

過冷却を考慮した多孔質建築材料の凍結融解過程における  
熱水分挙動と変形および破壊のメカニズムの検討

令和3年  
福井 一真



## 目次

### 第1章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	既往研究	2
1.2.1	建築材料の凍害	
1.2.2	建築材料内の水分の過冷却現象	
1.2.3	凍結融解過程の建築材料内の熱水分移動や変形の予測モデル	
1.3	研究の目的	8
1.4	論文の構成	8

### 第2章 熱分析による過冷却解消温度や含水率の増加速度、ひずみ変化の検討

2.1	はじめに	16
2.2	材料	16
2.3	示差走査熱量測定による過冷却解消温度や含水率の増加速度の検討	17
2.3.1	方法	
2.3.2	結果	
2.3.3	試験体ごとの含水率増加速度のばらつきの原因についての考察	
2.3.4	降温速度や試験体の含水率への過冷却解消温度の依存性についての考察	
2.3.5	材料の種類による示差走査熱量測定の結果の違いについての考察	
2.4	熱機械分析による凍結融解過程の材料のひずみ変化の検討	34
2.4.1	方法	
2.4.2	結果と考察	
2.5	まとめ	35

### 第3章 凍結融解実験による材料内の温度分布と表面のひずみの経時変化の測定

3.1	はじめに	38
3.2	凍結融解実験の方法	38
3.2.1	材料内の温度分布の測定	
3.2.2	材料表面のひずみの測定	
3.2.3	凍結融解実験や熱分析における実験条件の違い	
3.3	凍結融解実験の結果	42
3.3.1	材料内の温度分布	
3.3.2	材料表面のひずみ	

3.4	凍結融解実験の結果についての考察	47
3.4.1	材料の種類による過冷却の影響の違い	
3.4.2	過冷却が寸法の異なる試験体の熱水分挙動に与える影響の比較	
3.4.3	過冷却が寸法の異なる試験体の変形や破壊に与える影響の比較	
3.5	まとめ	52
第4章 凍結融解過程の熱水分同時移動と変形の予測のための基礎理論		
4.1	はじめに	54
4.2	凍結融解過程の不飽和材料内の熱水分同時移動	54
4.2.1	熱と水分の収支式	
4.2.2	氷と液水、水蒸気の平衡関係	
4.3	凍結融解過程の飽和材料内の水分の圧力変化や変形の予測	56
4.3.1	等温場における弾性体の構成則	
4.3.2	非等温場における弾性体の構成則	
4.3.3	多孔質弾性体の構成則	
4.3.4	複数の相が存在する空隙の圧力の扱い	
4.3.5	氷と液水の平衡関係	
4.4	まとめ	65
第5章 数値解析に用いる熱水分移動や変形に関わる材料の物性値		
5.1	はじめに	68
5.2	乾燥密度と空隙率	68
5.3	熱物性	68
5.3.1	比熱	
5.3.2	線膨張係数	
5.3.3	熱伝導率	
5.4	水分物性	70
5.4.1	平衡含水率関係	
5.4.2	水分伝導率	
5.5	機械物性	74
5.5.1	Young 係数と Poisson 比	
5.5.2	せん断弾性係数	
5.6	まとめ	75

第6章 建築材料内の空気圧の変化が水分移動に与える影響	
6.1 はじめに	77
6.2 材料内で空気の圧縮が生じる吸水過程の含水率分布の測定	78
6.2.1 実験方法	
6.2.2 実験結果と考察	
6.3 吸水実験を再現する空気・水分同時移動の解析	80
6.3.1 一次元の空気・水分同時移動の基礎方程式	
6.3.2 解析モデルと条件	
6.3.3 空気・水分同時移動の解析の手順	
6.3.4 解析に用いたレンガの空気と水分に関する物性値	
6.3.5 解析結果と考察	
6.4 まとめ	91
第7章 不飽和材料内の水分の過冷却を考慮した熱水分同時移動モデルの構築と異なる含水率における過冷却解消過程の比較	
7.1 はじめに	94
7.2 計算の方法	94
7.2.1 不飽和材料内の水分の過冷却を考慮した熱水分同時移動の基礎方程式	
7.2.2 熱水分同時移動解析における過冷却を含めた水分の状態の場合分け	
7.3 モデルの妥当性の検証のための数値解析	98
7.3.1 凍結融解実験を再現する解析モデルと条件	
7.3.2 解析結果と凍結融解実験中の材料内の温度分布の経時変化の比較	
7.3.3 実験と解析における凍結中の温度上昇の速度の違いの原因についての考察	
7.4 異なる含水率における過冷却解消過程の比較	106
7.5 まとめ	107
第8章 飽和材料内の水分の過冷却を考慮した熱水分・力学の連成解析モデルの構築	
8.1 はじめに	109
8.2 計算の方法	109
8.2.1 多孔質弾性体の構成則	
8.2.2 熱力学的平衡状態と非平衡状態における氷と液水の関係	
8.2.3 保存方程式	
8.2.4 熱水分・力学の連成解析における過冷却を含めた水分の状態の場合分け	

8.3	モデルの妥当性の検証のための数値解析	117
8.3.1	凍結融解実験を再現する解析モデルと条件	
8.3.2	解析結果と凍結融解実験中の材料表面のひずみと温度の経時変化の比較	
8.4	まとめ	123
<b>第9章 過冷却を考慮した飽和材料の変形と破壊のメカニズムの検討</b>		
9.1	はじめに	125
9.2	過冷却解消過程の材料内の水分の圧力と氷の飽和度の変化	125
9.3	材料内の水分の圧力と移動速度の関係	127
9.4	まとめ	129
<b>第10章 総括</b>		
10.1	論文のまとめ	131
10.2	今後の課題と展望	134
<b>Appendixes</b>		
A	構成則における界面自由エネルギーの影響の考慮についての検討	137
B	本研究では用いなかった既往研究中の凍結に起因して生じる圧力の予測モデル	142
B.1	材料内で水分が閉塞される場合に生じる静水圧	
B.1.1	多孔質弾性体の構成則	
B.1.2	材料内の水分の質量収支	
B.1.3	水圧とひずみの予測式の導出	
B.1.4	材料の弾性係数が大きい場合の近似	
B.2	凍結時の水分の体積増加が引き起こす液水の移流により生じる水圧	
B.3	氷が細孔壁に加える圧力	
C	水分拡散係数を得るためのガンマ線減衰法と Boltzmann 変換	154
C.1	ガンマ線減衰法と本研究で用いた測定装置の特性	
C.2	Boltzmann 変換	
D	熱水分・力学の連成解析で登場する係数行列の一覧	158
	記号表	162
	本研究に関する発表論文	166
	謝辞	169

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

多孔質建築材料内の水分の凍結は、相変化時の体積増加やそれに伴う液水の移動、アイスレンズの成長などにより材料に圧力が加わる原因となる [1]。建築材料の凍害は、これらの圧力によって生じる材料の組織のゆるみや微細なひび割れが累積され、表面の剥離や亀裂、壁体の剥落などを引き起こす現象である。凍害は寒冷地だけでなく比較的温暖な地域でも観察され [2]、セメント系やセラミック系の外装材 [3]、コンクリート [4]、粘土瓦やレンガといった焼成材料 [5, 6]、石材 [7]といった幅広い材料で起こりうる問題であり、水分に起因する建築材料の主要な劣化要因の一つである。また、近年では組積造建築の省エネルギー化のための断熱改修に伴う凍害リスクの増加の懸念から、国際的にも関心が高まっている [8, 9]。そのため、様々な環境条件において凍害のリスクを予測し、適切な対処方法を提案することが求められている。

多孔質材料内の水分の凍結はバルク水の融点に達しても始まらないことが知られている。この原因の一つは水分が熱力学的平衡状態において細孔径に応じた凝固点降下をおこすことである [10]。一方で、液体が凍結を始めるには結晶化の起点となる結晶胚芽が必要であり、その生成には界面の自由エネルギー障壁を乗り越えるだけの熱揺らぎが必要となる [11]。そのため、材料内の水分は熱力学的平衡状態を仮定して予測された凝固点より低い温度になっても凍結せず、液水のまま存在する過冷却状態となる場合がある。

材料内の水分が過冷却状態となる場合には凍結が始まる温度が低下するため、熱力学的平衡状態を仮定して予測された値より材料の含水率が小さくなったり、凍結融解作用を受ける時間が短くなったりすることや、実環境においては材料が受ける凍結融解のサイクル数が減少することが考えられる。このような材料の含水率や凍結融解作用を受ける時間、サイクル数は、実建築物の凍害リスクを評価するための指標として一般的に用いられている [8, 12, 13]。しかし、これらの既往研究では過冷却の影響は考慮されておらず、正確な凍害リスクの評価を行うために様々な環境条件や材料における過冷却の影響を把握する必要がある。

また、過冷却水の凍結は熱力学的平衡状態における凍結より急速であり、材料の急激な温度上昇と変形を引き起こすことが知られている [14]。さらに、既往研究では過冷却水の急速な凍結に伴う材料の膨張が融解後に残留するひずみと相関があることが示されている [14]。このような残留膨張は材料の組織のゆるみであり、凍結融解の繰り返しにより累積されることで材料が崩壊にいたる可能性がある [4]ことを考えると、過冷却は材料の熱水分挙動だけでなく変形や破壊性状にも大きな影響を及ぼしていると考えられる。

## 1.2 既往研究

この節では、まず、凍害の物理的メカニズムや材料の耐凍害性、凍結融解実験や実環境における破壊性状とそのメカニズムといった建築材料の凍害一般についての既往研究についてまとめる。次に、本研究で着目する材料内の水分の過冷却現象と、それが材料の熱水分挙動や変形、破壊に及ぼす影響について述べた既往研究についてまとめる。最後に、様々な環境条件における材料の熱水分挙動や変形、破壊性状について検討するための有効な手段と考えられる材料内の熱水分移動や水分の圧力変化、変形の予測モデルや数値解析手法と、それらを用いた過冷却に関する検討についても述べる。

### 1.2.1 建築材料の凍害

#### (a) 凍害の物理的メカニズム

凍害の物理的メカニズムについての研究はかなり古くから行われている。Collins [15]は、土壌の凍上と同様にアイスレンズの形成によりコンクリートの凍害が生じるとする考察を行った。一方で、Powers [16]は氷晶が材料に直接及ぼす圧力ではなく、凍結時の水分の体積膨張により押し出された液水が微細な細孔を通過する時に生じる圧力が凍害の原因とする説を提案した。近年では Collins [15]の説は十分硬化していないコンクリートの初期凍害を説明するために用いられ、硬化セメント系材料の凍害メカニズムとしては Powers [16]の説が最も広く受け入れられている [4]。

また、水分は凍結時に9%の体積増加を起こすため、材料内で水分が閉塞されている状況ではこの際に生じる圧力により材料が破壊にいたる可能性も考えられる。一般的なコンクリートは大気圧下での吸水によっては完全に飽水せず、気泡内に空気が残存しており、このような体積増加により生じる圧力はかなり少ない空気量で緩和されうるとされる [4]。一方で、中村と奥田 [17]は各種の焼成材料を三次元的に凍結させた場合は冷却速度が大きいほど破壊が起こりやすいことを示し、この原因を材料内部に不凍水が閉塞されやすくなるためと考察した。また、中村と奥田 [18]と中村ら [19]は、飽水させた焼成材料を用いた次元凍結融解実験と凍結過程の電気容量の測定結果から、細孔径の分布が広い材料の方が細い細孔内に不凍水が閉塞されやすく凍結時の水分の体積膨張により破壊が起こりやすいと考察した。実環境においても、中村ら [20, 21, 22]が寒冷地の花壇や外壁に用いられているレンガの凍結融解によるひび割れの原因について一連の現地調査、暴露試験、凍結融解実験を行い、材料内の凍結した部分によって内部に未凍結水が閉塞され、内部の圧力が上昇することが破壊の原因であることを示した。したがって、特に焼成材料においては水分の凍結時の体積増加が凍害の直接的な原因となる可能性が十分に考えられる。

なお、Fagerlund [1]は凍害のメカニズムを ice lens growth theory、hydraulic pressure theory、closed container theory に分類しており、これらは上記の3つのメカニズムにそれぞれ対応する。



## (b) 耐凍害性

材料単体の耐凍害性を予測するためには凍結融解試験が一般的に行われており、適切な実験条件の検討 [9, 23, 24] や、試験結果から材料の細孔構造や凍結中の最低温度、含水率などのパラメータと耐凍害性を統計的に結びつける試みが行われている [9, 25, 6, 26, 27, 28, 29]。例えば、Maage [6] は凍結融解試験の結果から統計的にレンガの細孔構造と耐凍害性の関係を検討し、空隙率が大きく  $3\ \mu\text{m}$  以下の直径の細孔の割合が大きいほど耐凍害性が低くなると結論付けた。ただし、引張強度と細孔構造はともに焼成の程度に依存するため、結果には引張強度の影響も間接的に反映されているとした。Elert et al. [29] も、焼成温度の異なるレンガを用いた凍結融解試験を行い、細孔構造と耐凍害性について同様の関係をみいだした。また、中村ら [27] は粘土瓦の細孔構造や吸水率などの特性と耐凍害性の関係を検討し、細孔の比表面積が耐凍害性を決定する最も有力な因子であることを示した。

さらに、実環境においても気候条件から凍害リスクを予測するための様々な指標が提案され [30]、地域や年代に応じた凍害リスクを比較するために用いられている [31]。さらに、材料内の温度や水分の分布を予測するための数値解析モデルと組み合わせた、より詳細な凍害リスクの評価も試みられている [8, 12, 13]。

## (c) 凍結融解実験における破壊性状とそのメカニズム

前述の中村と奥田 [17] は、各種の焼成材料を一次元的、または三次元的に凍結させ、凍結速度や強度の異方性と、破壊性状や破壊の起こりやすさの関係を検討した。特に、材料を一次元的に凍結した際の破壊性状は実環境でのものに近く、冷却方向に直角に層状の亀裂が生じ、また、冷却速度が小さいほど氷晶が成長しやすく破壊が起こりやすいことを示した。一方で、三次元的な凍結の場合は冷却速度が大きいほど破壊が起こりやすいことを示し、材料内部に不凍水が閉塞されやすくなるためと考察した。さらに、中村と奥田 [18] と中村ら [19] は一次元的な凍結について、細孔径の分布が広い材料の方が細い細孔内に不凍水が閉塞されやすいため破壊が起こりやすく、さらに、後の研究 [27] で細孔の比容積と耐凍害性の相関性についての統計的な検討の結果から、この不凍水の閉塞は  $100$  から  $400\ \text{nm}$  の半径の細孔で顕著に起こると考察した。

Wardeh and Perrin [32] は、気中凍結水中融解試験中のひずみの計測結果から Biot [33] の poroelasticity 理論に基づいて凍結により材料内で発生する圧力を計算し、氷と液水の界面が曲率を持つことにより生じる氷晶が細孔壁に及ぼす圧力 [34] の変形への寄与は小さく、材料内で水分が閉塞されることによる圧力の上昇が主な変形の原因であると述べた。また、試験体の物性値や実験方法と予測した圧力の大きさを比較し、材料の透水性が低い場合に内部で水が閉塞されやすくなることや、試験体の片面を湿布で覆った場合に凍結がその面から優先的に起こり水分流を妨げることが、劣化が促進される原因であると考察した。湿布の影響については、Sánchez de Rojas [23] も気中凍結水中融解試験の結果から同様の考察を行った。

Rangajec et al. [35]は、Fagerlund [1]に基づき粘土瓦の凍害のメカニズムを凍結により体積膨張を起こした水分が閉塞されるか、移動することで生じる圧力を原因とするもの（それぞれ closed container mechanism と hydraulic pressure mechanism）と、氷が不凍水呼び込むことによるアイスレンズの成長を原因とするもの（ice-lens mechanism）の計3つに分類し、気中凍結水中融解試験で観察された粘土瓦の破壊性状から、それぞれのメカニズムによる破壊の起こりやすさと材料の細孔構造の比較をおこなった。

#### (d) 実環境における破壊性状とそのメカニズム

Thomachot et al. [36]は、トンネルの壁面に用いられているレンガについて、凍害が起こるには高い飽和度を維持するための継続した水分供給と凍結融解の繰り返しが必要と述べた。中村ら [20, 21, 22]は、寒冷地の花壇や外壁に用いられているレンガの凍結融解によるひび割れの原因について一連の現地調査、暴露試験、凍結融解実験を行い、単純な一次元的な凍結よりむしろ、凍結融解が繰り返されることで凍結した部分によってレンガ内に未凍結水が閉塞され、内部の圧力が上昇することが破壊の原因であることを示した。また、このような状況では一度の凍結によりひび割れの発生にいたるほどの高い圧力が生じうることを示した。Iba et al. [2]は、現地調査により屋根瓦の劣化性状を分類し、それぞれの劣化が起こるメカニズムについて考察を行った。

このように凍害の物理的メカニズムに加え、現地調査や凍結融解試験、暴露試験を用いた材料の耐凍害性や破壊性状についての研究は数多く行われているが、ここで述べた研究では過冷却現象への注意は払われていない。これは、凍結融解中の材料の温度やひずみの経時変化の測定例が少なく、過冷却の有無や影響を確かめることが困難であることが理由と考えられる。また、ここで述べたような凍害に関する多くの研究では、主に現地調査や実験の結果に基づく統計的な検討や定性的な考察が行われている一方で、材料内の熱水分移動や水分の圧力変化、変形の予測モデルや数値解析手法は用いられておらず、凍結融解過程の材料内の熱水分移動や、水分の相変化や圧力の変化、変形のプロセスは定量的に明らかにされていない。

### 1.2.2 建築材料内の水分の過冷却現象

既往研究の中には、過冷却の影響について否定的なものもある。Powers and Helmuth [37]はセメントペーストの過冷却解消時の変形について、実験結果から過冷却度（過冷却による結氷温度の低下の度合い）が大きいほど変形が大きくなると述べたが、過冷却度は通常小さいか無視できる程度であるとした。また、Brun et al. [38]は多孔質材料内の水分のように、よく分断されている水分は過冷却状態になりにくいとし、熱力学的平衡状態を仮定して示差走査熱量測定（DSC）の結果から細孔構造を推定する方法を示した。

一方で、Wardeh and Perrin [39, 32]は熱力学的平衡状態における凝固点で水分が凍結するのは材料がかなりの割合のマイクロポアを有している場合に限り、焼成材料のようにメソポアを多く有する材料にはあてはまらないとし、DSC による結果から推定される降温過程の凍結水量と、細孔径分布から熱力学的平衡状態を仮定して予測される凍結水量を比較することで、瓦を用いた DSC 中に過冷却が起こったことを確認した。また、DSC では凍結が始まる温度にばらつきがあったが、凍結融解試験では 0 °C 付近で凍結が始まったことから、氷の生成が試験体の寸法や冷却速度に影響されると考察した。焼成材料内の水分の過冷却が観察されたその他の例として、Feng et al. [9]が示した凍結融解実験中の試験体中心部の温度の測定結果から、レンガ内の水分の過冷却解消に伴う急激な温度上昇があったことが示唆される。さらに、実環境においても Iba et al. [2]が屋根瓦表面で過冷却解消時の急激な温度上昇を観察した。

さらに、セメント系材料においても過冷却は観察されている。Grübl and Sotkin [14]は、セメント系材料を用いた実験室実験により材料の寸法や含水状態（大気圧下で吸水させたか真空吸水させたかの別）、凍結融解サイクル数と、過冷却解消時の結氷温度や温度上昇幅、変形量の関係について検討を行い、含水率が高いほど結氷温度が低くなる可能性があること、試験体の寸法が小さいほど結氷温度が低くなること、過冷却解消時の試験体の温度上昇幅が大きいほど変形が大きくなることなどの知見を得た。この研究は、建築材料内の水分の過冷却現象について最も詳しく検討したものの 1 つである。

また、桂ら [40]は、セメント系材料を用いた交流 2 電極法による凍結水量の計測と熱機械分析の結果から、Powers [16]の提案した凍結時の体積膨張により移動する液水の圧力が凍害の原因とする説を発展させ、特に過冷却水の凍結が急速な液水移動を引き起こし材料が破壊に至るという凍害機構を提示した。

他にも、鎌田ら [25]はコンクリートの耐凍害性と細孔構造の関係が明確にされていない原因の 1 つに、過冷却のような理論的な取り扱いが難しい現象が関与していることをあげた。実際に、過冷却解消温度はランダムであることが知られており [41]、建築材料に対しては岸本と高橋 [42]がモルタルを用いた降温過程の温度測定の結果から過冷却解消温度の確率分布の検討を行った。

このように、一部の研究においては過冷却の影響は小さいとみなされているものの、一般的には過冷却は材料の種類に関わらず幅広い実験条件や、時には実環境においても確認されており、材料の熱水分挙動だけでなく変形や破壊にも影響を及ぼしうることが示されている。さらに、耐凍害性の予測において過冷却の影響が無視できないことが示唆されているだけでなく、過冷却が凍害の原因であるという説も提案されている。また、このような過冷却の影響の大きさは材料の寸法や温度、含水状態といった実験条件に依存することが示されているため、様々な実験・環境条件において過冷却の影響を把握する必要があると考えられる。しかし、これらの既往研究においても過冷却に主眼をおいたものはかなり限られてお

り [14, 40, 42]、特にセメント系材料以外の材料において過冷却の影響と実験や環境条件との関係はほとんど明らかにされていない。

### 1.2.3 凍結融解過程の建築材料内の熱水分移動や変形の予測モデル

#### (a) 熱水分移動モデル

多孔質建築材料内の熱水分移動モデルは既に多く提案されている [43]一方で、建築材料を対象とし、広く受け入れられている凍結融解過程の熱水分移動モデルは少ない。近年においても、Zhou et al. [8]は凍害リスクの検討のために用いられている伝統的な熱水分移動モデルは材料内の水分の凍結融解過程を考慮していないと指摘した。

松本と馬 [44]が示した凍結融解過程の熱水分同時移動モデルは、粘土とグラスウールから構成される壁体 [45]、グラスファイバー板 [46]、ALC 壁体 [47]、粘土瓦 [48]など幅広い材料に適用されている。特に、畑野ら [47]と伊庭 [48] は、それぞれ建築外装材と粘土瓦を対象に環境条件と凍害性状の関係について検討を行った。Zhou et al. [8]も、自身が構築したモデルを用い、内断熱された組積造建築の凍害リスクの評価を目的として解析を行った。また、Gawin et al. [49]は水分の反応速度のモデルを用い、過冷却と凍結融解過程におけるヒステリシス、比較的速く温度が変化する場合に起こりうる非平衡状態での凍結融解を考慮した熱水分移動モデルを構築した。

なお、後述する熱水分・力学の連成解析モデルは完全な飽和状態や、飽和に近い状態を対象とし、主に氷と液水の二相の関係のみを扱っているのに対し、これらのモデルでは水蒸気を含めた三相の関係を考慮しているという特徴がある。

#### (b) 変形の予測モデル

ここでは、凍結に伴う水分の圧力変化や変形を予測するためのモデルについてまとめる。これらのモデルは材料内の熱水分移動を考慮していないため適用できる材料の寸法や境界条件は限られるものの、上述の材料内の熱水分移動モデルとともに、後述する熱水分・力学の連成解析モデルの基礎となるものである。既往研究では poroelasticity 理論 [33]や、それを基礎として発展した poromechanics 理論 [50]に基づくモデルが既に多く用いられている。これらのモデルの主な相違点として、変形の原因として考慮されている凍結による圧力発生のメカニズムがあげられる。次のような圧力が、モデルに応じて考慮されている。

- 特に材料が断湿されている場合に、凍結に伴う体積増加により水が空隙内で閉塞されることで生じる圧力 [51, 52, 53]
- Powers [16]が提唱した、凍結に伴う水分の体積増加により液水が細孔内を移動することで生じる圧力 [54, 55, 56]
- 細孔内の氷と液水の熱力学的平衡関係から導かれる吸引圧 (cryosuction) [32, 51, 52, 57, 58, 53, 54, 55, 56]

- Scherer [34]が示した氷晶が細孔壁に及ぼす圧力 (crystallization pressure) [32, 58, 54, 55, 56]
- Penttala [59]の理論に基づき、気泡を含有する空隙内の氷、液水、水蒸気の熱力学的平衡関係から導かれる圧力 [55]

また、三橋ら [60]は poroelasticity 理論 [33]や poromechanics 理論 [50]への言及はしていないものの、Penttala [59]の理論に基づくコンクリートの変形挙動の予測を行った。Zuber and Marchand [61]と Wardeh and Perrin [62]は凍結に伴う水分の圧力変化や変形に加え、材料内の水分移動を考慮したモデルを用いたが、温度分布を考慮していないため適用できる材料の寸法に制限があるとした [61]。

#### (c) 熱水分・力学の連成解析モデル

Zeng et al [63]は、poromechanics 理論 [50, 51, 52]に基づいた熱水分・力学の連成解析モデルを用いて凍結過程のセメント系材料のひずみ変化の計算を行い、計算結果が実験結果とよく一致することを示した。また、Koniorczyk [64]は前述の Gawin et al. [49]と同様に反応速度のモデルを用い、凍結融解のヒステリシスを考慮したモデルを構築した。さらに、Koniorczyk et al. [65]はこのモデルを発展させ、ひずみが弾性域を超えた場合の細孔構造の変化を組み込み、複数の凍結融解サイクルを経た劣化過程を予測できるモデルを提案した。Eriksson et al. [66]は、特に air-entrained コンクリートの熱水分・力学挙動に着目し、凍結中に空気で満たされた細孔に水分が移動することによる圧力の緩和を考慮して計算を行った。

このように、既にいくつかの研究では熱水分・力学の連成解析モデルが用いられているが、これらの研究の多くはモデルの構築や妥当性の検証を主な目的としており、対象とされている材料や環境条件が限られているのが現状である。特に、筆者の知る限りコンクリート系材料以外の材料を対象とした適用例はない。また、これらの研究では一般的な寸法の材料と比べて内部の温度や水分の分布が小さいと考えられる DSC や数ミリメートルから数センチメートル程度の寸法の試験体を用いた実験の結果との比較によりモデルの妥当性の検証が行われている。既往研究では透水係数の大きさが材料内で発生する水圧の大きさに影響をおよぼすことや、材料内に凍結が起こった箇所と起こっていない箇所が存在する場合に凍結が起こった箇所での水分移動が妨げられることで凍結していない箇所に液水が閉塞され、破壊が起こる可能性が示されている [18, 19, 20, 21, 22, 32]。そのため、このような水分の移動や分布の影響が大きくなりうる比較的寸法が大きい材料を対象とした妥当性の検証を行うことが重要と考えられる。

#### (d) 数値解析を用いた過冷却に関する検討

前述のとおり、Gawin et al. [49]は水分の反応速度のモデルを用い、過冷却を含めた非平衡状態での凍結融解と、ヒステリシスを考慮した熱水分移動モデルを構築した。また、前述の

Zeng et al [63]は熱水分・力学の連成解析モデルにおいて過冷却を考慮した。さらに、過冷却解消温度と、その時の材料の変形との関係についても検討を行った [67]。

ただし、Zeng et al. [63, 67]が行った数値解析では、単に設定した温度に達するまで含水率の増加を遅らせたり、解析対象の温度を急激に低下させたりすることで過冷却による結氷温度の低下や、凍結時の含水率の急激な増加が再現されており、過冷却解消過程のモデル化は一般性のあるものとはいえない。また、Gawin et al. [49]は計算結果を DSC 結果としか比較しておらず、Zeng et al. [63, 67]も数ミリメートル程度の寸法の試験体を対象とした計算しか行っていない。材料の寸法の大きさは既に述べたように内部の温度や水分の分布性状に大きな影響を及ぼす可能性があるだけでなく、過冷却水の結氷温度やその凍結時の膨張の大きさにも影響することが知られており [14]、過冷却の影響には寸法効果があると考えられる。そのため、微小な試験体と、実際の建築部材や凍結融解実験といった一般的な実験室実験の試験体の熱水分挙動や変形、破壊に過冷却が及ぼす影響はかなり異なると考えられ、より寸法が大きい材料を用いた検討が不可欠である。

以上のように、既にいくつかの研究では数値解析手法を用いて環境条件と凍害性状の関係 [47, 48]や、壁体の凍害リスク [8]についての検討が行われている。また、様々な圧力を考慮した変形の予測モデルが既に存在しており、これらの手法を組み合わせることで様々な材料や環境条件に応じて材料内で発生する圧力や変形の予測ができるようになる可能性がある。しかし、材料の変形の予測モデルに比べ、熱水分同時移動や、熱水分・力学の連成解析モデルを用いた既往研究はいまだに少ない。さらに、過冷却の影響についても検討しようとする試みは行われているものの、適切なモデルが存在しないのが現状である。

### 1.3 研究の目的

本研究では、以下の2点を目的とする。

- 様々な実験条件において、建築材料内の水分の過冷却が材料の熱水分挙動や変形・破壊に与える影響を明らかにすること
- 熱水分移動モデルと熱水分・力学の連成解析モデルを用い、過冷却に着目して凍結融解過程における材料内の熱水分移動や水分の圧力変化、変形のプロセスや、破壊のメカニズムを明らかにすること

### 1.4 論文の構成

本論文の構成の模式図を Fig. 1.1 に示す。

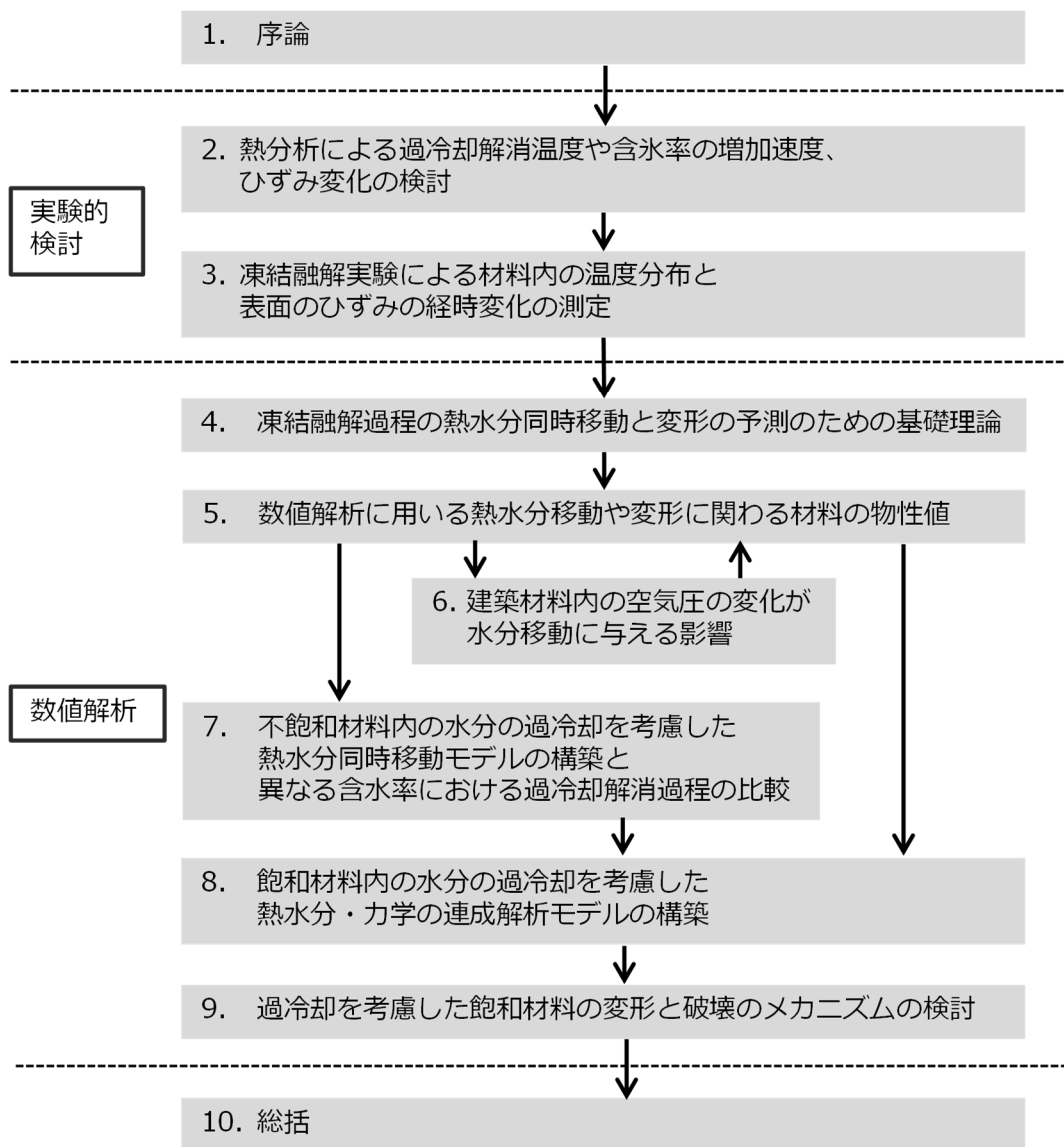


Fig. 1.1 本論文の構成の模式図

第2章と第3章では、まず、過冷却解消時の建築材料の熱水分挙動や変形についての実験的検討について述べる。第2章では、熱分析手法により過冷却解消温度と含水率の増加速度、ひずみ変化の検討を行う。熱分析は建築材料を用いた一般的な実験室実験の試験体や実際の建築部材よりかなり小さい試験体を用いる手法であり、材料内の水分や温度分布の均一性が担保されるため過冷却に関する基礎的な情報を収集するために有効な手法と考えられる。一方で、第3章ではより一般的な建築材料に近い寸法の試験体を用いた凍結融解実験を行い、材料内の温度分布と表面のひずみの経時変化の測定を行う。また、実験結果を第2章で行う熱分析結果と比較し、過冷却の影響の寸法効果について検討するとともに、過冷却が比較的寸法が大きい材料の熱水分挙動や変形、破壊に与える影響を明確にする。

第4章から第9章では、過冷却を考慮した熱水分移動モデルや熱水分・力学の連成解析モデルを用いた検討について述べる。まず、第4章では既往研究で用いられている基礎理論についてまとめる。次に、第5章では数値解析に用いる物性値についてまとめる。第6章では、第5章で行った水分拡散係数を求めるための吸水実験において問題となりうる、材料の内部で吸水に伴い圧縮される空気の圧力変化が水分移動に与える影響を明らかにする。

第7章では、過冷却を考慮した不飽和材料内の熱水分同時移動モデルを構築し、解析結果を第3章で行った凍結融解実験の結果と比較することで妥当性の検証を行う。また、含水率と含氷率の解析結果から様々な含水率における過冷却解消過程の違いについての考察を行う。次に、第8章では、第7章で構築したモデルを発展させ、過冷却を考慮した飽和材料内の熱水分・力学の連成解析モデルを構築する。第9章では、第8章で構築したモデルを用いた数値解析により、凍結融解実験中の過冷却解消過程における材料内の熱水分移動と水分の相変化、圧力変化、変形のプロセスを明らかにし、凍結による破壊のメカニズムについて検討を行う。

最後に、第10章では本論文の総括を行う。

## 第1章の参考文献

- [1] G. Fagerlund, Internal frost attack-state of the art: suggestions for future research (Report TVBM (Intern 7000-rapport); Vol. 7110), Division of Building Materials, LTH, Lund University, 1997.
- [2] C. Iba, A. Ueda and S. Hokoi, "Field survey on frost damage to roof tiles under climatic conditions," *Structural Survey*, vol. 34, pp. 135-49, 2016.
- [3] 日本建築学会, 日本建築学会環境基準 AIJES-H0003-2013 建物における湿害の診断と対策に関する規準・同解説, 日本建築学会, 2013.
- [4] 洪悦郎, 鎌田英治, "コンクリートの凍害と初期凍害: そのメカニズムについて," *コンクリート工学*, vol. 16, pp. 1-11, 1978.
- [5] 田中稔, 粘土瓦ハンドブック, 技報堂出版, 1980.
- [6] M. Maage, "Frost resistance and pore size distribution in bricks," *Materials and Structures*, vol. 17, pp. 345-50, 1984.
- [7] J. Ruedrich, D. Kirchner and S. Siegesmund, "Physical weathering of building stones induced by freeze-thaw action: a laboratory long-term study," *Environmental Earth Sciences*, vol. 63, pp. 1573-86, 2011.
- [8] X. Zhou, D. Derome and J. Carmeliet, "Hygrothermal modeling and evaluation of freeze-thaw damage risk of masonry walls retrofitted with internal insulation," *Building and Environment*, vol. 125, pp. 285-98, 2017.



- [9] C. Feng, S. Roels and H. Janssen, "Towards a more representative assessment of frost damage to porous building materials," *Building and Environment*, vol. 164, p. 106343, 2019.
- [10] G. Fagerlund, "Determination of pore-size distribution from freezing-point depression," *Materials and Structures*, vol. 6, pp. 215-25, 1973.
- [11] N. H. Fletcher, *The chemical physics of ice*, Cambridge University Press, 1970.
- [12] J. Kočí, J. Maděra, M. Keppert and R. Černý, "Damage functions for the cold regions and their applications in hygrothermal simulations of different types of building structures," *Cold Regions Science and Technology*, vol. 135, pp. 1-7, 2017.
- [13] J. Kočí, J. Maděra, V. Pommer and R. Černý, "Analysis of the frost-induced damage of building enclosures on the territory of the Czech Republic," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, p. 3421801, 2018.
- [14] P. Grübl and A. Sotkin, "Rapid ice formation in hardened cement paste, mortar and concrete due to supercooling," *Cement and Concrete Research*, vol. 10, pp. 333-45, 1980.
- [15] A. R. Collins, "The destruction of concrete by frost," *Journal of the Institution of Civil Engineers*, vol. 23, pp. 29-41, 1944.
- [16] T. C. Powers, "A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete," *Journal of the American Concrete Institute*, vol. 16, pp. 245-72, 1945.
- [17] 中村雅彦, 奥田進, "一次元および三次元冷却法によるセラミックスの凍害現象の比較," *窯業協会誌*, vol. 84, pp. 325-32, 1976.
- [18] 中村雅彦, 奥田進, "一次元冷却下でのセラミックスの凍害におよぼす粒子配向の影響," *窯業協会誌*, vol. 84, pp. 372-76, 1976.
- [19] 中村雅彦, 都賀谷紀宏, 奥田進, "多孔性セラミックスの一次元冷却条件下での耐凍害性におよぼす気孔径分布の影響," *窯業協会誌*, vol. 85, pp. 549-54, 1977.
- [20] 中村大, 後藤隆司, 伊藤陽司, 山下聡, 鈴木輝之, 山崎新太郎, "北海道北見市において発生した煉瓦の凍害現象," *Journal of MMIJ*, vol. 127, pp. 219-29, 2011.
- [21] 中村大, 後藤隆司, 伊藤陽司, 山下聡, 鈴木輝之, 山崎新太郎, "煉瓦の凍害機構に関する検証実験," *Journal of MMIJ*, vol. 127, pp. 256-66, 2011.
- [22] 中村大, 川口貴之, 千葉貴久, 伊藤陽司, 渡邊達也, 山下聡, "JR 北見駅駐車場レンガ壁で生じた凍害の発生メカニズムの解明," *Journal of MMIJ*, vol. 132, pp. 14-21, 2016.
- [23] M. I. Sánchez de Rojas, F. P. Marín, M. Frías, E. Valenzuela and O. Rodríguez, "Influence of freezing test methods, composition and microstructure on frost durability assessment of clay roofing tiles," *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 2888-97, 2011.

- [24] A. Al-Omari, K. Beck, X. Brunetaud, Á. Török and M. Al-Mukhtar, "Critical degree of saturation: A control factor of freeze–thaw damage of porous limestones at Castle of Chambord, France," *Engineering Geology*, vol. 185, pp. 71-80, 2015.
- [25] 鎌田英治, 千歩修, 田畑雅幸, 田中宏和, "コンクリートの耐凍害性におよぼす細孔構造の役割についての統計的解析," *日本建築学会構造系論文集*, no. 487, pp. 1-9, 1996.
- [26] 田畑雅幸, 洪悦郎, 鎌田英治, "コンクリートの凍害の環境要因効果に関する実験的研究: コンクリートの耐凍害性におよぼす環境要因の影響 (その 1) ," *日本建築学会構造系論文報告集*, no. 367, pp. 8-15, 1986.
- [27] 中村雅彦, 浜昭徳, 松本晋一, 奥田進, P. P. Hudec, "粘土瓦の凍害性の間接評価," *窯業協会誌*, vol. 94, pp. 1149-56, 1986.
- [28] 三橋博三, 成田健, 平井和喜, "コンクリートの凍害劣化確率モデルに関する研究," *日本建築学会構造系論文報告集*, no. 450, pp. 1-6, 1993.
- [29] K. Elert, G. Cultrone, C. R. Navarro and E. S. Pardo, "Durability of bricks used in the conservation of historic buildings: influence of composition and microstructure," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp. 91-99, 2003.
- [30] 浜幸雄, 松村光太郎, 田畑雅幸, 富板崇, 鎌田英治, "気象因子を考慮したコンクリートの凍害劣化予測," *日本建築学会構造系論文集*, no. 523, pp. 9-16, 1999.
- [31] C. M. Grossi, P. Brimblecombe and I. Harris, "Predicting long term freeze–thaw risks on Europe built heritage and archaeological sites in a changing climate," *Science of The Total Environment*, vol. 377, pp. 273-81, 2007.
- [32] G. Wardeh and B. Perrin, "Freezing–thawing phenomena in fired clay materials and consequences on their durability," *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 820-28, 2008.
- [33] M. A. Biot, "General theory of three-dimensional consolidation," *Journal of Applied Physics*, vol. 12, pp. 155-64, 1941.
- [34] G. W. Scherer, "Crystallization in pores," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1347-58, 1999.
- [35] J. Ranogajec, P. Kojić, O. Rudić, V. Ducman and M. Radeka, "Frost action mechanisms of clay roofing tiles: case study," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 24, pp. 1254-60, 2012.
- [36] C. Thomachot, N. Matsuoka, N. Kuchitsu and M. Morii, "Frost damage of bricks composing a railway tunnel monument in Central Japan: field monitoring and laboratory simulation," *Natural Hazards and Earth System Sciences*, vol. 5, pp. 465-76, 2005.
- [37] T. C. Powers and R. A. Helmuth, "Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing," *Proceedings of the Highway Research Board*, vol. 32, pp. 285-97, 1953.

- [38] M. Brun, A. Lallemand, J. Quinson and C. Eyraud, "A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: the thermoporometry," *Thermochimica Acta*, vol. 21, pp. 59-88, 1977.
- [39] G. Wardeh and B. Perrin, "Analysis of strains in baked clay based materials during freezing and thawing cycles," *Journal of Building Physics*, vol. 29, pp. 201-17, 2006.
- [40] 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治, "過冷却水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*, vol. 10, pp. 51-63, 1999.
- [41] R. A. Shaw, A. J. Durant and Y. Mi, "Heterogeneous surface crystallization observed in undercooled water," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 9865-68, 2005.
- [42] 岸本嘉彦, 高橋光一, "過冷却現象の確率分布に基づく熱力学的非平衡凍結確率予測モデルの構築: 提案する予測モデルの定式化と飽水モルタル微小要素を対象とした実験," *日本建築学会環境系論文集*, vol. 84, pp. 135-42, 2019.
- [43] J. M. P. Q. Delgado, N. M. M. Ramos, E. Barreira and V. P. de Freitas, "A critical review of hygrothermal models used in porous building materials," *Journal of Porous Media*, vol. 13, pp. 221-34, 2010.
- [44] 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*, no. 482, pp. 25-34, 1996.
- [45] M. Matsumoto, S. Hokoi and M. Hatano, "Model for simulation of freezing and thawing processes in building materials," *Building and Environment*, vol. 36, pp. 733-42, 2001.
- [46] S. Hokoi, M. Hatano, M. Matsumoto and M. K. Kumaran, "Freezing-Thawing Processes in Glass Fiber Board," *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, vol. 24, pp. 42-60, 2000.
- [47] 畑野雅範, 銚井修一, 松本衛, "ALC 壁体における凍結・融解過程に関する研究," *日本建築学会計画系論文集*, no. 545, pp. 23-28, 2001.
- [48] 伊庭千恵美, 粘土瓦の水分移動特性と温暖地における凍結・融解過程に関する基礎的研究, 京都大学博士論文, 2010.
- [49] D. Gawin, F. Pesavento, M. Koniorczyk and B. A. Schrefler, "Non-equilibrium modeling hysteresis of water freezing: Ice thawing in partially saturated porous building materials," *Journal of Building Physics*, vol. 43, pp. 61-98, 2019.
- [50] O. Coussy, *Poromechanics*, John Wiley & Sons, 2004.
- [51] O. Coussy, "Promechanics of freezing materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 53, pp. 1689-1718, 2005.
- [52] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Poroelectric model for concrete exposed to freezing temperatures," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, p. 40-48, 2008.

- [53] Q. Zeng, T. Fen-Chong and K. Li, "Elastic behavior of saturated porous materials under undrained freezing," *Acta Mechanica Sinica*, vol. 29, pp. 827-35, 2013.
- [54] 堀江諒, 新戸雄介, 栗山広毅, 名和豊春, "凍結融解時の収縮低減剤混和セメントペーストの膨張収縮挙動の予測," *セメント・コンクリート論文集*, vol. 68, pp. 442-49, 2014.
- [55] 堀江諒, 新戸雄介, 名和豊春, "セメント硬化体の凍結融解作用による変形挙動予測," *セメント・コンクリート論文集*, vol. 69, pp. 425-32, 2015.
- [56] F. Gong, E. Sicat, D. Zhang and T. Ueda, "Stress analysis for concrete materials under multiple freeze-thaw cycles," *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 13, pp. 124-34, 2015.
- [57] G. Wardeh, M. A. S. Mohamed and E. Ghorbel, "Analysis of concrete internal deterioration due to frost action," *Journal of Building Physics*, vol. 35, pp. 54-82, 2010.
- [58] Z. Sun and G. W. Shcerer, "Effects of air voids on salt scaling and internal freezing," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 260-70, 2010.
- [59] V. Penttala, "Freezing-induced strains and pressures in wet porous materials and especially in concrete mortars," *Advanced Cement Based Materials*, vol. 7, pp. 8-19, 1998.
- [60] 三橋博三, 周志云, 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*, vol. 14, pp. 33-44, 2003.
- [61] B. Zuber and J. Marchand, "Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action Part 1: Description of the mathematical model," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 1929-39, 2000.
- [62] G. Wardeh and B. Perrin, "Numerical modelling of the behaviour of consolidated porous media exposed to frost action," *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 600-08, 2008.
- [63] Q. Zeng, T. Fen-Chong, P. Dangla and K. Li, "A study of freezing behavior of cementitious materials by poromechanical approach," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 48, pp. 3267-73, 2011.
- [64] M. Koniorczyk, "Coupled heat and water transport in deformable porous materials considering phase change kinetics," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 81, pp. 260-71, 2015.
- [65] M. Koniorczyk, D. Gawin and B. A. Schrefler, "Modeling evolution of frost damage in fully saturated porous materials exposed to variable hygro-thermal conditions," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 297, pp. 38-61, 2015.
- [66] D. Eriksson, T. Gasch, R. Malm and A. Ansell, "Freezing of partially saturated air-entrained concrete: A multiphase description of the hygro-thermo-mechanical behaviour," *International Journal of Solids and Structures*, Vols. 152-53, pp. 294-304, 2018.

- [67] Q. Zeng, K. Li and T. Fen-Chong, "Effect of supercooling on the instantaneous freezing dilation of cement-based porous materials," *Journal of Building Physics*, vol. 40, pp. 101-24, 2016.

## 第2章 熱分析による過冷却解消温度や含水率の増加速度、ひずみ変化の検討

### 2.1 はじめに

第1章で述べた通り、多孔質材料内の過冷却水の凍結は熱力学的平衡状態における凍結と比べて低い温度で始まり、急速な相変化にともなう潜熱の放出による材料の温度上昇と、膨張を引き起こすことが知られている [1]。既往研究では、このような過冷却の影響の大きさが材料の寸法や温度、含水状態といった実験条件によって左右されることが示されている [1,2,3]が、特にセメント系材料以外の材料の熱水分挙動や変形、破壊に過冷却が及ぼす影響と、実験や環境条件との関係はほとんど明らかにされていない。

建築物の凍害リスクの評価のための材料の含水率や、凍結融解作用を受ける時間やサイクル数の予測は一般的に過冷却を考慮せずに行われている [4,5,6]が、過冷却によって材料内の水分が凍結を始める温度が低下する場合には正確な予測を行うことができないことが考えられる。また、凍結中の材料の含水率増加速度が大きいほど材料内で発生する圧力は大きくなると考えられており [7]、桂ら [8]は特に過冷却水の凍結時の急速な氷の成長にともなう液水の移動が材料の破壊を引き起こすという凍害機構を提示した。したがって、過冷却に関する基礎的な情報として、様々な実験や環境条件における過冷却解消温度や凍結中の含水率の増加速度を把握することは特に重要と考えられる。

そこで、本章では熱分析手法である示差走査熱量測定 (DSC) を用い、異なる温度と含水率の条件における建築材料内の水分の過冷却解消温度と含水率増加速度の検討を行う。さらに、材料の変形や破壊に関する基礎情報として、同じく熱分析手法である熱機械分析 (TMA) を用い、過冷却解消過程を含めた凍結融解中の材料のひずみ変化の測定を行う。

### 2.2 材料

本研究では、凍害を受ける建築材料のうち、過冷却に関する検討がほとんどされていない材料の1つである焼成材料を用いて実験を行った。粘土瓦の産地として知られる愛知県産の粘土を 1000 °C で焼成し、厚さ約 20 mm の板状の材料を作成した。ただし、物性値の一様性を損なわないように粘土瓦の製造工程で行われるいぶしや釉薬を用いた処理は行わなかった。粘土瓦の製造に用いられる粘土に含まれる結晶の多くは扁平であるため成型時に方向性をもち、材料の厚さ方向に垂直な方向に層状の素地構造 (ラミネーション) が形成される [9]。そのため、粘土瓦の物性値は特に厚さ方向のものがそれに垂直な方向のものと大きく異なるという異方性をもち [10]、本研究で用いた材料も同様の特徴をもっていると考えられる。

この焼成材料の乾燥密度は 1800 [kg/m<sup>3</sup>]、真空飽和時の含水率は 0.299 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]である。また、水銀圧入法により得た材料の細孔径分布を、Brun et al. [11]が示した細孔内の水分の凝固点とあわせて Fig. 2.1 に示す。この材料はセメント系材料 [12, 13]と比べて径が大きい細孔を多く含んでおり、このような細孔内では水分が受ける毛管力が小さく、熱力学的平衡状態での凝固点降下度は小さい。特に、ピークである 0.1 から 0.2 μm の直径の細孔内の水分

の凝固点は約 $-1^{\circ}\text{C}$ であり、凝固点降下はほとんど起こらず、過冷却による凍結が始まる温度の低下を検出しやすい材料であると考えられる。

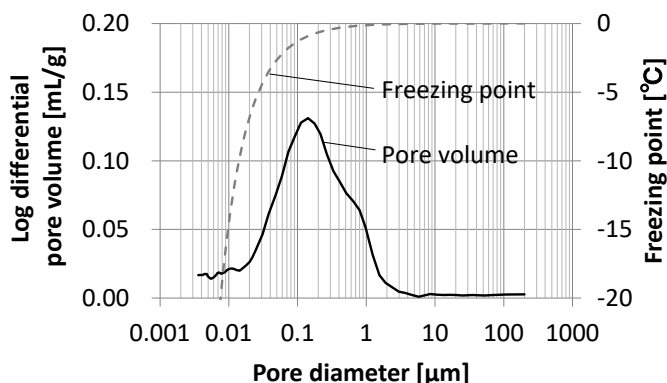


Fig. 2.1 実験に用いた焼成材料の細孔径分布と細孔内の水分の凝固点

## 2.3 示差走査熱量測定による過冷却解消温度と含水率の増加速度の検討

### 2.3.1 方法

DSCの一種である熱流束DSCは試験体と基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら両物質の温度差を測定する手法であり、この温度差から試験体と基準物質に入力される熱流の差を定量的に求めることができる。本研究では、実験装置として液体窒素を用いることで低温での測定を行うことができるセイコーインスツル株式会社製のDSC6200を用いた。

まず、材料を粉砕して得た不整形な数 mm 程度の寸法の試験体を3時間以上真空吸水させて飽和状態とした。試験体の飽和時の質量は7.46 から 16.56 mg であり、その平均値は10.04 mg であった。次に、様々な含水率条件における過冷却解消温度と含水率増加速度の比較を行うため、実験室内の空气中で試験体の表面から水分を蒸発させることで含水率の調整を行った。試験体の含水率は飽和度0.25、0.50、0.75に対応する値とし、飽和度1.00の試験体として真空飽和状態の試験体を用いた測定も行った。含水率の調整後は、測定中の試験体表面からの放湿を防ぐために試験体をアルミニウム製の容器に封入した。本実験では基準物質として試験体を封入したものと空の容器を用い、封入した容器を含めた試験体側と基準物質側に入力される熱流の差、すなわち、試験体のみに入力される熱流を得た。

実験中の温度条件については、降温過程における試験体の温度低下の速度（降温速度）と過冷却解消温度や含水率増加速度との関係を検討するため、2.0 と 0.25 [K/min.]の2種類の速度で実験を行った。ただし、0.25 [K/min.]での測定では飽和度1.00の試験体のみを用いた。実験条件の一覧をTable 2.1に示す。それぞれの条件で3つずつの試験体を用いた。これ以降は、それぞれの測定を「R『降温速度』-S『飽和度 (%)』-『試験体の番号』」と呼ぶこと

にする。例えば、測定 R2-S100-1 は降温速度を 2.0 [K/min.]とし、飽和度 1.00 の 1 つ目の試験体を用いた測定をあらわす。

**Table 2.1.** 示差走査熱量測定で用いた実験条件の一覧

		Water Saturation
Cooling rates	0.25	1.00
[K/min.]	2.0	0.25, 0.50, 0.75, 1.00

試験体をアルミニウム製の容器に封入した後は、試験体内の含水率の分布を安定させるために試験体の温度を 25 分間、25 °C に維持した。その後、設定した速度に従って試験体の温度を低下させたが、降温速度を 0.25 [K/min.]とした測定では実験に要する時間を短くするため、試験体の温度が 10 °C に達するまでは 2.0 [K/min.]の速度で温度を低下させた。実験中の試験体の最低温度は-20 °C としたが、それ未満の温度で試験体内の水分の相変化がないことを確かめるために最低温度を-60 °C とした測定も行った。最低温度を-60 °C とした測定では、さらに、降温過程の後に同じ速さで試験体の温度を上昇させる昇温過程も設けた。安定した測定を行うため、降温過程と昇温過程の間は試験体の温度を 25 分間、-60 °C に維持した。測定中は、試験体から DSC 装置への熱流を 1 秒間隔で記録した。

得られた熱流から、式(2.1)を用いて試験体の含水率の増加速度 ( $d\psi_i/dt$ ) を求めることができる。

$$\zeta_d \frac{\rho_i}{\rho_d} \frac{d\psi_i}{dt} = \frac{1}{H_{ii}} \frac{dQ_f}{dt} \quad (2.1)$$

ここで、 $dQ_f/dt$  は凍結にともなう潜熱の放出の速度を、式の左辺は試験体に含まれる氷の質量の変化 ( $d\zeta_i/dt$ ) をあらわす。ここでは、ベースラインの変化が相変化を起こした物質の体積分率、すなわち、含水率の初期値に対する相変化を起こした液水の含有率の比 ( $\psi_{ii}/\psi_0 = \rho_i \psi_i / \rho_l \psi_0$ ) に比例するという仮定 [14]を用いて  $dQ_f/dt$  を求めた。なお、融解潜熱は定数として扱い、0 °C での値である  $334 \times 10^3$  [J/kg] [15]を用いた。

また、含水率  $\psi_i$  は氷の飽和度  $S_i$  と次の関係がある。

$$S_i = \psi_i / \phi \quad (2.2)$$

本章で行った DSC では試験体の初期の含水率を飽和度 0.25、0.50、0.75、1.00 に対応する値に調整したため、これ以降に示す計算結果も含水率の代わりに飽和度を用いてあらわすこととする。



既往研究 [16]では、次式に示す反応速度式を用いて多孔質材料内の氷の飽和度の変化 ( $dS_i / dt$ ) があらわされている。

$$\frac{dS_i}{dt} = B \exp\left(-\frac{e}{RT}\right) F(S_i) \quad (2.3)$$

ただし、式中の  $F(S_i)$  は次式で与えられる氷の飽和度の関数である。

$$F(S_i) = S_i^u (1 - S_i)^v \quad (2.4)$$

本研究では、不飽和材料の氷の飽和度の変化をあらわすため、式(2.3)中の変数を置き換えた次式を用いた。

$$\frac{d\omega}{dt} = B \exp\left(-\frac{e}{RT}\right) F(\alpha) \quad (2.5)$$

ここで、 $\omega$  は試験体に含まれる液水と氷の質量の和に対する氷の質量の比 ( $= \zeta_i / (\zeta_l + \zeta_i) \approx S_i / (S_l + S_i)$ ) である。実験中は試験体をアルミニウム製の容器に封入したため、試験体表面からの水分の蒸発による水分の質量の変化は無視した。すなわち、液水と氷の質量の和 ( $= \zeta_l + \zeta_i$ ) は液水の質量の初期値とみなせる。式(2.4)と(2.5)中の定数  $B$ 、 $e$ 、 $u$ 、 $v$  は、計算結果が式(2.1)と(2.2)を用いて DSC 結果から得られた氷の飽和度の増加速度に一致するように決定した。

### 2.3.2 結果

まず、Fig. 2.2 に最低温度を  $-60^\circ\text{C}$  とし、降温・昇温過程をあわせて行った測定における試験体から DSC 装置への熱流を試験体の温度の関数として示す。熱流は、試験体の乾燥時の単位質量当たりの値として示した。図中の上向きのピークは降温過程における試験体内の水分の凍結にともなう潜熱の放出による放熱を、下向きのピークは降温過程における融解にともなう潜熱の吸収による吸熱をあらわす。また、放熱と吸熱のピークが立ち上がる時の温度は、それぞれ凍結と融解が始まった温度とみなすことができる。したがって、試験体内の水分が過冷却を起こす場合は、放熱のピークが立ち上がる時の温度が過冷却解消温度である。Figure. 2.2 より、 $-20^\circ\text{C}$  未満の温度範囲では放熱と吸熱のピークがみられなかったことから、試験体内のほとんどの水分は  $-20^\circ\text{C}$  以上の温度範囲で相変化を起こすことが確かめられた。

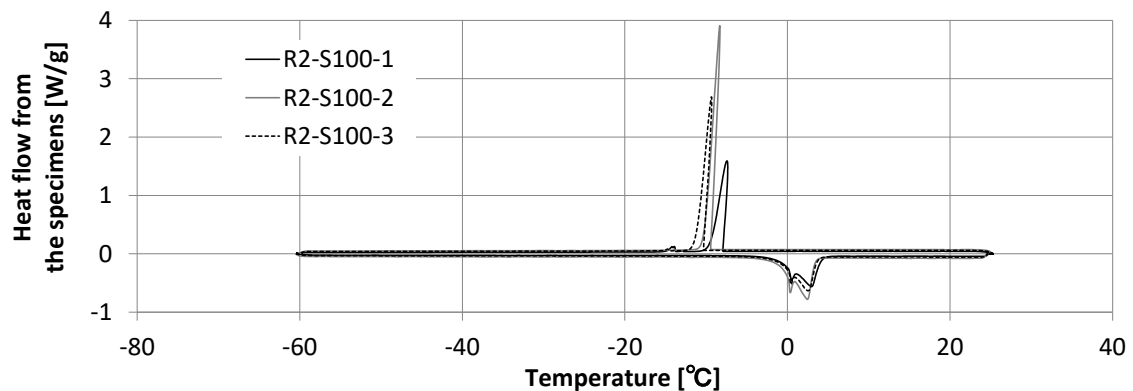
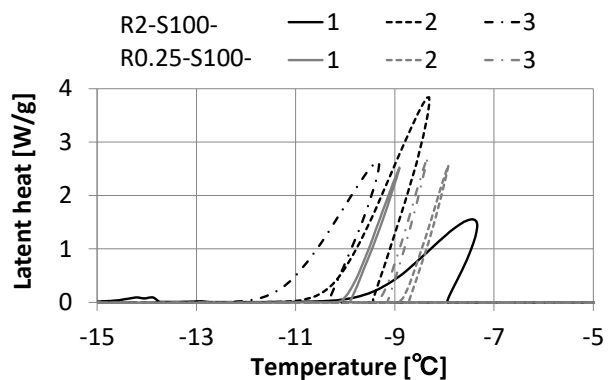


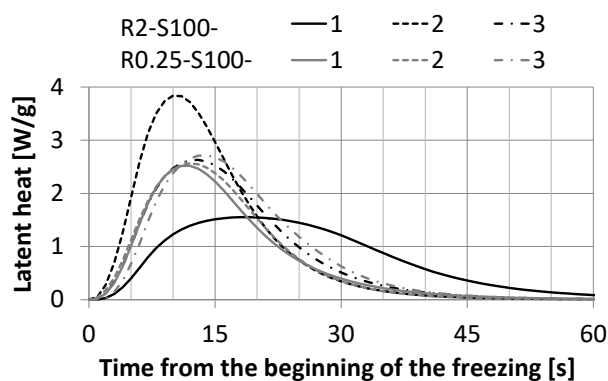
Fig. 2.2 最低温度を $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした凍結融解過程の示差走査熱量測定の結果

Figure. 2.2 より、凍結が始まった温度は融解が始まった温度や、Fig. 2.1 に示した細孔内の水分の凝固点の予測結果より明らかに低かった。さらに、凍結にともなう放熱のピークは融解にともなう吸熱のピークより明らかに高かった。これらの測定ではベースラインがかなり低かったことから、式(2.1)よりピークの高さと含水率の変化の速度にはほぼ比例関係があるとみなせる。したがって、凍結時の含水率の増加速度は融解時の含水率の減少速度より明らかに大きかった。これらの結果より、降温過程において試験体内の水分が過冷却を起こしたことが確かめられた。また、放熱のピークはほとんど 1 つしか観察されなかったことから、過冷却の解消時には試験体内のほとんどの水分が凍結を起こした。

次に、降温速度と過冷却解消温度や含水率増加速度の関係を検討するため、 $0.25$  と  $2.0$  [K/min.]での測定結果をあわせて Fig. 2.3 に示す。図に示した結果は、すべて飽和度が  $1.00$  の試験体を用いて得られたものである。ここでは、試験体からの放熱速度を試験体の温度と凍結開始時からの経過時間の 2 種類の関数として示した。また、凍結による潜熱の放出の速度をより明確に示すため、これ以降に示す実験結果は前項で述べたベースラインの補正を行った後のものとした。 $0.25$  [K/min.]での測定では凍結開始時からの潜熱の放出速度は 3 つの試験体を用いた測定でよく一致したが、 $2$  [K/min.]での測定では試験体ごとのばらつきがあった。特に測定 R2-S100-1 の結果はほかの結果と明らかに異なり、放熱の速度が小さく、放熱が終わるまでに長い時間がかかった。また、降温速度と過冷却解消温度の間に明確な相関はみられなかった。



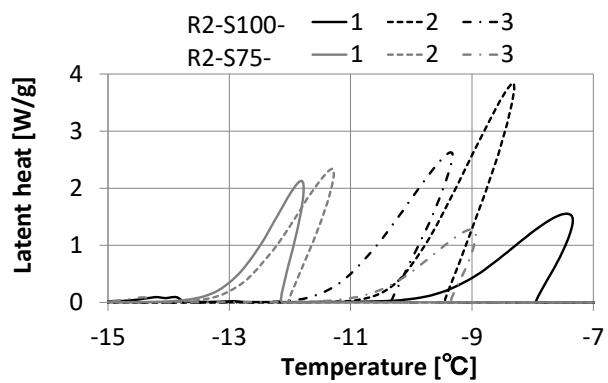
(a)



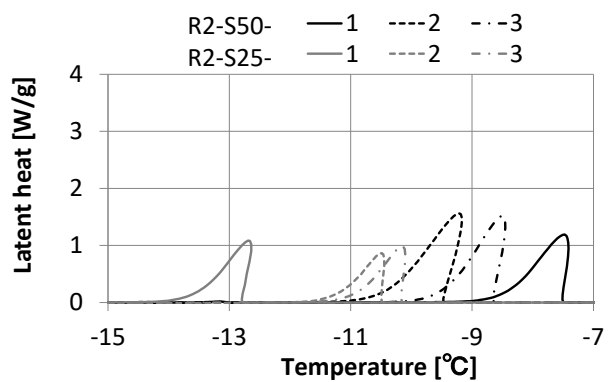
(b)

Fig. 2.3 異なる降温速度で行った示差走査熱量測定から得られた潜熱の放出速度と(a)試験体の温度および(b)凍結開始時からの経過時間の関係

最後に、異なる飽和度の試験体を用いて得られた結果を Figs. 2.4 と 2.5 に示す。これらの測定はすべて 2.0 [K/min.]の降温速度で行った。試験体ごとのばらつきはあるものの、飽和度が小さくなるほど凍結に伴う放熱のピークが低くなるという明確な傾向があった。また、すべての飽和度の試験体を用いた測定で、放熱は凍結の開始時から約 45 秒間続いた。過冷却解消温度はすべての測定で-7 から-13 °C の範囲にあり、試験体の飽和度と過冷却解消温度の間にも明確な相関はみられなかった。

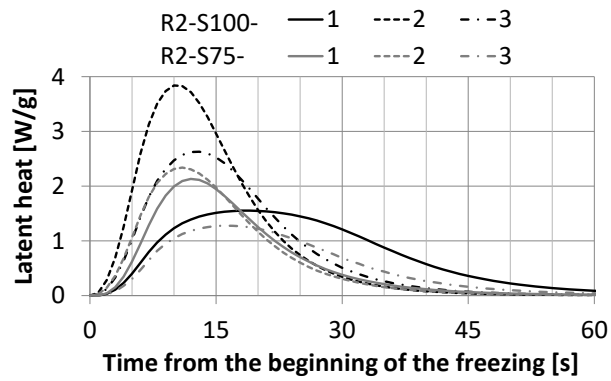


(a)

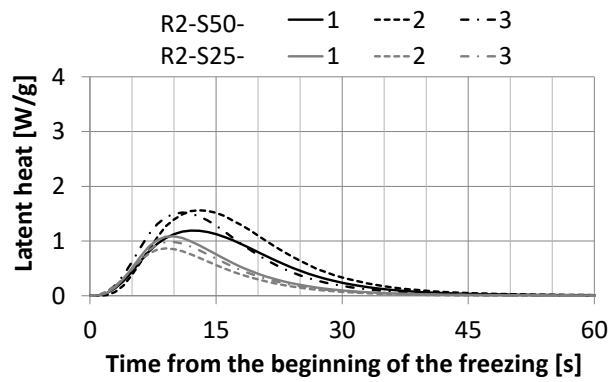


(b)

Fig. 2.4 飽和度が異なる試験体を用いた示差走査熱量測定の結果から得られた潜熱の放出速度と試験体の温度との関係



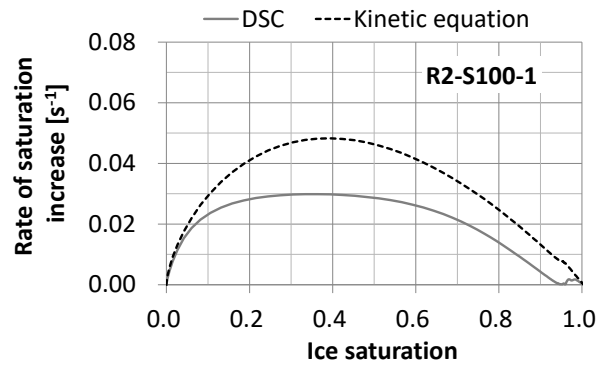
(a)



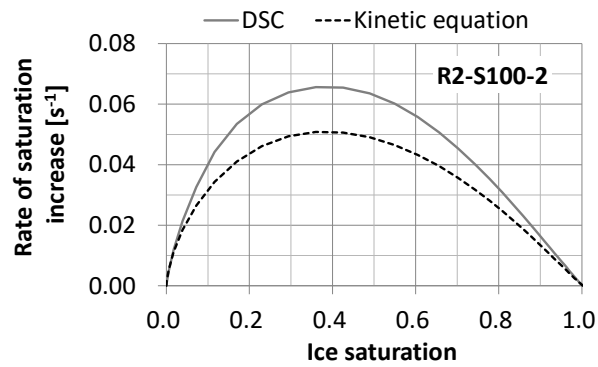
(b)

Fig. 2.5 飽和度が異なる試験体を用いた示差走査熱量測定の結果から得られた凍結開始時からの潜熱の放出速度の経時変化

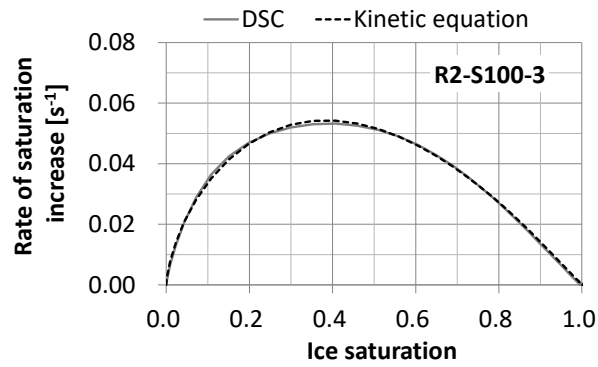
Figures 2.6 から 2.9 に、DSC 結果から式(2.1)と(2.2)を用いて得られた凍結中の氷の飽和度の増加速度を点線で、反応速度式(2.5)を用いて得られた計算結果を実線で示す。式(2.4)と(2.5)中のパラメータは、両者の一致がよくなるように  $B=9.71 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 、 $e=-36694 \text{ [J/mol]}$ 、 $u=0.68$ 、 $v=1.12$  と決定した。これら 2 つの結果の二乗平均平方根誤差を Table 2.2 に示す。測定 R2-S100-1、R2-S100-3、R2-S75-3 といった一部の測定では 2 つの結果の差が大きくなったものの、ほかの測定では両者は比較的よく一致した。



(a)

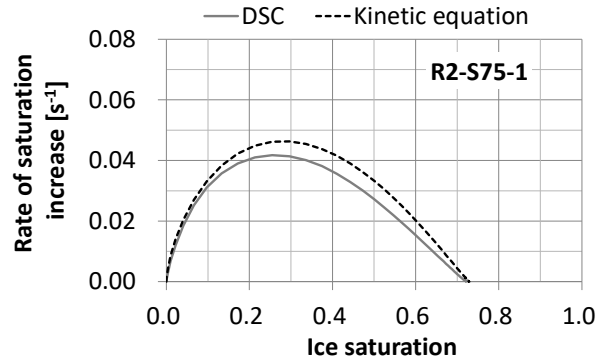


(b)

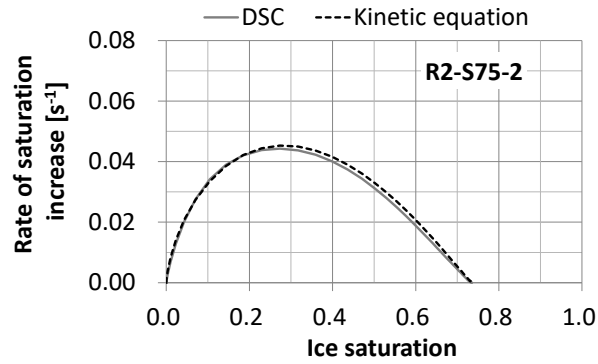


(c)

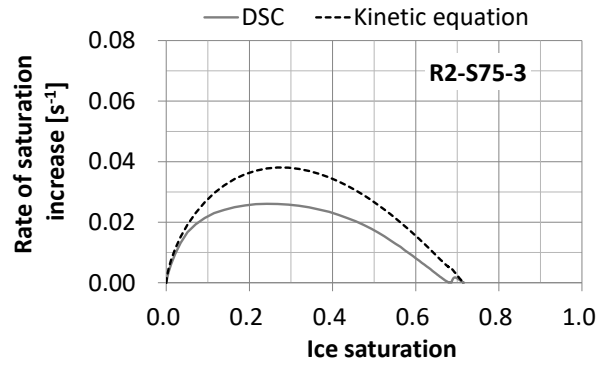
Fig. 2.6 飽和度 1.00 の試験体を用いた示差走査熱量測定の結果と反応速度式を用いて計算した氷の飽和度の増加速度の比較



(a)



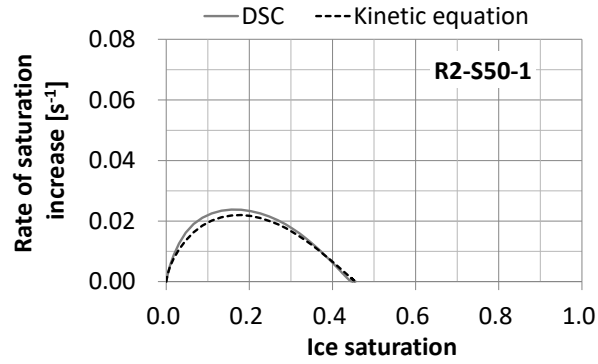
(b)



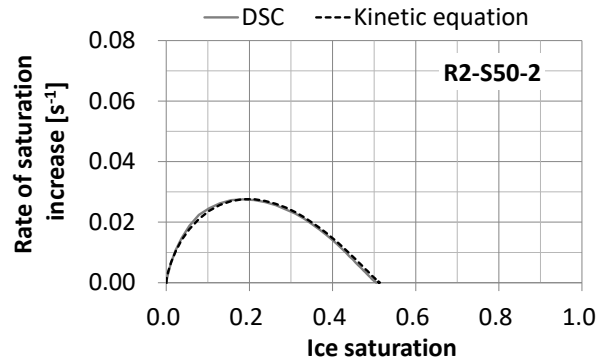
(c)

Fig. 2.7 飽和度 0.75 の試験体を用いた示差走査熱量測定の結果と反応速度式を用いて計算した氷の飽和度の増加速度の比較

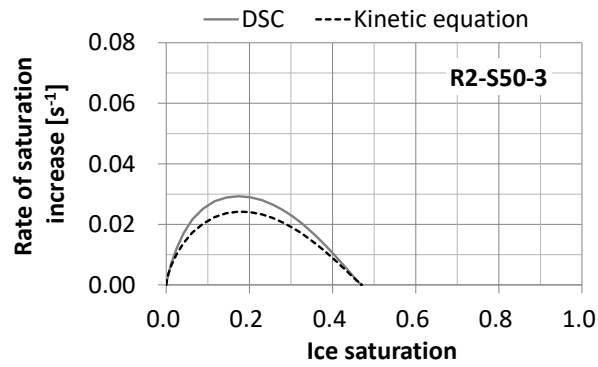




(a)

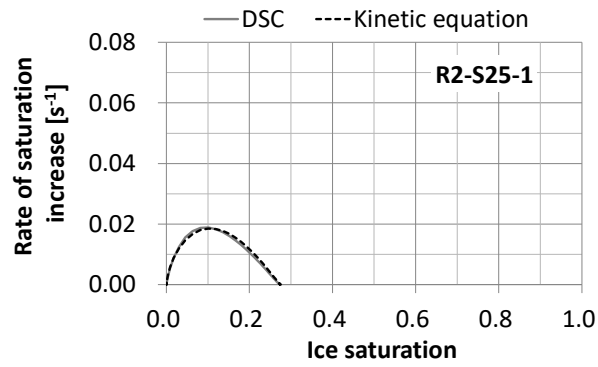


(b)

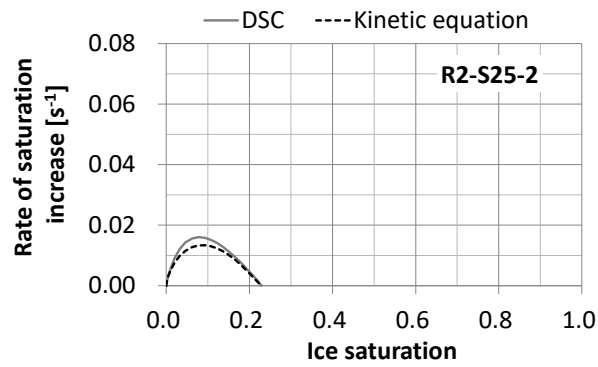


(c)

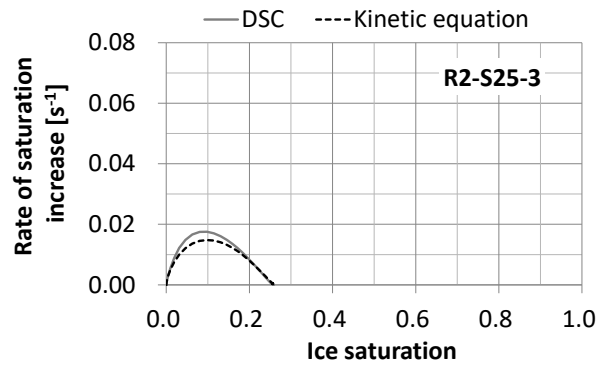
**Fig. 2.8** 飽和度 0.50 の試験体を用いた示差走査熱量測定の結果と反応速度式を用いて計算した氷の飽和度の増加速度の比較



(a)



(b)



(c)

Fig. 2.9 飽和度 0.25 の試験体を用いた示差走査熱量測定の結果と反応速度式を用いて計算した氷の飽和度の増加速度の比較

**Table 2.2** 示差走査熱量測定の結果と反応速度式から得られた氷の飽和度の増加速度の二乗平均平方根誤差

[s <sup>-1</sup> ]		Initial water saturation			
		1.00	0.75	0.50	0.25
Number of a specimen	1	0.0133	0.0045	0.0016	0.0008
	2	0.0109	0.0013	0.0007	0.0018
	3	0.0007	0.0090	0.0038	0.0019

### 2.3.3 試験体ごとの含水率増加速度のばらつきの原因についての考察

前項で述べた通り、推定したパラメータを用いて反応速度式(2.5)から計算した氷の飽和度の増加速度は、DSC 結果から式(2.1)と(2.2)を用いて得られた値とほとんどの測定でよく一致した。一方で、一部の測定では両者の一致が悪く、特に測定 R2-S100-1 と R2-S75-3 では反応速度式を用いて計算した値が DSC 結果から得られた値より大きく、測定 R2-S100-2 では逆に小さかった。そこで、この項ではこのような不一致の原因についての考察を行う。

まず、測定 R2-S100-1 と R2-S75-3 で用いた試験体の飽和時の質量はそれぞれ 16.56 と 15.70 mg であり、これらはすべての測定に用いた試験体の中でそれぞれ 1 番目と 2 番目に大きい値であった。3 番目に大きい試験体の質量が 12.82 mg であったことを考えると、この 2 つの測定で用いた試験体の質量は他の測定で用いたものと比べて明らかに大きかった。次に、Fig. 2.4 (a)に示した飽和度 1.00 と 0.75 の試験体を用いた測定により得られた潜熱の放出速度を、0 [W/g]の付近で拡大したものを Fig. 2.10 に示す。測定 R2-S100-1 と R2-S75-3 で観察された過冷却解消温度は他の測定で観察されたものより高く、また、図中に矢印で示した箇所には 2 回目の放熱のピークが存在する。これらのことから、測定 R2-S100-1 と R2-S75-3 に用いた試験体は他の測定に用いたものと比べて体積が大きく、一部に空隙の接続が悪い箇所が存在しており、試験体に含まれるすべての空隙内で凍結が同時に始まらなかったことが、凍結の速度が小さくなったり複数のピークが観察されたりしたことの原因となった可能性が考えられる。ただし、この原因をより明確にするためには試験体の細孔構造や内部の水分の過冷却解消過程について、さらに微視的な検討を行う必要があると考えられる。

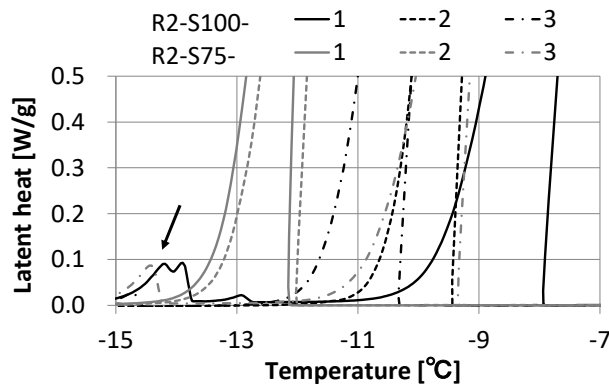


Fig. 2.10 示差走査熱量測定の結果から得られた潜熱の放出速度の拡大図

一方、測定 R2-S100-2 における不一致の原因は以下のように考えられる。DSC 結果から式(2.1)と(2.2)を用いて得られた試験体の氷の飽和度の増加速度を積分して求めた過冷却解消後の試験体の含水率は測定 R2-S100-1 から R2-S100-3 でそれぞれ 0.28、0.32、0.27 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] であり、測定 R2-S100-2 に用いた試験体の含水率が他の測定に用いた試験体のものと比べて高かった。そのため、この測定では材料の不均一性により試験体の空隙率が高く、凍結できる水分が多く含まれていたことが凍結の速度が大きくなった原因と考えられる。

### 2.3.4 降温速度や試験体の含水率への過冷却解消温度の依存性についての考察

本節で行った DSC では、過冷却解消温度と降温速度や試験体の含水率との相関はみられず、すべての測定で -7 から -13 °C の範囲で過冷却の解消が起こった。一方で、過冷却の解消には結晶の生成に必要な自由エネルギー障壁を乗り越えるための熱揺らぎが必要であり、その確率は液体の体積や含まれる異物粒子の個数、経過時間に依存する [17]。したがって、試験体の含水率が大きく、含まれる液体の体積が大きく異物粒子の個数が多いと想定される場合や、降温速度が小さく温度低下に長い時間を要する場合には過冷却の解消確率が上昇し、凍結が始まる温度が高くなることが予想される。この項では、このような予想に反して過冷却解消温度と降温速度や試験体の含水率との相関がみられなかった理由について考察を行う。

まず、簡単な場合として結晶胚芽が異物粒子や異物との表面が全く存在しない純水から生成する均質核生成が起こる場合を考える。この場合、単位体積の液水中に安定な結晶胚芽が生成する単位時間あたりの確率は次式で与えられる [17]。

$$V \sim 10^{33} \exp(-\Delta G^*/k_b T) \quad (2.6)$$

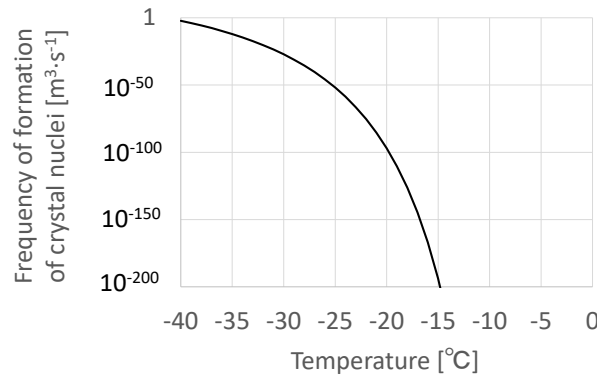
結晶が球状で界面張力が等方的であることを仮定すれば、結晶の半径に応じた氷と液水の単位体積当たりの自由エネルギーの差の極大値は次式であらわされる。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{li}^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (2.7)$$

ここで、氷と液水の単位体積当たりの自由エネルギーの差である $\Delta G_v$  [J/m<sup>3</sup>]は近似的に次式であらわされる。

$$\Delta G_v = \Delta s(T - T_{li}) \quad (2.8)$$

以上の関係を用いて、単位体積の液水中に安定な結晶胚芽が生成する単位時間あたりの確率を Fig. 2.11 に示す。ただし、液水と氷の界面張力 $\gamma_{li}$ と融解エントロピー $\Delta s$ をそれぞれとも0°Cでの値である $33 \times 10^{-3}$  [J/m<sup>2</sup>] [18]と $1.2 \times 10^6$  [J/(K·m<sup>3</sup>)] [19, 20]で代表させた。Figure. 2.11 より、DSC 中に過冷却の解消が観察された-7 から-13 °C の温度で安定な結晶が生成する確率は極めて小さい。



**Fig. 2.11** 均質核生成を仮定した場合の単位体積の液水中に安定した結晶胚芽が生成する単位時間あたりの確率

一方で、一般的な液体には浮遊異物粒子や異物表面が存在するため不均質核生成が起こり、均質核生成の場合と比べて過冷却解消温度が高い。半径 $r_f$ の球状粒子1つに対して安定な結晶胚芽が生成する単位時間あたりの確率は次式であらわされる [17]。

$$V' \sim 10^{24} r_f^2 \exp(-\Delta G_H^*/k_b T) \quad (2.9)$$

ただし、この場合の自由エネルギー障壁 $\Delta G_H^*$ は次式であらわされる。

$$\Delta G_H^* = \Delta G^* q \quad (2.10)$$

ここで、 $q$  は次式であらわされるパラメータであり、1 より小さい値をとる。

$$q = \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( \frac{1 - \vartheta v}{\tau} \right)^3 + v^3 \left( 2 - 3 \left( \frac{v - \vartheta}{\tau} \right) + \left( \frac{v - \vartheta}{\tau} \right)^3 \right) + 3\vartheta v^2 \left( \frac{v - \vartheta}{\tau} - 1 \right) \right] \quad (2.11)$$

式中の $\vartheta$ は表面パラメータと呼ばれ、次式であらわされる。

$$\vartheta = (\gamma_{\beta} - \gamma_{\beta}) / \gamma_{\beta} \quad (2.12)$$

また、 $\tau$ と $v$ は以下の式であらわされる。

$$\tau = (1 + v^2 - 2mv)^{1/2} \quad (2.13)$$

$$v = r_f / r^* \quad (2.14)$$

ここで、 $r^*$ は結晶が安定して存在できる臨界半径である。

$$r^* = -2\gamma_{\beta} / \Delta G_v \quad (2.15)$$

以上の関係を用いて、球状粒子 1 つに対して安定な結晶胚芽が生成する単位時間あたりの確率を Fig. 2.12 に示す。この図より、不均質核生成が起こる場合は均質核生成の場合と比べて高い温度でも安定した結晶胚芽の生成確率が高く、DSC 中に過冷却の解消が観察された-7 から-13 °C の温度範囲においても十分に凍結が始まる可能性がある。また、結晶胚芽の生成確率は幅広い $\vartheta$ と $r^*$ において過冷却水の温度に非常に強い依存性をもつ。本研究における降温速度や試験体の含水率の幅はせいぜい数倍から 10 倍程度であり、温度変化による確率の変化と比べると非常に小さい。そのため、DSC においては降温速度や試験体の含水率が変化しても過冷却解消温度が大きく変わらなかったと考えられる。

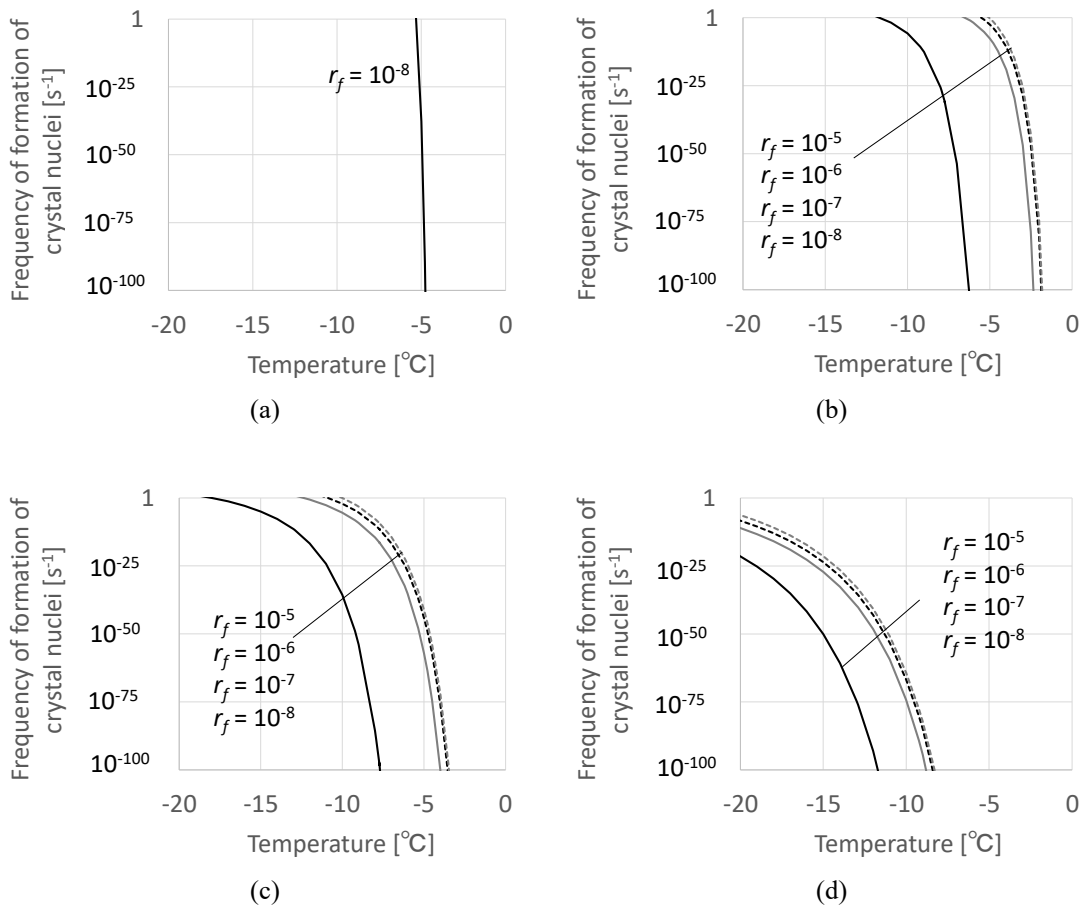


Fig. 2.12 不均質核生成を仮定した表面パラメータが(a)1、(b)0.9、(c)0.8、(d)0.5の場合の半径  $r_f$  [m]の異物粒子1つに対して安定な結晶胚芽が生成する単位時間当たりの確率

### 2.3.5 材料の種類による示差走査熱量測定の結果の違いについての考察

この項では、本研究で行った焼成材料を用いた凍結融解過程の DSC 結果と、既往研究で行われたセメント系材料を用いた DSC 結果との比較を行う。セメントペーストやコンクリートを用いた DSC 結果には、放熱のピークがいくつか存在する [21, 22]。また、降温速度の条件が本研究で用いたものとは異なるものの、既往研究で観察された放熱速度の最大値は、ベースラインを含めても Johannesson [21]の行った測定で 2 から 11 [mW/g]<sup>1</sup>、Wu et al. [22]の行った測定で 4 から 8 [mW/g]の範囲にあり、本研究で行った測定で観察されたものよりかなり小さい。したがって、本研究で用いた焼成材料内の水分の凍結速度はセメント系材料内のものよりかなり大きいと考えられる。セメント系材料は一般に焼成材料より小さく、幅広い径の細孔を有し [12, 13]、このような材料の細孔構造の違いが凍結速度の違いの原因の1つとして考えられる。また、Powers [7, 23]の仮説によると材料の含水率の増加速度は凍

<sup>1</sup> 文献中に示された試験体寸法と密度、熱流から筆者が試験体の乾燥状態の単位質量当たりの値を計算して示した。

結によって生じる圧力を左右するため、このような凍結速度の違いが材料の変形や破壊にも影響をおよぼす可能性がある。

## 2.4 熱機械分析による凍結融解過程の材料のひずみ変化の検討

### 2.4.1 方法

TMA は試験体の温度を一定のプログラムによって変化させながら、試験体の変形を測定する手法である。本研究ではセイコーインスツル株式会社製の TMA/SS6100 を用いた。コアドリルを用いて材料から円柱形の試験体を採取し、装置との接触をよくするために底面を研磨した。得られた試験体の寸法は、高さが 16.7 mm、直径が 4.4 mm である。なお、試験体の高さの方向は材料の厚さの方向と対応する。

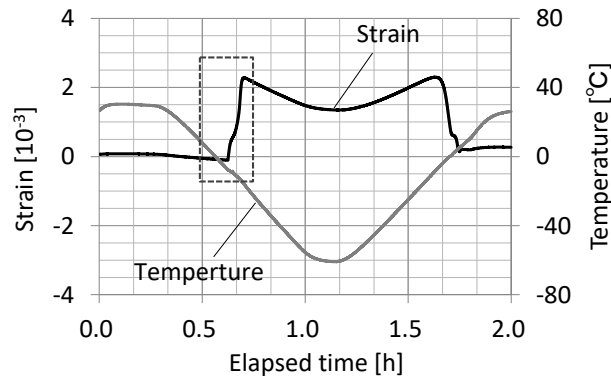
試験体は DSC と同様に実験前に真空飽和させたが、TMA では試験体と装置の変位検出部との接触があるため断湿処理は行わなかった。そのため、実験中は試験体表面からの水分の蒸発により含水率の変化があり、DSC の際に行ったような初期の含水率の調整は行わなかった。

TMA で用いた最高・最低温度と温度変化の速度の条件は、それぞれ DSC でも用いた 25、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  と  $2.0\text{ [K/min.]}$  とし、降温・昇温過程を含めて実験を行った。実験開始前には試験体の温度を 15 分間、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  に維持し、また、昇温過程と融解過程の間と融解過程の間にも 10 分間、試験体の温度を等温に維持した。なお、試験体の表面からの放湿を極力防ぐため、これらの時間は DSC でのものより短く設定した。実験の前後には、試験体からの放湿量を確認するために質量の測定を行った。また、実験後には試験体を乾燥させ、乾燥時の質量を得た。実験中、試験体の温度と変位は 0.5 秒間隔で記録した。

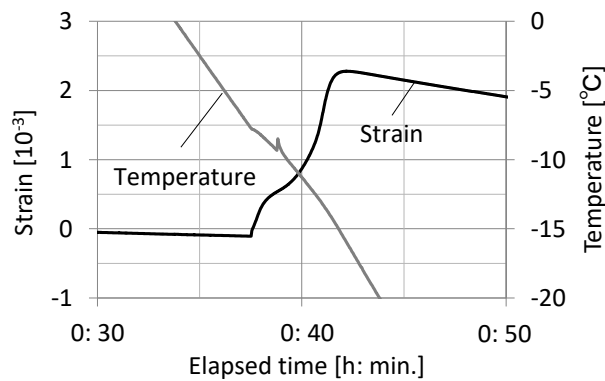
### 2.4.2 結果と考察

TMA の結果を Fig. 2.13 に示す。ひずみは降温過程における  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  での値を基準として示した。質量の測定結果より、TMA 後の試験体の飽和度は 0.86 であった。実験中には Fig. 2.13 (b) に拡大図を示した通り凍結に伴う明確な膨張が観察された。また、膨張が始まった際の試験体の温度は  $-7.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  と Fig. 2.1 に示した凝固点と比べてかなり低く、試験体内の水分が過冷却を起こしたことが確かめられた。





(a)



(b)

Fig. 2.13 熱機械分析の結果の(a)全体図と(b)凍結が開始した時点の拡大図

なお、過冷却解消後の膨張が終わった後は試験体は温度の低下に伴って収縮し、昇温過程で再び膨張した。Figure. 2.13 から $-20^{\circ}\text{C}$  から $-60^{\circ}\text{C}$  の範囲のグラフの傾きを求めると、降温過程と昇温過程でそれぞれ $2.07 \times 10^{-5}$  と $1.89 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であった。氷の線膨張係数は $0^{\circ}\text{C}$  で $5.27 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $-50^{\circ}\text{C}$  で $4.56 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり [15]、これらの値と同じオーダーであったことから、凍結が起こった後は細孔内に含まれる氷の温度変化に伴う膨張と収縮にしたがって試験体の変形が起こったと考えられる。

## 2.5 まとめ

本章では、熱分析手法である DSC と TMA を使い、過冷却解消温度と凍結中の含水率増加速度、ひずみ変化の検討を行った。特に、DSC を用いた過冷却解消温度と凍結中の含水率増加速度の検討においては、異なる最低温度や降温速度、試験体の含水率の条件での結果の比較を行った。

DSC により得られた知見を以下にまとめる。

- 本研究で用いた焼成材料内の水分は全ての温度と水分の条件において過冷却を起こし、その解消時に材料内の水分のほとんどが凍結した。

- 本研究で用いた材料内の過冷却水の凍結の速度は、既往研究で示されたセメント系材料でのものよりかなり大きかった。
- 過冷却解消温度と降温速度や試験体の含水率との相関はみられず、すべての測定で-7から-13 °C の範囲で過冷却の解消が起こった。
- 試験体の含水率が高いほど、凍結中の含氷率の増加速度は大きかった。
- 対象を不飽和材料に拡張した反応速度式を用い、式中の定数を適切に調節することで、ほとんどの DSC 結果から得られた過冷却解消過程における試験体の含氷率の増加速度を再現することができた。

また、TMA により過冷却解消時に実験に用いた材料が大きく膨張することを示した。

## 第 2 章の参考文献

- [1] P. Gröbl and A. Sotkin, "Rapid ice formation in hardened cement paste, mortar and concrete due to supercooling," *Cement and Concrete Research*, vol. 10, pp. 333-45, 1980.
- [2] G. Wardeh and B. Perrin, "Analysis of strains in baked clay based materials during freezing and thawing cycles," *Journal of Building Physics*, vol. 29, pp. 201-17, 2006.
- [3] G. Wardeh and B. Perrin, "Freezing-thawing phenomena in fired clay materials and consequences on their durability," *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 820-28, 2008.
- [4] X. Zhou, D. Derome and J. Carmeliet, "Hygrothermal modeling and evaluation of freeze-thaw damage risk of masonry walls retrofitted with internal insulation," *Building and Environment*, vol. 125, pp. 285-98, 2017.
- [5] J. Kočí, J. Maděra, M. Keppert and R. Černý, "Damage functions for the cold regions and their applications in hygrothermal simulations of different types of building structures," *Cold Regions Science and Technology*, vol. 135, pp. 1-7, 2017.
- [6] J. Kočí, J. Maděra, V. Pommer and R. Černý, "Analysis of the frost-induced damage of building enclosures on the territory of the Czech Republic," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, p. 3421801, 2018.
- [7] T. C. Powers, "The air requirement of frost-resistant concrete," *Proceedings of the Highway Research Board*, vol. 29, pp. 184-211, 1949.
- [8] 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治, "過冷却水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*, vol. 10, pp. 51-63, 1999.
- [9] 田中稔, 粘土瓦ハンドブック, 技報堂出版, 1980.
- [10] J. Stolecki, J. Piekarczyk and T. Rudnik, "Heterogeneity and anisotropy of ceramic roof tiles," *British Ceramic Proceedings*, vol. 60, pp. 383-84, 1999.

- [11] M. Brun, A. Lallemand, J. Quinson and C. Eyraud, "A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores: the thermoporometry," *Thermochimica Acta*, vol. 21, pp. 59-88, 1977.
- [12] S. Diamond, "A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of portland cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 1, pp. 531-45, 1971.
- [13] R. A. Cook and K. C. Hover, "Mercury porosimetry of hardened cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 933-43, 1999.
- [14] C. Michaelsen and M. Dahms, "On the determination of nucleation and growth kinetics by calorimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 288, pp. 9-27, 1996.
- [15] 国立天文台編, 理科年表 2021 (机上版), 丸善出版, 2020.
- [16] M. Koniorczyk and P. Konca, "Kinetics of water freezing in mesopores determined by differential scanning calorimetry," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 122, pp. 124-32, 2017.
- [17] N. H. Fletcher, *The chemical physics of ice*, Cambridge University Press, 1970.
- [18] W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, "An experimental determination of the surface energies of ice," *Philosophical Magazine*, vol. 19, pp. 1161-73, 1969.
- [19] O. Coussy, *Poromechanics*, John Wiley & Sons, 2004.
- [20] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 40-48, 2008.
- [21] B. Johannesson, "Dimensional and ice content changes of hardened concrete at different freezing and thawing temperatures," *Cement & Concrete Composites*, vol. 32, pp. 73-83, 2010.
- [22] M. Wu, K. Fridh, B. Johannesson and M. Geiker, "Influence of frost damage and sample preconditioning on the porosity characterization of cement based materials using low temperature calorimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 607, pp. 30-38, 2015.
- [23] T. C. Powers, "A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete," *Journal of the American Concrete Institute*, vol. 16, pp. 245-72, 1945.

## 第3章 凍結融解実験による材料内の温度分布と表面のひずみの経時変化の測定

### 3.1 はじめに

前章では、熱分析手法を用いて材料内の水分の過冷却解消温度や含水率の増加速度、ひずみ変化の検討を行った。熱分析手法は、このような建築材料内の水分の過冷却現象についての基礎的な情報を得るために有効であるが、用いることができる試験体が数ミリメートルから数センチメートルという小さい寸法のものに限られるという制約がある。このような微小な試験体の内部では、様々な境界条件や材料の構成によって一般的な建築材料内で生じるものと比べ、熱水分や応力・ひずみの分布が小さいと考えられる。また、試験体の寸法が小さいほど内部の水分の過冷却解消温度は低くなり、それに伴って凍結による材料の変形が大きくなることが既往研究 [1]で示されており、過冷却の影響は材料の寸法に依存するものと考えられる。

そこで、本章では一般的な実験室実験の試験体を想定し、前章で行った熱分析で用いたものより大きい寸法の試験体を用いて凍結融解過程の材料内の温度分布や表面のひずみの経時変化の測定を行う。また、測定結果を前章で行った熱分析の結果と比較し、比較的大きい寸法の建築材料内の水分の過冷却現象が熱水分・力学挙動に与える影響を明確にする。

### 3.2 凍結融解実験の方法

#### 3.2.1 材料内の温度分布の測定

材料内の温度分布の測定のための凍結融解実験と、試験体の断面の模式図をそれぞれ Figs. 3.1 と 3.2 に示す。試験体は前章で行った熱分析でも用いた焼成材料とし、底面が 50.5 mm × 95.1 mm、高さが 20.2 mm の直方体とした。なお、この試験体の高さの方向は焼成材料の厚さの方向に対応する。試験体の 20.2 mm × 95.1 mm の面の片方には直径 3 mm のドリルにより穴を設け、Fig. 3.2 中の測定点 2 から 4 のように試験体の 20.2 mm × 50.5 mm の面に平行な断面の中央に位置するように熱電対を挿入した後、エポキシ樹脂で穴を埋めた。測定点 2 と 4 は試験体のそれぞれの底面から 18 mm の位置にあり、測定点 3 は試験体の中央に位置する。さらに、粘着テープを用いて Fig. 3.2 中の測定点 1 と 5 のように試験体の表面に熱電対を接着した。試験体内の熱と水分の移動の一次元性を確保するため、試験体の 50.5 mm × 95.1 mm の面と 20.2 mm × 95.1 mm の面はエポキシ樹脂と食品用ラップフィルムで断湿し、さらに、40 mm 以上の厚さのフェノールフォーム断熱材で覆った。様々な含水率における過冷却の影響を比較するため、実験前に試験体を真空飽和状態にし、実験中は試験体の 20.2 mm × 50.5 mm の面を恒温槽内の空気には開放することで、水分の蒸発により含水率を徐々に減少させた。

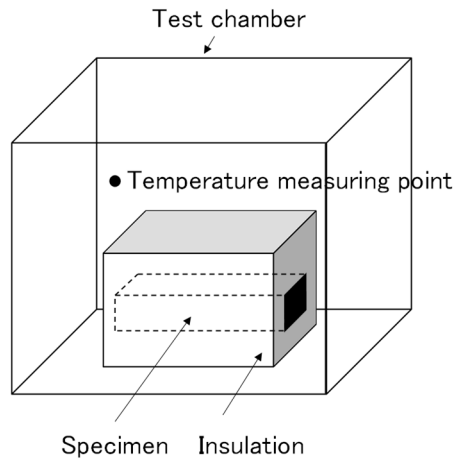


Fig. 3.1 材料内の温度分布の測定のための凍結融解実験の模式図

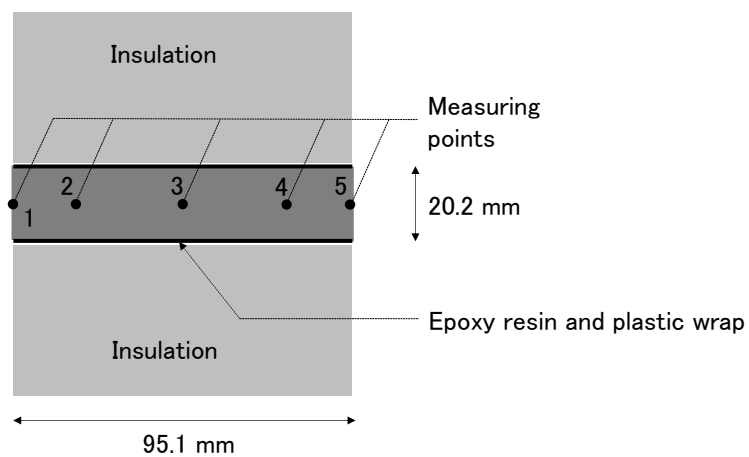


Fig. 3.2 材料内の温度分布の測定のための凍結融解実験の試験体の断面の模式図

凍結融解サイクル中の恒温槽内の空気の温度は Fig. 3.3 のように制御した。最高・最低温度はそれぞれ 20 と  $-10^{\circ}\text{C}$  とし、前章で行った示差走査熱量測定 (DSC) でも用いた  $0.25$  [K/min.] の速度で温度を変化させた。また、各サイクルにおいて凍結と融解にかかる時間は 12 時間ずつとし、24 時間を 1 サイクルとして 7 サイクル分の測定を行った。実験開始時の試験体内の温度をできるかぎり均一にするため、実験前に試験体を設置した恒温槽内の空気の温度を 30 分間、 $20^{\circ}\text{C}$  に維持した。なお、この間も試験体表面からの水分の蒸発は妨げなかった。実験中は恒温槽内の空気の温度と試験体内の温度分布を 1 秒間隔で記録した。

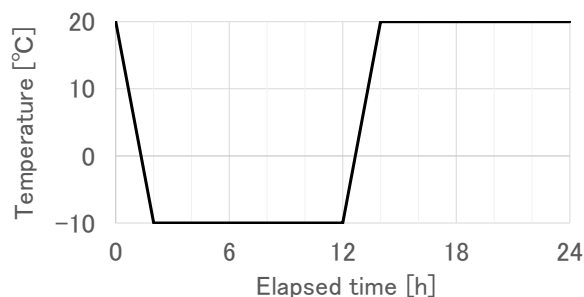


Fig. 3.3 材料内の温度分布の測定のための凍結融解実験中の各サイクルにおける恒温槽内の空気の温度の制御

### 3.2.2 材料表面のひずみの測定

材料表面のひずみ測定のための凍結融解実験に用いた試験体の模式図を Fig. 3.4 に示す。試験体は前項で述べた温度分布の測定に用いたものと同じ焼成材料であり、ほぼ同じ寸法の底面が 46.4 mm × 94.7 mm、高さが 21.0 mm の直方体とした。試験体の 21.0 mm × 94.7 mm の面と 46.4 mm × 94.7 mm の面の片方の中央に、シアノアクリレート接着剤を用いてひずみゲージと熱電対を接着した。ひずみゲージには共和電業製の KFLB-5-120-C1-11 R3M3 を用いた。なお、ひずみは 21.0 mm × 94.7 mm の面と 46.4 mm × 94.7 mm の面上で、それぞれ 21.0 mm の辺と 46.4 mm の辺の方向のものを測定した。この 2 つの方向は、それぞれ材料の厚さ方向とそれに垂直な方向に対応している。ひずみゲージと熱電対の接着が終わった後は試験体を真空飽和させ、水分の蒸発を防ぐために表面を食品用ラップフィルムで覆った。この実験では前項で述べた温度分布の測定とは異なり、試験体の変形を拘束しないように断熱処理は行わなかった。

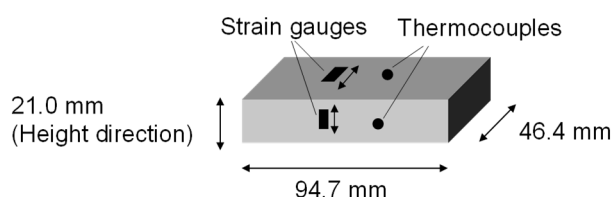


Fig. 3.4 材料表面のひずみの測定のための凍結融解実験の試験体の模式図

前章で行った熱機械分析 (TMA) では試験体の断湿処理を行わなかったため、実験中の試験体表面からの水分の蒸発を極力少なくするために温度変化の速度を比較的大きい 2.0 [K/min.] に設定した。ひずみ測定のための凍結融解実験では、この TMA で用いたものに極力近づけるため、前項で述べた温度分布の測定の際に用いたものとは異なる温度条件を用いた。まず、恒温槽内の空気の温度を 30 分間、20 °C で保持した後、極力速く低下させるために設定温度をステップ状に -20 °C に変更し、そこから 4 時間の凍結過程を設けた。次に、

融解過程では設定温度をステップ状に 20 °C に変更し、この温度を同様に 4 時間維持した。また、実験中は恒温槽内の空気の温度と試験体表面のひずみと温度を 1 秒間隔で記録した。

### 3.2.3 凍結融解実験や熱分析における実験条件の違い

前章と本章で行った実験では実験装置の制約や実験の目的に応じて異なる条件を用いたため、比較の際は注意が必要である。ここでは本章で行った 2 つの実験と、前章と本章でそれぞれ行った TMA とひずみゲージを用いたひずみ測定における実験条件の違いについてまとめる。

まず、本章で行った材料内の温度分布と表面のひずみの経時変化の測定のための凍結融解実験の条件の違いは以下の通りである。

- 温度分布の測定では含水率と過冷却の影響の関係を検討するために試験体表面からの水分の蒸発を妨げなかったが、ひずみの測定では凍結融解により材料がより変形しやすくなるように表面を食品用ラップフィルムで覆うことで飽和状態を保った。
- 温度分布の測定では材料内の熱と水分の移動の一次元性を確保するために材料の側面を断熱処理したが、ひずみの測定では試験体の変形を拘束しないように断熱処理は行わなかった。
- 温度分布の測定では前章で行った DSC でも用いた 0.25 [K/min.] の温度変化の速度の条件とした。また、測定中の最低温度は -10 °C とし、これより高い温度で試験体内の過冷却水の凍結が起ることを確認した。一方で、前章で行った TMA では試験体表面からの水分の蒸発を極力少なくするために降温速度を 2.0 [K/min.] としたが、ひずみの計測のために用いた恒温槽はこのような速い温度変化を実現できなかった。そこで、温度変化の速度を可能な限り大きくするため、ひずみの計測では凍結・融解過程それぞれの開始時に設定温度をステップ状に変化させ、また、最低温度を -20 °C とした。
- 断熱処理の有無や温度変化の速度の違いにより、ひずみ測定では材料表面の温度の変化が温度分布の測定の際と比べて速かったため、凍結・融解過程それぞれに要する時間を 12 時間から 4 時間に短くした。

次に、TMA とひずみ測定のための凍結融解実験で用いた条件の違いをまとめる。

- TMA では試験体と変位の検出部が接触するため試験体を断湿処理しなかったが、凍結融解実験では試験体の表面を食品用ラップフィルムで覆った。したがって、TMA では試験体表面からの水分の蒸発による含水率の変化があったが、凍結融解実験では試験体の飽和状態が保たれた。
- 上述の通り、ひずみ測定のための凍結融解実験では温度変化の速度を極力大きくするために凍結・融解過程それぞれの開始時に設定温度をステップ状に変化させ、また、最低温度を -20 °C とした。TMA と凍結融解実験における温度変化の違いを Fig. 3.5 に示す。凍結融解実験では設定温度と実際の恒温槽内の空気の温度に大きな違いがあったため、その両方を示した。

- TMA では最低温度を $-60^{\circ}\text{C}$ としたが、凍結融解実験では用いた恒温槽がそのような低い温度を実現できなかったため、制御可能な最も低い温度である $-20^{\circ}\text{C}$ とした。

ただし、前章で行った DSC の結果から、これらの温度変化の速度や最低温度が実験結果に与える影響は小さいと考えられる。

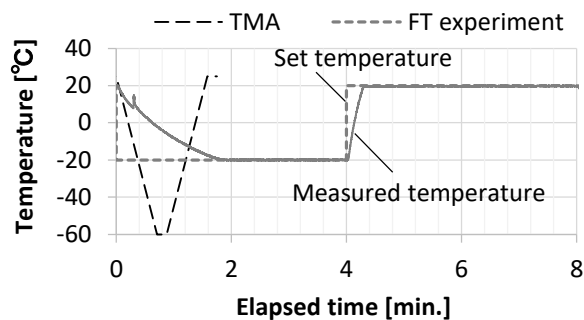


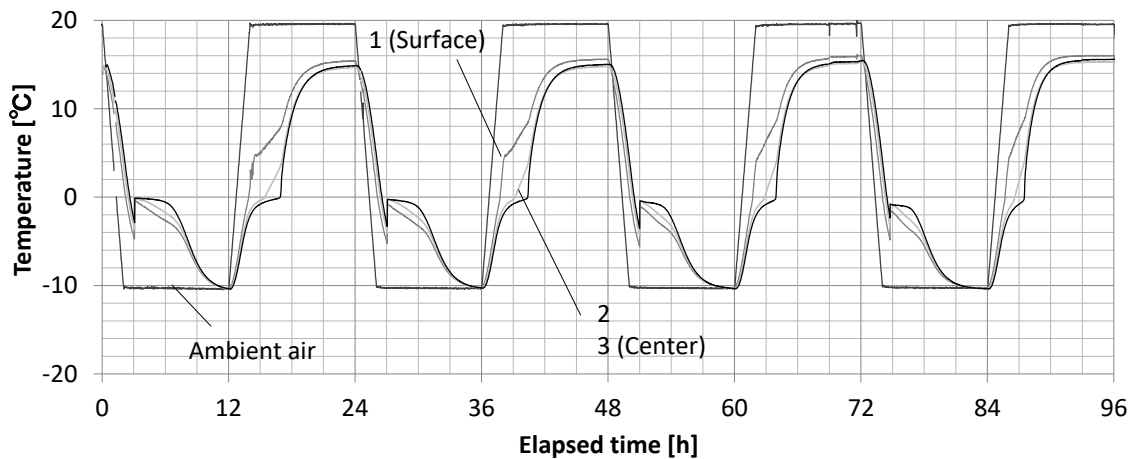
Fig. 3.5 熱機械分析における試験体の設定温度とひずみ測定のための凍結融解実験における恒温槽内の空気の温度の比較

### 3.3 凍結融解実験の結果

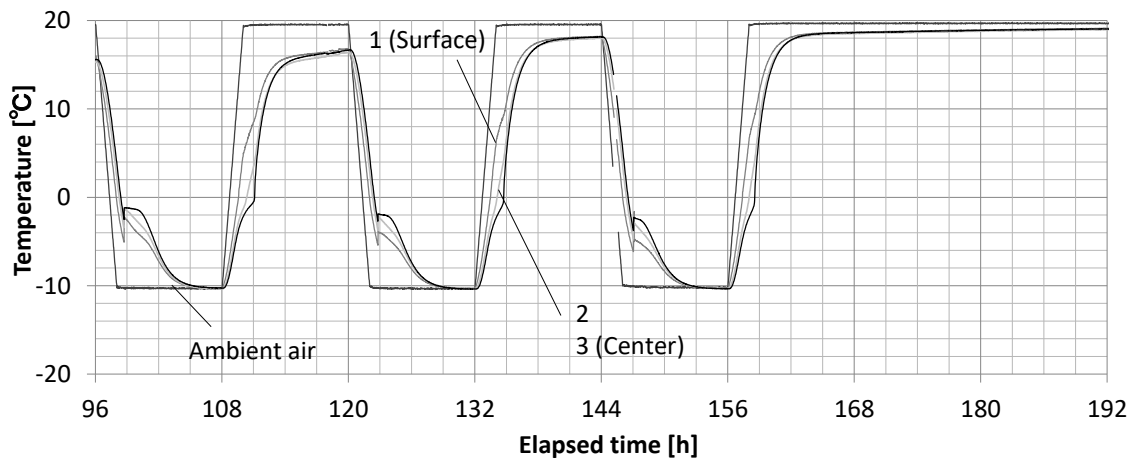
#### 3.3.1 材料内の温度分布

温度分布の測定結果を Fig. 3.6 に示す。測定された温度分布の対称性を考え、Fig. 3.2 中の測定点 1、2、3 での結果のみを示した。1 サイクル目では、実験開始から約 3 時間後に過冷却水の急速な凍結による温度上昇がみられ、その後の温度低下は材料内の水分の凍結に伴う潜熱の放出により著しく妨げられた。一方で、サイクル数の増加とともに試験体表面からの水分蒸発に伴う含水率の減少により過冷却解消時の温度の上昇幅は小さくなり、その後の温度低下の速度は大きくなった。





(a)



(b)

Fig. 3.6 凍結融解実験における材料内の温度分布の測定結果

試験体内のすべての測定点で温度上昇がほぼ同時に観察されたことから、過冷却解消が試験体内でほぼ同時に起こることが確かめられた。過冷却解消時の試験体の表面（測定点 1）と中央（測定点 3）での温度の測定結果を Fig. 3.7 に示す。すべての凍結融解サイクル中に、過冷却水の凍結は試験体表面の温度が $-5.5 \pm 0.7^\circ\text{C}$ （ $-4.8$  から $-6.2^\circ\text{C}$ ）、中心の温度が $-3.1 \pm 0.7^\circ\text{C}$ （ $-2.4$  から $-3.8^\circ\text{C}$ ）の範囲にある時に始まった。また、この実験では過冷却解消に伴う温度の上昇は数秒から数十秒で終わり、これは DSC において過冷却解消による潜熱の放出にかかった時間（約 45 秒）よりはるかに短かった。

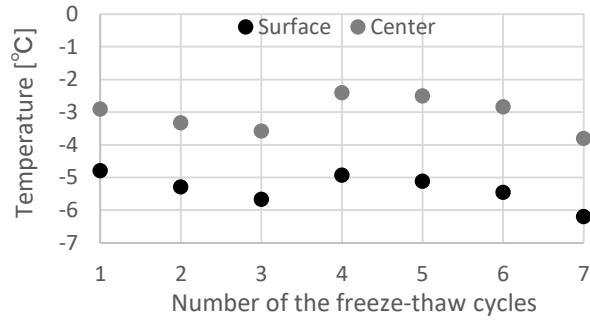


Fig. 3.7 過冷却解消時の試験体の表面と中心の温度

なお、Fig. 3.6 より実験開始から 14 から 15 時間後や約 38 時間後、約 62 時間後に、試験体表面の温度変化の勾配が明らかに変化した。この周辺では測定間隔ごとの温度のばらつきが他の時間や測定点でのものより大きくなっていたため、測定上の何らかの問題により正確な値が得られなかった可能性がある。

### 3.3.2 材料表面のひずみ

材料表面でのひずみの測定結果を Fig. 3.9 に示す。ひずみについては、材料の厚さ方向とそれに垂直な方向にそれぞれ対応する 21.0 mm × 94.7 mm の面（図中の「side」）と 46.4 mm × 94.7 mm の面（図中の「top」）上での値を示したが、温度については 2 つの測定結果の差が小さかったため 21.0 mm × 94.7 mm の面での結果のみを示した。また、ひずみは恒温槽内の空気の温度を 30 分間、20 °C で維持した後の実験開始時の値を基準として示した。なお、本研究で用いたひずみゲージは温度変化によってひずみが変わり、線膨張係数が  $11.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  の材料に用いた場合に温度変化によるみかけのひずみ変化が最小となる仕様である。そのため、得られたひずみのデータからこの線膨張係数と材料の温度の測定結果を用いて、材料の温度変化によるものもあわせたひずみを計算して示した。

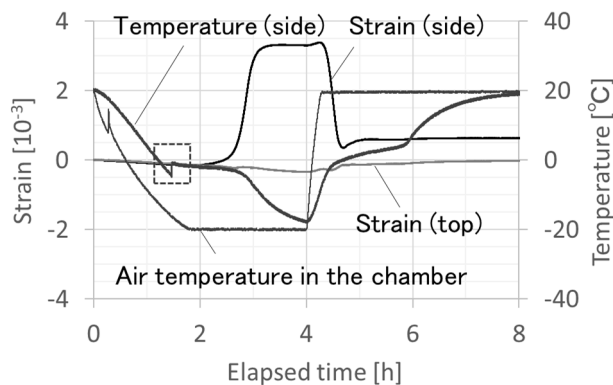
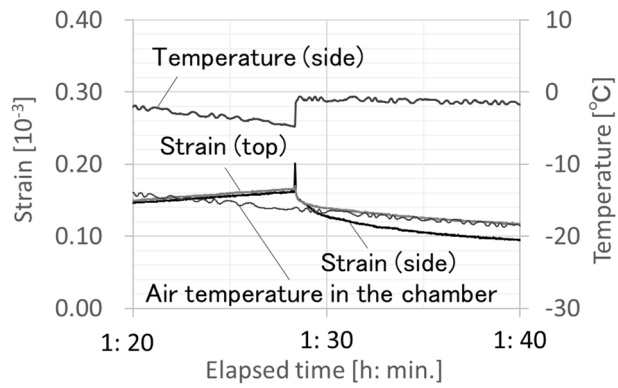
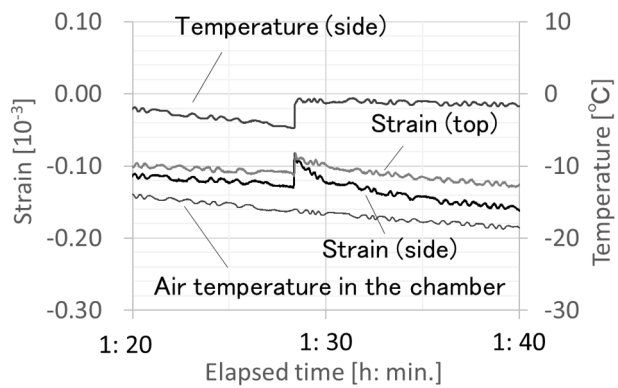


Fig. 3.8 凍結融解実験における材料表面のひずみと温度の測定結果

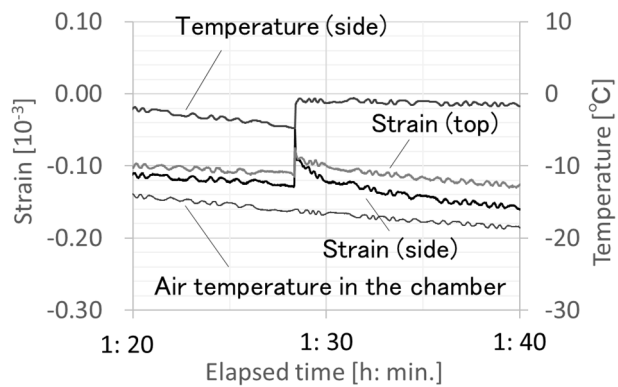
次に、Fig. 3.9 には凍結開始時の結果の拡大図を示す。凍結開始時には試験体の急速な温度上昇が起こり、前述の温度変化によるひずみの補正がひずみの変化の傾向に与える影響が大きかったため、図には補正を行う前と後の結果を示した。また、この温度上昇とほぼ同時に試験体のひずみも増加したが、最も大きい温度の上昇は最も大きいひずみの増加より 2 秒遅かった。しかし、この温度上昇時に試験体の熱膨張と相変化に伴う水分の体積増加に伴う膨張が起こると考えると、温度上昇とひずみの増加は同時に起こるのが自然と考えられる。そこで、熱電対による温度の測定結果が熱容量により実際の温度変化より遅れた場合を想定し、温度上昇とひずみの増加が同時に起こったと仮定してひずみを計算した結果も示した。



(a)



(b)



(c)

**Fig. 3.9** (a)温度変化による補正を行わなかった場合と(b)行なった場合、(c)温度の上昇とひずみの増加が起こった時間をあわせて補正を行った場合の凍結融解実験における材料表面のひずみと温度の測定結果の凍結開始時の拡大図

凍結融解実験中の試験体の膨張はTMAで観察された $-7.7^{\circ}\text{C}$ より高い $-4.8^{\circ}\text{C}$ で始まった。これは、前項で述べた材料内の温度分布の測定の際に観察された $-5.5 \pm 0.7^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。この時、TMAとは異なり試験体の温度は $0^{\circ}\text{C}$ 付近（最高で $-0.6^{\circ}\text{C}$ ）まで急激に上昇した。また、膨張量は材料の厚さ方向に対応する $21.0\text{ mm}$ の辺の方向（図中の「side」）で $0.0479 \times 10^{-3}$ であった。温度の上昇とひずみの増加が起こった時間を一致させて温度変化によるひずみの補正を行った場合（Fig. 3.9(c)）は、補正前の結果（Fig. 3.9(a)）にもみられる膨張後の急速な収縮がみられた。また、膨張量は $0.0798 \times 10^{-3}$ と大きくなったが、それでも前章で行ったTMAと比べるとかなり小さかった。この方向のひずみは膨張後に減少し、その後の温度低下とともに再び増加に転じたが、材料の厚さに垂直な方向に対応する $46.4\text{ mm}$ の辺の方向（図中の「top」）では温度が低下してもひずみは増加せず、凍結融解に伴う変形に強い異方性があることが確認された。

### 3.4 凍結融解実験の結果についての考察

#### 3.4.1 材料の種類による過冷却の影響の違い

この項では、本研究で行った焼成材料を用いた凍結融解実験の結果と、既往研究で行われたセメント系材料を用いた凍結融解実験の結果との比較を行う。まず、温度分布の測定結果について、既往研究ではGrübl and Sotkin [1]がセメント系材料を用いた実験により過冷却解消過程において試験体内で急速な温度上昇が同時に起こることを示しており、これは本研究で行った実験の結果と類似している。また、Grübl and Sotkin [1]は試験体内での温度の測定箇所のうち、冷却過程で最も温度が低くなる表面近傍の過冷却解消時の温度を凍結初期温度（initial freezing temperature）とみなし、様々な水セメント比や寸法の試験体を用いた実験で得られた凍結初期温度が、本研究で行った実験における試験体表面の温度（ $-5.5 \pm 0.7^{\circ}\text{C}$ ）を含む $-2$ から $-8^{\circ}\text{C}$ の広い範囲にあることを示した。

一方で、本研究で行った実験結果との違いとして、温度上昇の後に到達する温度があげられる。本研究で行った実験では、Fig. 3.6に示した温度分布の測定における1サイクル目の結果やFig. 3.9に示したひずみ測定の際の温度の測定結果のように、試験体の含水率が高い場合は過冷却解消に伴い試験体の温度が $0^{\circ}\text{C}$ 付近まで上昇したが、Grübl and Sotkin [1]は大気圧下での吸水や真空吸水を行った水セメント比が高い試験体を用いた場合、過冷却解消後の試験体の温度が $-1$ から $-2.5^{\circ}\text{C}$ となることを示した<sup>1</sup>。この違いの原因としては、材料内の水分の凝固点降下が考えられる。

Gibbs-Duhemの式により、細孔内の各相の化学ポテンシャルの変化は次のようにあらわされる。

---

<sup>1</sup> 理論的な考察は行われていないものの、Grübl and Sotkin [1]は過冷却解消に伴う試験体の温度上昇後に達する温度を、過冷却の影響がない場合の熱力学的平衡状態での温度とみなした。

$$d\mu_j = -s_j dT + \frac{1}{\rho_j} dP_j \quad j = g, i, l \quad (3.1)$$

熱力学的平衡状態では氷と液水の化学ポテンシャルが等しい ( $\mu_i = \mu_l$ ) ため、式(3.2)が得られる。

$$\frac{dP_l}{\rho_l} - \frac{dP_i}{\rho_i} = (s_l - s_i) dT \quad (3.2)$$

簡単のため、 $s_l - s_i$  と  $\rho_i$ 、 $\rho_l$  の変化が十分小さいとし、また、三重点を基準として両辺を積分することで式(3.3)を得る。

$$\frac{P_l}{\rho_l} - \frac{P_i}{\rho_i} = \frac{\Delta s}{\rho_i} (T - T_{li}) \quad (3.3)$$

一方で、氷と液水の界面における Young-Laplace の式は次のようになる。

$$P_i - P_l = \frac{2\gamma_{li}}{r} \quad (3.4)$$

したがって、式(3.3)と(3.4)により材料に含まれる細孔の半径と、その細孔内の水分の凝固点降下を結びつけることができる。直感的な理解を容易にするために式(3.3)において  $\rho_i \approx \rho_l$  とすれば式(3.5)のようになり、式(3.3)を用いることで細孔半径と材料の温度が半比例の関係にあるとみなすことができる。

$$P_i - P_l \approx -\Delta s (T - T_{li}) \quad (3.5)$$

また、不飽和材料における毛管圧と含水率の関係と同様に、凍結過程において含水率は氷と液水の圧力差 ( $P_i - P_l$ ) の関数としてあらわされる。

$$\psi_l = f_f (P_i - P_l) \quad (3.6)$$

一方で、細孔内の氷と液水が非平衡状態となる過冷却解消過程では、氷と液水の化学ポテンシャルが一致せず ( $\mu_i > \mu_l$ )、急速な相変化が起こる。この凍結の初期段階においては式(3.3)と(3.6)は満たされないが、相変化に伴う液相の含水率の減少と放出される潜熱による材料の

温度上昇により、凍結が進むと式(3.3)と(3.6)がともに満たされる時がくる。この時、細孔内の氷と液水の化学ポテンシャルは一致し、2つの相は平衡状態に達する。この変化を模式的にあらわしたものが Fig. 3.10 であり、過冷却解消直後では材料の温度が低く液相の含水率が大きいため式(3.3)と(3.6)を用いて計算される氷と液水の圧力差 ( $P_i - P_l$ ) には違いがあるが、凍結が進むにつれてその差が小さくなり、最終的には一致することを示している。

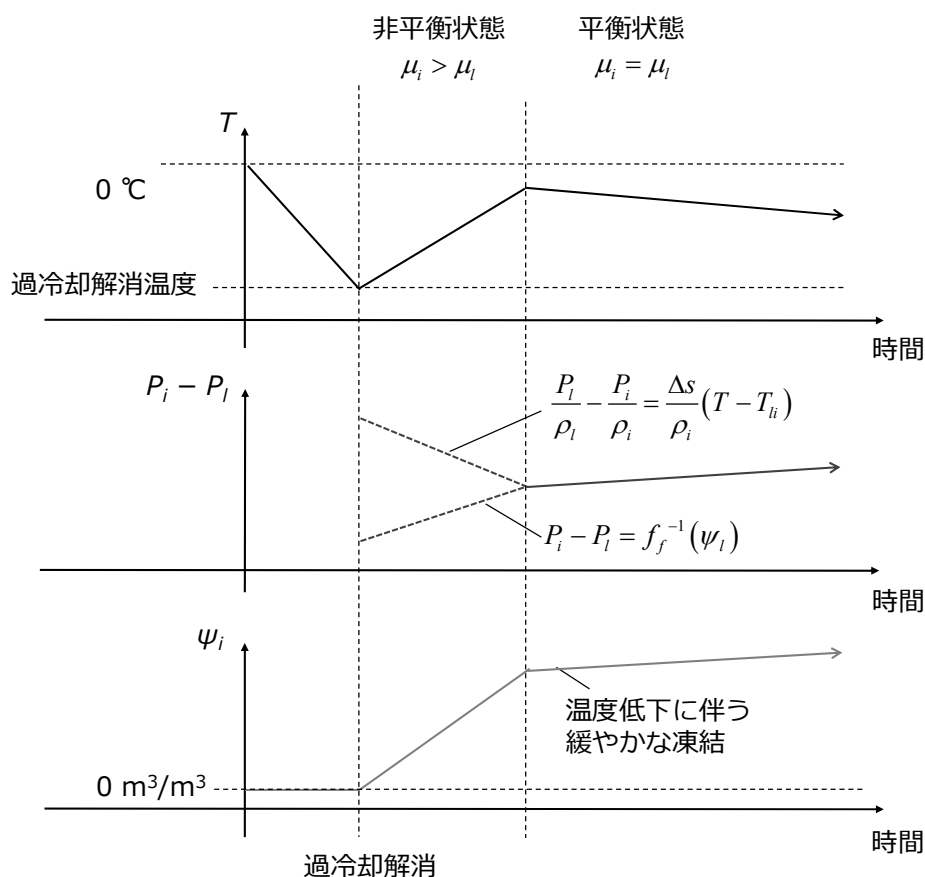


Fig. 3.10 過冷却解消前後の細孔内の氷と液水の化学ポテンシャルの関係および試験体の温度、氷と液水の圧力差、含水率の変化の模式図

焼成材料は一般的にセメント系材料より径が大きい細孔を多く含むため、過冷却解消過程で同じ程度の含水率増加が起これば、焼成材料内の氷と液水の界面は径がより大きい細孔内に存在する。したがって、式(3.3)と(3.4)よりこの時材料内の水分はより高い温度で平衡状態に達する。このことが、過冷却解消に伴う試験体の温度上昇の後に到達する温度の違いの原因と考えられる。

なお、Grübl and Sotkin [1]は水セメント比が小さい試験体を用いた場合は試験体に含まれる水分量が少なく、凍結時に放出される潜熱も少ないため、温度上昇の幅が試験体内の凍結

可能な水分量によって決定されることを示した。ただし、焼成材料は一般的に空隙率が大きく、材料に含まれる凍結水量が多くなるため、このようなことは考えにくいと予想される。

次に、過冷却解消時の試験体の変形について述べる。Grübl and Sotkin [1]は凍結融解実験の結果から、試験体の融解後の残留ひずみが過冷却解消時の膨張の大きさと相関があることを示した。一方で、本章で行ったひずみ測定では融解後の残留ひずみ ( $0.633 \times 10^{-3}$ ) が過冷却解消時の材料の厚さ方向のひずみ変化 ( $0.0479 \times 10^{-3}$ ) と比べて明らかに大きかった。そのため、本研究で用いた焼成材料では変形だけでなく破壊に対しても過冷却の影響は小さく、むしろ過冷却解消が起こった後の試験体の温度低下に伴う膨張が残留ひずみの原因となったと考えられる。前章では DSC 結果から本研究で用いた焼成材料内の水分の過冷却解消時の凍結の速度が大きいことを示し、このような凍結速度の違いが凍結によって生じる圧力を左右し、材料の変形や破壊にも影響をおよぼす可能性があるとして予想した。そのため、凍結速度以外の、材料間の物性値や細孔構造などの違いにより材料内の圧力発生や膨張が抑制された可能性がある。

### 3.4.2 過冷却が寸法の異なる試験体の熱水分挙動に与える影響の比較

この項では、前章で行った DSC と本章で行った凍結融解実験による温度分布の測定結果の比較を行い、材料の寸法が過冷却解消過程の熱水分挙動に及ぼす影響を検討する。なお、DSC では試験体が微小であるため内部の温度分布が小さく、実験中の温度の測定結果から過冷却解消温度を得ることができる一方で、凍結融解実験では試験体内に温度分布があるため過冷却解消時の温度は試験体内の位置により異なる。しかし、前章で示した通り過冷却水の凍結が始まる確率は温度にかなり強い依存性をもち、温度が低いほど高い。したがって、凍結融解実験においては試験体内で最も低い表面の温度を過冷却解消温度とみなすことにする。なお、この扱いは試験体内の温度の測定箇所のうち、冷却過程で最も温度が低くなる表面近傍の過冷却解消時の温度を凍結初期温度とみなした Grübl and Sotkin [1]のものと類似している。また、温度が低い試験体の表面近傍で安定な結晶が生成した後は、この結晶に水分子が加わることで凍結が進むことができる [2]ため、過冷却解消確率が低い高温側にも凍結が進行し、試験体内でほぼ同時に過冷却が解消したと考えられる。

DSC と凍結融解実験で観察された主な相違点は以下の通りである。

- 過冷却解消温度は DSC では $-13$  から $-7$  °C、凍結融解実験では $-5.5 \pm 0.7$  °Cであった。
- 過冷却の解消に伴う放熱や温度上昇は DSC では約 45 秒続いたが、凍結融解実験では数秒から数十秒で終わった。

まず、1つ目の相違点について、温度分布とひずみの測定の両方で過冷却解消温度が $-5.5 \pm 0.7$  °C の範囲にあったため、凍結融解実験に用いた程度の寸法であれば試験体によらずにこの程度の温度で内部の水分の過冷却が解消すると考えられる。DSC と凍結融解実験の結果の比較により、試験体の寸法が大きくなるほど過冷却解消温度は高く、また、そのばらつ



きは小さくなると考えられる。このような傾向はセメント系材料 [1]や水 [3]、金属 [4]、潜熱蓄熱材 [5]を用いた既往研究でも広く観察されている。

凍結融解実験において恒温槽内の空気に接する試験体の表面積は、温度分布の測定のための実験で  $2.0 \times 10^3 \text{ mm}^2$  (断湿しなかった  $20.2 \text{ mm} \times 50.5 \text{ mm}$  の2面)、ひずみ測定のための実験で  $1.5 \times 10^4 \text{ mm}^2$  程度であった。DSC で用いた試験体の体積は4から  $8 \text{ mm}^3$  程度であったため、凍結融解実験において仮に試験体表面から数 mm の範囲で過冷却解消の可能性があったとすれば、2つの実験に用いた試験体のうち過冷却解消に関わる体積の比は  $10^3$  から  $10^4$  程度のオーダーとなる。第2章で述べた液体中の核生成についての理論 [2]によると、結晶の生成確率は液体の体積やそれに含まれる異物粒子の数に比例するため、試験体の寸法が大きくなるほど確率が上昇し、過冷却解消温度が高くなることが想像できる。しかし、Fig. 2.12 より、実際には温度変化による確率の変化は過冷却解消に関わる体積比よりもはるかに大きいオーダーで起こるため、単純な体積比だけから2つの実験で観察された過冷却解消温度の違いを説明することは難しい。一方で、特に半径が小さい領域において核生成の確率は異物粒子の半径にも大きく依存する。そのため、凍結融解実験で用いた試験体中には高い温度で凍結を引き起こす大きさの異物粒子が高い確率で存在する一方で、DSC で用いたような微小試験体中にはこのような異物粒子が稀にしか存在しないことが、過冷却解消温度の違いの原因として考えられる。

なお、Grübl and Sotkin [1]は様々な寸法のセメント系材料を用いて過冷却の影響の比較を行い、一辺の長さが5から10 cmと比較的小さい寸法の試験体内の水分の過冷却を観察した一方で、 $20 \times 20 \times 10 \text{ cm}^3$ の寸法の試験体を用いた場合は過冷却が観察されなかったことを示した。また、Wardeh and Perrin [6, 7]が行った屋根瓦を用いたDSCでは試験体内の水分が $-7$ から $-6$  °Cの範囲で凍結を始めたが、成型されたままの寸法の屋根瓦を用いた場合は内部の水分が $0$  °Cにかなり近い温度で凍結を始めた。一方で、Feng et al. [8]が行った $17 \times 10 \times 5 \text{ cm}^3$ の寸法のレンガを用いた凍結融解実験では、試験体内の水分の過冷却解消に伴う温度上昇が起こった。このように、材料の寸法が本章で述べた凍結融解実験で用いたものよりさらに大きい場合には過冷却がほとんど起こらなくなる可能性があるが、その寸法の閾値についてはさらに検討を行う必要がある。

次に、2つ目の相違点については、DSCと凍結融解実験に用いた試験体の表面積と体積の比の違いが関係していると考えられる。まず、DSCのように試験体の寸法が小さい場合は、過冷却水の凍結時に放出される潜熱が試験体表面から周辺の空気に容易に伝達し、Fig. 3.9に示したような試験体の大きな温度上昇には至らない。一方で、表面積に対する体積の比が大きい寸法の大きい試験体を用いた場合は、このように表面で伝達される熱量が試験体内で放出される潜熱と比較して小さくなるため、Fig. 3.9に示したように試験体の温度が急激に上昇し、凍結開始から比較的短い時間で内部の水分が熱力学的平衡状態に達し、温度上昇が停止したと考えられる。

### 3.4.3 過冷却が寸法の異なる試験体の変形や破壊に与える影響の比較

この項では、前章で行った TMA と本章で行った凍結融解実験によるひずみの測定結果の比較を行い、材料の寸法が過冷却解消過程の力学挙動や破壊に及ぼす影響を検討する。ただし、TMA 中には試験体表面からの水分の蒸発があり、2 つの実験における試験体の凍結時の含水率が異なるため、ここでは変形の大きさではなく傾向のみに着目することにする。また、凍結融解実験では材料の厚さ方向とそれに垂直な方向の両方でひずみの測定を行ったが、ここでは最も変形が大きくなった厚さ方向での変形に着目して述べる。

既に述べた通り、TMA では過冷却解消時にひずみが大きく増加した一方で、凍結融解実験では過冷却解消時の膨張がその後の温度低下に伴う膨張と比べてかなり小さかった。したがって、材料がある程度大きい場合は過冷却が材料の変形や破壊に与える影響は小さいと考えられる。前項で述べた通り凍結融解実験では過冷却解消に伴う急速な潜熱の放出により試験体の温度が急激に上昇し、凍結開始から比較的短い時間で内部の水分が熱力学的平衡状態に達したと考えられる。Figure 3.9 に示したように平衡状態に達した後の凍結は温度低下にしたがって緩やかに起こるため、DSC でみられたような試験体の急激な含水率増加が停止し、大きな膨張や破壊の原因にはならなかったと考えられる。

### 3.5 まとめ

本章では、前章で行った熱分析と比較して寸法が大きい試験体を用いた凍結融解実験を行い、材料内の温度分布や表面のひずみの測定を行った。まず、材料内の温度分布の測定結果より、過冷却解消による急激な温度上昇は測定を行った材料内のすべての位置でほぼ同時に起こったことを示した。また、第 2 章で行った熱分析結果と比較すると凍結融解実験では過冷却の解消温度が高かったことを示し、その原因について液体中の核生成についての理論 [2]を用いて考察を行った。このような理論にもとづいて過冷却解消温度を予測したり、内部の水分が過冷却状態となりうる材料の寸法の閾値を明らかにしたりするための実験データの収集が今後の課題である。

次に、表面でのひずみの測定結果より、前章で行った TMA では過冷却解消時に材料が大きく膨張したのに対し、凍結融解実験では過冷却解消時の膨張はかなり小さく、むしろその後の温度低下に伴って試験体が大きく膨張したことを示した。また、融解後の残留ひずみは過冷却解消時のひずみ変化と比べて明らかに大きく、これらの結果から凍結融解実験においては過冷却が試験体の変形や破壊に与える影響は小さかったと考察した。凍結融解実験に用いたような比較的寸法の大きい試験体では、過冷却解消時に放出される潜熱により温度が 0 °C 近くまで急速に上昇する。これにより、凍結開始から短い時間で材料内の水分は平衡状態か、それに近い状態に達し、急速な含水率の増加が妨げられたことが、膨張がほとんど起こらなかった原因の 1 つであると考察した。なお、温度低下に伴う膨張は実験に用いた焼成材料の厚さ方向でのみ観察され、変形の異方性がかなり大きかった。

次章以降では、過冷却解消過程の材料の変形についての上述の仮説を検証し、凍結融解過程の材料内の熱水分移動や相変化、変形のプロセスをさらに詳細に検討するための数値解析について述べる。

### 第3章の参考文献

- [1] P. Grübl and A. Sotkin, "Rapid ice formation in hardened cement paste, mortar and concrete due to supercooling," *Cement and Concrete Research*, vol. 10, pp. 333-45, 1980.
- [2] N. H. Fletcher, *The chemical physics of ice*, Cambridge University Press, 1970.
- [3] S. Chen and T. Lee, "A study of supercooling phenomenon and freezing probability of water inside horizontal cylinders," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 41, pp. 769-83, 1998.
- [4] T. Takahashi and W. A. Tiller, "The supercooling dependence for nucleation of some metals on the liquid drop size," *Acta Metallurgica*, vol. 17, pp. 643-50, 1969.
- [5] T. Adachi, D. Daudah and G. Tanaka, "Effects of supercooling degree and specimen size on supercooling duration of erythritol," *ISIJ International*, vol. 54, pp. 2790-95, 2014.
- [6] G. Wardeh and B. Perrin, "Analysis of strains in baked clay based materials during freezing and thawing cycles," *Journal of Building Physics*, vol. 29, pp. 201-17, 2006.
- [7] G. Wardeh and B. Perrin, "Freezing–thawing phenomena in fired clay materials and consequences on their durability," *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 820-28, 2008.
- [8] C. Feng, S. Roels and H. Janssen, "Towards a more representative assessment of frost damage to porous building materials," *Building and Environment*, vol. 164, p. 106343, 2019.

## 第4章 凍結融解過程の熱水分同時移動と変形の予測のための基礎理論

### 4.1 はじめに

この章では、既往研究を参考に第 7 章以降で用いる凍結融解過程における多孔質建築材料内の熱水分同時移動と、水分の圧力変化や変形の予測に必要な基礎理論についてまとめる。まず、第 2 節では不飽和材料を対象とした松本と馬 [1]の熱水分同時移動理論を示す。次に、第 3 節では連続体力学および、poroelasticity 理論 [2]とそれに基づき発展した poromechanics [3]理論に基づき、液水と氷で飽和した多孔質材料内の水分の圧力変化と変形の予測のための基礎理論についてまとめる。

### 4.2 凍結融解過程の不飽和材料内の熱水分同時移動

凍結融解過程の不飽和材料内の熱水分同時移動理論は松本と馬 [1]、Zhou et al. [4]、Gawin et al. [5]などが示している。なかでも松本と馬 [1]が用いた理論は材料内の水蒸気と液水の状態を、化学ポテンシャルを用いて統一的に記述するという特徴があり、粘土とグラスウールから構成される壁体 [6]、グラスファイバー板 [7]、ALC 壁体 [8]、粘土瓦 [9]など建築材料を含む幅広い材料に適用されている。本研究では、このような松本と馬 [1]の理論に基づいた式を用いることとする。

#### 4.2.1 熱と水分の収支式

松本と馬 [1]は、基礎方程式の導出の際に以下の仮定を用いた。

- 多孔質体内の各相（水蒸気、液水、氷）は局所平衡状態にある（ $\mu = \mu_g = \mu_l = \mu_i$ ）。
- 多孔質体の実質部の移動速度は 0 であり、凍結融解中の含氷率の増減により引き起こされる材料の毛細管構造の変化は十分小さい。
- 全過程において状態量は一価である。すなわち、履歴現象と過冷却現象は存在しない。
- 溶解塩分濃度の変化は生じない。
- 氷や、温度勾配による液水の移動は小さく、無視できる。
- 水蒸気の蓄積項は液水についての項に比べて十分小さいため、無視できる。

したがって、基礎方程式は以下の熱収支式(4.1)と水分収支式(4.2)となる。

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot [(\lambda + H_{gl} \lambda'_{Tg}) \nabla T] + \nabla \cdot (H_{gl} \lambda'_{Tg} \nabla \mu_f) + H_{li} \frac{\partial \rho_i \psi_i}{\partial t} \quad (4.1)$$

$$\rho_l \frac{\partial \psi_l}{\partial t} = \nabla \cdot [(\lambda'_{ul} + \lambda'_{ug}) \nabla \mu_f] + \nabla \cdot (\lambda'_{Tg} \nabla T) - \frac{\partial \rho_i \psi_i}{\partial t} \quad (4.2)$$

ただし、 $C$ は湿潤材料の容積比熱であり、材料中の各相の比熱を加味して次式で与えられる。

$$C = c_d \rho_d + c_i \rho_i \psi_i + c_l \rho_l \psi_l \quad (4.3)$$

なお、松本と馬 [1]は等方性材料を対象として解析を行ったが、異方性材料を対象とする場合は移動係数のテンソルを用いて以下のように書き直せる。

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ (\lambda + H_{g'} \lambda'_{Tg'}) \nabla T \right] + \nabla \cdot (H_{g'} \lambda'_{Tg'} \nabla \mu) + H_{li} \frac{\partial \rho_i \psi_i}{\partial t} \quad (4.4)$$

$$\rho_l \frac{\partial \psi_l}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ (\lambda'_{\mu l} + \lambda'_{\mu g}) \nabla \mu \right] + \nabla \cdot (\lambda'_{Tg} \nabla T) - \frac{\partial \rho_i \psi_i}{\partial t} \quad (4.5)$$

式(4.1)と(4.2)や式(4.4)と(4.5)において、材料の平衡含水率関係が与えられれば独立変数は  $T$ 、 $\mu$ 、 $\psi_i$  の3つとなる。次項では、これらの式を解くために必要な変数  $T$  と  $\mu$  の関係式と、凍結融解過程の材料の平衡含水率関係について述べる。

#### 4.2.2 氷と液水、水蒸気の平衡関係

前章で述べた通り、Gibbs-Duhem の式より各相の化学ポテンシャルの変化は次のように書ける。

$$d\mu_j = -s_j dT + \frac{1}{\rho_j} dP_j \quad j = g, i, l \quad (4.6)$$

ここで、 $s$  は単位質量当たりのエントロピー [J/(K·kg)]、 $\rho$  は密度 [kg/m<sup>3</sup>] である。不飽和状態の多孔質材料中の空気の流出と流入は自由と考え  $dP_i = 0$  とすると、氷と液水の化学ポテンシャルのつり合いより式(4.7)が得られる。

$$\frac{dP_l}{\rho_l} = (s_l - s_i) dT \quad (4.7)$$

氷と液水の平衡より  $H_l - s_l T = H_i - s_i T$  であるため、式(4.7)は次のように変形できる。

$$dP_l = H_{li} \rho_l \frac{dT}{T} \quad (4.8)$$

$H_{li}$ と $\rho_l$ の変化が十分小さいとし、三重点を基準として両辺を積分することで式(4.9)を得る。

$$P_l = H_{li} \rho_l \ln \frac{T}{T_{li}} \quad (4.9)$$

ただし、 $T_{li}$ は三重点での温度 [K]である。この式は、Clausius-Clapeyron の式の 1 種である [10]。最後に、 $P_l$ を $\mu$ であらわして次の関係式を得る。

$$\mu = H_{li} \ln \left( \frac{T}{T_{li}} \right) \quad (4.10)$$

また、松本と馬 [1]は凍結融解過程における不凍水の平衡含水率関係を、非凍結状態のものと同じとして扱った。したがって、式(4.10)と非凍結状態の材料の平衡含水率関係を用い、式(4.1)と(4.2) (または、式(4.4)と(4.5)) を連立させて解くことができる。

### 4.3 凍結融解過程の飽和材料内の水分の圧力変化や変形の予測

この節では連続体力学や poroelasticity 理論 [2]、poromechanics 理論 [3]に基づき、凍結融解過程の多孔質建築材料の力学挙動を予測するための基礎理論を示す。まず、連続体力学に基づく弾性体の構成則と、それを多孔質材料に拡張した式を示す。次に、複数の相が存在する空隙内の圧力の平均化の考え方について述べる。最後に、空隙内に存在する氷と液水の平衡関係について述べる。

#### 4.3.1 等温場における弾性体の構成則

指標表記を用い、応力テンソルとひずみテンソルをそれぞれ $\sigma_{mn}$ と $\varepsilon_{mn}$ とあらわす。弾性体の構成則は、弾性剛性テンソル $D_{mnpq}$ を用いて一般に次のようにあらわされる。

$$\sigma_{mn} = D_{mnpq} \varepsilon_{pq} \quad (4.11)$$

座標軸を直交異方性材料の異方性の軸と一致するようにとると、垂直応力と垂直ひずみの関係は以下ようになる。

$$\varepsilon_{11} = \frac{\sigma_{11} - \nu_{12}\sigma_{22} - \nu_{13}\sigma_{33}}{E_1} \quad \varepsilon_{22} = \frac{\sigma_{22} - \nu_{23}\sigma_{33} - \nu_{21}\sigma_{11}}{E_2} \quad \varepsilon_{33} = \frac{\sigma_{33} - \nu_{31}\sigma_{11} - \nu_{32}\sigma_{22}}{E_3} \quad (4.12)$$

ここで、 $\sigma_{mn}$  の各成分の単位は Pa、 $E$  は Young 係数 [Pa]、 $\nu$  は Poisson 比である。なお、対称性により  $\nu_{12}/E_1 = \nu_{21}/E_2$ 、 $\nu_{23}/E_2 = \nu_{32}/E_3$ 、 $\nu_{31}/E_3 = \nu_{13}/E_1$  の関係がある。次に、せん断応力とせん断ひずみの関係を式(4.13)に示す。

$$2\varepsilon_{12} = \frac{\sigma_{12}}{G_{12}} \quad 2\varepsilon_{23} = \frac{\sigma_{23}}{G_{23}} \quad 2\varepsilon_{31} = \frac{\sigma_{31}}{G_{31}} \quad (4.13)$$

ここで、 $G$  はせん断弾性係数 [Pa]である。このとき、式(4.11)は行列表記で次のように書ける。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ & & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ & & & \frac{2}{G_{12}} & 0 & 0 \\ & & & & \frac{2}{G_{23}} & 0 \\ & & & & & \frac{2}{G_{31}} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

*sym.*

なお、等方弾性体の場合は式(4.12)と(4.13)において各方向の  $E$ 、 $\nu$ 、 $G$  を等しい ( $E = E_1 = E_2 = E_3$ 、 $\nu = \nu_{12} = \nu_{13} = \nu_{23} = \nu_{21} = \nu_{31} = \nu_{32}$ 、 $G = G_{12} = G_{23} = G_{31}$ ) とし、式(4.15)と(4.16)を得る。

$$\varepsilon_{11} = \frac{\sigma_{11} - \nu\sigma_{22} - \nu\sigma_{33}}{E} \quad \varepsilon_{22} = \frac{\sigma_{22} - \nu\sigma_{33} - \nu\sigma_{11}}{E} \quad \varepsilon_{33} = \frac{\sigma_{33} - \nu\sigma_{11} - \nu\sigma_{22}}{E} \quad (4.15)$$

$$2\varepsilon_{12} = \frac{\sigma_{12}}{G} \quad 2\varepsilon_{23} = \frac{\sigma_{23}}{G} \quad 2\varepsilon_{31} = \frac{\sigma_{31}}{G} \quad (4.16)$$

なお、等方弾性体の  $G$  は、 $E$  と  $\nu$  を用いて次式であらわされる。

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (4.17)$$

式(4.15)と(4.16)をまとめると、式(4.18)のようになる。

$$\varepsilon_{mn} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{mn} - \frac{\nu}{E} \sigma_{pp} \delta_{mn} \quad (4.18)$$

ただし、 $\delta_{mn}$  は Kronecker のデルタである。また、ここでは Einstein の総和規則を用いた。この式を  $\sigma_{mn}$  について書けば、等方弾性体の構成則である式(4.19)が得られる。

$$\sigma_{mn} = \left( K - \frac{2}{3} G \right) \varepsilon \delta_{mn} + 2G \varepsilon_{mn} \quad (4.19)$$

ただし、 $\varepsilon_{vol}$  は体積ひずみであり  $\varepsilon_{vol} = \varepsilon_{mm}$  の関係がある。また、 $K$  は体積弾性係数 [Pa] であり、 $E$  と  $\nu$  との間に次の関係がある。

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (4.20)$$

#### 4.3.2 非等温場における弾性体の構成則

材料の熱膨張・熱収縮を考えると、式(4.11)に示した構成則は次のようになる。

$$\sigma_{mn} = D_{mnpq} \left[ \varepsilon_{pq} - \alpha_{pq} (T - T_{ref}) \right] \quad (4.21)$$

ただし、 $\alpha_{mn}$  は線膨張係数テンソル [ $K^{-1}$ ]、 $T$  は温度 [K]、 $T_{ref}$  は基準とする温度 [K] である。

また、直交異方性材料の場合の垂直応力と垂直ひずみの関係をあらわす式(4.12)は、次のように書き直せる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \frac{\sigma_{11} - \nu_{12} \sigma_{22} - \nu_{13} \sigma_{33}}{E_1} + \alpha_{11} (T - T_{ref}) \\ \varepsilon_{22} &= \frac{\sigma_{22} - \nu_{23} \sigma_{33} - \nu_{21} \sigma_{11}}{E_2} + \alpha_{22} (T - T_{ref}) \\ \varepsilon_{33} &= \frac{\sigma_{33} - \nu_{31} \sigma_{11} - \nu_{32} \sigma_{22}}{E_3} + \alpha_{33} (T - T_{ref}) \end{aligned} \quad (4.22)$$

このとき、式(4.21)を行列表記すると次のようになる。



$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ & & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ & & & \frac{2}{G_{12}} & 0 & 0 \\ & & & & \frac{2}{G_{23}} & 0 \\ & & & & & \frac{2}{G_{31}} \end{bmatrix}^{-1} \left( \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \alpha_{11} \\ \alpha_{22} \\ \alpha_{33} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} (T - T_{ref}) \right) \quad (4.23)$$

等方性材料の場合は、 $\alpha = \alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$  として式(4.22)を次のように書き直すことができる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \frac{\sigma_{11} - \nu\sigma_{22} - \nu\sigma_{33}}{E} + \alpha(T - T_{ref}) \\ \varepsilon_{22} &= \frac{\sigma_{22} - \nu\sigma_{33} - \nu\sigma_{11}}{E} + \alpha(T - T_{ref}) \\ \varepsilon_{33} &= \frac{\sigma_{33} - \nu\sigma_{11} - \nu\sigma_{22}}{E} + \alpha(T - T_{ref}) \end{aligned} \quad (4.24)$$

式(4.16)と(4.24)をまとめると、以下の式を得る。

$$\varepsilon_{mn} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{mn} - \frac{\nu}{E} \sigma_{pp} \delta_{mn} + \alpha(T - T_{ref}) \delta_{mn} \quad (4.25)$$

$$\sigma_{mn} = \left( K - \frac{2G}{3} \right) \varepsilon_{vol} \delta_{mn} + 2G\varepsilon_{mn} - 3K\alpha(T - T_{ref}) \delta_{mn} \quad (4.26)$$

### 4.3.3 多孔質弾性体の構成則

多孔質材料の変形は外力と温度だけでなく空隙内に存在する物質の圧力にも依存し、外力と釣り合う全応力と、材料の変形に有効な成分である有効応力を区別する必要がある。これらの応力と空隙の圧力  $P^*$  [Pa] の関係は次のようにあらわされる。

$$\sigma'_{mn} = \sigma'_{mn} - b_{mn} P^* \quad (4.27)$$

ここで、 $\sigma_{mn}$  と  $\sigma'_{mn}$  はそれぞれ全応力と有効応力をあらわし、各成分の単位は Pa である。また、 $b_{mn}$  は Biot 係数のテンソルである。Biot 係数は体積弾性係数が小さい土壌では 1 とみなされる [11]が、岩石や建築材料の場合は様々な値をとることが知られている。例として、Coussy [3]がまとめた各種の材料の Biot 係数の値を Table 4.1 に示す。

**Table 4.1 各種の材料の Biot 係数 [3]**

Material	Cement paste	Mortal	Granites	Marble	Sandstones	Limestones
Biot coefficient	0.07-0.37	0.04-0.35	0.22-0.44	0.20	0.69-0.85	0.34-0.88

材料の変形に寄与するのは  $\sigma'_{mn}$  であるため、式(4.21)中の  $\sigma_{mn}$  を  $\sigma'_{mn}$  に書き換えて次式を得る。

$$\sigma'_{mn} = D_{mnpq} \left[ \varepsilon_{pq} - \alpha_{pq} (T - T_{ref}) \right] \quad (4.28)$$

これを式(4.27)に用いると、式(4.29)が得られる。

$$\sigma'_{mn} = D_{mnpq} \left[ \varepsilon_{pq} - \alpha_{pq} (T - T_{ref}) \right] - b_{mn} P^* \quad (4.29)$$

さらに、空隙の変形をあらわす式(4.30) [3]を加え、多孔質弾性体の構成則とする。

$$\varphi = b_{mn} \varepsilon_{mn} + \frac{P^*}{N} - \alpha_{\phi} (T - T_{ref}) \quad (4.30)$$

ここで、 $\varphi$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]は空隙率の増分をあらわし、空隙率の初期値  $\phi_0$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]と空隙率  $\phi$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]との間に次の関係をもつ。

$$\phi = \phi_0 + \varphi \quad (4.31)$$

空隙内に一相のみが存在する（例えば材料が液水で飽和している）場合には、 $P^*$ をその相の圧力として式(4.29)と(4.30)を用いることができる。次項では、凍結融解過程のように空隙内に複数の相が存在する場合の空隙の圧力の扱いについて述べる。

#### 4.3.4 複数の相が存在する空隙の圧力の扱い

空隙内に複数の相が存在する場合には、各相の圧力の材料変形への寄与を考え、圧力を平均化する必要がある。Bishop and Blight [12]は、不飽和土壌において  $P^*$  を水圧  $P_l$  [Pa] と空気圧  $P_a$  [Pa] の加重平均とし、係数  $\chi$  を用いて次式であらわした。

$$P^* = \chi P_l + (1 - \chi) P_a \quad (4.32)$$

係数  $\chi$  は Bishop の有効応力係数と呼ばれ、飽和度の関数であり、実験的に求めることができる。ここで、 $\chi$  が材料の液水の飽和度  $S_l$  に等しいとし、飽和度を用いて各相の圧力を重みづけすると式(4.33)を得る。

$$P^* = S_l P_l + (1 - S_l) P_a \quad (4.33)$$

なお、飽和度  $S$  は前節で用いた容積基準の各相の含有率  $\psi$  と次の関係がある。

$$\psi = \phi_0 S \quad (4.34)$$

式(4.33)の妥当性は多くの材料に対して実験的に確かめられているが、いくつかの実験結果には当てはまらないことが知られている [13, 14]。そのため、例えば Gray and Screffler [13] のように式(4.33)に代わる式を提案しようとする試みがなされている。

飽和材料の凍結融解過程では空隙内に氷と液水の二相が存在するため、式(4.33)を応用して空隙の圧力を次のようにあらわすことができる。

$$P^* = S_l P_l + S_i P_i \quad (4.35)$$

ここで、添え字  $i$  と  $l$  はそれぞれ氷と液水をあらわす。この式を式(4.29)に用いると、次のようになる。

$$\sigma_{mn}^t = D_{mnpq} \left[ \varepsilon_{pq} - \alpha_{pq} (T - T_{ref}) \right] - b_{mn} (S_l P_l + S_i P_i) \quad (4.36)$$

等方性材料の場合は、次式を得る。

$$\sigma_{mn}^t = \left( K - \frac{2G}{3} \right) \varepsilon_{vol} \delta_{mn} + 2G \varepsilon_{mn} - 3K\alpha (T - T_{ref}) \delta_{mn} - b (S_i P_i + S_l P_l) \delta_{mn} \quad (4.37)$$

一方、Coussy [15]は熱力学的な考察に基づいて構成則を導出しており、等方性をもつ飽和材料の凍結融解過程における構成則として以下の式を用いた。

$$\begin{aligned} \sigma_{mn}^t = & \left( K - \frac{2G}{3} \right) \varepsilon_{vol} \delta_{mn} + 2G \varepsilon_{mn} - 3K\alpha (T - T_{ref}) \delta_{mn} \\ & - \left[ b_i \left( P_i - \frac{2}{3} U \right) + b_l \left( P_l - \frac{2}{3} U \right) \right] \delta_{mn} \end{aligned} \quad (4.38)$$

$$\varphi_j = b_j \varepsilon_{vol} + \frac{P_i - 2U/3}{N_{ji}} + \frac{P_l - 2U/3}{N_{jl}} - a_j (T - T_{ref}) \quad j = i, l \quad (4.39)$$

ただし、各相が占める空隙率の増分である  $\varphi_j$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]は、式(4.31)中の空隙率全体の増分  $\varphi$  と次の関係をもつ。

$$\varphi = \varphi_i + \varphi_l \quad (4.40)$$

また、 $b_i$  と  $b_l$  は一般化 Biot 係数と呼ばれ、 $b$  と次の関係をもつ。

$$b = b_i + b_l \quad (4.41)$$

式(4.38)中の  $U$  は単位体積の多孔質体中に存在する空隙内の界面自由エネルギーの総和 [ $\text{J}/\text{m}^3$ ]であるが、文献によっては無視されることもあり [16]、本研究でも無視することとしてその影響の大きさを Appendix A で別途検討する。ここで、次の仮定を用いれば式(4.38)は式(4.37)と等しくなる。

$$b_j = b S_j \quad j = i, l \quad (4.42)$$

ただし、Coussy [15]はこの仮定が成り立つのは氷と液水の二相が互いに関わりあうことなく実質部と力学的な作用を及ぼしあう場合のみであると述べており、注意が必要である。

以上のように、空隙内に多相が存在する場合の構成則については様々な議論がなされているが、建築材料の凍結融解過程を対象とする場合は式(4.35)や式(4.42)のように各相の飽和度を用いて簡単な形式とすることが一般的であり、本研究でもそれに従うこととする。結局、

異方性をもつ多孔質材料の構成則として、式(4.36)と、式(4.39)において  $U$  を無視した式(4.43)を用いる。

$$\phi_j = bS_j \varepsilon_{vol} + \frac{P_l}{N_{jl}} + \frac{P_i}{N_{ji}} - a_j (T - T_{ref}) \quad j = i, l \quad (4.43)$$

なお、本研究ではこれらの構成則に加え、各種の保存則を用いて材料内の熱水分移動や応力・ひずみの分布を考慮した計算を行うが、既往研究ではこれらの分布を無視した計算も行われている [15, 16, 17]。また、本研究では用いないものの、Powers [18]が定式化した材料内の水分の凍結時の体積増加が引き起こす液水の移動により生じる圧力や、Everett [19]やScherer [20]が行った理論的検討に基づき結晶が細孔壁に及ぼす圧力を考慮したモデルも用いられている。これらの計算やモデルの基本的な考え方は、Appendix B にてまとめる。

#### 4.3.5 氷と液水の平衡関係

凍結融解過程における材料内の水分の圧力変化や変形を予測する際には、構成則だけでなく前節で述べた熱水分同時移動理論と同様に氷と液水の平衡関係をあらわす必要がある。本項では、そのような関係として特に飽和材料の凍結融解過程における Clausius-Clapeyron の式と平衡含水率関係について説明する。

前章で述べた通り、氷と液水の化学ポテンシャルのつり合いより式(4.44)が得られる。

$$\frac{dP_l}{\rho_l} - \frac{dP_i}{\rho_i} = (s_l - s_i) dT \quad (4.44)$$

この式から、いずれかの相の圧力変化がないと仮定したり、密度やエントロピーの変化を無視したりすることで様々な関係式を導くことができる [10]。特に、 $dP_i = 0$  とした場合の式は式(4.7)と一致する。簡単のため  $s_l - s_i$  と  $\rho_l$ 、 $\rho_i$  の変化が十分小さいとし、また、三重点を基準として両辺を積分することで式(4.45)を得る。

$$\frac{P_l}{\rho_l} - \frac{P_i}{\rho_i} = \frac{\Delta s}{\rho_i} (T - T_{li}) \quad (4.45)$$

ここで、 $\Delta s$  は単位体積あたりの融解エントロピー ( $= \rho_i (s_l - s_i)$ ) [J/(K·m<sup>3</sup>)]である。なお、ここでは飽和材料を対象とするため、前節とは異なり  $dP_i \neq 0$  として式が導かれている点に注意が必要である。この式を整理すると式(4.46)を得る。

$$P_i - P_l = -\Delta s(T - T_{li}) + \left( \frac{\rho_i}{\rho_l} - 1 \right) P_l \quad (4.46)$$

ここで、 $\rho_i \approx \rho_l$ とすれば右辺の第二項が無視でき、前章でも示した式(4.47)を得る。

$$P_i - P_l \approx -\Delta s(T - T_{li}) \quad (4.47)$$

ただし、材料の透水性が低い場合や表面が断湿されている場合などには凍結時の水分の体積増加により  $P_l$  がかなり大きくなり近似が成立しなくなる [17, 21] ため、本研究で行う熱水分・力学の連成解析では式(4.47)ではなく式(4.45)を用いる。

次に、凍結融解過程の平衡含水率関係について述べる。不飽和材料の非凍結過程における毛管圧と含水率の関係と同様に、凍結融解過程において  $S_l$  は  $P_i - P_l$  の関数としてあらわされる。

$$\phi_0 S_l = f_f(P_i - P_l) \quad (4.48)$$

式(4.48)中の関数  $f_f$  を得るために、材料の細孔径分布から推定する方法 [16]、非凍結過程の平衡含水率関係から推定する方法 [22]、示差走査熱量測定 (DSC) の結果から材料の温度と含水率の関係を得る方法 [23]、材料内の温度分布の解析結果と実験結果が一致するように同定する方法 [24] などが用いられている。なお、Sun and Scherer [23] は DSC を用いる方法について、試験体内の水分が過冷却を起こさないように一度凍結させた試験体の温度を融点近くまで上昇させ、再び冷却する過程の結果を用いる必要があると述べた。

本研究では次章において非凍結過程の平衡含水率関係の測定を行うため、これから凍結融解過程の平衡含水率過程を推定することとし、ここではその方法について説明する。まず、細孔内の液水と氷の平衡状態を考えると Young-Laplace の式より式(4.49)がえられる。

$$P_i - P_l = \frac{2\gamma_{li}}{r} \quad (4.49)$$

ただし、 $r$  は細孔の半径 [m]、 $\gamma_{li}$  は氷と液水間の界面張力 [N/m] である。非凍結状態の不飽和材料においても、細孔内の空気と液水間に同様の関係が成り立つ。

$$P_g - P_l = \frac{2\gamma_{gl}}{r} \quad (4.50)$$

ただし、 $\gamma_{gl}$ は液水の表面張力 [N/m]である。式(4.49)及び(4.50)と、非凍結過程における材料の平衡含水率関係  $f_u (P_g - P_l)$ を用い、式(4.51)から凍結融解過程の平衡含水率関係を推定することができる。

$$f_f (P_i - P_l) = f_u \left( \frac{\gamma_{gl}}{\gamma_{li}} (P_i - P_l) \right) \quad (4.51)$$

なお、Koniorczyk et al. [21]はここで述べたような平衡含水率関係が成り立つのは、材料内の水分の熱力学的平衡状態が保たれる緩やかな冷却過程のみであると指摘した。そのため、このような関係の適用範囲には検討の余地があるが、本研究では特に過冷却解消過程に着目しているため、それを除く凍結融解過程の計算には既往研究で一般的に用いられている平衡含水率関係を用いることとする。

#### 4.4 まとめ

本章では、既往研究を参照して第 7 章以降で用いる凍結融解過程を含む多孔質建築材料内の熱水分同時移動と、*poloelasticity* 理論 [2]や *poromechanics* [3]理論に基づく材料内の水分の圧力変化や変形の予測に必要な基礎理論についてまとめた。

これらの理論には、ともに熱力学的平衡状態における材料内の各相の圧力と温度の関係式 (Clausius-Clapeyron の式) や平衡含水率関係が登場する。松本と馬 [1]が材料内の熱水分同時移動の基礎方程式を解くために用いた関係には、不飽和材料の凍結融解過程において材料内の水蒸気を含めた三相の関係を予測できるという利点がある。一方で、第 3 節で登場した圧力や変形の予測のために用いる関係式は、飽和材料や極めて飽和に近い領域において材料内の氷と液水の二相のみの平衡関係を記述するものである。したがって、これらの理論では用いられている仮定が異なることに注意する必要がある。

松本と馬 [1]が用いた関係では氷の圧力変化が無視されているため、材料が飽和状態に近く氷が自由に成長できない場合には、材料内の水分の圧力の変化を正確に予測できないことが考えられる。また、凍結融解過程においても非凍結状態の材料の平衡含水率関係を用いることについて、Matsumoto et al. [6]は *Leda clay* を用いた測定結果をもとに妥当性の確認を行った。しかし、氷と液水の間と、液水と水蒸気の間界面張力は異なるため、一般的な建築材料に対しては同様の関係が当てはまらない可能性が考えられる。特に水蒸気の存在が無視できるような飽和に極めて近い領域では水蒸気と他の相の間の平衡関係を考える必要がないため、材料内の水分の相変化をより正確に予測するために非凍結状態の平衡含水率

関係ではなく、第 3 節第 5 項で述べたような方法を用いて得られた凍結融解過程の平衡含水率関係を用いることが適当と考えられる。

以上の理由から、熱力学的平衡状態における材料内の各相の圧力と温度の関係式や平衡含水率関係については、本研究でも既往研究に倣って第 7 章で行う不飽和材料を対象とする熱水分同時移動解析と、第 8 章と第 9 章で行う飽和材料を対象とする熱水分・力学の連成解析とで異なる関係式を用いることとする。

#### 第 4 章の参考文献

- [1] 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*, no. 482, pp. 25-34, 1996.
- [2] M. A. Biot, "General theory of three-dimensional consolidation," *Journal of Applied Physics*, vol. 12, pp. 155-64, 1941.
- [3] O. Coussy, *Poromechanics*, John Wiley & Sons, 2004.
- [4] X. Zhou, D. Derome and J. Carmeliet, "Hygrothermal modeling and evaluation of freeze-thaw damage risk of masonry walls retrofitted with internal insulation," *Building and Environment*, vol. 125, pp. 285-98, 2017.
- [5] D. Gawin, F. Pesavento, M. Koniorczyk and B. A. Schrefler, "Non-equilibrium modeling hysteresis of water freezing: Ice thawing in partially saturated porous building materials," *Journal of Building Physics*, vol. 43, pp. 61-98, 2019.
- [6] M. Matsumoto, S. Hokoi and M. Hatano, "Model for simulation of freezing and thawing processes in building materials," *Building and Environment*, vol. 36, pp. 733-42, 2001.
- [7] S. Hokoi, M. Hatano, M. Matsumoto and M. K. Kumaran, "Freezing-Thawing Processes in Glass Fiber Board," *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, vol. 24, pp. 42-60, 2000.
- [8] 畑野雅範, 銚井修一, 松本衛, "ALC 壁体における凍結・融解過程に関する研究," *日本建築学会計画系論文集*, no. 545, pp. 23-28, 2001.
- [9] 伊庭千恵美, 粘土瓦の水分移動特性と温暖地における凍結・融解過程に関する基礎的研究, 京都大学博士論文, 2010.
- [10] B. L. Kurylyk and K. Watanabe, "The mathematical representation of freezing and thawing processes in variably-saturated, non-deformable soils," *Advances in Water Resources*, vol. 60, pp. 160-77, 2013.
- [11] K. Terzaghi, *Theoretical Soil Mechanics*, John Wiley & Sons, 1943.
- [12] A. W. Bishop and G. E. Blight, "Some aspects of effective stress in saturated and partly saturated soils," *Géotechnique*, vol. 13, pp. 177-97, 1963.



- [13] W. G. Gray and B. A. Schrefler, "Thermodynamic approach to effective stress in partially saturated porous media," *European Journal of Mechanics - A/Solids*, vol. 20, pp. 521-38, 2001.
- [14] 愛知正温, 徳永朋祥, "多孔質弾性体中の二相流・変形連成過程の定式化: 現状と今後の課題・展望," *地学雑誌*, vol. 121, pp. 39-52, 2012.
- [15] O. Coussy, "Promechanics of freezing materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 53, pp. 1689-1718, 2005.
- [16] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, p. 40-48, 2008.
- [17] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Errata to 'Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures'," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 371-72, 2009.
- [18] T. C. Powers, "The air requirement of frost resistant concrete," *Proceedings of the Highway Research Board*, vol. 29, pp. 184-211, 1949.
- [19] D. H. Everett, "The thermodynamics of frost damage to porous solids," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, pp. 1541-51, 1961.
- [20] G. W. Scherer, "Crystallization in pores," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1347-58, 1999.
- [21] M. Koniorczyk, D. Gawin and B. A. Schrefler, "Modeling evolution of frost damage in fully saturated porous materials exposed to variable hygro-thermal conditions," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 297, pp. 38-61, 2015.
- [22] Q. Zeng, T. Fen-Chong, P. Dangla and K. Li, "A study of freezing behavior of cementitious materials by poromechanical approach," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 48, pp. 3267-73, 2011.
- [23] Z. Sun and G. W. Scherer, "Effects of air voids on salt scaling and internal freezing," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 260-70, 2010.
- [24] G. Wardeh, M. A. S. Mohamed and E. Ghorbel, "Analysis of concrete internal deterioration due to frost action," *Journal of Building Physics*, vol. 35, pp. 54-82, 2010.

## 第5章 数値解析に用いる熱水分移動や変形に関わる材料の物性値

### 5.1 はじめに

第7章から第9章では第3章で行った凍結融解実験に対応する数値解析を行うため、実験に用いた焼成材料の物性値が必要となる。特に、第7章で行う熱水分同時移動解析では材料の熱と水分に関する物性が、第8章と第9章で行う熱水分・力学の連成解析では、それに加えて材料の機械物性が必要である。

そこで、本章では解析に用いる熱水分移動や変形に関わる焼成材料の物性値について述べる。なお、熱水分・力学の連成解析に用いる *poroelastic* パラメータ [1]は、本章ではなく数値解析に用いる仮定とあわせて第8章で述べることとする。

### 5.2 乾燥密度と空隙率

第2章で既に述べた通り、本研究で用いた焼成材料の乾燥密度は  $1800 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ 、真空飽和時の含水率は  $0.299 \text{ [m}^3\text{/m}^3\text{]}$ であった。本研究では、真空飽和時の含水率を空隙率とみなして計算を行った。

### 5.3 熱物性

#### 5.3.1 比熱

本研究では比熱の測定を行わず、文献 [2]中の同じ焼成材料であるレンガの値  $840 \text{ [J/(kg}\cdot\text{K)]}$ を用いた。

#### 5.3.2 線膨張係数

線膨張係数は気乾状態の試験体を用いた熱機械分析により求めた。試験体は高さ  $17.5 \text{ mm}$ 、直径  $4.2 \text{ mm}$  の円柱形とし、材料の厚さ方向に対応する高さ方向での変形の測定を行った。測定中の試験体の設定温度を Fig. 5.1 に示す。測定の最高・最低温度はそれぞれ  $25$  と  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、降温・昇温速度は  $2 \text{ [K/min.]}$ であり、第2章で行った測定と同じ値とした。一方、飽和させた試験体を用いた第2章での測定とは異なり、本章で行った測定では試験体表面からの水分の蒸発を防ぐために測定にかける時間を短くする必要がなかった。そこで、温度制御をより正確に行うため、降温過程と昇温過程の前後に設けた温度を一定に保持する時間を、第2章で行った測定より長い  $25 \text{ min.}$ とした。

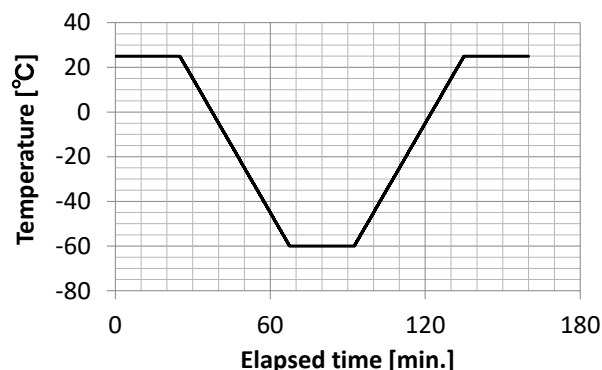


Fig. 5.1 線膨張係数を求めるための熱機械分析で用いた温度設定

測定結果を Fig. 5.2 に示す。測定を行った温度範囲では、ひずみと温度の間に線形の関係があったため、このグラフの傾きから線膨張係数を求めた。最小二乗法により求めた線膨張係数は  $2.91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、決定係数は 0.9962 であった。

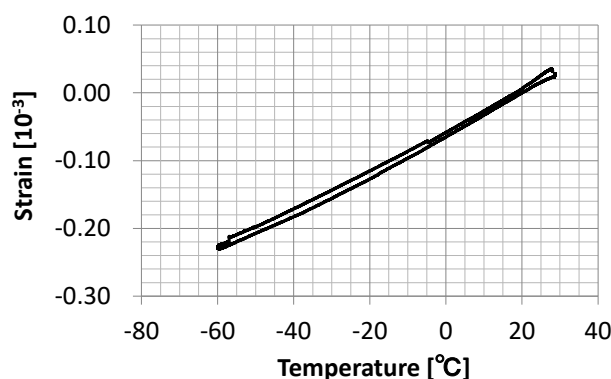


Fig. 5.2 線膨張係数を求めるための熱機械分析の結果

### 5.3.3 熱伝導率

熱伝導率は京都電子工業株式会社製の迅速熱伝導率計 QTM-500 を用い、ISO 8894-2 [3]を参考に非定常熱線法により測定した。試験体は底面が 90 mm × 300 mm の寸法の直方体とし、材料の厚さ方向での測定を行った。

測定は乾燥状態と湿潤状態の両方で行った。まず、大気圧下で 12 h 以上吸水させた後、表面からの水分の蒸発を防ぐために食品用ラップフィルムで包んだ試験体を用い、含水率が高い状態での熱伝導率を測定した。次に、実験室内の空气中で試験体の表面から水分を蒸発させ、含水率を調整した。その後、再び試験体を食品用ラップフィルムで包み、含水率を安定させるために 24 h 以上が経過した後に再度熱伝導率の測定を行った。このように乾燥過程と測定を繰り返すことで、幅広い含水状態での熱伝導率を得た。また、材料の気乾状態での熱伝導率も別途測定した。さらに、試験体間のばらつきを確認するため、同じ寸法の別の試験体を用いて 12 h 以上の吸水後と気乾状態の 2 点での測定を行った。

いずれの条件でも、試験体の底面上のランダムな3つの位置で測定を行い、その平均値を測定結果とした。実験は温度を23°Cに制御した恒温室内で行い、測定中に試験体の表面温度が30°Cを超えないように加熱線に印加する電流を調整した。

測定結果を Fig. 5.3 に示す。なお、本研究で用いた焼成材料は気乾状態での含水率が極めて小さかったため、気乾状態を含水率 0 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]の状態として示した。幅広い含水率での測定を行った試験体 (Specimen 1) を用いた結果をみると、含水率と熱伝導率には非常に強い線形の関係があり、また、2つの試験体間のばらつきは小さかったことから、本研究では熱伝導率を式(5.1)に示す含水率の線形関数として与えた。

$$\lambda = 4.21\psi_l + 0.55 \quad (5.1)$$

材料が凍結融解過程にある場合は氷と液水の熱伝導率の違いを考慮し、次の式を用いた。

$$\lambda = 4.21 \left( \psi_l + \frac{\lambda_i}{\lambda_l} \psi_i \right) + 0.55 \quad (5.2)$$

ただし、氷と液水の熱伝導率はそれぞれともに0°Cでの値である2.2と0.561 [W/(m·K)] [4]とした。

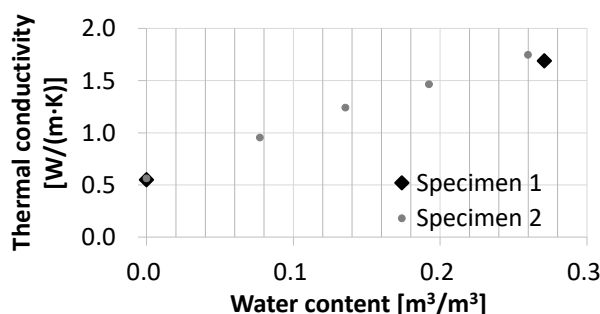


Fig. 5.3 熱伝導率の測定結果

## 5.4 水分物性

### 5.4.1 平衡含水率関係

低湿域と高湿域での平衡含水率関係を得るため、水蒸気吸着量の測定と加圧板法による測定をそれぞれ行った。まず、水蒸気吸着量の測定にはマイクロトラック・ベル株式会社製の Belsorp Max を用いた。材料を細かく砕き、0.196 g の試験体を得た。測定時の温度は25°Cとした。また、加圧板法の測定は ASTM C1699 [5]を参考に行った。底面が約50 mm × 50 mm、高さが約5 mmの直方体の試験体を、測定前に真空吸水させて用いた。測定結果は5体の試験体の平均値とした。

平衡含水率関係の測定結果と、解析に用いた近似関数を Fig. 5.4 に示す。ただし、自由水基準の水分化学ポテンシャルが $-1$  [J/kg]の時の加圧板法の測定結果は、試験体の飽和時のものである。近似関数には次に示す Van Genuchten [6]が提案した式(5.3)を用い、測定結果と一致するように式中の定数を決定した。

$$\psi_l = \psi_r + (\psi_{sat} - \psi_r) \left[ \frac{1}{1 + (\beta p)^n} \right]^m \quad (5.3)$$

ただし、式(5.3)中の水頭  $p$  [m]は自由水基準の水分化学ポテンシャル  $\mu_f$  [J/kg]と次の関係がある。

$$p = -\frac{\mu_f}{g} \quad (5.4)$$

ここで、 $\beta = 0.011$  [ $\text{m}^{-1}$ ]、 $n = 2.3$ 、 $m = 0.57$ 、 $\psi_r = 0$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]、 $\psi_{sat} = 0.299$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]とした。なお、本研究では吸脱着過程におけるヒステリシスを考慮しなかった。

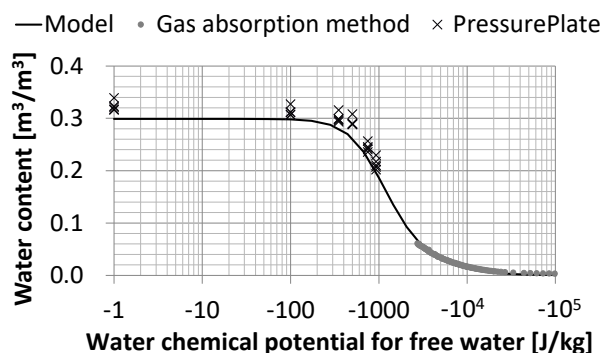


Fig. 5.4 測定により得られた平衡含水率関係とその近似関数

#### 5.4.2 水分伝導率

水分伝導率は、異方性を考慮して材料の厚さ方向とそれに垂直な方向の 2 つの方向で求めた。まず、材料の厚さ方向に垂直な方向の水分拡散係数を、ガンマ線減衰法 [7]により得た吸水実験中の含水率分布の経時変化から Boltzmann 変換 [8]を用いて求めた。煩雑さを避けるため、ガンマ線減衰法と用いた実験装置の特性、Boltzmann 変換についての詳細な説明は Appendix C で述べる。実験に用いた試験体の寸法は、第 3 章で凍結融解実験に用いた試験体とほぼ同じ  $20.1 \text{ mm} \times 44.6 \text{ mm} \times 94.7 \text{ mm}$  とした。

このような、材料内の水分移動特性を検討するための吸水実験においては、水分移動の一次元性を確保するために試験体の側面や、側面に加え底面の片側を断湿することが一般的に行われている [9, 10]。底面の片側の断湿には試験体表面からの水分の蒸発による吸水量や含水率への影響を完全になくすることができるという利点がある一方で、試験体に断湿処理が施された箇所では水分移動だけでなく空気の移動も妨げられるため、吸水に伴い材料内の空気圧が上昇し水分移動に影響を与える可能性がある。この実験では、このような試験体内の空気圧の変化が水分移動に与える影響を極力小さくするために試験体の側面のみを断湿処理することとした。すなわち、吸水は 20.1 mm × 44.6 mm の面の片方から行い、もう片方の面は実験室内の空気に開放した。その他の寸法の面はエポキシ樹脂を用いて断湿した。

材料の厚さ方向に垂直な方向の水分拡散係数を、ガンマ線減衰法を用いて求めた一方で、この材料の厚さは約 20 mm しかないため、同じ方法で厚さ方向の含水率分布の測定を行うことは難しかった。そこで、含水率分布の測定の代わりに、water absorption coefficient [11]を得るために吸水過程の質量変化の測定を行った。Water absorption coefficient から、式(5.5)を用いて材料の水分拡散係数の平均値を計算することができる [11]。

$$D_{\psi} \approx \frac{1}{\rho_l} \left( \frac{A_w}{\psi_c} \right)^2 \quad (5.5)$$

また、水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率は水分拡散係数と平衡含水率関係を用いて式(5.6)から求めることができる。

$$\lambda'_{\mu} = D_{\psi} \frac{\partial \psi_l}{\partial \mu} \quad (5.6)$$

ただし、前述のとおり本研究では平衡含水率関係を van Genuchten のモデルを用いてあらわしており、その勾配 ( $\partial \psi_l / \partial \mu$ ) は飽和に近い領域で減少するという特徴がある。そのため、式(5.6)を用いて求めた水分伝導率も飽和付近で減少する。このような非現実的な水分伝導率を用いることを避けるため、式(5.6)から得られた水分伝導率の最大値が飽和時の値となるよう、求めた水分伝導率を修正して用いた。

実験結果と、求めた水分伝導率について述べる。まず、Fig. 5.5 にガンマ線減衰法を用いた吸水実験により得られた鉛直方向の含水率分布の経時変化を、Fig. 5.6 に Boltzmann 変換を利用して得られた材料の厚さ方向に垂直な方向の水分拡散係数を示す。含水率の経時変化では、実験開始から 1.5 h までは吸水の初期段階における急速な含水率の増加を捉えるために短い時間 (約 6 から 7 分) 間隔での結果を、その後は約 30 分ごとの結果を示した。次に、Table 5.1 に吸水過程の質量測定により得られた water absorption coefficient と水分拡散

係数の平均値を示す。厚さ方向では垂直方向に比べ、水分拡散係数の平均値が 2.1 倍小さい結果となった。そこで、解析では厚さ方向の水分拡散係数をすべての含水率域で Fig. 5.6 に示した値の 2.1 倍小さくして与えた。最後に、解析に用いた水分伝導率を式(5.6)から求めたものと併せて Fig. 5.7 に示す。

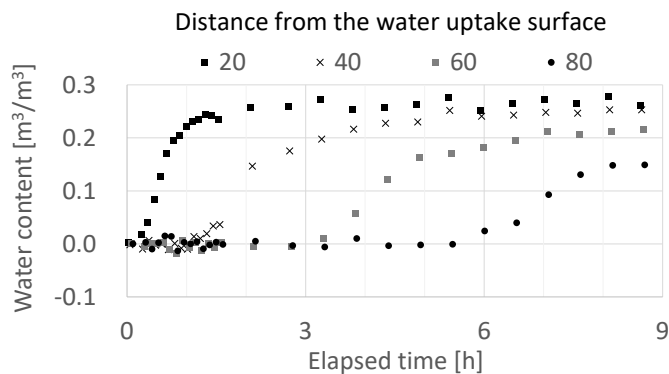


Fig. 5.5 ガンマ線減衰法を用いた吸水実験中の含水率分布の経時変化

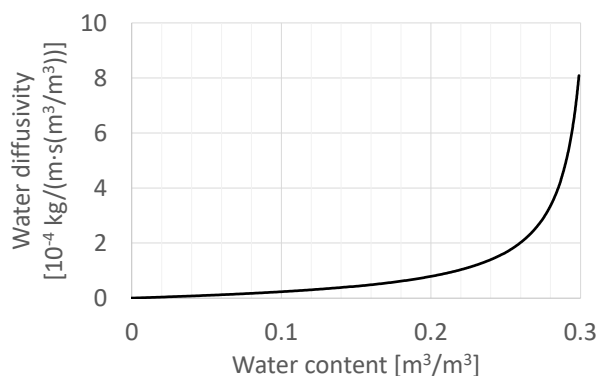


Fig. 5.6 Boltzmann 変換により得られた材料の厚さ方向に垂直な方向の水分拡散係数

Table 5.1 吸水実験中の質量測定により得た方向毎の水分拡散係数の比較

	Thickness direction	Normal direction
Water absorption coefficient [kg/(m <sup>2</sup> ·s <sup>1/2</sup> )]	0.087	0.127
Water diffusivity [kg/(m·s(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ))]	0.92 × 10 <sup>-4</sup>	1.95 × 10 <sup>-4</sup>

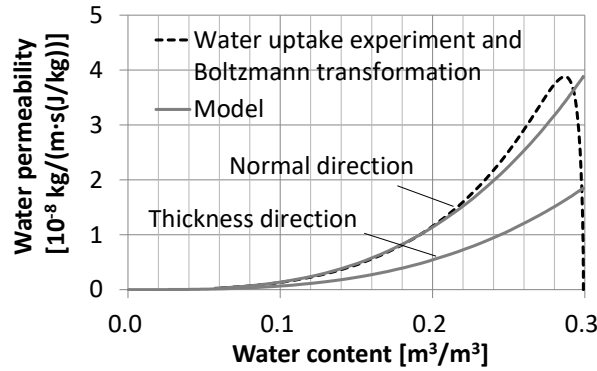


Fig. 5.7 解析に用いた水分伝導率

凍結融解過程の水分伝導率については、土壌に対して液水の含有率が同じであれば凍結の有無に関わらず水分伝導率が変わらないことが確かめられている [12]。そのため、本研究でも、凍結融解過程においてもここで求めた水分伝導率を用いて計算を行うこととする。

## 5.5 機械物性

### 5.5.1 Young 係数と Poisson 比

Young 係数と Poisson 比を求めるため、異方性を考慮して材料の厚さ方向とそれに垂直な方向の 2 つの方向で、静的な圧縮試験を行った。試験体は材料の厚さ方向に垂直な方向での測定では  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の寸法の直方体とし、 $30 \text{ mm}$  の辺を圧縮の方向としたが、材料の厚さ方向の測定では材料の寸法の制約から  $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  の寸法の直方体とし、 $20 \text{ mm}$  の辺の方向を圧縮の方向とした。測定は各方向に対し 3 体ずつの試験体を用いて行い、その平均値を求めた。測定は実験室内の常温環境下で行われた。

測定結果は、厚さ方向の Young 係数  $E_t$  と垂直方向の Young 係数  $E_v$  がそれぞれ  $3 \times 10^9$  と  $11 \times 10^9 \text{ Pa}$  であった。また、材料を厚さ方向に圧縮した際の垂直方向の伸びに対応する Poisson 比  $\nu_v$  は 0.12、材料の厚さに垂直な面内での Poisson 比  $\nu_{vt}$  は 0.19 であった。これらの結果から、対称性により次式を用いて材料を厚さに垂直な方向に圧縮した際の厚さ方向の伸びに対応する Poisson 比  $\nu_{vt}$  として 0.44 を得た。

$$\frac{\nu_{vt}}{E_v} = \frac{\nu_v}{E_t} \quad (5.7)$$

### 5.5.2 せん断弾性係数

ここでは、第 8 章で行う数値解析に用いる材料の厚さ方向とそれに垂直な方向の間のせん断弾性係数  $G_{tv}$  ( $= G_{vt}$ ) を求める。直交する方向に異方性をもつ材料の軸と  $45^\circ$  の角度をなす方向での力のつり合いを考えると、材料のせん断弾性係数と Young 係数、Poisson 比の関係は式(5.8)であらわされる [13]。



$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{4}{E_{45}} - \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} - \frac{\nu_{12}}{E_1} \right) \quad (5.8)$$

本研究では 45°方向の Young 係数 ( $E_{45}$ ) が厚さ方向とそれに垂直な方向の Young 係数の平均値に等しいと仮定し、 $G_{IV}$  の値として  $5 \times 10^9$  Pa を得た。

## 5.6 まとめ

本章では、第 7 章以降で行う数値解析に用いる熱水分移動と変形に関わる焼成材料の物性値についてまとめた。測定を行った水分拡散係数と Young 係数、Poisson 比の異方性は強く、数値解析においてもこれらの物性値の異方性を考慮する必要があると考えられる。また、水分拡散係数を求めるために行った吸水実験では、試験体内の空気圧の変化が水分移動に与える影響を極力小さくするため、試験体の側面のみを断湿した。第 6 章では、この影響を詳細に検討し、本章で行った実験において用いた断湿方法が適切であったかの確認を行う。

最後に、得られた物性値のうち、定数で与えられるものを Table 5.2 にまとめる。

**Table 5.2** 定数で与えられる物性値の一覧

Property	Unit	Direction	Symbol	Value	Source
Dry density	kg/m <sup>3</sup>		$\rho_d$	1800	Measurement
Water content at vacuum saturation (regarded as porosity)	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>		$\phi_0$	0.299	Measurement
Specific heat	J/(kg·K)		$c_d$	840	Literature [2]
Thermal expansion coefficient	K <sup>-1</sup>		$\alpha$	$2.91 \times 10^{-6}$	Measurement
Young modulus	Pa	Thickness	$E_t$	$3 \times 10^9$	Measurement
		Vertical	$E_v$	$11 \times 10^9$	Measurement
Poisson's ratio		*1	$\nu_{IV}$	0.12	Measurement
		*1	$\nu_{VI}$	0.44	Measurement
		*1	$\nu_{VV}$	0.19	Measurement
Shear modulus	Pa		$G_{IV}$	$5 \times 10^9$	Equation (21)

\*1 A symbol  $\nu_{mn}$  represents the Poisson's ratio that corresponds to an expansion in direction  $n$  when a contraction is applied in direction  $m$ .

## 第 5 章の参考文献

[1] O. Coussy, Poromechanics, John Wiley & Sons, 2004.

- [2] M. K. Kumaran, IEA Annex 24, Final Report, Vol. 3, Task 3: Material Properties, Laboratorium Boufysica, Department Burgerlijke Bouwkunde, KU Leuven, 1996.
- [3] ISO 8894-2:2007, *Refractory materials—Determination of thermal conductivity—Part 2: Hot-wire method (parallel)*, 2007.
- [4] 国立天文台編, 理科年表 2021 (机上版), 丸善出版, 2020.
- [5] ASTM C1699-09, *Standard test method for moisture retention curves of porous building materials using pressure plates*, 2015.
- [6] M. T. Van Genuchten, "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 44, pp. 892-98, 1980.
- [7] A. F. Nielsen, "Gamma-ray-attenuation used for measuring the moisture content and homogeneity of porous concrete," *Building Science*, vol. 7, pp. 257-63, 1972.
- [8] J. Carmeliet, H. Hens, S. Roels, O. Adan, H. Brocken, R. Cerny, Z. Pavlik, C. Hall, K. Kumaran and L. Pel, "Determination of the liquid water diffusivity from transient moisture transfer experiments," *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, vol. 27, pp. 277-305, 2004.
- [9] ASTM C1585-13, *Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes*, 2013.
- [10] JIS A 5215:2014, 舗装用れんが, 2014.
- [11] K. M. Kumaran, "Moisture diffusivity of building materials from water absorption measurements," *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, vol. 22, pp. 349-55, 1999.
- [12] K. Watanabe and Y. Osada, "Comparison of hydraulic conductivity in frozen saturated and unfrozen unsaturated soils," *Vadose Zone Journal*, vol. 15, p. vzj2015.11.0154, 2016.
- [13] 林毅, "弾性主方向を傾斜させて用いた直交異方性板の特性について," *日本航空学会誌*, vol. 2, pp. 12-17, 1954.

## 第6章 建築材料内の空気圧の変化が水分移動に与える影響

### 6.1 はじめに

第5章で水分拡散係数を得るために行ったような建築材料の吸水実験に際して、水分移動の一次元性を確保するために試験体の側面や、側面に加え底面の片方を断湿することが一般的に行われている [1, 2]。しかし、試験体に断湿処理が施された箇所では、水分移動だけでなく空気の移動が妨げられるため、吸水に伴い材料内の空気圧が上昇して水分移動を妨げ、吸水実験の結果に影響を与える可能性がある。そのため、適切な吸水実験の条件を決定するために、試験体内の空気圧の変化が水分移動に与える影響を明らかにする必要がある。

土壌分野では、土壌内の空気の移動に着目した実験や数値解析が多く行われており、水分の浸入に伴い空気が土壌から抜けられない場合に水分浸透が阻害されることや、土壌内部に空気圧の分布が生じることが示されている [3]。さらに、空気と液水による気液二相流の解析手法が提案され、妥当性も確認されている [4]。また、土木分野でも、道路舗装のもつ雨水の浸透及び貯留機能の評価の観点から舗装体内の空気の挙動を考慮した実験や数値解析が行われている [5]。

一方、建築材料に対しての検討例は極めて少ない。先行研究として、松本ら [6]は側面と底面の片方を断湿した ALC 板を用いた吸水実験により、試験体内に閉じ込められた空気が圧縮されることで水の流入速度が小さくなることを示した。また、Iba and Hokoi [7]は表面仕上げ層のある屋根瓦の透水係数の測定において、仕上げ層によって試験体から抜けにくくなった空気が圧縮され、透水係数が過小評価されることを示した。したがって、建築材料を用いた吸水実験や水分の移動係数の測定においても、材料内の水分移動に空気圧の変化が与える影響はかなり大きいと考えられる。しかし、これらの先行研究では、吸水中の材料内の含水率分布やその経時変化については詳細に検討されていない。また、吸水過程における材料内の空気と水分の挙動の相互作用を明らかにするためには、空気圧の変化を考慮した水分移動の物理モデルを用いた数値解析が有効と考えられる。先行研究 [6, 7]では実験を再現する数値解析も行われているが、既に述べたとおり実験中の含水率分布の測定が詳細に行われていないため、モデルの妥当性の検証は不十分である。

そこで、本章では建築材料の水分の移動係数の測定における適切な断湿条件を検討するため、材料内の空気圧の変化が水分移動に与える影響について検討を行う。まず、断湿処理が材料表面の水分の移動だけでなく空気の移動も妨げる場合を想定し、側面のみを断湿した試験体と、側面に加え底面の片方を断湿した試験体を用いた吸水実験を行い、材料内の含水率分布の経時変化の比較を行う。さらに、材料内の空気圧の変化を考慮した水分移動の解析モデルを用いて実験結果を再現する数値解析を行い、解析モデルの妥当性を検証するとともに、材料内の含水率と空気圧の変化のプロセスについて考察を行う。

## 6.2 材料内で空気の圧縮が生じる吸水過程の含水率分布の測定

### 6.2.1 実験方法

本研究では、瓦の製造に用いられる粘土を焼成した材料を試験体として主な検討を行った。しかし、吸水過程において圧縮される空気の圧力が吸水の速度に与える影響を予測することは難しく、材料によっては吸水に要する時間が長大となることが考えられる。そのため、この章では同じ焼成材料であるがより吸水速度の大きいレンガを用いて実験を行うことにした。

実験は、Fig. 6.1 に示す Cases 1 と 2 の 2 種類を行った。Case 1 では直方体試験体の側面 4 面のみを断湿し、Case 2 では側面 4 面に加え下面の計 5 面を断湿して、それぞれ上面から吸水させた。ここで、Case 1 では吸水を行わない下面が実験室内の空気に開放されているため空気が移動できるが、Case 2 では側面と下面の断湿処理により空気の移動が妨げられるために試験体内の空気圧が上昇し、上面からの水分浸透が妨げられることが予測される。

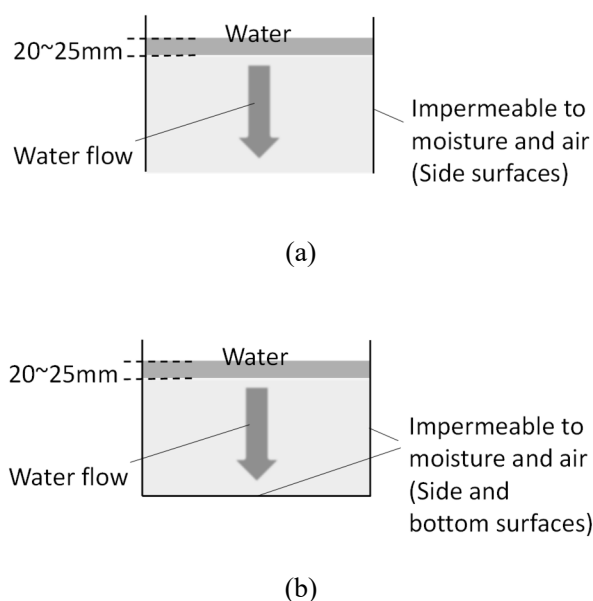


Fig. 6.1 (a)実験 Case 1 と(b)実験 Case 2 の模式図

試験体としたレンガは、約 210 mm × 100 mm × 60 mm の直方体であり、210 mm × 60 mm の面の片方を吸水面（上面）とした。試験体のばらつきの影響を極力小さくするために、まず側面 4 面をエポキシ樹脂とアルミ箔で断湿した状態で Case 1 を行い、同じ試験体を乾燥させ、さらに下面をエポキシ樹脂とアルミ箔で断湿した後に Case 2 を行った。

吸水実験中は Appendix B で述べたガンマ線含水率測定装置を用いて試験体の 210 mm × 100 mm の面に垂直にガンマ線を照射し、含水率分布の測定を行った。本実験では 18 点での測定を 1 サイクルとしており、線源と検出器の移動時間とサイクル間のインターバルを合わせた 1 サイクルの所要時間は 15 分程度である。試験体上面に加わる水圧の変化の影響

を極力小さくするため、実験中はガンマ線含水率測定装置を定期的に停止させ、水位がおおよそ 20 mm から 25 mm の範囲になるよう試験体上面に設けた水槽に注水した。

実験後には試験体の質量の測定を行い、絶乾状態の質量と比較することで実験中の吸水量を求めた。実験室内の温度は空調機により 23 °C 前後となるよう制御を行い、相対湿度はなりゆきとして、実験中の温湿度を別途測定した。

## 6.2.2 実験結果と考察

実験期間中の実験室内の温湿度の測定結果を Fig. 6.2 に示す。実験期間中、温度は  $23 \pm 1$  °C、相対湿度は  $26 \pm 3$  % の範囲にあり比較的安定していた。

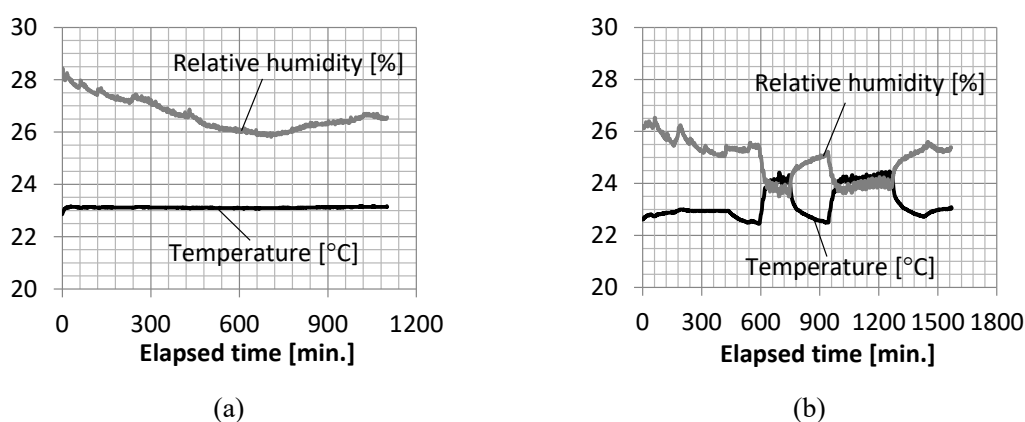
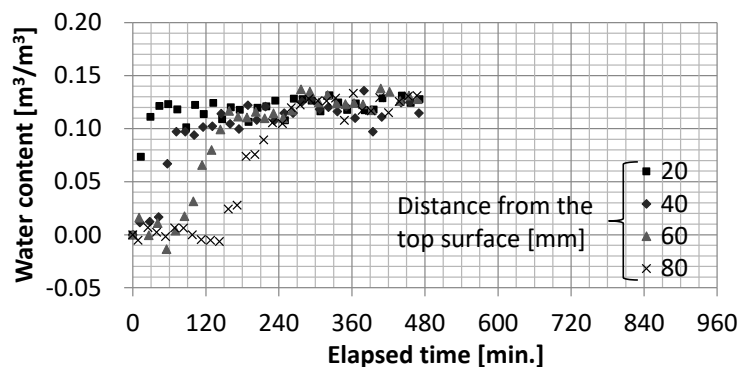


Fig. 6.2 (a)実験 Case 1 と(b)実験 Case 2 中の実験室内の温湿度の測定結果

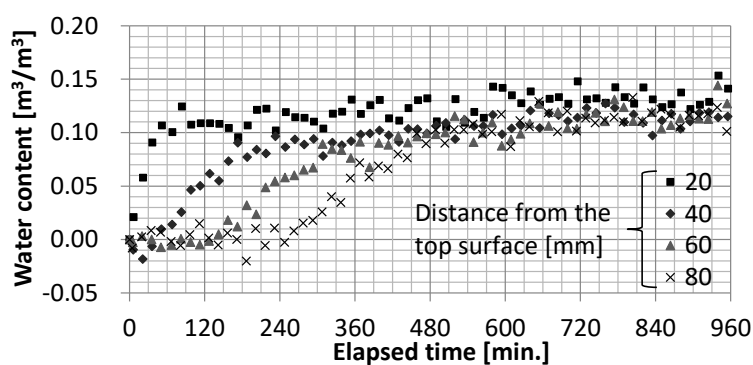
次に、含水率分布の測定結果を Fig. 6.3 に示す。測定点のうち、試験体中央の鉛直方向の軸上で、吸水面である上面からの距離が 20 mm、40 mm、60 mm、80 mm の位置での結果を示した。Figure 6.3 中の含水率上昇が始まっていない位置での測定結果から、測定の誤差の範囲を約  $\pm 0.02$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ] と推定した。Case 1 では約 480 分後まで、Case 2 では 960 分後までの測定結果を示したが、この後は実験終了まで含水率の変動がみられなかった。Case 1 ではおよそ 240 分後に、Case 2 ではおよそ 720 分後に図に示す全ての測定点で含水率変化がほぼ定常状態に達しており、Case 2 の方が含水率の増加が明らかに遅くなった。これは、予想したように断湿した下面から空気が抜けず、材料内の空気圧が上昇し水分浸透が妨げられたためと考えられる。また、Case 2 では水に接するレンガの上面には気泡が存在しており、空気が水面から抜ける様子が観察された。

含水率の変化が定常状態に達した後も、定常状態をより確実にするために 12 時間以上実験を継続し、開始から Case 1 では 1102 分後に、Case 2 では 1571 分後に実験を終了した。実験終了時の試験体の質量測定の結果より、Case 1 での吸水量は 167 g、Case 2 での吸水量は 166 g であった。Case 2 では吸水量が若干小さかったものの、吸水中に上面から空気が抜

けることにより最終的に空気圧が大気圧程度まで低下し、Case 1 とほぼ同じ定常状態に達したと考えられる。



(a)



(b)

Fig. 6.3 (a)実験 Case 1 と(b)実験 Case 2 における含水率の経時変化の測定結果

### 6.3 吸水実験を再現する材料内の空気・水分同時移動の解析

本節では、まず、水分の移動係数の同定のために実験 Case 1 を再現する水分移動の解析を行う。同定した水分の移動係数を用いて空気圧の変化を考慮した実験 Case 2 を再現する空気・水分同時移動の数値解析を行い、モデルの妥当性を検証するとともに吸水実験中の試験体内の含水率と空気圧の変化の相互作用について検討を行う。

#### 6.3.1 一次元の空気・水分同時移動の基礎方程式

本解析では以下の仮定をおいた。

- 実験中の温度変化が小さかったことから等温条件を仮定した。すなわち、潜熱や試験体内の温度変化、温度勾配による水分移動を考えない。
- 液水の浸透による空隙容積の減少に伴い、乾燥空気だけでなく水蒸気も圧縮され圧力が上昇するため、水蒸気から液水への相変化が生じる。また、液水の浸透に伴う液水が

ら水蒸気への相変化もおこるが、これらは液水の移動量に比べて小さいと考えられるため省略する。

- 液相への乾燥空気の溶解は少なく無視できる。
- 空気と比べ液水の圧縮性は小さく、無視できる ( $\rho_l = \text{const.}$ )。

まず、第4章で示した熱水分同時移動方程式 [8]のうち、この章で行う解析では熱移動を考慮しないため水分の収支式のみを示す。

$$\rho_l \frac{\partial \psi_l}{\partial t} = \nabla \cdot [(\lambda'_{\mu l} + \lambda'_{\mu g}) \nabla \mu] + \nabla \cdot (\lambda'_{Tg} \nabla T) - \frac{\partial \rho_l \psi_l}{\partial t} \quad (6.1)$$

ただし、本章では解析を一次元で行うため、材料の異方性を考慮しない式を示した。ここで、本章で行う解析では材料の凍結融解過程を考慮せず、また、濡れた材料内における水蒸気移動を液水移動と比べ小さいと考えて無視した。すなわち、式(6.1)のうち水蒸気移動と含水率変化 ( $\partial \psi_l / \partial t$ ) に関する項を削除し、次式を得る。

$$\rho_l \frac{\partial \psi_l}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda'_{\mu l} \nabla \mu) \quad (6.2)$$

さらに、空気移動の駆動力を空気圧で与えるため、水分収支式の駆動力も水圧で与えた方が便利である。

$$\frac{\partial \rho_l \psi_l}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \lambda'_p \frac{\partial P_l}{\partial x} \right) \quad (6.3)$$

ここで、水圧勾配の透水係数と水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率の間には次の関係がある。

$$\lambda'_p = \frac{\partial \mu_l}{\partial P_l} \lambda'_{\mu l} = \frac{1}{\rho_l} \lambda'_{\mu l} \quad (6.4)$$

最後に、空気の質量収支式を加え、水分収支式(6.5)と空気収支式(6.6)を一次元の空気・水分同時移動の基礎式とした。

$$\frac{\partial \rho_l \psi_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \lambda'_p \left( \frac{\partial P_l}{\partial x} - \rho_l g \right) \right\} \quad (6.5)$$

$$\frac{\partial \rho_a \psi_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{k_a}{g} \left( \frac{\partial P_a}{\partial z} - \rho_a g \right) \right\} \quad (6.6)$$

ここで、式(6.5)では偏微分を微分作用素 $\nabla$ を用いずにあらわし、また、重力の影響を考慮する項を加えた。式(6.5)と(6.6)は、以下の細かな違いを除き、土壌に対して Green et al. [4]が用いたダルシー則と質量保存則により得られる式と一致する。まず、文献中の式にあられる飽和度は、液水と空気それぞれの容積基準の含有率と空隙率の比の値 ( $\psi/\phi$ ) を用いて表した。また、ダルシー則の比例定数には空気と水分の収支式でそれぞれ、透気係数  $k_a$  と水圧勾配による透水係数  $\lambda_p$  を用いた。

次に、空隙中に存在するのは液水と空気のみであるため、式(6.7)に示す関係がある。

$$\psi_l + \psi_a = \phi \quad (6.7)$$

ただし、本章で行う解析では空気や液水の圧力変化に伴う空隙率の変化は考慮しない。Case 1 の実験後の吸水量から求めた含水率を飽和時の含水率と考え、空隙率は  $0.133 \text{ [m}^3/\text{m}^3]$  とした。さらに、理想気体の状態方程式より式(6.8)が得られる。

$$P_a / \rho_a = R_a T \quad (6.8)$$

ここで、本解析では等温条件を仮定したため、右辺は定数となる。また、空気と水の圧力差は毛管圧  $P_c$  であり、自由水基準の水分化学ポテンシャル  $\mu_f$  と式(6.9)に示す関係がある。ただし、水圧を基準として毛管圧を表した。

$$P_c (= P_a - P_l) = -\mu_f(\psi_l) \rho_l \quad (6.9)$$

### 6.3.2 解析モデルと条件

解析では有限差分法を用い、空間については中心差分、時間については前進差分を用いて基礎方程式を離散化した。空間刻みは  $1 \text{ mm}$  とした。解析の初期段階では上部の水槽からの水の流量が大きく、試験体上面の空気が急激に圧縮されて空気圧の計算が不安定になりやすいため、時間刻みは試験体上面の  $\mu_f \text{ [J/kg]}$  に応じて変化させ、 $\mu_f < -100\,000$  で  $0.000001 \text{ s}$ 、 $-100\,000 \leq \mu_f < -10\,000$  で  $0.0001 \text{ s}$ 、 $\mu_f \geq -10\,000$  で  $0.005 \text{ s}$  とした。

Cases 1, 2 に対応する解析モデルを Fig. 6.4 に示す。試験体内の温湿度の初期条件として、それぞれの実験開始前 24 時間の実験室内の温湿度の平均値を与えた。実験開始前 24 時間の実験室内の温度の平均値は Case 1 で  $23.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Case 2 で  $23.1 \text{ }^\circ\text{C}$  であり、相対湿度の平均値は Case 1 で  $28.2 \%$ 、Case 2 で  $26.7 \%$  であった。下面の境界条件は、実験室内の空気に開放した Case 1 では実験中の実験室内の温湿度の平均値を与え、下面と室空気との間の湿気



伝達率は  $1.25 \times 10^{-8}$  [kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa)]とした。一方、Case 2 では断湿処理により水分と空気の移動がないものとした。また、Case 2 では材料内空気圧の初期条件を大気圧とした。

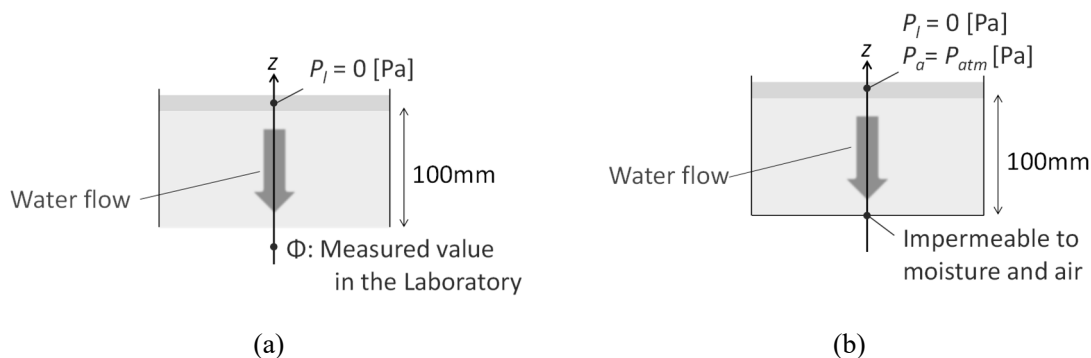


Fig. 6.4 (a)実験 Case 1 と(b)実験 Case 2 に対応する解析モデルの模式図

Case 2 では水と接した試験体上面から空気が抜ける様子が観察されており、試験体上面は水で完全に飽和していたわけではなく、水槽からの水分流が存在していたと考えられる。そのため、試験体上面では水槽内の水と試験体上面との間に水分伝達層があるとする第3種境界条件を用いた。水槽内の水の水分化学ポテンシャルは 0 [J/kg]とし、水分伝達率は Case 1 の解析結果が実験結果と一致するように  $8.29 \times 10^{-7}$  [kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa)]とした。同時に、空気に関する試験体上面の境界条件も大気圧を外界条件とし、空気伝達率を与える第3種境界条件とした。したがって、試験体上面での空気流は式(6.10)で与えられる。

$$J_a = h'_a (P_{surf} - P_{atm}) \quad (6.10)$$

空気伝達率  $h'_a$  [kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa)]は、Case 2 の含水率の経時変化の解析結果が実験結果と一致するように様々な値を与えて計算を行った。また、 $h'_a$  がかなり大きい場合を想定し、 $p_{surf}$  を  $p_{atm}$  とする第1種境界条件を用いた場合の計算も行った。

### 6.3.3 空気・水分同時移動の解析の手順

解析の主な手順は以下の通りである。

- (1) 空気の密度  $\rho_a$ 、空気圧  $P_a$ 、温度  $T$ 、相対湿度  $\Phi$  の初期条件を与える。
- (2)  $T$  と  $\Phi$  を用いて  $\mu_f (= R'_g T \ln(\Phi))$  を計算する。求まった  $\mu_f$  を用い、ポテンシャル-含水率関係から含水率  $\psi_l$  を、 $P_a$  と式(6.9)から水圧  $P_l$  を求める。求まった  $\psi_l$  から、さらに、式(6.7)を用いて空気の含有率  $\psi_a$  を計算する。
- (3) それぞれ式(6.5)と(6.6)中の移動係数である  $\lambda'_p$  と  $k_a$  を求める。
- (4) 式(6.5)と(6.6)より、次の時間ステップにおける空気の質量  $\rho_a \psi_a$  と  $\psi_l$  を計算する。

- (5) 手順(4)で求めた $\psi_l$ から、式(6.7)を用いて $\psi_a$ を、ポテンシャル-含水率関係と式(6.9)を用いて毛管圧 $P_c$ をそれぞれ計算する。
- (6) 手順(4)と(5)でそれぞれ求めた $\rho_a\psi_a$ と $\psi_a$ から $\rho_a$ を計算する。
- (7) 手順(6)で求めた $\rho_a$ から式(6.8)を用いて $P_a$ を計算する。
- (8) 手順(5)と(7)でそれぞれ求めた $P_c$ と $P_a$ から $P_l (= P_a - P_c)$ を計算する。
- (9) 手順(4)から(8)で求めた $P_a$ 、 $P_l$ 、 $\psi_l$ 、 $(\rho_a\psi_a)$ を用い、計算を手順(3)から繰り返す。

#### 6.3.4 解析に用いたレンガの空気と水分に関する物性値

まず、解析に用いたレンガの水分化学ポテンシャル-含水率関係は、文献値 [9]を参考に Case 1 の定常状態での含水率が飽和時の含水率となるように式(6.11)で与えた。

$$\psi_l = \left[ \frac{0.08}{8 + \exp\{\log_{10}(-\mu_f) - 2\}} + \frac{0.22}{1.1 + \exp\{2.3 \log_{10}(-\mu_f) - 4.6\}} \right] \times \frac{0.133}{0.216} \quad (6.11)$$

この関数のグラフを Fig. 6.5 に示す。前節で行った実験は吸水過程のみを含むため吸放湿の履歴は考慮せず、また、空気圧の変化がメニスカス形状に及ぼす影響は小さいと考え、 $\mu_f$ は $\psi_l$ の一価関数とした。

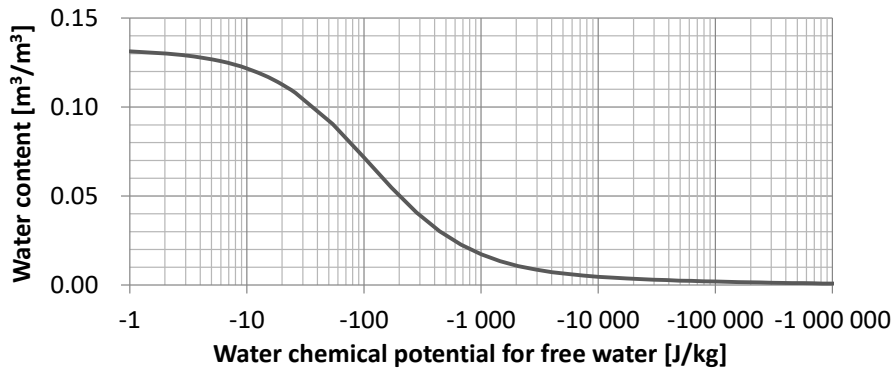


Fig. 6.5 水分化学ポテンシャル-含水率関係

次に、解析に用いた $\psi_l$ と含水率勾配による水分拡散係数 $D_\psi$ および $k_a$ の関係を Fig. 6.6 に示す。レンガの $D_\psi$ は高湿域で急激に増加する性質がある [9]ため、 $D_\psi$ には式(6.12)のような関数を用いた。

$$D_\psi = 30.332 \times 10^{-6} \exp(79.8 \times \psi_l^{1.5}) \quad (6.12)$$

ここで、第 5 章では吸水実験の結果から Boltzmann 変換 [10]を用いて水分拡散係数を求めたが、本章では式(6.5)を基礎式として Case 1 に対応する数値解析を行い、解析結果が実験結果に合うように近似式中の定数を同定した。また、 $\lambda'_p$ は式(6.13)から  $D_\psi$ とポテンシャル-含水率関係を用いて求めることができる。

$$\lambda'_p = \frac{D_\psi}{\rho_l} \frac{\partial \psi_l}{\partial \mu_f} \quad (6.13)$$

透気係数  $k_a$ は、神谷ら [11]や Springer et al. [12]を参考に含水率が高い範囲で大幅に減少する性質を考慮し、式(6.14)のような関数で与えた。乾燥時のレンガの透気係数については、Quenard et al. [12]が示した焼き過ぎレンガの測定値  $9 \times 10^{-9} \text{ m}^2$  ( $= 3.94 \times 10^{-3} \text{ [m/s]}$ )がある。また、Carmeliet et al. [13]は乾燥時の透気係数から飽和時の透水係数を求める手法を示しており、文献中で求められたセラミックレンガの飽和時の透水係数から、乾燥時の透気係数を逆算すると  $6.5 \times 10^{-9} \text{ s}$  ( $= 6.37 \times 10^{-8} \text{ [m/s]}$ )が得られる。このように、文献から得られるレンガの透気係数にはかなりの幅があるため、本研究では氏家と長瀧 [14]が示したコンクリートの空隙率と透気係数の関係から、実験で用いたレンガの空隙率に対応する値を予測して与えた。

$$k_a = 2.363 \times 10^{-11} \left\{ 1 - \left( \frac{\psi_l}{\phi} \right)^2 \right\} \quad (6.14)$$

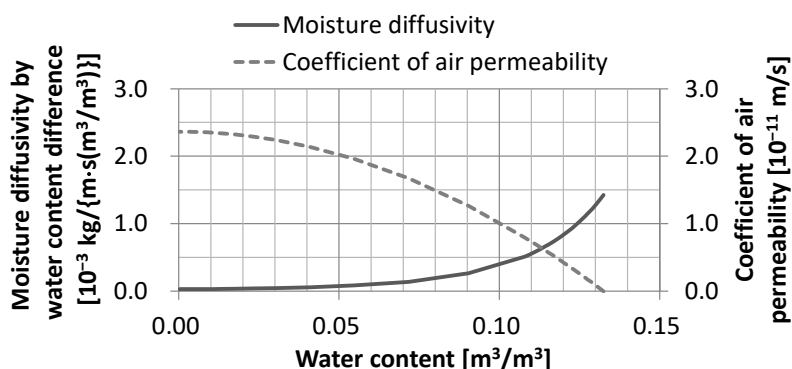


Fig. 6.6 容積基準含水率と容積基準含水率勾配の水分拡散係数および透気係数の関係

### 6.3.5 解析結果と考察

実験 Case 1 を再現する解析で得られた含水率の経時変化を、実験値とあわせて Fig. 6.7 に示す。Case 1 の解析結果は実験結果とよく一致したため、同定された  $D_w$  を用いて Case 2 の解析を行った。

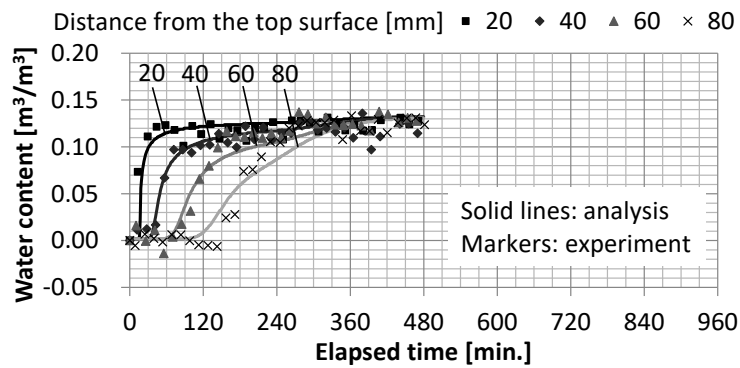


Fig. 6.7 実験 Case 1 における試験体内の含水率の経時変化の解析結果

実験 Case 2 に対応する解析については、空気圧の変化を考慮しないで行った結果を Fig. 6.8 に、空気圧の変化を考慮して行った解析結果を Figs. 6.9 から 11 に示す。空気圧の影響を考慮した場合は  $h'_a$  の値を変更して解析を行ったため、Figs. 6.9 から 11 には  $h'_a = 48.0 \times 10^{-12}$ 、 $24.0 \times 10^{-12}$ 、 $12.0 \times 10^{-12}$ 、 $6.0 \times 10^{-12}$ 、0 (非透気) の場合、また、 $h'_a$  がかなり大きい状況を想定した  $P_{surf} = P_{atm}$  の場合の結果を示した。Figure 6.8 より、空気圧の変化を考慮しなかった場合は Fig. 6.7 に示した Case 1 に対応する解析結果とほぼ同様の結果となり、実験結果と一致しなかった。一方、Figs. 6.9 から 11 より、空気圧の変化を考慮した解析では  $h'_a$  の値に関わらず特に吸水面から遠い位置 (上面からの距離が大きい位置) での含水率の増加が空気圧の影響を考慮しなかった場合の解析と比べて遅くなった。

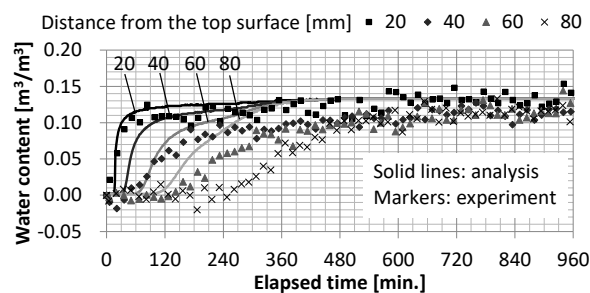


Fig. 6.8 空気圧の変化を考慮しなかった場合の実験 Case 2 における含水率の経時変化の解析結果

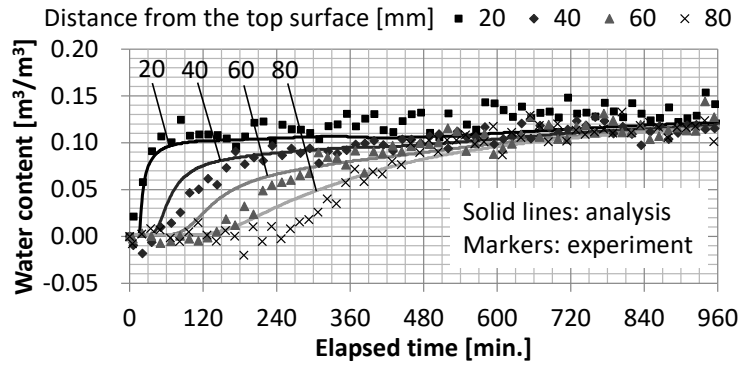
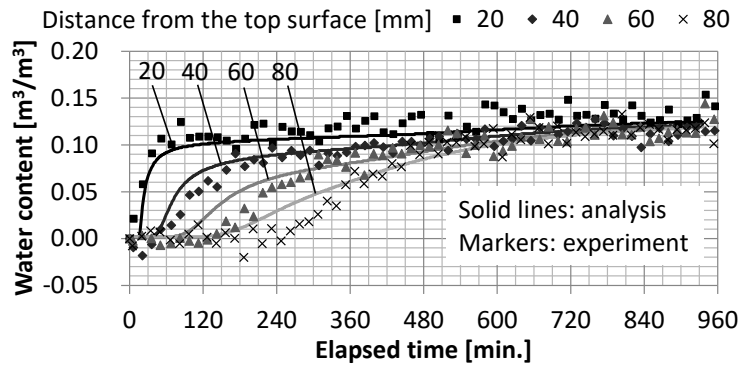
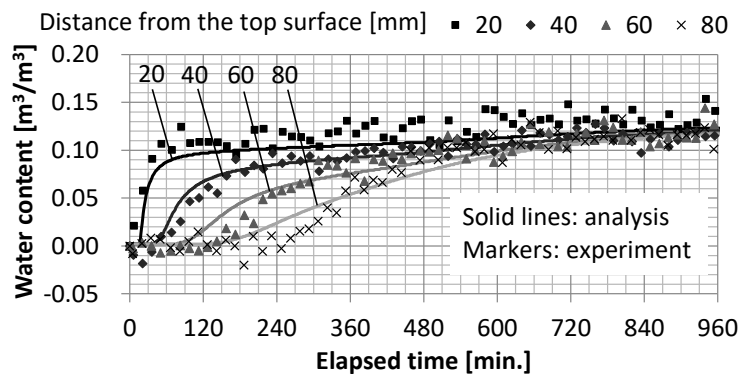


Fig. 6.9 空気圧の変化を考慮して吸水面の空気圧を大気圧とした場合の実験 Case 2 における含水率の経時変化の解析結果

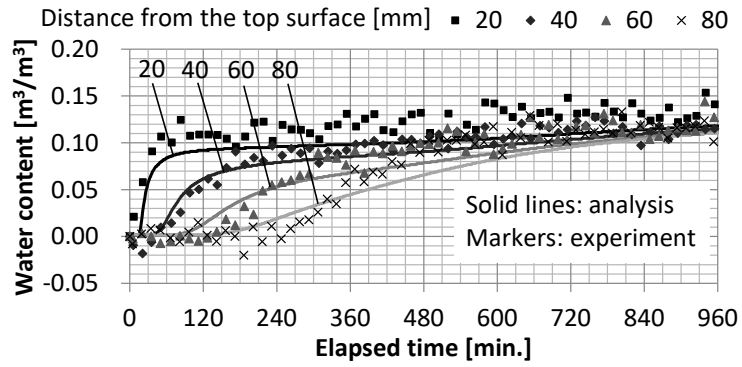


(a)

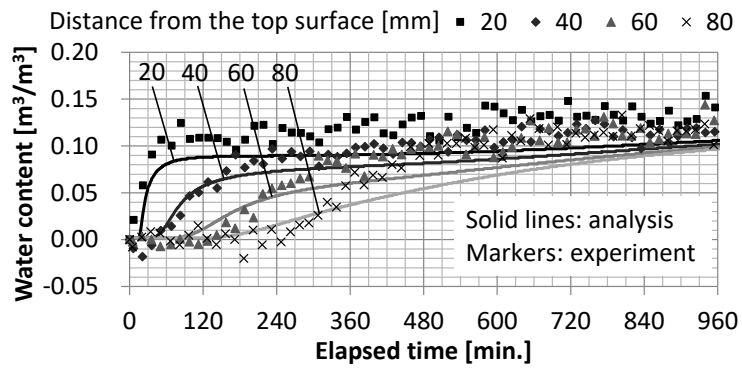


(b)

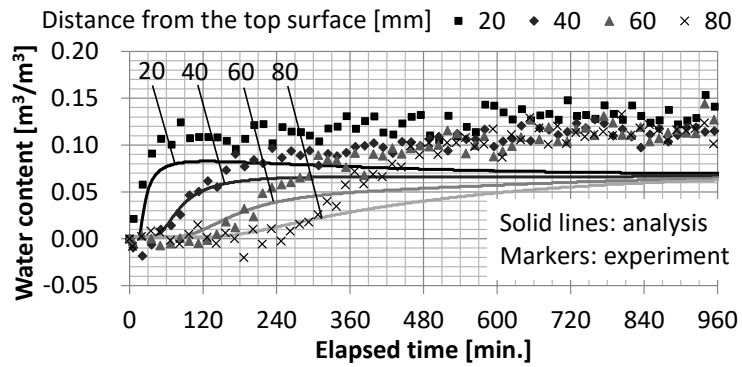
Fig. 6.10 空気圧の変化を考慮して空気伝達率を (a)  $48.0 \times 10^{-12}$  と (b)  $24.0 \times 10^{-12}$   $[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$  とした場合の実験 Case 2 における含水率の経時変化の解析結果



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.11 空気圧の変化を考慮して空気伝達率を(a)  $12.0 \times 10^{-12}$ 、(b)  $6.0 \times 10^{-12}$ 、(c) 0 [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ]とした場合の実験 Case 2 における含水率の経時変化の解析結果

Figures 6.10 と 6.11 より、 $h'_a$ の違いによる解析結果の変化については、 $h'_a$ が小さいほど含水率の増加が遅くなった。これは、 $h'_a$ が小さいほど試験体内部からの空気の流出速度が小さく、試験体内の空気圧が大きくなり水分移動が妨げられたためと考えられる。また、Fig. 6.9 に結果を示した上面からの空気の抜けがない  $h'_a=0$  とした解析では、定常状態における含水率が実験結果よりかなり低かった。したがって、試験体から周辺の空気への空気の移動を適切に評価する必要があると考えられる。

実験結果と解析結果の比較については、 $h'_a = 24.0 \times 10^{-12}$  [kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa)]とした場合は上面からの距離が 80 mm の位置での含水率の立ち上がりが実験結果より早くなったが、それ以外の測定点での含水率変化は実験結果をよく再現しており、解析と実験の結果の一致が最もよかった。この時の材料内の空気圧分布の経時変化を Fig. 6.12 に、上面での空気の流出量を Fig. 6.13 に示す。これらの計算結果は、水平方向の空気の流れや空気圧分布を考慮しない一次元のモデルを用いて計算された見かけ上の値であるが、含水率分布の経時変化を大略再現できたことから、実際の値の傾向を再現していると考えられる。そのため、これらの結果を用いて建築材料内の水分移動に空気圧が影響を与えるプロセスについてさらに詳細な考察を行う。

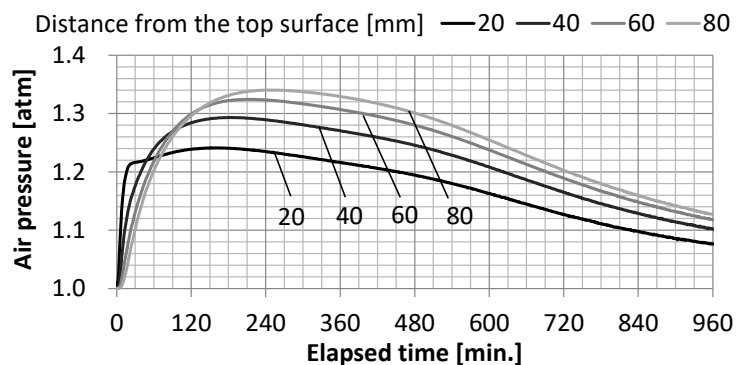


Fig. 6.12 空気圧分布の経時変化の解析結果

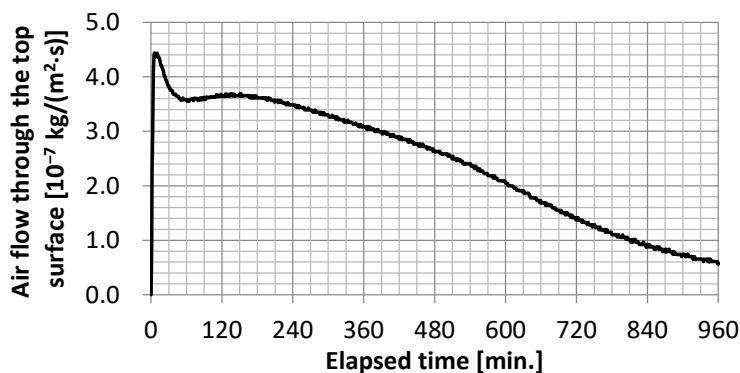
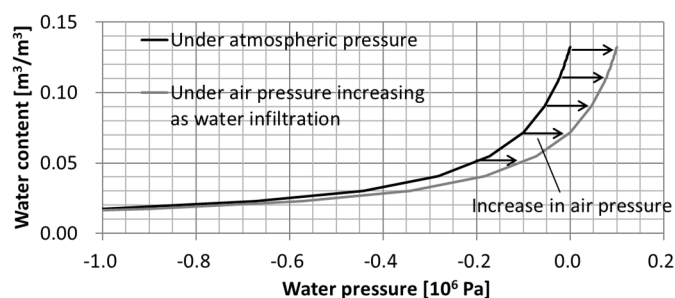


Fig. 6.13 試験体上面からの空気流量の解析結果

Figure 6.12 より、試験体内の空気圧は実験開始時から急速に増加する。このように空気圧が上昇する場合、Fig. 6.14 に示すようにある含水率において平衡状態となる水圧は大気圧下での値より大きくなるため、ある水圧下での材料の含水率は空気圧の上昇とともに低下する。また、式(6.13)に示したように水分拡散係数には含水率への依存性があり、含水率が低いほど小さい値をとる。そのため、空気圧の上昇に伴い、水圧が同じであっても含水率の低下により水分拡散係数が減少し、水分移動の速度は小さくなる。



\*例として空気圧が  $0.1 \times 10^6$  Pa 増加した場合を示した。

Fig. 6.14 空気圧が増加した場合の水圧と含水率の関係の変化

水分浸透中の毛管圧と空気圧、水圧の関係の模式図を Fig. 6.15 に示す。Figure 6.12 より、試験体上面からの空気の流出により、実験開始直後を除いて空気圧は上面に近い位置ほど低くなった。これにより、Fig. 6.15 に示したように空気圧の勾配がない場合と比べて水圧の勾配の絶対値が小さくなるため、上面からの水分流は小さくなると考えられる。

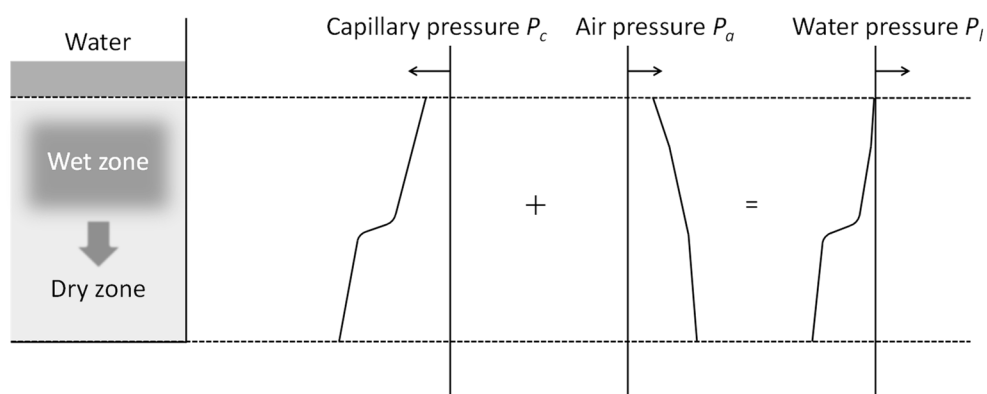


Fig. 6.15 水分浸透中の圧力関係の模式図

実験結果と、実験結果との一致がよかった  $h'_a = 24.0 \times 10^{-12}$  [kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa)] とした場合の解析結果より、実験中の空気圧と含水率分布の変化のプロセスは以下のように説明できる。



- (1) 実験開始直後は空気が圧縮されておらず空気圧の変化が小さいため、吸水面からの距離が近い上面から 20 mm の位置では Case 2 においても含水率の増加が速く (Fig. 6.10(b))、空気が急激に圧縮される。
- (2) プロセス(1)により、上面に近い位置から順に空気圧が急激に増加する (Fig. 6.12)。
- (3) プロセス(2)により、上面から遠い位置での含水率の増加は Case 1 (Fig. 6.7) と比べて非常に遅くなる。それにより、空気が圧縮される速度も小さくなると考えられる。
- (4) プロセス(2)により、上面からの空気の流出量は大きくなる。流出量は実験開始直後に最大値をとっていったん減少し、その後、実験開始から約 140 分後までゆるやかに増加を続ける (Fig. 6.13)。
- (5) プロセス(3)と(4)により、試験体内の空気圧の増加は次第に緩やかになり、実験開始から約 240 分後には全ての位置での空気圧が減少し始める (Fig. 6.12)。
- (6) 空気圧の減少により試験体内の含水率が上昇し、材料の水分拡散係数が大きくなる。それと同時に試験体内の空気圧の勾配が小さくなるため、最終的には Case 1 と同じ定常状態に達する。

#### 6.4 まとめ

本章では、建築材料の水分の移動係数の測定における適切な断湿条件を検討するため、材料内の空気圧の変化が水分移動に与える影響について検討を行った。まず、断湿処理が水分だけでなく材料表面での空気の移動を妨げる場合を想定し、側面のみを断湿処理したレンガと、側面に加え底面の片方を断湿処理したレンガを用いた吸水実験を行い、含水率分布の経時変化の比較を行った。さらに、材料内の空気と水分の同時移動の解析を行い、解析結果を吸水実験の結果と比較することでモデルの妥当性の検証を行うとともに、吸水過程の材料内の空気圧分布や吸水面からの空気の流出量の計算を行った。これらの結果から得られた知見は以下の通りである。

- 側面と下面を断湿した試験体に上面からの吸水を行った場合、側面のみを断湿した試験体と比較し吸水が明らかに遅くなった。
- 空気・水分の同時移動の解析により、材料内の空気圧の上昇により含水率の増加と水分移動が著しく妨げられることを示した。
- 試験体上面からの空気の流出を考慮すると、解析結果と実験結果は比較的よく一致し、空気圧の変化と空気の流出を考慮した解析モデルが妥当である可能性が示された。一方、空気の流出を考慮しないモデルでは解析結果が実験結果と著しく異なったため、空気圧の変化を考慮した解析を行う場合には状況に応じて空気の流出を適切に考慮する必要があると考えられる。

最後に、吸水実験と数値解析の結果を用いて吸水過程の材料内の空気圧と含水率の変化のプロセスを明らかにした。

本章で行った検討により、第5章で行った水分拡散係数の測定は、試験体内の空気圧の変化を極力小さくするような条件で行うことが適当と考えられる。

なお、本章では材料内の一次元の含水率分布の測定を行ったが、空気と水分の移動についてより詳細に検討するための多次元的な測定も行ったため、参照されたい [15]。

## 第6章の参考文献

- [1] ASTM C1585-13, *Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes*, 2013.
- [2] JIS A 5215:2014, *舗装用れんが*, 2014.
- [3] G. Vachaud, J. P. Gaudet and V. Kuraz, "Air and water flow during ponded infiltration in a vertical bounded column of soil," *Journal of Hydrology*, vol. 22, pp. 89-108, 1974.
- [4] D. W. Green, H. Dabiri, C. F. Weinaug and R. Prill, "Numerical modeling of unsaturated groundwater flow and comparison of the model to a field experiment," *Water Resources Research*, vol. 6, pp. 862-74, 1970.
- [5] 西山哲, 大西有三, 矢野隆夫, 北山迪也, 和田実, "透水性舗装の雨水浸透機能に関する研究," *土木学会舗装工学論文集*, vol. 12, pp. 99-106, 2007.
- [6] 松本衛, 銚井修一, 岩戸利男, "ALC 板の吸水過程の解析: 内部圧力の上昇に伴う不安定性に関する検討," *日本建築学会近畿支部研究報告集, 計画系*, vol. 27, pp. 29-32, 1987.
- [7] C. Iba and S. Hokoi, "Measurement of water permeability of roof tiles and influence of entrapped air," *Journal of ASTM International*, vol. 6, p. JAI102030, 2009.
- [8] 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*, no. 482, pp. 25-34, 1996.
- [9] M. K. Kumaran, IEA Annex 24, Final Report, Vol. 3, Task 3: Material Properties, Laboratorium Boufysica, Department Burgerlijke Bouwkunde, KU Leuven, 1996.
- [10] J. Carmeliet, H. Hens, S. Roels, O. Adan, H. Brocken, R. Cerny, Z. Pavlik, C. Hall, K. Kumaran and L. Pel, "Determination of the liquid water diffusivity from transient moisture transfer experiments," *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, vol. 27, pp. 277-305, 2004.
- [11] 神谷浩二, R. Bakrie, 本城勇介, "保水性を制御した不飽和土の透気係数の測定," *土木学会論文集 C*, vol. 62, pp. 679-88, 2006.
- [12] D. S. Springer, H. A. Loaiciga, S. J. Cullen and L. G. Everett, "Air permeability of porous materials under controlled laboratory conditions," *Ground Water*, vol. 36, 1998.
- [13] J. Carmeliet, F. Descamps and G. Houvenaghel, "A multiscale network model for simulating moisture transfer properties of porous media," *Transport in Porous Media*, vol. 35, pp. 67-88, 1999.

- [14] 氏家勲, 長瀧重義, "コンクリートの透気性の定量的評価に関する研究," *土木学会論文集*, vol. 396, pp. 79-87, 1988.
- [15] K. Fukui, C. Iba, S. Hokoi and D. Ogura, "Effect of air pressure on moisture transfer inside porous building materials: Three-dimensional behavior of moisture and air," in *Proceedings of the 7th International Building Physics Conference (IBPC2018)*, 2018.

## 第7章 不飽和材料内の水分の過冷却を考慮した熱水分同時移動モデルの構築と異なる含水率における過冷却解消過程の比較

### 7.1 はじめに

材料内の熱水分移動や水分の相変化、圧力変化、変形のプロセスを予測できる数値解析は、過冷却が材料の熱水分挙動や変形、破壊性状に与える影響を明らかにするための有効な手段と考えられる。しかし、第1章で述べた通り既往研究で行われた過冷却を考慮した熱水分移動や熱水分・力学の連成解析では、過冷却解消過程のモデル化が不十分であることが多く、また、計算結果が示差走査熱量測定 (DSC) や数ミリメートル程度の寸法の試験体を用いた実験結果としか比較されていない [1, 2, 3]。このような実験の試験体では一般的な寸法の材料より内部の温度や水分の分布が小さいと考えられ、また、過冷却の影響には材料の寸法効果がある [4]ため、より大きい寸法の材料を用いた実験結果との比較により数値解析モデルの妥当性の検証を行う必要がある。

そこで、本章では、まず、過冷却解消過程を含む材料内の熱水分同時移動モデルを構築し、解析結果を第3章で行った凍結融解実験中の試験体内の温度分布の測定結果と比較することで妥当性の検証を行う。このモデルでは第2章でDSCの結果から定数を推定した反応速度式を用い、不飽和材料内の水分の過冷却解消過程の含水率の増加速度の予測を行う。このようにDSCの結果から相変化の速度を直接与える手法は計算の不安定さの原因となるため、用いることを避けた既往研究もある [1]。しかし、その場合には反応の時定数といった追加のパラメータを推定する必要があるため、本研究では計算条件を精査して計算の安定性を担保したうえでDSC結果から含水率の増加速度を与える手法を用いることにした。最後に、試験体内の温度分布に加え含水率と含水率の解析結果をもとに、異なる含水率における過冷却解消過程の比較を行う。

### 7.2 計算の方法

#### 7.2.1 不飽和材料内の水分の過冷却を考慮した熱水分同時移動の基礎方程式

第4節で述べた通り、凍結融解過程の熱水分同時移動の基礎方程式は熱収支式(7.1)と質量収支式(7.2)である。

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ (\lambda + H_{gl} \lambda'_{Tg}) \nabla T \right] + \nabla \cdot (H_{gl} \lambda'_{Tg} \nabla \mu) + H_{li} \rho_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} \quad (7.1)$$

$$\rho_l \frac{\partial \psi_l}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ (\lambda'_{\mu l} + \lambda'_{\mu g}) \nabla \mu \right] + \nabla \cdot (\lambda'_{Tg} \nabla T) - \frac{\partial \rho_l \psi_l}{\partial t} \quad (7.2)$$

なお、本章での解析は一次元で行うため、等方性材料に対する式を示した。第3章で行った凍結融解実験は試験体が飽和した状態から始めたため、濡れた材料内における水蒸気移動は液水移動と比べ小さいと考え、無視した。すなわち、式(7.1)と(7.2)中の水蒸気移動に関わる項を消去し、それぞれ式(7.3)と(7.4)を得る。

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + H_i \rho_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} \quad (7.3)$$

$$\rho_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda'_{\mu} \nabla \mu) - \frac{\partial \rho_i \psi_i}{\partial t} \quad (7.4)$$

材料内の水分が凍結融解を起こさない条件では、式(7.3)と(7.4)中の含水率変化 ( $\partial \psi_i / \partial t$ ) に対応する項が削除できるため、式(7.5)と(7.6)を用いた。

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (7.5)$$

$$\rho_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda'_{\mu} \nabla \mu) \quad (7.6)$$

なお、解析要素の液水と氷の含有率の和が空隙率を超える場合には、その要素に向かう水分流が0となるように調節を行った。

凍結融解過程の計算では式(7.3)と(7.4)に加え、水分化学ポテンシャルと結氷温度の平衡関係式(7.7)を用いる。

$$\mu_f = H_i \ln \left( \frac{T}{T_i} \right) \quad (7.7)$$

ただし、本研究では計算を簡略化するため、式(7.7)の右辺に一階の Taylor 展開を行って得た次式を用いた。

$$\mu_f \approx H_i \left( \frac{T}{T_i} - 1 \right) \quad (7.8)$$

凍結融解実験を行った  $-20$  °C 以上の温度範囲では式(7.7)と(7.8)の差は小さい [5]ため、式(7.8)を問題なく用いることができる。

これらの平衡関係式は、材料内の液水と氷の熱力学的平衡状態を仮定して導出されたため、材料内の水分が非平衡状態になる過冷却解消過程には用いることができない。そこで、式(7.8)を用いる代わりに第 2 章で用いた反応速度式(7.9)を用いて含水率の増加速度を与えることで計算を行った。

$$\frac{d\omega}{dt} = B \exp\left(-\frac{e}{RT}\right) F(\omega) \quad (7.9)$$

ここで、式中の $\omega$ とその関数である $F(\omega)$ は次の式で与えられる。

$$\omega \approx \frac{\psi_i}{\psi_i + \psi_l} \quad (7.10)$$

$$F(\omega) = \omega^u (1-\omega)^v \quad (7.11)$$

ここで、式中のパラメータ $B$ 、 $e$ 、 $u$ 、 $v$ には、第 2 章で DSC 結果から推定した値を用いた。

過冷却を考慮した熱水分同時移動解析では、材料内の水分の状態に応じて本項で示した式を組み合わせることで計算を行った。その場合分けや計算の手順については、次項で述べる。

## 7.2.2 熱水分同時移動解析における過冷却を含めた水分の状態の場合分け

凍結融解過程を含む熱水分同時移動解析では、材料内の水分の状態を水蒸気と液水からなる二相系と、水蒸気と液水、氷からなる三相系に区別する。さらに、過冷却を考慮した解析では、三相系を過冷却状態からの急速な凍結過程である非平衡三相系と、それ以降の凍結過程である平衡三相系に区別する必要がある。したがって、材料内の水分の状態は、二相系、平衡三相系、非平衡三相系の計 3 つの状態にわけられる。計算に用いる方程式は、二相系で式(7.5)と(7.6)、平衡三相系で式(7.3)と(7.4)、(7.8)、非平衡三相系で式(7.3)と(7.4)、(7.9)である。

また、本章では過冷却を考慮することによる解析結果の変化を明確にするため、既往研究[6]を参考に過冷却を考慮しない解析も行った。この場合、解析は二相系と平衡三相系の 2 つの状態のみを含む。

過冷却を考慮しない場合と考慮する場合の計算の手順を Fig. 7.1 に示す。過冷却を考慮する場合、昇温過程では過冷却を考慮しない場合と同様に平衡三相系から二相系に直接状態が変化するのに対し、降温過程では二相系、非平衡三相系、平衡三相系の順で状態を変化させた。

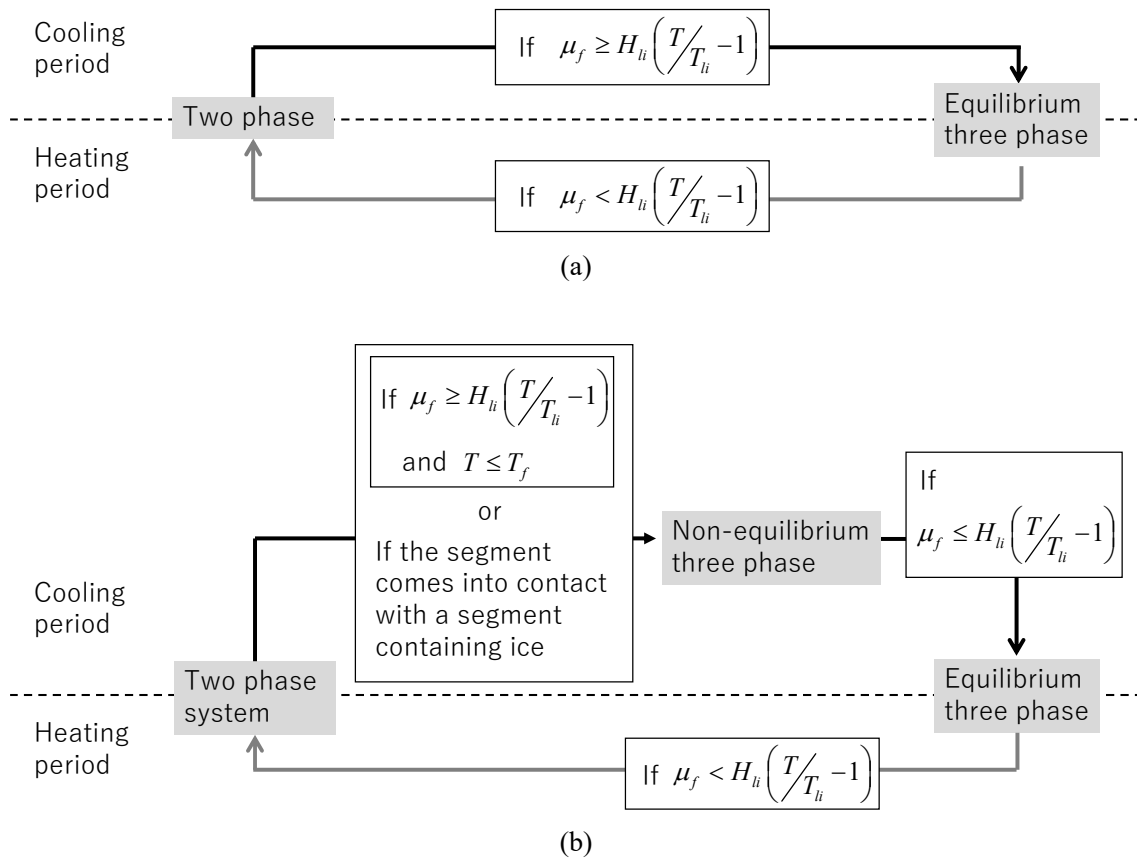


Fig. 7.1 (a)過冷却を考慮しない場合と(b)過冷却を考慮する場合の熱水分同時移動解析における材料内の水分の相変化の模式図

まず、二相系の場合、既往研究 [6]では次の結氷条件式を用いて三相系との場合分けを行った。

$$\mu_f \geq H_{li} \ln\left(\frac{T}{T_{li}}\right) \quad (7.12)$$

すなわち、ある水分化学ポテンシャルに対して温度が十分に低下し、式(7.12)が満たされる時に三相系での計算を行った。この式に、式(7.8)と同様の近似を行うと次式を得る。

$$\mu_f \geq H_{li} \left(\frac{T}{T_{li}} - 1\right) \quad (7.13)$$

過冷却を考慮しない解析では、既往研究 [6]と同様に式(7.13)を二相系から平衡三相系に移行する条件とした。一方で、建築材料内の水分が過冷却状態となる場合は、式(7.12)や(7.13)から予想される結氷温度より低い温度になっても凍結が始まらないことが考えられる。第2

章と第3章で述べたように、過冷却水の凍結が始まる確率は温度に強い依存性をもち、温度が低いほど高い。そのため、凍結融解実験においては、冷却過程の試験体内で最も温度が低いと考えられる試験体表面で凍結が始まった時の温度を過冷却水の凍結が始まる温度である過冷却解消温度とみなすことができると考えられる。本章で行った計算では、第3章で行った凍結融解実験中の7回の凍結融解サイクルで測定された過冷却解消温度の平均値である $-5.34^{\circ}\text{C}$ を用いた。

また、実験中、過冷却解消に伴う温度の上昇は試験体内のすべての位置でほとんど同時に起こった。第3章でも述べた通り、このような温度上昇はセメント系材料を用いた実験でも観察されており [4]、建築材料内の水分において一般的に起こると考えられる。計算においてはこれを再現するために、二相系から非平衡三相系に移行する条件として隣り合う解析領域が氷を含むという条件を加えた。このような条件は、既往研究で潜熱蓄熱材の凝固と融解の解析にも用いられている [7]。

過冷却を考慮した解析における非平衡三相系の計算では、材料内の含水率が式(7.9)に従って急速に増加する。この時、液水の含有率の減少に伴って材料の水分化学ポテンシャルは低下し、また、放出される潜熱によって材料の温度は上昇する。それにより、平衡状態での水分化学ポテンシャルと結氷温度の関係である式(7.8)が満たされた時に材料内の水分は平衡状態に達し、平衡三相系に移行するものとした。ただし、Fig. 7.1 に示したように、計算上はこの条件を次の不等式で与えた。

$$\mu_f \leq H_i \left( \frac{T}{T_i} - 1 \right) \quad (7.14)$$

最後に、昇温過程ではどちらの場合も過冷却の影響を考えないため、既往研究 [6]での扱いと同様に式(7.13)が満たされなくなった時に平衡三相系から二相系に移行するものとした。

### 7.3 モデルの妥当性の検証のための数値解析

#### 7.3.1 凍結融解実験を再現する解析モデルと条件

解析モデルを Fig. 7.2 に示す。第3章で行った凍結融解実験において、試験体内の熱と水分の移動の一次元性を確保するために試験体の端面を除く4面を断湿したため、解析も端面に垂直な方向で、1次元で行った。解析には有限差分法を用い、空間については中心差分、時間については前進差分として基礎方程式を離散化した。時間刻みと空間刻みはそれぞれ $0.0005\text{ s}$ と $1\text{ mm}$ とした。試験体の対称性を考慮し、解析領域は Fig. 7.2 に示すように試験体のおよそ半分の $47.5\text{ mm}$ の長さとした。本解析では、有限差分法における質点を試験体表面にもおいたため、解析領域は48のコントロールボリュームに分割された。



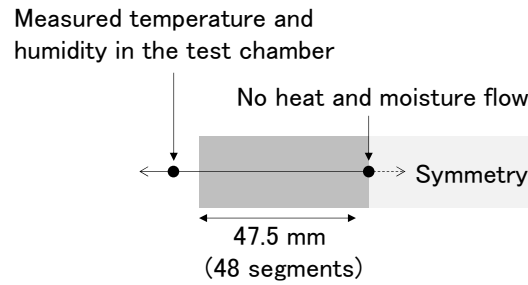


Fig. 7.2 凍結融解実験に対応する一次元の熱水分同時移動の解析モデル

第3章で行った凍結融解実験では開始前に30分間、試験体を設置した恒温槽内の温度を20°Cで維持した。そこで、本章でもこの30分間を含めた計算を行い、材料内の温度に関する初期条件としてこの制御を開始した際の恒温槽内の温度を与えた。水分化学ポテンシャルについては、真空飽和させた材料を用いたため0 [J/kg]とした。

境界条件として、対象軸上では熱と水分ともに Neumann 境界条件を用い、対称性を考慮して熱流と水分流をともに0とした。一方で、試験体端面では Robin 境界条件を用い、熱流と水分流をそれぞれ式(7.15)と(7.16)で与えた。

$$Q = h(T_{out} - T_{surf}) + H_{gl} h'_g (P_{out} - P_{surf}) \quad (7.15)$$

$$J = h'_g (P_{out} - P_{surf}) \quad (7.16)$$

ここで、熱流については試験体表面からの水分の蒸発による潜熱を考慮した。温度に関する外界条件として、実験中の恒温槽内の空気の温度の測定結果を与えた。一方、水分については実験と同じ温度条件で恒温槽を運転して別途測定した Fig. 7.3 に示す恒温槽内の空気の湿度を与えた。

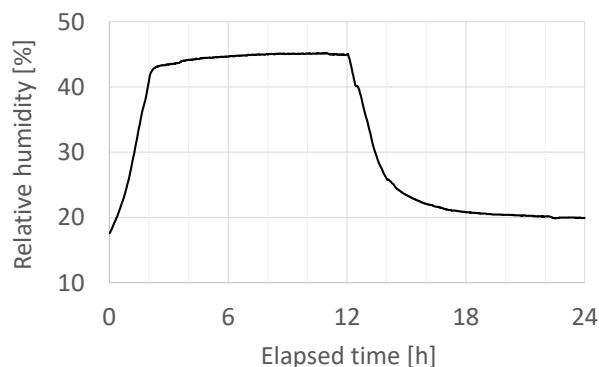


Fig. 7.3 解析に用いた1回の凍結融解サイクル中の恒温槽内の相対湿度の変動

材料表面と恒温槽内の空気との間の熱伝達率  $h$  と湿気伝達率  $h'_g$  は、温度分布の経時変化の計算結果が実測値と一致するようにそれぞれ  $28 \text{ [W/(m}^2\cdot\text{K)]}$  と  $3.5 \times 10^{-8} \text{ [kg/(m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa)]}$  とした。なお、放射熱伝達率を  $4.4 \text{ [W/(m}^2\cdot\text{K)]}$  とするとこの時の対流熱伝達率は  $24 \text{ [W/(m}^2\cdot\text{K)]}$  であり、ユルゲスの式 [8] を用いると  $4.6 \text{ [m/s]}$  の風速に相当する。また、空気の比熱を  $1005 \text{ [J/(kg}\cdot\text{K)]}$ 、空気の密度を  $1.29 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ 、温度を  $273 \text{ K}$  とするとルイス数 [8] は  $4.11$  となり、計算に用いた熱伝達率と湿気伝達率はルイスの関係を満たさない。

第5章では、非定常熱線法を用いて材料の熱伝導率の測定を行った。測定中は熱線からの熱が材料の厚さ方向とそれに垂直な方向の両方に伝わるため、測定結果は2つの方向における平均的な値となる。したがって、この測定結果と、本章で計算を行った材料の厚さ方向に垂直な方向の熱伝導率の間にはずれがあると考えられる。このような計算に用いた材料の熱伝導率の不正確さが、熱伝達率と湿気伝達率がルイスの関係を満たさなかったことの原因と考えられる。

解析で用いた材料物性値は、既に第5章で述べた乾燥密度と空隙率、線膨張係数を除く熱物性、水分物性である。透水係数については、解析を行った方向を考えて試験体の厚さに垂直な方向での値を用いた。水の物性値として、蒸発と融解の潜熱をそれぞれ  $25$  と  $0^\circ\text{C}$  での値であるそれぞれ  $2.44 \times 10^6$  と  $3.34 \times 10^5 \text{ [J/kg]}$  とした [9]。また、液水と氷の密度をそれぞれ  $999.84$  と  $917 \text{ [kg/m}^3\text{]}$  とし [9]、液水の比熱を  $4.22 \times 10^3 \text{ [J/(kg}\cdot\text{K)]}$  [9]、氷の比熱を  $2.117 \text{ [J/(kg}\cdot\text{K)]}$  [10] とした。密度と比熱はすべて  $0^\circ\text{C}$  での値を用いた。

### 7.3.2 解析結果と凍結融解実験中の材料内の温度分布の経時変化の比較

まず、過冷却を考慮しないモデルを用いて得られた解析結果と実験結果の比較を行う。例として、凍結融解実験における1サイクル目の温度分布の経時変化を Fig. 7.4 に示す。正確な測定が行われなかった可能性がある実験開始から14から15時間後の試験体表面の温度変化を除き、実験と解析の結果は計算を行った期間の大部分でよく一致した。しかし、図中に円で示した箇所では解析結果が実験で観察された過冷却水の急速な凍結による温度上昇を再現できなかった。

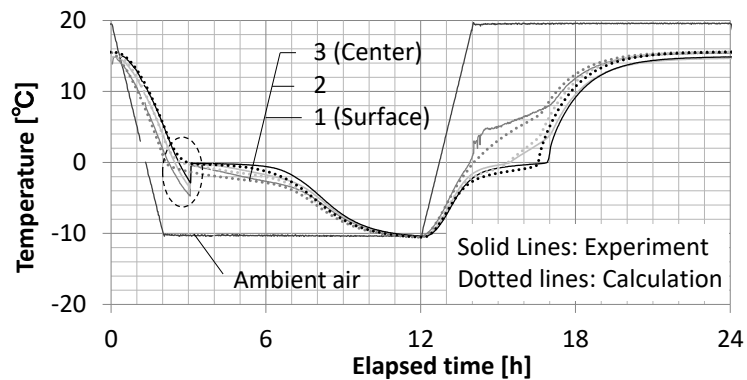
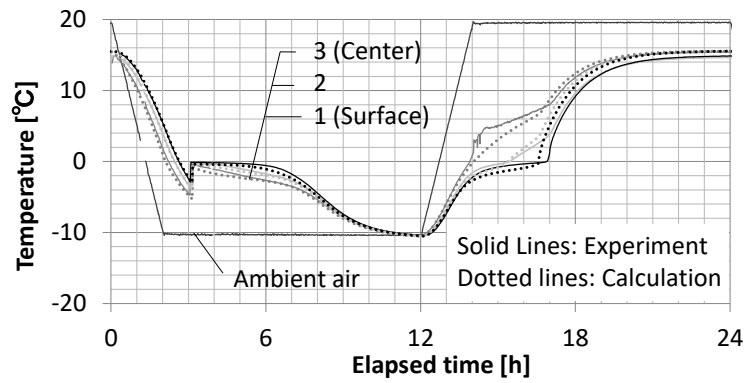
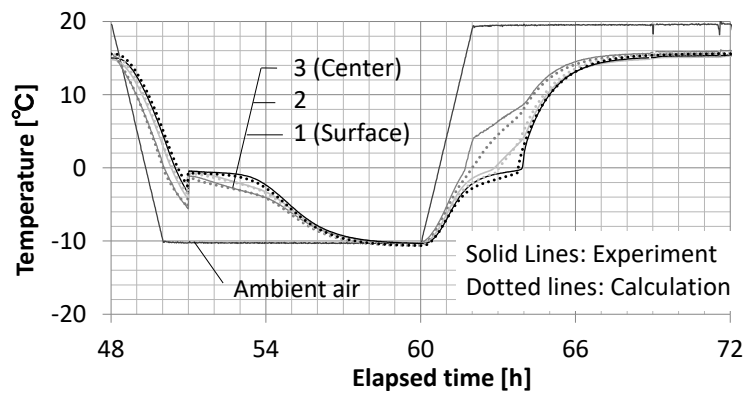


Fig. 7.4 過冷却を考慮しないモデルを用いた場合の試験体内の温度分布の解析結果と実験結果の比較

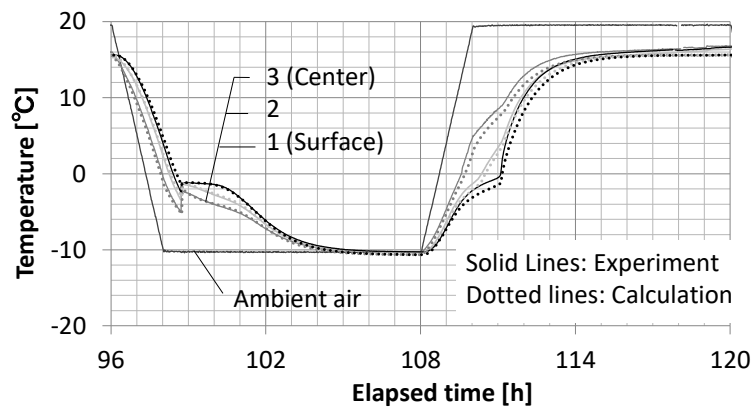
次に、Fig. 7.5 に過冷却を考慮したモデルを用いた試験体内の温度分布の解析結果と実験結果の比較を示す。また、Figs. 7.6 と 7.7 には試験体内の含水率と含氷率分布の解析結果をそれぞれ示す。ここでは、凍結融解の 1、3、5 サイクル目における結果を示した。さらに、Fig. 7.8 には、凍結融解の 1 サイクル目において過冷却水の凍結に伴い急激な温度上昇が観察された実験開始から 3 時間 4 分後から 10 分後までの結果の拡大図を示す。過冷却を考慮したモデルを用いた解析結果は、Fig. 7.5 に示したように過冷却解消に伴う実験中の温度上昇をよく再現できた。一方で、Fig. 7.8 のように非常に小さい時間スケールで見ると、1 サイクル目では凍結開始後の温度上昇は解析結果の方が明らかに遅かった。このような実験結果と解析結果の違いについては、次項で考察を行う。



(a) 1 サイクル目

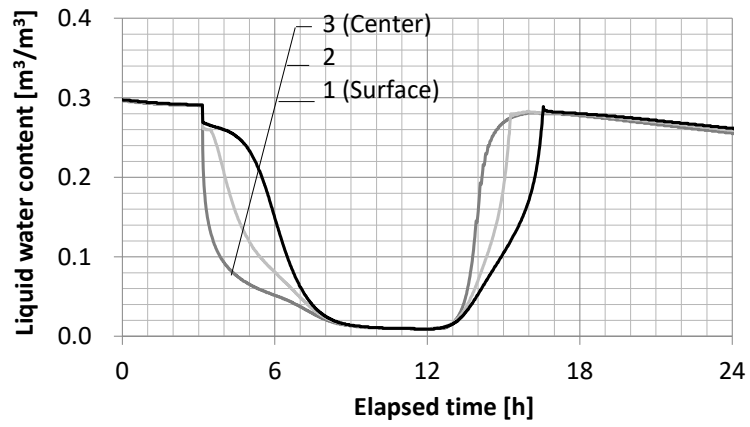


(b) 3 サイクル目

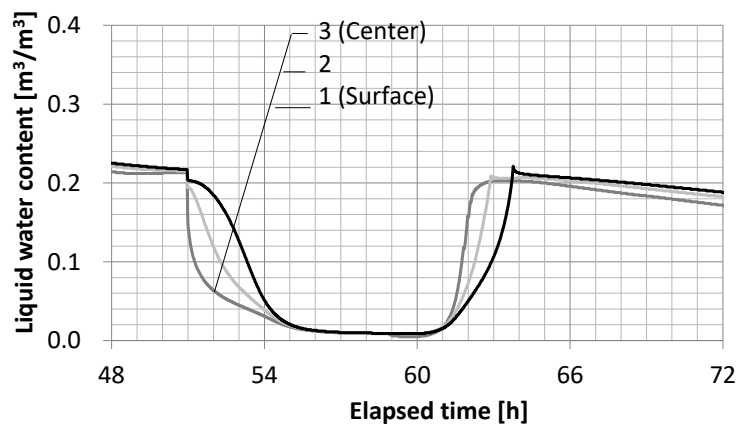


(c) 5 サイクル目

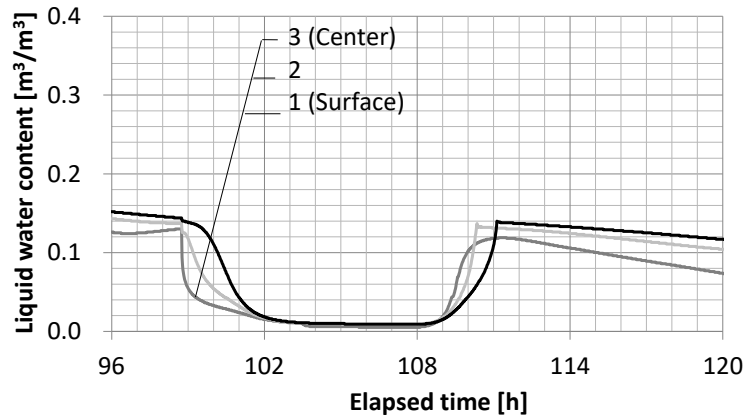
Fig. 7.5 過冷却を考慮したモデルを用いた試験体内の温度分布の解析結果と実験結果の比較



(a) 1 サイクル目

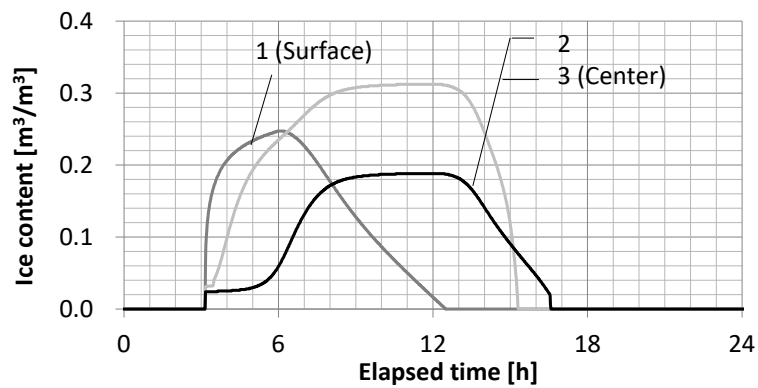


(b) 3 サイクル目

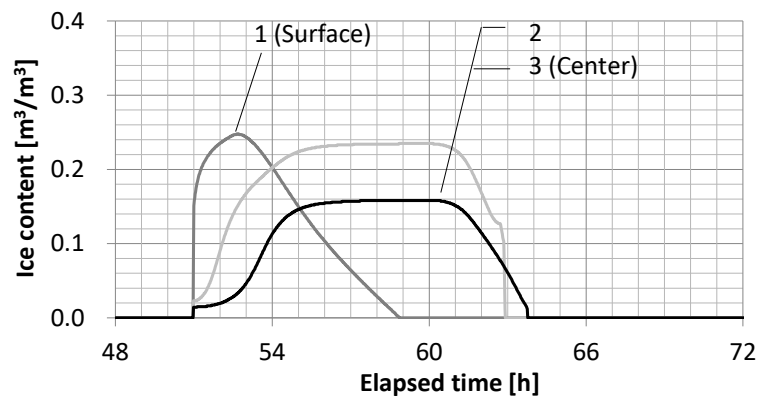


(c) 5 サイクル目

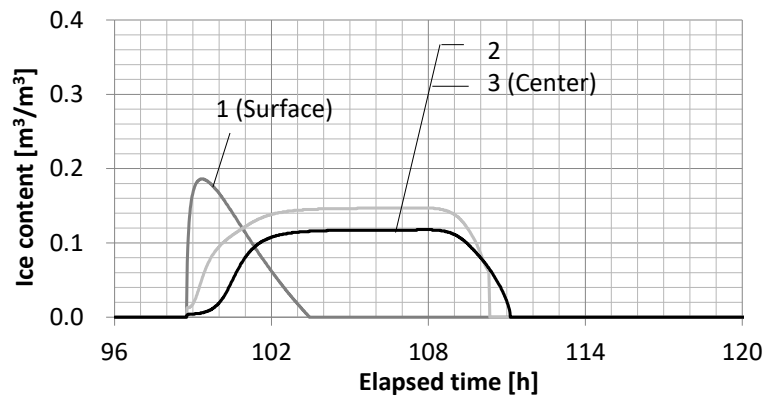
Fig. 7.6 過冷却を考慮したモデルを用いた試験体の液相の含水率の解析結果



(a) 1 サイクル目



(b) 3 サイクル目



(c) 5 サイクル目

Fig. 7.7 過冷却を考慮したモデルを用いた試験体の含水率の解析結果

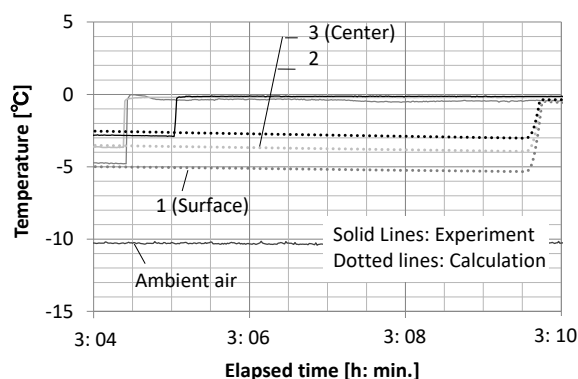


Fig. 7.8 過冷却解消時の解析結果と実験結果の拡大図

### 7.3.3 実験と解析における凍結中の温度上昇の速度の違いの原因についての考察

前項で述べたように、凍結融解実験中の温度変化の解析結果と測定結果を小さい時間スケールで比較すると、Fig. 7.8 に示すように凍結開始後の温度上昇は解析結果の方が遅い。これは、DSC の結果をもとに推定されたパラメータを用い、式(7.9)を用いて計算された含氷率の増加速度が、凍結融解実験での値より小さかったためと考えられる。

この原因の一つとして、本研究で用いた材料内の水分の過冷却解消時の潜熱の放出はかなり速かったため、製造者から情報が提供されていないものの、装置の時定数の影響があったと考えられる。また、Adachi et al. [11]は 0.025、0.40、16.0 cm<sup>3</sup> の異なる体積のエリトリトールの過冷却現象を比較し、試験体の体積が大きいほど凝固が速く進むことを示した。Adachi et al. [11]は、その原因として、体積が大きい試験体内には多くの不溶性の粒子が存在するため試験体の内部で凝固が起こりやすいのに対し、体積が小さい試験体では容器と接触する試験体表面で凝固が始まるという、凝固が起こる位置の影響をあげた。さらに、核生成に関する理論と凝固時の幾何学的関係に基づいて理論的にも凝固速度の違いを示した。DSC の試験体は凍結融解実験のものよりかなり小さいため、凍結融解実験と比較して DSC では試験体表面で凝固が始まる傾向にあった可能性があり、これが含氷率増加速度の差の原因となった可能性がある。

このような実験と解析における含氷率増加速度の違いは、非常に小さい時間スケールで明確になるため、通常の熱水分同時移動解析においては問題にならないと考えられる。しかし、凍結に伴い材料内で発生する圧力や、その結果引き起こされる材料の損傷について検討する際には氷の成長速度は重要な要素となりうる [12]ため、より正確に含氷率増加速度を予測できるモデルを用いることが望ましいと考えられる。

#### 7.4 異なる含水率における過冷却解消過程の比較

この節では試験体内の温度分布や、含水率と含氷率の解析結果をもとに異なる含水率における過冷却解消過程の違いについて考察を行う。まず、Figs. 7.5 と 7.6 より過冷却解消に伴う温度上昇幅は実験開始からの経過時間が長く、試験体の含水率が小さいほど小さかった。その原因として、Fig. 7.7 に示した試験体の含氷率の経時変化より実験開始からの経過時間が長いほど過冷却解消時の含氷率の増加も小さいため、潜熱の放出量が少なかったことが考えられる。なお、この時の含氷率変化は試験体の中央で最も小さかった。

材料内の氷と液水が熱力学的平衡状態にある時、化学ポテンシャルのつりあいにより既出の式(7.7)がなりたつ。また、材料の液相の含水率は自由水基準の水分化学ポテンシャルの関数として与えられる。

$$\psi_l = f_u(P_g - P_l) = f_u(-\rho_l \mu_f) \quad (7.17)$$

第 3 章で行った考察と同様に、過冷却が解消すると急速な凍結に伴い材料の液相の含水率が減少するとともに、放出される潜熱によって材料の温度が上昇するため、ある程度凍結が進むと式(7.7)と(7.17)がともに満たされる時がくる。この時、細孔内の氷と液水の化学ポテンシャルは一致し、2つの相は平衡状態に達する。

凍結前の含水率が異なる場合のこの間の温度と水分化学ポテンシャルの変化の模式図を Fig. 7.9 に示す。凍結前の材料の含水率が小さければ、凍結により材料の液相の含水率はさらに低下するため、式(7.17)に示した関係から計算できる水分化学ポテンシャルは凍結前の含水率が高い場合と比べて小さくなる。そのため、より小さい水分化学ポテンシャルと低い温度において式(7.7)と(7.17)がともに満たされ、材料内の水分が平衡状態に達し、急速な凍結が起こらなくなる。このような理由により、試験体の含水率が小さいほど過冷却解消に伴う含氷率の増加と温度の上昇幅が小さくなったと考えられる。



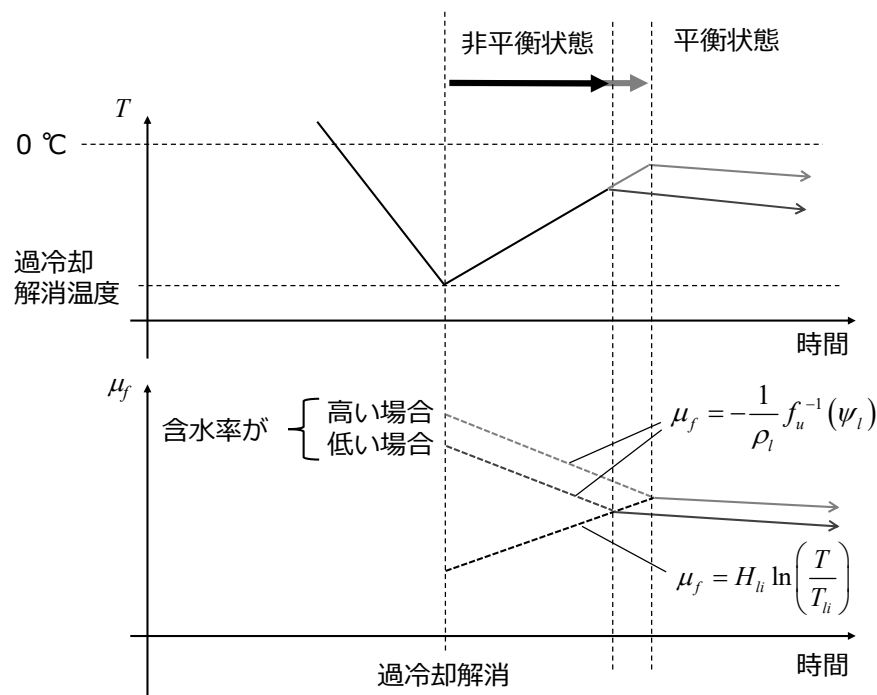


Fig. 7.9 含水率の異なる材料の過冷却解消過程前後の温度と水分化学ポテンシャルの変化の模式図

## 7.5 まとめ

本章では、第2章でDSC結果から定数を推定した反応速度式を用いて不飽和材料内の水分の過冷却を考慮した熱水分同時移動モデルを構築し、解析結果を第3章で行った凍結融解実験中の温度分布の測定結果と比較することで妥当性の検証を行った。温度の上昇速度については実験結果との違いがあったものの、構築したモデルは過冷却解消時の急激な温度上昇を含めて実験結果とよく一致した。また、試験体内の温度分布に加え、含水率と含水率の解析結果をもとに異なる含水率における過冷却解消過程の比較を行った。

なお、本章では解析に用いる過冷却解消温度や含水率の増加速度を実験結果から与えたが、今後さらに実験データを蓄積し、第2章で述べたような核生成についての理論 [13]にもとづいて様々な条件において解析に用いる過冷却解消温度の予測を行うことが課題である。

次章では、本章で用いた材料内の水分の過冷却解消過程のモデル化についての考え方をもとに、熱水分同時移動と材料内の水分の圧力変化や変形を連成させたモデルを構築する。

## 第7章の参考文献

- [1] D. Gawin, F. Pesavento, M. Koniorczyk and B. A. Schrefler, "Non-equilibrium modeling hysteresis of water freezing: Ice thawing in partially saturated porous building materials," *Journal of Building Physics*, vol. 43, pp. 61-98, 2019.

- [2] Q. Zeng, T. Fen-Chong, P. Dangla and K. Li, "A study of freezing behavior of cementitious materials by poromechanical approach," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 48, pp. 3267-73, 2011.
- [3] Q. Zeng, K. Li and T. Fen-Chong, "Effect of supercooling on the instantaneous freezing dilation of cement-based porous materials," *Journal of Building Physics*, vol. 40, pp. 101-24, 2016.
- [4] P. Gröbl and A. Sotkin, "Rapid ice formation in hardened cement paste, mortar and concrete due to supercooling," *Cement and Concrete Research*, vol. 10, pp. 333-45, 1980.
- [5] B. L. Kurylyk and K. Watanabe, "The mathematical representation of freezing and thawing processes in variably-saturated, non-deformable soils," *Advances in Water Resources*, vol. 60, pp. 160-77, 2013.
- [6] 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* no. 482, pp. 25-34, 1996.
- [7] A. Y. Uzan, Y. Kozak, Y. Korin, I. Harary, H. Mehling and G. Ziskind, "A novel multi-dimensional model for solidification process with supercooling," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 106, pp. 91-102, 2017.
- [8] 銚井修一, 池田哲朗, 新田勝通, エース建築環境工学 II: 熱・湿気・換気 (エース建築工学シリーズ), 朝倉書店, 2002.
- [9] 国立天文台編, 理科年表 2021 (机上版), 丸善出版, 2020.
- [10] 前野紀一, 福田正己, 基礎氷雪学講座第 I 巻, 氷雪の構造と物性, 古今書院, 1986.
- [11] T. Adachi, D. Daudah and G. Tanaka, "Effects of supercooling degree and specimen size on supercooling duration of erythritol," *ISIJ International*, vol. 54, pp. 2790-95, 2014.
- [12] T. C. Powers, "The air requirement of frost-resistant concrete," *Proceedings of the Highway Research Board*, vol. 29, pp. 184-211, 1949.
- [13] N. H. Fletcher, *The chemical physics of ice*, Cambridge University Press, 1970.

## 第8章 飽和材料内の水分の過冷却を考慮した熱水分・力学の連成解析モデルの構築

### 8.1 はじめに

建築材料の凍結融解過程では、材料内の熱水分移動や水分の相変化が空隙の圧力変化や熱膨張・収縮により材料の変形を引き起こす。一方で、材料の変形に伴う細孔構造の変化もまた空隙の圧力変化の原因となり、熱水分移動や相変化に影響する。したがって、材料内の分布が無視できない状況で熱水分移動や変形の予測を行うには、両者を考慮した連成解析モデルが必要となる。

このような解析を行うためには一般的に多くの材料物性、複雑なモデル、長い計算時間、さらには妥当性を検証するための広範囲の実験や実測が必要となるため、むしろ熱水分移動のみを考慮したモデルを用いて実環境下での凍害のリスクを相対的に評価しようとする試みもなされている [1]。また、同じ多孔質材料である土壌に対しては水分の相変化時の体積増加が直接材料の変形に寄与するとした比較的単純なモデルが用いられることもある [2]が、建築材料では材料実質部により水分を含む空隙部の変形が拘束されるため解くべき方程式がより複雑になる。しかし、このような困難はあるものの多様な環境条件や、材料の物性や形状、構成を考慮して建築部材や材料の凍害のメカニズムの検討やリスクの予測、抑制方法の提案を行うためには、様々な要因で生じる凍結に伴う圧力変化を定量化し、材料内の熱水分や応力、変形の分布を予測できる熱水分・力学の連成解析が有効な手段になりうる。

既往研究では実際に poroelasticity 理論 [3]や poromechanics 理論 [4]に基づいた熱水分・力学の連成解析モデルが用いられており [5, 6, 7]、過冷却を考慮した解析も行われている [8, 9]。しかし、このような既往研究の数はいまだに少なく、対象とされている材料や境界条件は限られている。さらに、過冷却による凍結が始まる温度の低下や凍結時の材料の急激な含水率の増加は、単に設定した温度に達するまで含水率の増加を遅らせたり解析対象の温度を急激に低下させたりすることで再現されており、過冷却解消過程のモデル化は不十分である。

そこで、本章では前章で行った熱水分同時移動解析における過冷却解消過程のモデル化についての考え方を用いて熱水分・力学の連成解析モデルを構築し、解析結果を第3章で行った凍結融解実験中の試験体の表面のひずみと温度の経時変化の測定結果と比較することで妥当性の検証を行う。

### 8.2 計算の方法

#### 8.2.1 多孔質弾性体の構成則

第3章で行った凍結融解実験では、融解後の試験体にひずみが残留することが確認されたが、これは過冷却解消時の膨張と比べてかなり大きく、過冷却現象が直接の原因ではないと考えられる。したがって、本研究では材料の塑性変形を考慮せず、第4章でまとめた弾性

体の構成則を用いる。なお、第 2 章と第 3 章でそれぞれ行った熱機械分析と凍結融解実験の結果より、本研究で対象とする材料に生じたひずみは  $10^{-3}$  のオーダーと小さいため、大変形は考慮しない。

凍結融解過程の異方性をもつ多孔質弾性体の構成則は式(8.1)と(8.2)であらわされる。

$$\boldsymbol{\sigma}^t = \mathbf{D} \left[ \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\alpha} (T - T_{ref}) \right] - \mathbf{b} (S_i P_i + S_l P_l) \quad (8.1)$$

$$\varphi_j = S_j \mathbf{b} : \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{P_i}{N_{ji}} + \frac{P_l}{N_{jl}} - a_j (T - T_{ref}) \quad (8.2)$$

ただし、この章ではテンソルを直接表記する。ここで、簡単のため Biot 係数と線膨張係数の異方性を無視すれば、式(8.1)と(8.2)からそれぞれ式(8.3)と(8.4)を得る。

$$\boldsymbol{\sigma}^t = \mathbf{D} \left[ \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\alpha} (T - T_{ref}) \mathbf{I} \right] - b (S_i P_i + S_l P_l) \mathbf{I} \quad (8.3)$$

$$\varphi_j = b \varepsilon_{vol} + \frac{P_i}{N_{ji}} + \frac{P_l}{N_{jl}} - a_j (T - T_{ref}) \quad (8.4)$$

なお、材料内の水分が凍結融解しない条件では空隙内に液水の一相しか存在しないため、以下の式を用いる。

$$\boldsymbol{\sigma}^t = \mathbf{D} \left[ \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\alpha} (T - T_{ref}) \mathbf{I} \right] - b P_l \mathbf{I} \quad (8.5)$$

$$\varphi_l = b \varepsilon_{vol} + \frac{P_l}{N_{ll}} - a_l (T - T_{ref}) \quad (8.6)$$

次に、式(8.3)から(8.6)中の poroelastic パラメータである  $a_j$  と  $b$ 、 $N_{ji}$ 、 $N_{jl}$  を導出する。まず、 $b$  と  $N_{ji}$ 、 $N_{jl}$  については実験に用いた焼成材料の異方性を考慮し、材料の厚さ方向の Young 係数がそれと垂直な方向の Young 係数と比べて非常に小さく ( $E_t \ll E_n$ )、したがって厚さ方向に垂直な方向の変形は非常に小さいという仮定のもとで求めた。この場合、次の関係を用いることができる。

$$b \approx 1 - \frac{E_t}{E_s} \quad (8.7)$$

ここで、 $E_s$  は特に厚さ方向における固体実質部の Young 係数である。Helmuth and Turk [10] は、セメントペーストのバルク体と固体実質部の Young 係数の比と空隙率の関係式(8.8)を実験的に求めており、本研究でもこの式を用いて Biot 係数を計算することとした。

$$\frac{E_t}{E_s} = (1 - \phi_0)^3 \quad (8.8)$$

次に、 $N_{ji}$ 、 $N_{jl}$  については、Aichi and Tokunaga [11] が思考実験により導いた式(8.9)を用いることができる。

$$\frac{1}{N_{jl}} \approx \frac{b - \phi_0}{E_s} S_j S_l \quad \frac{1}{N_{ji}} \approx \frac{b - \phi_0}{E_s} S_j S_i \quad j = i, l \quad (8.9)$$

ただし、式(8.9)は文献中の式に上述の仮定を用いて得た。なお、凍結融解がない条件では  $S_i = 0$  かつ  $S_l = 1$  であるため  $N_{il}$  のみが次の値をもつ。

$$\frac{1}{N_{il}} = \frac{b - \phi_0}{E_s} \quad (8.10)$$

最後に、 $a_j$  については文献 [4] 中で異方性材料を対象とした式が示されていない。この章で行った解析では線膨張係数の異方性を無視していることを考え、 $a_j$  も異方性を考慮せずに等方性材料と同じ式(8.11)を用いることにした。

$$a_j = 3\alpha(b - \phi_0)S_j \quad j = i, l \quad (8.11)$$

なお、 $a_j$  についても凍結融解がない条件では  $a_l$  のみが次の値をもつ。

$$a_l = 3\alpha(b - \phi_0) \quad (8.12)$$

このように、本研究で用いた poroelastic パラメータ  $a_j$ 、 $b$ 、 $N_{ji}$ 、 $N_{jl}$  は非常に単純な仮定のもとで導かれたものである。しかし、実験で用いた焼成材料は厚さ方向に強い異方性をもち、また、材料の中で最も変形しやすい厚さ方向での挙動に主な関心があるため、このような近似を用いても十分に材料の変形挙動についての検討を行うことが可能と考えられる。

## 8.2.2 熱力学的平衡状態と非平衡状態における氷と液水の関係

第4節で述べた圧力と温度の平衡関係式と平衡含水率関係を、それぞれ式(8.13)と(8.14)に再掲する。

$$\frac{P_l}{\rho_l} - \frac{P_i}{\rho_i} = \frac{\Delta s}{\rho_i} (T - T_{li}) \quad (8.13)$$

$$\phi_0 S_l = f_f (P_i - P_l) \quad (8.14)$$

前章までで行った解析では、水分の密度の圧力への依存性を無視して計算を行った。しかし、本章で対象とする飽和材料の凍結過程では、相変化により水分の体積が増加した場合、水分移動に加えて空隙の変形と水分の圧縮性のバランスが水分の圧力を決定する重要な要因であると考えられる<sup>1</sup>。そのため、本章では式(8.13)中の液水と氷の密度の圧力と温度への依存性を考慮し、線形化された式(8.15)を用いてあらわした [12, 13]。

$$\frac{1}{\rho_j} = \frac{1}{\rho_j^0} \left( 1 - \frac{P_j}{K_j} + 3\alpha_j (T - T_{ref}) \right) \quad j = i, l \quad (8.15)$$

一方、非平衡状態においては氷と液水の平衡状態を仮定した式(8.13)と(8.14)を用いることができない。そこで、第7章と同様に平衡含水率関係を用いる代わりに第2章で用いた反応速度式(8.16)を用いて含水率の増加速度を直接与えた。

$$\frac{d\omega}{dt} = B \exp\left(-\frac{e}{RT}\right) F(S_i) \quad (8.16)$$

また、非平衡状態では次の不等式が成り立ち、氷が液水に占められた細孔内まで成長することができる。

$$\mu_l > \mu_i \quad (8.17)$$

<sup>1</sup> 極端な場合として、材料内の水分移動がなく、また、モルタルのように材料の弾性係数が水分のものよりかなり大きく材料の変形が無視できる場合には、凍結による水分の体積増加と圧縮性のバランスから水圧を求めることができる [19]。

しかし、筆者が知る限り、非平衡状態における氷と液水の化学ポテンシャルの具体的な関係は明らかにされていない。一方で、式(8.3)より各相の圧力の材料の応力やひずみ変化への寄与は各相の飽和度におよそ比例して決まり、 $S_i$  が小さければ  $P_i$  の寄与は小さくなる。ここでは過冷却解消後の非平衡状態での凍結による  $S_i$  の増加は大きくないと考え、 $P_i$  の予測における不正確さを許容し、非平衡状態でも平衡状態と同じ式(8.14)を用いることにした。

### 8.2.3 保存方程式

まず、運動量保存則から導かれる応力の平衡方程式を式(8.18)に示す。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^t + \mathbf{F} = \mathbf{0} \quad (8.18)$$

ただし、本研究で行った解析では物体力を考慮せず、 $\mathbf{F} = \mathbf{0}$  とした。

次に、熱収支式と質量収支式を示す。第4章で述べた、松本と馬 [14]の用いた熱水分同時移動方程式を異方性材料に拡張した式を示す。

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ (\boldsymbol{\lambda} + H_{gl} \boldsymbol{\lambda}'_{Tg}) \nabla T \right] + \nabla \cdot (H_{gl} \boldsymbol{\lambda}'_{Tg} \nabla \mu_f) + H_{li} \rho_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} \quad (8.19)$$

$$\rho_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ (\boldsymbol{\lambda}'_{\mu l} + \boldsymbol{\lambda}'_{\mu g}) \nabla \mu_f \right] + \nabla \cdot (\boldsymbol{\lambda}'_{Tg} \nabla T) - \frac{\partial \rho_i \psi_i}{\partial t} \quad (8.20)$$

この章で行う解析は、第3章で行った凍結融解実験で用いた真空飽和した材料を対象として行うため、材料内の水蒸気移動は考えない。したがって、式(8.19)と(8.20)は以下のように書き直せる。

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\lambda} \nabla T) + H_{li} \rho_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} \quad (8.21)$$

$$\rho_i \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\lambda}'_{\mu l} \nabla \mu_f) - \frac{\partial \rho_i \psi_i}{\partial t} \quad (8.22)$$

松本と馬 [14]の用いたモデルでは、凍結融解による材料の毛細管構造の変化は小さいとされ、無視された。一方で、本研究で用いるモデルでは、材料内の水分の収支がとれるように構成則である式(8.4)により得られる空隙構造の変化を考慮した。材料の単位体積中に含まれる液水と氷の質量は次式であらわされる。

$$M_j = \rho_j (\phi_0 S_j + \varphi_j) \quad j = i, l \quad (8.23)$$

この式を用い、式(8.21)と(8.22)を以下のように書き直した。

$$\frac{\partial}{\partial t} (CT - H_i M_i) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (8.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (M_i + M_l) = \nabla \cdot (\lambda'_{\mu} \nabla \mu) \quad (8.25)$$

ただし、湿潤材料の容積比熱も次のように書き直した。

$$C = c_d \rho_d + c_l M_l + c_i M_i = c_d \rho_d + c_l \rho_l (\phi_0 S_l + \varphi_l) + c_i \rho_i (\phi_0 S_i + \varphi_i) \quad (8.26)$$

最後に、これまでの節で示した熱水分・力学の連成解析に用いる方程式には圧力  $P$  が頻りに登場する。したがって、式(8.27)のように、水分収支式中の水分移動を水分化学ポテンシャル勾配ではなく水圧勾配であらわした方が便利である。

$$\frac{\partial}{\partial t} (M_i + M_l) = \nabla \cdot (\lambda'_p \nabla P_i) \quad (8.27)$$

ここで、水分伝導率の測定を大気圧下で行ったことを考えて、水圧勾配の透水係数と水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率の間には次の関係がある。

$$\lambda'_p = \frac{\partial \mu_f}{\partial P_i} \lambda'_{\mu} = \frac{1}{\rho_i} \lambda'_{\mu} \quad (8.28)$$

材料内の水分が凍結融解を起こさない条件では、式(8.24)と(8.27)と中の氷の質量変化 ( $\partial M_i / \partial t$ ) が削除できるため、式(8.29)と(8.30)を用いる。

$$\frac{\partial (CT)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (8.29)$$

$$\frac{\partial M_l}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda'_p \nabla P_l) \quad (8.30)$$



### 8.2.4 熱水分・力学の連成解析における過冷却を含めた水分の状態の場合分け

前章で行った過冷却を考慮した熱水分同時移動解析では、水蒸気を含めた三相の関係を考慮したため、材料内の水分の状態を二相系、平衡三相系、非平衡三相系の3つに区別した。しかし、今回行う解析では飽和した材料を対象とするため、材料の空隙内に水蒸気は存在しない。そこで、誤解を防ぐために上記の3つの代わりに非凍結、平衡凍結、非平衡凍結状態という呼称を用いることにする。

計算の手順を Fig. 8.1 に示す。また、それぞれの状態での計算に用いる基礎方程式を Table 8.1 にまとめる。前章と同様に、過冷却を考慮することによる解析結果の変化を明確にするため、過冷却を考慮しない解析も行った。この場合、解析には非凍結と平衡凍結の2つの状態のみを含めた。

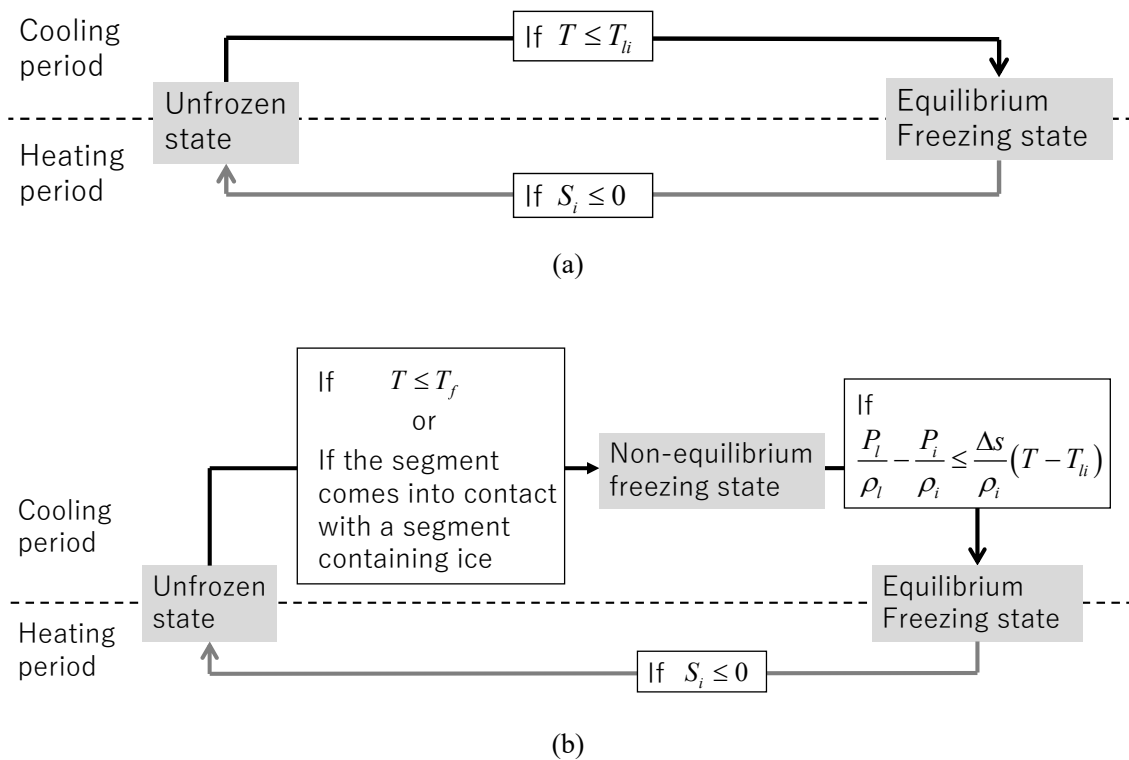


Fig. 8.1 (a)過冷却を考慮しない場合と(b)過冷却を考慮する場合の熱水分・力学連成解析における材料内の水分の相変化の模式図

Table 8.1 熱水分・力学の連成解析の基礎方程式の一覧

State	Constitutive equations	Relationship between ice and liquid water		Conservation equations		
				Momentum	Heat	Moisture
Unfrozen	(8.5) and (8.6)	$S_l = 1$		(8.18)	(8.29)	(8.30)
Non-equilibrium freezing	(8.3) and (8.4)	(8.14)	(8.16)		(8.24)	(8.27)
Equilibrium freezing			(8.13)			

過冷却を考慮する場合、昇温過程では過冷却を考慮しない場合と同様に平衡凍結から非凍結に直接状態が変化するのに対し、降温過程では非凍結、非平衡凍結、平衡凍結の順で状態を変化させた。この点は前章で行った解析と同様であるが、本章で行う解析は飽和材料を対象としているため、状態間の場合分けに前章で用いたものより単純な条件を用いることができた。

まず、過冷却を考慮しない場合、非凍結状態から凍結が始まるには次式のように材料内の温度がバルク水の融点を下回ればよい。

$$T \leq T_i \tag{8.31}$$

一方で、材料内の水分が過冷却状態となる場合は材料の温度がバルク水の融点を下回っても凍結が始まらず、第3章で行った凍結融解実験で観察された過冷却解消温度 $-4.8\text{ }^\circ\text{C}$ に達した時に凍結が始まるとした。また、前章で行った解析と同様に、隣り合う解析領域が氷を含む時にも凍結が始まるという条件を加えた。

非平衡凍結状態では、材料の含水率が式(8.16)に従って急速に増加する。この時、液水の含有率の減少に伴って材料の水分化学ポテンシャルは低下し、また、放出される潜熱によって材料の温度は上昇する。それにより、式(8.13)が満たされた時に材料内の水分が平衡状態に達し、平衡凍結状態に移行するものとした。ただし、計算上はこの条件を次の不等式で与えた。

$$\frac{P_l}{\rho_l} - \frac{P_i}{\rho_i} \leq \frac{\Delta s}{\rho_i} (T - T_i) \tag{8.32}$$

最後に、昇温過程ではどちらの場合も過冷却の影響を考えないため、式(8.31)が満たされなくなった時に平衡凍結状態から非凍結状態に移行するものとした。ただし、計算上のエラーを防ぐため、解析では次式のように氷の飽和度が0以下となった時に非凍結状態に移行するものとした。

$$S_i \leq 0 \quad (8.33)$$

### 8.3 モデルの妥当性の検証のための数値解析

#### 8.3.1 凍結融解実験を再現する解析モデルと条件

解析モデルを Fig. 8.2 に示す。第 7 章で行った解析とは異なり、本章で対象とする凍結融解実験では材料の断熱・断湿処理を行わなかったため、多次元的な熱と水分の移動を考慮する必要がある。ここでは、材料の長辺方向の分布は小さいと考え、平面ひずみ状態を仮定して長辺に垂直な平面上で、二次元で解析を行った。解析対象は、材料の断面に近い寸法をもつ  $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  の直方体としたが、試験体の対称性を考慮して Fig. 8.2 に示したようにその四分の一の領域のみで計算を行った。また、直交座標系の軸を、断面中心を通り  $40 \text{ mm}$  と  $20 \text{ mm}$  の辺に平行な線上に設定した。2つの軸の方向は、それぞれ試験体の厚さに垂直な方向と、厚さ方向に対応する。また、これ以降、これらの軸をそれぞれ  $x$  軸、 $y$  軸と呼称する。

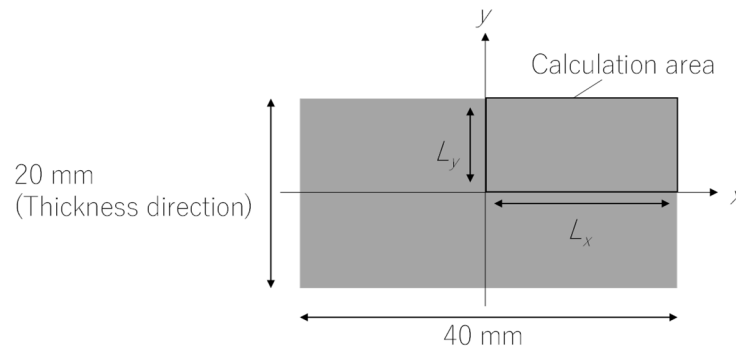


Fig. 8.2 凍結融解実験に対応する二次元の熱水分・力学連成解析のモデル

保存方程式は、空間については Galerkin 有限要素法により  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  の直方体一次要素を用いて離散化された。独立変数は温度  $T$ 、水圧  $P_l$ 、変位ベクトル  $\mathbf{u}$  とした。離散化後に得られる行列式を示す。

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{TT} & \mathbf{C}_{TP} & \mathbf{C}_{Tu} \\ \mathbf{C}_{PT} & \mathbf{C}_{PP} & \mathbf{C}_{Pu} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \mathbf{T}_e \\ \mathbf{P}_e \\ \mathbf{u}_e \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{TT} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{K}_{PP} & \mathbf{0} \\ \mathbf{K}_{uT} & \mathbf{K}_{uP} & \mathbf{K}_{uu} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{T}_e \\ \mathbf{P}_e \\ \mathbf{u}_e \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{f}_T \\ \mathbf{f}_P \\ \mathbf{f}_u \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (8.34)$$

ここで、独立変数を節点の値  $\mathbf{T}_e$ 、 $\mathbf{P}_e$ 、 $\mathbf{u}_e$  および形状関数  $\mathbf{N}$ 、 $\mathbf{N}_u$  を用いて次のようにあらわした。

$$T = \mathbf{N}\mathbf{T}_e \quad P_l = \mathbf{N}\mathbf{P}_e \quad \mathbf{u} = \mathbf{N}_u\mathbf{u}_e \quad (8.35)$$

式(8.34)では、左辺の係数からなる行列中の対角成分の一部が  $\mathbf{0}$  となり、計算を安定して行うことができない。そこで、式(8.18)を時間について偏微分し、次の式を用いた。

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} C_{TT} & C_{TP} & C_{Tu} \\ C_{PT} & C_{PP} & C_{Pu} \\ C_{uT} & C_{up} & C_{uu} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \mathbf{T}_e \\ \mathbf{P}_e \\ \mathbf{u}_e \end{bmatrix} \\ & = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{TT} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{K}_{uu} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{T}_e \\ \mathbf{P}_e \\ \mathbf{u}_e \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{f}_T \\ \mathbf{f}_P \\ \partial \mathbf{f}_u / \partial t \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (8.36)$$

行列式中の係数は Appendix D に示す。時間についての離散化には有限差分法、前進差分を用い、時間刻みを  $0.00125 \text{ s}$  とした。

解析の初期条件と境界条件を Table 8.2 に示す。第 7 章で行った解析では、凍結融解実験の開始前に試験体を設置した恒温槽内の温度を一定に保った時間も含めて計算を行った。しかし、本章では計算に要する時間が長くなるのを防ぐため、この時間を含めず、試験体の温度に関する初期条件として凍結融解実験開始時の試験体表面の温度の実測値の平均を与えた。水圧については、真空飽和させた材料を用いたため  $0 \text{ Pa}$  とした。変位の初期値は材料内のすべての位置で  $\mathbf{0}$  とした。

**Table 8.2** 解析の初期条件と境界条件

	Position	Coordinate (shown in Fig. 8.2)	Heat	Moisture	Stress and displacement
Initial condition	Calculation area	$0 \leq x \leq L_x$ and $0 \leq y \leq L_y$	Measured temperature	$P_l = 0$	$\mathbf{u} = \mathbf{0}$
Boundary condition	Axes of the symmetry	$x = 0$ or $y = 0$	$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{n} = 0$	$\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = 0$	$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$
	Material's surfaces	$x = L_x$ or $y = L_y$	$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{n}$ $= h (T_{out} - T_{surf})$	$P_l = 0$	$\boldsymbol{\sigma}^t \cdot \mathbf{n} = 0$

境界条件として、対象軸上 ( $x=0$  または  $y=0$ ) では熱と水分ともに Neumann 境界条件を用い、熱流と水分流をともに  $\mathbf{0}$  とした。また、変位については対象軸に垂直な方向での変位を  $\mathbf{0}$  とした。試験体端面 ( $x=L_x$  または  $y=L_y$ ) での境界条件について、まず、熱については Robin 境界条件を用い、実験中の恒温槽内の温度の実測値を与えた。試験体表面と恒温槽内

の空気との間の熱伝達率は、試験体表面の温度の解析結果が測定結果と一致するよう  $6.5 [W/(m^2 \cdot K)]$  とした。次に、水分について、実験中、水分の蒸発を防ぐために試験体の表面を食品用ラップフィルムで覆ったが、これにより材料表面での液水の移動は妨げられなかったと考えた。すなわち、液水は材料表面を通過して自由に移動できると考え、 $P_l = 0 \text{ Pa}$  とする Dirichlet 境界条件とした。最後に、応力については表面での値を  $0$  とした。

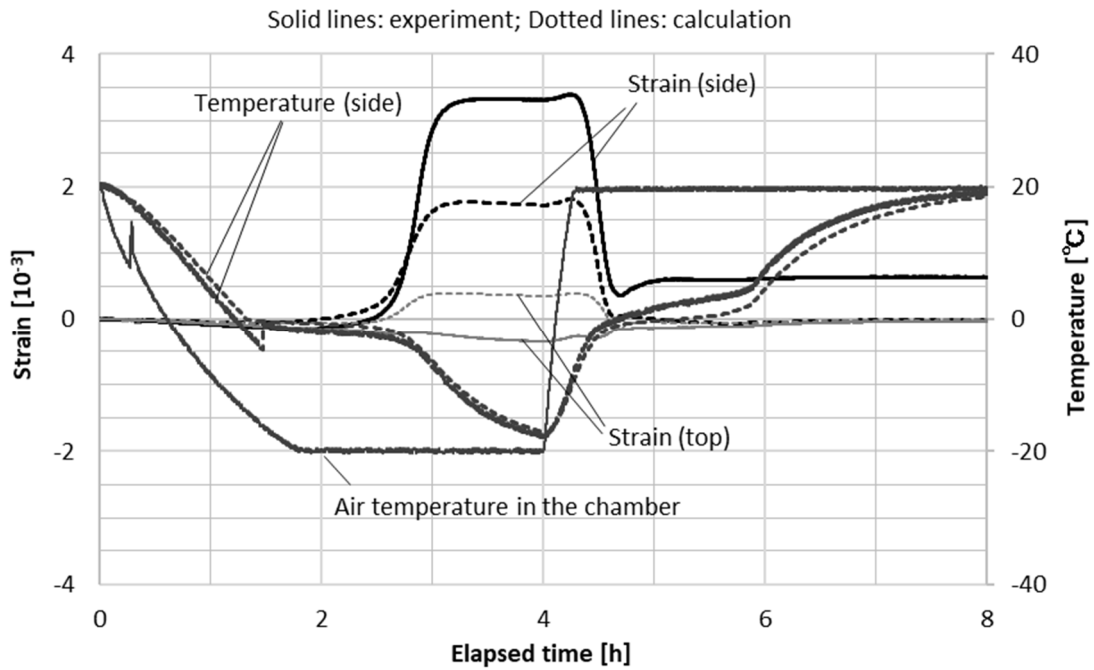
解析に用いた物性値は、既に第 5 章で述べたとおりである。透水係数と Young 係数、Poisson 比については材料の異方性を考慮し、 $x$  軸方向と  $y$  軸方向でそれぞれ材料の厚さに垂直な方向と、厚さ方向での値を用いた。また、水分の物性値を Table 8.3 に示す [12, 13, 15]。体積弾性係数と線膨張係数、融解エントロピーは Coussy [12] と Coussy and Monteiro [13] が用いた値を参考にした。体積弾性係数と線膨張係数は  $263 \text{ K}$  での値、初期の密度と融解エントロピーについては  $273 \text{ K}$  での値である。なお、式(4.48)を用いた凍結融解過程の平衡含水率関係の推定においては、 $\gamma_{gl}$  と  $\gamma_i$  をそれぞれ  $75.62 \times 10^{-3} [J/m^2]$  [16] と  $33 \times 10^{-3} [J/m^2]$  [17] とした。ただし、ともに  $273 \text{ K}$  での値である。

**Table 8.3** 解析に用いた水分の物性値

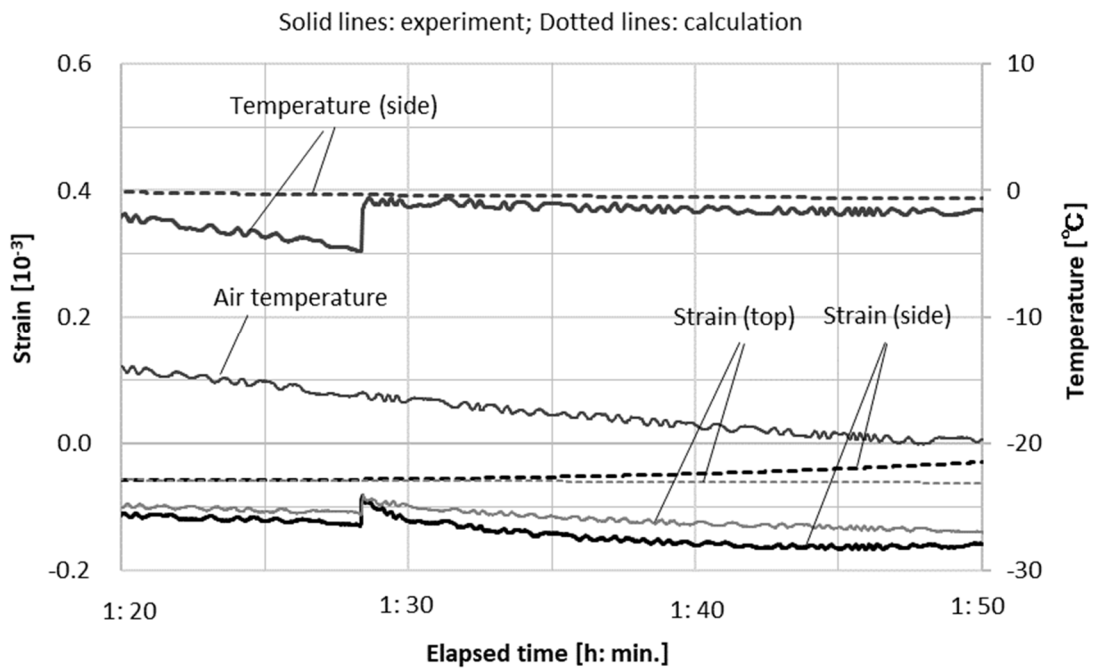
Bulk Modulus $K$ [MPa]		Coefficient of linear thermal expansion $\alpha$ [ $K^{-1}$ ]		Initial density $\rho^0$ [ $kg/m^3$ ]		Entropy of fusion $\Delta s$ [ $J/(K \cdot m^3)$ ]
Liquid	Ice	Liquid	Ice	Liquid	Ice	
$1.79 \times 10^3$	$7.81 \times 10^3$	$-95.4 \times 10^{-6}$	$51.7 \times 10^{-6}$	999.84	917	$1.2 \times 10^6$

### 8.3.2 解析結果と凍結融解実験中の材料表面のひずみと温度の経時変化の比較

過冷却を考慮しないモデルと考慮したモデルを用いて得られた解析結果と、実験結果との比較を Figs. 8.3 と 8.4 にそれぞれ示す。凍結融解実験の際は過冷却解消に伴う温度上昇とひずみの増加に 2 秒の差があったが、第 3 章ではこれが同時に起こったと仮定して温度変化によるひずみの補正を行った場合の結果も示した。そこで、Fig. 8.5 には過冷却を考慮したモデルを用いた解析結果と、このような補正を行った場合の実験結果の比較を示す。これらの図では、試験体側面で測定した  $y$  軸方向のひずみと温度、上面で測定した  $x$  軸方向のひずみの解析結果を示した。実験結果と同様に、試験体上面の温度の解析結果は側面でのものと差が小さかったため省略した。なお、温度の解析結果は、Fig. 8.2 に示した解析領域において試験体の側面の中央に対応する位置  $((x, y) = (L_x, 0))$  での値である。また、ひずみの解析結果は試験体の側面と上面の中央に対応する位置を含む要素上の節点（それぞれ  $(x, y) = (L_x, 0)$  と  $(L_x, 0.002)$ 、 $(0, L_y)$  と  $(0.002, L_y)$  の位置）の変位から求めた。

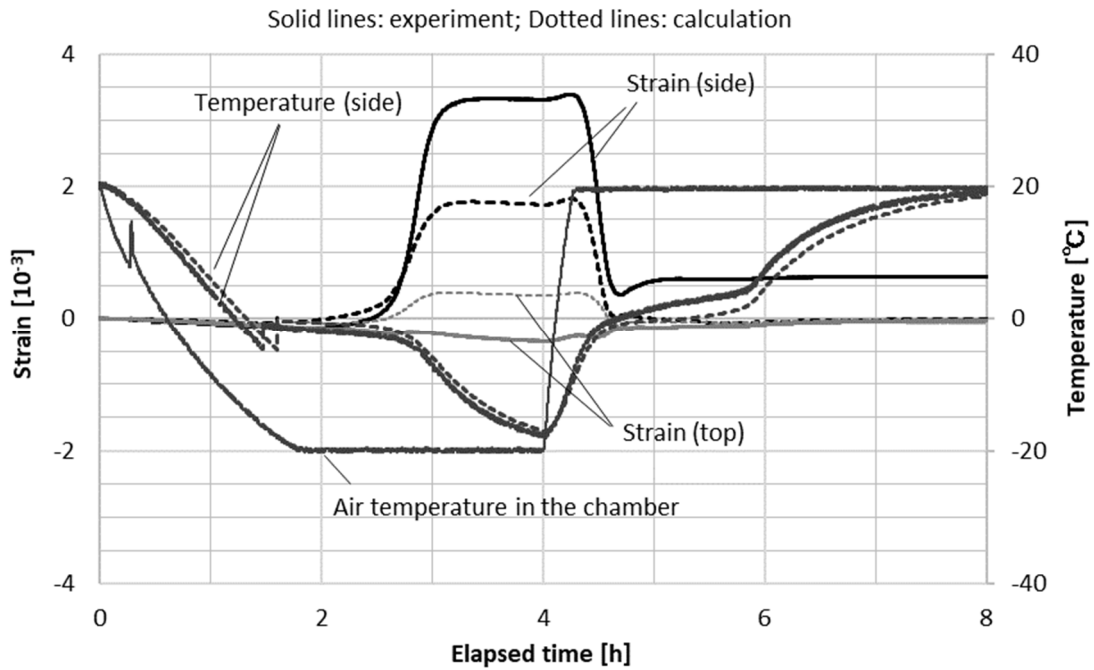


(a)

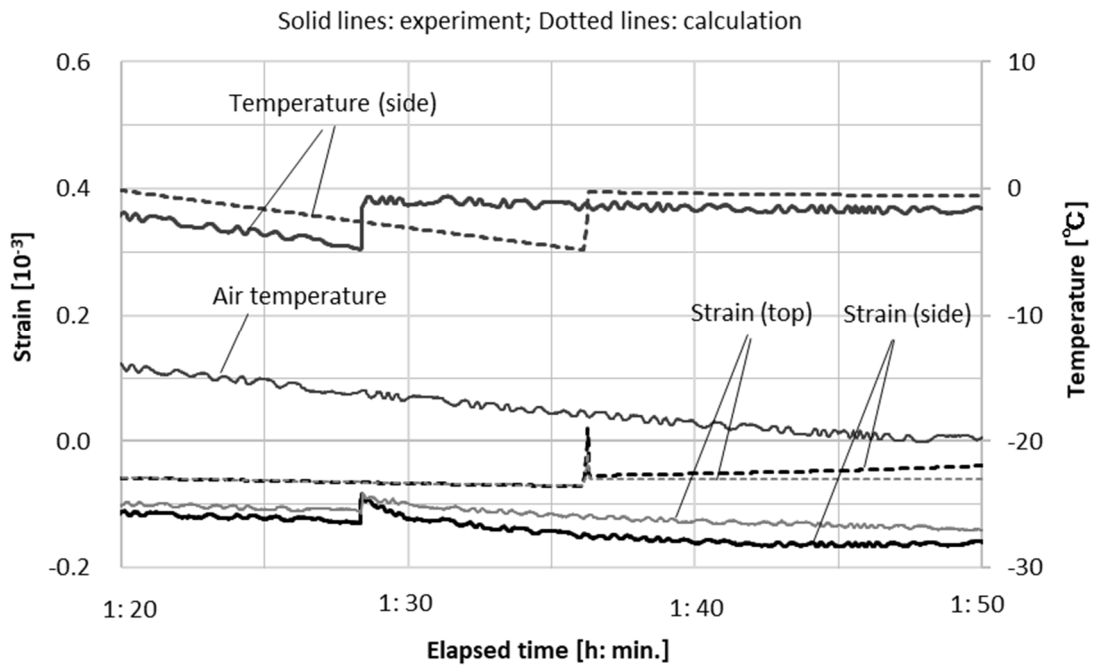


(b)

Fig. 8.3 過冷却を考慮していないモデルを用いた熱水分・力学連成解析結果の(a)全体図と(b)実験で凍結が開始した部分の拡大図



(a)



(b)

Fig. 8.4 過冷却を考慮したモデルを用いた熱水分・力学連成解析結果の(a)全体図と(b)実験で凍結が開始した部分の拡大図

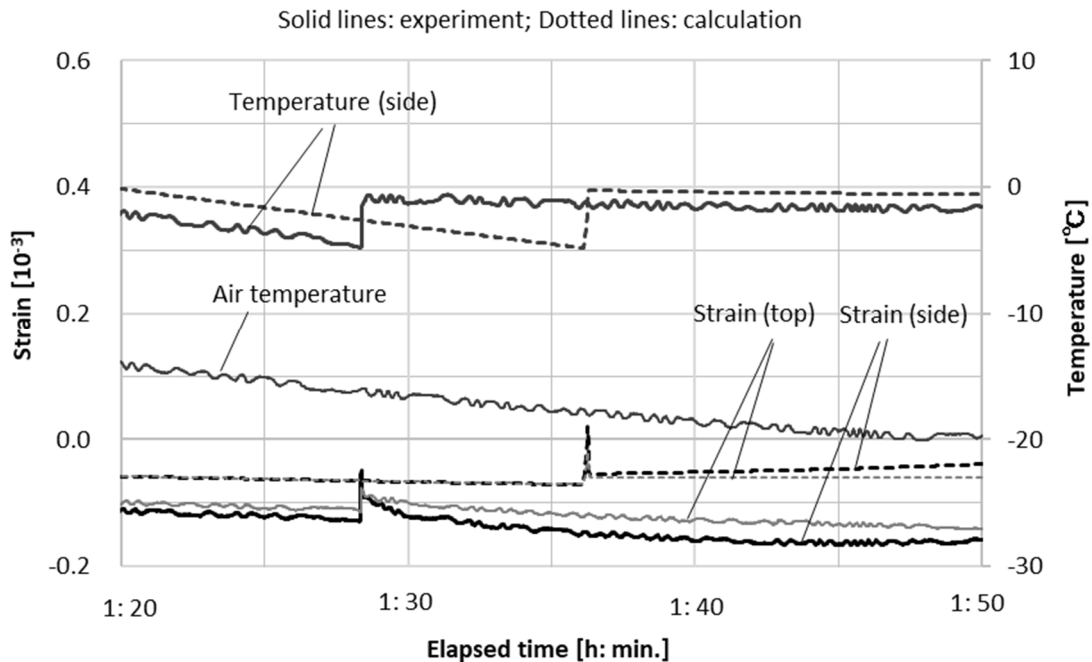


Fig. 8.5 温度の上昇とひずみの増加が起こった時間をあわせて温度変化によるひずみの補正を行った場合の凍結開始時前後の実験結果と解析結果の比較

まず、Figs. 8.3 (a)と 8.4 (a)より、過冷却を考慮しなかったモデルと考慮したモデルを用いた解析結果は計算を行った期間の大部分でよく一致した。また、実験と解析の結果を比較すると、材料表面の温度の解析結果は測定結果をよく再現でき、 $y$  軸方向のひずみについても凍結中の解析結果が測定結果より小さくなったものの、変化の傾向はよく再現できた。一方、Figs. 8.3 (b)と 8.4 (b)より、過冷却解消過程に着目すると過冷却を考慮しなかったモデルを用いた解析結果は実験で観察された過冷却水の急激な凍結による温度上昇と膨張をまったく再現できなかったが、過冷却を考慮したモデルを用いた解析ではこのような挙動を再現できた。Figure 8.5 より、特に過冷却解消に伴う温度上昇とひずみの増加が同時に起こったと仮定した場合の実験結果とは、ひずみの急激な増加の後の減少の速度も含めて傾向が比較的よく一致した。

一方、 $x$  軸方向のひずみの解析結果については、過冷却の考慮の有無にかかわらず凍結過程で膨張し、実験で観察された収縮挙動を再現できなかった。材料の厚さに垂直な方向 ( $x$  軸方向) の変形は、主に厚さ方向 ( $y$  軸方向) の膨張に伴うポアソン効果による収縮と細孔内の水分の圧力上昇による膨張を併せたものであり、この材料では水分の圧力上昇の寄与が小さかったために収縮が起こったことが考えられる。本研究で用いたモデルでは材料の Young 係数と Poisson 比、透水係数の異方性のみを考慮したが、その他の物性値、特にこのような水分の圧力変化の寄与の大きさを左右する Biot 係数の異方性を考慮していなかったことが  $x$  軸方向の収縮挙動を再現できなかった原因と考えられる。



また、 $y$  軸方向においても融解後の残留ひずみは再現できなかったが、これは本章で行った解析では材料の塑性変形が考慮されていなかったためである。

#### 8.4 まとめ

本章では、前章で行った過冷却を考慮した熱水分同時移動解析における過冷却解消過程のモデル化についての考え方をを用いて熱水分・力学の連成解析モデルを構築し、第3章で行った凍結融解実験に対応する数値解析を行うことで妥当性の検証を行った。解析結果より、本章で構築したモデルを用いることで過冷却解消時の急激な温度上昇に加え、実験に用いた焼成材料の厚さ方向での膨張を再現することができた。そのため、次章ではこのモデルを用いて過冷却解消過程の材料内の熱水分移動と相変化、水分の圧力変化のプロセスについての検討を行い、建築材料の変形や破壊性状への過冷却の影響とそれらのメカニズムについての考察を行う。

なお、前節で述べた通り本章で行った数値解析では実験に用いた焼成材料の厚さに垂直な方向のひずみ変化を再現できなかった。これは、本研究で用いたモデルでは材料の Young 係数と Poisson 比、透水係数の異方性のみが考慮されており、Biot 係数をはじめとするその他の物性値の異方性が考慮されていなかったためと考えられる。本研究で用いた poromechanics 理論 [4]は組積造建築にも適用されており [18]、壁体内の複雑な応力とひずみの分布を予測するためには、このような焼成材料の変形に関わる物性値の異方性を適切に考慮したモデルが必要と考えられる。そのため、Biot 係数をはじめとする物性値の異方性が材料内の応力やひずみの分布に与える影響について、今後検討を行う必要がある。

#### 第8章の参考文献

- [1] J. Kočí, J. Maděra, M. Keppert and R. Černý, "Damage functions for the cold regions and their applications in hygrothermal simulations of different types of building structures," *Cold Regions Science and Technology*, vol. 135, pp. 1-7, 2017.
- [2] Z. Liu and X. Yu, "Coupled thermo-hydro-mechanical model for porous materials under frost action: theory and implementation," *Acta Geotechnica*, vol. 6, pp. 51-65, 2011.
- [3] M. A. Biot, "General theory of three-dimensional consolidation," *Journal of Applied Physics*, vol. 12, pp. 155-64, 1941.
- [4] O. Coussy, *Poromechanics*, John Wiley & Sons, 2004.
- [5] M. Koniorczyk, "Coupled heat and water transport in deformable porous materials considering phase change kinetics," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 81, pp. 260-71, 2015.

- [6] M. Koniorczyk, D. Gawin and B. A. Schrefler, "Modeling evolution of frost damage in fully saturated porous materials exposed to variable hygro-thermal conditions," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 297, pp. 38-61, 2015.
- [7] D. Eriksson, T. Gasch, R. Malm and A. Ansell, "Freezing of partially saturated air-entrained concrete: A multiphase description of the hygro-thermo-mechanical behaviour," *International Journal of Solids and Structures*, Vols. 152-53, pp. 294-304, 2018.
- [8] Q. Zeng, T. Fen-Chong, P. Dangla and K. Li, "A study of freezing behavior of cementitious materials by poromechanical approach," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 48, pp. 3267-73, 2011.
- [9] Q. Zeng, K. Li and T. Fen-Chong, "Effect of supercooling on the instantaneous freezing dilation of cement-based porous materials," *Journal of Building Physics*, vol. 40, pp. 101-24, 2016.
- [10] R. A. Helmuth and D. H. Turk, "Elastic moduli of hardened portland cement and tricalcium silicate pastes: Effect of porosity," *Highway Research Board, Special Report*, vol. 90, pp. 135-44, 1966.
- [11] M. Aichi and T. Tokunaga, "Thermodynamically consistent anisotropic constitutive relations for a poroelastic material saturated by two immiscible fluids," *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, vol. 48, pp. 580-84, 2011.
- [12] O. Coussy, "Poroelasticity of freezing materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 53, pp. 1689-1718, 2005.
- [13] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, p. 40-48, 2008.
- [14] 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*, no. 482, pp. 25-34, 1996.
- [15] 国立天文台編, 理科年表 2021 (机上版), 丸善出版, 2020.
- [16] 国立天文台編, 理科年表平成 19 年 (机上版), 丸善, 2006.
- [17] W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, "An experimental determination of the surface energies of ice," *Philosophical Magazine*, vol. 19, pp. 1161-73, 1969.
- [18] M. Koniorczyk and D. Gawin, "Modelling of salt crystallization in building materials with microstructure: Poromechanical approach," *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 860-73, 2012.
- [19] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Errata to "Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 371-72, 2009.

## 第9章 過冷却を考慮した飽和材料の変形と破壊のメカニズムの検討

### 9.1 はじめに

前章では過冷却を考慮した熱水分・力学の連成解析モデルを構築し、第3章で行った凍結融解実験に対応する数値解析により実験中に観察された過冷却解消に伴う急激な温度上昇や膨張を再現できることを示した。本章では、このモデルを用いて過冷却を含めた凍結融解過程の材料内の水分移動や相変化、圧力の変化のプロセスを明らかにし、建築材料の変形や破壊性状への過冷却の影響とそれらのメカニズムについての考察を行う。

### 9.2 過冷却解消過程の材料内の水分の圧力と氷の飽和度の変化

過冷却解消過程を含めたモデルを用いた凍結融解実験中の液水と氷の圧力と、氷の飽和度の経時変化の計算結果をそれぞれ Figs. 9.1 と 9.2 に示す。ここでは、Fig. 9.3 に示すような  $x$  軸上の2点 A と B（それぞれ  $(x, y) = (0.005, 0)$  と  $(0.015, 0)$ ）での値を代表して示した。

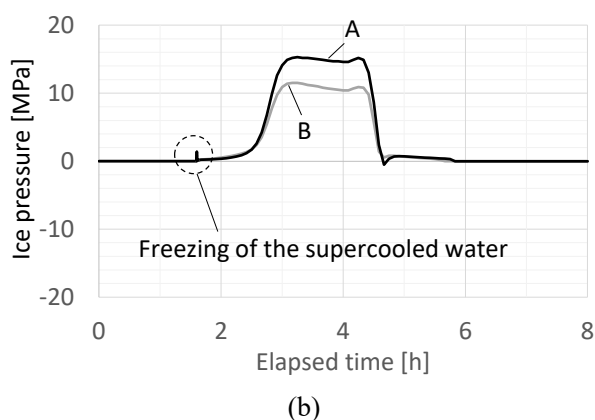
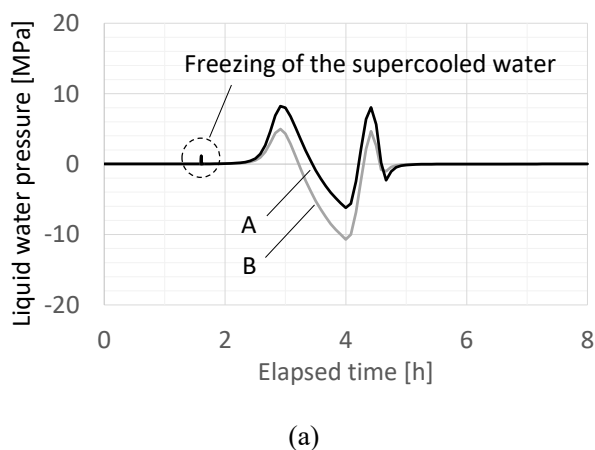
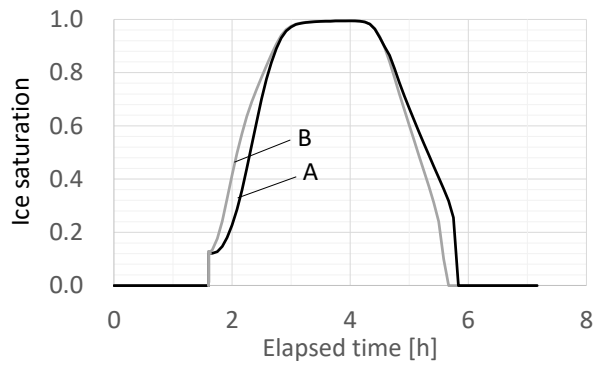
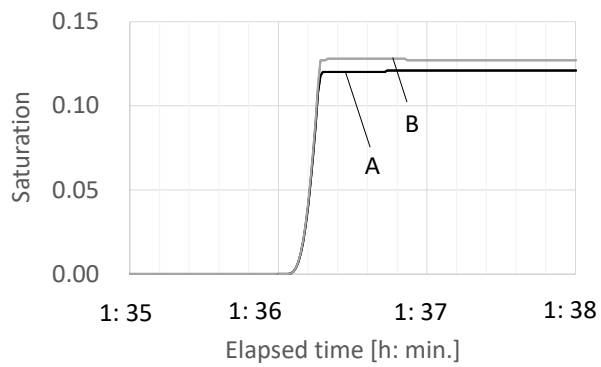


Fig. 9.1 過冷却を考慮した熱水分・力学の連成解析モデルを用いた凍結融解実験中の材料内の(a)液水と(b)氷の圧力の解析結果

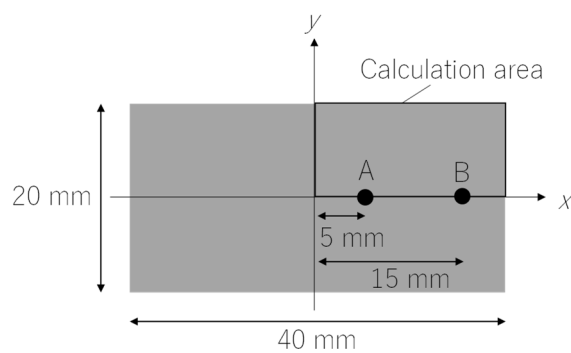


(a)



(b)

**Fig. 9.2** 過冷却を考慮した熱水分・力学の連成解析モデルを用いた(a)凍結融解実験中の氷の飽和度の計算結果と(b)過冷却解消過程の拡大図



**Fig. 9.3** 水分の圧力と氷の飽和度の出力位置の模式図

まず、Fig. 9.1 に丸で示したように、液水と氷ともに過冷却解消過程での圧力の変化はかなり小さく、その後の温度低下とともに凍結が進行する過程で圧力が上昇した。これは、過冷却解消過程においてほとんど増加が見られなかったひずみの変化と対応している。また、

氷と液水ともに材料内部（点 A）よりも表面に近い位置（点 B）で圧力が高くなっており、凍結融解中は材料内部から表面に向かう水分移動があったものと考えられる。なお、液水と氷の圧力を比較すると氷の圧力の方が高い。これは、式(8.13)に示した各相の圧力と温度の関係によるものである。

次に、氷の飽和度については、材料内のすべての位置で過冷却解消過程で 11 から 14% の増加があった。したがって、第 7 章で示した温度分布の測定のための凍結融解実験と同様に、過冷却解消過程における凍結水量は材料内に含まれる水分の総和と比べるとかなり少なかったが、既往研究 [1] では材料の表面が断湿されている場合にはこの程度の凍結水量でもかなり大きな圧力の原因となることが示されている。一方で、第 3 章で行った実験では試験体の表面を食品用ラップフィルムで覆ったため液水の移動が妨げられず、材料内の水分が表面へ向かって移動することで凍結により生じた圧力が緩和された可能性がある。

### 9.3 材料内の水分の圧力と移動速度の関係

前節で述べたような材料内での水分移動がひずみや圧力の変化に及ぼす影響を検討するため、前章で行ったものから材料の透水係数を変更した解析を行った。恩村ら [2] は真空飽和させたコンクリートの透水係数を測定し、 $1.3 \times 10^{-11}$  から  $4.3 \times 10^{-11}$  [m/s] の範囲の値を得た。これを単位換算をすると  $1.3 \times 10^{-9}$  から  $4.4 \times 10^{-9}$  [kg/(m·s(J/kg))] となり、本研究で用いた焼成材料の飽和時の透水係数（厚さ方向とそれに垂直な方向でそれぞれ  $1.8 \times 10^{-8}$  と  $3.9 \times 10^{-8}$  [kg/(m·s(J/kg))]）と比べて 1 桁程度小さい。そこで、ここではこのようなセメント系材料を想定し、透水係数を前章で用いた値の 0.1 倍に変更した。

過冷却解消過程前後の水圧の変化の解析結果を Fig. 9.4 に、温度とひずみの変化の解析結果を Fig. 9.5 に示す。Figure 9.4 より、透水係数を小さくした場合は材料内でより高い圧力が生じ、低下するまでの時間も長くなった。また、Fig. 9.5 よりその際の材料の膨張も明らかに大きくなった。

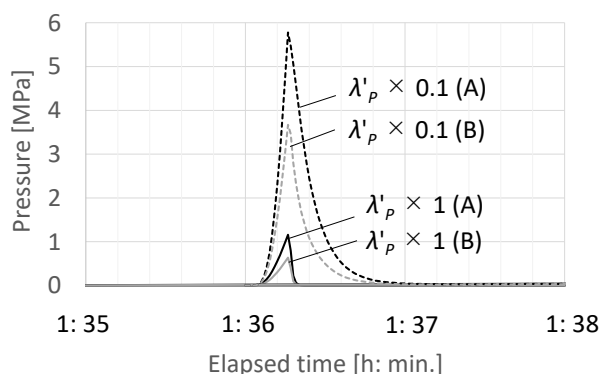


Fig. 9.4 透水係数 $\lambda'_p$ を変更した場合の過冷却解消過程前後の水圧の変化の比較

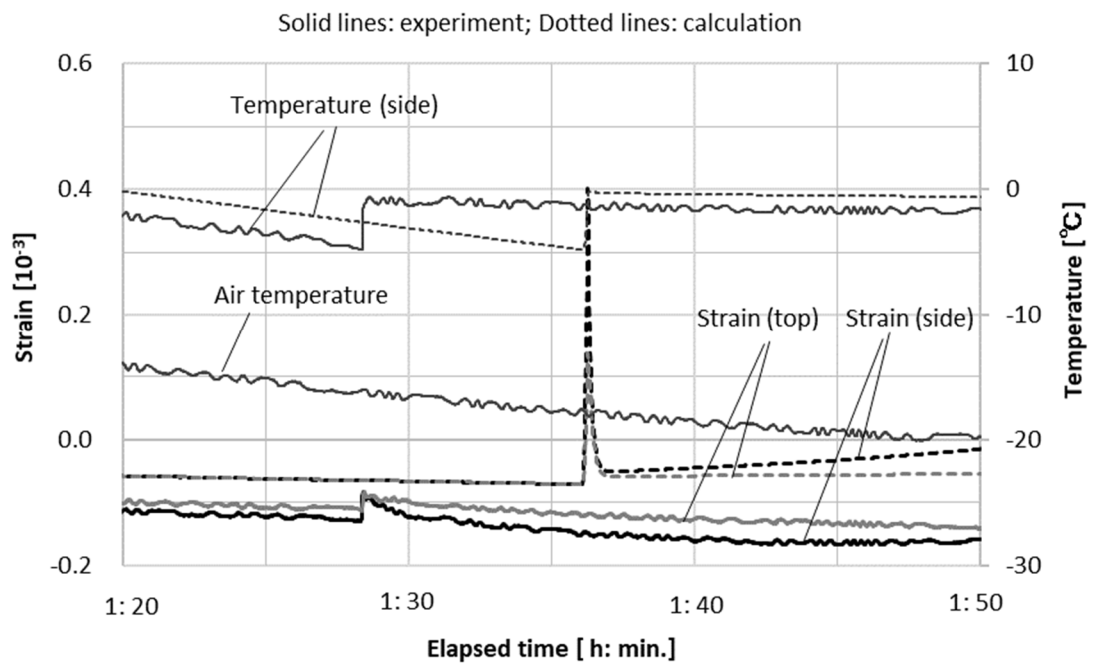
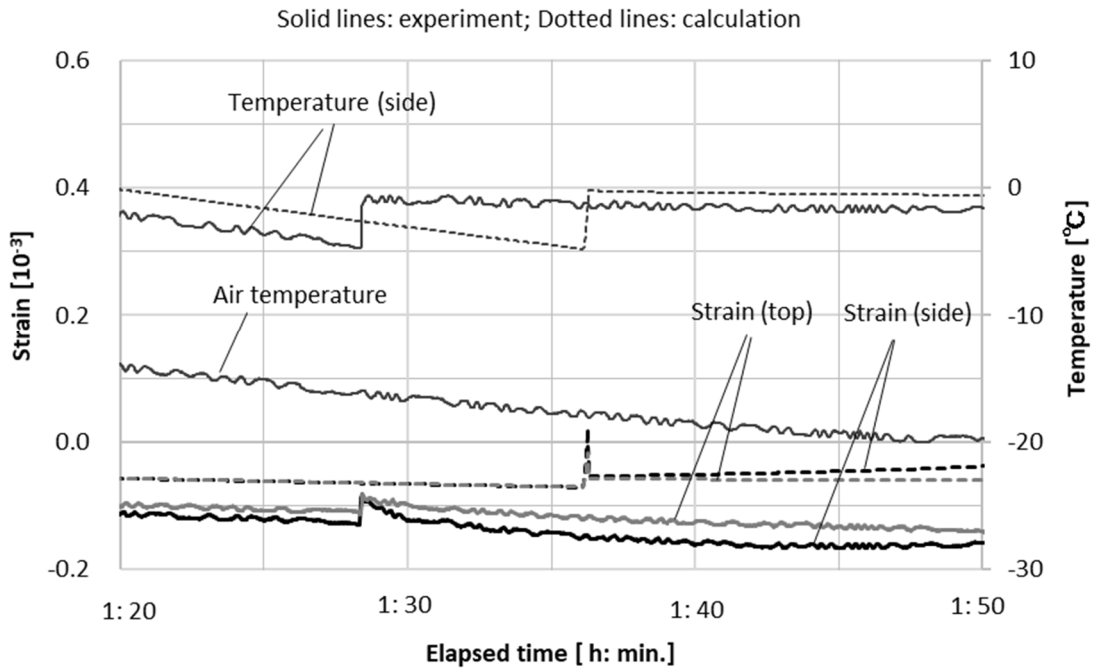


Fig. 9.5 (a)透水係数の変更前と(b) 0.1 倍した場合の過冷却解消過程前後のひずみの変化の比較

これらの解析結果から材料の透水係数が十分大きい場合は、過冷却水の凍結による急速な氷の成長によって生じる圧力は材料内の水分移動によって緩和され、材料の大きな変形や破壊には至らないと考えられる。また、Fig. 9.2 よりその後の凍結過程では材料の氷の飽和度が大きく増加した。第5章で述べたとおり材料の水分移動係数は液相の含水率 ( $\alpha$  液水の飽和度) が大きいほど大きいが、このような凍結の進行に伴って材料の液相の含水率が低下することで透水性が低下し、液水の移動が妨げられることで大きな圧力や変形の原因になったと考えられる。したがって、過冷却解消に伴う急速な氷の成長よりもむしろ、温度低下により材料の氷の飽和度が増加し、透水性が低下することで材料内の水分移動が抑制され液水の圧力が上昇することや、式(8.13)の関係により氷の圧力が液水の圧力より大きくなるのが破壊の原因となりうると考えられる。

#### 9.4 まとめ

本章では、前章で構築した熱水分・力学の連成解析モデルを用い、過冷却を含めた凍結融解過程の材料内の水分移動や相変化、圧力の変化のプロセスを明らかにし、建築材料の変形や破壊性状への過冷却の影響とそれらのメカニズムについての考察を行った。

まず、過冷却が材料の変形に及ぼす影響について行った検討結果をまとめる。

- 材料の氷の飽和度の経時変化の解析結果から、過冷却解消過程における凍結水量は材料内に含まれる水分の総量と比べるとかなり少ないことを示した。また、過冷却解消時の材料内の水分の圧力変化もかなり小さかった。したがって、第3章で述べたとおり凍結が始まってから短い時間で材料内の水分が平衡状態か、それに近い状態に達し急速な凍結が抑制されることで、過冷却解消過程で生じる圧力や変形が小さくなったと考えられる。
- 材料内の水分の圧力と移動の速さの関係を検討し、過冷却解消過程では材料の氷の飽和度が小さく透水性が高いため、材料内部から表面への水分移動によって水分の圧力の上昇が抑制されることを示した。

したがって、凍結融解による材料の変形や、その結果として起こる破壊に対する氷の飽和度と透水係数の影響はかなり大きいと考えられる。また、過冷却解消に伴う急激な温度上昇が終わった後は温度低下に伴い材料の氷の飽和度が増加することで透水性が低下し、材料内で水分が閉塞されることが大きな変形と破壊に繋がると考察した。

#### 第9章の参考文献

- [1] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Errata to 'Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures'," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 371-72, 2009.
- [2] 恩村定幸, 銚井修一, 松下敬幸, 小椋大輔, 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: 熱湿気物性の測定," *日本建築学会環境系論文集*, vol. 73, pp. 299-306, 2008.





## 第10章 総括

### 10.1 論文のまとめ

本研究では、以下の2点を目的とした。

- (1) 様々な実験条件において、建築材料内の水分の過冷却が材料の熱水分挙動や変形・破壊に与える影響を明らかにすること
- (2) 熱水分移動モデルと熱水分・力学の連成解析モデルを用い、過冷却に着目して凍結融解過程における材料内の熱水分移動や水分の圧力変化、変形のプロセスや、破壊のメカニズムを明らかにすること

以下に各章の内容をまとめる。

第2章と第3章では、目的(1)のために過冷却が材料の熱水分挙動や変形、破壊に及ぼす影響についての実験的検討を行った。まず、第2章では熱分析手法である示差走査熱量測定(DSC)を用い、異なる温度と水分の条件下での過冷却解消温度と含水率増加速度の検討を行った。また、同じく熱分析手法である熱機械分析(TMA)を用い、過冷却解消過程を含めた凍結融解過程の材料のひずみ変化の測定を行った。

DSCにより得られた知見を以下にまとめる。

- 本研究で用いた焼成材料内の水分は全ての温度と水分の条件において過冷却を起こし、その解消時に材料内の水分のほとんどが凍結した。
- 本研究で用いた材料内の過冷却水の凍結の速度は、既往研究で示されたセメント系材料でのものよりかなり大きかった。
- 過冷却解消温度と降温速度や試験体の含水率との相関はみられず、すべての測定で-7から-13℃の範囲で過冷却の解消が起こった。
- 試験体の含水率が高いほど、凍結中の含水率の増加速度は大きかった。
- 対象を不飽和材料に拡張した反応速度式を用い、式中の定数を適切に調節することで、ほとんどのDSC結果から得られた過冷却解消過程における試験体の含水率の増加速度を再現することができた。

また、TMAにより、過冷却解消時に実験に用いた材料が大きく膨張することを示した。

次に、第3章では凍結融解実験中の材料内の温度分布や表面のひずみ変化の測定を行い、内部で熱水分や応力・ひずみの分布が生じるような比較的寸法の大きい材料における過冷却の影響を検討した。

まず、材料内の温度分布の測定結果より、凍結融解実験では第2章で行った熱分析で観察された値より過冷却の解消温度が高かったことを示し、その原因について液体中の核生成についての理論 [1]を用いて考察を行った。また、過冷却解消に伴う試験体の急激な温度上昇は、測定を行った材料内のすべての位置でほぼ同時に観察された。次に、材料表面のひず

み変化は TMA でみられたものとは全く異なる傾向をもち、過冷却解消時の膨張はかなり小さく、むしろその後の温度低下に伴って試験体が大きく膨張した。また、この原因を以下のように考察した。

凍結融解実験に用いたような比較的体積の大きい試験体では、凍結に伴い放出される潜熱によって過冷却解消直後に温度が急激に上昇する。このような温度上昇と、試験体の含水率の増加により、試験体内の水分は過冷却解消から短い時間で平衡状態かそれにかかなり近い状態に達すると考えられる。それ以降は試験体の急激な含水率増加が起こらなくなるため、それに伴う水分の圧力変化や変形が小さくなったと考えられる。

さらに、試験体の融解後の残留ひずみは過冷却解消時のひずみ変化と比べて明らかに大きく、これらの結果から凍結融解実験においては過冷却が試験体の変形だけでなく破壊に与える影響も小さかったと考察した。なお、凍結時の膨張は実験に用いた焼成材料の厚さ方向に垂直な方向ではほとんどみられず、変形の異方性がかなり大きいことを確認した。

第 4 章から第 9 章では、目的(2)のために数値解析手法を用いた検討を行った。まず、第 4 章から第 6 章では解析に用いる基礎理論や物性値について述べた。第 4 章では、既往研究を参考に解析に用いる凍結融解過程を含む多孔質建築材料内の熱水分同時移動 [2]と、**poroelasticity** 理論 [3]や **poromechanics** 理論 [4]に基づく材料内の水分の圧力変化や変形の予測に必要な基礎理論についてまとめた。また、熱力学的平衡状態における材料内の各相の圧力と温度の関係式や平衡含水率関係について、不飽和材料を対象とし、氷と液水だけでなく水蒸気を加えた三相の関係を考慮する松本と馬 [2]の熱水分同時移動モデルと、飽和材料を対象とする圧力変化や変形の予測モデルにおける違いについて述べた。

続く第 5 章では、数値解析に用いる熱水分移動や変形に関わる材料の物性値についてまとめた。特に水分拡散係数と **Young** 係数、**Poisson** 比は材料の異方性を考慮して求め、数値解析においてもこれらの物性値の異方性を考慮する必要があることを述べた。

第 6 章では、第 5 章で行ったような建築材料の水分の移動係数を得るための吸水実験における適切な断湿条件を検討するため、吸水に伴う材料内の空気圧の変化が水分移動に与える影響について検討を行った。まず、表面の断湿処理が水分だけでなく空気の移動を妨げる場合を想定し、側面のみを断湿処理したレンガと、側面に加え底面の片方を断湿処理したレンガを用いた吸水実験を行い、実験中の試験体内の含水率分布の経時変化の比較を行った。さらに、材料内の空気と水分の同時移動の解析を行い、含水率の解析結果を吸水実験の結果と比較することでモデルの妥当性の検証を行うとともに、吸水過程の材料内の空気圧分布や吸水面における空気の流量の計算を行った。これらの結果から得られた知見は以下の通りである。

- 側面と下面を断湿した試験体に上面からの吸水を行った場合、側面のみを断湿した場合と比較して吸水が明らかに遅くなった。

- 空気・水分の同時移動の解析により、材料内の空気圧の上昇により含水率の増加と水分移動が著しく妨げられることを示した。
- 試験体上面からの空気の流出を考慮すると解析結果と実験結果は比較的良好一致し、材料内の空気圧の変化と空気の流出を考慮した解析モデルが妥当である可能性が示された。一方、空気の流出を考慮しないモデルを用いた解析結果は実験結果と著しく異なったため、材料内の空気圧の変化を考慮した解析を行う場合には、状況に応じて空気の流出を適切に考慮する必要があると考えられる。

また、吸水実験と数値解析の結果を用いて吸水過程の材料内の空気圧と含水率の変化のプロセスを明らかにした。これらの検討により、第5章で行ったような建築材料の吸水実験は、試験体内の空気圧の変化を極力小さくするような条件で行うことが適当であることを述べた。

第7章と第8章では、それぞれ過冷却を考慮した熱水分同時移動と熱水分・力学の連成解析モデルを構築し、解析結果を第3章で行った凍結融解実験の結果と比較することで妥当性の検証を行った。まず、第7章では第2章で行ったDSCの結果から定数を推定した反応速度式を用いて不飽和材料内の水分の過冷却を考慮した熱水分同時移動モデルを構築し、その速度については実験結果との違いがあったものの、構築したモデルが過冷却解消時の材料の急激な温度上昇を再現できることを示した。さらに、試験体内の温度分布に加え、含水率と含水率の解析結果をもとに異なる含水率における過冷却解消過程の比較を行った。

次に、第8章では第7章で行った熱水分同時移動解析における過冷却解消過程のモデル化についての考え方を用いて飽和材料を対象とした熱水分・力学の連成解析モデルを構築した。また、解析結果を実験結果と比較し、構築したモデルを用いることで過冷却解消時の材料の急激な温度上昇に加え、実験に用いた焼成材料の厚さ方向での膨張を再現できることを示した。

最後に、第9章では第8章で構築した熱水分・力学の連成解析モデルを用い、過冷却を含めた凍結融解過程の材料内の熱水分移動や相変化、圧力の変化のプロセスについて検討し、建築材料の変形や破壊への過冷却の影響とそれらのメカニズムについての考察を行った。

まず、過冷却が材料の変形に及ぼす影響について、以下のような検討を行った。

- 材料の氷の飽和度の経時変化の解析結果から、過冷却解消過程における凍結水量は材料内に含まれる水分の総量と比べるとかなり少ないことを示した。また、過冷却解消時の材料内の水分の圧力変化もかなり小さかった。したがって、第3章で考察したとおり凍結が始まってから短い時間で材料内の水分が平衡状態か、それに近い状態に達し急速な凍結が抑制されることで、過冷却解消過程で生じる変形が小さくなったと考えられる。

- 材料内の水分の圧力と移動の速さの関係を検討し、過冷却解消過程では材料の氷の飽和度が小さく透水性が高いため、材料内部から表面への水分移動によって水分の圧力の上昇が抑制されることを示した。

また、これらの結果より凍結融解による材料の変形や、その結果として起こる破壊に対する氷の飽和度と透水係数の影響はかなり大きく、過冷却解消後は温度低下に伴い材料の氷の飽和度が増加することで透水性が低くなり、材料内で水分が閉塞されることが大きな変形と破壊に繋がると考察した。

## 10.2 今後の展望と課題

本研究では実験と数値解析の2つの手法を用い、過冷却が建築材料の熱水分挙動と変形、破壊に与える影響についての検討を行った。ここでは1種類の建築材料を対象とし、比較的単純な境界条件のもとで凍結融解実験や数値解析を行ったが、今後、凍結融解作用を受ける他の材料との比較や、様々な境界条件の考慮が必要である。

本研究で用いた焼成材料では凍結融解実験において過冷却が変形や破壊に与える影響は小さかったが、セメント系材料を用いた凍結融解実験では試験体の融解後の残留ひずみが過冷却解消時の膨張の大きさと相関があることが示されており [5]、材料の物性値や実験・環境条件によっては過冷却が材料の破壊に影響を及ぼす可能性は否定できない。第9章では過冷却が本研究で用いた材料の変形や破壊に与える影響が小さかった原因を、材料内部から表面への水分移動によって凍結に伴う水分の圧力上昇が抑制されたためと考察した。一方、コンクリートのような透水係数の小さい材料においては、このような影響が本研究で用いた材料でのものと比べて大きいと考えられる。また、材料の寸法がさらに大きい場合に凍結によって引き起こされる材料内部から表面への水分移動に時間がかかることや、防水処理のような表面処理がなされた材料や、透水性の低い材料と接する材料内に水分が浸入し凍結を起こす場合にこのような水分移動が妨げられることが考えられる。そのため、材料内の水分移動に着目し、過冷却の影響と材料の物性値や寸法、境界条件との関係についてさらに検討を行うことが今後の課題である。

次に、本研究で行った数値解析では過冷却解消温度や含水率の増加速度を実験結果から与えたが、より汎用性の高いモデルとするためにはそれらの予測が重要となる。これには、材料内の水分に含まれる粒子の分析を行い、その結果を用いて第2章で述べたような過冷却溶液中での結晶生成についての理論的検討を行うことが有効と考えられる。

また、実際の建築部材の凍害リスクを予測するためには、本研究で行ったような材料の熱水分挙動についての検討だけでなく変形や破壊についても不飽和材料を用いた検討を行うことや、複合材料や、実環境で水分に含まれる物質の種類や濃度、振動といった条件によって過冷却が材料に与える影響がどのように変化するかを明らかにすることが重要と考えられる。

本研究では、未だ用いられた例の少ない凍結融解過程の熱水分同時移動や熱水分・力学の連成解析モデルが、過冷却解消過程に限らず材料内の温度分布やひずみの経時変化を概ね再現できることを示した。また、このモデルを用いて凍結融解による材料の変形や破壊への氷の含有率（含水率や氷の飽和度）と透水係数の影響がかなり大きいことを示した。そのため、劣化の防止や抑制を目的とした建築材料や部材の凍害の予測やメカニズムの検討、耐凍害性に優れた材料の開発や環境条件の制御、防水・撥水処理といった対処方法の提案などを行うためには、変形や劣化だけでなく材料内の熱水分移動を考慮した検討が極めて重要である。特に、近年では組積造建築の美観を損なわずに省エネルギー化や居住者の快適性の向上を達成するための内断熱による凍害リスクの増加が懸念されており [6, 7]、また、文化財建築に用いられる材料の保存も急務の課題である [8]。今後、本研究で用いたような数値解析手法を幅広い環境条件や材料に適用し、様々な検討を行うことが期待される。

一方で、このようなモデルには検討すべき課題も残されている。特に、本研究で行った熱水分・力学の連成解析では、焼成材料の厚さ方向の膨張は概ね再現できたが、それに垂直な方向の変形は再現できなかった。これは、解析モデルにおいて焼成材料の物性値の異方性を適切に考慮できなかったためと考えられる。焼成材料の物性値の異方性や不均一性については、密度や強度、熱伝導率についての検討は一部で行われているものの [9, 10, 11]、水分物性も含めた検討は不十分である。また、本研究で用いた poromechanics 理論は組積造建築にも適用されており [12]、壁体内の複雑な応力・ひずみ分布を予測するためには、このような焼成材料の変形に関わる異方性を適切に考慮したモデルが必要と考えられる。本研究では、Young 係数と Poisson 比、透水係数の異方性のみを考慮したモデルを用いたが、Biot 係数をはじめとするその他の物性値の異方性や不均一性が材料内の応力やひずみの分布に与える影響については、今後検討を行う必要がある。

最後に、第 6 章では材料内の空気圧の変化が水分移動に与える影響について検討するためにレンガを用いたが、より透気係数が小さい材料では圧縮された空気が内部から抜けにくく、空気圧の影響がさらに大きくなることが考えられる。また、本研究では検討を行わなかったが材料内の水分の凍結は液水の移動だけでなく空気の移動も妨げる可能性があり、例えば材料が表面から冷却されて表面近傍が凍結するような場合には、材料内で液水と空気が同時に閉塞され、空気圧も変化することが考えられる。このような材料内の空気圧の変化は基礎的な水分物性の測定や水分移動の予測結果に関わる可能性があるため、さらに幅広い物性値の材料や境界条件でその影響を明らかにする必要があると考えられる。

## 第 10 章の参考文献

- [1] N. H. Fletcher, The chemical physics of ice, Cambridge University Press, 1970.

- [2] 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*, no. 482, pp. 25-34, 1996.
- [3] M. A. Biot, "General theory of three-dimensional consolidation," *Journal of Applied Physics*, vol. 12, pp. 155-64, 1941.
- [4] O. Coussy, *Poromechanics*, John Wiley & Sons, 2004.
- [5] P. Gröbl and A. Sotkin, "Rapid ice formation in hardened cement paste, mortar and concrete due to supercooling," *Cement and Concrete Research*, vol. 10, pp. 333-45, 1980.
- [6] X. Zhou, D. Derome and J. Carmeliet, "Hygrothermal modeling and evaluation of freeze-thaw damage risk of masonry walls retrofitted with internal insulation," *Building and Environment*, vol. 125, pp. 285-98, 2017.
- [7] C. Feng, S. Roels and H. Janssen, "Towards a more representative assessment of frost damage to porous building materials," *Building and Environment*, vol. 164, p. 106343, 2019.
- [8] C. Iba, A. Ueda and S. Hokoi, "Field survey on frost damage to roof tiles under climatic conditions," *Structural Survey*, vol. 34, pp. 135-49, 2016.
- [9] J. Stolecki, J. Piekarczyk and T. Rudnik, "Heterogeneity and anisotropy of ceramic roof tiles," *British Ceramic Proceedings*, vol. 60, pp. 383-84, 1999.
- [10] 中浜貴生, 三島直生, 畑中重光, "煉瓦の圧縮強度の異方性とその発生メカニズムに関する基礎的研究," *日本建築学会構造系論文集*, vol. 77, pp. 1021-28, 2012.
- [11] M. Kubiś, K. Pietrak, Ł. Cieślíkiewicz, P. Furmański, M. Wasik, M. Seredyński, T. S. Wiśniewski and P. Łapka, "On the anisotropy of thermal conductivity in ceramic bricks," *Journal of Building Engineering*, vol. 31, p. 101418, 2020.
- [12] M. Koniorczyk and D. Gawin, "Modelling of salt crystallization in building materials with microstructure: Poromechanical approach," *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 860-73, 2012.

## Appendix A 構成則における界面自由エネルギーの影響の考慮についての検討

Coussy [1, 2]や Coussy et al. [3]は、空隙内の各相間の界面自由エネルギーにより、固体実質部と、空隙も含めた骨格部の自由エネルギーが異なることから、固体実質部に伝達される各相の圧力が変化することを示した。第3章で述べた通り、本研究で行った熱水分・力学の連成解析ではこの界面自由エネルギーの影響を無視したが、Appendix A においてその影響の大きさを検討する。

空隙内に氷と液水が存在する場合の、等方性をもつ多孔質弾性体の構成則を再掲する [2]。

$$\begin{aligned} \sigma_{mn}^I = & \left( K - \frac{2G}{3} \right) \varepsilon_{vol} \delta_{mn} + 2G \varepsilon_{mn} - 3K \alpha (T - T_{ref}) \delta_{mn} \\ & - \left[ b_i \left( P_i - \frac{2}{3} U \right) + b_l \left( P_l - \frac{2}{3} U \right) \right] \delta_{mn} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

ここで、 $U$ は単位体積の多孔質体中に存在する空隙内の界面自由エネルギーの総和 [ $\text{J}/\text{m}^3$ ]であり、空隙内に二相が存在する場合は次のようにあらわされる [1]。

$$\phi U = \gamma_{s\alpha} A_{s\alpha} + \gamma_{s\beta} A_{s\beta} + \gamma_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta} - \gamma_{s\beta} (A_{s\alpha} + A_{s\beta}) \quad (\text{A.2})$$

ここで、添え字中の  $s$  は材料実質部を、 $\alpha$  と  $\beta$  は空隙内に存在する二相（飽和材料の凍結融解過程では氷と液水）をあらわす。すなわち、 $\gamma_{s\alpha}$ 、 $\gamma_{s\beta}$ 、 $\gamma_{\alpha\beta}$  はそれぞれ固体実質部と  $\alpha$  相、固体実質部と  $\beta$  相、 $\alpha$  相と  $\beta$  相間の界面張力 [ $\text{N}/\text{m}$ ] を、 $A_{s\alpha}$ 、 $A_{s\beta}$ 、 $A_{\alpha\beta}$  はそれぞれ材料の単位体積中に存在する固体実質部と  $\alpha$  相、固体実質部と  $\beta$  相、 $\alpha$  相と  $\beta$  相間の界面の面積 [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ] をあらわす。式(A.2)の右辺の第4項  $\gamma_{s\beta}(A_{s\alpha} + A_{s\beta})$  は、材料がいずれかの相で飽和した状態を基準として  $U$  をあらわすために存在する。すなわち、ここでは材料が  $\beta$  相で飽和している時、 $U = 0$  となる。

また、Coussy [2]は飽和材料の凍結融解過程における各相の圧力と  $U$  の関係を示した。

$$P_i - P_l = - \frac{dU}{dS_i} \quad (\text{A.3})$$

式(A.3)より、次式を得る。

$$U = \int_{S_i}^1 (P_i - P_l) dS_i \quad (\text{A.4})$$

不飽和材料の非凍結過程でも同様に、式(A.5)が成り立つことが示されている [1, 3]。

$$U = \int_{S_i}^1 (P_g - P_l) dS_l \quad (\text{A.5})$$

式(A.4)と(A.5)より、 $U$ は材料の凍結や乾燥が進むほど大きくなる。Coussy [1, 3]はセメントペーストの乾燥過程において  $U$  が空隙の圧力と比較して無視できないことを示したが、凍結融解過程を対象とする場合は  $U$  が無視された文献 [4]もある。さらに、乾燥に伴う塩析出が引き起こす材料の変形や応力を対象とした検討 [5]では、 $U$ は空隙内の各相の圧力と比べて無視できると述べた。

式(A.4)と(A.5)より、 $U$  は材料の平衡含水率関係に依存し、材料ごとに異なる値をもつ。そこで、ここでは既往研究 [3]で検討が行われたセメントペーストに加え、本研究で用いた焼成材料を対象とし、凍結融解過程において材料の応力と変形に与える  $U$  の影響の大きさを検討する。

第4章で述べた通り、非凍結過程の材料の平衡含水率関係  $f_u(P_g - P_l)$  を使い、式(A.6)から凍結融解過程の平衡含水率関係を推定することができる。

$$S_l = \frac{1}{\phi} f_u \left( \frac{\gamma_{gl}}{\gamma_{li}} (P_i - P_l) \right) \quad (\text{A.6})$$

この式を用いて得られた焼成材料とセメントペーストの凍結融解過程における平衡含水率関係を Fig. A.1 に示す。ここでは非凍結過程の平衡含水率関係として、焼成材料については第5章で行った測定の結果を、セメントペーストについては Coussy [3]が用いた関数を用いた。また、式(A.6)中の  $\gamma_{gl}$  と  $\gamma_{li}$  をそれぞれ  $75.62 \times 10^{-3} \text{ [J/m}^2\text{]}$  [6]と  $33 \times 10^{-3} \text{ [J/m}^2\text{]}$  [7]とした。これらはともに  $0^\circ\text{C}$  での値である。

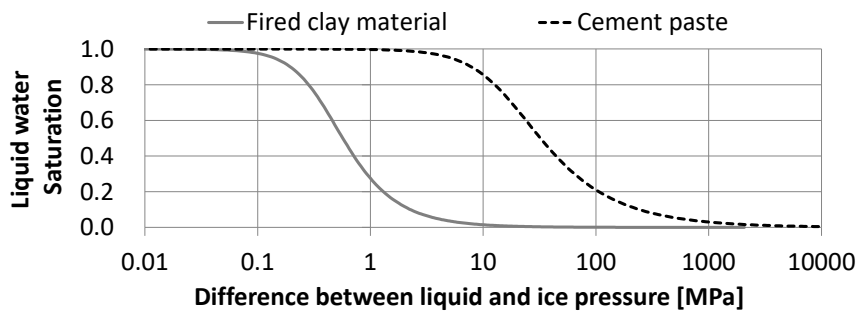


Fig. A.1 空隙内の界面自由エネルギーの計算に用いた材料の凍結融解過程における平衡含水率関係



式(A.4)を用いて求めた  $U$  を  $S_l$  の関数として Fig. A.2 に示す。Figure A.1 より本研究で用いた焼成材料は高湿域で  $S_l$  が大きく変化するため、同じ飽和度のセメントペーストと比較すると  $U$  はかなり小さくなった。

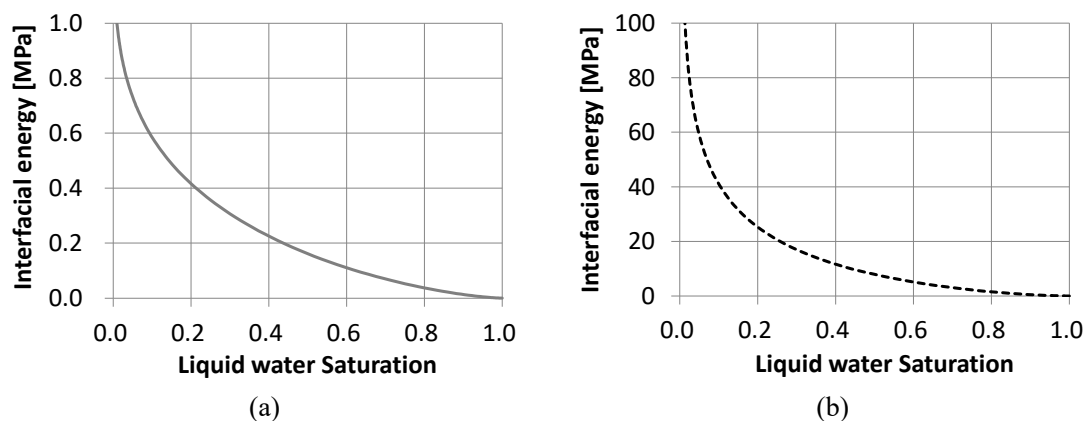


Fig. A.2 (a)焼成材料と(b)セメントペーストの空隙内の界面自由エネルギーの計算結果

次に、 $U$  を材料の温度の関数として示す。凍結融解過程において材料内の氷と液水が平衡状態にある場合の各相の圧力と温度の関係は次式であらわされる。

$$P_i - P_l = -\Delta s(T - T_{li}) \tag{A.7}$$

ここでは  $P_l$  の変化が小さい場合の近似式(4.47)を示した。式(A.7)から得られる  $P_i - P_l$  と  $T$  の関係を Fig. A.3 に示す。ただし、 $\Delta s = 1.2 \times 10^6 \text{ [J/(K} \cdot \text{m}^3)]$  [2, 4] として計算した。さらに、Fig. A.1 に示した平衡含水率関係を用い、 $S_l$  を  $T$  の関数として Fig. A.4 に示す。図より、焼成材料ではバルク水の融点に近い温度で材料内のかなりの水分が凍結するが、セメントペーストではより低い温度で凍結が起こる。

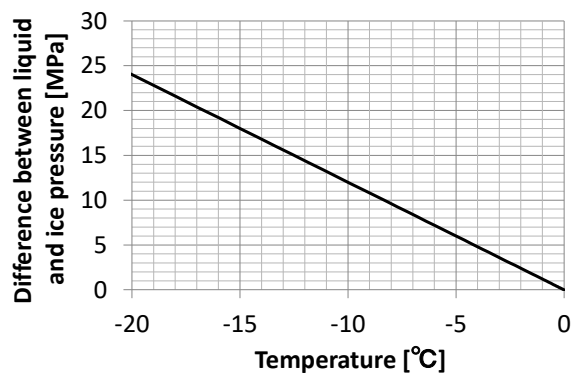


Fig. A.3 氷と液水の圧力差と温度の関係

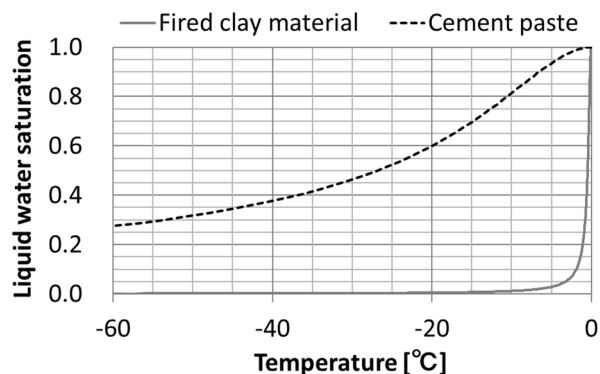


Fig. A.4 材料の液水の飽和度と温度の関係

Figures A.2 と A.4 に示した関係から得られる  $U$  と  $T$  の関係を Fig. A.5 に示す。焼成材料とセメントペーストの両方で、Fig. A.3 に示した氷と液水の圧力差と比べて  $U$  はかなり小さい。したがって、凍結融解過程においては非凍結状態における乾燥・湿潤過程と比較して材料の応力や変形に与える  $U$  の影響はかなり小さいと考えられる。

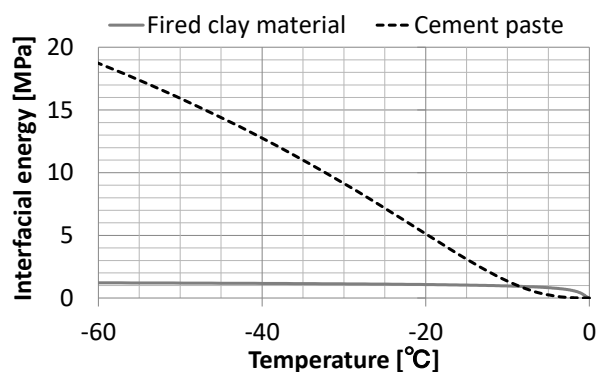


Fig. A.5 材料の空隙内の界面自由エネルギーと温度の関係

#### Appendix A の参考文献

- [1] O. Coussy, Poromechanics, John Wiley & Sons, 2004.
- [2] O. Coussy, "Promechanics of freezing materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 53, pp. 1689-1718, 2005.
- [3] O. Coussy, P. Dangla, T. Lassabatère and V. Baroghel-Bouny, "The equivalent pore pressure and the swelling and shrinkage of cement-based materials," *Materials and Structures*, vol. 37, pp. 15-20, 2004.
- [4] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, p. 40-48, 2008.

- [5] O. Coussy, "Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 54, pp. 1517-47, 2006.
- [6] 国立天文台編, 理科年表平成 19 年 (机上版), 丸善, 2006.
- [7] W. M. Ketcham and P. V. Hobbs, "An experimental determination of the surface energies of ice," *Philosophical Magazine*, vol. 19, pp. 1161-73, 1969.

## Appendix B 本研究では用いなかった既往研究中の凍結に起因して生じる 圧力の予測モデル

本研究では、過冷却解消過程を含めた凍結融解過程における焼成材料の熱水分挙動や変形について検討するため、物性値の異方性と材料内の熱水分移動、各相の圧力やひずみの分布を考慮したモデルを用いた。一方、既往研究では凍結に起因して材料内で発生する圧力や変形を予測するため、材料の等方性を仮定したり材料内の分布を無視したりするより簡単なモデルも用いられている [1, 2, 3]。このようなモデルは本研究の目的にはそぐわないが、断湿されたセメント系材料内で凍結により発生する圧力や、**entrained air** の影響を検討するために用いられている。

また、本研究では材料内の水分移動や相変化、材料の変形などによって決定される氷の圧力が、応力やひずみの変化に寄与するとしてモデルを用いた。一方、既往研究では **Everett** [4] や **Scherer** [5] による研究を参考に、氷晶が細孔内で平衡状態を保つために細孔壁に加える圧力 (**crystallization pressure**) を考慮したモデルも示されている [6, 7, 8]。しかし、このようなモデルを用いた計算結果の妥当性の検証はほとんど行われていないうえに、計算を行うためには材料の細孔構造を仮定する必要がある。本研究では、既に **poroelastic** パラメータを簡単な仮定に基づいて与えたため、さらに仮定を増やすことでモデルが複雑になることは望ましくないと考え、**crystallization pressure** は考慮しなかった。

**Crystallization pressure** 以外にも、最初に述べたような材料内の熱水分や圧力、ひずみの分布を考慮しないモデルを発展させ、凍結に伴う水分の体積増加により細孔内を液水が移動することで生じる圧力 (**hydraulic pressure**) [9] を考慮したモデルも提案されている [10, 11]。ただし、このモデルでは空隙の一部に空気が存在する場合が想定されているため、真空飽和した材料を解析対象とした本研究では用いなかった。

**Appendix B** では、このような既往研究中の圧力の予測モデルについてまとめる。上述の理由により本研究では用いなかったものの、本研究で用いたモデルの特性を理解するためにこれらのモデルで考慮されている圧力の発生メカニズムを理解することは重要と考えられる。

### B.1 材料内で水分が閉塞される場合に生じる静水圧

液水が氷に相変化を起こす際には体積が約 9% 増加する。そのため、材料の表面が断湿されていたり、液水の移動が氷の成長と比べて遅かったりすることにより細孔内で水分が閉塞されるような状況では、材料内で非常に高い水圧が発生しうる。このような圧力変化は、本研究で用いたような熱水分・力学の連成解析モデルにおいて材料表面での水分流や材料の透水係数を小さくすることで予測できるが、材料内の熱・水分の分布や力学的な拘束が大きくなければ、熱水分移動や応力・ひずみの分布を無視した簡単なモデルを用いて計算することもできる。そこで、ここでは **Coussy** [1] や **Coussy and Monteiro** [2, 3] が示した材料の異方

性や、圧力や変形の分布を考慮しないモデルを用いて、このような場合に材料内で発生する圧力や変形を予測する手法についてまとめる。

### B.1.1 多孔質弾性体の構成則

等方性材料における多孔質弾性体の構成則を再掲する。

$$\sigma'_{mn} = \left( K - \frac{2G}{3} \right) \varepsilon_{vol} \delta_{mn} + 2G \varepsilon_{mn} - 3K\alpha(T - T_{ref}) \delta_{mn} - (b_i P_i + b_l P_l) \delta_{mn} \quad (\text{B.1})$$

$$\varphi_j = b \varepsilon_{vol} + \frac{P_i}{N_{ji}} + \frac{P_l}{N_{jl}} - a_j (T - T_{ref}) \quad j = i, l \quad (\text{B.2})$$

ただし、ここでは第4章と同様に空隙内の界面自由エネルギーをあらわす  $U$  を無視した。また、式(B.2)中の  $a$  は  $T$  の変化による空隙の体積の変化をあらわす係数 [ $\text{K}^{-1}$ ] である。また、 $N_{ji}$  と  $N_{jl}$  はそれぞれ  $P_i$  と  $P_l$  の変化による  $\varphi_j$  の変化をあらわす係数 [ $\text{Pa}$ ] であり、等方性材料に対してはより一般的な物性値を用いて式(B.3)であらわされる [1, 2]。

$$\frac{1}{N_{ij}} + \frac{1}{N_{jl}} = \frac{b_j - \phi_0 S_j}{K_s} \quad j = i, l \quad (\text{B.3})$$

ここで、 $K_s$  は固体実質部の体積弾性係数 [ $\text{Pa}$ ] であり、バルク体の値  $K$  とは区別する。

式(B.1)において、外力が 0 であれば次式がなりたつから、材料の垂直方向のひずみについて式(B.5)を得る。

$$\sigma'_{mn} = 0 \quad (\text{B.4})$$

$$\varepsilon = \frac{b_i P_i + b_l P_l}{K} + 3\alpha(T - T_{ref}) \quad (\text{B.5})$$

### B.1.2 材料内の水分の質量収支

材料が断湿されていたり、水分の移動が非常に遅かったりする場合には、式(B.6)に示す水分の質量収支式が成り立つ。

$$\rho_i^0 \phi_0 = \rho_l (\phi_0 S_l + \varphi_l) + \rho_i (\phi_0 S_i + \varphi_i) \quad (\text{B.6})$$

ここで、 $\rho$  は式(B.7)で与えられる [1, 2]。

$$\frac{1}{\rho_j} = \frac{1}{\rho_j^0} \left( 1 - \frac{P_j}{K_j} + 3\alpha_j (T - T_{ref}) \right) \quad j=i,l \quad (\text{B.7})$$

式(B.6)と(B.7)において、空隙率や水分の密度の変化は初期値と比べてかなり小さいため、それぞれ次の近似が成り立つ。

$$\frac{\varphi_j}{\phi_0 S_j} \ll 1 \quad j=i,l \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{P_j}{K_j} - 3\alpha_j (T - T_{ref}) \ll 1 \quad j=i,l \quad (\text{B.9})$$

式(B.7)に式(B.9)を用いて各相の密度を一次近似すれば、式(B.10)がえられる。

$$\rho_j = \rho_j^0 \left[ 1 - \left( \frac{P_j}{K_j} - 3\alpha_j (T - T_{ref}) \right) \right]^{-1} \approx \rho_j^0 \left[ 1 + \left( \frac{P_j}{K_j} - 3\alpha_j (T - T_{ref}) \right) \right] \quad j=i,l \quad (\text{B.10})$$

次に、式(B.6)の右辺第一項の液水の質量は、式(B.2)と(B.10)を代入し、また、式(B.8)と(B.9)の関係から微小項どうしの積を無視することで次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \rho_l (\phi S_l + \varphi_l) &= \rho_l^0 \left[ 1 + \left( \frac{P_l}{K_l} + 3\alpha_l (T - T_{ref}) \right) \right] (\phi S_l + \varphi_l) \\ &\approx \rho_l^0 \left[ \phi S_l + \left( b_l \varepsilon + \frac{P_i}{N_{ii}} + \frac{P_l}{N_{ll}} + 3\alpha_l (T - T_{ref}) \right) + \phi S_l \left( \frac{P_l}{K_l} + 3\alpha_l (T - T_{ref}) \right) \right] \\ &= \rho_l^0 \left[ \phi S_l + \left( b_l \varepsilon + \frac{P_i}{N_{ii}} + \frac{P_l}{N_{ll}} + \phi S_l \frac{P_l}{K_l} \right) + 3(a_l + \phi S_l \alpha_l) (T - T_{ref}) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

同様に、右辺第二項の氷の質量についても次のように変形できる。

$$\rho_i (\phi_0 S_i + \varphi_i) = \rho_i^0 \left[ \phi_0 S_i + \left( b_i \varepsilon + \frac{P_i}{N_{ii}} + \frac{P_l}{N_{ll}} + \frac{P_i}{K_i} \right) + 3(a_i + \phi_0 S_i \alpha_i) (T - T_{ref}) \right] \quad (\text{B.12})$$

ここで、次の近似より同オーダーの値 $\xi_i$ 、 $\xi_l$ について式(B.14)の関係が成り立つ。

$$1 - \frac{\rho_l}{\rho_l} \ll 1 \quad (\text{B.13})$$

$$\rho_i^0 \xi_i + \rho_l^0 \xi_l = \rho_l^0 \left[ (\xi_i + \xi_l) - \left( 1 - \frac{\rho_l^0}{\rho_l^0} \right) \xi_i \right] \approx \rho_l^0 (\xi_i + \xi_l) \quad (\text{B.14})$$

この近似を用いて、式(B.11)と(B.12)から次の式を導くことができる。

$$\begin{aligned} & \left[ \rho_l (\phi S_l + \varphi_l) + \rho_i (\phi S_i + \varphi_i) \right] - \rho_l^0 \phi \\ &= \phi \left( \rho_l^0 (S_l - 1) + \rho_i^0 S_i \right) + \rho_l^0 \left[ \left( b_j \varepsilon + \frac{P_i}{N_{ii}} + \frac{P_l}{N_{il}} + \frac{P_l}{K_l} \right) + 3(a_l + \phi S_l \alpha_l) (T - T_{ref}) \right] \\ &+ \rho_i^0 \left[ \left( b_i \varepsilon + \frac{P_i}{N_{ii}} + \frac{P_l}{N_{il}} + \frac{P_l}{K_i} \right) + 3(a_i + \phi S_i \alpha_i) (T - T_{ref}) \right] \\ &\approx \rho_i^0 \phi S_i \left( \frac{\rho_i^0}{\rho_l^0} - 1 \right) + \rho_l^0 \left[ b \varepsilon + \frac{P_i}{\Pi_i} + \frac{P_l}{\Pi_l} - 3(a_i + a_l + \phi S_i \alpha_i + \phi S_l \alpha_l) (T - T_{ref}) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

ここで、式の変形には Biot 係数に関する次の関係を用いた。

$$b = b_i + b_l \quad (\text{B.16})$$

また、 $\Pi_i$ と $\Pi_l$ は新たに導入した係数 [Pa]であり、式(B.3)を用いて次のようにあらわされる。

$$\frac{1}{\Pi_j} = \frac{1}{N_{ij}} + \frac{1}{N_{jl}} + \frac{\phi_0 S_j}{K_j} = \frac{b_j - \phi_0 S_j}{K_s} + \frac{\phi_0 S_j}{K_j} \quad j = i, l \quad (\text{B.17})$$

最終的に、式(B.15)を用いて質量収支式(B.6)から式(B.18)が得られる。

$$\phi S_i \left( \frac{\rho_i^0}{\rho_l^0} - 1 \right) + b \varepsilon + \frac{P_i}{\Pi_i} + \frac{P_l}{\Pi_l} - 3(a_i + a_l + \phi S_i \alpha_i + \phi S_l \alpha_l) (T - T_{ref}) \approx 0 \quad (\text{B.18})$$

### B.1.3 水圧とひずみの予測式の導出

まず、圧力と温度の平衡関係式を再掲する。

$$\frac{P_l}{\rho_l} - \frac{P_i}{\rho_i} = \frac{\Delta s}{\rho_i} (T - T_{li}) \quad (\text{B.19})$$

式(B.5)、(B.18)、(B.19)から  $P_i$  と  $\varepsilon$  を消去し、 $P_l$  について解くと、式(B.19)中の  $\Delta s (T - T_{li})$  を含む項、式(B.18)の左辺第1項の  $\phi S_i (\rho_i^0 / \rho_i^0 - 1)$  を含む項、式(B.5)と(B.18)中の  $T - T_{ref}$  を含む項の3つの項に整理できる。それぞれを  $P_l^c$ 、 $P_l^H$ 、 $P_l^T$  とおき、 $P_l$  は次のようにあらわされる [3]。

$$\begin{aligned} P_l &= P_l^c + P_l^H + P_l^T \\ P_l^c &= \Theta \frac{K\Pi}{K + b^2\Pi} \left( \frac{1}{\Pi_i} + \frac{bb_i}{K} \right) \Delta s (T - T_{li}) \\ P_l^H &= \Theta \frac{K\Pi}{K + b^2\Pi} \left( 1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_i^0} \right) \phi_0 S_i \\ P_l^T &= \Theta \frac{K\Pi}{K + b^2\Pi} \left[ 3\phi_0 (\alpha_s - S_i \alpha_i - S_l \alpha_l) \right] (T - T_{ref}) \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

ただし、 $\alpha_s$  は固体実質部の線膨張係数 [ $\text{K}^{-1}$ ] であり、材料のバルク体の線膨張係数や式(B.2)中の係数  $a_j$  ( $j = i, l$ ) とは以下の関係がある [1, 2]。

$$\alpha_s = \alpha \quad (\text{B.21})$$

$$a_j = \alpha_s (b_j - \phi_0 S_j) \quad j = i, l \quad (\text{B.22})$$

また、式(B.20)で新たに登場した係数  $\Theta$  と  $\Pi$  [ $\text{Pa}^{-1}$ ] は以下のようにあらわされる。

$$\frac{1}{\Theta} = 1 - \left( 1 - \frac{\rho_i^0}{\rho_l^0} \right) \frac{K\Pi}{K + b^2\Pi} \left( \frac{1}{\Pi_i} - \frac{bb_i}{K} \right) \approx 1 \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{1}{\Pi} = \frac{1}{\Pi_i} + \frac{1}{\Pi_l} = \frac{b - \phi_0}{K_s} + \phi_0 \left( \frac{S_i}{K_i} + \frac{S_l}{K_l} \right) \quad (\text{B.24})$$



式(B.23)中の近似と式(B.24)の変形には、それぞれ式(B.13)の関係と式(B.17)を用いた。式(B.20)中の  $P_l^c$ 、 $P_l^H$ 、 $P_l^T$  は、それぞれ固液界面における圧力差、凍結時の水分の体積変化、温度変化に起因する圧力とみなすことができる。

次に、 $\varepsilon$ を求める式を導く。式(B.20)で得られた  $P_l$ を式(B.5)に用い、また、温度と圧力の平衡関係式(B.19)を用いて  $P_i$ を消去すると、式(B.25)を得る [1, 2]。

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \varepsilon^c + \varepsilon^H + \varepsilon^T \\
 \varepsilon^c &\approx -\frac{\Pi}{K+b^2\Pi} \left( \frac{b_i}{\Pi_i} - \frac{b_l}{\Pi_l} \right) \Delta s (T - T_{li}) \\
 \varepsilon^H &\approx \frac{b\Pi}{K+b^2\Pi} \left( 1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \right) \phi_0 S_i \\
 \varepsilon^T &\approx -3 \left[ \alpha_s - \phi_0 \frac{b\Pi}{K+b^2\Pi} (\alpha_s - S_i \alpha_i - S_l \alpha_l) \right] (T - T_{ref})
 \end{aligned} \tag{B.25}$$

近似には式(B.13)と(B.23)の関係を用いた。 $P_l$ の場合と同様に、 $\varepsilon^c$ 、 $\varepsilon^H$ 、 $\varepsilon^T$  は、それぞれ式(B.19)中の固液界面の圧力差、式(B.18)中の凍結時の体積変化、式(B.5)と(B.18)中の温度変化に起因するひずみをあらわす。

最終的に、式(B.23)を用い、また、式(B.26)のように飽和度を用いて各相の  $b$  をあらわすと、式(B.20)と(B.25)はそれぞれ式(B.27)と(B.28)のように書き直せる。

$$b_i = bS_i \quad b_l = bS_l \tag{B.26}$$

$$\begin{aligned}
 P_l &= P_l^c + P_l^H + P_l^T \\
 P_l^c &= \frac{K\Pi}{K+b^2\Pi} \left( \frac{1}{\Pi_i} + \frac{b^2 S_i}{K} \right) \Delta s (T - T_{li}) \\
 P_l^H &= \frac{K\Pi}{K+b^2\Pi} \left( 1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \right) \phi_0 S_i \\
 P_l^T &= \frac{K\Pi}{K+b^2\Pi} \left[ 3\phi_0 (\alpha_s - S_i \alpha_i - S_l \alpha_l) \right] (T - T_{ref})
 \end{aligned} \tag{B.27}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \varepsilon^C + \varepsilon^H + \varepsilon^T \\
\varepsilon^C &= \frac{\phi_0 b \Pi}{K + b^2 \Pi} S_i S_l \left( \frac{1}{K_i} - \frac{1}{K_l} \right) \Delta s (T - T_{li}) \\
\varepsilon^H &= \frac{b \Pi}{K + b^2 \Pi} \left( 1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \right) \phi_0 S_i \\
\varepsilon^T &= -3 \left[ \alpha_s - \phi_0 \frac{bM}{K + b^2 \Pi} (\alpha_s - S_i \alpha_i - S_l \alpha_l) \right] (T - T_{ref})
\end{aligned} \tag{B.28}$$

この2式は、平衡含水率関係や温度と圧力の平衡関係のもとで解くことができる。

#### B.1.4 材料の弾性係数が大きい場合の近似

ここでは、応用的な場合として材料の弾性係数が大きく、水分と比べて変形が無視できる場合の解を示す。まず、 $\phi_i = \phi_l = 0$  として質量収支式(B.6)を変形することで、式(B.18)の代わりに式(B.29)が得られる。

$$S_i \left( \frac{\rho_i^0}{\rho_l^0} - 1 \right) + \frac{S_i P_i}{K_i} + \frac{S_l P_l}{K_l} - 3(S_i \alpha_i + S_l \alpha_l) (T - T_{ref}) \approx 0 \tag{B.29}$$

式(B.29)を  $P_l$  について解くと、式(B.27)の代わりに式(B.30)を得る。

$$\begin{aligned}
P_l &= P_l^c + P_l^H + P_l^r \\
P_l^c &= \frac{K_i K_l}{S_i K_l + S_l K_i} \frac{S_i}{K_i} \Delta s (T - T_{li}) \\
P_l^H &= \frac{K_i K_l}{S_i K_l + S_l K_i} \left( 1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_l^0} \right) S_i \\
P_l^r &= -3 \frac{K_i K_l}{S_i K_l + S_l K_i} (S_i \alpha_i + S_l \alpha_l) (T - T_{ref})
\end{aligned} \tag{B.30}$$

なお、式(B.30)は、 $K, K_s \gg K_j$ 、 $\alpha_s \ll \alpha_j$  とし、また、この関係から導かれる式(B.31)を用いて式(B.27)を近似しても得られる。

$$\begin{aligned}\Pi &\approx \left[ \phi_0 \left( \frac{S_i}{K_i} + \frac{S_l}{K_l} \right) \right]^{-1} \ll K \\ \Pi_i &\approx \left[ \phi_0 \frac{S_i}{K_i} \right]^{-1} \ll K\end{aligned}\tag{B.31}$$

材料内の水分が閉塞される状況では、 $P_l$ のうち $P_l^H$ が支配的となるため、結局、次の簡単な式で圧力があらわされる [3]。

$$P_l \approx P_l^H \approx \frac{K_l K_i}{S_i K_l + S_l K_i} \left( 1 - \frac{\rho_i^0}{\rho_l^0} \right) S_i\tag{B.32}$$

Coussy [3]は、実質部を剛体とみなすことから、この近似を **rigid solid matrix approximation** と呼んだ。特に、Coussy [3]の計算ではモルタルの物性値として  $K=17700$  MPa、 $K_s=42400$  MPa を用いており [2]、これは  $K_i=1790$  MPa、 $K_l=7810$  MPa より十分大きいために精度よく近似できた。

## B.2 凍結時の水分の体積増加が引き起こす液水の移流により生じる水圧

コンクリートの凍害のメカニズムとして、相変化時の体積増加により移動する液水の圧力 (hydraulic pressure) が原因とする Powers の仮説 [12]は非常に有名であり、堀江ら [10, 11]は Powers [9]の式を用いてこの圧力を考慮したモデルを示した。

Powers [9]は、気泡を中心とした球形の領域内の水分が、凍結による体積膨張により気泡に向かって移動する場合を想定して圧力を予測する式を示した。ここで、Fig. B.1 のように半径  $r_s$  [m]の領域内の水分が半径  $r_a$  [m]の気泡に移動する場合を考える。中心から半径  $z$  [m]の位置にある微小厚さ  $dz$  [m]の領域で凍結が起こった際に移動する液水の質量 $\zeta$  [kg]は、次式で与えられる。

$$\frac{d\zeta}{dt} = \left( \frac{\rho_l}{\rho_i} - \frac{1}{S} \right) \frac{dw_i}{dt} 4\pi z^2 dz\tag{B.33}$$

ここで、 $t$ は時間 [s]、 $w_i$ は凍結水量 [kg/m<sup>3</sup>]であり、 $4\pi z^2 dz$ は凍結が起こる領域の体積をあらわす。 $S$ は空隙率に占める水分の割合であり、 $S \leq \rho_l/\rho_i$ であれば水分移動はおこらない。この領域には、領域の外側からの水分の流入があるため、結局、領域を通過する水分量の総和 $\zeta_{sum}$  [kg]は次式であらわされる。

$$\frac{d\zeta_{sum}}{dt} = \left( \frac{\rho_l}{\rho_i} - \frac{1}{S} \right) \frac{dw_i}{dt} \int_z^{r_s} 4\pi(z')^2 dz' = \left( \frac{\rho_l}{\rho_i} - \frac{1}{S} \right) \frac{dw_i}{dt} \left[ \frac{4\pi}{3} (r_s^3 - z^3) \right] \quad (\text{B.34})$$

この式の両辺を領域の表面積  $4\pi(z')^2$  で除すと、単位表面積辺りの水分流  $J[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$  が得られる。

$$J = \frac{1}{3} \left( \frac{\rho_l}{\rho_i} - \frac{1}{S} \right) \frac{dw_i}{dt} \frac{r_s^3 - z^3}{z^2} \quad (\text{B.35})$$

この時、細孔壁に加わる圧力は Darcy 則より次式で与えられる。

$$\frac{dP}{dz} = \frac{J}{\lambda'_p} \quad (\text{B.36})$$

ただし、 $\lambda'_p$  は材料の透水性  $[\text{kg}/(\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s})]$  である。最終的に、式(B.36)の両辺を積分することで任意の位置での圧力を得ることができる。

$$P_h = \int_{r_a}^z \frac{J}{\lambda'_p} dz' = \frac{1}{3\lambda'_p} \left( \frac{\rho_l}{\rho_i} - \frac{1}{S} \right) \frac{dw_i}{dt} \int_{r_a}^z \left( \frac{r_s^3 - (z')^3}{(z')^2} \right) dz' \quad (\text{B.37})$$

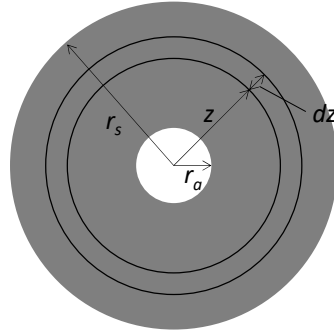


Fig. B.1 気泡を中心とした領域の断面模式図

### B.3 氷が細孔壁に加える圧力

多孔質材料内では各相の間の界面が曲率を持つことで氷と液水に圧力差が生じ、様々な現象を引き起こすことが知られている。例えば、相変化時の水分の体積増加により生じる圧力が細孔内に気泡が存在することで緩和されるような状況では、負圧による材料の収縮が引き起こされる。一方で、細孔内の氷の表面上の位置による曲率の違いにより、細孔壁には crystallization pressure と呼ばれる圧力が加わる [4, 5, 13]。

既往研究では、土壌の凍上やアイスレンズの形成、建築材料の塩類風化や凍害との関係で *crystallization pressure* についての理論的な検討がなされてきた [4, 5, 13]。さらに、これらの検討をもとに凍結融解過程の建築材料内で発生する圧力やひずみの予測 [10, 11, 14, 15, 16] だけでなく、水分移動 [17, 18] や熱水分同時移動 [6, 7, 8] との連成解析が行われている。

材料内に水分が閉塞される場合には凍結時の水分の体積増加に伴う圧力の変化がかなり大きいため、材料変形への *crystallization pressure* の寄与はかなり小さいことが示されている [15]。一方、Scherer et al. [13] は凍結融解過程の材料の膨張は、相変化時に体積増加を起こさない液体を用いた場合や、適切に気泡が混入されたコンクリートでも観察され、凍害のメカニズムはこれまでに述べたような水圧の影響のみからは説明できないと指摘した。そのため、凍結融解過程の材料の変形や破壊を予測するためには、状況に応じて適切に *crystallization pressure* を考慮する必要があると考えられる。

細孔内に氷が存在する Fig. B.2 のような状況を考える。この氷は、点 E において細孔内の液水と接し、点 P や N において細孔壁と面している。なお、氷と細孔壁は接しておらず、間に薄い液水の層が存在することが知られている。

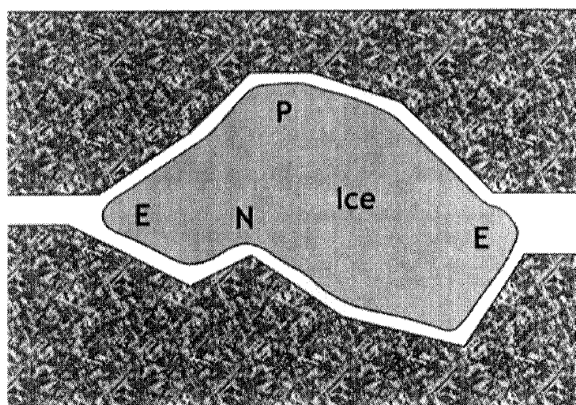


Fig. B.2 細孔内に存在する氷の模式図 [13]

まず、氷と液水の平衡状態を考えると、Young-Laplace の式から式(B.38)が成り立つ。

$$P_i - P_l = \gamma_{li} \kappa_{li} \quad (\text{B.38})$$

ここで、 $\kappa_{li}$  は氷と液水の界面（点 E）の曲率 [ $\text{m}^{-1}$ ] を、 $\gamma_{li}$  は氷と液水の界面張力 [ $\text{N/m}$ ] をあらわす。また、氷と細孔壁が面する箇所（点 N、P など）での固液の界面の内外でも平衡状態が保たれるため、式(B.39)が成り立つ。

$$P_i - P_w = \gamma_{li} \kappa_{iw} \quad (\text{B.39})$$

ここで、 $\kappa_{iw}$  と  $P_i - P_w$  はそれぞれ氷と細孔壁が面する界面での曲率 [ $\text{m}^{-1}$ ]と、界面内外の圧力差 [Pa]をあらわす。氷と細孔壁が面する箇所では、平衡状態を保つために細孔壁が氷に  $P_w$  の圧力を及ぼす必要がある。式(B.38)と(B.39)より、式(B.40)を得る。

$$P_w - P_l = \gamma_{il} (\kappa_{il} - \kappa_{iw}) \quad (\text{B.40})$$

この式により、crystallization pressure を予測することができる。なお、式(B.40)より、材料の細孔径により発生する圧力の大きさが異なるため、既往研究では材料内の圧力を平均化して求める手法が提案されている [6, 15, 17]。

## Appendix B の参考文献

- [1] O. Coussy, "Promechanics of freezing materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 53, pp. 1689-1718, 2005.
- [2] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, p. 40–48, 2008.
- [3] O. Coussy and P. J. M. Monteiro, "Errata to 'Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures'," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 371-72, 2009.
- [4] D. H. Everett, "The thermodynamics of frost damage to porous solids," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, pp. 1541-51, 1961.
- [5] G. W. Scherer, "Crystallization in pores," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1347-58, 1999.
- [6] M. Koniorczyk, "Coupled heat and water transport in deformable porous materials considering phase change kinetics," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 81, pp. 260-71, 2015.
- [7] M. Koniorczyk, D. Gawin and B. A. Schrefler, "Modeling evolution of frost damage in fully saturated porous materials exposed to variable hygro-thermal conditions," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 297, pp. 38-61, 2015.
- [8] D. Eriksson, T. Gasch, R. Malm and A. Ansell, "Freezing of partially saturated air-entrained concrete: A multiphase description of the hygro-thermo-mechanical behaviour," *International Journal of Solids and Structures*, Vols. 152-53, pp. 294-304, 2018.
- [9] T. C. Powers, "The air requirement of frost-resistant concrete," *Proceedings of the Highway Research Board*, vol. 29, pp. 184-211, 1949.
- [10] 堀江諒, 新戸雄介, 栗山広毅, 名和豊春, "凍結融解時の収縮低減剤混和セメントペーストの膨張収縮挙動の予測," *セメント・コンクリート論文集*, vol. 68, pp. 442-49, 2014.

- [11] 堀江諒, 新戸雄介, 名和豊春, "セメント硬化体の凍結融解作用による変形挙動予測," *セメント・コンクリート論文集*, vol. 69, pp. 425-32, 2015.
- [12] T. C. Powers, "A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete," *Journal of the American Concrete Institute*, vol. 16, pp. 245-72, 1945.
- [13] G. W. Scherer and J. J. Valenza II, "Mechanisms of frost damage," in *Materials Science of Concrete VII*, John Wiley & Sons, 2005, pp. 209-46.
- [14] G. Wardeh and B. Perrin, "Freezing–thawing phenomena in fired clay materials and consequences on their durability," *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 820-28, 2008.
- [15] Z. Sun and G. W. Scherer, "Effects of air voids on salt scaling and internal freezing," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 260-70, 2010.
- [16] F. Gong, E. Sicat, D. Zhang and T. Ueda, "Stress analysis for concrete materials under multiple freeze-thaw cycles," *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 13, pp. 124-34, 2015.
- [17] B. Zuber and J. Marchand, "Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action Part 1: Description of the mathematical model," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 1929-39, 2000.
- [18] G. Wardeh and B. Perrin, "Numerical modelling of the behaviour of consolidated porous media exposed to frost action," *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 600-08, 2008.

## Appendix C 水分拡散係数を得るためのガンマ線減衰法と Boltzmann 変換

Appendix C では、第 5 章で材料の水分拡散係数を得るために用いたガンマ線減衰法と Boltzmann 変換について述べる。

### C.1 ガンマ線減衰法と本研究で用いた測定装置の特性

ガンマ線減衰法は材料の破壊を伴わず連続的に含水率を測定する方法として有効であり、建築分野でも適用されている [1, 2]。ガンマ線は物質を透過する際にその一部が吸収される性質があり、材料内の水分によるガンマ線の吸収量から式(C.1)により材料の容積基準含水率  $\psi_l$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ] を求めることが出来る [1]。

$$\psi_l = -\frac{1}{\theta_l \rho_l d} \ln \left( \frac{I}{I_d} \right) \quad (\text{C.1})$$

ここで、 $I_d$  [cps] は絶乾時の試験体を透過した後のガンマ線強度であるが、試験体とした焼成材料は気乾状態での含水率が非常に低いため、実験室内の空気に平衡する気乾状態での値で代用した。

試験体内の含水率の分布を得るため、Fig. C.1 に示すような測定装置を用いた。この装置ではガンマ線に直交する平面上で線源と検出器を同時に移動させることができ、式(C.1)中の材料を透過した後のガンマ線強度  $I$  と  $I_d$  を二次元的に測定することができる。なお、本研究で用いた装置による含水率測定の妥当性は、小椋と銚井 [3] によって確認されている。

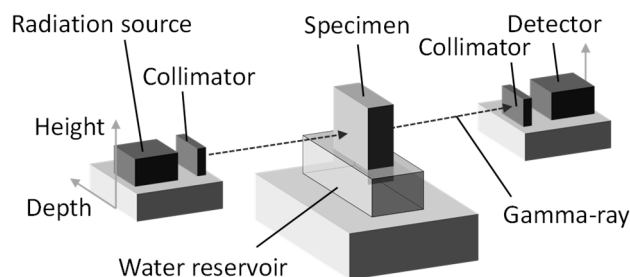


Fig. C.1 ガンマ線含水率測定装置の模式図

線源からのガンマ線光子の放出のランダム性により、検出されるガンマ線強度は時間的に変動する。そこで、安定した結果を得るために 1 点の測定にかかる時間を 40 秒とし、その間に検出されたガンマ線強度の平均値を含水率の計算に用いた。なお、放射されたガンマ線はコリメータに依存する一定の幅を持つため、設定した測定点の周囲の領域の含水率も結果に影響する。この範囲を確認するため、Fig. C.2 のように水で満たした水槽の水面付近



を通過した後のガンマ線強度の測定を行った。高さ方向の 0.5 mm 間隔のガンマ線強度の測定結果は Fig. C.3 のようになり、測定点から 6 mm 以内の範囲に存在する物質が測定結果に影響を与えることが確認された。

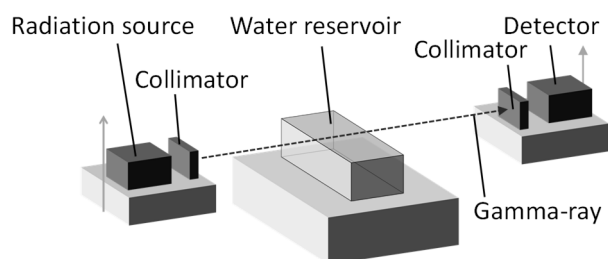


Fig. C.2 水面付近を通過した後のガンマ線強度の測定の模式図

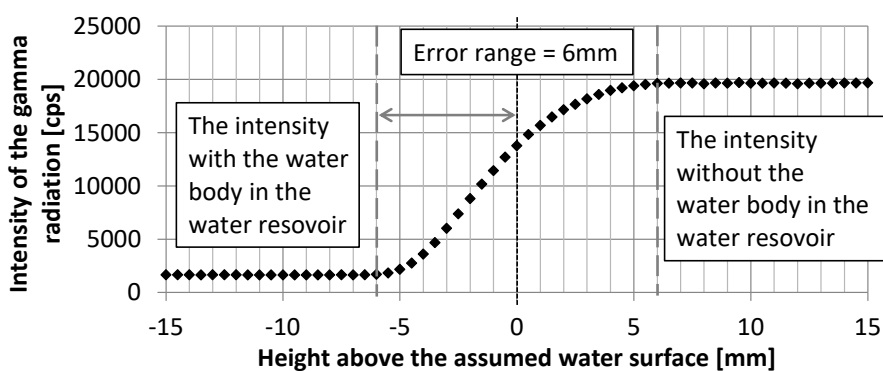


Fig. C.3 水面付近を通過した後のガンマ線強度の測定結果

## C.2 Boltzmann 変換

上述のガンマ線減衰法を用いると、吸水過程の材料内の含水率分布を得ることができる。この節では、得られた含水率分布から Boltzmann 変換によって材料の水分拡散係数を求める手法 [4]を示す。

まず、等温場での一次元の水分収支は次式であらわされる。

$$\frac{\partial w_t}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_w(w_t) \frac{\partial w_t}{\partial x} \right) \quad (\text{C.2})$$

ここで、次の Boltzmann 変数を用いれば、式(C.2)を式(C.4)のように書き直すことができる。

$$\eta = \frac{x}{l^{1/2}} \quad (\text{C.3})$$

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dw_i}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( D_w(w_i) \frac{dw_i}{d\eta} \right) \quad (\text{C.4})$$

式(C.4)は $\eta$ を変数とする常微分方程式であり、次の範囲で積分することで得られる式(C.6)により水分拡散係数を求めることができる。

$$\begin{aligned} \eta = 0 : w_i &= w_b \\ \eta \rightarrow \infty : w_i &= w_0 \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

$$D_w(w) = -\frac{1}{2} \frac{\int_{w_0}^{w_i} \eta dw_i'}{\partial w_i / \partial \eta} \quad (\text{C.6})$$

式(C.6)の計算を行うためには質量含水率を Boltzmann 変数の関数としてあらわす必要があるため、Fig. 5.5 に示した実験結果を基に Fig. C.4 に示す近似曲線を作成した。ここで、本研究で用いた焼成材料の低湿域での含水率は非常に小さいため、質量含水率の初期値  $w_0$  を  $0 \text{ [m}^3/\text{m}^3]$  とした。また、Carmeliet et al. [4] は吸水面での質量含水率  $w_b$  の求め方について、Fig. C.4 に示したような質量含水率と Boltzmann 変数の関係から外挿により  $\eta = 0 \text{ [m/s}^{1/2}]$  の値を求める方法と、境界面を完全に飽和した状態とみなす方法の2つを提案した。本研究では材料が完全に飽和した状態を含んだ解析を行うため、飽和に極めて近い領域においても滑らかな関数を得ることができる後者の方法を採用し、 $w_b$  を真空飽和時の含水率 ( $= 299 \text{ [kg/m}^3]$ ) とした。

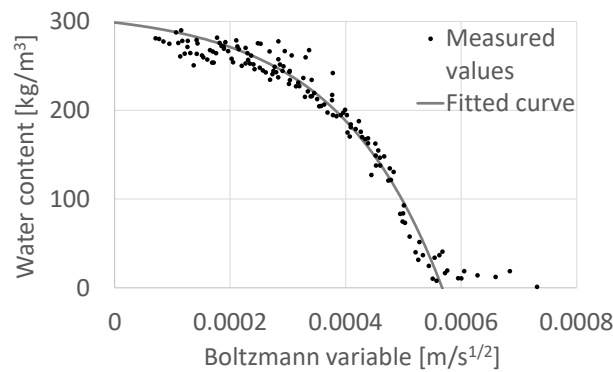


Fig. C.4 吸水実験中の含水率の測定結果と Boltzmann 変数の関係

なお、ここで求まる水分拡散係数は質量含水率勾配のものとしてあらわされており、本研究で用いる容積含水率勾配の水分拡散係数との関係は次のとおりである。

$$D_\psi = \frac{\partial w_l}{\partial \psi_l} D_w = \rho_l D_w \quad (\text{C.7})$$

ただし、質量含水率と容積含水率には次の関係がある。

$$\psi_l = w_l / \rho_l \quad (\text{C.8})$$

#### Appendix C の参考文献

- [1] A. F. Nielsen, "Gamma-ray-attenuation used for measuring the moisture content and homogeneity of porous concrete," *Building Science*, vol. 7, pp. 257-63, 1972.
- [2] S. Takada, S. Hokoi and M. K. Kumaran, "Experimental and analytical investigation of moisture movement in clothing," *Journal of Building Physics*, vol. 31, pp. 125-42, 2007.
- [3] 小椋大輔, 銚井修一, "ガンマ線含水率測定装置を用いた発泡系断熱材の結露性状," *日本建築学会大会学術講演梗概集, D-2*, pp. 385-86, 2005.
- [4] J. Carmeliet, H. Hens, S. Roels, O. Adan, H. Brocken, R. Cerny, Z. Pavlik, C. Hall, K. Kumaran and L. Pel, "Determination of the liquid water diffusivity from transient moisture transfer experiments," *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, vol. 27, pp. 277-305, 2004.

## Appendix D 熱水分・力学の連成解析で登場する行列の成分の一覧

Appendix D では、有限要素法を用いて熱水分・力学の連成解析の基礎方程式を解くために必要な、式(8.36)中の要素係数行列と要素流束行列、要素外力行列を示す。まず、未知数を  $T$ 、 $P_i$ 、 $\mathbf{u}$  として基礎方程式を離散化するため、式(8.3)の右辺の時間微分と式(8.24)と(8.27)の左辺を以下のように変形する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \mathbf{D}(\boldsymbol{\varepsilon} - \alpha(T - T_{ref})\mathbf{I}) - b(S_i P_i + S_l P_l)\mathbf{I} \right] = & - \left[ \alpha \mathbf{D} \mathbf{I} + b \frac{\partial}{\partial T} (S_i P_i + S_l P_l) \mathbf{I} \right] \frac{\partial T}{\partial t} \\ & - \frac{\partial}{\partial P_i} \left[ b(S_i P_i + S_l P_l) \mathbf{I} \right] \frac{\partial P_i}{\partial t} + \mathbf{D} \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (CT - H_{li} M_i) = & \left[ \frac{\partial}{\partial T} (CT - H_{li} M_i) \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \left[ \frac{\partial}{\partial P_i} (CT - H_{li} M_i) \right] \frac{\partial P_i}{\partial t} \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{vol}} (CT - H_{li} M_i) \right] \frac{\partial \varepsilon_{vol}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (M_i + M_l) = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (M_i + M_l) \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \left[ \frac{\partial}{\partial P_i} (M_i + M_l) \right] \frac{\partial P_i}{\partial t} + \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{vol}} (M_i + M_l) \right] \frac{\partial \varepsilon_{vol}}{\partial t} \quad (\text{D.3})$$

ここで、第8章と第9章では解析を二次元で行ったため、式(D.1)から(D.3)中の単位テンソル  $\mathbf{I}$  を次の行列  $\mathbf{m}$  で置き換える。

$$\mathbf{m} = [1 \quad 1 \quad 0]^T \quad (\text{D.4})$$

また、 $\mathbf{u}$  は第1軸と第2軸方向の変位を成分にもつベクトルであり、ひずみテンソル  $\boldsymbol{\varepsilon}$  は以下のようにあらわすことができる。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = [\varepsilon_{11} \quad \varepsilon_{22} \quad \varepsilon_{12}]^T \quad (\text{D.5})$$

ただし、 $\mathbf{u}$  と  $\boldsymbol{\varepsilon}$  の間には次の関係がある。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_1} \end{bmatrix} \mathbf{u} \quad (\text{D.6})$$

さらに、式(D.2)と(D.3)中の体積ひずみ $\varepsilon_{vol}$ は次のようにあらわされる。

$$\varepsilon_{vol} = \mathbf{m}^T \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{m}^T \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_1} \end{bmatrix} \mathbf{u} \quad (\text{D.7})$$

これらの関係を式(D.1)から(D.3)に用いると、要素係数行列は以下のように書ける。

$$\mathbf{C}_{TT} = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial T} (CT - H_{ii} M_i) \mathbf{N}^T \mathbf{N} d\Omega \quad (\text{D.8})$$

$$\mathbf{C}_{TP} = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial P_i} (CT - H_{ii} M_i) \mathbf{N}^T \mathbf{N} d\Omega \quad (\text{D.9})$$

$$\mathbf{C}_{Tu} = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{vol}} (CT - H_{ii} M_i) \mathbf{N}^T \mathbf{m}^T \mathbf{B} d\Omega \quad (\text{D.10})$$

$$\mathbf{C}_{PT} = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial T} (M_i + M_l) \mathbf{N}^T \mathbf{N} d\Omega \quad (\text{D.11})$$

$$\mathbf{C}_{PP} = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial P_i} (M_i + M_l) \mathbf{N}^T \mathbf{N} d\Omega \quad (\text{D.12})$$

$$\mathbf{C}_{Pu} = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{vol}} (M_i + M_l) \mathbf{N}^T \mathbf{m}^T \mathbf{B} d\Omega \quad (\text{D.13})$$

$$\mathbf{C}_{\mathbf{uT}} = -\int_{\Omega} \left[ \alpha \mathbf{B}^T \mathbf{D} + b \frac{\partial}{\partial T} (S_i P_i + S_l P_l) \mathbf{B}^T \right] \mathbf{m} \mathbf{N} d\Omega \quad (\text{D.14})$$

$$\mathbf{C}_{\mathbf{uP}} = -\int_{\Omega} b \frac{\partial}{\partial P_l} (S_i P_i + S_l P_l) \mathbf{B}^T \mathbf{m} \mathbf{N} d\Omega \quad (\text{D.15})$$

$$\mathbf{C}_{\mathbf{uu}} = \int_{\Omega} \mathbf{B}^T \mathbf{D} \mathbf{B} d\Omega \quad (\text{D.16})$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{TT}} = \int_{\Omega} \nabla \mathbf{N}^T \lambda \nabla \mathbf{N} d\Omega + \int_{\Gamma} h \mathbf{N}^T d\Gamma \quad (\text{D.17})$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{PP}} = \int_{\Omega} \nabla \mathbf{N}^T \lambda'_p \nabla \mathbf{N} d\Omega \quad (\text{D.18})$$

ただし、 $\Omega$ と $\Gamma$ はそれぞれ要素の占める領域とその境界をあらわし、 $\mathbf{N}$ は要素形状関数行列である。 $\mathbf{N}$ と $\nabla \mathbf{N}$ 、 $\mathbf{B}$ は以下のように書ける。

$$\mathbf{N} = [N_1 \quad N_2 \quad N_3 \quad N_4] \quad (\text{D.19})$$

$$\nabla \mathbf{N} = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x_1} & \frac{\partial N_2}{\partial x_1} & \frac{\partial N_3}{\partial x_1} & \frac{\partial N_4}{\partial x_1} \\ \frac{\partial N_1}{\partial x_2} & \frac{\partial N_2}{\partial x_2} & \frac{\partial N_3}{\partial x_2} & \frac{\partial N_4}{\partial x_2} \end{bmatrix} \quad (\text{D.20})$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x_1} & 0 & \frac{\partial N_2}{\partial x_1} & 0 & \frac{\partial N_3}{\partial x_1} & 0 & \frac{\partial N_4}{\partial x_1} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial x_2} & 0 & \frac{\partial N_2}{\partial x_2} & 0 & \frac{\partial N_3}{\partial x_2} & 0 & \frac{\partial N_4}{\partial x_2} \\ \frac{\partial N_1}{\partial x_2} & \frac{\partial N_1}{\partial x_1} & \frac{\partial N_2}{\partial x_2} & \frac{\partial N_2}{\partial x_1} & \frac{\partial N_3}{\partial x_2} & \frac{\partial N_3}{\partial x_1} & \frac{\partial N_4}{\partial x_2} & \frac{\partial N_4}{\partial x_1} \end{bmatrix} \quad (\text{D.21})$$

また、本研究で行った解析では平面ひずみ状態を仮定したため、弾性剛性テンソルは次のように書ける。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \frac{1 - \nu_{13}\nu_{31}}{E_1} & -\frac{\nu_{12} + \nu_{13}\nu_{32}}{E_1} & 0 \\ -\frac{\nu_{21} + \nu_{31}\nu_{23}}{E_2} & \frac{1 - \nu_{23}\nu_{32}}{E_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix}^{-1} \quad (\text{D.22})$$

次に、要素流束行列と要素外力行列は平衡凍結過程で以下の式であらわされる。

$$\mathbf{f}_r = -\int_{\Gamma} (Q - hT_{out}) \mathbf{N}^T d\Gamma \quad (\text{D.23})$$

$$\mathbf{f}_p = -\int_{\Gamma} \mathcal{J} \mathbf{N}^T d\Gamma \quad (\text{D.24})$$

$$\frac{\partial \mathbf{f}_u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Gamma} \mathbf{N}_u^T t d\Gamma \quad (\text{D.25})$$

ここで、 $\mathbf{N}_u$  は要素形状関数行列であるが、変位はベクトル変数であるため  $\mathbf{N}$  とは異なる要素をもつ。

$$\mathbf{N}_u = \begin{bmatrix} N_1 & 0 & N_2 & 0 & N_3 & 0 & N_4 & 0 \\ 0 & N_1 & 0 & N_2 & 0 & N_3 & 0 & N_4 \end{bmatrix} \quad (\text{D.26})$$

一方で、非平衡凍結過程では氷の飽和度の変化量 ( $\partial S_i / \partial t$ ) が式(8.16)によって直接与えられる。そこで、未知変数を  $T$ 、 $P_i$ 、 $\mathbf{u}$ 、 $S_i$  として式(8.3)の右辺と式(8.24)と(8.27)の左辺を変形し、式(D.23)から式(D.25)の代わりに以下の式を得る。

$$\mathbf{f}_r = -\int_{\Gamma} (Q - hT_{out}) \mathbf{N}^T d\Gamma - \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial S_i} (CT - H_{ii} M_i) \frac{\partial S_i}{\partial t} \mathbf{N}^T d\Omega \quad (\text{D.27})$$

$$\mathbf{f}_p = -\int_{\Gamma} \mathcal{J} \mathbf{N}^T d\Gamma - \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial S_i} (M_i + M_l) \frac{\partial S_i}{\partial t} \mathbf{N}^T d\Omega \quad (\text{D.28})$$

$$\frac{\partial \mathbf{f}_u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Gamma} \mathbf{N}_u^T t d\Gamma + \int_{\Omega} b \frac{\partial}{\partial S_i} (S_i P_i + S_l P_l) \frac{\partial S_i}{\partial t} \mathbf{B}^T \mathbf{m} d\Omega \quad (\text{D.29})$$

## 記号表

### スカラ

$a$	温度の変化による各相の占める空隙の体積の変化をあらわす係数 [ $K^{-1}$ ]	$I$	湿潤材料を透過した後のガンマ線強度 [cps]
$A$	材料の単位体積中に存在する界面の面積 [ $m^2/m^3$ ]	$I_d$	乾燥材料を透過した後のガンマ線強度 [cps]
$A_w$	Water absorption coefficient [ $kg/(m \cdot s^{1/2})$ ]	$J$	質量流速密度 [ $kg/(m^2 \cdot s)$ ]
$b$	Biot 係数	$k_a$	透気係数 [m/s]
$B$	反応速度式における前指数因子 [ $t^{-1}$ ]	$k_b$	ボルツマン定数 [J/K]
$c$	比熱 [ $J/(kg \cdot K)$ ]	$K$	体積弾性係数 [Pa]
$C$	湿潤材料の容積比熱 [ $J/(m^3 \cdot K)$ ]	$L$	解析領域の幅 [m]
$d$	試験体の厚さ [m]	$m$	平衡含水率曲線の近似式中の定数
$D_w$	質量含水率勾配の水分拡散係数 [ $kg/(m \cdot s(kg/m^3))$ ]	$M$	材料の単位体積中に存在する水分の質量 [ $kg/m^3$ ]
$D_w$	容積含水率勾配の水分拡散係数 [ $kg/(m \cdot s(m^3/m^3))$ ]	$n$	平衡含水率曲線の近似式中の定数
$e$	見かけの活性化エネルギー [J/mol]	$N$	圧力の変化による空隙率の変化をあらわす係数 [Pa]
$E$	Young 係数 [Pa]	$N_{jk}$	$k$ 相の圧力の変化による $j$ 相が占める空隙の体積の変化をあらわす係数 (ただし、 $j$ 相と $k$ 相は液水か氷のいずれか) [Pa]
$E_{45}$	直交異方性の軸と $45^\circ$ の角度をなす方向の Young 係数 [Pa]	$p$	水頭 [m]
$f_f$	凍結融解過程における材料の平衡含水率関係	$P$	圧力 [Pa]
$f_u$	非凍結過程における不飽和材料の平衡含水率関係	$P_{atm}$	大気圧 [Pa]
$F$	反応速度式中の氷の飽和度の関数	$P_c$	毛管圧 [Pa]
$g$	重力加速度 [ $m/s^2$ ]	$P_h$	Powers の理論に基づいて求められる Hydraulic pressure [Pa]
$G$	せん断弾性係数 [Pa]	$P_w$	結晶が細孔壁に加える圧力 [Pa]
$G_{jk}$	$k$ 軸に垂直な面上の $j$ 軸方向のせん断弾性係数 [Pa]	$P^*$	空隙の圧力 [Pa]
$h$	熱伝達率 [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]	$q$	均質核生成と不均質核生成が起こる際の自由エネルギー障壁の比をあらわすパラメータ
$h'$	物質伝達係数 [ $kg/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$ ]	$Q$	熱流束密度 [ $W/m^2$ ]
$H$	単位質量当たりのエンタルピー [J/kg]	$Q_f$	凍結時に試験体から放出される熱量 [J]
$H_{gl}$	蒸発潜熱 [J/kg]		
$H_{li}$	融解潜熱 [J/kg]		



$r$	細孔半径 [m]	$\gamma_{li}$	固液間の界面張力 [N/m]
$r_a$	気泡の半径 [m]	$\Delta G_{H^*}$	球状粒子上で不均質核生成が起こる場合の自由エネルギー障壁 [J]
$r_f$	異物粒子の半径 [m]	$\Delta G_v$	氷と液水の単位体積当たりの自由エネルギーの差 [J/m <sup>3</sup> ]
$r_s$	気泡の周辺の球形の領域の半径 [m]	$\Delta G^*$	均質核生成が起こる場合の自由エネルギー障壁 [J]
$r^*$	臨界半径 [m]	$\Delta s$	融解エントロピー [J/(K·m <sup>3</sup> )]
$R$	モル気体定数 [J/(K·mol)]	$\varepsilon$	ひずみ
$R'$	気体定数 [J/(K·kg)]	$\varepsilon_{vol}$	体積ひずみ
$s$	単位質量当たりのエントロピー [J/(K·kg)]	$\zeta$	質量 [kg]
$S$	飽和度	$\zeta_{sum}$	質量の総和 [kg]
$t$	時間 [s]	$\eta$	Boltzmann 変数 [m·s <sup>1/2</sup> ]
$T$	温度 [K]	$\theta$	質量減弱係数 [m <sup>2</sup> /kg]
$T_f$	過冷却解消温度 [K]	$\vartheta$	表面パラメータ
$T_{li}$	バルク水の融点 [K]	$\Theta$	凍結により生じる圧力の計算過程で用いる係数
$T_{ref}$	基準とする温度 [K]	$\kappa_{iw}$	氷が細孔壁と面する箇所での界面の曲率 [m <sup>-1</sup> ]
$u$	反応速度式中の定数	$\kappa_{li}$	固液界面の曲率 [m <sup>-1</sup> ]
$U$	空隙内の界面自由エネルギーの総和 [J/m <sup>3</sup> ]	$\lambda$	熱伝導率 [W/(m·K)]
$v$	反応速度式中の定数	$\lambda_p$	水圧勾配の透水係数 [kg/(m·s·Pa)]
$V$	単位体積の純粋液体中で均質核生成が起こる確率 [m <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$\lambda_T$	温度勾配の水分伝導率 [kg/(m·s·K)]
$V'$	球状粒子 1 つを核として不均質核生成が起こる確率 [s <sup>-1</sup> ]	$\lambda'_\mu$	自由水基準の水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率 [kg/(m·s(J/kg))]
$w, w'$	質量含有率 [kg/m <sup>3</sup> ]	$\mu$	化学ポテンシャル [J/kg]
$w_0$	質量含水率の初期値 [kg/m <sup>3</sup> ]	$\mu_f$	自由水基準の水分化学ポテンシャル [J/kg]
$w_b$	吸水面における質量含水率 [kg/m <sup>3</sup> ]	$\nu$	Poisson 比
$x, y$	直交座標系における位置 [m]	$\nu_{jk}$	$k$ 軸方向の荷重により生じる $j$ 軸方向の変形に対応する Poisson 比
$z, z'$	極座標系における位置 [m]	$\xi$	変数
$\alpha$	線膨張係数 [K <sup>-1</sup> ]	$\pi$	円周率
$\alpha_\phi$	温度変化による空隙率の変化をあらわす係数 [K <sup>-1</sup> ]	$\Pi$	凍結により生じる圧力の計算過程で用いる係数 [Pa]
$\beta$	平衡含水率曲線の近似式中の定数 [m <sup>-1</sup> ]	$\rho$	密度 [kg/m <sup>3</sup> ]
$\gamma$	界面張力 [N/m]		
$\gamma_{gl}$	気液間の界面張力 [N/m]		

$\rho^0$	密度の初期値 [kg/m <sup>3</sup> ]	$\chi$	Bishop の有効応力係数
$\tau$	均質核生成と不均質核生成が起こる際の自由エネルギー障壁の比の計算に用いるパラメータ	$\psi$	容積含有率 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\nu$	溶液中の異物粒子の半径と臨界半径の比	$\psi_0$	含水率の初期値 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\phi$	空隙率 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	$\psi_c$	毛管飽和時の含水率 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\phi_0$	空隙率の初期値 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	$\psi_{li}$	相変化を起こした液水の含有率 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\phi$	空隙率の増分 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	$\psi_r$	残留含水率 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\Phi$	相対湿度	$\psi_{sat}$	飽和時の含水率 [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
		$\omega$	材料に含まれる液水と氷の質量の和に対する氷の質量の比

### 二階以上のテンソル・行列

<b>b</b>	Biot 係数テンソル	$\alpha$	線膨張係数テンソル [K <sup>-1</sup> ]
<b>D</b>	弾性剛性テンソル [Pa]	$\delta$	Kronecker のデルタ
<b>F</b>	物体力 [N/m <sup>3</sup> ]	$\varepsilon$	ひずみテンソル
<b>I</b>	二階の単位テンソル	$\lambda$	熱伝導率テンソル [W/(m·K)]
<b>J</b>	水分流束密度ベクトル [kg/(m <sup>2</sup> ·s)]	$\lambda'_p$	水圧勾配の透水係数テンソル [kg/(m·s·Pa)]
<b>n</b>	法線方向の単位ベクトル	$\lambda'_T$	温度勾配の水分伝導率テンソル [kg/(m·s·K)]
<b>N</b> , <b>N<sub>u</sub></b>	要素形状関数行列	$\lambda'_\mu$	自由水基準の水分化学ポテンシャル勾配の水分伝導率テンソル [kg/(m·s(J/kg))]
<b>P<sub>e</sub></b>	要素水圧行列 [Pa]	$\sigma$	応力テンソル [N/m <sup>2</sup> ]
<b>Q</b>	熱流速密度ベクトル [W/m <sup>2</sup> ]	$\sigma^t$	全応力テンソル [N/m <sup>2</sup> ]
<b>t</b>	外力ベクトル [N/m <sup>2</sup> ]	$\sigma'$	有効応力テンソル [N/m <sup>2</sup> ]
<b>T<sub>e</sub></b>	要素温度行列 [K]		
<b>u</b>	変位ベクトル [m]		
<b>u<sub>e</sub></b>	要素変位行列 [m]		

### 添え字

1, 2, 3	直交座標系における軸	<i>l</i>	液水
<i>a</i>	空気	<i>out</i>	外界
<i>d</i>	乾燥材料	<i>s</i>	固体実質部
<i>f<sub>i</sub></i>	異物粒子と氷の界面	<i>surf</i>	表面
<i>f<sub>l</sub></i>	異物粒子と液水の界面	<i>s<math>\alpha</math></i>	固体実質部と相 $\alpha$ 間の界面
<i>g</i>	気相	<i>s<math>\beta</math></i>	固体実質部と相 $\beta$ 間の界面
<i>i</i>	氷	<i>t</i>	材料の厚さ方向の軸
		<i>v</i>	材料の厚さに垂直な方向の軸

$\alpha\beta$  相 $\alpha$ と相 $\beta$ 間の界面

上付き文字

$C$  固液界面の圧力差

$T$  温度変化

$H$  凍結時の水分の体積変化

## 本研究に関する発表論文

### 査読付き論文

1. 福井一真, 伊庭千恵美, 銚井修一, 小椋大輔, "多孔質建築材料内の空気圧が水分移動に与える影響の検討," *日本建築学会環境系論文集*, vol. 83, pp.39-47, 2018.
- 1'. Kazuma Fukui, Chiemi Iba, Shuichi Hokoi and Daisuke Ogura, "Effect of air pressure on moisture transfer inside porous building materials," *Japan Architectural Review*, vol. 1, pp. 538-47, 2018 (発表論文1の翻訳論文).

### 国際学会での発表論文

2. Kazuma Fukui, Chiemi Iba, Madoka Taniguchi, Kouichi Takahashi, and Daisuke Ogura, "Experimental investigation and hygrothermal modelling of freeze-thaw process of saturated fired clay materials including supercooling phenomenon," In *Proceedings of the 12th Nordic Symposium on Building Physics (NSB2020)*, 2020.
3. Koki Yamada, Chiemi Iba, Tomoko Uno, Kazuma Fukui, and Daisuke Ogura, "Investigation on deterioration mechanism of tuff stones used as exteriors at the former Koshien Hotel," In *Proceedings of the 12th Nordic Symposium on Building Physics (NSB2020)*, 2020.
4. Kazuma Fukui, Chiemi Iba, Madoka Taniguchi, Kouichi Takahashi, and Daisuke Ogura, "Investigation of thermal, moisture, and mechanical properties of wet and dry fired clay materials to assess frost damage risk," In *Proceedings of the 4th Central European Symposium on Building Physics (CESBP 2019)*, 2019.
5. Kazuma Fukui, Chiemi Iba, Shuichi Hokoi and Daisuke Ogura, "Effect of air pressure on moisture transfer inside porous building materials: Three-dimensional behavior of moisture and air," In *Proceedings of the 7th International Building Physics Conference (IBPC2018)*, 2018
6. Kazuma Fukui, Chiemi Iba and Shuichi Hokoi, "Moisture behavior inside building materials treated with silane water repellent," In *Proceedings of the 11th Nordic Symposium on Building Physics (NSB2017)*, 2017.
7. Chiemi Iba, Kazuma Fukui and Shuichi Hokoi, "Moisture characteristics of water-repellent consolidants and their applicability to existing buildings," In *Proceedings of Thermophysics 2016*, 2016

### 国内学会での発表論文

11. 福井一真, 伊庭千恵美, 谷口円, 高橋光一, 小椋大輔, "水で飽和した焼成材料内の過冷却を考慮した熱水分同時移動モデル," *日本建築学会 2020 年度大会 (関東) 学術講演梗概集, 環境工学*, pp. 951-52, 2020.

12. 伊庭千恵美, 福井一真, 谷口円, 高橋光一, 小椋大輔, "凍結融解による材料変形と温度条件および含水率の関係の検討: 熱力学的アプローチによる多孔質材料の凍害機構の検討 その3," *日本建築学会 2020 年度大会 (関東) 学術講演梗概集, 環境工学*, pp. 949-50, 2020.
13. 山田皓貴, 伊庭千恵美, 宇野朋子, 福井一真, 小椋大輔, "凝灰岩の熱伝導率と平衡含水率の測定: 旧甲子園ホテルの外装材保存に関する研究 その3," *日本建築学会 2020 年度大会 (関東) 学術講演梗概集, 環境工学*, pp. 975-76, 2020.
14. 山田皓貴, 伊庭千恵美, 宇野朋子, 福井一真, 小椋大輔, "旧甲子園ホテルの凝灰岩外装材の熱水分物性値の測定と平衡含水率の測定方法に関する研究," *日本建築学会近畿支部研究報告集, 第60号, 環境系*, pp. 305-08, 2020.
15. 山田皓貴, 伊庭千恵美, 宇野朋子, 福井一真, 小椋大輔, "甲子園会館に用いられる凝灰岩外装材の保存に関する研究: 現地環境条件調査と物性値測定による劣化メカニズムの検討," *日本文化財科学会第37回大会研究発表要旨集*, P-060, 2020.
16. 伊庭千恵美, 福井一真, 谷口円, 高橋光一, 小椋大輔, "4種類の材料の凍結融解過程のエネルギー変化と変形挙動: 熱力学的アプローチによる多孔質材料の凍害機構の検討 その2," *日本建築学会 2019 年度大会 (北陸) 学術講演梗概集, 環境工学II*, pp. 21-22, 2019.
17. 山田皓貴, 伊庭千恵美, 宇野朋子, 福井一真, 小椋大輔, "外装材に使用される凝灰岩の熱水分物性値: 旧甲子園ホテルの外装材保存に関する研究 その2," *日本建築学会 2019 年度大会 (北陸) 学術講演梗概集, 環境工学II*, pp.65-66, 2019.
18. 福井一真, 伊庭千恵美, 谷口円, 高橋光一, 小椋大輔, "熱力学的アプローチによる多孔質材料の凍害機構の検討: 4種類の材料の凍結融解過程のエネルギー変化と変形挙動," *日本建築学会近畿支部研究報告集, 第59号, 環境系*, pp. 233-36, 2019.
19. 山田皓貴, 伊庭千恵美, 宇野朋子, 福井一真, 小椋大輔, "旧甲子園ホテルの凝灰岩外装材の劣化に環境条件と熱水分物性値が及ぼす影響の検討," *日本建築学会近畿支部研究報告集, 第59号, 環境系*, pp. 209-12, 2019.
20. 伊庭千恵美, 福井一真, "建築材料の表面撥水処理による凍害抑制の可能性と課題," *第48回熱シンポジウム「湿気の仕組み・制御・評価」*, pp. 41-46, 2018.
21. 福井一真, 伊庭千恵美, 銚井修一, 小椋大輔, "多孔質建築材料内の空気圧が水分移動に与える影響の検討: ピンホール形状と吸水速度の関係," *日本建築学会 2018 年度大会 (東北) 学術講演梗概集, 環境工学II*, pp. 119-20, 2018.
22. 伊庭千恵美, 福井一真, 谷口円, "熱力学的アプローチによる多孔質材料の凍害機構の検討: その1 試料の特性と DSC 測定条件の検討," *日本建築学会 2018 年度大会 (東北) 学術講演梗概集, 環境工学II*, pp. 125-26, 2018.

23. 福井一真, 伊庭千恵美, 銚井修一, 小椋大輔, "多孔質建築材料内の空気圧が水分移動に与える影響の検討: ピンホールを設けた試験体の吸水実験と空気・水分同時移動解析," *日本建築学会近畿支部研究報告集*, 第 58 号, 環境系, pp. 141-44, 2018.
24. 福井一真, 伊庭千恵美, 銚井修一, 小椋大輔, "表面含浸材が多孔質建築材料内の空気圧および水分移動に与える影響の検討: 空気圧を考慮した水分移動の解析," *日本建築学会 2017 年度大会 (中国) 学術講演梗概集*, 環境工学 II, pp.175-76, 2017.
25. 福井一真, 伊庭千恵美, 銚井修一, 小椋大輔, "表面含浸材が多孔質建築材料内の空気圧および水分移動に与える影響の検討," *日本建築学会近畿支部研究報告集*, 第 57 号, 環境系, pp.17-20, 2017.
26. 福井一真, 伊庭千恵美, 吉岡瑞穂, 銚井修一, "防水・撥水剤が建築材料内の水分移動・蓄積に与える影響 (その 1) : 浸透系撥水剤の液相水分伝導率," *日本建築学会 2016 年度大会 (九州) 学術講演梗概集*, 環境工学 II, pp. 503-04, 2016.
27. 福井一真, 伊庭千恵美, 吉岡瑞穂, 銚井修一, "防水・撥水剤が建築材料内の水分移動・蓄積に与える影響 (その 1) : 浸透系撥水剤の液相水分伝導率," *日本建築学会近畿支部研究報告集*, 第 56 号, 環境系, pp.165-68, 2016.
28. 福井一真, 伊庭千恵美, 吉岡瑞穂, 銚井修一, "屋外文化財への適用を目的とした撥水剤処理された建築材料の曝露試験," *日本文化財科学会第 33 回大会研究発表要旨集*, pp. 262-263, 2016.

## 謝辞

京都大学教授・小椋大輔博士には、指導教員として研究と学位論文の執筆が円滑に進むようきめ細かなご配慮をいただきました。また、論文の内容や構成に対し多くのご指導をいただきました。深く感謝いたします。

本論文を執筆するに当たり、京都大学准教授・伊庭千恵美博士には研究の指針を与えていただいただけでなく、ご自身の研究の傍ら研究のすべての面において惜しみないご指導と助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

学部生の時に指導教員としてご指導いただいた京都大学名誉教授・銚井修一博士には、ご退官後も本研究について多くのことをご教授いただくことができました。深く感謝いたします。

学位論文の副査として本研究に対し数多くのご指摘と、励ましをいただいた京都大学教授・高野靖博士と同・原田和典博士に深く感謝の意を表します。

北海道立総合研究機構・谷口円博士と同・高橋光一氏には、熱分析手法を用いた実験を行うに当たり惜しみないご助力をいただきました。本研究で得られた成果の一部はその賜物であり、心よりお礼申し上げます。

KU Leuven 教授・Staf Roels 博士と同・Hans Janssen 博士には、留学中に研究内容に対するご意見・ご指摘をいただき、本研究で用いた有限要素法解析の基礎をご教授いただきました。深く感謝の意を表します。

日本建築学会大会、日本建築学会近畿支部研究発表会、日本文化財科学会大会、Nordic Symposium on Building Physics、International Building Physics Conference、Central European Symposium on Building Physics における研究発表に対し、ご質問・ご意見をいただいた先生方に深くお礼申し上げます。

機会あるごとに研究内容についてのご質問をいただき、議論をしていただいた京都大学助教・高取伸光博士に深く感謝いたします。また、京都大学大学院生・山田皓貴氏には貴重な現地調査・実験・数値解析の結果を共有していただき勉強になりました。感謝いたします。

研究が円滑に進むようサポートしてくださった京都大学事務補佐員・木内隆子氏と同・名取幹子氏に厚くお礼申し上げます。また、ともに研究を行い、励ましをいただいた小椋・伊庭研究室の学生の皆様に深く感謝の意を表します。

最後に、力学に関する知識に乏しい筆者に種々ご教示いただいた京都大学大学院生・林和希氏に感謝の意を表します。

本研究で行った熱分析には、北海道立総合研究機構の設備を用いた。また、本研究の一部は JSPS 科研費の助成によるものである。