

岩石内の水の凍結点降下と弾性波速度変化について

石造文化財の凍結—融解による劣化とその防止法に関する研究(Ⅱ)

福田 正己*・松岡 憲知**

1. はじめに

岩石内の水の凍結によって、破碎が生ずるが、破碎の機構として岩石内の水流が考えられている¹⁾。岩石の空隙内の水は、何らかの条件、たとえば吸着場などにより化学ポテンシャルの低い水と、より下層の水の間に水を吸い上げうるような動水勾配が存在し、このため水が流れる²⁾。そこで凍結破碎の機構を理解するには、岩石内の水の化学ポテンシャルを定量的に把握する必要がある。水の化学ポテンシャルを示す方法として、凍結点降下を測定する方法をとった³⁾。また、凍結過程での水の凍結状態を、温度以外の指標として超音波伝播速度を併せて測定した。

2. 凍結点降下の測定

岩石内の水が冷却され、空隙表面の吸着水と空隙内の氷とが共存して相平衡の状態にあるとする。相平衡下では水・氷の自由エネルギーは等しい。また相変化しても2相の自由エネルギーは等しい。

$$df_i = df_w \quad \dots\dots\dots(1)$$

f_i, f_w : 氷, 水の自由エネルギー

これを書き直すと,

$$v_i dP_i - S_i dT = v_w dP_w - S_w dT \quad \dots\dots\dots(2)$$

P_i, P_w : 氷, 水の圧力

T : 絶対温度

v_i, v_w : 氷, 水の比容積

S_i, S_w : 氷, 水の比エントロピー

$$v_w \frac{dP_w}{dT} - v_i \frac{dP_i}{dT} = S_w - S_i \quad \dots\dots\dots(3)$$

氷の融解潜熱を L_w とすれば,

$$S_w - S_i = \frac{L_w}{T} \quad \dots\dots\dots(4)$$

(3), (4)式から

$$v_w \frac{dP_w}{dT} - v_i \frac{dP_i}{dT} = \frac{L_w}{T} \quad \dots\dots\dots(5)$$

水と氷の圧力が等しい場合 ($dP_w = dP_i$) には(5)式は一般にクラジウスクラペイロンの式として知られる形となる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dP_i}{dT} = \frac{dP_w}{dT} = - \frac{L_w}{T(v_i - v_w)} \quad \dots\dots\dots(6)$$

* 北海道大学, 低温科学研究所 (昭和56年度招へい研究員)

** 筑波大学, 地球科学系大学院

ところで、岩石内の空隙では、水は鉱物粒子表面に吸着されている。こうした吸着状態の水の圧力を、仮想上のテンションメーターで測定すると負圧になっている。ところが、氷粒子は鉱物粒子間にはさまれ、また凍結した空隙で外界と同じ圧力、すなわち大気圧下にあるので、 $dP_i=0$, $dP_w<0$ という条件で式をとりあつかう⁴⁾。

$$\frac{dP_w}{dT} = \frac{L_w}{Tv_w} \dots\dots\dots(7)$$

$$dP_w = \frac{L_w}{v_w} \cdot \frac{dT}{T} \dots\dots\dots(8)$$

したがって dT (凍結点降下) を測定すれば、 dP_w として水の化学ポテンシャルの低下を圧力になおして得ることができる。

空隙内にどれだけ水が入っているかで吸着されている水の厚みも変わる。吸着層がうすい程、その水は化学ポテンシャルも低下する。したがって、空隙内にどれだけ水が入っているかをパラメーターにすれば、凍結点降下を各岩石ごとに規定できる。

今回の実験では、次の方法によった。0°C 近傍の温度測定はむずかしい。岩石内と蒸留水中に直径 0.003 mm の熱電対を入れて過冷却を外部から破って凍結させる。潜熱発生で全体の温度は上昇する。大気圧下で塩類を含まない水であれば、水-氷の共存温度は 0°C である。蒸留水の凍結温度を 0°C とみなし、岩石内の水の温度との差を記録計から読みとれば、相対測定として、凍結点降下温度が得られる。

3. 実験結果と考察

凝灰岩(大谷石)を用いた実験結果を図-1に示す。横軸の水分飽和度は、最大入りうる水分量と実際の含水量の比率である。100%は、脱気減圧下のデシケーターに水浸して24時間放置して達成されたとした。40%以下となると、凍結時の発生潜熱に比べて岩石自身の熱容量が大きく、水氷共存時の温度がすぐに低下して読みとれない。

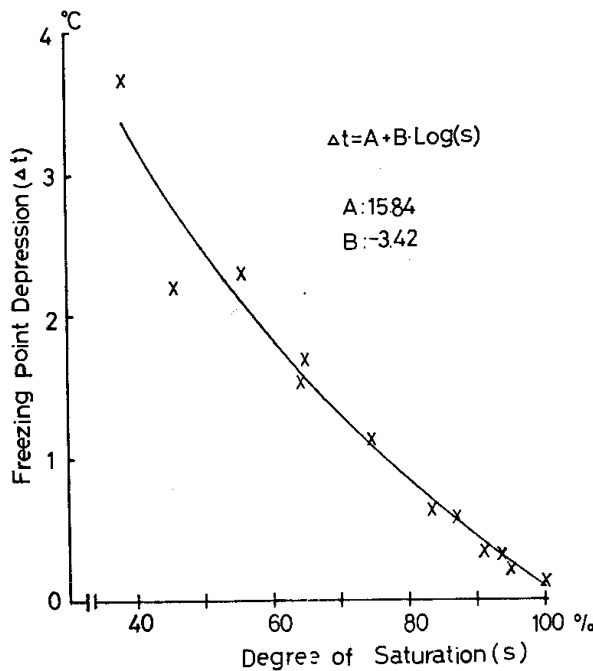


図-1 凝灰岩の含水時凍結点降下
横軸：含水飽和度
たて軸：凍結点降下

Fig. Freezing point depression of moist tuff as function of water saturation level.

(8)式によって、凍結点降下が 0.1°C とすると、空隙内の水分張力は 1,244 cm H₂O となる。これは前報に示した岩石内の水分張力分布の実測結果とも対応している。ところで凍結時の水-氷の共存状態は時間とともにどう変化するかを調べた。岩石内の超音波伝播速度 (V_p) は、水-氷の共存比率に依存するから、この V_p で測定すればよい。そこで、透過法による V_p の測定を行った。別報⁵⁾のシングアラウンド法に比べて、大きな試料を用いる点が特徴である。直径 5 cm 長さ 5 cm の円筒試料を用いた。超音波の周波数は 400 KHz で送受信子には PZT を用いてある。透過法では送受信子と試料の接触状態で読みとり値が変わるので、両者の密着を良くするため、ク

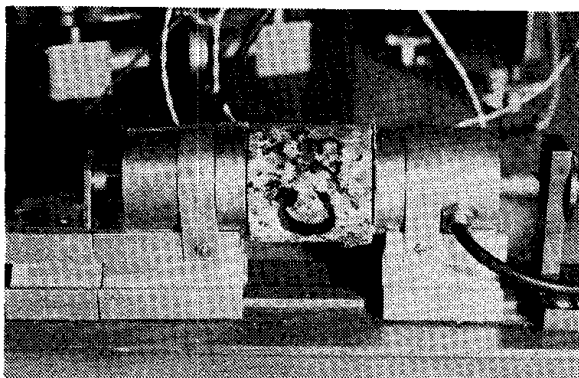


図-2 超音波送受信子と岩石試料
Fig. 2 Transmitter and receiver of ultrasonic propagation with a rock sample

ランプ機構で一定の圧着ができるようにする⁶⁾ (図-2)。透過した超音波が受信子に到達するまでの遅延時間をオシロスコープから読みとる。受信波形の例を図-3に示す。このため読みとり精度はシングア라운드法に比べて劣る。

以上の方法による結果を図-4に示す。凝灰岩を水分飽和させておき、冷却過程とその後の加熱過程での岩石内部温度と V_p を測定した。 -4°C まで過冷却してから凍結が開始した。過冷却期間では氷はまだ共存しないから、 V_p は変らない。凍結点温度は -0.1°C であった。凍結開始から数時間は、潜熱放出期間であり温度はほぼ一定であるが、水から氷への変化が進むので、 V_p は増加する。その後は温度低下とともに V_p は増加するが、これは氷の変化に依存している。温度が上昇すると再び V_p は減少し、凍結点では融解潜熱で温度は変わらず、 V_p は氷が減少するにつれて減少する。ところで、有機系シリコン樹脂 (SS-101)¹⁾ で樹脂処置した試料についての測定結果を図-5, 6に示す。

脱気減圧下での水分飽和させた場合 (図-5), 凍結点温度は -1.8°C であった。これを図-1にあてはめて飽和度を算出すると、61%にあたる。つまり、シリコン樹脂で処置することで、水の浸とうが40%減少したことになる。また図-5で凍結時の V_p 増加は図-4に比べて小さい。氷の共存量が多い程 V_p は増加すると仮定すれば、樹脂処置した岩石内の氷の量は減少したことになる。樹脂処置した岩石をいったん水分飽和し、そののち少し乾燥させた場合が図-6である。凍結点温度は -2.5°C まで低下した。これを図-1によって水分飽和度に直

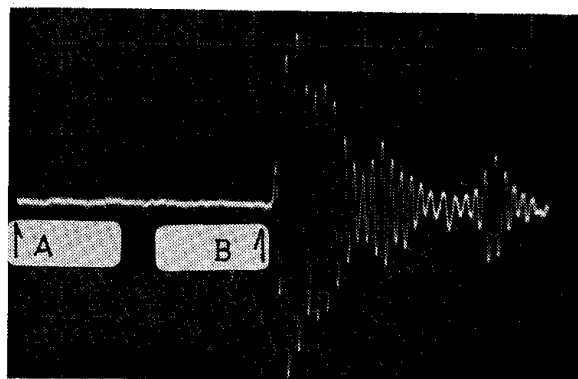


図-3 岩石内を透過した超音波波形
A点：入射時
B点：受信時
Fig. 3 A wave form of transmitted ultrasonic through a rock sample
A : triggered point
B : received point

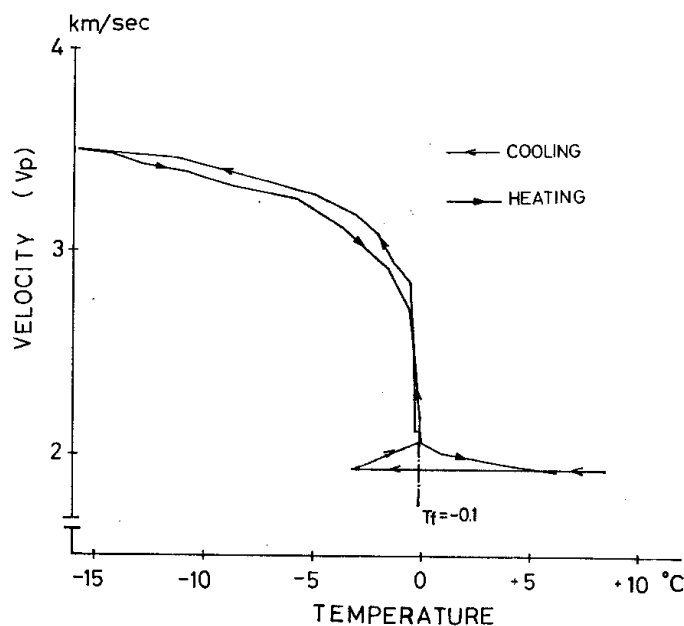
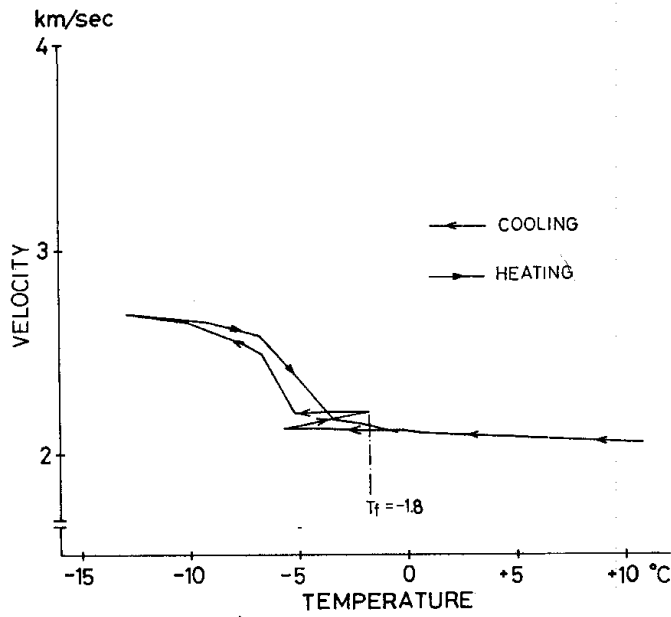
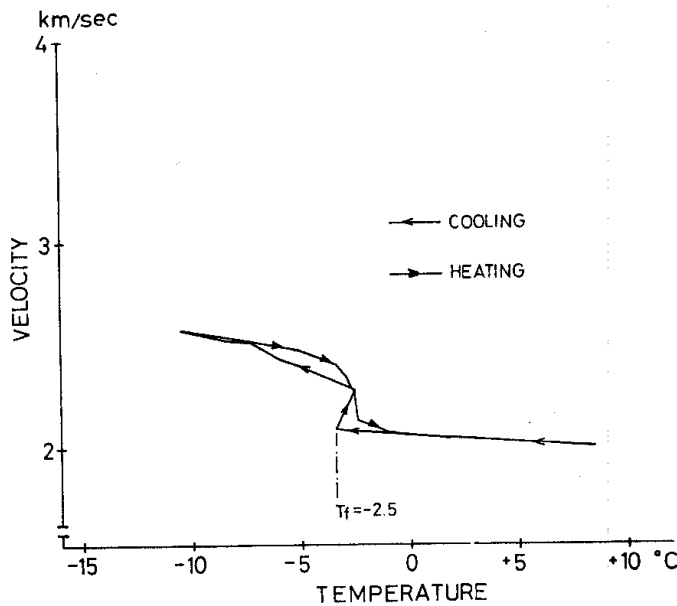


図-4 岩石の凍結時の超音波速度変化 (凝灰岩 含水飽和)

Fig. 4 Ultra-sonic velocity v.s. temperature of freezing Tuff (Water Saturated)



図—5 樹脂処理した岩石の凍結時の超音波速度変化 (凝灰岩 高含水状態)
 Fig. 5 Ultrasonic velocity v.s. temperature of freezing Tuff (resin treated, high water content)



図—6 樹脂処理した岩石の凍結時の超音波速度変化 (凝灰岩 低含水状態)
 Fig. 6 Ultrasonic velocity v.s. temperature of freezing Tuff (resin treated, low water content)

すと50%になる。樹脂処置した岩石内へどれだけ水分が含まれているかを推定する一つの方法と言える。凍結時の V_p はさらに小さくなっており、やはり氷の量が少なくなったことを示唆している。このように、凍結過程での温度と V_p の測定で、測定しにくい樹脂処理した岩石中の水の量を推定しうることがわかった。

4. 結 語

岩石の凍結破砕の機構を知るために、岩石内の水の凍結点降下を実験で測定して得た。凍結破砕が岩石内の水の移動によるものとする考え方によって、岩石内の水が 0°C 以下の凍結温度を持つことがわかった。これは、水が空隙内での吸着場であり、その化学ポテンシャルが低下していることに起因する。凍結点降下を凝灰岩の水分飽和度をパラメーターにして次の経験式を得た。

$$\Delta T = A + B \cdot \log S \dots\dots\dots(9)$$

ΔT : 凍結点降下 ($^{\circ}\text{C}$)

S : 水分飽和度 (%)

A : 15.84

B : -3.42

(9)式を用いると、樹脂処置をした岩石の凍結点降下から空隙への水の充てん度が推定できる。前報で示した、シリコン樹脂 (SS-101) の凍結破砕の防止効果が、疎水性化であったことが、凍結点降下の実験から裏付けられた。

凍結過程での超音波速度 (V_p) の変化によって、岩石内の水が氷に相変化する様子がとらえられた。樹脂

処理によって、凍結時の水の量が減少していることが、 V_p の低い値によって示唆された。今後は氷水の共存比率を V_p によって定量的に把握できるように検討を加える予定である。

本研究にあたっては、東京国立文化財研究所の方々にさまざまな御協力を頂いた。実験の一部は福田が東京国立文化財研究所の招へい研究員として行ったものである。同所の諸氏らの御協力に感謝する次第である。

文 献

- 1) 福田正己・三浦定俊・西浦忠輝・松岡憲知：石造遺跡の凍結破壊と樹脂によるその防止効果の実験，保存科学，22号，1-14 (1983)
- 2) D. E. Everett : The thermodynamics of frost damage to porous solids, Transactions of the Faraday Society, 57, 1541-1551 (1961)
- 3) M. Mellor : Phase composition of pore water in cold rocks, CRREL Research Report 292, pp. 62 (1970)
- 4) E. L. Offenbacher : What is the temperature change in pressure melting ?, Cold Regions Science and Technology, 4, 155-156 (1981)
- 5) 三浦定俊・福田正己・西浦忠輝：シングア라운드式音速測定法による岩石の凍結-融解破壊の判定，保存科学，22号，21-27 (1983)
- 6) 福田正己・井上正則：凍土の動的性質について I，低温科学，物理篇，31，245-259 (1972)

Measurement of Freezing Point Depression and Its Relation to
Ultrasonic Wave Propagation of Partially Frozen Rocks
—Studies on the Deterioration of Stone Caused
by Freeze-thaw Cycles and Its Preservation (II)—

Masami FUKUDA and Tomokazu MATSUOKA

The frost shattering of rocks was traditionally explained by the volume expansion of water in pore spaces of rock. However the frost heave mechanism with coupled heat and moisture in a porous rock during freezing was proposed. According to this new concept, the water in pores of rocks freezes at below zero degree due to its lower level of chemical potential. Thus a fairly large potential gradient in rocks are developed, and then water migrates along the gradient to freezing front. To verify this concept, the freezing point depression of water in pores were measured. Both temperature in rocks and ultrasonic wave propagation velocity through rocks were measured during freezing and thawing. At the time of freezing of water, temperature and velocity change simultaneously. By the detection of discontinuity of velocity changes, the freezing temperature of an unsaturated porous rock were determined. Based upon the experimental results, the empirical equation for freezing point depression as a function of the degree of water saturation is obtained as follow :

$$\Delta T = A + B \cdot \log S$$

where ΔT : freezing point depression ($^{\circ}\text{C}$)

S : degree of water saturation in pores (%)

A, B : constants

Using this equation, the chemical potential of water in pores of rocks might be estimated.