

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04789

研究課題名（和文）過冷却とエネルギー授受を考慮した建築材料の凍結破壊の動的メカニズムの検討

研究課題名（英文）Dynamic mechanism of frost damage on building materials considering supercooling and energy transfer

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） 4,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、過冷却現象に着目し、示差走査熱流計（DSC）と熱機械分析（TMA）手法およびX線CT画像を用いて、凍結・融解過程の材料変形および破壊に至るプロセスを検討した。DSCの測定精度を高めたことで、凍結融解過程でのエネルギー変化量の差が検出できた試料もあり、TMAでは凍結融解による残留ひずみを確認できたが、X線CT画像からは明確な破壊の判別が難しく、エネルギー変化量や残留ひずみとの対応は定量化できなかった。

一方、過冷却解消を考慮した材料内熱水分移動解析と、ポロメカニクスに基づく材料内の水圧変化による変形モデルと組み合わせ、別途行った凍結融解実験における温度変化とひずみ変化は概ね再現できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、先行研究で測定精度上の限界により検出できなかった材料の凍結融解によるエネルギー変化を、検出できる程度に測定精度を高めることができた。ひび割れ等の明確な破壊とエネルギーとの対応は定量化できなかったものの、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エネルギーという点で結び付けるといふ本来の目的に関しては、基礎情報の積み上げができたといえる。

また、本研究で用いた熱分析手法は、一般的な材料の凍結融解試験と比較し所要時間がはるかに短くて済むため、種々の材料の凍結融解抵抗性の評価を簡便に行うことができると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on the supercooling phenomenon and investigated the process of material deformation and destruction during the freeze-thaw process using differential scanning calorimetry (DSC), thermomechanical analysis (TMA), and X-ray CT images. We found that some samples exhibited energy changes after the freeze-thaw process by improving the measurement accuracy of DSC, and the residual strain due to freeze-thaw was detected by TMA. However, distinctive fracture in the material was difficult to discriminate from the X-ray CT image, and the correspondence between the degree of damage, energy change and residual strain could not be quantified.

On the other hand, by combining the heat and moisture transfer model in the material considering the supercooling process and the deformation model due to the water pressure change in the material based on poromechanics, the temperature and strain change in the freeze-thaw experiment conducted separately could be well reproduced.

研究分野：建築環境工学

キーワード：凍結融解 過冷却 凍害 DSC TMA エネルギー ひずみ 材料変形

1. 研究開始当初の背景

多孔質建築材料内の水分が凍結・融解を繰り返すことで割れや剥離を生じる「凍害」については、古くからメカニズムの研究¹⁾²⁾が行われており、近年では、主にセメント系材料を対象に、O. Coussy のポロメカニクス理論に基づいて、水で飽和した多孔質材料内の凍結融解過程における氷晶圧や不凍水圧を求め、材料に作用する応力とひずみを計算する手法が検討されている³⁾が、根本的な現象の解明に至っておらず、現在なお解決すべき課題となっている。

凍害のメカニズムの解明には、(a)水分の凍結による材料の変形挙動を明らかにし、(b)変形の結果どの程度の破壊が材料に生じるかを定量的に評価すること、の両者が必要となる。筆者らはこれまで、(b)に対する取り組みとして、熱分析の一種である示差走査熱量計 (以下、DSC と呼ぶ) を用いて、材料の凍結破壊時に消費されるエネルギーを算定する手法の検討を行ってきた。この手法は、「凍害という現象は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消費される結果、塑性的な変形に至るプロセスである」という考えに基づいている。しかしながら、これまで用いてきた DSC では試料サイズを非常に小さくせざるを得ず、装置の精度上エネルギー変化量の検出は困難であった。一方、同温度条件・同材料で行った熱機械分析 (以下、TMA と呼ぶ) においては、いずれの試料においても融解後に残留ひずみが検出され、凍結による破壊が生じうる条件であったことを確認した。

多孔質材料中の水分は細孔径に応じた圧力を受け、凍結温度が低下することが知られている。しかし、これまでの DSC・TMA 測定結果から、試料の細孔径から予測される温度よりもさらに温度が低下するまで凍結が生じないことが確認され、凍結過程では材料内の水分が過冷却状態にあったことが推測された。このことから、過冷却水が凍結を開始し (過冷却解消と呼ぶ)、氷が急速に生成することが材料の変形に寄与するのではないかと考えた。

DSC と TMA はそれぞれ、温度変化により材料が放出・吸収するエネルギーと変形を時々刻々と観察できる測定手法であり、同じ温度変化速度を与えることで、凍結融解過程の材料内の熱・水分・力学挙動を動的に把握することができる。凍結過程で DSC により得られる放熱速度は氷の生成速度と対応し、それは TMA において膨張の速度という形で観察することができる。DSC と TMA は上記の (a)・(b) 双方を検討するために有効な手段といえる。多孔質材料の過冷却を考慮した凍結時の材料内応力や変形に関しては、ごく最近にもいくつかの研究がなされている^{4)~8)}が、本研究は、それらの既往研究とは異なり、凍結融解に伴うエネルギーの授受と、経時的な変形から最終的に破壊に至るプロセスを扱うという点に着目した。

2. 研究の目的

本研究では、示差走査熱流計 (DSC) と熱機械分析 (TMA) を用いて、凍結融解過程の材料内の熱・水分・力学挙動を動的に把握する。凍結過程で見られる過冷却現象に着目し、材料の温度変化速度や最低温度、含水状態等と、過冷却解消時の温度と氷の生成速度の関係をまず明らかにする。さらに、材料が凍結融解過程で放出・吸収するエネルギーと材料の変形を経時的に測定するとともに、X 線 CT 等を用いて最終的な破壊 (塑性変形) の状態を定量的に評価し、凍害の理論構築を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

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℃ で焼成し、材料を作成した。この材料の乾燥密度は 1800 [kg/m³]、真空飽和時の含水率は 0.299 [m³/m³] である。また、水銀圧入法により得た材料の細孔径分布と細孔内の水分の凝固点とあわせて図 1 に示す。この材料の細孔径は約 0.1 μm に集中しており、材料内のほとんどの水分の熱力学的平衡状態での凝固点降下度は小さい。

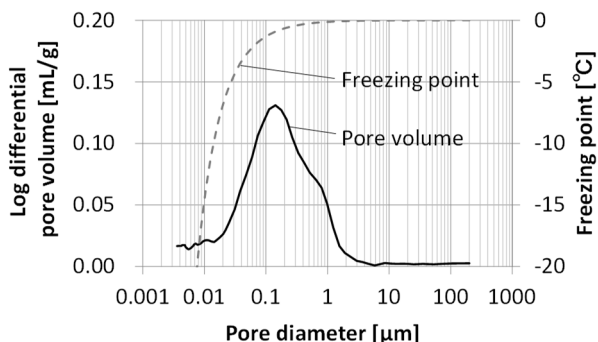


図 1 実験に用いた焼成材料の細孔径分布と細孔内の水分の凝固点

(1) 凍結による材料の熱・水分・変形挙動の検討

・ DSC による含水率 (材料中に含まれる氷の割合) 増加速度・過冷却解消温度の計測

・ TMA による凍結融解に伴う膨張収縮挙動の把握

過冷却の度合い (以下、過冷却度と呼ぶ) と過冷却解消温度に影響を与えられ、温度変化速度 (冷却速度) や含水率を変えた DSC・TMA 測定を行う。

(2) 破壊状態の定量的評価

過冷却度の異なる試料について、変形の結果どの程度の破壊（塑性変形）が材料に残されるかを定量的に評価する。

- ・TMA による残留ひずみの計測
- ・X線 CT 等の撮影による損傷の程度の評価
- ・これまで行ってきた DSC による破壊エネルギー算定手法の再検討

十分な精度で放出・吸収するエネルギーの差を算定できる試料の量や温度変化速度など DSC の測定条件を見直す。

(3) 凍結破壊の動的メカニズムの検討

DSC 測定結果から得られた含水率増加速度、過冷却度、消費された破壊エネルギーと、TMA から得られた変形量、残留ひずみ、および材料の細孔径分布等の物性値との関係を整理し、凍結融解による変形から破壊に至るプロセスを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 凍結による材料の変形挙動の検討

示差走査熱量測定 (DSC) を用い、過冷却解消温度と試験体の冷却速度および飽和度 (飽和含水率に対する含水率の比) との関係について検討を行った。

装置はセイコーインスツルメンツ製の DSC6200 を用いた。材料を粉砕して不整形な数 mm 程度の寸法の試験体を 15 体作成し、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 7.46~16.56mg であり、その平均値は 10.04 mg であった。様々な飽和度における過冷却解消温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飽和度を 0.25、0.50、0.75 に調整した。真空飽和状態の試験体は飽和度 1.00 として扱った。測定時の温度条件は常温から -60℃ までとし、温度勾配は 2.0 [K/min.] とした。さらに、過冷却解消温度に対する冷却速度の影響を検討するために飽和度 1.00 の試験体を用いて 0.25 [K/min.] の温度勾配でも測定を行った。それぞれの条件で 3 つずつの試験体を用いた。

試験体から DSC 装置への熱流の例を図 2 に示す。熱流は試験体の乾燥時の単位質量あたりの値として示した。図中の上向きのピークは試験体内の水分の凍結に伴う潜熱の放出による放熱を、下向きのピークは融解に伴う潜熱の吸収による吸熱を表し、ピークが立ち上がる時の温度を凍結や融解が始まった温度とみなすことができる。

図より凍結が始まった温度は、融解が始まった温度や、図 1 から推定される材料内水分の凝固点より明らかに低かった。さらに、凍結に伴う放熱のピークは融解に伴う吸熱のピークより明らかに高かった。これらの結果より、測定中に試験体内の水分が過冷却を起こしたことが確認できた。

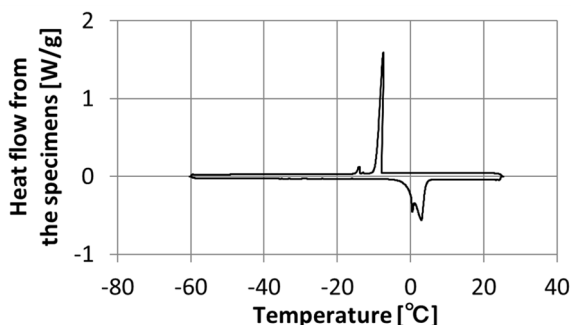


図 2 DSC 測定結果の例 (25°C ~ -60°C)

図 3 に、飽和度 1.00 の試験体に対する、異なる冷却速度での凍結時の発熱量を示す。図中 (a) は温度と発熱量の関係を、(b) は凍結開始時からの経過時間と発熱量の関係を示している。同様に、図 4 には、異なる飽和度の試験体における凍結時の発熱量を示す。過冷却解消温度は冷却速度が 0.25 [K/min.] の測定で $-9.3 \pm 0.6^\circ\text{C}$ 、冷却速度が 2.0 [K/min.] の測定では飽和度が 1.00、0.75、0.50、0.25 の場合でそれぞれ -9.1 ± 1.2 、 -10.7 ± 1.4 、 -8.4 ± 1.0 、 $-11.4 \pm 1.3^\circ\text{C}$ であった。過冷却解消温度のばらつきは冷却速度が小さい方が小さかったが、今回行った測定ではその平均値と冷却速度や飽和度との間に明確な相関は見られなかった。

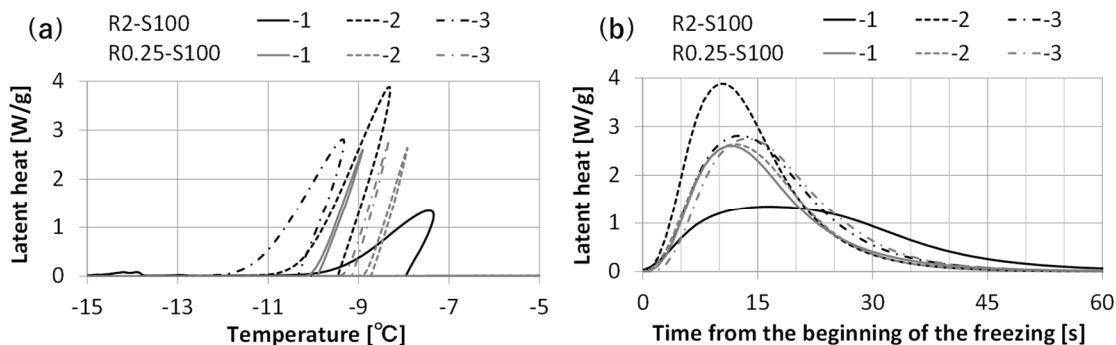


図 3 冷却速度の違いが凍結時の発熱量に与える影響の比較 (飽和度 1.0; 各 n=3)

(a) 温度と発熱 (b) 凍結開始からの経過時間

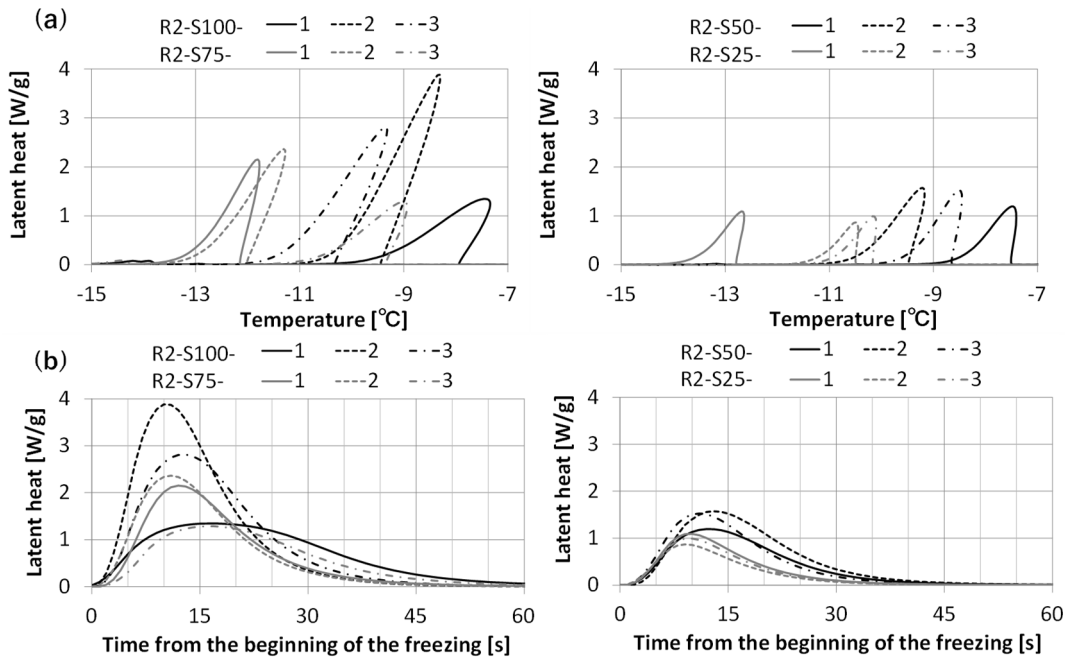


図4 飽和度の違いが凍結時の発熱量に与える影響の比較 (冷却速度 2.5K/min.; 各 n=3)
(a)温度と発熱 (b)凍結開始からの経過時間

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浮遊異物粒子の個数、経過時間に依存する⁹⁾。そのため、試験体の飽和度が高く、含まれる液体の体積が大きく異物粒子の個数が多いと考えられる場合や、冷却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すると予想したが、本実験条件から考慮して、冷却速度や飽和度の変化による過冷却解消確率の変化は温度変化によるものと比べて非常に小さいため、明確な傾向が見られなかったと考えられる。

なお、試験体寸法の影響を考慮するため、同じ材料で 21.0×45.3×96.5 mm の試験体を用いて凍結融解実験を行ったところ、過冷却解消温度が -5.2°C 程度と、数 mm 程度の試験体を用いた DSC の結果よりも明らかに高くなった。試験体の寸法が大きいほど、含まれる過冷却水の体積や異物粒子の数が増加し、過冷却解消を引き起こす確率が高い異物粒子や異物界面が存在する割合が増加することも要因の一つと考えられるが、これについてはより詳細な検討が必要である。

TMA の結果については、(2)の検討と合わせて示す。

(2) 破壊状態の定量的評価

先行研究で行った DSC による破壊エネルギー算定手法の再検討を行うとともに、DSC・TMA による測定を行う前後で、試料の X 線 CT 画像の撮影を行い、3次元画像を得た。これらの結果を用いて、エネルギー変化と残留ひずみ、損傷の程度の関係を検討した。

2021 年度以降、より精度の高い DSC が導入されたため、まず前年度と同条件・同種の試料を用いて凍結・融解にともなう放熱・吸熱の測定を行い、再現性を確認した。従来の装置は液体窒素を用いて冷却を行っていたが、新しい装置は電子冷却によるため、安定した測定を繰り返し行うことが可能となった。また、2mm 角程度の微小な試料では明確なエネルギー変化を検出できなかったため、2022 年度は 3~4mm 角程度の試料を用いた。

図 5 に、DSC による 5 体の試料のエネルギー変化量を示す。なお、ここで示すエネルギー変化量は試料が時々刻々と放熱または吸熱する量として得られる DSC 値 [μW] を時間で積分し、試料の乾燥質量 1g あたりに換算したものである。他と挙動が異なる試料 1 を除き、4 体で凍結融解

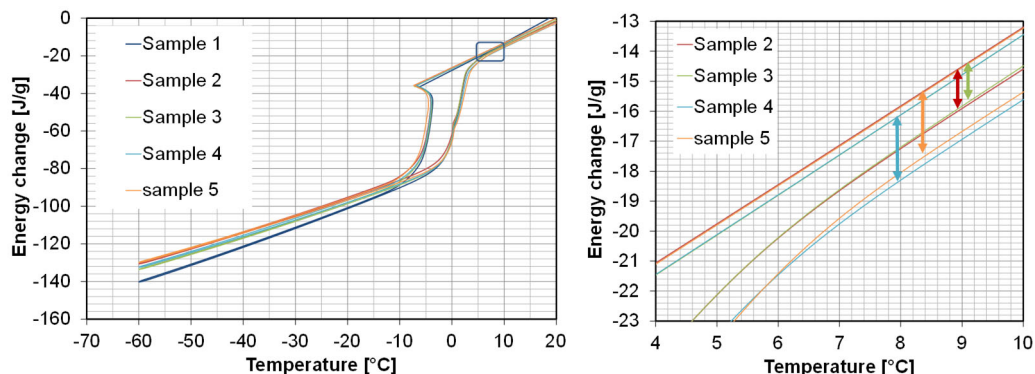


図5 DSC におけるエネルギー変化量 (左:測定全温度域、右:左図の四角部分拡大)

過程でのエネルギー変化量の差（試料 2, 3 では約 1.2 [J/g]、試料 4, 5 では約 2.0 [J/g]）を検出できた。この差が測定誤差の範囲に含まれるかを確認するため、試料に含まれる水とほぼ同量の水のみを測定用カップに入れ、DSC 測定を行った。エネルギー変化量を水の質量あたり比較したその結果、水のみの場合には -7 ~ +10 [J/g(水)]、試料 2 ~ 5 では、-14 ~ -6 [J/g(水)] の変化が得られた。水のみの場合と比べてエネルギー変化量の絶対値は同程度であったものの、試料ではエネルギーの減少傾向は確認できた。

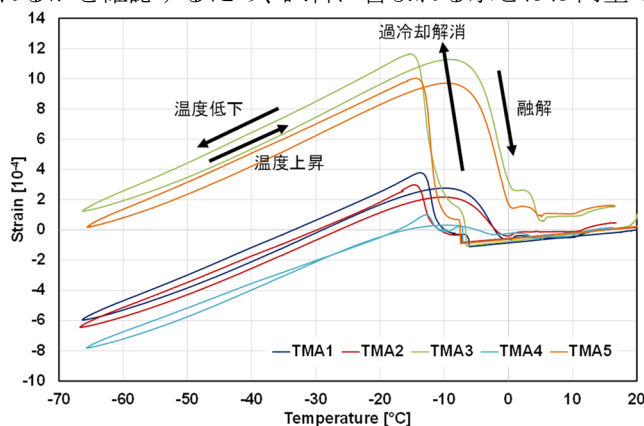


図 6 TMA における温度とひずみの関係

一方、TMA の 5 体の試料のひずみと温度の関係を図 6 に示す。ひずみは正が膨張を表す。試料によるばらつきはあるものの、凍結時 (-10°C 付近) の膨張が大きい試料 3, 5 で特に、融解後も残留ひずみがあることが確認できた。これらのことから、DSC や TMA の前後でなんらかの破壊(塑性変形)が生じていたと考えられる。そこで、破壊の程度を確認するため、DSC および TMA の測定前後の X 線 CT 画像の確認を行った。

DSC 用の試料については、SKYSCAN 2214 (ブルカージャパン) を用いて 1.7 μm/1 ピクセルで、TMA 用の試料については 4 μm/1 ピクセルの解像度で、それぞれ撮影を行った。結果の一例を図 7 に示す。画像からはひび割れ等の破壊の明確な判別が難しく、エネルギー変化量や残留ひずみとの対応は定量化できなかった。試料の 1 か所に集中してひび割れが生じるような破壊性状であれば判別が可能で合った可能性があるが、飽和した微小な試験体で、全体がほぼ同時に凍結するような状況では、そのような破壊性状に至らなかったものと考えられる。

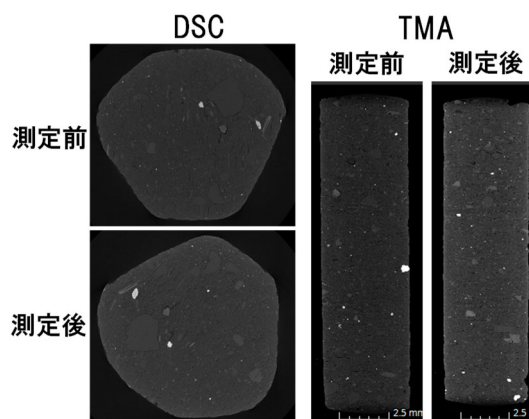


図 7 DSC・TMA の前後における X 線 CT 画像の例

(3) 凍結破壊の動的メカニズムの検討

DSC による熱量測定結果から、特に過冷却解消過程に着目し、その際の放出熱量から含氷率の増加速度を算出した。これを用いて、既存の三相系熱水分同時移動解析モデルを修正し、別途行った凍結融解実験における過冷却解消過程の温度変化を再現した。さらに、ポロメカニクスに基づく材料内の水圧変化による変形モデルと組み合わせ、凍結融解実験で同時に測定したひずみ変化の再現も試みた。材料物性値の異方性を考慮することで、ひずみ変化も概ね再現することができた。このモデルを応用することで、変形だけではなく破壊に至る含水状態、拘束条件などを明らかにできると考えられる。

前述の通り、過冷却解消過程を考慮した多孔質材料の凍結融解に関する研究はごく最近にも国内外で行われており、本研究の成果の一部は、建築物理を専門とする英文ジャーナルに掲載され、さらなる議論が期待できるものといえる。

凍害のメカニズムを明らかにすることは、実環境下における種々の建築材料の凍害リスクを適切に予測・評価し、効果的な対策を提案することにつながる。さらに、本研究で用いる熱分析は、一般的な材料の凍結融解試験と比較し所要時間ははるかに短くて済むため、材料の凍結融解抵抗性の評価試験の簡便化が図れ、新たな材料開発を促進する一助となる。

<参考文献>

- 1) Powers TC (1945) Journal of American Concrete Institute 16, 245-272.
- 2) Scherer GW et al. (2005) Materials Science of Concrete VII. Columbus
- 3) Sun Z et al. (2010) Cement and Concrete Research 40, 260-270. など
- 4) 桂修ら(2000) コンクリート工学論文集, 11(2), 49-62
- 5) 三橋博三ら(2003) コンクリート工学論文集, 14(3), 33-44
- 6) 岸本嘉彦ら(2019) 日本建築学会環境系論文集, 84(756), 135-142
- 7) Zeng Q et al. (2016) Journal of Building Physics 40, 101-24.
- 8) D. Gawin, et al. (2019) Journal of Building Physics, 43(2), 61-98
- 9) N.H. Fletcher (1970) The chemical physics of ice, Cambridge University Press

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukui Kazuma, Iba Chiemi, Taniguchi Madoka, Takahashi Kouichi, Ogura Daisuke	4. 巻 45
2. 論文標題 Investigation into the hygrothermal behavior of fired clay materials during the freezing of supercooled water using experiments and numerical simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Building Physics	6. 最初と最後の頁 723 ~ 756
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1177/17442591211041144	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fukui Kazuma, Iba Chiemi, Ogura Daisuke	4. 巻 46
2. 論文標題 Coupled hygrothermal and mechanical simulations of highly anisotropic building material during freezing and thawing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Building Physics	6. 最初と最後の頁 659 ~ 685
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1177/17442591231165992	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fukui Kazuma, Iba Chiemi, Ogura Daisuke	4. 巻 46
2. 論文標題 Deformation of fired clay material during rapid freezing due to supercooling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Building Physics	6. 最初と最後の頁 762 ~ 788
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1177/17442591231154010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

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 様々な環境条件における多孔質建築材料内の水分の過冷却解消温度の予測 過冷却解消温度と実験条件の関係についての理論的検討
3. 学会等名 日本建築学会近畿支部研究発表会
4. 発表年 2021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 凍結融解過程の焼成材料の変形の異方性 熱水分・力学連成解析における物性値の異方性の考慮
3. 学会等名 日本建築学会大会
4. 発表年 2021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)	2020年度まで
研究分担者	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)	
研究分担者	福井 一真 (Fukui Kazuma) (00908767)	神戸大学・工学研究科・助教 (14501)	2022年度研究協力者 2021年度～研究分担者

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------