

論文 過冷却解消温度の確率分布に基づく熱力学的非平衡凍結水量予測モデルの構築

岸本 嘉彦*1・高橋 光一*2・濱 幸雄*3

要旨: 本研究は、建築壁体に生じる凍害劣化の主要因と考えられている過冷却現象を確率的に考慮した耐久性予測モデルの開発の一環として、まずは対象材料を飽水状態のモルタルに限定し、過冷却解消温度の確率分布に基づき、任意の最低到達温度において過冷却解消によって生じる瞬間的な凍結水量を確率的に予測する解析モデルの確立を目的とした検討を行った。検討結果より、10mm 角の飽水モルタル試験体を用いた実験結果より、対象とする材料の細孔径分布が求まれば、任意の最低到達温度に対する含水率増加量の累積出現確率分布を算出可能な関数を導出できることを示した。

キーワード: 過冷却現象, 確率分布, 凍結水量

1. はじめに

一般に、コンクリート構造物の凍害発生機構については、T. C. Powers の水圧説¹⁾に基づき桂により提案されたモデル²⁾として、過冷却状態にある細孔溶液の凍結に伴う体積膨張によって生じる未凍結水の動圧が主たる要因と考えられている。

ここで、細孔溶液の凍結について、熱力学的平衡時と非平衡時（過冷却水）の模式図を図-1 に示す。図-1 上部に示すように、松本により確立された三相系熱水分同時移動モデル³⁾においては、多孔質材料内に存在する液水の凍結温度は細孔径が小さいほど低下するという熱力学的平衡理論に基づいており、細孔径を定めれば凍結温度が一意に求まる。すなわち、想定した凍結融解過程の解析結果として得られる含水率（材料単位容積あたりの結水容積の百分率）の経時変化も一意性を有する。しかし、凍害発生主要因となる過冷却水の凍結は熱力学的非平衡現象であり、図-1 下部に示すように、過冷却状態を解消する凍結温度（以降、「過冷却解消温度」と称す）および凍結時の瞬間的な凍結水量の増加量（以降、「瞬間的含水率増加量」と称す）は一意に定まらないランダム現象である。すなわち、実環境下における凍害予測のためには、過冷却現象の考慮が不可避である。

そこで本研究は、コンクリート構造物に生じる凍害劣化の主要因と考えられている過冷却現象を確率的に考慮した耐久性予測モデルの開発の一環として、まずは対象材料をモルタルに限定し、過冷却解消温度の確率分布に基づき、任意の最低到達温度において過冷却解消によって生じる瞬間的含水率増加量を確率的に予測する解析モデルの確立を目的とする。すなわち、対象とする地域の外界気象条件を与条件とすれば、過冷却解消により任意

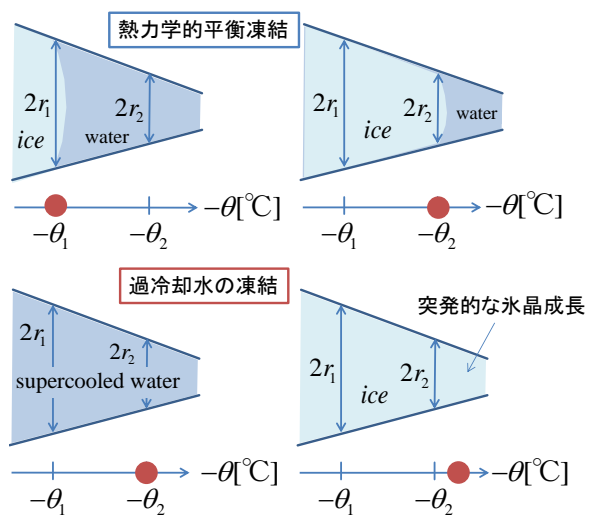


図-1 熱力学的平衡時および非平衡時（過冷却状態）における細孔溶液の凍結

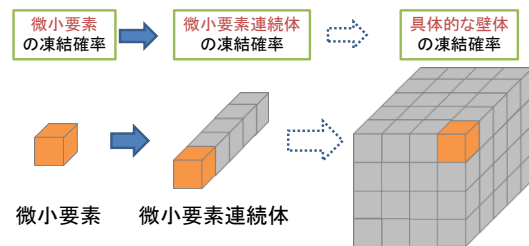


図-2 モデルの概略図

の凍結水量以上になる確率の予測を目指す。実際に破壊が生じる過冷却度の決定については本研究の検討内容には含まないが、将来的に破壊が生じる過冷却度が明らかになった場合には即時に対応可能なモデルである。

本報では、予測モデルの提案と、飽水モルタルサンプル

*1 室蘭工業大学	大学院工学研究科らし環境系領域	助教	博士（工学）	（正会員）
*2 室蘭工業大学	大学院工学研究科環境創成工学系専攻	博士前期課程		（学生会員）
*3 室蘭工業大学	大学院工学研究科らし環境系領域	教授	博士（工学）	（正会員）

ルを用いた過冷却解消温度と瞬間的含水率増加量の確率分布の測定を行った。

2. 提案する凍結確率予測モデル

2.1. モデルの概略

ここで提案するモデルの概略図を図-2に示す。

図-2に示すように、提案する予測モデルにおいては、コンクリート構造体を微小要素の集合体とする。そして、個々の微小要素が有する過冷却解消温度および瞬間的含水率の出現確率分布が微小要素毎にそれぞれ独立であると仮定する。これらの確率分布が得られれば、微小要素の最低到達温度に対する瞬間的含水率増加量の発生確率分布が理論的に求まる。

次に、対象を微小要素連続体、実構造物へと拡張した場合の適用性について順に検討することを想定している。つまり、図-3に示すように、三相系熱水分同時移動モデルに基づく数値解析結果⁴⁾として、微小要素連続体の最低到達温度分布が得られれば、各微小要素における任意の瞬間的含水率増加量以上の発生確率が求まることになる。先述のように、凍害が発生する瞬間的含水率増加量の定量化が別途必要ではあるが、最終的には、任意の形状の構造体に対する凍害発生確率を外界気象条件に基づき予測する手法として利用できるものと考えている。

2.2. モデルの定式化

ここで、過冷却解消温度の出現確率密度関数を $P(\theta)$ 、過冷却解消温度毎の瞬間的含水率増加量 Ψ の出現確率密度関数を $G_d(\Psi)$ とすると、最低到達温度 θ_L に対する瞬間的含水率増加量の累積出現確率分布関数 $K_{\theta_L}(\Psi)$ は次式となる。

$$K_{\theta_L}(\Psi) = \int_{-\theta_L}^0 P(\theta) \int G_d(\Psi) d\Psi d\theta \quad (1)$$

さらに、前節で述べたように、数値解析結果として微小要素連続体の最低到達温度分布が得られれば、破壊を引き起こす瞬間的含水率増加量を Ψ_{dam} とすると、 Ψ_{dam} 以上の瞬間的含水率増加量が出現する確率 $P_{dam}(\Psi)_i$ は次のように記述できる。

$$P_{dam}(\Psi)_i = K_{\theta_L}(\Psi_{con}) - K_{\theta_L}(\Psi_{dam}) \quad (2)$$

ここで、 Ψ_{con} および Ψ_{dam} は任意に設定可能な含水率の上端値、下端値である。

次に微小要素連続体の各微小要素のいずれかが Ψ_{dam} 以上の瞬間的含水率増加量をもって凍結する確率 $P_{dam}(\Psi)_{continuum}$ は、

$$P_{dam}(\Psi)_{continuum} = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - P_{dam}(\Psi)_i) \quad (3)$$

と表され、瞬間的含水率増加量と破壊の関係が定義されれば、破壊発生確率そのものになる。

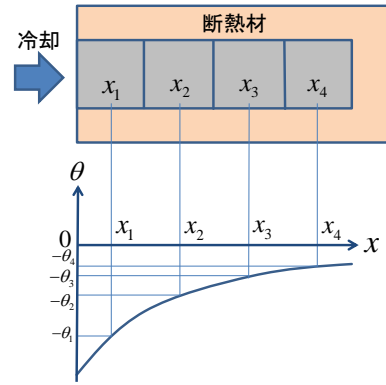


図-3 解析による最低到達温度分布の概念図

表-1 モルタルサンプルの調査表

W/C[%]	単位質量[kg/m ³]		
	水	セメント	細骨材
55	278	505	1514

表-2 実験条件

含水率 [vol.%]	最低到達温度 [°C]	冷却速度 [°C/h]
20.4	-10~-15	-1.4

また、過冷却解消温度の出現確率密度関数 $P(\theta)$ 、瞬間的含水率増加量 Ψ の出現確率密度関数 $G_d(\Psi)$ は、含水率 Ψ_w 、冷却速度 $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ 、試験体サイズ l 、細孔構造特性 S の影響を受けると考えられるため、これらを独立変数とする関数 f, g により、それぞれ次式のように表されると仮定した。

$$P(\theta) = f\left(\Psi_w, \frac{\partial \theta}{\partial t}, l, S\right) \quad (4)$$

$$G_d(\Psi) = g\left(\Psi_w, \frac{\partial \theta}{\partial t}, l, S\right) \quad (5)$$

本報では、式(4)および式(5)に表される確率密度関数のそれぞれの独立変数をまずは1水準に固定し、微小要素を対象とした実験により、式(1)および式(2)までについて検討する。

3. 測定サンプルの作製と実験方法

3.1. モルタル試験体

実験に用いるモルタルサンプルの調査表を表-1に示す。使用するモルタルサンプルは水セメント比を55%とし、これを100mm×100mm×25mmのプラスチック製容器に打設した。打設から1日は封緘養生し、脱型後28日間は20°Cの水中に静置した。その後、室内空気を20°C80%RHに制御した恒温恒湿室に約1年間静置した。

この平板モルタルから 10mm 角のサンプルを切り出し、これらを実験に用いた。事前に行った実験により、10mm 角のモルタルサンプルにおいては、各面の温度および同一面内の温度分布において、測定結果に影響する差異がないことを確認している。結果として測定サンプル数は 492 個となった。

3.2. 実験条件と実験装置

表-2 に実験条件を示す。実験時の含水率は飽水状態を設定した。飽水処理は、真空状態のデシケータ内に 10mm 角のサンプルを 48 時間静置した後、煮沸により作製した脱気水をサンプルが浸漬するまでデシケータ内に注水し、真空状態を保持したままサンプルが吸水できるようにした。脱気水は注水前日に作製し、空気に触れないように密閉容器に入れ、デシケータを設置している実験室（室温 24℃に制御）に 12 時間以上静置することにより、脱気水、試験体、空気の温度を同一に調整した。

デシケータに脱気水を注水後、さらに 48 時間経過後のサンプルを飽水サンプルとして用いた。飽水処理は実験開始直前に終了するように行い、飽水処理終了後速やかにサンプル表面の 1 面の中央部に T 型熱電対を貼り付け、ブチルゴムテープでサンプル全面を被服することで、熱電対の固定および防湿処理をした。

実験装置の模式図を図-4 に示す。本実験においては冷却速度が一定となる対流式の冷凍庫を用いた。庫内の温度分布を均一にすること、および冷風が試験体に直接当たらないことを目的に、発泡系断熱材（厚み 50mm）により作製した断熱箱の中にサンプルを 9 個入れ、密閉した断熱箱を冷凍庫内に設置した。

降温速度は-1.4℃/h に設定した。これは北海道室蘭市における冬季の外気温変動の実測データに基づき、日最高気温から日最低気温に至る期間の降温速度の平均値を算出し、これを設定値とした。断熱箱内に不凍液の入った容器を設置し、断熱箱内の降温速度が設定値となるように適切な不凍液量を事前に調整した。実験の最低到達温度については冷凍庫が達成できる限界値であり、結果として、多少のばらつきが見られたが-10℃～-15℃となった。

3.3. 測定方法と含水率の算出

測定は熱電対により、測定サンプルの表面温度の経時変化を 1 秒間隔、分解能 0.1℃の精度で測定した。

測定サンプルの温度変化の測定概要を図-5 に示す。図-5 に示すように、液水を冷却する場合、熱力学的平衡過程においては温度が上昇することはない。しかし、熱力学的非平衡状態である過冷却水が過冷却状態を解消する際には瞬間的に結氷が増加するため、潜熱の放出による急激な温度上昇が現れる。ここでは、この急激な温度上昇が生じた時点の開始時の温度を過冷却解消温度と

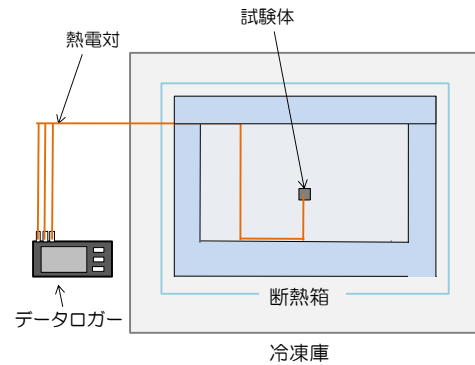


図-4 実験装置の模式図

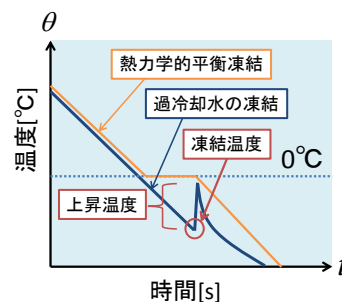


図-5 測定サンプルの温度変化の概要図

定義する。また式 (6) に示すように、測定した上昇温度 $\Delta\theta$ に飽水時のモルタルの熱容量 $\Sigma c\gamma$ kJ/m³K を乗じて熱量を求め、単位容積あたりの固液相変化に要する潜熱 $L_{ts}\gamma_{ice}$ kJ/m³ で除すことにより、瞬間的な容積含水率増加量 $\Delta\Psi$ vol.% を算出した。

$$\Delta\Psi = \frac{\Sigma c\gamma \times \Delta\theta}{L_{ts}\gamma_{ice}} \times 100 \quad (6)$$

ここで、飽水状態のモルタル試験体の容積比熱 $\Sigma c\gamma$ は、モルタル実質部、氷、水の容積比熱、 $c_m\gamma_m$ 、 $c_{ice}\gamma_{ice}$ 、 $c_w\gamma_w$ にそれぞれの容積比を乗じて次式により算出される。

$$\Sigma c\gamma = c_m\gamma_m(1-\psi_a) + 0.6\psi_{eq}c_{ice}\gamma_{ice} + c_w\gamma_w(\psi_a - 0.6\psi_{eq}) \quad (7)$$

ここで、 ψ_a は試験体の全空隙率であり、アルキメデス法の測定結果より 0.204 を用いた。また $0.6\psi_{eq}$ については、細孔径分布に基づき熱力学平衡理論により別途求まる含水率 ψ_{ed} に対する含水率の比である。桂²⁾は温度に対して求まる熱力学的平衡含水率のうち 40% が過冷却状態になることを示した。そのため、ここでは細孔径分布より算出される熱力学的平衡含水率 ψ_{ed} の 60% が熱力学的平衡状態として凍結するものと仮定しモルタル試験体の容積比熱を算出した。

4. 微小要素の過冷却解消温度および瞬間的含水率増加量の統計的検討

4.1. 過冷却解消温度の出現確率分布

全測定サンプルにおいて、過冷却解消による明確な温

度上昇は、測定中に1回しか見られなかった。すなわち、ここでの過冷却解消温度は全て1回目の過冷却解消温度である。

過冷却解消温度の出現確率密度分布 $P(\theta)$ を図-6に示す。図中には0.1°Cごとの測定結果と0.5°C間隔の移動平均値と共に示す。

図-6より、過冷却解消は-4.5°C程度から生じ始めており、分布形状は-7.5°Cをピークとするおよそ左右対称な形状を示していることがわかる。-10°C以下ではほとんど過冷却解消はほとんど見られなかった。つまり、材料中の過冷却解消は-4.5°C~-11.0°C程度の範囲において生じていることがわかる。

図には示していないが、細孔径分布との関連が示唆される形状ではあったが、現段階ではサンプル種別が1水準であるため、分布形状を決定する要因については言及できない。

4.2. 含水率増加量の出現確率分布

次に測定結果の一例として、過冷却解消温度が-6.0、-7.5、-9.0°Cの場合の瞬間的含水率増加量の出現確率密度分布 $G(\Psi)$ を図-7~図-9にそれぞれ示す。図中には0.1vol.%ごとの結果と0.5vol.%間隔の移動平均値と共に示す。

図-7~図-9より、瞬間的含水率増加量の出現確率密度分布は、過冷却解消温度によらずピークをひとつ有するほぼ左右対称の形状を示した。またピーク的位置および平均値は、過冷却解消温度の低下に伴い増加していることがわかる。過冷却解消温度が低下するほど、過冷却度が増加することになるため、過冷却解消時の瞬間的含水率増加量が増加したと考えられる。また、過冷却度が高い状態ほど出現確率が低くなると考えられるが、結果として、分布の形状は左右対称とみなせる。

次に確率密度分布の標準偏差に着目すると、過冷却解消温度が低下すると、僅かに分布が広がっている傾向が見受けられるが、概ね過冷却解消温度によらず標準偏差は0.6vol.%程度となった。

桂²⁾によると、凍結可能な細孔溶液の約60%が熱力学的平衡となる凝固点で凍結し、残りの約40%が過冷却水となる。そこで、別途行った水銀圧入法による細孔径分布の測定結果から熱力学的平衡時の凝固点における含水率 Ψ_{eq} を算出した。

そこで、実験結果より得られた過冷却解消温度ごとの平均含水率増加量と桂の過冷却凍結量曲線（細孔径分布より算出した熱力学的平衡含水率 $\Psi_{eq} \times 40\%$ ）を図-10に示す。

図-10より、細孔径分布の測定結果より求めた熱力学的平衡含水率 Ψ_{eq} に対して、測定結果の平均値は42%となった。いずれの過冷却解消温度においても、両者は

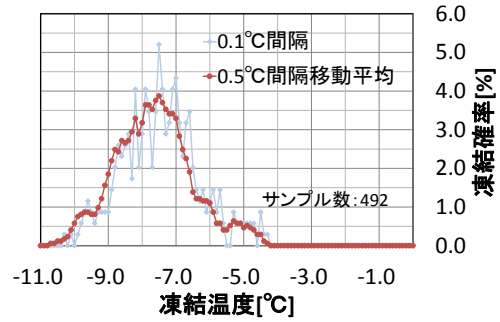


図-6 過冷却解消温度の出現確率密度分布

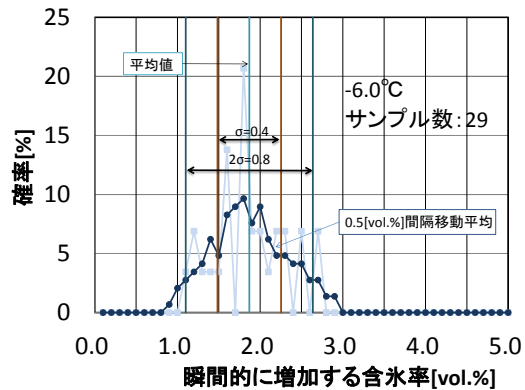


図-7 含水率増加量の出現確率密度分
(過冷却解消温度-6.0°C)

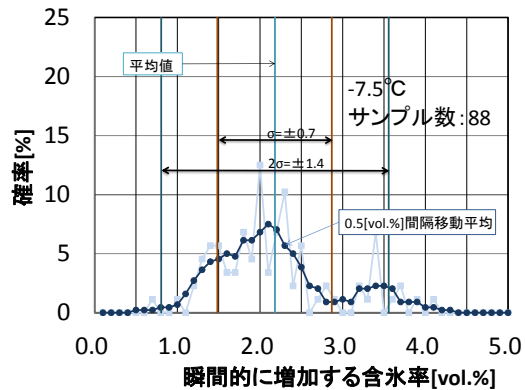


図-8 含水率増加量の出現確率密度分
(過冷却解消温度-7.5°C)

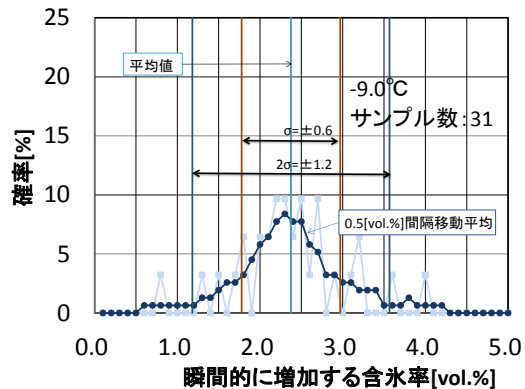


図-9 含水率増加量の出現確率密度分
(過冷却解消温度-9.0°C)

良い一致を示していることがわかる。すなわち、1 回目の過冷却解消が生じるまでは、熱力学的平衡理論により結氷可能と考えられる水量の 40%程度が温度によらず過冷却水（未凍結水）として存在しており、これらがランダム現象として瞬時に凍結するものと考えられる。

また瞬間的含水率増加量の標準偏差に着目すると、-6°C程度までは少しばらつきが見られるが、過冷却解消温度によらず 0.6vol.%程度とほぼ一様であった。

5. 最低到達温度と瞬間的含水率増加量の累積出現確率分布

式 (1) に基づき作成した最低到達温度に対する含水率増加量の累積出現確率分布 $K_{\alpha}(\Psi)$ を図-11 に示す。

図中の曲線（マーカー有）が実験結果より得られたものであり、最低到達温度については 0.5°C 間隔でしか結果が得られないため、実験結果をそのまま用いた場合には $K_{\alpha}(\Psi)$ は不連続関数となる。つまり、任意の最低到達温度には対応できない。熱水分同時移動モデルに基づく数値計算とカップリングさせるために、最低到達温度を従属変数とした関数近似を行い、連続関数に変換する必要がある。

さらに、実際の構造物への適用を想定した場合には、調合条件等から、今回測定した確率分布 $P(\theta)$ 、 $G_d(\Psi)$ を推測できる手法の確立が望ましい。そこで、図-7~図-9 に示した瞬間的含水率増加量の確率密度分布 $G_d(\Psi)$ の測定結果を正規分布とみなし、次式のように関数化した。

$$G_{\theta}(\psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(\psi - \overline{\psi(\theta)})^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (8)$$

つまり、この式に必要な数値は、平均値 $\overline{\psi(\theta)}$ と標準偏差 σ である。ここで、4.2 節の検討結果より、平均値 $\overline{\psi(\theta)}$ は、桂の過冷却凍結量、すなわち細孔径分布より求めた熱力学的平衡含水率の 40%とした。さらに、図-10 に示したように、過冷却解消温度によらず一定の標準偏差とみなせるものと考え、標準偏差 σ には測定の平均値 0.6vol.%を用いた。つまり、細孔径分布が既知であれば、瞬間的含水率増加量の確率密度分布 $G_d(\Psi)$ を測定することなく推定できると考えられる。

また、過冷却解消温度の確率密度分布 $P(\theta)$ については、現段階で決定方法を検討できないため、図-5 に示した結果を多項式近似することにより関数を作成した。これらを式(1)に代入することで得られた関数 $K_{\alpha}(\Psi)$ の算出結果を -4.0°C~-10.0°Cまで 0.1°C間隔ごとに図-11 に併せて示す。

測定結果（マーカー）と近似値（実線）は高い相関を示していることがわかる。つまり、瞬間的含水率増加量

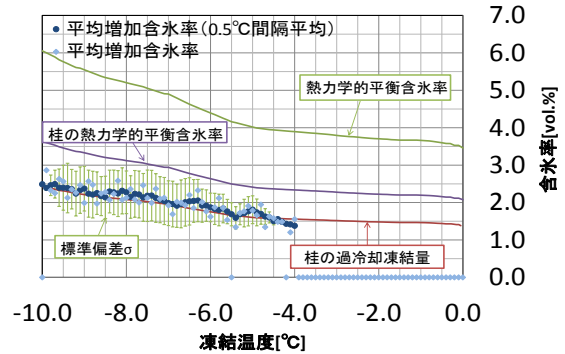


図-10 平均含水率増加量分布

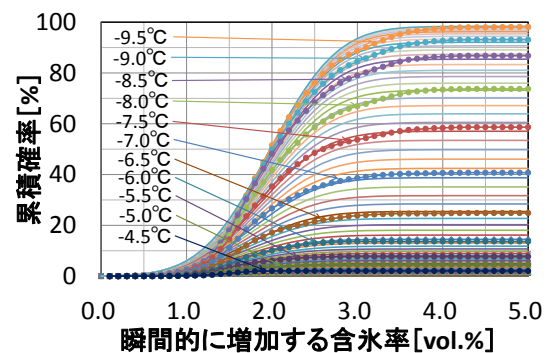


図-11 最低到達温度の含水率増加量の累積出現確率分布

の確率密度分布 $G_d(\Psi)$ を正規分布と仮定する手法の妥当性を示したといえる。

図-11 を用いれば、任意の最低到達温度における任意の含水率以上の増加量の発生確率を読み取ることができる。破壊を生じさせる瞬間的含水率増加量の定量化が今後の課題となる。

これらの結果より、式(8)に関しては異なる材料を対象としても、細孔径分布が得られれば瞬間的含水率の平均値 $\overline{\psi(\theta)}$ が算出可能であり、任意の最低到達温度に対する含水率増加量の累積出現確率分布関数 $K_{\alpha}(\Psi)$ を導出することが可能といえる。今後は式(4)、式(5)に示すように、 $P(\theta)$ 、 $G_d(\Psi)$ を決定する独立の変数の影響、すなわち、材料側の要因について検討する必要がある。

6. 結論

- 1) 過冷却解消は-4.5°C以下で生じており、過冷却解消温度の出現確率密度関数 $P(\theta)$ は-7.5°Cにピークを持ち、ピークを中心におよそ左右対称な分布となった。
- 2) 過冷却解消温度に依らず瞬間的な含水率増加量の平均値と桂の実験結果に基づく過冷却水量（熱力学的平衡含水率の 40%）が良い一致を示した。瞬間的含水率増加量の出現確率密度分布 $G_d(\Psi)$ の標準偏差は、過冷却解消温度によらず、ほぼ一様に 0.6vol.%を示

した。

- 3) 瞬時的含水率増加量の出現確率密度分布 $G_d(\Psi)$ を正規分布とみなす仮定に基づき、対象とする材料の細孔径分布から、任意の最低到達温度に対する含水率増加量の累積出現確率分布 $K_d(\Psi)$ を算出する手法を示した。
- 4) 提案する手法により算出した任意の最低到達温度に対する含水率増加量の累積出現確率分布 $K_d(\Psi)$ は、実験結果と良い一致を示し、提案する手法の妥当性を示した。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金（基盤研究（C））、課題番号 15K06319）により行ったものであり、記して謝辞を表す。また本実験は村山慶氏（現在、室蘭工業大学大学院工学研究科生産システム工学専攻）の尽力の賜物である。ここに記して深謝の意を表す。

参考文献

- 1) T. C. Powers: "A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete", Proc. American Concrete Institute, Vol.41, pp.245-272, 1945.
- 2) 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治: 過冷却の凍結を考慮したセメント硬化体の凍害機構, コンクリート工学論文集, 第 10 巻, 第 2 号, pp.51-63, 1999.
- 3) 松本衛, 馬沙: 地盤の凍結と融解過程の解析に関する研究, 日本建築学会計画系論文集, 第 482 号, pp.25-34, 1996.
- 4) 銚井修一, 畑野雅範, 伊庭千恵美, 松本衛, M. K. Kumaran: 「建築壁体における凍結・融解過程に関する研究」, 日本建築学会第 31 回熱シンポジウム, pp. 9-16, 2001.
- 5) 岸本嘉彦, 濱幸雄, 鈴木好幸, 谷本文由: 「表面改質材の浸透深さがコンクリート内部の結氷性状に及ぼす影響および表層剥離メカニズムに関する検討」, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.671-676, 2011.