論文 微小要素相互に生じる誘発を考慮した過冷却解消温度と瞬間的含氷 率増加量の発生確率予測モデルに関する研究

岸本 嘉彦*1

要旨:本研究においては、ランダム現象である過冷却解消を確率理論に基づき考慮し、任意の環境条件に対 する瞬間的含氷率増加量の発生確率を予測するモデルについて、微小要素の実験結果から、微小要素連続体 の実験結果を予測し、提案するモデルの妥当性について検討した。微小要素の過冷却解消に関する確率密度 関数を用いて微小要素連続体の瞬間的含氷率増加量の発生確率を算出した結果、瞬間的含氷率増加量が少量 の範囲において危険側の評価となったが、凍害発生の観点からはこの範囲の誤差は無視できる可能性が高い。 凍害劣化進行予測モデルの基礎段階として、提案した確率予測モデルは十分な妥当性を有していると言える。 キーワード:過冷却現象、凍害、劣化予測

1. はじめに

セメント硬化体の耐凍害性は、促進凍結融解試験に基 づき判断される方法^{例えば1)}が一般的であるが、これらの 方法は、十分な耐凍害性を有するかの判断を目的として おり、耐用年数を算出するものではない。任意の環境下 における耐用年数の算出、あるいは凍害劣化の進行を予 測する方法は未だ確立されていない現状にある。

任意の環境下における凍害劣化の進行を予測するためには、凍害発生機構を理論的に説明可能な物理モデル に基づく手法の適用が望ましい。セメント硬化体に生じ る凍害について、物理モデルに基づき実現象を説明可能 な発生機構モデルとしては、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モデル²⁾が挙 げられる。しかし、過冷却解消温度および過冷却解消に 伴う瞬間的含氷率増加量は、同一の環境条件においても 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。

これまでに筆者らは、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氷率増加量の発生確率を予測する モデルを提案した⁴⁾。また、微小要素を想定した 10[mm] 角のモルタル試験体(水セメント比 55[%]、セメント: 細骨材=1:3)を対象とした実験により、モデルに必要と なる過冷却解消温度の発生確率 $P(\theta)$ および過冷却解消温 度ごとの瞬間的含氷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 過冷却解消の誘発が生じており、瞬間的含氷率増加量が 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。さらに、検討対象を微小要 素連続体(以下、「連続体」と称す。)に移行し、過冷却 解消温度と瞬間的含氷率増加量の発生確率分布を実測結 果より作成,微小要素の場合の結果と比較・検討した⁶。

上述の既報⁴⁾⁵⁾のにおいて示しているように,現時点 では凍害劣化進行予測の基礎段階として,凍結融解作用 による破壊の影響(凍害劣化)がない最初(1回目の凍 結過程)に生じる過冷却解消のみを予測対象としている。 そこで本報では,微小要素から得られた過冷却解消に関 する確率密度関数と熱水分同時移動解析を組み合わせ, さらに,連続体において生じる微小要素相互の誘発を考 慮した過冷却解消予測モデルの提案,および提案した予 測モデルに基づき前報のでの冷却実験を模した解析を行 い,連続体の深さごとにおける過冷却解消に関する確率 密度分布を比較することにより,提案するモデルの妥当 性を検討することを目的とする。

2. 解析モデル

2.1 三相系熱水分同時移動モデル

気相,液相,固相の各相の水分には局所平衡が成立していると仮定すると,水分収支式,エネルギー収支式, 結氷条件式がそれぞれ式(1)~(3)として導出される。

$$\left(\frac{\partial \rho_{w} \psi_{w}}{\partial \mu}\right) \frac{\partial \mu}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda'_{Tv} \nabla T\right) + \nabla \cdot \left[\left(\lambda'_{\mu v} + \lambda'_{\mu w}\right) \nabla \mu\right] - \frac{\partial \rho_{i} \psi_{i}}{\partial t}$$
(1)

$$\overline{c\rho\psi}\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda\nabla T\right) + H_{vw}\left[\nabla \cdot \left(\lambda'_{Tv}\nabla T\right) + \nabla \cdot \left(\lambda'_{\mu v}\nabla \mu\right)\right] + H_{wi}\frac{\partial\rho_{i}\psi_{i}}{\partial t}$$
(2)

*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)

$$\mu = H_{wi} \log_e \left(\frac{T}{T_0} \right) \tag{3}$$

ここで, H は水分の相変化熱[J/kg], T は絶対温度[K], T₀は自由水の結氷温度[K](=273.16), cは比熱[J/kgK], t は時間[s], ψ は含水率および含氷率[m³/m³], λ は熱伝 導率[W/mK], λ'_{T} は温度勾配による水分伝導率[kg/msK], λ'":化学ポテンシャル勾配による水分伝導率 [kg/ms(J/kg)], μ は水分化学ポテンシャル(自由水基 準)[J/kg], ρ は密度[kg/m³], $\overline{c\rho\psi}$ は材料の平均容積比熱 $[J/m^{3}K]$ であり, $c_{m}\rho_{m}\psi_{m}+c_{w}\rho_{w}\psi_{w}+c_{i}\rho_{i}\psi_{i}$ として求まる。 添字のwは液水, vは水蒸気, iは氷, mは固体実質部を 意味する。また,水分化学ポテンシャル µ および相変化 熱Hは純水を想定しており,各種イオンの溶解は考慮し ない。これは、調合による細孔溶液の組成に対する影響 を無視し得るモデルが簡便と判断し、今後、影響を考慮 する必要が生じた場合に検討を開始するものとする。

本研究における含水率 ψ および含氷率ψ は、材料単 位容積当たりの液水容積、結氷容積の割合であり、過冷 却解消に伴い発生する含氷率の増加量を「瞬間的含氷率 増加量」と定義する。

2.2 熱力学的非平衡凍結水量予測モデル

過冷却解消温度の発生確率密度関数 P(θ) は実測結果 の多項式近似として得られ,温度θにおける瞬間的含氷 率増加量 ψ' の発生確率密度関数 $G(\theta, \psi')$ は平均値を熱 力学的平衡凍結量の 40[%], 標準偏差を 0.6[vol.%]とする 正規分布として近似する。熱力学的平衡凍結量は細孔径 分布から算出可能であり、既報 5において上述の関数近 似手法の妥当性を確認済みである。

次に,任意の最低到達温度 θ,および瞬間的含氷率増加 量 $\psi'_{i,set}$ に対する累積発生確率 $K(\theta_{i},\psi'_{i,set})$ は以下となる。

$$K(\theta_L, \psi'_{i,set}) = \int_{\theta_L}^{\theta} P(\theta) \int_{0}^{\psi_{i,set}} G(\theta, \psi'_i) d\psi'_i d\theta \tag{4}$$

瞬間的含氷率増加量の収束値をψ!...,破壊が生じる瞬 間的含氷率増加量の閾値をψidam とすると,破壊が生じる 瞬間的含氷率増加量の累積発生確率 $F_{dam}(\psi'_i)$ が式 (5) よ り求まる。 F_{dam}(ψ') 算出のイメージ図を図-1 に示す。

$$F_{dam}(\psi_i') = K(\theta_L, \psi_{i \ con}') - K(\theta_L, \psi_{i \ dam}')$$
(5)

以上より,微小要素連続体の温度変化に対応した破壊 が生じる瞬間的含氷率増加量の発生確率を算出できる。

2.3 最初に過冷却解消が生じる確率

算出手法のイメージ図を図-2に示す。

微小要素連続体においては温度θが位置 x および時 間tの関数として $\theta(x,t)$ と表され、過冷却解消温度の累 積確率分布を $F[\theta(x,t)]$ とすると、定義より、



図-2 最初に過冷却解消が生じる確率



$$F[\theta(x,t)] = \int_{a}^{0} P[\theta(x,t)] d\theta \tag{6}$$

(6)

ここで,
$$F[\theta(x,t)] = \int_{-\infty}^{0} P[\theta(x,t)] d\theta = 1$$
である。

過冷却解消温度の発生確率が P[θ(x,t)] である n 個の微 小要素で構成された微小要素連続体を考える。位置 x に おいて最初に過冷却解消が生じる際,位置 x 以外の微小 要素は時間tまでに凍結していない。つまり、各位置の $\theta(x,t)$ 以降に過冷却解消が生じる確率である $1-F[\theta(x,t)]$ を用いれば、時間 t において連続体の位置 x の微小要素 が最初に凍結する確率 $P_{cor}'[\theta(x,t)]$ は、次式で表せる。

$$P_{con}'[\theta(x,t)] = P[\theta(x,t)] \frac{\prod_{k=1}^{n} \{1 - F[\theta(x_k,t)]\}}{1 - F[\theta(x,t)]}$$
(7)

つまり,時間*t*における連続体としての過冷却解消温 度の発生確率 *P_{con}(t)* は次式となる。

$$P_{con}(t) = \sum_{k=1}^{n} P_{con}'[\theta(x_k, t)]$$
(8)

2.4 誘発を考慮した過冷却解消の発生確率の算出

算出手法のイメージ図を**図-3**に示す。瞬間的含氷率 増加量 ψ'_i に対する誘発発生確率を $\gamma(\psi'_i)$ とすると、 $\theta(x,t)$ における誘発発生確率 $P_{int}[\theta(x,t)]$ は次式となる。

$$P_{\text{int}}[\theta(x,t)] = \int_0^\infty \{G[\theta(x,t),\psi_i']\gamma(\psi_i')\}d\psi_i'$$
(9)

つまり、位置x で過冷却解消したとき、隣接した要素 に誘発を引き起こす確率は $P_{out}'[\theta(x,t)]P_{out}[\theta(x,t)]$ となる。

そこで、連続体において過冷却解消が生じる箇所をmとすると、位置xの要素が誘発により凍結する確率 $P_{int}[\theta(x,t)]$ は以下の式となる。

$$P_{\text{int}}'[\theta(x,t)] = \sum_{i=1}^{m} \left\{ P_{con}'[\theta(x_{i},t)] P_{\text{int}}[\theta(x_{i},t)] \prod_{h=i+1}^{m-1} P_{\text{int}}[\theta(x_{h},t)] \right\} + \sum_{i=m}^{n} \left\{ P_{con}'[\theta(x_{i},t)] P_{\text{int}}[\theta(x_{i},t)] \prod_{h=m+1}^{i-1} P_{\text{int}}[\theta(x_{h},t)] \right\}$$
(10)

すなわち,位置 x における誘発を考慮した過冷却解消 の発生確率を $P_{conint}[\theta(x,t)]$ は,最初に過冷却解消する確 率である $P_{con}'[\theta(x,t)]$ と誘発の影響により過冷却解消す る確率である $P_{int}[\theta(x,t)]$ の和となり,次式で表される。

$$P_{con\,int}'\left[\theta(x,t)\right] = P_{con}'\left[\theta(x,t)\right] + P_{int}'\left[\theta(x,t)\right]$$
(11)

4. 熱力学的非平衡凍結水量予測モデルの妥当性検討4.1.計算条件

解析対象を図-4に示す。本解析において微小要素連 続体は10[mm]角の微小要素が15個隣接した飽水モルタ ルを想定している。解析対象の長辺方向を深さ方向,か つX方向と定義し,解析対象はX=0[mm]の冷却面から 深さ150[mm]までの領域の一次元系とする。コントロー ルボリュームの中心点が測定点と一致するように差分刻 みはX=0[mm]~5[mm],X=145[mm]~150[mm]について は、5[mm]間隔とし、X=5[mm]~X=145[mm]については、 10[mm]間隔とした。時間刻みは1.0[s]一定とした。

解析対象の全領域を飽水状態(100[%RH])とし,初期温 度は,実測開始時における各測定点の平均値をそれぞれ 与えた。X=0[mm]については断湿条件,X=150[mm]につ いては断熱・断湿条件とした。

冷却面(X=0[mm])に接触する空気の温度条件は実験 条件と同様とした。すなわち、図-5に示すように、初





期温度を 5.0[℃], 冷却開始から-1.8[℃/h]の速度で-30.0[℃]まで温度が降下し, -30.0[℃]に達してからは一 定温度を保つこととした。

誘発の考慮については、前報⁶に基づき、瞬間的含氷 率増加量の増加に伴い発生確率が増加するものとして、 図-6に示す関数を用いるが、検討においては、比較の ため過冷却解消時に誘発が必ず起こると想定した場合 $(\gamma(\psi'_i)=1)$ についても検討を行った。図-6の式中に 示す ψ_{max} は全空隙率であり、前報⁶までの測定結果より 25[vol.%]を用いた。

4.2 微小要素連続体の温度分布の経時変化

温度分布の経時変化の計算結果を実測結果の一例と ともに図-7に示す。前報⁶の測定に用いた 300 体の微 小要素連続体においては,過冷却解消が観測された時間 は試験体ごとに異なり,6時間~10時間の範囲となった。

そこで、図-7より過冷却解消が生じた6時間~10時間の範囲内を見ると、解析結果と実測結果の誤差はおよそ±1.0[℃]以内であった。深さごとに見ると、深さ5[mm],15[mm]においては実測結果よりも 0.1~0.5[℃]温度が低く、一方、深さ 25[mm]以深では実測結果よりも 0.5[℃]程度温度が高い解析結果となった。この傾向は、他の実測結果と比較した場合においても同様であり、最大誤差は深さ 5[mm]に見られ、実測結果よりも 1.5[℃]程度低い結果となった。

4.3 過冷却解消温度の発生確率密度分布の解析結果

前節に示した温度分布の経時変化を用いて式(8)およ び式(9)より算出した最初に過冷却解消した箇所の過冷 却解消温度の発生確率密度分布 *P_{con}* [θ(*x*,*t*)] および *P_{con}*[θ(*x*,*t*)] を実測結果とともに図-8に示す。

 $P_{con}[\theta(x,t)]$ について、ピークを示す温度は-7.5[C]と 一致したものの、確率は実測よりも1.5[%]高い結果となった。また、-5.0~-6.5[C]の分布形状を再現できなかった。これは、微小要素の確率密度関数の形状が、連続体の最初に過冷却解消した箇所の実測結果と異なるため、分布の形状の再現については困難と言える。また、図には示していないが、深さ5[mm]、15[mm]において最初の 過冷却解消が 90[%]以上生じる結果となり、実測結果よりも表面側における過冷却解消を過大評価した。これは 解析の微小要素の温度分布の誤差による影響も含まれる。

4.4.誘発の影響を考慮した場合の解析結果

深さごとの過冷却解消温度の発生確率密度分布を,式 (11)により算出した後述する誘発考慮後の*P_{conint}* [*θ*(*x*,*t*)] とともに図-9に示す。

図-9より, 過冷却解消は深さ 95[mm]まで生じており, 最初の過冷却解消の発生範囲が深さ 5~45[mm]だったこ とから, 深さ 55~95[mm]の過冷却解消は誘発によっての み生じていることがわかる。また, 深さごとの確率分布

の形状が似ている傾向や,冷却面から深くなるほど分 布が高温側にシフトする傾向が見られた。





図-9の誘発考慮後の P_{conint} [$\theta(x,t)$]を図-8の P_{con} [$\theta(x,t)$] と比較する。ここで、 P_{conint} [$\theta(x,t)$] 算出に用いる瞬間的含氷率増加量に対する誘発発生確率について、瞬間的含氷率増加量によらず1として算出した。

過冷却解消の発生確率は誘発を考慮することにより 増加し,深さ5[mm]においては分布のピークよりも低温 側で,深さ25[mm]以降においてはピークよりも高温側で の過冷却解消が増加した。また,実測結果と比較すると, 分布は高温側に現れたものの,分布形状は良い一致を示 した。つまり,実測においては過冷却解消時に必ず誘発 による過冷却解消が生じていたものと考えられる。

4.4 冷却面からの深さに対する瞬間的含氷率増加量の累 積発生確率

冷却面からの深さに対する瞬間的含氷率増加量の累 積発生確率を後述の解析結果とともに図-10に示す。

瞬間的含氷率増加量が 1.0~2.5[vol.%]の範囲において, 累積確率のピークは深さ25[mm]の領域となった。このこ とから, 過冷却解消の累積確率と冷却面からの誘発の影 響が重なることにより、冷却面より少し内部に最も危険 な位置が存在すると考えられる。また、図-10による と、 $P_{conint}'[\theta(x,t)]$ は、全体的な形状を再現することはで きたものの,深さ 5[mm]における累積確率の減少および 深さ 25[mm]に生じる累積確率のピークは再現できなか った。この理由としては、連続体の瞬間的含氷率増加量 の実測結果においては、温度が低下するほど平均値が減 少する傾向が見られたが、提案する手法における細孔径 分布に基づく熱力学的平衡凍結量を用いた瞬間的含氷率 増加量の関数作成結果においては同様の傾向が見られな かったことによる。定量的な精度を求める場合であれば, 温度低下に伴う瞬間的含氷率増加量の減少を考慮すべき ではあるが、安全側の評価となるため、現時点では無視 できるものと判断した。

解析結果と実測結果の絶対誤差を見ると、深さ25[mm], 深さ35[mm]において、解析結果が実測結果を下回るもの の、誤差としては10[%]以内となり、この影響について 今後検討が必要と考えている。

また,深さ 25[mm]以深および瞬間的含氷率増加量が 1.0[vol.%]以下の範囲において,解析結果は実測結果を下 回っており,最大で 22[%]の誤差が生じた。これは微小 要素と連続体において細孔径分布がそもそも異なる領域 となったことに依存する。しかし,危険側の誤差の増加 は,瞬間的含氷率増加量が比較的少量の範囲であること から,耐久性低下には影響が小さいものと考えられる。

5.結論

本研究においては、ランダム現象である過冷却解消を 確率理論に基づき考慮し、任意の環境条件に対する瞬間 的含氷率増加量の発生確率を予測するモデルについて、 微小要素の実験結果から、微小要素連続体の実験結果を 予測し、提案するモデルの妥当性について検討した。得 られた知見は以下に示す。

・微小要素の瞬間的含氷率増加量の発生確率密度関数について、実測結果を再現することができなかった。このことから、同調合における細孔構造変化でも確率密度関数に及ぼす影響は大きく、現時点では、細孔径分布の測定が必要となる。

- ・微小要素の過冷却解消に関する確率密度関数を用いて 微小要素連続体の瞬間的含氷率増加量の発生確率を算 出した結果,瞬間的含氷率増加量が少量の範囲におい て危険側の評価となったが,凍害発生の観点からはこ の範囲の誤差は無視できる可能性が高い。
- ・ 凍害劣化進行予測モデルの基礎段階として,提案した 確率予測モデルは十分な妥当性を有していると言える。

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。

また実験,および解析結果は,当時,室蘭工業大学 工学研究科修士論文生だった高橋光一氏,工学部卒業論 文生だった三本彩奈氏の尽力の賜物である。ここに深謝 の意を表する。

参考文献

- 1) JIS-A-1148: コンクリートの凍結融解試験方法,日本 工業規格,2010.
- 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氷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.
- 6)岸本嘉彦,高橋光一,三本彩奈:「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氷率増加量 の発生確率分布に関する研究」,コンクリート工学年 次論文集, Vol. 40, No. 1, pp.789-794, 2018.
- 7)小椋大輔:「地下構造物の熱・湿気性状に関する研 究」,神戸大学博士論文,2000.
- 8)国立天文台編:理科年表(平成19年), 丸善出版, 2011.
- 9)Göran Hadenblad: Mositure Permeability of Mature Concrete, Cement Mortar and Cement Paste, Division of Building Materials Lund Institute of Technology, 1993.