

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06641

研究課題名（和文）破壊力学（エネルギー論）に基づく凍害機構の新たな解釈の提案

研究課題名（英文）Proposal of new explanation of frost damage mechanism based on fracture mechanics and energetics

研究代表者

伊庭 千恵美（Iba, Chiemi）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10462342

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、多孔質建築材料の凍害に着目し、熱分析装置を用いた熱力学的アプローチから材料の破壊エネルギーの定量化を試みた。微小試験体を用いた示差走査熱量計（DSC）による試料の凍結・融解に伴う放熱・吸熱量の測定では、装置の精度上破壊エネルギーの検出は困難であった。熱機械分析（TMA）では、含水率の異なる試料を用いて測定を行い、飽和度とひずみの関係を調べた。実大試料を用いた凍結融解実験を行い、試料の温度変化を測定した。実験に対応した数値解析では、既往の三相系熱水分同時移動理論に、DSCで得られた氷の生成速度を関数として入力し、実験で得られた過冷却解消による急激な温度変化を再現することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

建築材料の分野ではこれまで、凍害の根本的な原因である水の相変化と、材料力学的な局所破壊を共通の物差しとなるエネルギーで論じることはなされておらず、その点を結び付けようとした試みは学術的に意義があると考えられる。破壊エネルギーを検出するには至らなかったが、今後より精度の高い機器を用いて測定するための基礎情報が得られた。

また、実験により急激な過冷却解消という現象が凍結による材料損傷の主原因ではないかと推察し、過冷却解消過程の温度変化を数値解析により再現できたことは、今後の過冷却解消時の変形および材料損傷を予測する手法の構築につながる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on frost damage of porous building materials and tried to quantify the fracture energy of the materials by a thermodynamic approach using a thermal analysis apparatus. The amount of heat dissipation/absorption associated with freezing/thawing of minute specimen was measured using a DSC. Detecting the fracture energy was found difficult due to the precision of the apparatus. In TMA, the relation between the maximum and residual strains and the degree of saturation was investigated using specimens with different water contents.

A freeze-thaw experiment was conducted using a real-size sample to obtain the data of temperature change of the sample. The rapid temperature increase due to elimination of supercooling observed in the experiment was reasonably reproduced by the numerical analysis corresponding to the experiment, in which the ice formation rate obtained by DSC was applied to the existing three-phase heat and moisture simultaneous transfer theory.

研究分野：建築環境工学

キーワード：凍害 熱力学 過冷却 DSC TMA 多孔質材料 熱水分同時移動解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 建築材料の凍害発生メカニズムについて

建築材料の耐久性に水分が与える影響は大きく、寒冷地では、材料内部に蓄積した水分が凍結・融解を繰り返すことにより劣化を生じる「凍害」がまだ克服すべき課題となっている。凍害を受けたコンクリートや瓦では材料内部に多くのマイクロクラックが観察されており¹⁾、凍害は局所的な微破壊の累加の結果であると考えられる。凍結融解過程で系を出入りする熱エネルギーの一部が材料に仕事をし、破壊エネルギーとして吸収される結果、塑性的な変形に至るのが凍害の現象であるといえる。様々なアプローチにより多孔質材料内の水分の凍結融解、およびそれに伴う応力やひずみの計算手法が検討されているが²⁾³⁾、凍結による破壊エネルギーを定量的に示し、凍害発生メカニズムを明らかにした研究はない。

(2) 凍結融解時に材料を破壊するエネルギーの抽出について

熱分析の一種である TMA（熱機械分析）を用いた測定で、凍結過程で過冷却水の急激な凍結に伴うモルタルの急激な長さ変化と温度上昇が観察されている。また、凍結融解過程の系の内外に移動する熱エネルギーを DSC（示差走査熱量計）により測定すると、融解に要するエネルギー量の方が多く検出される場合がある。これを、材料を出入りする熱エネルギーの一部が材料に仕事をし、破壊に要するエネルギーとして吸収された結果とみなし、熱力学的なアプローチから破壊エネルギーを抽出することで、新たな凍害機構を提示できるのではないかと考えたのが本研究の着想に至った経緯である。

2. 研究の目的

本研究は、熱分析装置（DSC、TMA）を用いた熱力学的アプローチから破壊エネルギーを定量化し、材料物性や引張り強度等の力学的性質、凍結融解作用下での変形、凍結融解過程における材料内熱水分分布を総合的に取り扱い、材料内の応力やひずみの発生プロセスを明確にすることで、多孔質材料の凍害機構の新たな解釈を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は焼成材料を対象とし、種々の実験では 1000℃と 1100℃で焼成した瓦板（それぞれ R1、R2 と呼ぶ）を主に用いるが、一部の実験においては比較のため市販のレンガ（BR）、セメントペースト（CP）、ケイ酸カルシウム板（CSB）も対象とする。CP の水セメント比は 40%とし、打設後 1 週間の封かん養生後、約 3 週間の水中養生を経たものを用いる。CSB は耐凍害性の低い材料の例として位置づけ選択した。各材料について基本的な性質を調べるため、細孔径分布、乾燥密度、真空飽和含水率、熱伝導率等の測定を行った。

(1) DSC を用いた凍結融解過程での破壊エネルギー抽出手法の検討

- ・熱流束 DSC によるエネルギー変化量の測定結果から破壊により吸収されたエネルギーを求める手法を検討する。測定にはセイコーインスツル株式会社製の DSC6200 を用いる。
- ・安定した測定結果を取得するための試料の量や寸法、測定時の温度勾配等の測定条件、作業手順に係る最適な設定を決定し、測定手法を構築する。さらに、DSC 測定結果から凍結水量、過冷却水量、エネルギー変化量を算出する。
- ・凍結最低温度や温度勾配を変えた実験を行う。

(2) TMA を用いた凍結融解過程の材料のひずみの測定

- ・TMA を用いて凍結融解作用下での長さ変化挙動を測定し、残留変形のデータを取得。測定にはセイコーインスツル株式会社製の TMA/SS6100 を用いる。
- ・凍結融解過程の降温・昇温速度と材料の変形挙動の関係について検討する。
- ・TMA 中の材料表面からの蒸発量と変形挙動の関係について検討する。

(3) 材料内熱水分・ひずみ分布の解析

- ・凍結融解条件下における材料内の温度・液水・氷の分布を既往の三相系熱水分同時移動モデルを用いて解析する。その際、飽和条件だけではなく不飽和の条件も考慮する。

(4) 破壊力学に基づいた凍害メカニズムの検討

- ・対象材料の力学特性（引張り強度、圧縮強度、静弾性係数等）、破壊靱性の測定を行う。
- ・凍結融解試験を行い、劣化性状を把握する。
- ・DSC により求められる破壊エネルギーと TMA で得られる残留ひずみ、材料の力学特性、材料内の温度・水分の分布を対比させ凍害のメカニズムを検討する。

4. 研究成果

(1) DSC を用いた凍結融解過程での破壊エネルギー抽出手法の検討

① 測定条件・手順の検討

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る。この温度差から両物質に入力される熱流の差を定量的に求める

ことができるため、比熱既知の基準物質を用いることで試験体が放出・吸収する熱量を知ることができる。物質からの放熱がある場合は+の値、物質が吸熱する場合は-の値が出力される。

実験手順は、温度を最高温度に保った後、最低温度まで所定の降温速度で低下させ、一定時間保持した後、同じ昇温速度で最高温度まで上昇させるというものである。予備実験として、昇温・降温速度や最低温度等の条件を変えた測定を行い、測定開始前や移行時の温度保持時間を十分長く取る必要があることを確認した。具体的な実験方法は以下の通りである。

- ・容器の個体差による影響を補正するため、最初に空容器のみで測定を行う。
- ・次に、同容器の一方に、約 2mm 角に破碎した試料を真空吸水させ飽和状態としたものを封入し、装置内に設置する。本実験では基準物質を用いず、空容器との熱流の差を測定する。
- ・熱流束 DSC では凍結過程で放出される熱量と融解過程で吸収される熱量の微細な差を捉える必要があるため精密な温度制御が必要であり、測定の開始後および終了前と、昇温過程と降温過程のホールド時間を 25 分とした。
- ・測定前後の試料の質量を測定し、測定中の水分量の変化を確認する。

② エネルギー変化量の算定

本 DSC 装置を用いた実験において、材料が破壊を生じる際に発生する熱は DSC 装置による冷却に伴い放出されるため、凍結融解後の試験体のエネルギーは見かけ上減少すると考えた

降温・昇温速度を 2.0 [K/min.] とし、R1, R2, CB, CSB を対象に行った DSC 測定の結果の例を図 1 に示す。試験体が単位時間に吸収または放出する熱量[W]を時間について積分して得た試験体のエネルギー変化を、試験体の単位乾燥質量あたりの値として示したものである。なお、エネルギー変化量の基準は降温過程の 20 °C (R1 を用いた測定のみ 20 °C から測定を始めたため 17 °C) での値とした。CSB は飽和時の含水率が高く乾燥密度が小さく、単位乾燥質量あたりのエネルギー変化量の絶対値が他の材料よりかなり大きくなった

(図 1 右)。試験体の凍結融解後のエネルギー変化量の絶対値は、あらかじめ装置の精度検証のため行った脱イオン水での DCS 測定によるエネルギー変化量 (-19.0[mJ]) と同程度かそれより小さく、本測定において測定前後のエネルギー変化はほぼなかったとみなすことができる。

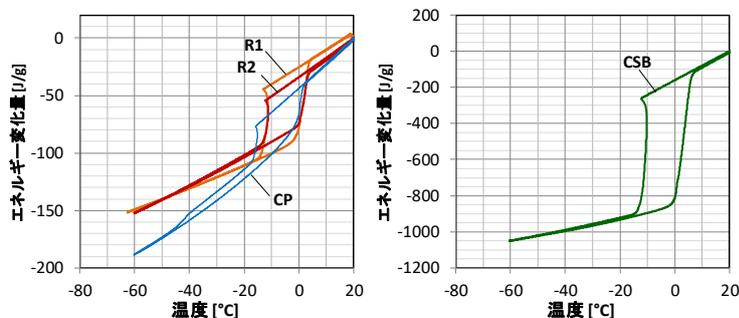


図1 DSCによるエネルギー変化量測定結果 (左: R1, R2, CP、右: CSB)

DSC の温度変化速度等の実験条件を試行錯誤し、再現性の高い放熱・吸熱量の測定を行うことができたこと、凍結水量の違いにより凍結融解時のエネルギー変化量が大きく異なることが確認できたことは成果と言えるが、当初の目的であった材料破壊時のエネルギー変化 (現象) を測定することはできなかった。装置の精度上、破壊エネルギーの検出は困難であることがわかったため、より精度よく検出できるよう装置を改良する必要性が示された。

(2) TMA を用いた凍結融解過程の材料のひずみの測定

① 飽和材料のひずみ変化と残留ひずみの測定

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。TMA の試験体は直径 4.2~4.5 mm、長さは 7~18mm 程度の円柱形とし、真空吸水させて飽和状態として試験に供した。試験時には、試験体を拘束しないよう表面の断湿処理は行わなかったため、試験体からの放湿を極力防ぐために測定開始後のホールド時間は DSC より短い 15 分とし、それ以外のホールド時間は 10 分とした。TMA の最低温度と、降温・昇温速度は DSC と同様として、種々の条件で測定を行った。

DSC と同様、R1, R2, CB, CSB を対象に行った TMA 測定で得られた材料のひずみ変化を図 2 に示す。いずれの試料も降温過程で過冷却解消とともに膨張し、その後温度低下とともに収縮するが、CP は他の材料に比べて過冷却解消時の膨張が他の材料と比べて明らかに小さかった (図 2 右○)。また、凍結融解を終えた試験体に生じた残留ひずみの値は R2 が最も大きくなった。

TMA の前後で試験体からの放湿量を確認するため質

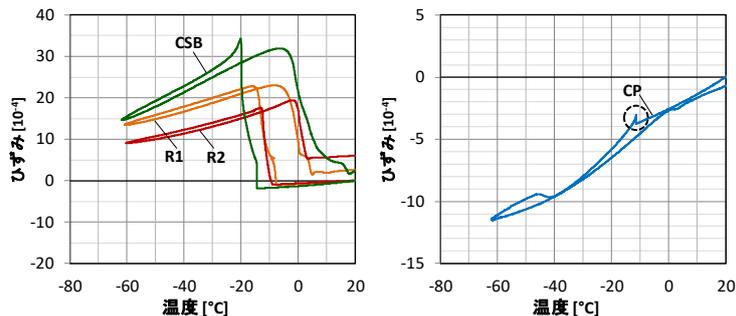


図2 TMAによるひずみ変化量測定結果 (左: R1, R2, CSB、右: CP)

量測定を行ったところ、試験時間の長さに応じて水分が蒸発していることが確認できた。水分量は凍結水量に関係し、ひずみ変化にも影響を与えると考えられるため、水分量を調節してTMA測定を行うこととした。

② 試験体乾燥による不飽和材料のひずみ変化の検討

試験体にはR1を用い、降温・昇温速度を5.0、10.0 [K/min.]とした。蒸発量とTMA結果の関係を確認するため、測定開始前のホールド時間を15から22.5、32.5分に変更し、実験中の蒸発量を調整して測定を行った。蒸発量が多い、ホールド時間が長い測定では想定通り凍結融解による最大ひずみと残留ひずみがともに小さくなった。全測定における測定前後の含水率の低下量と残留ひずみの関係を図3に示す。蒸発量が0.06 [m³/m³]以下の範囲では蒸発量と残留ひずみには明らかに負の相関があり、それ以上の範囲では残留ひずみが0に近い値をとった。既往研究⁴⁾⁵⁾では、レンガにおいて凍結による損傷が生じ得るcritical degree of saturationがそれぞれ0.8から0.9程度であることが示されており、本実験で用いた瓦板においても高い飽和度域で凍結による損傷度合いが大きく変化すると考えられる。

本実験により、材料の変形挙動は降温・昇温速度よりもむしろ試験体の含水率に大きく依存することが示唆されたため、今後、材料表面からの蒸発を少なくする試験方法を検討するとともに、TMAに対応する数値解析を行い凍結開始時の含水率を計算することで、含水率と材料変形との関係をより明確にする必要があるといえる。

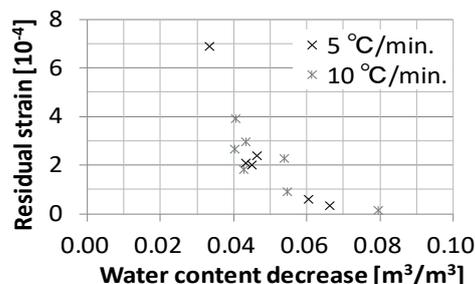


図3 TMA測定中の含水率の減少量と残留ひずみの関係

(3) 材料内熱水分・ひずみ分布の解析

① 既往の三相系熱水分同時移動モデルの改良

材料内水分の凍結・融解を熱水分同時移動解析においては、既往の解析モデル⁶⁾では凍結融解過程の計算に長時間費やしていたが、基礎式の一部を線形近似することにより、凍結時の計算速度を大幅に向上させた。さらに、その近似手法の適用範囲を明らかにした。

② 過冷却を考慮した材料内の含氷率変化の解析

DSCやTMA測定において、試験体内の過冷却水の凍結により、急激な温度上昇と変形が観察された。既往研究では過冷却を考慮した熱水分移動モデル⁷⁾や、力学との連成モデル⁸⁾が提案されているものの、その妥当性の検証は内部の温度・水分・ひずみの分布が小さい微小試験体を用いて行われており、通常の凍結融解実験の試験体や実際の建築部材への適用が可能な確認されていない。そこで、DSCの結果から含氷率の増加速度を求め、比較的大きい(21.0 mm×45.3 mm×96.5 mm)飽和材料の凍結融解実験の結果を再現する数値解析を試みた。これにより、従来の解析モデルでは再現できなかった過冷却解消時の急激な温度上昇を再現することができた。

今後、構築したモデルの不飽和材料への拡張と、過冷却解消過程の材料の力学挙動の検討をふまえ、熱水分・力学連成モデルの構築を行う足掛かりができたといえる。

(4) 破壊力学に基づいた凍害メカニズムの検討

① 材料物性値と凍結融解性状の関係

対象材料の凍結融解試験、引張強度試験、破壊靱性試験を行い、凍結融解による破壊発生メカニズムを検討するための基礎情報を蓄積した。また、材料の細孔径分布測定結果から、各材料の凍結温度を推定したが、DSCやTMAでは推定した温度を下回ってから急激に凍結が生じる現象(過冷却解消)が見られた。

② 当初の目的であったDSCによる破壊エネルギーの抽出について

材料の破壊時には熱が放出される。これは、この時に消費されるエネルギーが新生界面の形成だけでなく塑性変形や亀裂面の運動にも費やされ、熱に変換されるためであると考えられる。DSC測定中に試験体に破壊が起こる場合はその際に発生した熱がDSC装置による冷却に伴い放出され、凍結融解後の試験体のエネルギーは見かけ上減少することが考えられる。また、この減少分は破壊時の発熱量とみなせる。(1)で述べた通り、本測定においてはこの減少分を検出することはできなかったが、理論の再構築を行うことはできた。

③ DSCとTMAの関係

DSCでは破壊による明確なエネルギー変化量を検出することができなかったが、同条件で測定したTMAでは、いずれの試験体においても残留ひずみが計測されたことから、DSC中も破壊が起こったが、それに伴う発熱がかなり小さかったと考えられる。

また、材料によっては、凍結により同等のエネルギー変化を生じたにも関わらずTMAで検出した変形量が大きく異なる場合があることがわかった。過冷却解消時の試験体のエネルギー変化

量や放出される熱量は凍結水量と概ね比例関係があるため、細孔構造の違いや母材の力学特性の相違により破壊発生メカニズムが異なり、凍結水量が同程度でも変形の大きさに明らかな差が生じる可能性があることを示した。

④ 今後の研究の方向性

DSCにより時々刻々と得られるエネルギーから氷の生成速度および融解速度を求めると、生成速度の方がはるかに速いという結果が得られた。この急激な過冷却解消という現象が凍結による材料の損傷の大きな原因になっているのではないかと推察した。今後は過冷却が生じる条件を整理し、(3)で述べた過冷却を考慮した数値解析を併用することで、過冷却解消時の変形および材料の損傷を予測する手法を確立したいと考えている。

また、建築材料が実際に使用されている状況では、水分は完全に飽和の状態であるよりも、不飽和領域を含む分布をもつことが多い。このような水分の分布のある材料に対して、凍害が生じるメカニズムを明らかにしていく必要がある。

<引用・参考文献>

- 1) 谷口円, 伊庭千恵美, 桂修: 促進凍結融解によるコンクリート内部の微細ひび割れ分布, 日本建築学会学術講演梗概集 A-I, pp.587-588, 2011
- 2) 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治: セメント硬化体の凍害機構モデル, コンクリート工学論文集, Vol.11, No.2, pp.49-62, 2000
- 3) Z. Sun, G.W. Scherer: Effect of air voids on salt scaling and internal freezing, Cement and Concrete Research, Vol.40, Issue 2, pp.260-270, 2010
- 4) C. Feng, S. Roels, H. Janssen: Towards a more representative assessment of frost damage to porous building materials, Building and Environment, Vol.164, ID:106343, 2019
- 5) G. Fagerlund: The international cooperative test of the critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete, Matériaux Constr, Vol.10, pp.231-253, 1977
- 6) S. Hokoi, M. Hatano, M. Matsumoto, K. Kumaran: Freezing-Thawing Processes in Glass Fiber Board, Journal of Building Physics, Vol.24, Issue 1, pp.42-60, 2000
- 7) D. Gawin, F. Pesavento, M. Koniorczyk, B. Schrefler: Non-equilibrium modeling hysteresis of water freezing: Ice thawing in partially saturated porous building materials, Journal of Building Physics, Vol.43, Issue 2, pp.61-98, 2019
- 8) Q. Zeng, T. Fen-Chong, P. Dangla, K. Li: A study of freezing behavior of cementitious materials by poromechanical approach, International Journal of Solids and Structures, Vol.48, Issue 23, pp.3267-3273, 2011

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 伊庭千恵美、福井一真、谷口円、高橋光一、小椋大輔
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本建築学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福井一真、伊庭千恵美、谷口円、高橋光一、小椋大輔
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本建築学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuma Fukui, Chiemi Iba, Madoka Taniguchi, Kouichi Takahashi, and Daisuke Ogura
2. 発表標題 Experimental investigation and hygrothermal modelling of freeze-thaw process of saturated fired clay materials including supercooling phenomenon
3. 学会等名 12th Nordic Symposium on Building Physics (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福井一真、伊庭千恵美、谷口円、高橋光一、小椋大輔
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本建築学会近畿支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊庭千恵美、福井一真、谷口円、高橋光一、小椋大輔
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本建築学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuma Fukui, Chiemi Iba, Madoka Taniguchi, kouichi Takahashi, Daisuke Ogura
2. 発表標題 Investigation of thermal, moisture, and mechanical properties of wet and dry fired clay materials to assess frost damage risk
3. 学会等名 4th Central European Symposium on Building Physics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊庭千恵美、福井一真、谷口円
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本建築学会大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	谷口 円 (Taniguchi Madoka) (20462351)	地方独立行政法人北海道立総合研究機構・建築研究本部 北方建築総合研究所・研究主幹 (80122)	

6. 研究組織(つづき)

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	高橋 光一 (Takahashi Kouichi) (00826787)	地方独立行政法人北海道立総合研究機構・建築研究本部 北方建築総合研究所・研究職員 (80122)	
研究協力者	福井 一真 (Fukui Kazuma)	京都大学・工学研究科建築学専攻・博士後期課程 (14301)	