動力差には以下の関係が成り立つ。

$$(\nabla p_c + \nabla p_{in} + \nabla p_e - \sigma \nabla \pi - n_x \rho_{sw} g) = 0 \quad (6-24)$$

従って、飽和領域に加わる内部圧は以下のように与えられる。

$$\nabla p_{in} = -(\nabla p_c + \nabla p_e - \sigma \nabla \pi - n_x \rho_{sw} g) \quad (6-25)$$

ここで、溶液が一方方向にのみ開いている場合上式はそのまま適用出来る。一方、Fig. 6-5 のように飽和領域の両端が飽和領域よりも大きな駆動力を有する場合、内部圧は駆動力差のうち最大のものが加わるものとする。また Fig. 6-6 のように飽和領域が連続している場合、飽和領域に対し双方向からの内部圧を求めていく。以下に内部圧の算出方法の例を示す。

1. はじめに飽和領域の左から右へ駆動力差を算出する。このとき、Fig. 6-6 のような状況を想定すると領域*i*の内部圧 $p_{in}^i = \Delta F_i$ 、領域*i+1*の内部圧 $p_{in}^{i+1} = 0$ である。
2. 次に飽和領域の右から左へ駆動力差を算出する。このとき、溶液*i+1*の内部圧 $p_{in}^{i+1} = \Delta F_{i+2}$ 、溶液*i*の内部圧は双方向からの駆動力差の総和であるため $p_{in}^i = \Delta F_i + \Delta F_{i+1} + \Delta F_{i+2}$ である。

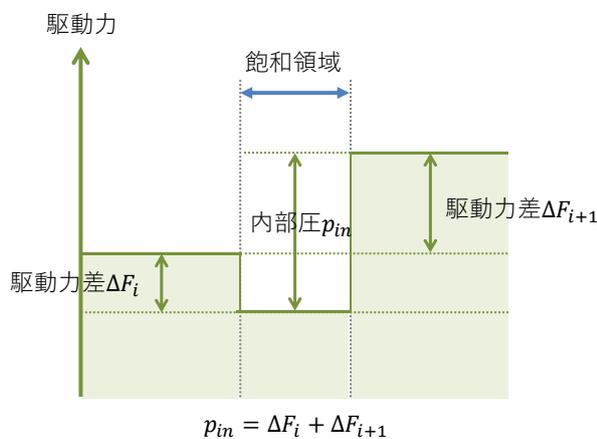


Fig. 6-5 飽和時の内部圧の取り扱い

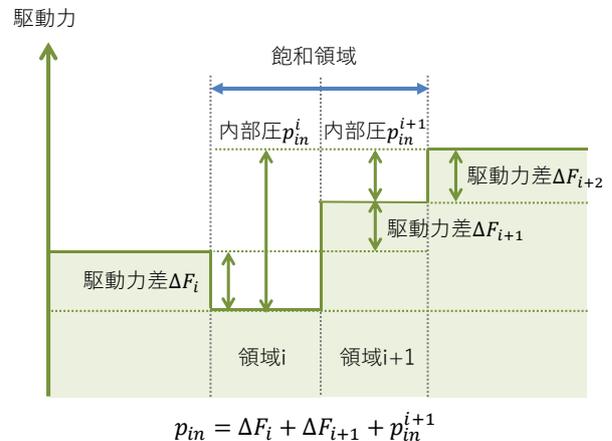


Fig. 6-6 飽和領域が連続している場合の内部圧の取り扱い

なお、本解析では溶液の飽和度が空隙率の 99.9%以上に達した際、溶液は飽和しているものとみなし、上述の内部圧計算を行うものとした。

ただし、このように内部圧を計算することで材料中の空隙が溶液で飽和している時には溶液の流入は生じなくなるが、ある不飽和な領域に溶液が過剰に流入すると溶液の飽和度が空隙率を超えることがある。これは解析の時間刻みに依存する問題であり時間刻みを細かくすること

で解消できるが、水分の過剰流入は浸透による流量の多い計算初期にのみ現れる現象である。そのため本解析では、計算における時間刻みを可変式とし、溶液の流入によりその飽和度が空隙率を超えた場合、時間刻みをより細かくするという条件を組み込んだ。

ただし、この動作においても時間刻みの細かさが不十分であった場合、収支計算後の塩濃度を維持したまま、飽和度を空隙率の 99.9996%まで低下させるという動作を行った。

#### 6.4.4 析出塩の計算方法

Voronina et al.の行った実験では、水分の蒸発が生じる面に塩が蓄積しその溶解度を超えることで塩の析出が生じているものと考えられる。一方、Voronina et al.の実験条件では、水分の供給は無く、常に蒸発が生じていることから析出塩の再溶解が生じる可能性は極めて低いこと、析出塩は水分蒸発の生じる材料表面に限られることから、析出塩による材料中溶液の移動には大きく影響しないものと考えられる。そのため本解析では塩の析出を以下のように扱う。

- ・溶液の塩濃度はその溶解度を超えることはなく、溶解度を超えた塩は速やかに析出する。
- ・析出塩は溶液の移動、平衡含水率といった水分性状に影響を与えないものとする。
- ・溶解度は  $6.15[\text{mol}(\text{NaCl})/\text{kg}(\text{H}_2\text{O})]$  (または  $35.94[\text{g}(\text{NaCl})/100\text{g}(\text{H}_2\text{O})]$ ) 一定とし、温度依存性は無視する。

## 6.5 解析条件

以下では数値解析を行うにあたり必要とされる NaCl 溶液および水蒸気の状態量の算定方法、材料の物性値の解析条件について示す。

### 6.5.1 材料の熱水分物性値

本解析で用いる材料は Voronina et al. [6]の使用した Bentheimer Sandstone(以下 Sandstone あるいは砂岩)および Migne Limestone(以下 Limestone あるいは凝灰岩)、材料間の接着剤として用いられているカオリナイト(Kaolin Clay あるいは粘土)である。ただし、Limestone については後述するように Sandstone の物性値を推定するためだけに用いる。また、これらの材料の物性値に関する情報は限定されており、いくつかの物性値は推定せざるを得ない。ここで Table 6-2 に各物性値の推定方法について示す。

**Table 6-2 各種材料の物性値**

|           | Sandstone                                     | Limestone                      |
|-----------|---|--------------------------------|
| 熱伝導率      | 1.2 [W/mK]                                    | 0.35[W/mK]                     |
| 熱容量       | 750 × 1479.25[J/m <sup>3</sup> K]             | 1250 × 840[J/m <sup>3</sup> K] |
| 空隙率       | 0.23[-]                                       | 0.3[-]                         |
| 平衡含水率     | 文献値 [6]より Mualem-van-Genuchten モデル [8] [9]で近似 |                                |
| 比透水係数     |   |                                |
| 飽和時の透水係数  | 純水を用いた実験結果の数値解析により同定                          |                                |
| 気相水分拡散係数  |   |                                |
| 反射係数      | 未考慮 (カオリナイトのみ考慮)                              |                                |
| 拡散係数の補正係数 | 未考慮   |                                |
| 静電圧に関する係数 | 未考慮 (カオリナイトのみ考慮)                              |                                |

なおカオリナイトの物性値については、Voronina et al.の論文の中では詳細が記されていないこと、また接着面に使用されていた量は微小であったこと、後述の純水を用いた蒸発実験との比較検討の際、粘土の存在を考慮しなくとも十分再現できたことから、粘土を塗布することによる材料の平衡含水率関係および水分拡散係数の変化は小さいものとした。そのため粘土は電荷に基づく変化のみを考慮し、静電圧および反射係数のみ異なるものとし、その他の熱水分物性値は Sandstone と等しいものとした。以下に平衡含水率、比透水係数、飽和時の透水係数、透湿率の推定方法および、溶質の拡散係数の補正係数、静電圧の計算方法について示す。

6.5.1.1 平衡含水率および比透水係数の推定方法

材料の平衡含水率関係及び比透水係数は文献 [6] の値をもとに、以下に示す van-Genuchten のモデル [8] により平衡含水率の近似式および Mualem の式 [9] から比透水係数を算出した。このとき平衡含水率関係および比透水係数は係数  $\alpha, l, m, n$  を用いて以下の式で表される。

$$\text{飽和度} \quad S_e = [1 + (-\alpha \mu_w^c)^n]^{-m} \quad (6-26)$$

$$\text{比透水係数} \quad \frac{D_{sw}(S_l)}{D_{sat}} = S_e^l \left[ 1 - (1 - S_e^{1/m})^m \right]^2 \quad (6-27)$$

なお、 $m - 1 + 1/n = 0$  である。ここで文献値の Sandstone および Limestone の平衡含水率関係に合うよう van-Genuchten モデルに与えた係数を Table 6-3 に、計算により得られた純水の平衡含水率曲線および比透水係数のグラフを Fig. 6-7, Fig. 6-8, Fig. 6-9 に示す。

Table 6-3 van-Genuchten モデルに用いた各種係数

|           | $\alpha$ | $n$ | $l$ |
|-----------|----------|-----|-----|
| Sandstone | 0.102    | 2.0 | 0.5 |
| Limestone | 0.00765  | 4.0 | 0.5 |

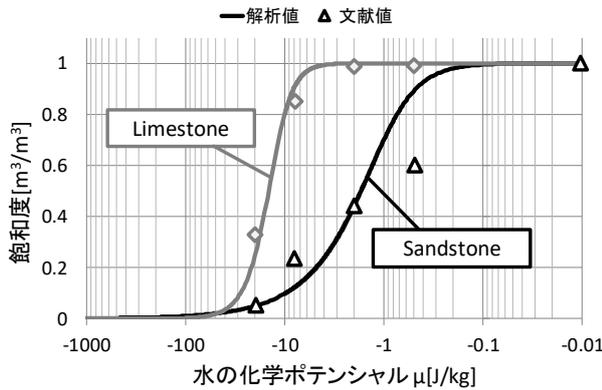


Fig. 6-7 平衡含水率関係(飽和度との関係)

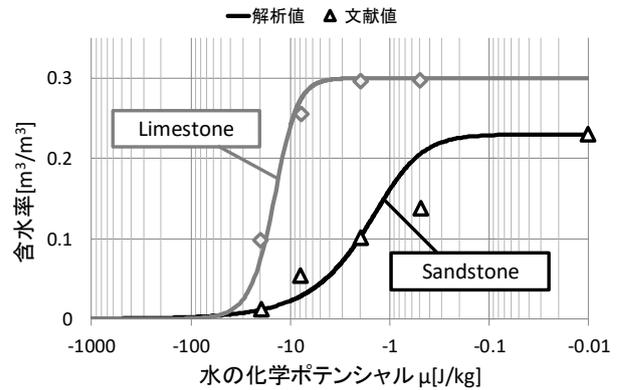


Fig. 6-8 平衡含水率関係(含水率との関係)

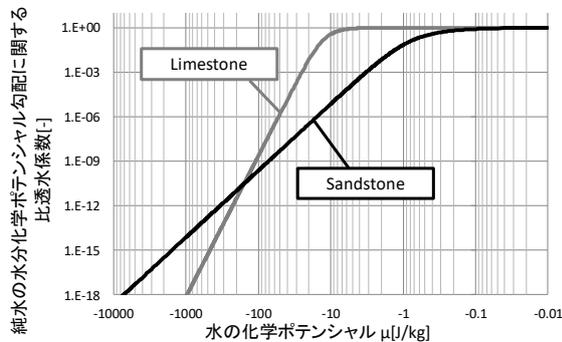


Fig. 6-9 比透水係数

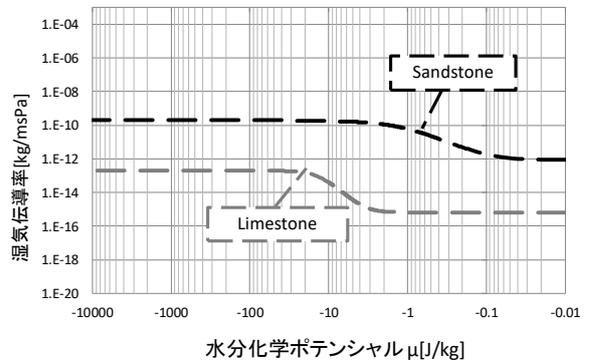


Fig. 6-10 湿気伝導率

### 6.5.1.2 透水係数および気相水分拡散係数の推定方法

6.2 節で示すように、Voronina et al. [6]は予備実験として純水を用い、材料 A に Limestone を、材料 B に Sandstone を配置した Case1 および、その逆の配置である Case2 の状態での蒸発実験を行っている。ここで飽和時の透水係数および透湿率は、この実験結果を数値解析により再現することで同定した。Fig. 6-11, Fig. 6-12 に Voronina et al.の行った実験の含水率測定結果を、Fig. 6-13, Fig. 6-14 に数値解析による解析結果を示す。Case1 では含水率の低下速度にやや差が生じているものの、Case2 では表面からの距離に応じた含水率の勾配含め上手く再現が出来ており、再現精度は十分なものと考えられる。このときの Sandstone および Limestone 透水係数はそれぞれ  $2.0 \times 10^{-7}$ ,  $1.0 \times 10^{-8}$  [m<sup>2</sup>/s], 透湿率は絶乾時の透湿率  $\lambda'_{p(sat)}$  を  $2.0 \times 10^{-10}$ ,  $2.0 \times 10^{-13}$  [kg/m Pa s] とし、含水率に応じて以下の関数で近似した (Fig. 6-10)。

$$\text{透湿率} \quad \lambda'_p = \lambda'_{p(sat)} (1.0 - 0.9 S_e) \quad (6-28)$$

なお、本実験においても材料の接着界面にカオリナイトが使用されていたが、カオリナイト塗布面における含水率の変化ならびにその影響と思われる透水係数の低下などは見られなかったため、カオリナイト塗布による物性値の変化は以降無視して良いものとした。

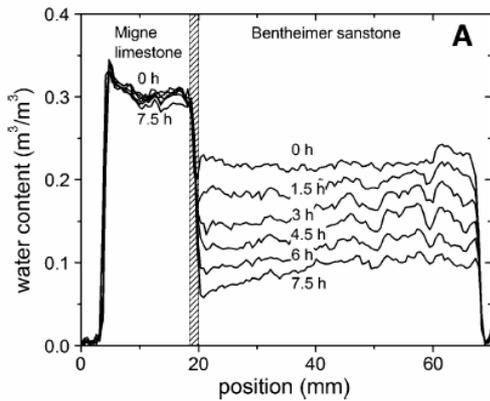


Fig. 6-11 Voronina et al. [6]の実験 Case1

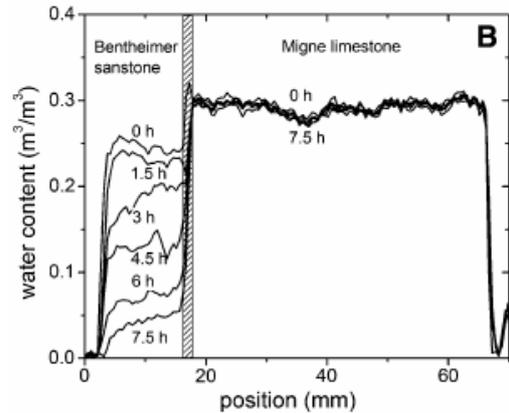


Fig. 6-12 Voronina et al. [6]の実験 Case2

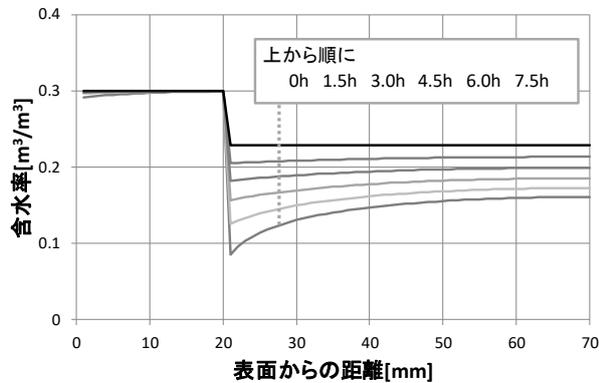


Fig. 6-13 数値解析による再現結果 Case1

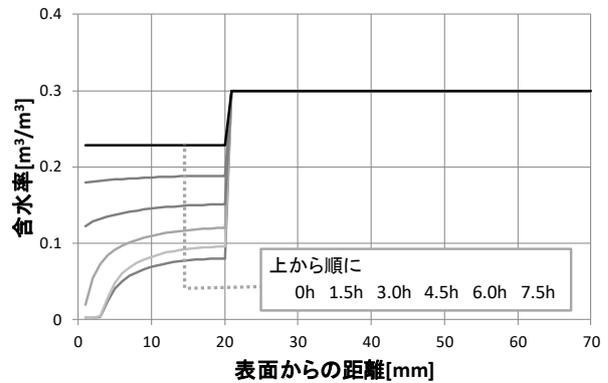


Fig. 6-14 数値解析による再現結果 Case2

### 6.5.1.3 溶質の拡散係数の補正係数

多孔質材料中における溶質の移動は上述のように以下の式で表される。

$$\dot{n}_s = (1 - \sigma)\bar{v}_s c_s J_v - \omega RT \nabla c_s \quad (6-29)$$

ここで右辺第二項目は拡散項であるが、一般に多孔質材料中において溶質の拡散は材料の空隙構造や屈曲している影響を受けるため自由溶液中より低い値を示す [10]。ここで材料による拡散係数の補正係数 $\tau$ を用いて以下のように表す。

$$\dot{n}_s = (1 - \sigma)\bar{v}_s c_s J_v - \tau \omega' RT \nabla c_s \quad (6-30)$$

$\omega'$ は自由溶液中における溶質の拡散係数を表し、ここでは Fick の拡散法則に従うものとした。ただし Voronina et al.の実験から屈曲度を推定することは難しいこと、また Voronina et al.の実験のように短時間の実験の場合、拡散による媒質の移動よりも移流による移動量の方が遥かに大きく、屈曲度は解析結果に大きく影響を及ぼさないことからここでは簡易的に $\tau = 1$ とした。

### 6.5.1.4 表面電荷と溶液の静電圧

前述のように溶液の静電圧は以下のように表される。

$$g_{S_l}(S_l) = p_e^{max} \frac{A}{100 \phi_{max}} \left( \frac{1 - S_l^{1/m}}{S_l^{1/m}} \right)^{1/n} \exp\left(-\frac{B}{c_s(vol)} - \frac{D}{S_l}\right) \quad (6-31)$$

ここで $A, B, D, m, n$ は定数であり、 $p_e^{max}$ は材料が有する最大の静電圧である。なお、カオリナイトは既往研究 [11]よりそのゼータ電位の塩濃度依存性は低く、第3章で示した静電エネルギーの塩濃度依存性は小さいものと仮定して問題ないと考えられる。なお定数 $A, B, D, m, n$ は静電エネルギーを決めるための簡易的なモデルであり、塩濃度及び飽和度が著しく低い場合に静電エネルギーが小さくなるよう $A = 1.0, B = 10.0, D = 0.01$ と仮定し、 $m, n$ については Sandstone の平衡含水率曲線を参考に $m = 0.355, n = 1/m$ とした。また $p_e^{max}$ は実験結果に合うよう $-250.0$ [kPa]とした(Fig. 6-15, Fig. 6-16)。

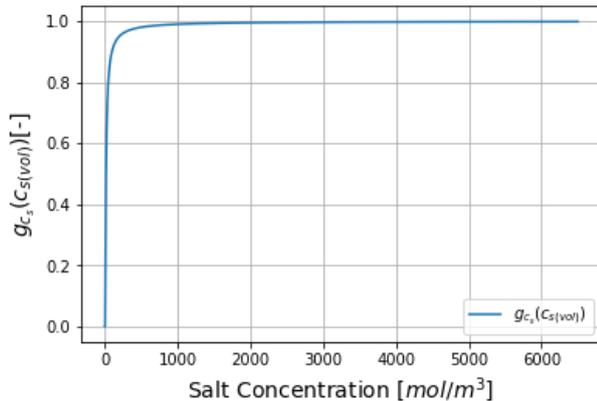


Fig. 6-15 静電圧の塩濃度依存性 $g_{c_s}(c_s)$

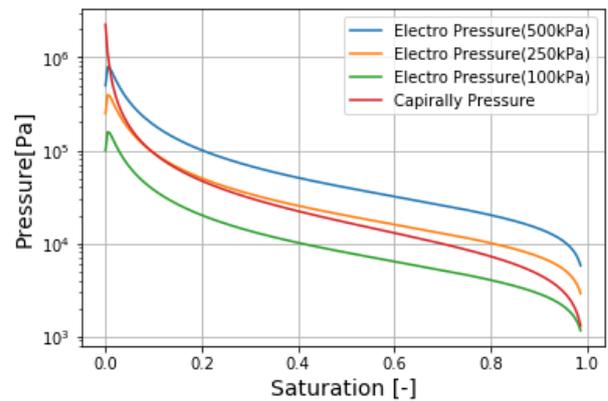


Fig. 6-16 塩濃度 2.0[mol/kg]時の毛管力と静電圧( $p_e^{max} = 100, 250, 500$ [kPa])

## 6.5.2 NaCl 溶液の物性値

純粋な水と異なり，塩溶液はその混合比に応じて溶液の特性が大きく変化する．その代表的な例として溶液の密度や粘性，化学ポテンシャルなどが存在する．以下では本解析において必要となる NaCl 溶液の物性値について示す．

### 6.5.2.1 溶液の密度および体積

溶液の重さ，大きさに関する物性値について示す．初めに，水および NaCl の 1mol 当たりの質量であるモル重量を以下のように規定した．

$$\text{水のモル重量 } M_w : 18.015 \times 10^{-4} [\text{kg/mol}]$$

$$\text{塩のモル重量 } M_s : 58.44 \times 10^{-4} [\text{kg/mol}]$$

ここで NaCl 溶液の密度  $\rho_{sw}$  を参考文献 [12] より以下のように近似した (Fig. 6-17)．

$$\rho_{sw} = 1000.0 + 667.04c_{s(mol)} - 303.4c_{s(mol)}^2 [\text{kg/m}^3] \quad (6-32)$$

なお，NaCl 溶液の体積  $V_{sw}$  は以下のように表される．

$$V_{sw} = \frac{M_w n_w + M_s n_s}{\rho_{sw}} [\text{m}^3] \quad (6-33)$$

ここで，溶液中の物質 1mol あたりの体積として水および NaCl の部分モル体積  $\bar{v}_w, \bar{v}_s$  (もしくはモル体積) を以下のように定義する (Fig. 6-18) (A. 6.1)．

水の部分モル体積  $\bar{v}_w$  :

$$\bar{v}_w = \left( \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} \right)_{n_s} = \frac{M_w}{\rho_{sw}} \left( 1 + c_{s(kg)} (1 + c_{s(kg)}) \frac{1}{\rho_{sw}} \frac{\partial \rho_{sw}}{\partial c_{s(kg)}} \right) [\text{m}^3/\text{mol}] \quad (6-34)$$

塩の部分モル体積  $\bar{v}_s$  :

$$\bar{v}_s = \left( \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_s} \right)_{n_w} = \frac{M_s}{\rho_{sw}} \left( 1 - c_{s(kg)} (1 + c_{s(kg)}) \frac{1}{\rho_{sw}} \frac{\partial \rho_{sw}}{\partial c_{s(kg)}} \right) [\text{m}^3/\text{mol}] \quad (6-35)$$

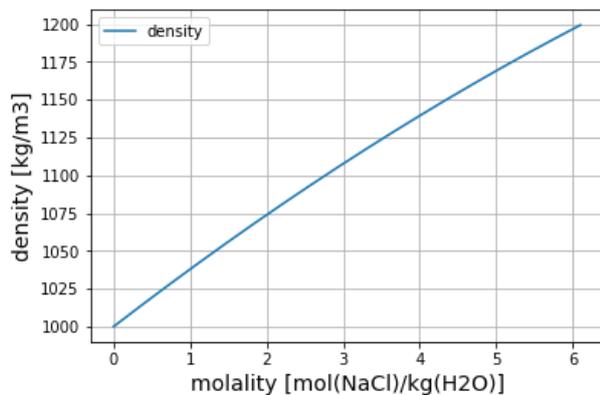


Fig. 6-17 NaCl 溶液の密度

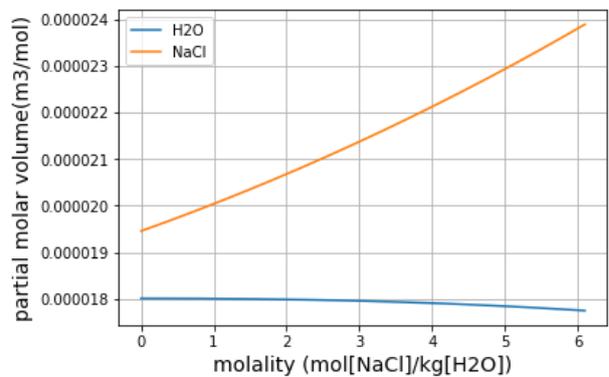


Fig. 6-18 NaCl 溶液の部分モル体積

### 6.5.2.2 溶液の粘性

第2章で示すように、水はイオンを含むことによりその移動係数が変化する。この変化は厳密には水および各イオンの現象論係数および交差係数によって決定されるが、これらの値を全て測定することは現実的ではない。そのため本研究では、圧力勾配に伴う溶液の透水係数の塩濃度依存性を溶液の粘性の影響を考慮することで以下のように与えた [13]。

$$D_{sw} = D_w \frac{\rho_{sw}}{\rho_w} \frac{\eta_w}{\eta_{sw}} \quad (6-36)$$

$D_{sw}$ ,  $D_w$ はそれぞれ溶液, 純水の透水係数,  $\eta_{sw}$ ,  $\eta_w$ はそれぞれ溶液, 純水の動粘性係数である。この式はハーゲンポアズイユ流れを想定した際に、溶液の粘性が移動係数に与えた影響を考慮した結果である。ここで、NaCl 溶液の動粘性係数については Kestin et al. [14]の測定結果を元に以下のような関数で近似した。

$$\eta_{sw} = 1000.2 + 1224.2c_s(kg) + 4204.0c_s^2(kg) \quad (6-37)$$

この式をより純水と NaCl 溶液の粘性の比 $\eta_w/\eta_{sw}$ は、Fig. 6-19 のように表される。

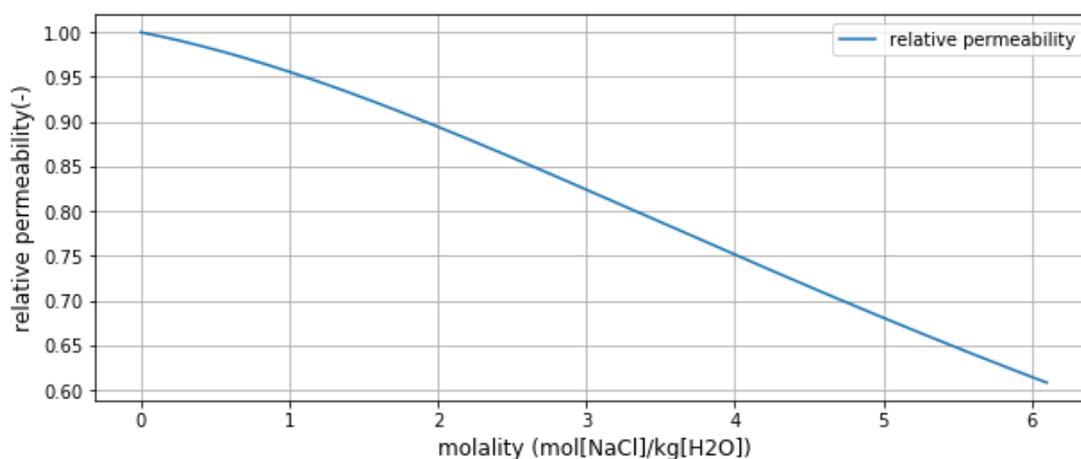


Fig. 6-19 純水と NaCl 溶液の粘性の比 $\eta_w/\eta_{sw}$

### 6.5.2.3 Na<sup>+</sup>および Cl<sup>-</sup>イオンの拡散係数

6.3.2 節で示すように、溶質の拡散は屈曲度を用いて以下のように表される。

$$\dot{n}_s^{diff} = -\tau\omega'RT\nabla c_s \quad (6-38)$$

ここで、自由溶液中における溶質の拡散係数 $\omega'RT$ は Li et al. [15]の測定結果に基づき、18°C のとき Na<sup>+</sup>イオンの拡散係数を  $11.3 \times 10^{-10} [m^2/s]$  とした。なお Cl<sup>-</sup>イオンの拡散係数は  $17.1 \times 10^{-10} [m^2/s]$  であるが、ここではイオンは常に対となって移動するという仮定のもと、Na<sup>+</sup>イオンの拡散係数に等しいものとした。

### 6.5.3 水蒸気の状態量の算出方法

多孔質材料内の領域において平衡状態が保たれているとすると、水蒸気と液水の温度および化学ポテンシャルは一致し、 $\mu_w^g = \mu_w^l$  が成り立つ。このとき水蒸気の化学ポテンシャルは飽和水蒸気圧における水の化学ポテンシャルを基準として以下のように与えられる (A. 6.2)。

$$\mu_w^g \equiv \mu_w^g(p_{vs}, T) + RT \ln h \quad (6-39)$$

なお、ここでは重力成分は除外しており、飽和水蒸気圧  $p_{vs}$  は自由水の溶液の圧力  $p_{sat}$  と等しく、 $p_{vs} = p_{sat}$  が成り立つ。従って  $\mu_w^g(p_{vs}, T)$  はある温度における飽和水蒸気圧の化学ポテンシャルであり、自由水の化学ポテンシャルに等しく、 $h$  は飽和水蒸気圧に対する多孔質材料中の飽和水蒸気圧の比 (相対湿度) である。一方、第 2 章で示すように液水の化学ポテンシャル  $\mu_w$  は以下のように定義される。

$$\mu_w(p, T, x_k) \equiv \mu_w^*(p_{sat}, T) + \mu_w^c + \mu_w^e + \mu_w^o + \mu_w^g + \mu_w^p \quad (6-40)$$

それぞれ水の化学ポテンシャルのうち、 $\mu_w^*(p_{sat}, T)$  : ある温度における自由水の圧力を基準とした成分、 $\mu_w^c$  : 毛管力に依存する成分、 $\mu_w^e$  : 静電気力に依存する成分、 $\mu_w^o$  : 媒質の濃度に依存する成分、 $\mu_w^g$  : 重力に依存する成分、 $\mu_w^p$  : 内部圧に依存する成分である。ここで、気液が接している場合、 $\mu_w^g(p_{vs}, T) = \mu_w^l(p_{sat}, T)$  の関係が成り立ち、かつ内部圧に依存する成分  $\mu_w^p = 0$  であるとする。また、重力による化学ポテンシャルは気・液共に等しくなることから水蒸気の相対湿度は以下のように定義される。

$$RT \ln h = \mu_w^c + \mu_w^e + \mu_w^o \quad (6-41)$$

ここで水の化学ポテンシャルのうち毛管力および静電気力に依存する成分  $\mu_w^c$  は、平衡含水率関係あるいは 6.5.1.4 節に示す関係から算出した。

また、NaCl を含んだ水のオスモティックポテンシャル  $\mu_w^o$  は、Pitzer et al. [16] による非常に精度の高い近似式がある (A. 6.3)。ただし、希薄溶液では Raoult の法則で十分近似出来ること、また、浸透による溶液の移動を考えるにあたり Raoult の法則を適用しモデル化を行ったため、本研究ではこの法則に則り水のモル分率  $x_w$  を用い以下のように近似した。

$$\mu_w^o = RT \ln x_w \quad (6-42)$$

なお、相対湿度から水蒸気圧に変換するにあたり、飽和水蒸気圧は Goff-Gratch の式を用いることで算出した。

## 6.6 計算条件および初期条件

数値計算では、本理論を用いた数値解析による Voronina et al. [6]の行った脱塩実験結果の再現性および、浸透による脱塩の利用可能性を明らかにすることを目的とする。数値解析では Table 6-4 に示すように材料 C (粘土) の特性を変更することで本理論と既往の塩溶液移動理論の比較を行う。

**Table 6-4 各計算条件における材料 C (粘土) の反射係数および表面電荷**

|                 | 反射係数 $\sigma$ | 静電圧の最大値 $p_e^{max}$ |
|-----------------|---------------|---------------------|
| Case N (膜無しモデル) | 0.0[-]        | 0.0[kPa]            |
| Case F (濾過膜モデル) | 0.02[-]       | 0.0[kPa]            |
| Case C (粘土膜モデル) | 0.006[-]      | -250.0[kPa]         |

なお、各計算条件における想定状況は以下に示す通りである。

Case N(Non-Membrane) (膜無しモデル)：粘土の存在による静電圧および浸透移動を無視した条件である。既往の毛管力および重力や溶液圧による移動を考慮した塩溶液移動理論 [3] [4] [5]に相当する条件である。

Case F(Filtration-Membrane) (濾過膜モデル)：粘土膜を濾過膜とみなした浸透現象を考慮した条件である。Kedem et al. [1]および安福ら [2]の同様、浸透現象を静電気力と塩濃度差による連成問題としていない理論に相当し、浸透現象を界面現象と想定する。なお、反射係数 $\sigma$ については 0.005 から 0.02 の範囲まで計算を行ったが各計算結果において大きな差異が見られなかったためここでは代表的な結果として $\sigma = 0.02$  [-]の結果を示すものとした。

Case C(Clay-Membrane) (粘土膜モデル)：本研究で提案した粘土中の浸透現象を静電気力と塩濃度差の連成問題として考慮した条件である。ここでは粘土中の浸透現象が材料と塩溶液間の静電気力の結果として形成される電気二重層の存在に依存するものと想定した。

なお全ての解析において材料の初期温度は 20°C一定、水分量は含塩水率 0.229[-] (飽和度換算で約 99.6%) とし、塩濃度は実験条件に合うよう材料 A を 5.0[mol/kg]、材料 B および C を 2.0[mol/kg] とした。なお時間刻みは最大値を 0.05[s] とし、溶液移動に伴い溶液の飽和度が空隙率を超える場合、時間刻みを 1/2 倍する動作を最大 5 回まで行うものとした。なお、反射係数には静電圧同様、溶液の飽和度および塩濃度依存性が存在することが想定されるが、カオリン粘土のゼータ電位依存性が小さいこと、Voronina et al.の実験では飽和度が十分に高い状態を想定しているためここでは簡単のため一定値とし、加えて反射係数は第 4 章で示すように方向性を有し、粘土と Sandstone 界面において Sandstone の方が塩濃度が高いとき 0 とした。流量計算式で示した体積流に伴う移流項については、溶質の濃度 $c_s$  [mol/m<sup>3</sup>]を風上法 [17]で近似し、 $\bar{v}_w, \bar{v}_s$  は溶液間の平均値を用いた。また、材料内の空気圧は常に大気圧と平衡するものと仮定し、Voronina et al.の実験において材料 B から含塩水率が先に低下した際、空隙部分の空気の圧力は大気圧と常に等しくなるものと仮定した。

## 6.7 数値解析の結果と考察

本節では、まず 6.6 節で示した計算条件のもと行った数値解析の結果と実験結果の比較から、各計算条件による浸透を用いた脱塩実験結果の再現性について検証を行った。また、各計算条件による結果の差異について溶液移動の駆動力に関する感度解析を行うことでその比較を行った。最後にこれらの結果から Voronina et al.の行った浸透による脱塩方法の利用可能性について検討を行った。

### 6.7.1 粘土中における塩溶液の移動現象の再現性検証

6.6 節で示すように数値解析では3つの条件を想定する。本節ではまず各解析結果の比較から、粘土を用いた浸透による脱塩実験の再現性について検証を行う。

#### 6.7.1.1 膜の存在を無視した場合の解析結果

初めに粘土の存在による溶液移動の駆動力が変わらないとした Case N (膜無しモデル) における解析結果について述べる。Fig. 6-20 に Voronina et al.が行った実験結果の含水率分布を、Fig. 6-21 から Fig. 6-23 に Case N における含水率、塩濃度、温度の解析結果を示す。含水率の結果の比較から分かるように、Case N では含水率分布ならびに時間変化が実験結果と大きく異なる。なお以下では初期塩濃度が 5.0[mol/kg] の Sandstone (解析における材料 A) を蒸発側、2.0[mol/kg] の Sandstone (解析における材料 B) を断湿側と呼称する。実験結果と解析結果の相違点は主に以下のようにまとめられる。

- ・実験では蒸発側 (材料 A) よりも断湿側 (材料 B) の方が含水率の減少速度が遅い。
- ・この傾向は 7.5h から 22.5h 後まで顕著であり、54.5h 後まで持続する。
- ・実験では粘土が使用されている部位の含水率が常に高くなっている。

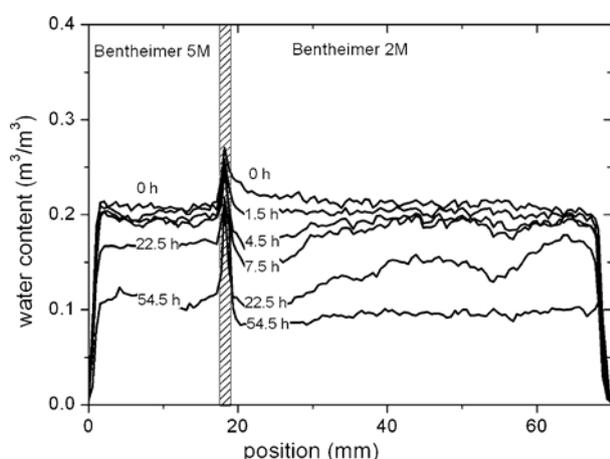


Fig. 6-20 Voronina et al.の実験結果 [6]

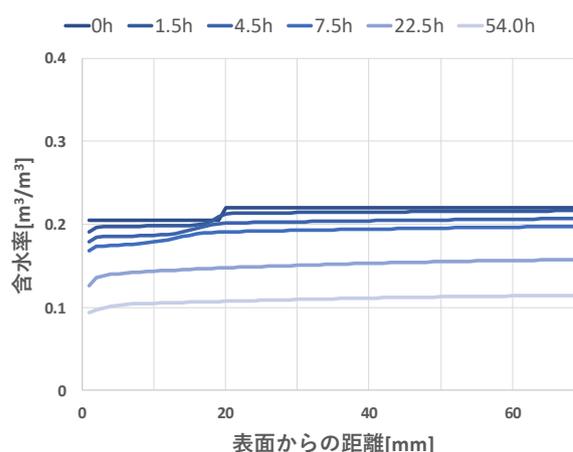


Fig. 6-21 Case N における含水率解析結果

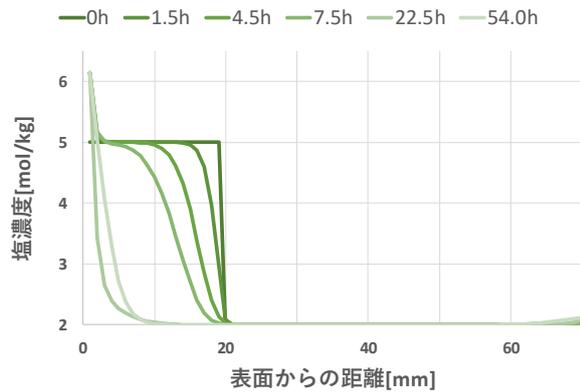


Fig. 6-22 Case N における塩濃度解析結果

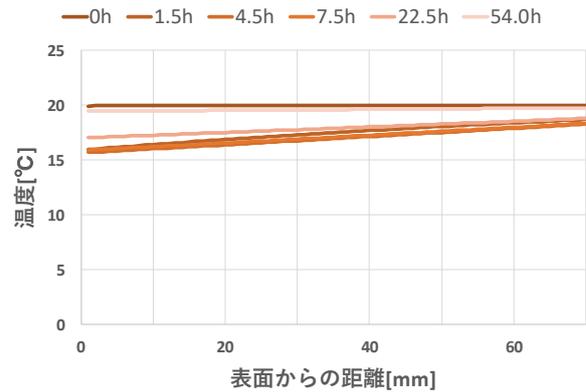


Fig. 6-23 Case N における温度解析結果

毛管力は一般に飽和度に依存するため、材料が同一であれば含塩水率の最も低い箇所、つまり毛管力により溶液は蒸発が生じる面へと移動する。従って、毛管力および重力や内部圧のみを考慮した本解析では蒸発側（材料 A）の含水率が上昇するという事象を説明することは困難であることが分かる。

#### 6.7.1.2 濾過膜を想定した場合の解析結果

次に粘土膜を濾過膜とみなし浸透による移動を界面現象とみなした条件である Case F（濾過膜モデル）の結果について示す。Fig. 6-24 に Case F における含水率の解析結果と Voronina et al.が行った実験結果の比較を示す。

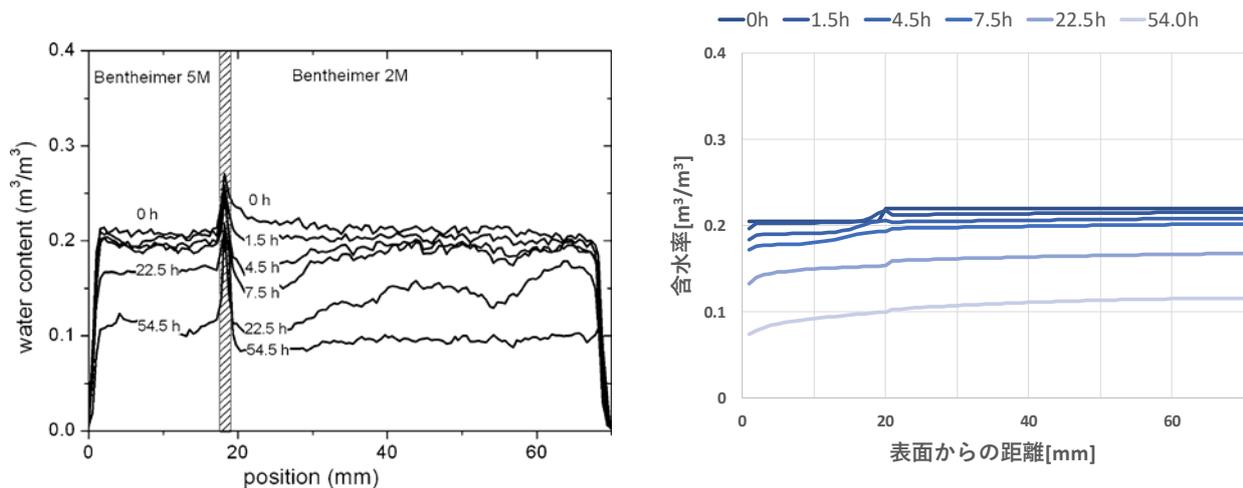


Fig. 6-24 Case F における含水率の解析結果

Case F では実験開始直後の 1.5h 後までは粘土が含まれる材料 C において含水率の増加が見られるが、それ以降は Case N（膜無し条件）と同様蒸発側から含水率が低下していくのが分かる。

る。これは断湿側の低塩濃度の溶液が毛管力および浸透現象により引き込まれることにより材料 A および材料 B 間の塩濃度差, つまりは浸透による駆動力が解消されることが原因と考えられる。なお, 材料間の塩濃度差については水分蒸発の速度, つまりは毛管力の大きさが結果に大きく影響を与えるものと考えられる。

### 6.7.1.3 粘土膜を想定した場合の解析結果

最後に, 本研究で示した粘土中の浸透現象を浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩溶液間の塩濃度差の連成問題として考慮した条件である Case C (粘土膜条件) の結果について示す。Fig. 6-25 に Case C における含水率の解析結果を示す。

これまでの解析結果とは異なり静電圧および浸透現象をともに考慮することで, 断湿側である材料 B から含水率が減少する傾向や, 粘土塗布面の含水率上昇といった傾向が十分再現できていることが分かる。一方で, 54.5 時間後の含水率の結果については未だに蒸発側の方が断湿側よりも含水率が低くなっており実現象を完全には再現できていないことが分かる。なお, 濾過膜条件における反射係数を Case C と同様の値を用いた場合, Case F の結果と大きく差は見られなかったことから, Case C の再現性は静電圧を考慮したことに起因するものと考えられる。次節ではこの点について溶液の駆動力の分析から詳細な検討を行う。

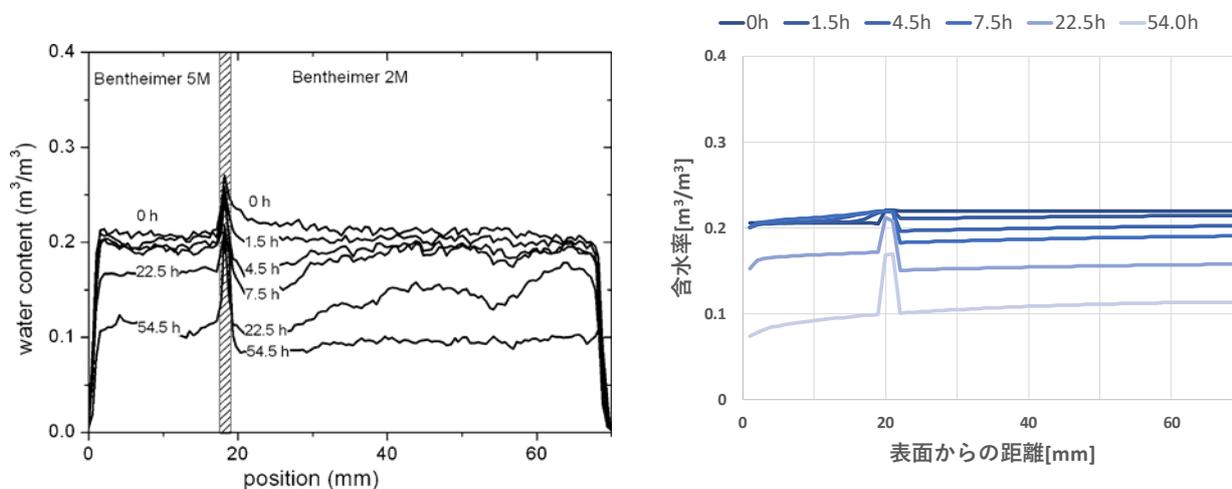


Fig. 6-25 Case F における含水率の解析結果

## 6.7.2 溶液移動の駆動力に関する感度解析

6.7.1 節で示すように、粘土中の浸透現象を静電気力と塩濃度差の連成問題として考慮することで Voronina et al. の行った浸透による脱塩実験を概ね再現できることが分かる。

一方、本解析において静電圧の塩濃度依存性は低いことから、断湿側である材料 B から含水率が低下するのは浸透現象が原因であるものと推測される。ここで Case C では実現象を再現できるのに対し、Case F では再現できないのは各解析条件において粘土近傍の塩濃度分布が異なることに起因すると考えられる。

そこで本節では、濾過膜を想定した条件である Case F と浸透現象を静電気力と塩濃度差の連成問題と想定した条件である Case C の解析結果の差を明らかにすることを目的とし、Fig. 6-26 に示す粘土近傍の塩濃度及び含塩水率およびそれらの状態量によって決定される溶液の駆動力について検討を行った。

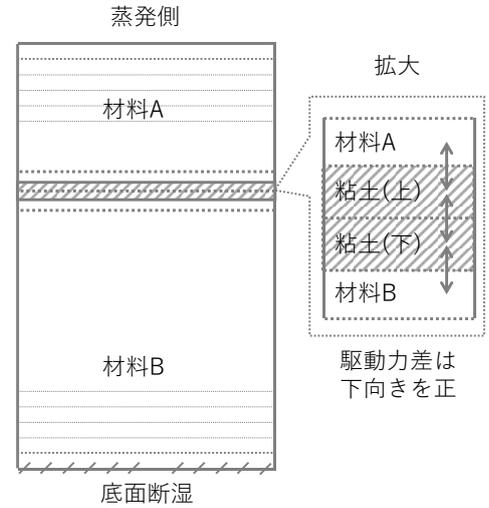


Fig. 6-26 解析モデルと分析位置

### 6.7.2.1 粘土近傍の含塩水率および塩濃度分布

はじめに粘土の含塩水率および塩濃度の時間変化に着目する。Fig. 6-27 および Fig. 6-28 に各計算条件における粘土(上)および粘土(下)の含塩水率の時間変化の結果を、Fig. 6-29 および Fig. 6-30 に塩濃度の結果を示す。6.7.1 節で示すように、各計算条件における結果は異なることが分かる。ここでは特に塩濃度の時間変化に着目すると Case N では計算開始直後粘土(上)の塩濃度が上昇すること、また Case F においても同様の傾向が見られるが、Case F では粘土(下)の塩濃度も上昇しているのが分かる。一方、Case C では粘土内の塩濃度は Case N および Case F よりも高い値にあること、また変曲点を何度も有することが分かる。

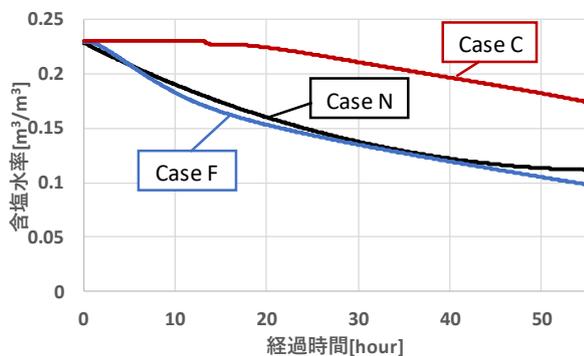


Fig. 6-27 粘土(上)の含塩水率の時間変化

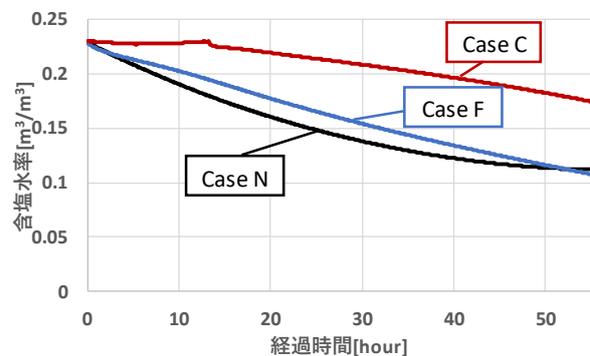


Fig. 6-28 粘土(下)の含塩水率の時間変化

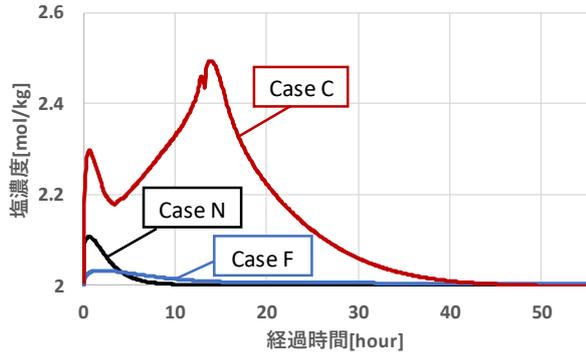


Fig. 6-29 粘土(上)の塩濃度の時間変化

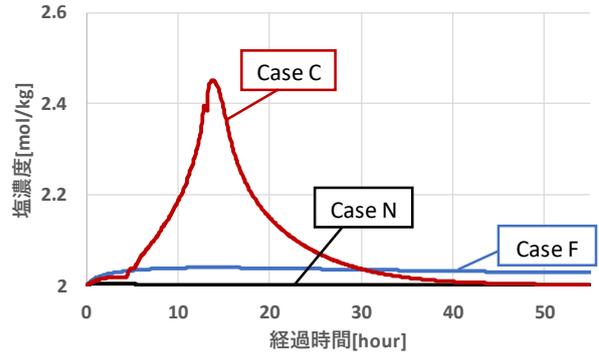


Fig. 6-30 粘土(下)の塩濃度の時間変化

ここで、Case C における塩濃度変化に着目し、塩濃度の変曲点ごとにおける粘土近傍の含塩水率および塩濃度分布に着目する。Fig. 6-31 および Fig. 6-32 に Case F および Case C における粘土近傍の含塩水率分布の結果を、Fig. 6-33 および Fig. 6-34 に塩濃度分布の結果を示す。

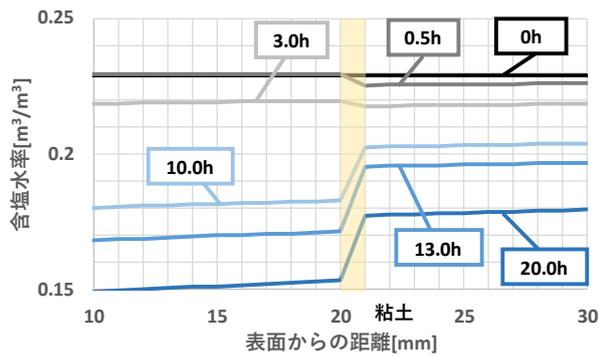


Fig. 6-31 粘土近傍の含塩水率分布(Case F)

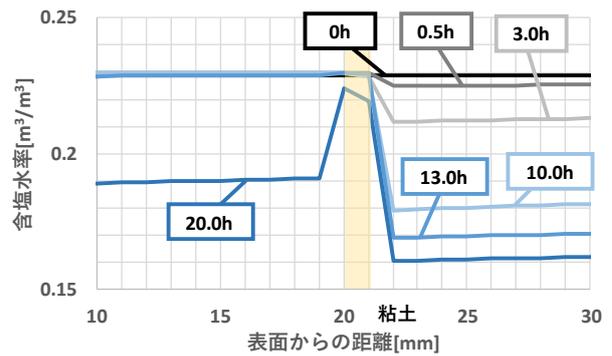


Fig. 6-32 粘土近傍の含塩水率分布(Case C)

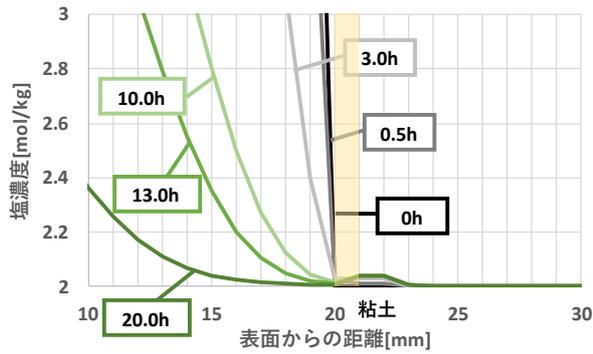


Fig. 6-33 粘土近傍の塩濃度分布(Case F)

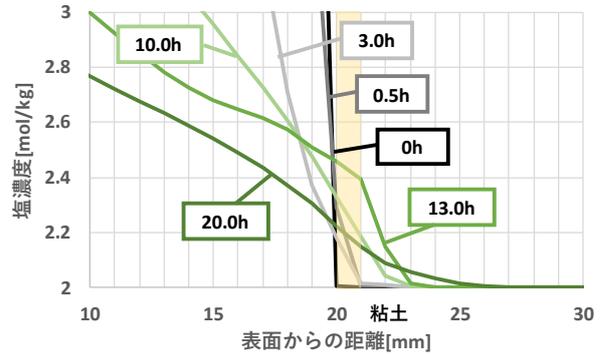


Fig. 6-34 粘土近傍の塩濃度分布(Case C)

はじめに Case F に着目すると、Case F では計算開始直後は蒸発側である材料 A の方が断湿側である材料 B よりも含塩水率が低くなるのに対し、10.0 時間後以降はその傾向が逆転し材料 B の方が含塩水率が高くなるのが分かる。この結果について塩濃度分布と比較すると、初期状態において塩濃度の高い材料 A は計算開始とともに塩濃度が低下していくこと、また粘土(下)の塩濃度が粘土(上)よりも大きくなっていることが分かる。前者については以下のように説明できる。Fig. 6-35 に材料中を流れる溶液の模式図を示す。材料中の塩濃度は材料 A の方が粘土よりも初期状態において高いため塩は拡散により粘土内へと侵入してくるが、粘土間に塩濃度差が生じることで塩濃度の低い粘土(下)あるいは材料 B 側から浸透現象により溶液が流入する。その結果、材料 A の塩濃度は速やかに低下していくものと考えられる。一方後者については溶液のバルクな流れに対し、膜は塩を一部濾過する、つまり塩の移動のみを妨げることため、海水の濾過技術である逆浸透法のように粘土界面に塩濃度差が生じるものと考えられる。

次に Case C に着目すると、その塩濃度分布の時間変化は Case F と大きく異なることが分かる。特に材料 A のうち、粘土に近い側の塩濃度は Case F では時間経過ごとに単調に減少していくのに対し、Case C では下降と上昇を繰り返す。これは断湿側である材料 B からの低塩濃度が流入し材料 A の塩濃度を希釈する、といった流れだけではなく、塩濃度の高い材料 A の溶液が断湿側である材料 B に流れていることが原因と考えられる。これは Fig. 6-36 の図で説明すると、Case F 同様計算開始直後では塩濃度の高い材料 A から拡散により塩の流出が生じ、その結果として材料 B 側から低塩濃度の溶液が浸透現象により流入してくる。一方、粘土が静電気力により溶液を引き込む場合、材料 A 側の高塩濃度の溶液を引き込むことで粘土中の塩濃度を上昇させるよう作用するものと推測される。次節では Case C における溶液移動の駆動力について詳細に検討を行う。

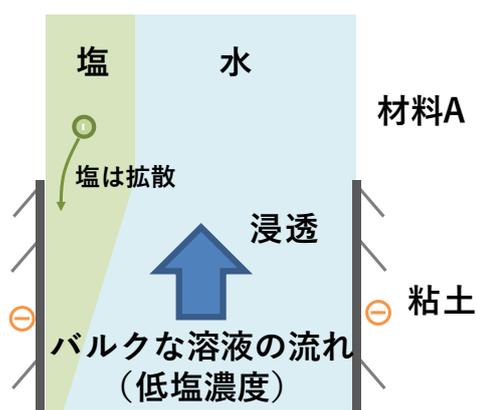


Fig. 6-35 Case F における解析対象内の溶液の流れの模式図

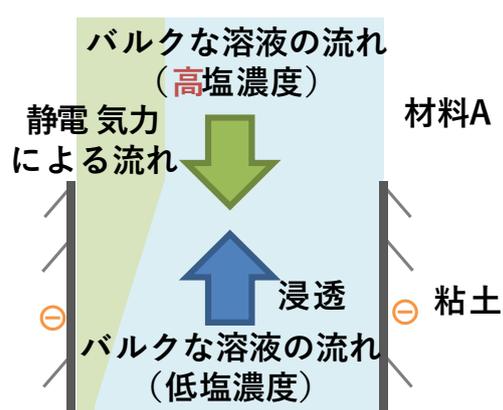


Fig. 6-36 Case C における解析対象内の溶液の流れの模式図

### 6.7.2.2 粘土近傍における溶液移動の駆動力

次に粘土近傍における溶液移動の駆動力について検討を行う。はじめに解析において用いた溶液の体積流れと駆動力の関係を以下に再掲する。

$$J_v = -D_{sw}(\nabla p_c + \nabla p_{in} + \nabla p_e - \sigma \nabla \pi - n_x \rho_{sw} g)$$

なお、分析の単純化のため溶液の駆動力のうち重力項を除いた毛管圧差 $\nabla p_c$ 、静電圧差 $\nabla p_e$ 、内部圧差 $\nabla p_{in}$ 、(有効)浸透圧差 $-\sigma \nabla \pi$ の結果に着目する。なお、毛管圧および静電圧、内部圧は各領域の状態量として定義することが可能であるが、有効浸透圧差は領域間の差としてのみ表すことが出来る。そのため各駆動力の一例として計算開始 20.0 時間後における毛管圧および静電圧、内部圧の分布を Fig. 6-37 に、塩濃度および有効浸透圧差分布を Fig. 6-38 に示す。毛管圧は多孔質材料中の含塩水率に依存するため、20.0 時間後においては材料 B の方が材料 A よりも毛管圧が低下していること、粘土内は静電圧が低下するため毛管圧が材料 A や材料 B よりも高くなることが分かる。一方で材料 A と材料 B 間の毛管圧差を補うよう粘土中には塩濃度差に応じた有効浸透圧差が加わっていることが分かる。

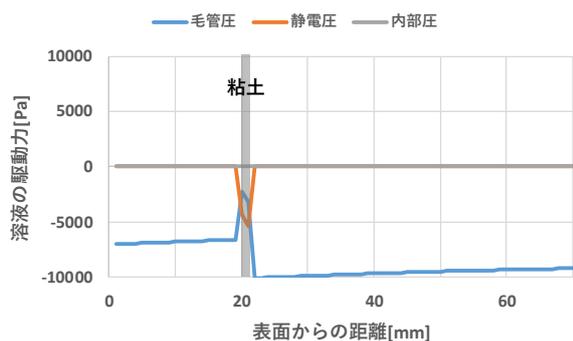


Fig. 6-37 駆動力分布  
(計算開始 20 時間後)

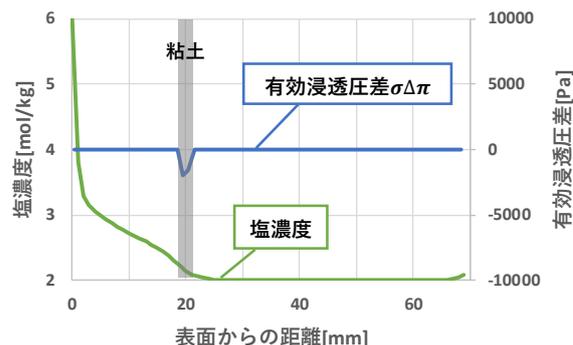


Fig. 6-38 塩濃度および有効浸透圧差分布  
(計算開始 20 時間後)

次に Fig. 6-39 に材料 A-粘土(上)間、粘土(上)-粘土(下)間、粘土(下)-材料 B 間の溶液の毛管力差および静電圧差、(有効)浸透圧差の和の時間変化を、Fig. 6-40 に材料 A-粘土(上)間の、Fig. 6-41 に粘土(上)-粘土(下)間の、Fig. 6-42 に粘土(下)-材料 B 間の駆動力差の時間変化を示す。なお各駆動力差は垂直下向き(蒸発側から断湿側への向き)を正とした。

Fig. 6-39 より、実験開始直後に材料 A-粘土(上)間および粘土(上)-粘土(下)の間には、ともに粘土(上)へ溶液を移動させる方向に駆動力が働くことが分かる。この駆動力は粘土が溶液で飽和しているおよそ 13.5 時間後まで続き、その後溶液間の駆動力差は極めて小さくなる。粘土(上)へと溶液を移動させようと働く駆動力のうち、材料 A-粘土(上)間に働く駆動力は Fig. 6-40 より静電圧差に起因していること、粘土(上)-粘土(下)間に働く駆動力は(有効)浸透圧差に起因していることが分かる。すなわち、前節で推測したように Case C において粘土内の塩濃度が低下しづらなのは静電圧により材料 A の高塩濃度溶液を引き込むことが原因であると分かる。

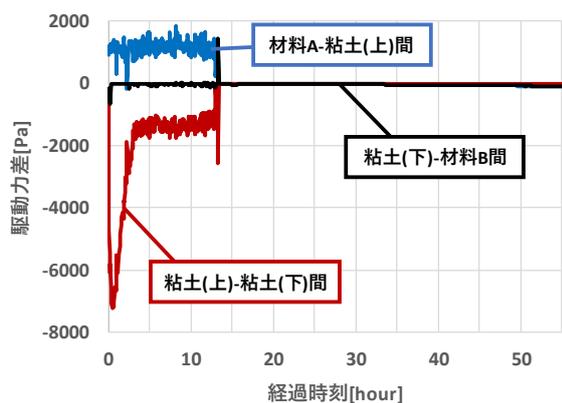


Fig. 6-39 各材料間の溶液の駆動力差(Case C)  
(毛管圧差, 静電圧差, 浸透圧差の和を表す)

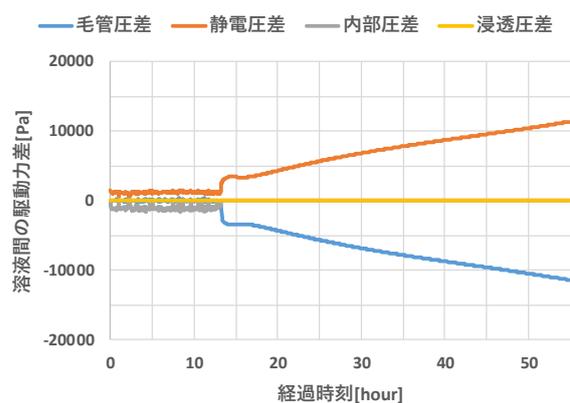


Fig. 6-40 材料 A-粘土(上)間の溶液の駆動力差  
(Case C)

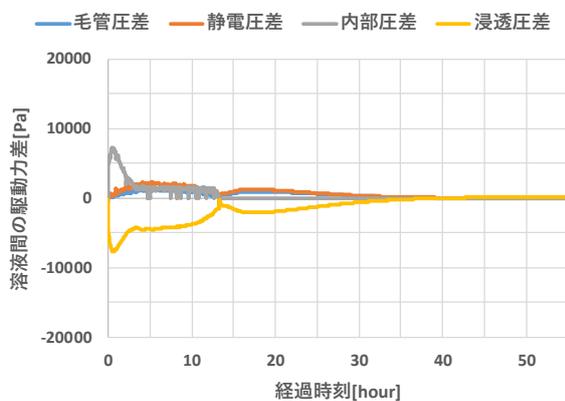


Fig. 6-41 粘土(上)-粘土(下)間の溶液の駆動力差  
(Case C)

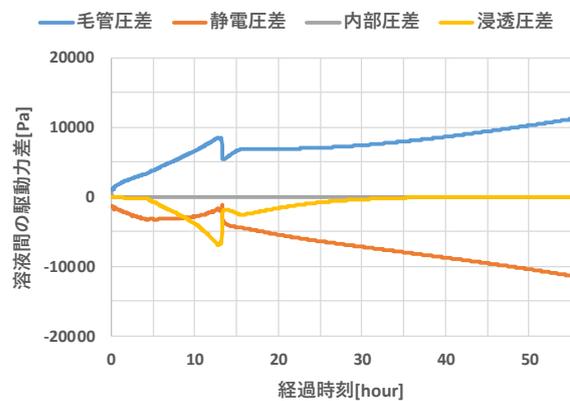


Fig. 6-42 粘土(下)-材料 B 間の溶液の駆動力差  
(Case C)

なお、実験結果では 54.5h 後において蒸発側と断湿側の含水率の差が生じているのに対し、数値解析ではこの点の再現性が不十分である。この点については蒸発面からの水分の蒸発速度が実験結果とは完全には一致していないこと、また第 5 章における浸透圧の実験で示すように内部圧の解消過程では塩の移流による流出が存在するのに対し、本解析では浸透による駆動力差と内部圧差を瞬時平衡としていたことが原因であるものと考えられる。

### 6.7.3 浸透を用いた脱塩の利用可能性

数値解析の結果より、浸透による脱塩の利用可能性は以下のようにまとめられる。はじめに、Case F の結果からも分かるように、浸透は溶液の拡散現象の一種であるため、浸透現象は半透膜間の塩濃度差を速やかに解消する。そのため浸透による脱塩の問題点として、脱塩の開始とともに浸透移動の駆動力は速やかに低下すること、つまり駆動力の持続性が極めて低いという点が挙げられる。この問題は濾過膜において顕著に表れる。

この問題を解消するためには、膜および脱塩材を溶液で飽和させ、浸透による低塩濃度溶液の引き込みを抑制する必要がある。ここで、粘土膜のように静電気力を有する膜の場合、静電気力により溶液を引き込もうとする力が働く。この力により高塩濃度側の塩溶液は粘土内に引き込まれるため、濾過膜に比べ粘土膜は塩濃度の低下しづらくなり、浸透現象は濾過膜よりも長時間生じるものと考えられる。

一方、膜および脱塩材が溶液で飽和している場合、膜および脱塩材には内部圧が加わる恐れがある。Fig. 6-43 に各時刻における溶液の内部圧分布を、Fig. 6-44 に粘土(上)内の溶液の内部圧の時間ごとの値を示す。

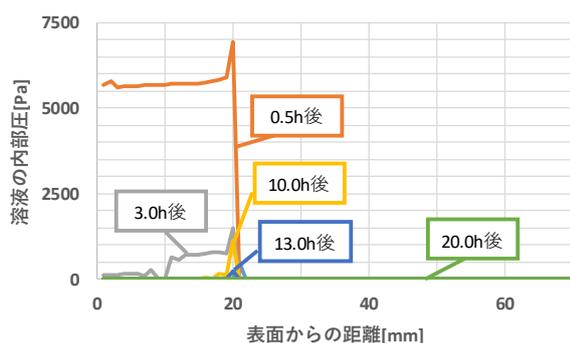


Fig. 6-43 各時刻における溶液の内部圧分布

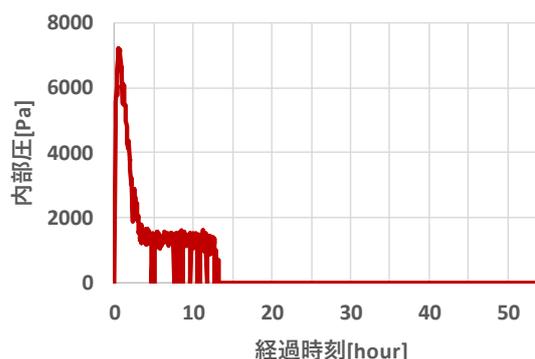


Fig. 6-44 粘土(上)内溶液の内部圧の時間変化

材料 A および粘土には計算開始直後数 1000Pa 程度の内部圧が加わることが分かる。粘土間の結合力が小さく、コロイド化することで材料としての構造が変化する。そのため Voronina et al.同様、粘土膜を用いた脱塩を行うためには脱塩材である粘土が変形しないような拘束力を加える必要があるものと推測できる。

## 6.8 本章のまとめ

第6章では、第2章から第5章までで示した電荷を有する多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論による実現象の再現性および、粘土中の浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩溶液間の塩濃度差の連成問題と解釈したことの妥当性を明らかにすることを目的とした数値解析を行った。数値解析では Voronina et al. [6]の行った粘土を用いた浸透による脱塩実験に対する数値解析モデルを作成し、粘土の存在による溶液移動の駆動力が変わらないとした膜無しモデル、浸透による移動を界面現象とみなし粘土膜を濾過膜とみなした濾過膜モデル、粘土中の浸透現象を浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩溶液間の塩濃度差の連成問題として考慮した粘土膜モデルの計3条件で計算を行い、これらの結果と Voronina et al.の脱塩実験結果を比較・検討することで浸透を用いた脱塩実験結果の再現性について検証を行った。またこれらの結果を用い、Voronina et al.の行った浸透による脱塩の利用可能性について示した。第6章において得られた結果は主に以下のようにまとめられる。

- ・本研究で提案した粘土中の浸透現象を静電気力と塩濃度差の連成問題として考慮した多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論は、Voronina et al.の行った脱塩実験を十分再現できることを明らかにした。

- ・感度解析の結果より、浸透現象は塩濃度差を駆動力としているため、濾過膜モデルでは溶液の移動に伴い駆動力である塩濃度差が解消される一方、粘土膜モデルでは静電気力により高塩濃度の塩溶液が粘土内に引き込まれるため、濾過膜に比べ膜内の塩濃度差が解消されづらく、浸透による駆動力が長時間にわたり持続することを明らかにした。

- ・浸透を用いた脱塩は塩濃度差を駆動力とするが、脱塩の進行に伴い駆動力である塩濃度差は速やかに解消される。これを持続させるためには膜および脱塩材が溶液で飽和していること、浸透圧および静電圧により材料が崩壊しない程度の拘束力が必要であることを示した。

Appendix.

### A. 6.1 部分モル体積の算出方法

部分モル体積は以下の手順を用いて算出する。まず部分モル体積は以下のように定義される。

$$\text{水の部分モル体積 } \bar{v}_w \quad : \quad \bar{v}_w = \left( \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} \right)_{n_s} \quad [\text{m}^3/\text{mol}]$$

$$\text{塩の部分モル体積 } \bar{v}_s \quad : \quad \bar{v}_s = \left( \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_s} \right)_{n_w} \quad [\text{m}^3/\text{mol}]$$

ここで、溶液の質量の微小変化量は溶液の密度と容積の積、もしくは各モル量と質量モル濃度の積で表現できるので、以下の等式が成り立つ。

$$\rho_{sw} dV_{sw} + V_{sw} d\rho_{sw} = M_w dn_w + M_s dn_s \quad (6-43)$$

なお、媒質の微小変化量あたりに対する溶液の体積変化量は以下のようになる。

$$dV_{sw} = \left( \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} \right)_{n_s} dn_w + \left( \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_s} \right)_{n_w} dn_s \quad (6-44)$$

この式の両辺を  $n_w$  で偏微分すると、

$$\left( \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_w} \right)_{n_s} = \frac{M_w}{\rho_{sw}} \left( 1 - V_{sw} \frac{\partial \rho_{sw}}{M_w \partial n_w} \right) \quad (6-45)$$

ここで、 $V_{sw} = M_w n_w (1 + c_{s(kg)}) / \rho_{sw}$ 、また  $\partial \rho_{sw} / \partial n_w = (\partial \rho_{sw} / \partial c_{s(kg)}) (\partial c_{s(kg)} / \partial n_w)$ 、 $(\partial c_{s(kg)} / \partial n_w) = -(c_{s(kg)} / n_w)$  を用いると、水の部分モル体積は以下のように与えられる。

$$\bar{v}_w = \frac{M_w}{\rho_{sw}} \left( 1 + c_{s(kg)} (1 + c_{s(kg)}) \frac{1}{\rho_{sw}} \frac{\partial \rho_{sw}}{\partial c_{s(kg)}} \right) \quad (6-46)$$

溶質に関しても同様に与式の両辺を  $n_w$  で偏微分すると、

$$\left( \frac{\partial V_{sw}}{\partial n_s} \right)_{n_s} = \frac{M_s}{\rho_{sw}} \left( 1 - V_{sw} \frac{\partial \rho_{sw}}{M_s \partial n_s} \right) \quad (6-47)$$

同様に、 $\partial \rho_{sw} / \partial n_s = (\partial \rho_{sw} / \partial c_{s(kg)}) (\partial c_{s(kg)} / \partial n_s)$ 、 $(\partial c_{s(kg)} / \partial n_s) = M_s / M_w n_w$  より、NaCl の部分モル体積は以下のように与えられる。

$$\bar{v}_s = \frac{M_s}{\rho_{sw}} \left( 1 - c_{s(kg)} (1 + c_{s(kg)}) \frac{1}{\rho_{sw}} \frac{\partial \rho_{sw}}{\partial c_{s(kg)}} \right) \quad (6-48)$$

### A. 6.2 水蒸気の化学ポテンシャル

ある領域において液水と水蒸気が平衡状態にあるとき、液水の化学ポテンシャル $\mu_w^l$ と水蒸気の化学ポテンシャル $\mu_w^g$ は等しくなる。ここで理想混合気体では、全エネルギーは各エネルギーの総和であるため、等温過程においてある成分（ここでは水蒸気）の化学ポテンシャルは、以下のように表される。

$$\mu_w^g(p_g^w, T) = \mu_w^g(p_0, T) + RT \ln \frac{p_g^w}{p_0} \quad (6-49)$$

なお、 $p_g^w$ は成分 $w$ の分圧である。ここで開放系における飽和時の気相の化学ポテンシャルを以下のように表す。

$$\mu_w^g(p_{vs}, T) = \mu_w^g(p_0, T) + RT \ln \frac{p_{vs}}{p_0} \quad (6-50)$$

与式に $\mu_w^g(p_0, T)$ を代入すると、

$$\mu_w^g(p_g^w, T) = \mu_w^g(p_{vs}, T) + RT \ln \frac{p_g^w}{p_{vs}} \quad (6-51)$$

ここで、 $h = p_g^w/p_{vs}$ とすると、 $h$ は相対湿度を表す。従って等温過程において、水蒸気の化学ポテンシャルは、飽和水蒸気圧を基準とした水蒸気の化学ポテンシャルとその場の温度および相対湿度の関数として表すことが出来る。

またこのとき、溶液中の水の化学ポテンシャルと水蒸気の化学ポテンシャルは一致するので、NaCl 溶液の溶媒である水が多孔質材料中において気相と液相で平衡状態にあるとき、水の化学ポテンシャルは液相と気相で以下のように平衡する。

$$\mu_w^l = \mu_w^g(p_g^w, T) = \mu_w^g(p_{vs}, T) + RT \ln h \quad (6-52)$$

### A. 6.3 Pitzer et al. [16]による NaCl 溶液の活量に関する近似式

活量係数は溶質の種類に応じて異なる。ここで Pitzer et al. [16]は以下に示す式を用いると、NaCl 溶液における溶媒の浸透係数 $\phi_{ok}$ およびイオンの平均活量係数 $\gamma_{ak\pm}$ を精度よく表してて。

$$\phi_{ok} - 1 = -A^\phi \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + I \left[ \beta_{NaCl}^{(0)} + \beta_{NaCl}^{(1)} e^{-\alpha I^{\frac{1}{2}}} \right] + I^2 C_{NaCl}^\phi \quad (6-53)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{ak\pm} = & -A^\phi \left[ \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln \left( 1 + bI^{\frac{1}{2}} \right) \right] \\ & + I \left\{ 2\beta_{NaCl}^{(0)} + \frac{2\beta_{NaCl}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I^{\frac{1}{2}} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) e^{-\alpha I^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} + \frac{3I^2}{2} C_{NaCl}^\phi \end{aligned} \quad (6-54)$$

$m$ は質量モル濃度、 $\alpha = 2[kg^{1/2}mol^{-1/2}]$ はイオン強度に依存するパラメータ、 $b = 1.2[kg^{1/2}mol^{1/2}]$ はイオンの大きさに関するパラメータ、 $A^\phi$ は浸透係数に対する Debye-Hückel のパラメータ、 $\beta_{NaCl}^{(0)} = 0.0765$ 、 $\beta_{NaCl}^{(1)} = 0.2664[kg/mol]$ はイオン対の相互作用に関するパラメータ

た、 $C_{NaCl}^{\phi} = 0.00127[kg^2/mol^2]$ は3重イオン相互作用に関するパラメータである。  $A^{\phi}$ は浸透係数に対して以下のように表される。

$$A^{\phi} = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi N_A \rho_s}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6-55)$$

なお、 $k = 1.3807 \times 10^{-23}[J/K]$ はボルツマン定数である。以上よりNaClに関する溶媒の浸透係数および溶質の活量係数が求められる。 Fig. 6-45 に20°CにおけるNaClに関する水の浸透係数 $\phi_{ok}$ と平均活量係数 $\gamma_{ak\pm}$ を、 Fig. 6-46 に水の活量 $a_w$ とNaClイオンの活量 $a_{NaCl\pm}$ を示す。

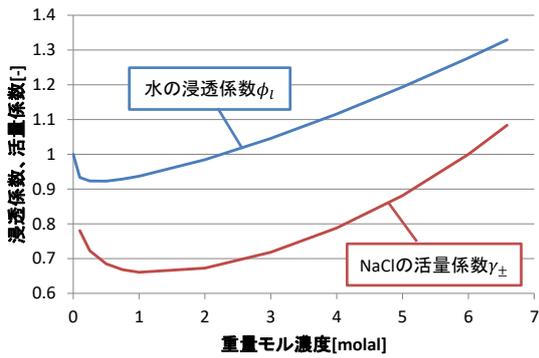


Fig. 6-45 溶液の濃度と浸透・活量係数の関係

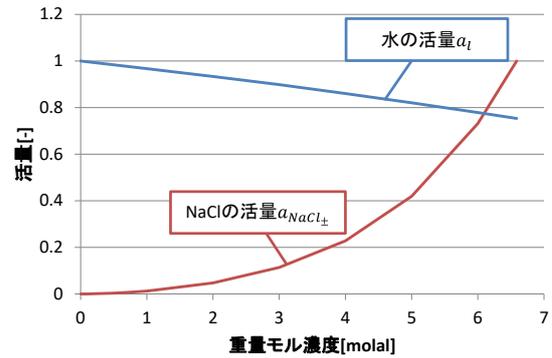


Fig. 6-46 溶液の濃度と活量の関係

## 参考文献

- [1] O. Kedem and A. Katchalsky, "Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes," *Biochemica et Biophysica Acta*, vol. 27, pp. 229-246, 1958.
- [2] 安福勝, 銚井修一, 高田暁, “塩の影響を考慮した布における熱・水分同時移動 第2報—熱・水分・塩の同時移動モデルと浸透・蒸発過程の解析,” *空気調和・衛生工学会論文集*, 第131号, pp. 1-9, 2008.
- [3] H. Derluyn, "Salt transport and crystallization in porous limestone: Neutron - X-Ray imaging and poromechanical modeling," *Ph.D. thesis*, 2012.
- [4] M. Koniarczyk, "Salt transport and crystallization in non-isothermal, partially saturated porous materials considering ions interaction model," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, pp. 665-679, 2012.
- [5] A. Poupeller, “Transport and crystallization of dissolved salts in cracked porous building materials,” *Ph.D. thesis*, 2007.
- [6] V. Voronina, L. Pel and K. Kopinga, "The influence of osmotic pressure on poulticing treatments for cultural heritage objects," *Materials and Structures*, vol. 46, pp. 221-231, 2013.
- [7] 松本衛, 新建築学大系 10 環境物理, 第3章 湿気, 彰国社, 1984.
- [8] M. T. V. Genuchten, "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils," *Soil science society of America journal*, vol. 44, pp. 892-898, 1980.
- [9] Y. Mualem, "A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media," *Water resources research*, vol. 12, pp. 513-522, 1976.
- [10] 中. 成春, “細孔における非定常拡散方程式と境界条件と拡散係数と第1近似解の関係の一考察,” *日本建築学会大会学術講演梗概集(東北)*, pp. 219-220, 2018.
- [11] 近藤文義、國武昌人、高山昌照、野木芳幸, “カオリナイト, モンモリロナイト, イライトの沈降様式と沈降速度について —沈降特性に及ぼす初期含水比と塩濃度の影響—,” *農業土木学会論文集*, 第185号, pp. 73-80, 1996.
- [12] 国立天文台, 理科年表 平成19年, 丸善株式会社, 2006.
- [13] A. Niocali, “Modelling and numerical simulation of salt transport and phase transitions in unsaturated porous building materials,” *Ph.D. thesis*, 2008.
- [14] J. Kestin, H. Khalifa, and R. J. Correia, "Tables of the Dynamic and Kinematic Viscosity of Aqueous NaCl Solutions in the Temperature Range 20-150 °C and the Pressure

Range 0.1-35MPa," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 10, pp. 71-87, 1981.

[15] Y. H. Li and S. Gregory, "Diffusion of ions sea water and in deep-sea sediments," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 38, pp. 703-714, 1974.

[16] K. S. Pitzer and J. C. Pelper, "Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions," *Journal of chemical reference data*, vol. 13, no. 1, 1984.

[17] S. V. Patankar (訳) 水谷幸夫, 香月正司, コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, 森北出版株式会社, 1985.

## 第7章. 結論

### 7.1 第2部のまとめ

第2部では、元町石仏のような磨崖仏および遺構といった地盤と切り離すことの出来ない文化財内部に蓄積する塩分を除去する脱塩技術を開発することを背景に、脱塩量の数値解析による定量的評価を目的とした多孔質材料中における熱・水分・塩同時移動理論の開発を行った。ここでは特に、粘土のように電荷を有する粒子で構成される多孔質材料中における浸透による脱塩に着目し、浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩溶液間の塩濃度差の連成問題と捉え、非平衡熱力学に基づいた熱・水分・塩の同時移動理論を示した。また、既往の粘土を用いた浸透による脱塩実験に対する数値解析により本理論の再現性を確認することで、脱塩における浸透現象の利用可能性について考察を行った。以下に第2部の各章の概要と得られた知見についてまとめる。

第1章では、多孔質材料中における熱・水分・塩移動ならびに、粘土鉱物中における塩溶液移動、また溶液の浸透移動に関する既往研究についてまとめ、本研究の目的を以下のように設定した。

- ・非平衡熱力学に基づく多孔質材料中における熱水分塩の同時移動理論を構築すること。
- ・電荷を有する多孔質材料中溶液の浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩溶液間の塩濃度差の連成問題として解明し、浸透現象の原因となる材料物性値である反射係数のモデル化方法を明らかにすること。
- ・Voronina et al.の行った粘土を用いた浸透による脱塩実験を模擬した数値解析により、本研究で提案した熱水分塩同時移動理論による実現象の再現性を明らかにすること。
- ・浸透を用いた脱塩の利用可能性について示すこと。

第2章では、非平衡熱力学の基礎理論について示すとともに、非平衡熱力学に基づいた多孔質材料中に存在する塩溶液の駆動力について検討を行った。またこの検討結果を基に、松本の多孔質材料中における熱水分同時移動方程式を塩を含んだ場合に拡張することで、多孔質材料中の熱水分塩同時移動の基礎方程式を表した。本理論を構築するにあたり考慮した点は以下のよう

- ・非平衡熱力学に基づき、多孔質材料中における熱と水分および塩の同時移動を表す基礎方程式を示した。
- ・多孔質材料中に存在する塩溶液の駆動力として、松本と同様に温度および自由水を基準とした化学ポテンシャルを定義し、多孔質材料中において塩溶液の化学ポテンシャルは“毛管力”，“静電気力”，“重力”，“内部圧”，“塩濃度”に依存することを示した。
- ・多孔質材料中における熱，水分および塩分の収支を表す基礎方程式を示した。

第3章では、多孔質材料の有する静電気力に由来する塩溶液の移動現象を明らかにすることを目的とし、はじめに塩溶液の電気二重層に関する知見を元に多孔質材料中の塩溶液のイオン分布について示した。これらの知見から電気二重層を考慮した多孔質材料中の塩溶液の平均的な化学ポテンシャルを定義することで静電気力による塩溶液移動の基礎方程式を導いた。第3章における主な検討内容は以下のようにまとめられる。

- ・電荷を有する多孔質材料中の塩溶液はバルク層、拡散層、ヘルムホルツ層に分離される。
- ・各層でイオンは不均一に分布するが、層の総和としては電氣的に中性である。
- ・電気二重層内の静電エネルギーは溶液の体積および平均的な塩濃度に依存する。
- ・このとき、溶液の体積に依存する項を静電圧と呼称し、塩濃度変化に伴う電気二重層構造の変化が小さい材料の場合、静電気力による塩溶液の流れは静電圧に依存することを示した。

第4章では、Kedem et al.の理論を基に多孔質材料中溶液の塩濃度差による移動現象を統一的に扱う基礎方程式を明らかにした。また溶液の浸透移動を引き起こす材料の半透膜性能の指標である反射係数を第3章にて示した溶液の電気二重層構造に関する考察をもとにモデル化を行った。第4章における主な検討内容は以下のようにまとめられる。

- ・Kedem et al.の非平衡熱力学に基づく溶液の浸透移動理論を基に、多孔質材料中における塩溶液の浸透移動ならびに溶媒および溶質の拡散移動に関する基礎方程式を構築した。
- ・多孔質材料中における浸透現象は、溶液と材料間の相互作用によって生じ、材料構造が溶質の移動のみを有意に妨げる際に生じる現象であるが、イオン性溶液の場合、媒質間の粒径の差は極めて小さいため、電荷を持たない多孔質材料中では通常浸透現象を考慮しなくても良い。
- ・粘土のように電荷を有する多孔質材料の場合、材料中において溶液は電気二重層構造を形成する。このとき電気二重層中では対イオン、バルク層中では共イオンの移動が制限されることが浸透現象の原因と考えられる。なお、これに対する理論的な説明は今後の課題とする。
- ・電気二重層による塩移動障害のメカニズムの観点から、粘土内部への浸透現象は生じるが、粘土内から電荷を持たない通常材料中への浸透は生じないことを示した。

第5章では、Leaky membrane を介した塩溶液の浸透圧形成過程ならびに解消過程における塩溶液移動および内部圧の形成・解消過程の実態を明らかにし、数値解析における内部圧のモデル化方法を明らかにすることを目的とし、実験および数値解析からその検討を行った。実験ではNaCl溶液と純水をLeaky membraneであるセロファンで隔てることで、浸透圧の形成過程ならびに解消過程を明らかにした。この結果より、本実験で用いた膜は水およびNa<sup>+</sup>イオン、Cl<sup>-</sup>イオンをともに透過すること、塩溶液の浸透圧は塩溶液間の浸透の駆動力と瞬時平衡しないことを明らかにし、浸透圧は塩溶液の密度上昇によるものであると推測した。

数値解析では、浸透圧と浸透の駆動力差が等しく、水および塩の拡散のみを考慮した平衡条件と、浸透圧実測値を用いることで溶液の体積流れと媒質の拡散を考慮した非平衡条件における解析を行った。この解析により以下の結論を得た。

- ・媒質の拡散のみを考慮した数値解析では実験結果を再現できず、Leaky membrane では浸透圧と浸透による駆動力差が常に平衡することはない。
- ・浸透圧の変化は、浸透による溶液の流出入に伴う密度変化に起因するものと推測される。
- ・浸透圧の解消過程では塩の拡散だけでなく溶液の体積流れに伴う塩の移流が生じる。この過程を正確に再現するためには溶液を圧縮性流体とみなした計算が必要である。

第6章では、第2章から第5章までで示した電荷を有する多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論による実現現象の再現性および、粘土中の浸透現象を材料と塩溶液間の静電気力および塩溶液間の塩濃度差の連成問題と解釈したことの妥当性を明らかにすることを目的とした数値解析を行った。数値解析では Voronina et al. の行った脱塩実験を対象とし、実験結果と解析結果の比較・検討から数値解析の再現性および浸透による脱塩の利用可能性について検討を行った。本章で得られた主な結論は以下のようにまとめられる。

- ・本研究で提案した粘土中の浸透現象を静電気力と塩濃度差の連成問題として考慮した多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論は、Voronina et al. の行った脱塩実験を十分再現できることを明らかにした。
- ・感度解析の結果より、浸透現象は塩濃度差を駆動力としているため、濾過膜モデルでは溶液の移動に伴い駆動力である塩濃度差が解消される一方、粘土膜モデルでは静電気力により高塩濃度の塩溶液が粘土内に引き込まれるため、濾過膜に比べ膜内の塩濃度差が解消されづらく、浸透による駆動力が長時間にわたり持続することを明らかにした。
- ・浸透を用いた脱塩は塩濃度差を駆動力とするが、脱塩の進行に伴い駆動力である塩濃度差は速やかに解消される。これを持続させるためには膜および脱塩材が溶液で飽和していること、浸透圧および静電圧により材料が崩壊しない程度の拘束力が必要であることを示した。

## 7.2 今後の課題と展望

第2部の研究をはじめのきっかけは元町石仏における脱塩の定量的評価を行うためであった。しかし、多孔質材料中における塩の析出や破壊に関しては様々な研究がされているものの、脱塩において重要となる多孔質材料中における溶液の移動、特に浸透現象のような特異な現象についてはほとんど検討がなされていなかったことから、第2部では多孔質材料中における熱水分塩の同時移動を扱える統一的な理論を開発することを目的としてきた。この理論は溶液の浸透現象を含む様々な現象を説明でき、浸透による脱塩の利用可能性について明らかにし、元町石仏のような実在の文化財に対してこの脱塩方法を利用するためにはいくつかの制約条件が存在することを示した。そのため今後、毛管力などを駆動力とした脱塩方法についても検討を行うとともに、元町石仏における最適な脱塩方法を模索することが課題であると考えられる。

また、多孔質材料中における熱水分塩の同時方程式を提案するにあたり、本研究ではいくつかの仮定を行っている。例えば塩溶液の溶質は溶液中において電離するが、カチオンとアニオンは常に対となって動くといった仮定や、材料実質部は移動・変形を生じないといった仮定である。

前者の仮定は電位変化が極めて大きい状況を除けば十分に成り立つこと、また後者について材料の破壊が生じる直前の状況を理解するには十分であることから問題はないが、解析対象内において溶液が電気的中性でない場合、あるいは材料実質部が移動するような問題を解く際には第2章で示した基礎理論をこれらの問題に適した形に構築しなおす必要があるだろう。また、電気二重層構造を考慮した多孔質材料中溶液の静電気力ならびに溶液の浸透移動に関するモデル化については今後実証が必要不可欠な問題であり、静電気力による溶液の駆動力の体積および平均的な塩濃度依存性については今後実験との比較検証が必要不可欠であろう。また反射係数の塩濃度依存性ならびに溶液の飽和度依存性についても同様であるように、実現象と材料物性値の関係にまで検討が及んでいないことは今後の課題であろう。加えて、浸透圧の測定実験で得られた内部圧の形成ならびに解消過程における溶液の密度変化についてもさらなる検討が必要な課題であろう。今後、これらの詳細な検討を行うことで、本理論による実現象の再現精度はさらに向上するものと考えられる。

最後に本研究で示した理論の展望について示す。本理論は多孔質材料中における塩溶液の移動について詳細な検討を行ったものであるが、塩類風化の本質的な問題を解明するための基礎方程式となり得る発展性をもつものと考えられる。近年、多孔質材料中に存在する塩の水和反応による材料破壊のメカニズムは、固体としての塩結晶そのものの水和反応に伴う体積膨張というよりも、例えば、第1部で示した Flatt のように水和反応時において一時的に塩が溶解し再度析出する際に塩溶液の圧力が変化することが原因であるとする説が主流となりつつある。このメカニズムを理論的に説明するためには、塩の析出および溶解過程に関するより詳細な検討が必要であるものの、本論文で示した熱水分塩同時移動方程式をこれらの問題と連成することで、塩の析出および溶解時における塩溶液移動の駆動力と溶液の圧力上昇過程、すなわち材料に加わる応力を求めることが可能となり、塩類風化現象を統一的に説明できる発展性のある理論となり得ると考えられる。従って、脱塩に限らず塩類風化のメカニズムの未解明分野とそれに伴った対策を考える上で、極めて重要な示唆を与える理論であると言えよう。

第2部の記号説明

■ アルファベット

$a_k$  : 活量[-]

$A$  : 通過断面積[m<sup>2</sup>]

$c'$  : 比熱[J/kgK]

$c$  : 塩濃度

$c_{k(vol)}$  : 体積基準塩濃度[mol(k)/m<sup>3</sup>(solution)]

$c_{s(mol)}$  : 質量モル濃度[mol(solute)/kg(solvent)]あるいは[molal]

$c_{s(kg)}$  : 重量濃度[kg(solute)/kg(solvent)]

$\bar{c}_k$  : モル塩濃度 (塩濃度を成分で偏微分したもの)  
[mol(solute)/mol(k)m<sup>3</sup>(solution)]

$C$  : 相変化に伴うエネルギー[J]

$C_v$  : 単位時間単位体積当たりにおける相変化に伴うエネルギー[W/m<sup>3</sup>]

$d$  : 微分記号[-]

$d_i$  : 系内部(internal)での変化を表す微分記号[-]

$d_{ie}$  : 同一系内の各領域との変化を表す微分記号[-]

$d_e$  : 系外部(external)との変化を表す微分記号[-]

$D$  : 体積流れに対する透水係数[m<sup>3</sup>/ mPa s]

$D_{sw}$  : 体積流れに対する溶液の透水係数[m<sup>3</sup>/ mPa s]

$D_s$  : 溶質の拡散係数[m<sup>2</sup>/s]

$e$  : 素電荷[C]

$E$  : 静電エネルギー[J]

$E_d$  : 拡散層中の静電エネルギー[J]

$E_h$  : 特異吸着イオンにより溶液が有する静電エネルギー[J]

$E_{vol}$  : 単位体積当たりの静電エネルギー[J/m<sup>3</sup>]

$f$  : 摩擦係数[J s/mol m]

$F$  : ファラデー定数[C/mol]

$F_k$  : 駆動力 ( $k$ は駆動力に応じた任意の変数)

$g$  : 重力加速度[m/s<sup>2</sup>]

$g(k)$  :  $k$ を変数とした任意の関数 ( $k$ は任意の変数)

$G$  : Gibbs 自由エネルギー[J]

$G_v$  : 重力エネルギー[J]

$h$  : 相対湿度[-]

$J$  : 流量 (単位は任意)

$J_v$  : 体積流量(volumetric flow)[m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>s]

$J_D$  : 交換流量(exchange flow)[m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>s]

$k_B$  : ボルツマン定数  $1.380\ 649 \times 10^{-23}$  [J/K]

$L_{kk}$  : 現象論係数 ( $k$ および単位は任意)

$L_{kj}$  : 交差係数 ( $k, j$ および単位は任意)

$n$  : 物質量[mol] あるいは[mol/m<sup>3</sup>]

$\dot{n}$  : モル流量[mol/m<sup>2</sup>s]

$n'$  : 物質の相変化量[mol/m<sup>3</sup>s]

$n_x$  : 鉛直下向き単位ベクトル[-],  
(鉛直下向きなら1, 水平方向なら0)

$\bar{n}_c$  : 対イオン濃度の塩濃度依存性に起因する静電エネルギー[Jm<sup>3</sup>/mol]

$m$  : 質量[kg]

$M$  : モル質量[kg/mol]

水では  $M_w = 18.015 \times 10^{-4}$  [kg/mol]

NaCl では  $M_s = 58.44 \times 10^{-4}$  [kg/mol]

$N$  : 物質交換によるエネルギー[J]

$N_A$  : アボガドロ定数[1/mol]

$p$  : 圧力[Pa]

$p_c$  : 毛管圧[Pa]

$p_e$  : 静電圧[Pa]

$p_v$  : 水蒸気圧[Pa]

$p_{vs}$  : 飽和水蒸気圧[Pa]

$p_{sat}$  : 水分飽和時つまり自由水の溶液の圧力[Pa]

$q'$  : 電荷[C]

$q$  : 熱流量[W/m<sup>2</sup>]

$q_s$  : 熱伝導による熱流[W/m<sup>2</sup>]

$q_a$  : 熱伝達による熱流[W/m<sup>2</sup>]

$q_r$  : 還元熱流[W/m<sup>2</sup>]

$Q$  : 熱的エネルギー[J]

$r$  : 相変化熱[J/kg]

$s$  : 単位体積当たりのエントロピー生成速度[J/Km<sup>3</sup>s]

$S$  : エントロピー[J/K]

$S_l$  : 飽和度[-]

$t$  : 時間[s]

$T$  : 絶対温度[K]

$u$  : 速度[m/s]  
 $U$  : 内部エネルギー[J]  
 $\bar{v}_k$  : 成分 k の部分モル体積[m<sup>3</sup>/mol]  
 $V$  : 容積[m<sup>3</sup>]  
 $W$  : 力学的仕事によるエネルギー[J]  
 $x$  : 位置を表す変数[-]  
 $x_k$  : 媒質 k のモル分率[ mol (solute or solvent) / mol (solution) ]  
 $z$  : 基準からの距離[m]  
 $z_k$  : イオンの価数[-]

■ ギリシャ文字

$\alpha_k$  : 媒質 k の加速度[m/s<sup>2</sup>]  
 $\alpha$  : 総合熱伝達率[W/(m<sup>2</sup> · K)]  
 $\alpha'_m$  : 湿気伝達率[kg/(m<sup>2</sup>s · Pa)]  
 $\varepsilon$  : 比誘電率[-]  
 $\varepsilon_0$  : 真空の誘電率[C/V m]  
 $\rho$  : 密度[kg/m<sup>3</sup>]  
 $\pi$  : vant' Hoff による浸透圧[Pa]  
 $\sigma$  : 反射係数[-]  
 $\eta$  : 粘性係数[Pa s]  
 $\Phi$  : 散逸関数[J/s]  
 $\phi$  : 電位[V]  
 $\bar{\phi}_c$  : 電位の塩濃度依存性に起因する静電エネルギー [Jm<sup>3</sup>/mol]  
 $\phi_{ok}$  : 浸透係数[-]  
 $\varphi$  : 単位体積における領域を占める割合[m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]  
 $\psi$  : 体積基準含水率[m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]  
 $\mu$  : 化学ポテンシャル[J/mol] また[J/kg]  
 $\lambda$  : 熱伝導率[W/(m · K)]  
 $\lambda'_p$  : 湿気伝導率[kg/(m s Pa)]  
 $\omega$  : 自由溶液中の媒質の拡散係数[mol m<sup>2</sup>/J s]  
 $\tau$  : 媒質の拡散係数に関する補正係数[-]  
 $\kappa$  : デバイ長の逆数[1/m]  
 $\gamma_{ak}$  : 活量係数[-]  
 $\gamma$  : 界面自由エネルギー[J]  
 $\Gamma$  : 界面自由エネルギー[J]

■ 上添え字

$*$  : 基準を表す添え字  
 $c$  : 毛管力差による移動および駆動力  
 $e$  : 静電気力差による移動および駆動力  
 $o$  : 塩濃度差による移動および駆動力  
 $g$  : 重力による移動および駆動力  
 $p$  : 内部圧差による移動および駆動力  
 $l$  : 液相を表す  
 $g$  : 気相を表す  
 $diff$  : 拡散成分を表す  
 $m$  : 半透膜界面を表す

■ 下添字

$rev$  : 可逆  
 $irrev$  : 不可逆  
 $max$  : 最大値  
 $sat$  : 自由水あるいは飽和時  
 $k$  : 任意の媒質を表す  
 $w$  : 液水  
 $v$  : 水蒸気  
 $s$  : 溶質  
 $s^+$  : カチオン (陽イオン)  
 $s^-$  : アニオン (陰イオン)  
 $sw$  : 溶液  
 $air$  : 空気  
 $in$  : 内部圧(internal force)を表す  
 $S$  : 固相  
 $L$  : 液相  
 $G$  : 気相  
 $\zeta$  : ゼータ電位面  
 $aq$  : バルク溶液面  
 $edl$  : 電気二重層(Electrical Double Layer)



## 総括

本論文は、塩類風化抑制手法としての環境制御による塩の析出および応力発生抑制方法と、脱塩による多孔質材料中に存在する塩の除去方法を主題とした基礎的研究である。第 1 部では現在塩類風化が危惧されている磨崖仏である元町石仏を対象とし、周辺環境と塩類風化の原因を解明し、覆屋を用いた環境制御による塩の析出・応力発生の抑制方法について検討を行った。第 2 部では塩類風化抑制手法の一つである脱塩時の塩移動量を正確に把握することを目的とした多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論の開発を行った。

本論文の第 1 部の成果は主に以下のようにまとめられる。第 1 部では元町石仏およびそれを覆う覆屋を対象に、多孔質材料中の熱水分同時移動理論を用いた数値解析により覆屋内温湿度環境および磨崖仏の温湿度性状を十分に再現できることを確認した。また、石仏内部の温湿度性状の変化から塩の析出傾向および硫酸ナトリウム塩の相変化に伴う応力発生の可能性を予測することで、覆屋改修以前における元町石仏の塩類風化の危険性と、覆屋の改修による塩類風化抑制効果を明らかにした。その結果として、覆屋の断熱性および気密性の向上や、覆屋内部への日射熱取得の削減が塩類風化抑制に寄与することを明らかにした。

第 1 部で用いた手法は、以下で示すように本論文と同様の屋外文化財を対象とした覆屋の環境制御による塩類風化抑制手法を検討する上で応用、発展可能な方法と考えられる。文化財の保存・公開方法は、保存対象、問題点、原因などが文化財ごとに異なるため、統一的な答えが存在しない。特に、磨崖仏や古墳、遺構といった地盤に直に接する屋外文化財の場合、塩の析出や材料の破壊は文化財表面や近傍の限られた箇所でのみ確認できるが、その原因は地盤や周辺空気の温湿度環境など広範囲に亘り、原因と結果の因果関係が極めて分かりづらい。そこで第 1 部では、このような問題に対し、石仏や覆屋などを包括的に模擬した解析モデルを作成することにより塩類風化の原因を明らかにし、環境制御による塩類風化抑制効果を評価できることを示した。この手法は他の屋外文化財にも同様に適用が可能であり、今後同様の対象において同様の検討手法を取ることで、効果的な保存方法の提案が可能になると考えられる。

次に、本論文の第 2 部の成果は、脱塩量の定量的に評価を目的とした多孔質材料中における熱水分塩同時移動理論の開発を行ったことである。ここでは特に、浸透による脱塩性能を評価することを目的とし、粘土のように電荷あるいは極性を有する粒子で構成される多孔質材料中における熱水分塩同時移動方程式を、第 1 部で使用した松本の熱水分同時移動方程式を非平衡熱力学に基づき塩を含んだ場合に拡張する形で表した。この方程式では、建築環境工学分野において従来考慮されていない静電気力による流れを取り入れており、粘土中の浸透現象を静電気力および塩濃度差による連成問題としたことに独創性と新規性がある。また既往の粘土を用いた浸透による脱塩実験に対する数値解析により、本理論が粘土内における浸透現象を静電気力および塩濃度差を駆動力とした流れの連成問題と捉えることで十分に再現できることを示した。また、数値解析の結果から浸透を用いた脱塩を利用するためには、セロファン紙のような濾過膜

よりも粘土のようなイオン交換により浸透現象を生じさせる材料を脱塩材と基材との間を挿入したほうが良いこと、脱塩材および粘土には浸透圧による材料変形が生じない程度の強度あるいは拘束力が求められるという課題を示した。

また、第 2 部で提案した理論の建築環境工学分野および塩類風化に関する研究分野における今後の発展性は以下のようにまとめられる。提案した基礎方程式は、非平衡熱力学に基づき多孔質材料中における熱および水蒸気と液水、塩の相互流れを統一的に示しており、以下に示すような塩類風化の本質的な問題を解明するための基礎方程式となり得る発展性をもつものと考えられる。近年、多孔質材料中に存在する塩の水和反応による材料破壊のメカニズムは、固体としての塩結晶そのものの水和反応に伴う体積膨張というよりも、水和反応時において一時的に塩が溶解し再度析出する際に塩溶液の圧力が変化することが原因であるとする説が主流となりつつある。このメカニズムを理論的に説明するためには、塩の析出および溶解過程に関するより詳細な検討が必要であり、今後の課題ではあるものの、本論文で示した熱水分塩同時移動方程式をこれらの問題と連成することで、塩の析出および溶解時における塩溶液移動の駆動力と溶液の圧力上昇過程、すなわち材料に加わる応力を求めることが可能となり、塩類風化現象を統一的に説明できる発展性のある理論となり得ると考えられる。従って、脱塩に限らず塩類風化のメカニズムの未解明分野とそれに伴った対策を考える上で、極めて重要な示唆を与える理論であると言えよう。

## 本研究に関する発表論文

### A. 学術論文

- [1] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子: 覆屋内温湿度変動が磨崖仏の塩類風化に及ぼす影響の数値解析 -元町石仏の保存に関する研究 その1-, 日本建築学会環境系論文集, 日本建築学会, 第733号, pp.215-225, 2017.3
- [2] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子: 覆屋の改修が石仏の塩類風化に与える影響の熱水分移動解析による評価 -元町石仏の保存に関する研究 その2-, 日本建築学会環境系論文集, 日本建築学会, 第768号, pp137-147, 2020.2

### B. 国際会議

- [1] Nobumitsu Takatori, Daisuke Ogura, Soichiro Wakiya, Masaru Abuku, Kyoko Kiriya, Yohsei Kohdzuma : Investigation of salt crystallization in the stone Buddha carved into the cliff with the shelter by numerical analysis of heat and moisture behavior in the cliff, 13<sup>th</sup> International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, pp.1255-1262, 2016
- [2] Nobumitsu Takatori, Daisuke Ogura, Soichiro Wakiya, Masaru Abuku, Kyoko Kiriya, Yohsei Kohdzuma : Salt Damage of the stone Buddha carved into the cliff, CESBP 2016(CENTRAL EUROPEAN SYMPOSIUM ON BUILDING PHYSICS 2016), pp.45-52, 2016
- [3] Nobumitsu Takatori, Daisuke Ogura, Soichiro Wakiya, Masaru Abuku, Kyoko Kiriya, Yohsei Kohdzuma : Investigation of the preservation of salt damage about the Buddha statue carved into the cliff by controlling the room temperature and humidity in the shelter, Fourth International Conference on Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures, pp.125-134, 2017

### C. 学術講演

- [1] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏における磨崖仏の保存に関する研究－覆屋内環境が塩類風化に与える影響の検討－」, 『日本建築学会大会(関東)学術講演会』, No.41135, 東海大学, 2015.9
- [2] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏における磨崖仏の保存に関する研究－覆屋内環境が塩類風化に与える影響の検討－」, 『日本文化財科学会第32回大会』, P-78, 東京学芸大学, 2015.7
- [3] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏の保存に関する研究－周辺温湿度環境の変化に伴う塩類風化の進行－」, 『日本建築学会近畿支部研究発表会』, No.4019, 大阪工業技術専門学校, 2016.6
- [4] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏の保存に関する研究－熱水分移動の数値解析による石仏各部の塩類風化の振興の検討－」, 『日本文化財科学会第33回大会』, P-76, 奈良大学, 2016.6
- [5] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏の保存に関する研究－部位形状の違いが塩類風化の進行に与える影響－」, 『日本建築学会大会(九州)学術講演会』, No.41202, 福岡大学, 2016.8

- [6] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子「元町石仏における覆屋内環境調整による塩類風化抑制に関する研究—壁体構成が石仏の塩類風化に与える影響の検討—」, 『日本建築学会近畿支部研究発表会』, No.4011, 大阪工業技術専門学校, 2017.6
- [7] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏における覆屋内温湿度調整による塩類風化抑制に関する研究—数値解析による覆屋の塩類風化抑制効果の評価—」, 『日本文化財科学会第 34 回大会』, P-70, 東北芸術工科大学, 2017.6
- [8] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏における覆屋内温湿度調整による塩類風化抑制に関する研究—数値解析による覆屋の塩類風化抑制効果の評価—」, 『日本文化財科学会第 34 回大会』, P-70, 東北芸術工科大学, 2017.6
- [9] 高取伸光, 小椋大輔「脱塩技術の定量的評価を目的とした材料内水分・塩移動モデルの開発 その 1 既存モデルによる脱塩実験の再現性の検討」, 『日本建築学会近畿支部研究発表会』, No.4039, 大阪工業技術専門学校, pp153-156, 2018.6
- [10] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 高妻洋成, 「元町石仏における塩類風化抑制に関する研究—脱塩技術の定量的評価を目的とした材料内水分・塩移動モデルの比較—」, 『日本文化財科学会第 35 回大会』, P-90, 奈良女子大学, 2018.7
- [11] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 高妻洋成, 「脱塩技術の定量的評価を目的とした材料内水分・塩移動モデルの開発—既存の熱水分塩同時移動解析モデルによる浸透圧を考慮した脱塩実験の再現性の検討—」, 『日本建築学会大会学術講演梗概集』, No.41061, 東北大学, pp121-122, 2018.9
- [12] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 「浸透現象の物理的メカニズムと建築材料中の溶液移動に及ぼす影響に関する考察」, 『日本建築学会近畿支部研究発表会』, No.4049, 大阪工業技術専門学校, pp193-196, 2019.6
- [13] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏における脱塩を用いた塩類風化抑制手法に関する研究—セロファンで遮られた NaCl 溶液の半透性と浸透圧の測定—」, 『日本文化財科学会第 36 回大会』, P-31, 東京芸術大学, pp174-175, 2019.6
- [14] 高取伸光, 小椋大輔, 脇谷草一郎, 安福勝, 桐山京子, 「元町石仏における脱塩を用いた塩類風化抑制手法に関する研究—セロファンで遮られた NaCl 溶液の半透性と浸透圧の測定—」, No.41034, 『日本建築学会大会学術講演梗概集』, 金沢工業大学, pp67-68, 2019.9

## 謝辞

京都大学教授 小椋大輔博士のご指導に心から御礼申し上げます。先生には著者が京都大学建築環境計画学生活空間環境制御学講座に配属されて以来、熱水分研究のいろはに始まり数値計算の方法といった実務的なことから、研究者としての心構えなど内面的なものまで数えきれないほどの薫陶を賜りました。また、このように自由に研究活動をさせて頂き充足した気持ちで本論文を推敲出来ましたこと重ねて御礼申し上げます。

京都大学准教授 伊庭千恵美博士のご指導に心から御礼申し上げます。先生には研究遂行に当たり本研究の根幹である熱・水分同時移動のご指導をはじめ実験器具の使い方など研究のいろはをお教えいただいただけでなく、先達の研究者として親身に接していただき様々な薫陶を賜りました。心より感謝申し上げます。

京都大学名誉教授 銚井修一名誉博士のご指導に心から御礼申し上げます。私がこのようにして研究人生を歩もうと思えたのも、偏に先生のお人柄や研究への飽くなき探求心に憧れを抱いたことに由来します。先生の座右の銘である「健康第一」というお言葉、しかと胸に刻みながら今後の研究生活を邁進したいと思います。

本論文をまとめるにあたり、論文の審査ならびに懇切丁寧なご指導、ご助言を頂きました京都大学教授・原田和典博士、同・高野靖博士に深く感謝の意を表します。

奈良文化財研究所埋蔵文化財主任研究員 脇谷草一郎博士ならびに同・センター長 高妻洋成博士、近畿大学准教授 安福勝博士、京都大学 桐山京子氏には、実測調査のご指導にはじまり、塩移動に関する議論、浸透圧の測定指導等、本論文をまとめるにあたり貴重なご指導、ご意見を賜りました。心から御礼申し上げます。

大分市歴史資料館 河野史郎氏、同・永松正大氏、大分市教育委員会の皆様には、元町石仏における調査の補助ならびに資料の提供など頂きました。深く感謝の意を表します。

京都大学 木内隆子技官および名取幹子氏には研究室での事務手続きなど様々なご支援いただきました。深く感謝の意を表します。

謝華栄氏ならびに福井一真氏をはじめとする京都大学建築環境計画学生活空間環境制御学講座の学生ならびに同窓生の皆様には研究および私生活ともに様々な薫陶を賜りました。心から御礼申し上げます。また、私生活において喜怒哀楽を分かち合い、心の支えとなってくれた友人達に心より感謝の意を表します。

最後に、大学入学以降、生活の憂いなく自由に伸び伸びと研究が出来るよう環境を整え、陰ながら応援してくれた家族に心から御礼申し上げます。

なお本研究の一部は日本学術振興会 特別研究員奨励費（課題番号：18H13936 研究代表者：高取伸光）の助成を受けた。ここに記して謝意を表します。

令和 2 年 2 月 高取伸光