

論文 モルタル微小要素連続体における過冷却解消温度と瞬間的含水率増加量の発生確率分布に関する研究

岸本 嘉彦*1・高橋 光一*2・三本 彩奈*3

要旨：微小要素に対する過冷却解消の確率分布と熱水分同時移動解析を組み合わせ、任意の環境下の実構造物に対する凍害発生を確率として予測する解析モデル構築の一環として、本報では、対象を微小要素から微小要素連続体に移行し、過冷却解消温度と瞬間的含水率増加量の確率密度関数の実測を行った。結果として、表面側の過冷却解消により内部側の過冷却解消が誘発されても、過冷却解消温度が高く瞬間的含水率増加量が少ないため、凍害の発生においては深刻な問題を引き起こす可能性は低い。一方で、表面側の過冷却解消が低温側で増加しており、この領域に対する適切な予測手法の確立が必要となる。

キーワード：過冷却現象、凍害、劣化予測

1. はじめに

一般に、セメント硬化体に生じる凍害の発生要因は、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、細孔溶液の過冷却解消に伴う未凍結水の瞬間的な動圧上昇に起因すると考えられている。しかし、同一の条件においても過冷却解消温度および過冷却解消に伴う瞬間的含水率増加量はランダム現象となるため、一般的な熱力学的平衡理論に基づく熱水分同時移動解析³⁾では両者を予測できない。

そこで既報⁴⁾では、実構造物を微小要素の集合体と仮定し、微小要素ごとの最低到達温度と最低到達温度に応じた凍結確率を組み合わせることにより、任意の形状の部材に対し瞬間的含水率増加量の発生確率を予測するモデルを提案した。また、過冷却解消による急激な温度上昇が生じる温度を過冷却解消温度、温度上昇量から算出した凍結量を瞬間的含水率増加量と定義し、微小要素を想定した 10[mm]角のモルタル試験体を対象とした実験により、モデルに必要な過冷却解消温度の発生確率 $P(\theta)$ および過冷却解消温度ごとの瞬間的含水率増加量の発生確率 $G(\theta, \Psi_i)$ をそれぞれ得た。さらに、5[mm]角のモルタル試験体を対象とした実験結果との比較により、隣接する微小要素において過冷却解消の誘発（前報⁵⁾では「干渉」と呼称）が生じており、瞬間的含水率増加量が増加するほど誘発発生確率が増加するモデル化が適切であることを明らかにした⁵⁾。

したがって本報では、検討対象を微小要素連続体（以下、「連続体」と称す。）に移行し、図-1 に示す手順に従い、過冷却解消温度と瞬間的含水率増加量の発生確率分布を実測より得ること、および微小要素の場合と比較・検討することを目的とする。

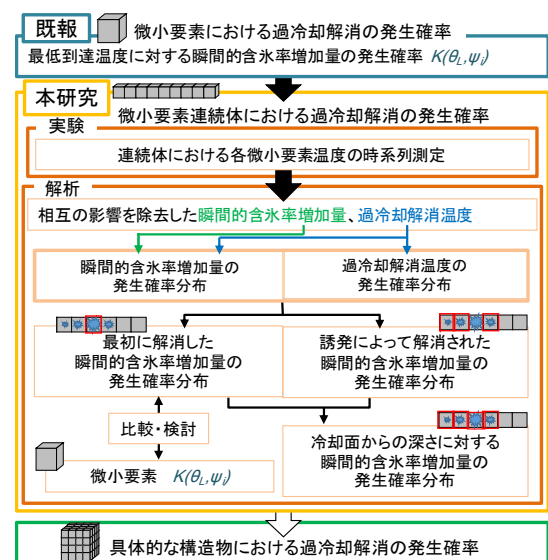


図-1 本研究の流れ

まず、誘発の影響がない、すなわち、連続体の最初に過冷却解消が生じる箇所に着目し、微小要素の場合の実測結果と比較する。次に、連続体全体に生じる過冷却解消について、誘発の影響について検討する。

2. 実験概要

2.1 試験体

実験に用いたモルタルサンプルの調査表を表-1に示す。モルタルサンプルは、W/C を 55[%]、C:S を 1:3 とし、これを 160[mm]×160[mm]×38[mm]のプラスチック製容器に打設した。打設から 24 時間は封緘養生し、脱型せずに 20℃に調整した水中に 28 日間静置した。その後、室内温湿度を 20[℃]、80[%RH]に調整した恒温恒湿室に約 11 ヶ月間静置した。材齢 1 年の時点で脱型を行

*1 室蘭工業大学 大学院工学研究科くらし環境系領域

*2 室蘭工業大学 大学院工学研究科環境創生工学系専攻

*3 室蘭工業大学 工学部建築社会基盤系学科

助教 博士（工学）（正会員）

博士前期課程（学生会員）

学部生

い、脱型後のモルタルプレートから図-2に示すように10[mm]×10[mm]×150[mm]の直方体を切り出し、これを10[mm]角微小要素の連続体と想定した。切り出した連続体は再度恒温恒湿室において実験の直前まで静置した。全試験体の測定終了まで半年近く要するため若材齢での測定を避けた。実験中の材齢は結果として14～19ヶ月となった。

2.2 実験条件と実験方法

(1)温度測定位置

本実験においては、冷却面となる10[mm]×10[mm]の面から長辺方向を深さ方向と定義する。表面温度測定にはT型熱電対(φ=0.32)を用いた。連続体に貼付した熱電対の位置を図-3に示す。各微小要素表面における中心を測定するために測定位置は深さ5～95[mm]までは10[mm]ごと、これらに加え0[mm]、115[mm]、145[mm]を測定点とした。0[mm]のみ10[mm]×10[mm]の面の中心に熱電対を貼付した。

(2)防湿処理と飽水处理

実験時の含水率は前報⁹⁾までと同様に飽水状態を設定した。飽水处理前に熱電対を貼付する2面については、熱電対を貼付後にエポキシ樹脂を塗布し、樹脂が硬化する前に防湿処理としてブチルゴムテープにより被覆した。エポキシ樹脂はブチルゴムテープと熱電対の隙間を充填するための処理である。

次に、真空状態のデシケータ内に連続体を72時間静置した後、煮沸により作製した脱気水を連続体が完全に浸漬するまで注水し、真空状態をさらに48時間保持した。脱気水は注水前日に作製し、空気に接触し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[°C]制御)に12時間以上静置することにより、脱気水、連続体、室空気の温度を同一に調整した。デシケータから取り出した連続体の側面のうち、熱電対を貼付していない残り4面に対し、速やかにブチルゴムテープによる被覆を行った。飽水处理は実験開始直前に終了するようにした。

(3)実験装置と実験条件

測定装置の模式図を図-4に示す。本実験においては冷却速度が調整可能な冷凍庫を用いた。連続体の温度分布変化が深さ方向の一次元系となるように、ブチルゴムテープにより被覆した発泡系断熱材(厚み60[mm])により冷却面以外の5面に断熱防湿処理をした。1回の測定につき、断熱防湿処理をした連続体を冷凍庫内に6体設置して実験を開始した。冷凍庫内の冷却面(底面)と連続体の接触面における僅かな隙間に生じる結露を防ぐため、連続体の底面から高さ5[mm]が含浸するように冷凍庫底面に不凍液層を設けた。

降温速度は-1.8[°C/h](試験体表面では-1.7[°C/h])に

表-1 調合表

水セメント比 [%]	単位水量 [kg/m ³]	単位質量 [kg/m ³]	
		セメント	細骨材
55	277	503	1509

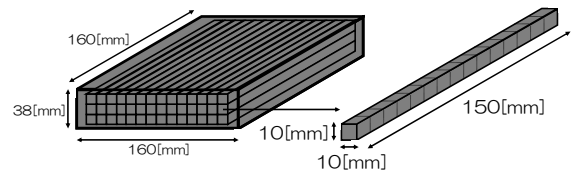


図-2 微小要素連続体の切り出し

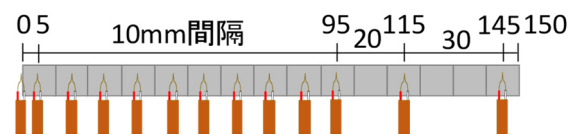


図-3 温度の測定位置

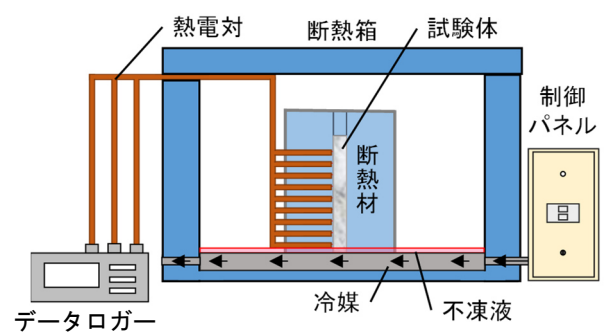


図-4 測定装置の模式図

設定した。当然のことながら、各測定点において冷却速度が異なるが、前報⁹⁾において冷却速度が-1.5 [°C/h]と-9.0 [°C/h]の条件における結果の比較から、対象とする各確率分布に及ぼす冷却速度の影響は小さいとの結論を得ているため、この影響は無視できるものとした。

連続体の設置後、循環冷媒の設定温度を20.0[°C]から5.0[°C]に変更し、その3時間後に実験を開始した。実験開始時には、冷却面側表面は約6 [°C]、深さ145[mm]の位置は約14[°C]程度となる分布を有していた。実験は冷却開始から21時間までとした。結果として、冷媒の最低到達温度は約-30[°C]である。

実験に用いた連続体のN数は300体、1セット6体の測定を50セット行った。設置した熱電対をデータロガーに接続することにより1.0[s]間隔、分解能は0.1[°C]の精度で表面温度の経時変化を測定した。

2.3 過冷却解消温度と瞬間的含水率の算出方法

測定結果の一例を図-5に示す。図-5より、過冷却解消時の潜熱放出による急激な温度上昇が、ほぼ同時に多数の領域において生じていることがわかる。微小要素

を対象とした実験においては、急激な温度上昇が発生する際の温度を過冷却解消温度と定義し、そのときの温度上昇量を瞬間的含水率増加量に換算した。しかし、連続体においては図-6に示すように、過冷却解消に伴う発熱が熱伝導により他の微小要素に伝わるため、それぞれの微小要素単独での温度上昇量を算出する必要がある。

そこで、微小要素における温度上昇量について、温度上昇開始からピーク時までには要した時間を $T[s]$ 、その間の温度上昇量を $\Delta\theta_{max}[^{\circ}C]$ とすると、隣接する要素の状態を一定と仮定した常微分方程式の解として、過冷却解消による温度上昇量の時間変化 $\Delta\theta(t)$ は次式の指数関数として得られる。

$$\Delta\theta(t) = \Delta\theta_{max} \left(1 - e^{\frac{-T}{\Delta\theta_{max}}} \right) \quad (1)$$

ここで、相互の熱伝導の影響は線形系と捉えれば重量の原理が成立するため、過冷却解消が発生しない状態の温度の時間変化を $\theta_{base}(t)$ とすると、相互の熱伝導の影響を加味した温度の時間変化 $\theta_{com}(t)$ は行列表記すると次式となる。

$$\begin{Bmatrix} \theta_{com1}(t) \\ \theta_{com2}(t) \\ \theta_{com3}(t) \\ \vdots \\ \theta_{comn}(t) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \theta_{base1}(t) \\ \theta_{base2}(t) \\ \theta_{base3}(t) \\ \vdots \\ \theta_{basen}(t) \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Delta\theta_1(t_1) \\ \Delta\theta_2(t_2) \\ \Delta\theta_3(t_3) \\ \vdots \\ \Delta\theta_n(t_n) \end{Bmatrix} \quad (2)$$

式(1)および式(2)を連立させ、測定結果と算出結果の誤差の二乗和が最小になるように各測定点の未知数 T と $\Delta\theta_{max}$ を求めた。本報では得られた各測定点の $\Delta\theta_{max}$ からそれぞれの瞬間的含水率増加量を算出した。

また、最初に過冷却解消が生じた箇所について判断する際に、測定間隔である $1[s]$ 以内に複数の箇所において過冷却解消が生じた場合には、結氷成長速度の算出方法²⁾を参考に、算出した温度上昇勾配を過冷却度の 1.7 乗により除した値が最大となった箇所を最初に過冷却解消が生じた箇所とみなした。

3.最初に過冷却解消が生じた箇所と微小要素の結果比較

欠測の発生、あるいは過冷却解消時に一次元系とみなせない温度分布の発生等により、結果を採用できたサンプル数は 162 体となった。記載する確率分布は 162 体に対する確率として算出したものである。

3.1 過冷却解消温度の発生確率

最初に過冷却解消した箇所における過冷却解消温度の発生確率密度分布と累積発生確率分布を同調合の微小

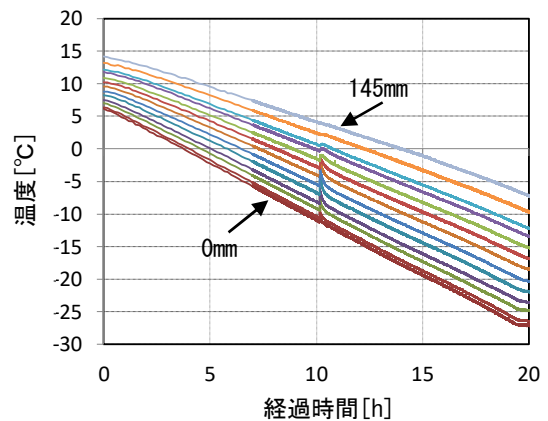


図-5 測定結果の一例

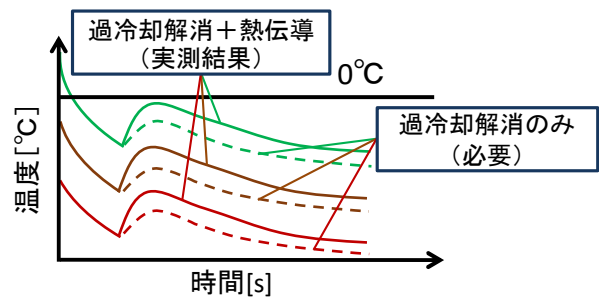


図-6 微小要素相互の熱伝導の影響

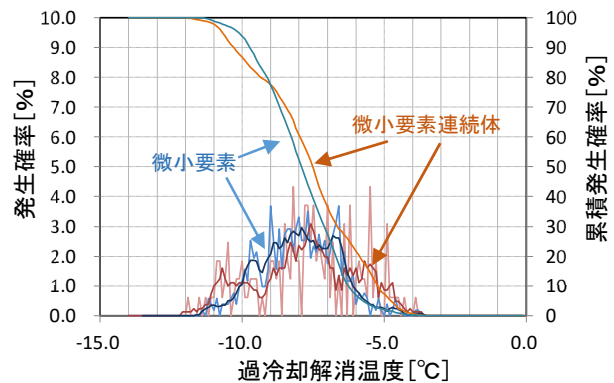


図-7 過冷却解消温度の確率密度分布
(最初に過冷却解消した箇所)

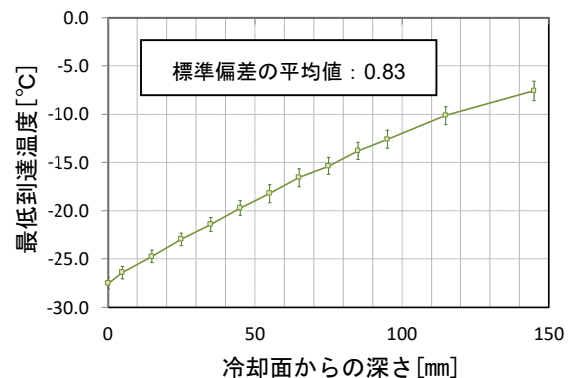


図-8 最低到達温度の平均値分布

要素を対象とした場合の結果とともに図-7に示す。両者とも $0.1[^{\circ}C]$ ごとの測定結果を $0.5[^{\circ}C]$ 間隔の移動平均値として $0.1[^{\circ}C]$ ごとの確率密度に換算したものである。

図－7より、微小要素の結果と比較すると、確率分布の形状は似ているが、確率のピークを示す温度が $-7.5[^\circ\text{C}]$ となり $0.5[^\circ\text{C}]$ ほど高温側に移行した。ピークを示す温度より高温側は発生確率が約1%高く、逆に低温側は約1%低い。発生範囲は $-12.0[^\circ\text{C}] \sim -3.5[^\circ\text{C}]$ となった。

図－8に測定位置ごとの最低到達温度の平均値を標準偏差とともに示す。偏差は $1.0[^\circ\text{C}]$ 以下でありばらつきの小さい結果となった。当然のことながら、深部ほど最低到達温度が高いため、過冷却解消温度の発生確率は高温側に増加する傾向になったと考えられる。

さらに、図－9に深さごとの発生確率を示す。過冷却解消が発生した範囲は深さ45[mm]までではあるが、全体の75%近くは深さ15[mm]までの範囲において発生していることがわかる。これは図－7の累積確率より、深さ15[mm]より深部の温度が発生確率のピークである $-7.5[^\circ\text{C}]$ 付近に達するまでに15[mm]までの範囲における各領域の過冷却解消が発生する累積確率が50%を超えているためと考えられる。

3.2 過冷却解消温度ごとの瞬間的含水率増加量

過冷却解消温度ごとの瞬間的含水率増加量の平均値を標準偏差と共に図－10に示す。

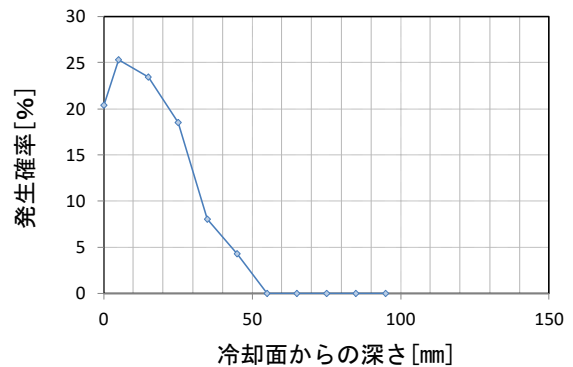
図－10より、微小要素の結果においては、過冷却解消温度の低下に伴い瞬間的含水率増加量が増加する傾向を示したのに対し、連続体においては $0.5[\text{vol.}\%]$ 程度の変化はあるものの平均的にはほぼ一定となった。過冷却度に応じて瞬間的含水率増加量が増加しない理由としては、連続体の冷却面は型枠との接触面側であるため、細孔構造が内部側より緻密化した可能性がある。今後、提案する理論モデルとの比較により検討していく予定である。

また標準偏差の平均値は $0.36[\text{vol.}\%]$ となり、微小要素の測定結果である $0.5 \sim 0.6[\text{vol.}\%]$ より小さい結果となった。これについても細孔構造の緻密化が影響している可能性が高い。

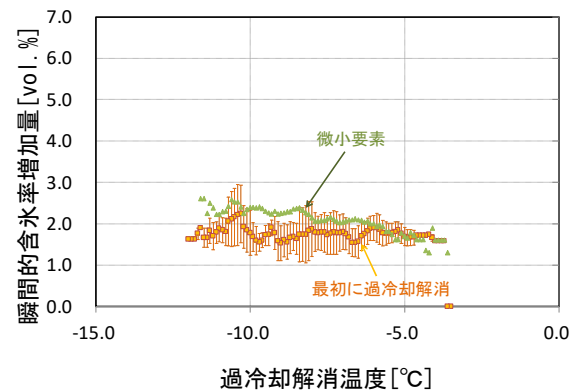
3.3 最低到達温度に対する瞬間的含水率増加量の累積発生確率

既報で提案した手法に基づき、過冷却解消温度の発生確率 $P(\theta)$ と過冷却解消温度に対する瞬間的含水率増加量の発生確率 $G(\theta, \Psi_i)$ から算出される最低到達温度ごとの瞬間的含水率増加量に対する累積発生確率 $K(\theta_L, \Psi_i)$ について、微小要素の結果と微小要素連続体の結果の比較として図－11に示す。

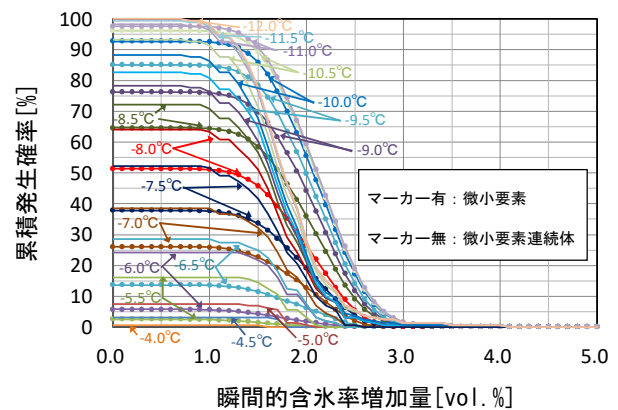
連続体では、過冷却解消温度が低下しても瞬間的含水率増加量が増加しなかったため、微小要素から得られた確率分布と比較すると、当然のことながら低温側において高い瞬間的含水率増加量が発生しない結果となった。



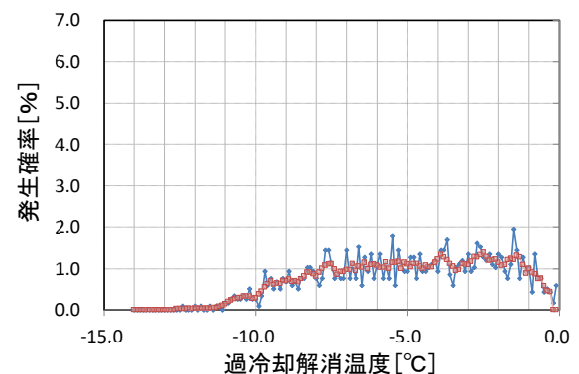
図－9 過冷却解消の発生確率分布
(最初に過冷却解消した箇所)



図－10 瞬間的含水率増加量の平均値
(最初に過冷却解消した箇所)



図－11 最低到達温度ごとの瞬間的含水率増加量の累積発生確率（最初に過冷却解消した箇所）



図－12 過冷却解消温度の確率密度分布
(微小要素連続体全体)

4. 微小要素連続体全体における検討

4.1 過冷却解消温度の発生確率

発生順序に関係なく測定中に過冷却解消が発生した場合の過冷却解消温度の発生確率を図-12に示す。この図に限り、全発生箇所に対する確率として算出しているためサンプル数に対する確率ではないことに留意が必要である。-8~-1[°C]程度まではほぼ一様の発生確率となっており、誘発により温度ごとの発生確率が平滑化されていることがわかる。

ここで深さごとの過冷却解消温度の出現確率分布を図-13に示す。

図-13より、深さ95[mm]までの範囲において過冷却解消の発生が見られ、図-9による検討と併せると、深さ55~95[mm]の範囲においては、過冷却解消が誘発によってしか生じておらず、単独の場合よりも高温側において過冷却解消が引き起こされていると言える。

また、位置が深くなるほど高温側に分布が移行しているとわかる。形状は似てはいるが、深さ55[mm]より内部では位置が深くなるほど分布の幅が狭くなり、ピーク値の確率も減少する。図-7に示した最初に過冷却解消した箇所の分布と比較すると、深さ25~35[mm]の範囲に同様の分布が出現すると思われる。深さ25[mm]、35[mm]の位置の分布におけるピーク値の確率を図-7と比較すると、図-7では3[%]に満たないが、図-13では3[%]を超えている。これは誘発により、単独の場合よりも発生確率が増加したためと考えられる。深さが変わっても発生確率がほぼ同形状を示す理由は、最初に深さ15[mm]までの範囲において過冷却解消が生じ、深さ45[mm]までは確実に誘発が生じることにより発生確率は深さに応じて変化しないため、その時点の温度分布に応じて高温側に同形状が現れ、それよりも内部になると徐々に誘発発生確率が低下したものと考えられる。

4.2 過冷却解消温度ごとの瞬間的含水率増加量

過冷却解消温度ごとの瞬間的含水率増加量の平均値を図-14に示す。図-10に示した最初に過冷却解消した箇所の場合の結果と比較すると、-4[°C]より高温側にも測定値が存在しており、微小要素を対象とした結果の延長線と比較的良好一致を示している。

ここで、深さごとの過冷却解消温度と瞬間的含水率増加量の関係を図-15に示す。図中には平均値に加え、偏差も示している。図-13と図-15より、直線関係を示している範囲は深さ25[mm]よりも内部側の領域であることがわかる。この領域においては、誘発により生じた過冷却解消の割合が高いと考えられる。

一方、表面、深さ15[mm]、25[mm]の位置においては、むしろ低温になるほど瞬間的含水率増加量が僅かに低下しており、標準偏差も表面側ほど増加している。微小要

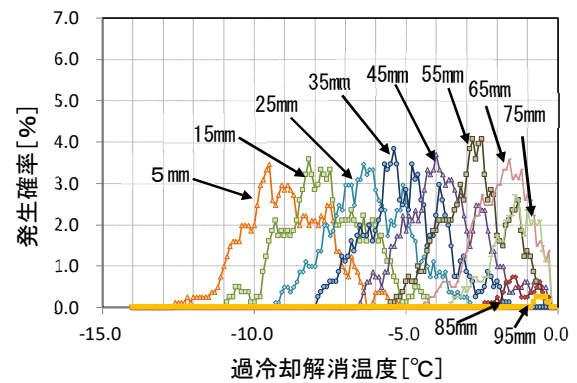


図-13 過冷却解消温度の確率密度分布
(表面からの深さによる比較)

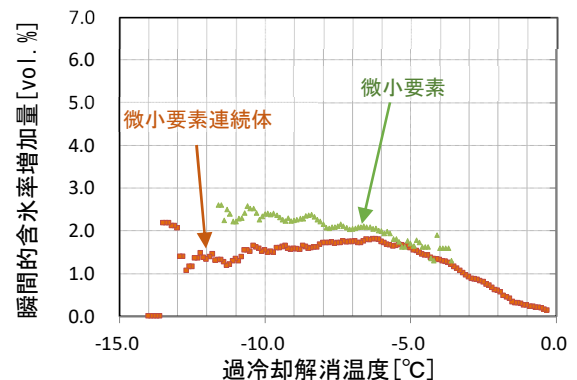


図-14 瞬間的含水率増加量の平均値
(微小要素連続体全体)

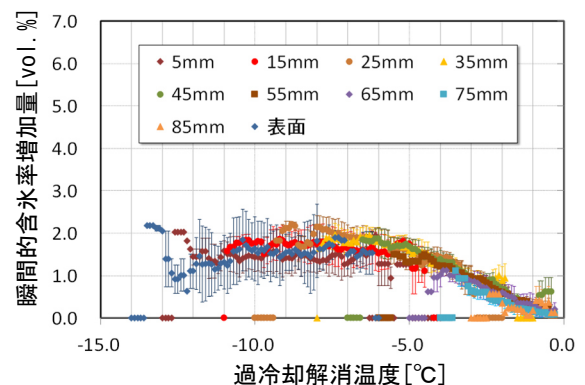


図-15 瞬間的含水率増加量の平均値
(表面からの深さによる比較)

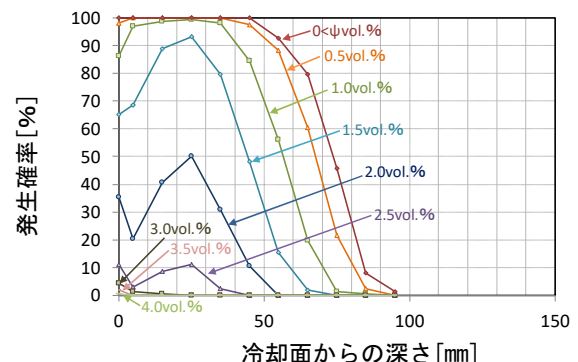


図-16 瞬間的含水率増加量の累積発生確率
(表面からの深さによる比較)

素の測定においては、標準偏差が 0.5~0.6[vol.%]に落ち着いていたが、連続体の表面近傍では 1.0[vol.%]以上になっているものも見受けられる。表面側ほど瞬間的含水率増加量の偏差が乱れる要因については、今後、型枠接触面側の細孔構造のばらつきについて検討する必要がある。

図-13と図-15の結果より、深さごとに求めた瞬間的含水率増加量の累積発生確率を図-16に示す。

図-16より、瞬間的含水率増加量が高くなる可能性が最大となる位置は深さ 25[mm]だとわかる。表面側がより低温ではあるが、発生確率の時間増分、誘発的作用、温度低下と瞬間的含水率増加量の関係の影響により、冷却面よりも少し内部側に最も危険な位置が存在するものと考えられる。

4.3 最低到達温度に対する瞬間的含水率増加量の累積発生確率

深さごとに最低到達温度に対する瞬間的含水率増加量の累積発生確率を作成した結果の例として、深さ 15[mm]の場合と 55[mm]の場合について、それぞれ図-17と図-18に示す。

最低到達温度の低下に伴い、瞬間的含水率が増加しやすい傾向にあることがわかる。深さ 55[mm]では瞬間的含水率増加量が増加するほど、単調に発生確率が低下しており、 -6.0°C 以下に冷却した際に 1.0[vol.%]程度の含水率増加量が発生し始める。一方、深さ 15[mm]では過冷却解消が生じれば少なくとも 1.0[vol.%]程度の含水率増加量が発生すると読み取れる。2.0[vol.%]以上の含水率増加量は深部では発生しないこともわかる。

5. 結論

- 1) 最初に過冷却解消する箇所のみの場合、過冷却解消が発生する範囲は深さ 45[mm]までの範囲であり、過冷却解消温度の確率分布については、微小要素の結果よりも、高温側の発生確率が増加する傾向にあった。これは位置が深くなるほど最低到達温度が上昇することから説明できる。
- 2) 誘発の影響を含めた場合には、深さ 95[mm]までの範囲において過冷却解消の発生が見られ、深さ 45[mm]までは確実に過冷却解消が生じた。
- 3) -6°C 程度以下の温度において過冷却度に応じて瞬間的増加量が増加せず、型枠接触面側における細孔構造の緻密化の影響が示唆された。
- 4) 誘発により内部側の過冷却解消発生が促進されても、過冷却解消温度が高く瞬間的含水率増加量が小さいため、凍害の発生においては深刻な問題となる可能性は低い。一方で、表面側の過冷却解消が低温側で増加しているため、この領域に対する適切な予測手法の確立が今後の課題と言える。

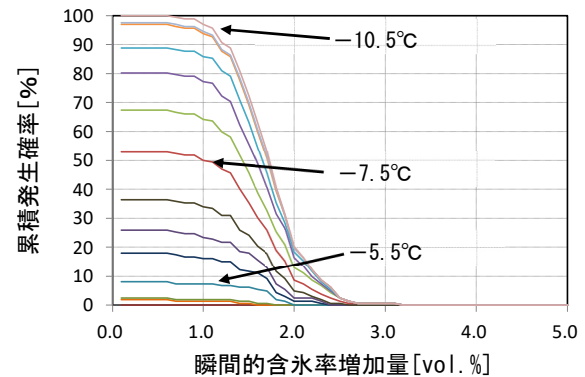


図-17 最低到達温度ごとの瞬間的含水率増加量の累積発生確率（深さ 15[mm]）

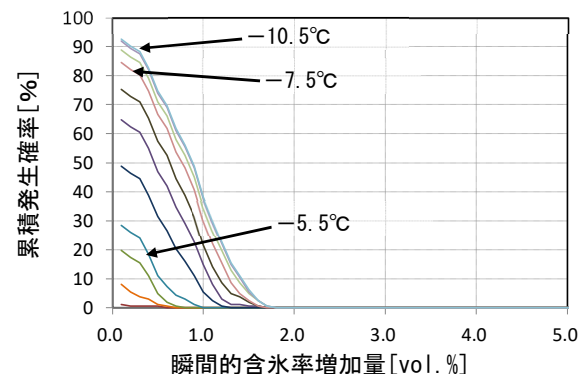


図-18 最低到達温度ごとの瞬間的含水率増加量の累積発生確率（深さ 55[mm]）

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) 岸本嘉彦, 高橋光一, 濱幸雄: 「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」, コンクリート工学年次論文集, Vol. 38, No. 1, pp.981-986, 2016.
- 5) 高橋光一, 岸本嘉彦, 濱幸雄, 崔亨吉: 「細孔溶液の過冷却解消温度と瞬間的含水率増加量の確率密度関数に及ぼす独立変数の影響に関する研究」, コンクリート工学年次論文集, Vol. 39, No. 1, pp.799-804, 2017.