# 論文 細孔溶液の凍結融解に伴う未凍結水の移動に関する研究

岸本 嘉彦\*1・濱 幸雄\*2・中村 暢\*3・本間 有也\*4

**要旨**:本研究では,凍結融解時に生じる材料内の未凍結水の移動を把握することを目的とし,ALC を対象に γ線照射装置を用いた含氷率分布測定手法を利用した実験を行った。まず,絶乾試験体を用いて材料自体の 挙動がγ線透過量に与える影響と補正方法について検討した。次に,高含水率試験体を用いてγ線照射装置 による含氷率および含水率の二次元分布測定実験を行い,凍結過程終了時,試験体の上面に液水が染み出て いることを目視で確認できた。この液水は融解過程終了時には存在しなかった。また温度,ひずみ,含氷率, 総水分量の時間変化から既往のモデルに基づき冷却面側からの結氷に伴う液水移動の挙動を説明できた。 **キーワード**:凍結融解,液水移動,含氷率,含水率,γ線

#### 1. はじめに

寒冷地のコンクリート構造物の主たる劣化現象であ る凍害の発生機構については、凍結に伴う未凍結水の移 動が主たる要因となる。細孔に存在する液体の熱力学的 結氷温度は相平衡の関係から細孔径に依存し、冷却時に は粗大な径から結氷を開始する<sup>1)</sup>。

図-1に示すように、結氷による体積膨張に伴う未凍 結水の移動が細孔表面に動圧を作用させ、この動圧が材 料の引張強度を超えた場合に破壊が生じると考えられて いる<sup>2)</sup>。一方、結氷後には水分化学ポテンシャルが低下 するため、図-2のように、温度低下に伴い周囲の未凍 結水を引き寄せ結氷を増大させる<sup>3)</sup>。このように、凍結 に伴う多孔質材料内の水分挙動は複雑な現象であり、適 切な耐久性予測のためには、凍結・融解過程における材 料内の水分の挙動を把握する必要がある。

これまでに筆者らは、材料内の含氷率分布の経時変化 の把握を目的として、非破壊かつ非接触測定が可能なγ 線照射装置を利用した含水率測定手法<sup>4)</sup>を含氷率測定に 応用する手法を提案した<sup>5)</sup>。まずは提案した手法の適用 性について検討するために、比較的細孔径の大きい空隙 量が多く、かつ細孔構造が比較的一様と考えられる材料 として、ALCを試験体とした実験により検討を行った。 まずは飽水試験体を用いた実験結果から、提案した手法 により結氷性状を概ね把握できることを示した。しかし、 実験においては、冷却面である底面から上面までの高さ 方向に対する一次元分布を想定したが、温度および含氷 率ともに水平方向を含む二次元分布を生じていた可能性 が高い。また、温度変化による試験体自体の挙動が測定 結果に及ぼす影響が懸念された。

そこで本研究では、凍結融解過程時の未凍結水の移動



図-2 化学ポテンシャルによる未凍結水の移動(負圧)

を二次元的に把握することを目的として, 既報 <sup>5</sup>に引き 続き ALC 試験体を用いた実験を行った。まず, 試験体の 温度変化による挙動が y 線透過量に及ぼす影響を明らか にするために絶乾状態の試験体を用いた実験を行い, 材 料挙動の影響を除外する補正方法について検討した。次 に, 高含水率試験体を用いて y 線照射装置による含氷率 および含水率の二次元分布測定実験を行ない, 凍結融解 時の未凍結水の移動について検討した。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 試験体

本研究においては、含氷率および含水率の経時変化の

*1 室蘭工業大学	大学院工学研究科くらし環境系領域	助教	博士 (工学)	(正会員)
*2 室蘭工業大学	大学院工学研究科くらし環境系領域	教授	博士 (工学)	(正会員)
*3 室蘭工業大学	大学院工学研究科建設環境工学専攻	博士後期課程	修士(工学)	(学生会員)
*4 室蘭工業大学	大学院工学研究科建築社会基盤系専攻	博士前期課程		(学生会員)

γ 線による検出を容易にするため、既報<sup>5</sup>と同様の既製
ALC を試験体に用いた。試験体の空隙率は 77.6[vol.%],
絶乾密度は 500[kg/m<sup>3</sup>], 圧縮強度は測定していないが,
カタログ値として 3.92[N/mm<sup>2</sup>]と示されている。

ALC 試験体は, 既製の ALC パネルを高さ 100[mm]× 幅 200[mm]×奥行き 30[mm]に切り出して作製した。含水 条件は絶乾状態と高含水率状態の 2 種類を用意した。高 含水率状態の試験体は, 飽水状態の達成を目指し, 実験 直前に 2 日間の真空飽水処理を行ったが, 試験体の輸送 中に多少の蒸発があり, 重量測定の結果, 実験時の容積 含水率は 74[vol.%]であった。絶乾試験体は重量が恒量に なるまで 105[℃]の乾燥炉に静置することにより含水率 を調整した。

試験体内部の水の凍結を補助的に確認するために試 験体に貼付した熱電対,ひずみゲージの位置を図-3に 示す。試験体の上面,底面を除く側面4面に対しては, センサーの上にエポキシ系接着剤を塗布し,さらに防湿 処理としてブチルゴムテープを貼付した。試験体表面と ブチルゴムテープの間には,熱電対およびひずみゲージ のケーブルが存在するが,エポキシ系接着剤により隙間 を十分に埋めるように配慮した。

#### 2.2 実験装置および実験条件

γ線照射装置を用いた実験装置の模式図を図-4,各 種実験条件を表-1に示す。

図-4に示すように垂直軸および水平軸の二次元方 向に移動可能な線源とディテクターの間に、内部に冷媒 を循環させた銅箱と表面に防水防湿処理をした発泡ウレ タン製断熱箱を設置した。試験体は断熱箱内部の銅箱上 面に試験体底面が接触するように設置した。

実験は降温過程,昇温過程の順に行い,実験中は,銅 箱内を流れる冷媒の到達温度を循環水槽により制御した。 冷媒の温度は,初期値を 20[℃]とし,降温過程の到達温 度を-10[℃],昇温過程の到達温度を 20[℃]に設定した。 この装置では冷媒温度の時間変化勾配を制御できないた め,時間変化は成り行きとなる。

冷媒温度の時間変化の測定結果を図-5に示す。結果 として、各過程開始から試験体が熱力学的定常状態に達 するまでに、降温過程では12時間,昇温過程では6時間 をそれぞれ要した。

γ線の照射箇所は試験体の高さ方向の中心軸と中心 軸から左右 80[mm]の位置の計3軸において,底面から高 さ0~90[mm]の範囲を2.5[mm]ごとにそれぞれ37点,計 111点を測定した。測定点の測定順序は,まず高さ0[mm] の位置における左軸,中心軸,右軸上の測定点3点を左 から順に測定する。次に線源およびディテクターの高さ 位置を上面側に設定値である2.5[mm]移動し,先と同様 に水平方向の3点を測定する。これを高さ90[mm]の位置



図-3 センサー貼付位置(線源側の側面)



図-4 実験装置模式図

表一1 実験条件

	降温過程	昇温過程	
冷媒到達温度[℃]	-10	20	
時間[hour]	12	6	
1点のγ 線照射時間[sec]	40	40	
試験体1回の測定時間[min]	74	74	
全照射回数[回]	8	4	
	γ 線透過量		
測定項目	冷媒温度 表面温度		
	周辺空気温度	ま 表面ひずみ	



まで繰り返し行った。測定点1点に対する照射時間は40 秒に設定した。そのため、試験体の底面から上面までの 1回の測定に74分を要した。本報では、高さ0[mm]から 90[mm]までの1回の測定を「照射回数」と定義する。1 回の照射回数を終えると,連続して次の照射回数の測定 を開始した。結果として,昇温過程および降温過程にお けるγ線の照射回数は,それぞれ8回,4回となった。

測定項目はγ線透過量,冷媒温度,表面温度,材料近 傍の空気温度,表面ひずみとした。材料の含水率および 含氷率はγ線透過量の変化から算出される材料密度の変 化から求めた<sup>5)</sup>。

# 材料挙動の影響と含氷率算出方法の検討 オ料挙動の影響についての検討

ここでは材料自体の挙動が含氷率の算定結果に及ぼ す影響について検討するために,凍結する水分が存在し ない絶乾試験体を用いて測定を行った。

降温過程における絶乾試験体中心軸の算出された含 氷率分布の時間変化を図-6に示す。図中の凡例にある 照射 1~8 とは,照射回数を意味する。

図-6より,高さ15[mm]以下の範囲において,算出される含氷率が100[vol.%]を超えて増加していることがわかる。これは,試験面と冷却面は密着しており隙間からのγ線透過量の変化による影響は考えにくく,試験体底面付近のγ線照射範囲には銅箱が含まれていることから,冷媒の温度低下に伴う密度変化の影響によるものと考えられる。

また高さ 40, 60[mm]付近の算出された含氷率が-50, -25[vol.%]といった負の値を示している。これは熱電対お よびひずみゲージのケーブルが集中する位置と一致して おり,ケーブルの温度変化がγ線透過量に影響を及ぼし ていると推察される。さらに,全領域において算出され る含氷率の変化が確認できた。

これらの結果は、左軸、右軸でも同様に見られ、また 昇温過程における挙動も三軸において共通の結果となっ た。絶乾状態であるにも関わらず、算出される含氷率に 変動が見られたことから、温度変化による材料自体の収 縮膨張が主たる原因となり、γ線透過量に無視できない 変動が生じていることを意味する。

したがって、今後のγ線透過量の測定結果から含氷率 を算出する際には、絶乾試験体におけるγ線透過量の測 定値を減算する補正を適用する。

## 3.2 含氷率の補正方法

絶乾試験体および高含水率試験体に対するγ線の透 過量をそれぞれ *Idry*[cps], *Iwet*[cps]とすると,次式により 表される。

$$I_{dry} = I_0 e^{-\mu_{dry}\rho_{dry}d} \tag{1}$$

$$I_{wet} = I_0 e^{-\mu_{wet}\rho_{wet}d} = I_0 e^{-\mu_{dry}\rho_{dry}d - \mu_{H_20}\rho_{H_20}d}$$
(2)

ここで, Ioは基準透過量[cps], µは質量吸収係数[cm<sup>2</sup>/g],



図-6 算出された含氷率分布の時間変化 (絶乾試験体)



写真-1 降温過程(凍結過程)終了時



写真-2 昇温過程(融解過程)終了時

ρ は密度[g/cm<sup>3</sup>], d は試験体の厚み[cm]であり, 添字の
 dry は絶乾試験体, wet は高含水率試験体, H<sub>2</sub>O は水分を
 意味する。

*ρH20*[g/cm<sup>3</sup>]は、材料単位容積あたりの水分子の質量を 意味し、次式により求まる。

$$\rho_{H_2O} = \frac{-\mu_{wet}\rho_{wet}d - \left(-\mu_{dry}\rho_{dry}d\right)}{\mu_{H_2O}d} \tag{3}$$

すなわち,材料挙動の影響を除外するためには,式(3) の分子にある -µdmpdmd を求める必要がある。よって, 本研究においては,前節にて得られた絶乾試験体の測定 結果から -µdmpdmd を温度の関数として作成し,これを 高含水率試験体の含氷率算出に用いた。本実験における 容積含氷率とは,材料単位容積あたりにおける氷の容積 の百分率を意味する。

## 4. 凍結融解に伴う未凍結水の移動に関する検討

ここでは,高含水率試験体を用いた実験結果により, 細孔溶液の凍結融解に伴う未凍結水の移動について検討 する。

# 4.1 目視観察

降温過程(以降,「凍結過程」と称す)および昇温過 程(以降,「融解過程」と称す)の各終了時に断熱箱の上 面を開け,試験体の様子を目視により観察した。凍結過 程および融解過程における試験体上面の様子を写真-1, 写真-2にそれぞれ示す。

**写真-1**に示すように、凍結過程終了時には試験体の 左上面部に液水の存在を目視により確認できた。しかし、 融解過程終了時には**写真-2**のように、この液水は存在 しなかった。試験体が飽水に近い高含水率であることか ら、細孔溶液の結氷に伴う体積膨張により未凍結水が試 験体上面へ押し出され、融解過程終了時には氷の融解に 伴う体積収縮により試験体内に戻ったものと考えられる。

断熱箱の各部材の全ての接合部においては、ビニール 製のテープを隙間なく貼付することにより気密性を確保 していること、測定前後の試験体の重量がほぼ変化して いないことから、試験体上面に見られた液水が融解過程 中に蒸発した可能性は低いといえる。

#### 4.2 温度分布と含氷率分布の時間変化

次に、二次元分布性状を確認するために、凍結過程に おける照射回数1,5,8回目の表面温度分布と含氷率 分布を図-7~図-9にそれぞれ示す。

図-7より,照射1回目では試験体表面温度が20[℃] 付近を保っており,含氷率も増加していないことが確認 できる。

次に図-8より,照射5回目になると試験体底面が-5[℃]に達し,高さ30[mm]付近では試験体右側の領域の 温度がわずかに低く,含氷率も同様に試験体右側の領加 が速い。温度低下の速度に不均一性が見られる理由とし ては,銅箱内を冷媒が移動するため銅箱表面の温度分布 に依存している可能性が挙げられるが,今回の実験にお いては,銅箱表面の温度を中心の1点のみしか測定して おらず,温度分布の確認はできていない。

さらに図-9より,照射8回目では試験体右側の温度 がさらに低下し,高さ50[mm]程度まで含氷率が増加して いる。

以上より、本実験においては凍結融解に伴う二次元的 な液水移動が底面右端部を起点に生じた可能性が高い。 4.3 高さごとの含氷率・温度・ひずみの時間変化

各測定点における凍結融解性状について検討するために、中心軸の高さ20,30[mm]における温度、ひずみ、 含氷率の時間変化を図-10,図-11にそれぞれ示す。 図中には水銀圧入法による細孔径分布の測定結果から算



出した含氷率の熱力学的理論値も示す。

まず図-10と図-11の両者共に,熱力学的理論値 と y 線透過量から算出した含氷率は概ね良い一致を示し ていることがわかる。

図-10より,高さ20[mm]の凍結過程について見ると, 温度が0[℃]以下に到達するのは約6時間後である。6~ 7時間後あたりに過冷却解消の影響らしき断続的な温度 の振幅が見られる。おそらく近傍に凍結が生じていると 考えられる。

また算出される含氷率の変化を見ると,実験開始から 負の値に向かっている。本算出手法は,前提として結氷 中に含水率が変化する場合には精度良く推定ができない 現状にあり,測定点の水分子が増加した場合には含氷率 が減少してしまう。つまり,測定点において周辺から液 水が流入している可能性が高い。その後,含氷率は徐々 に増加し,25[vol.%]程度に達すると増加が止まる。

ひずみの挙動に着目すると、結氷前にわずかに膨張ひ ずみが増加し、その後、温度が 0[℃]以下に達してから、 含氷率の増加とともに膨張側にさらに増加している。こ れは測定点における結氷の成長を裏付けるものといえる。 また高さ 20[mm]では、融解過程終了時において、残留ひ ずみが見られる。冷却面に近いほど、微破壊が生じてい るものと思われる。

次に融解過程では、13時間後に材料温度が0[℃]付近 に達すると、温度変化が2時間ほど停滞し、その後、再 び上昇を開始していることがわかる。これは結氷が融解 を開始し、15時間後には融解を完了していると思われる。

融解過程開始時には含氷率が一旦急激に増加してい るが、実際に結氷が増加しているとは考え難いため、お そらく液水が周辺に移動した可能性が高い。次のγ線照 射時には含氷率は理論値程度に戻っており、温度が再上 昇を開始する頃には、完全に融解していることがわかる。 また含氷率が0に戻るということは、含水率も実験開始 時と同程度に戻っていることを意味する。

温度上昇および含水率低下と同時に,ひずみの挙動も 収縮に転じていることから,融解が生じていることは確 定的である。

図-11より,高さ30[mm]における凍結過程に着目す ると,高さ20[mm]の場合と同様の傾向が見られる。特に 含氷率が負の値を示すタイミングが,高さ20[mm]の点の 含氷率が増加に転じるタイミングと同じである。つまり, 測定点よりも底面側の結氷が未凍結水を上部側に押し上 げている可能性が高い。

また,ひずみの挙動も測定開始時に一旦収縮側に増加 し,高さ30[mm]の点に結氷が始まると膨張側に転じてい る。最初の収縮は材料そのものの収縮と考えられる。

融解過程においても,基本的には高さ20[mm]と同様の



(照射回数8回目)

傾向が見られた。しかし、高さ 30[mm]においては、融解 過程開始時に含氷率の急激な増加は見られなかった。

さらに、図には示していないが、高さ位置が上面側で あるほど結氷量が少ないため、高さ 40[mm]程度まで傾向 を弱めながらも同様の現象が見られた。さらに他の2つ の測定軸においても同様の傾向が確認できた。

# 4.4 総水分変化量分布の時間変化

凍結融解に伴う未凍結水の移動について検討するために、凍結過程における照射回数1回目を基準とした総水分変化量(質量含水率+質量含氷率)の分布について、 照射回数2回目、5回目、8回目の結果を、図-12~ 図-14にそれぞれ示す。

図-12と図-13を比較すると,高さ10~30[mm]に おいて照射2回目から5回目かけて時間経過とともに高 さ10~30[mm]における総水分量が減少していることがわ かる。特に,照射2回目においては,総水分量の減少が 見られるのは右軸のみである。

図-13より,照射5回目においても僅かではあるが 底面側において右軸の総水分量の減少が,他の2軸より も大きいことがわかる。これは,結氷による体積膨張に より未凍結水が押し出されたことを立証している。また 高さ 60[mm]において,約 25~50[kg/m<sup>3</sup>](≒2.5~ 5.0[vol.%])の総水分量の増加が確認できた。このとき, 最も増加量が多かったのは中心軸である。上面側におい ては,中心軸と左軸における増加量が右軸よりも僅かに 大きい。すなわち,底面側で押し出された未凍結水が徐々 に左上部へ移動していることがわかる。

さらに、図-14より、照射回数8回目を見ると、高 さ 50[mm]以下の範囲における各測定点の総水分量の総 和が減少し、高さ 50[mm]よりも上部においては総水分量 の総和に増加が見られた。減少量と増加量の収支が一致 していないが、これは試験体の長軸方向の測定点間隔が 大きいこと、および測定精度の両者の影響が考えられる。 しかし、底面側から生じた結氷により、材料内の未凍結 水が鉛直方向へ押し出される移動現象を検出することが できたといえる。

以上の総水分変化量,含氷率分布,温度分布の結果よ り,今回の実験において,結氷は,まず試験体右側底面 から生じ,遅れて試験体中心部底面,次いで試験体左側 底面と順に拡大しながら,未凍結水を試験体左側上面方 向に押し上げ,最終的に試験体左側上面部に液水を染み 出させたと考えられる。融解時も同様に,氷の融解に伴 う体積収縮により,未凍結水が試験体内部に引き込まれ たと言える。

### 4. 結論

含氷率変化の検出がコンクリートより容易である ALCを試験体に用いて、細孔溶液の凍結融解時に生じる 材料内の未凍結水の移動を把握することを目的としたッ 線照射装置による含氷率分布測定実験を行った。まず、 絶乾試験体を用いて材料自体の挙動がッ線透過量に与え る影響と補正方法について検討し、次に、高含水率試験 体を用いてγ線照射装置による含氷率および含水率の二 次元分布測定実験を行った。得られた知見を以下に示す。

- 2)絶乾状態の試験体挙動による γ 線透過量の変動が含 氷率の算定に及ぼす影響は無視できないほど大きく, この影響を除去した含氷率の変動は熱力学的理論値 の変動とほぼ一致した。
- 2)凍結過程終了時,試験体の上面に液水が染み出ていることを目視で確認できた。この液水は融解過程終了時には存在しなかった。
- 3)温度、ひずみ、含氷率、総水分量の時間変化から既 往のモデルに基づき、冷却面側からの凍結融解に伴 う未凍結水の移動の挙動を説明できた。
- 4) コンクリート, モルタルは絶乾状態におけるγ線透 過量が ALC より減少するため, 今後は本測定手法の 適用性の拡張について検討が必要である。

#### 謝辞

本研究において, γ線照射装置の利用に際してご助力 頂いた,京都大学大学院工学研究科建築学専攻の鉾井修 一教授,小椋大輔准教授に深謝の意を表します。

#### 参考文献

- 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462号, pp.25-34,1996.
- 三橋博三,周志伝,多田眞作:微視的メカニズムを考慮したコンクリートの凍結作用による変形挙動の数理モデル,コンクリート工学論文集,第14巻, 第3号, pp.33-44,2003.
- 4) 小椋大輔,鉾井修一,松下敬幸,恩村定幸,小南和 也,安井義貴:強度の異なるコンクリートの熱・湿 気物性に関する研究:その 5 ガンマ線含水率測定 装置を用いた吸水実験による水分物性値の同定,日 本建築学会大会学術講演梗概集,D-2, pp.339-340, 2006.
- 5) 中村暢,岸本嘉彦,濱幸雄,鉾井修一,小椋大輔: γ線照射装置を利用した建築壁体の非定常含氷率 測定法に関する研究,日本建築学会大会学術講演梗 概集, D-2, pp.181-182, 2011.