

論文 乾湿変化と炭酸化に伴う体積変化による複合劣化に起因する変形性状に関する研究

宮崎 慎也^{*1}・大下 英吉^{*2}

要旨：本研究では、著者等¹⁾が構築した相対湿度変化を考慮した炭酸化に関する連成モデルを拡張し、炭酸化による体積変化である炭酸化収縮とコンクリートの水分量の変化に伴う体積変化である乾燥収縮および湿潤膨張を相対湿度依存型として捉え、炭酸化と乾燥収縮・湿潤膨張の複合劣化としての変形挙動に関する解析モデルの構築を行った。その結果、挙動を支配するものは乾燥収縮・湿潤膨張のみならず炭酸化も大きく関与していることが確認された。

キーワード：炭酸化、乾燥収縮、湿潤膨張、相対湿度

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化問題について、その現象解明のために盛んに研究が行われている。新設構造物の設計や既存構造物の維持管理に対して有効な処置を施すためにも劣化現象の解明は重要である。しかしながら劣化は構造物の供用状態により様々な影響を受けるため、主たる原因を特定することが難しい。劣化現象としては、アルカリ骨材反応、塩害、凍結融解、中性化等が挙げられるが、炭酸化収縮は殆ど無視されてきた。

著者等は、体積変化を起こす炭酸化について着目し、炭酸化反応が炭酸ガスによって引き起こされることから、炭酸ガスの拡散性状を相対湿度依存型として捉えた炭酸化・変形連成解析モデルを構築するとともに、構築したモデルの定性的評価を行った。しかしながら、水分の拡散を扱うと言うことは、必然的に水分量変化に伴う体積変化すなわち乾燥収縮或いは湿潤膨張も同時に考慮する必要がある。そこで本研究では、炭酸化収縮と乾湿変化に伴う体積変化を同時に評価可能なモデルの構築を行うとともに構築したモデルに基づく、性状に関する定性的評価を行った。乾湿変化に伴う体積変化のうち乾燥収縮についてはこれまでに数多くの研究がされているが、湿潤膨張についての研究がほとんど無いことから、本研究では水分の吸

脱着速度を導入した表面エネルギー理論に基づく体積変化²⁾から乾燥収縮および湿潤膨張を考慮した。

2. 相対湿度依存型炭酸化・コンクリート骨格連成解析手法

本来、炭酸化反応はコンクリートから溶出した各種成分とコンクリート中の水分に溶解した炭酸ガスとの複雑な反応であるが、本研究では炭酸ガスとコンクリートの直接的な反応であると仮定した。また、解析手法は炭酸ガスの拡散方程式、水分の拡散方程式および力のつりあい式を同時に満足する必要がある。

2.1 炭酸ガスの拡散係数および拡散方程式

炭酸ガスの拡散係数は、Papadakisの研究³⁾を参考に炭酸化による空隙率の変化および相対湿度変化を変数とした拡散係数を用いる。これにより炭酸化反応を引き起こす炭酸ガスの拡散性状を相対湿度依存型として表現することができる。炭酸ガス拡散係数は次式となる。

$$D(\xi_{(h)}, \phi_n) = 1.64 \times 10^{-6} \cdot \xi_{(h)}^{1.8} \cdot \left(1 - \frac{\phi_n}{100}\right)^{2.2} \quad (1)$$

式(1)における炭酸化による空隙率 $\xi_{(h)}$ の変化は、佐伯らの研究に基づき炭酸化未反応率 C を用いて次式とした。

*1 中央大学大学院 理工学研究科土木工学科専攻 (正会員)

*2 中央大学助教授 理工学部土木工学科 (正会員)

$$\begin{aligned}\xi_{(h)} &= \xi_0 (C - 0.1) \quad 0.6 < C < 1.0 \\ \xi_{(h)} &= 0.5 \xi_0 \quad C \leq 0.6\end{aligned}\quad (2)$$

ここで、 ξ_0 は初期空隙率、 C は全水酸化カルシウムに対する残存水酸化カルシウムの割合であり、炭酸ガス濃度 ϕ_{CO_2} と時間 t の関数とした炭酸化未反応率として次式のように仮定する。

$$C_{(\phi,t)} = C_1 \cdot e^{-C_2 \cdot \phi_{CO_2(t)} \frac{t}{t_0}} \quad (3)$$

ここで、 C_1, C_2 は反応速度定数、 t_0 は反応完了時の日数である。反応速度定数は実験結果から得ることを想定しているが、これについては今後の課題としたい。なお本研究では C_1 を1.0、 C_2 を20.0とした。式(3)に示した炭酸化未反応率により、炭酸化反応率 h は次式のように表すことができる。

$$h_{(\phi,t)} = 1.0 - C_1 \cdot e^{-C_2 \cdot \phi_{CO_2(t)} \frac{t}{t_0}} \quad (4)$$

本研究で仮定した炭酸化反応率は炭酸ガス濃度が高いほど、反応速度定数が大きいほど、初期の反応率が大きく、時間の経過とともに緩やかになるという放物線的な特性を示す。

本研究における炭酸ガスの拡散方程式は、式(1)で示した炭酸ガスの拡散係数を用いて、固体内の拡散を表現するFickの法則に従って拡散していくものとし最終的に次式を得る。

$$-H \bar{\phi}_{CO_2} - W \frac{d\bar{u}}{dt} - S \frac{d\bar{\phi}_{CO_2}}{dt} - df' = 0 \quad (5)$$

$$H = \int_{\Omega} (\nabla N^T) \lambda_{(\phi_w, \xi_{(h)})} \nabla N d\Omega$$

$$W = \xi_{(h)} \int_{\Omega} N^T m^T B d\Omega$$

$$S = \int_{\Omega} N^T m^T \frac{\partial \epsilon^{hyd}}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial \phi_{CO_2}} m N d\Omega + \int_{\Omega} N^T N d\Omega$$

$$df' = \int_{\Omega} N^T m^T \frac{\partial \epsilon^{hyd}}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial t} d\Omega$$

ここで、 H は炭酸ガスの拡散に関するマトリックス、 W は固体相の変形の影響に関するマトリックス、 S は炭酸化反応による変形の影響に関するマトリックス、 $\bar{\phi}_{CO_2}$ は炭酸ガス節点濃度、 $\bar{u}$ は節点変位ベクトル、 ϵ^{hyd} は炭酸化に伴う収縮ひずみ、 m はクロネッカーのデルタおよび t は時間である。

2.2 水分の拡散方程式

本研究で用いる水分の拡散方程式は、氏家らの構築した微細空隙壁面への吸脱着現象を考慮した水分拡散モデルを用いる。

$$M \frac{\partial \phi_w}{\partial t} + D \phi_w - C = 0 \quad (6)$$

$$M = \int_{\Omega} N_c N_c^T dx dy$$

$$D = \int_{V_e} \lambda_w \left(\frac{\partial N^*}{\partial x} \frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial N^*}{\partial y} \frac{\partial N}{\partial y} \right) dx dy$$

$$C = \frac{2V_0(v_s - v_i)}{r_{min}} \left[\sum_{k=1}^n \frac{A^k r^{kB+1} e^{-Ar^B}}{\left(k + \frac{1}{B}\right)!} \right]$$

ここで、 M は質量マトリックス、 D は拡散マトリックス、 C は吸脱着項、 λ_w は水分移動に関する拡散係数、 V_0 はセメントペースト内の空隙率、 v_s 、 v_i は吸脱着速度、 r は細孔半径、 r_{min} は空隙量が最大となる細孔半径、 A および B は材料定数である。

2.3 乾湿変化に伴う体積変化

炭酸化の乾燥過程では乾燥収縮、湿潤過程ではコンクリート中の水分量増加に伴う体積膨張を考慮する必要がある。本研究では、コンクリート中の水分量の変化に伴う体積変化については渡辺等の研究²⁾を参考にした。式(4)は、表面エネルギーの変化量 $\Delta \gamma$ である。乾燥過程および湿潤過程における体積変化に関する支配方程式は、式(4)の表面エネルギーの変化量を用いて、式(5)のように表すことができる。

$$\Delta \gamma = - \frac{RT}{MA_S} \int_{H(n)}^{H(n+1)} \frac{\int_0^{V(H)} dt}{H} dH \quad (7)$$

$$\begin{aligned}\int_A \frac{\Delta \gamma}{\{\Delta u\}} dA &= \int_A [B]^T [D] [B] dV \{\Delta u\} \\ &= \int_A \left(\gamma \frac{\partial \{\epsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} + \Delta \gamma \frac{\partial \{\epsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} \right) dA\end{aligned}\quad (8)$$

ここで、 M は気体の分子量、 R は気体定数、 T は絶対温度、 A_S は比表面積、 H は相対湿度、 $\{\epsilon\}$ はひずみベクトル、 $\{u\}$ は変位ベクトル、および $\{\delta\}$ はクロネッカーのデルタである。

2.4 力の釣合い式

有限要素により離散化された力の釣合い式は、次式ようになる。

$$k_I \frac{d\bar{u}}{dt} - L \frac{d\bar{\phi}_{CO_2}}{dt} - \frac{df}{dt} = 0 \quad (9)$$

$$k_I = (1 - \xi_{(h)}) \int_{\Omega} B^T D_s B \, d\Omega$$

$$L = (1 - \xi_{(h)}) \int_{\Omega} B^T D_s \frac{\partial \varepsilon^{hd}}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial \phi_{CO_2}} \, d\Omega$$

$$df = (1 - \xi_{(h)}) \left(\int_{\Omega} B^T D_s m \frac{\partial \varepsilon^{hd}}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial t} \, d\Omega + \int_{\Omega} B^T D_s \varepsilon^{shr} \, d\Omega \right)$$

ここで、 df は乾湿変化に伴う収縮・膨張ひずみを考慮した外力項である。

2.5 支配方程式

式(5)で示す炭酸ガスの拡散方程式、式(6)で示す水分拡散方程式、式(9)で示す乾湿変化に伴う体積変化を考慮した力の釣合い式を連成させ、乾湿変化による体積変化を伴う炭酸化に関する統一的な炭酸化・変形連成解析モデルは、次式のように表すことができる。

$$\begin{bmatrix} \Delta t D + M & 0 & 0 \\ 0 & -S - \Delta H & -W \\ 0 & -L & K \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \bar{\phi}_n \\ \Delta \bar{\phi}_{CO_2} \\ \Delta \bar{u} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta A - \Delta t D \bar{\phi}_{n(n)} \\ \Delta H \bar{\phi}_{CO_2(n)} + \Delta df \\ \Delta f \end{bmatrix} \quad (10)$$

ここで、 $\bar{\phi}_n$ は相対湿度の節点値、 $\bar{\phi}_{CO_2}$ は炭酸ガスの節点濃度および $\bar{u}$ は節点変位ベクトルであり、それぞれ未知数である。

3. 乾湿変化による収縮・膨張を伴う炭酸化に関する変形挙動の解析的評価

前章で構築した乾湿変化による体積収縮・膨張を伴う炭酸化に関する変形挙動についての数値シミュレーションを行う。

3.1 解析モデルと解析パラメータ

(1) 解析モデル

図-1に示す解析モデルは40要素99節点を有する一辺が20cmの立方体とし、変位に関しては一軸状態を仮定し、モデル上面に炭酸ガス濃度10%、下面に0%を与えた。また考察については

モデル中央部 y-z 平面について行った。

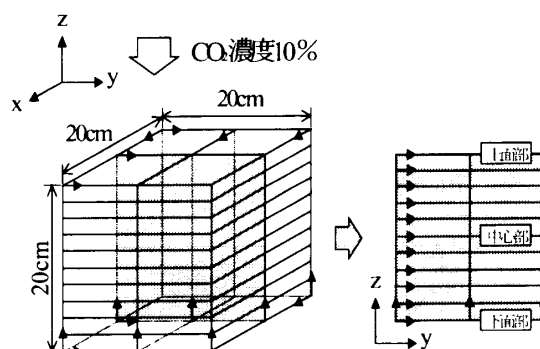


図-1 解析モデル

(2) 解析パラメータ

解析モデルに対して表-1に示す水分拡散に関する境界条件を与えた。乾燥過程、湿潤過程および乾燥・湿潤過程と湿潤・乾燥過程に対して、炭酸化和乾燥収縮および湿潤膨張による変形挙動について解析的評価を行った。なお相対湿度の変化は40%から60%の間とし、乾燥過程では初期値を60%、境界条件を40%とし、湿潤過程では初期条件を40%、境界条件を60%とした。また、乾燥・湿潤過程および湿潤・乾燥過程ではそれぞれ乾燥、湿潤期間は50日であり、その後の50日間は湿潤、乾燥とした。なお、解析に用いた材料特性は、表-2に示す通りである。

表-1 解析条件

	初期値	境界条件 (50日目まで)	境界条件 (100日目まで)
乾燥過程	60	40	40
湿潤過程	40	60	60
乾燥→湿潤過程	60	40	60
湿潤→乾燥過程	40	60	40

表-2 解析パラメータ

ヤング係数 (N/mm ²)	ポアソン比	初期空隙率
20000	0.16	0.2

3.2 炭酸化反応による空隙率の時間的变化

本研究では、式(1)で示した相対湿度および空隙率を変数とする拡散係数を用いることで、炭酸ガ

スの拡散性状を捕らえている。拡散係数を定める変数の一つである空隙率 $\xi_{(h)}$ を式(2)によって算出し、経過時間ごとに示したものが図-2である。○は乾燥過程、●は湿潤過程、△は乾燥・湿潤過程、▲は湿潤・乾燥過程の供試体中心部における空隙率の時間的変化である。

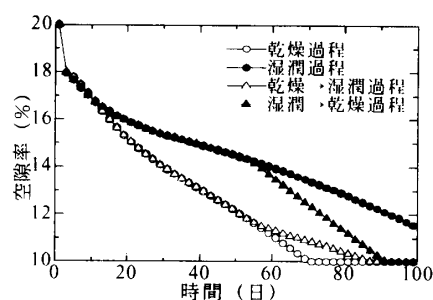


図-2 空隙率履歴

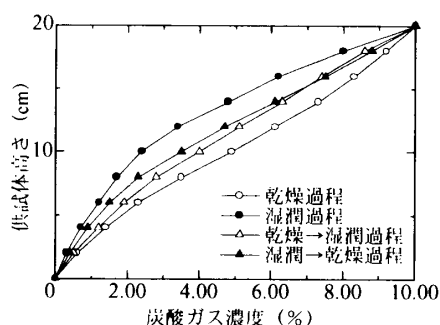


図-3 炭酸ガス濃度分布

どの乾湿履歴においても、初期の段階で急激な空隙率の低下を示す。これは式(4)で示した炭酸化反応率の持つ放物線的な特性により、初期に反応が急激に進行することによるものである。10日目付近を境に、乾燥過程は湿潤過程よりも拡散係数が大きいことから、より低下を示す。50日目より境界条件の切り替えを行ったことから、乾燥・湿潤過程の△を追うと空隙率の低下が弱まっていることがわかる。湿潤過程に移行後、境界条件で与えた高い湿度が炭酸ガス濃度を上げず、反応が鈍る結果である。一方湿潤過程では50日以降●を追っていくと空隙率はどの過程よりも下がることはなかった。炭酸ガスの供給が乾燥過程に比べてわずかであるためである。しかしながら乾燥過程へと移行した▲では炭酸ガスが十分に供給されるため反応が促進され、空隙率の低下を加速する。な

お、空隙率の下限界が10%になっているが、式(2)において反応が60%に達すると、空隙率は低下せず一定値になるためである。

図-3は供試体中央部における75日目での各過程における炭酸ガス濃度の深さ方向の分布である。湿潤・乾燥過程の▲は、上面部において乾燥・湿潤過程の△よりも高い濃度になっている。このことから、乾燥過程への移行が拡散係数を大きくし、炭酸ガス濃度を上昇させて▲の空隙率の低下を加速させたことがわかる。この様に炭酸化が湿度から受ける影響が大きく出ていることがわかる。

3.3 ひずみの時間変化に関する評価

各過程についての上面部、中心部および下面部における炭酸化と乾湿変化による体積変化との複合ひずみの時間変化を図-4から7に示す。

図-4に示す乾燥過程での体積変化は炭酸化収縮、乾燥収縮であり、収縮ひずみが足しあわされる。上面部から炭酸ガスが拡散され炭酸化収縮は上面部が最も大きくなり、水分が上面部から蒸散していくため境界条件との湿度差が最も大きい上面部において乾燥収縮ひずみも上面部が最も大きくなる。一方、図-5に示す湿潤過程においては湿潤膨張ひずみが炭酸化収縮ひずみよりも大きな値となり、初期において上面部で膨張状態、下面部で収縮状態となる。炭酸化収縮は乾燥過程よりも全断面で小さい値となった。

図-6に示す乾燥・湿潤過程では、50日目までは図-4に示した乾燥過程と同じ挙動を示す。境界条件切り替え後、湿潤過程に入ると上面部において急激に膨張ひずみが上昇する。これは乾燥過程により湿度が十分に下がった状態に高い湿度が供給され湿度差が大きくなり、表面エネルギーの増加量が大きくなるためである。この時の炭酸化収縮量は大幅に低下する。中心部でも膨張側に移るが、上面部ほど湿度差が生じないため膨張量はさほど大きくならない。下面部で収縮量が増大していく現象は、内部では乾燥過程の状態が続いているためである。全乾湿履歴のうち乾燥・湿潤過程での下面部においてのみ、炭酸化が支配的になっている。このように炭酸化と乾湿変化による体

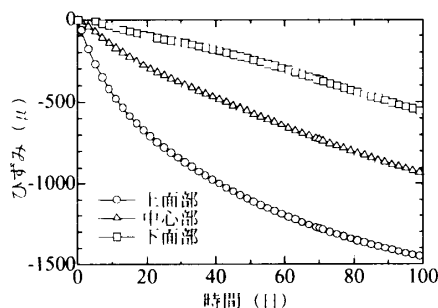


図-4 ひずみ履歴 (乾燥過程)

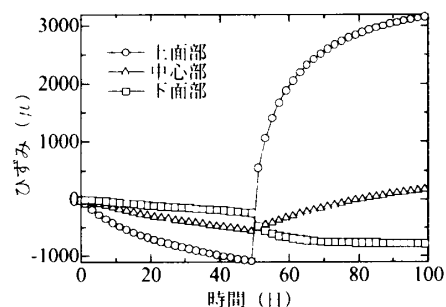


図-6 ひずみ履歴 (乾燥→湿潤過程)

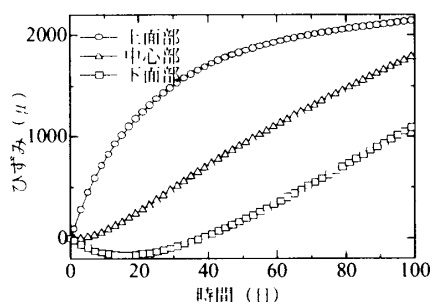


図-5 ひずみ履歴 (湿潤過程)

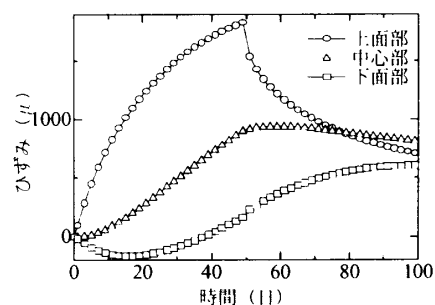


図-7 ひずみ履歴 (湿潤→乾燥過程)

積変化では、炭酸化収縮が支配的な変形性状を有することもあると考えられる。

図-7は湿潤・乾燥過程である。図-6に示した乾燥・湿潤過程と同様に、湿度差が大きい上面部において収縮量が最大となり、続いて中心部、下面部と収縮量が小さくなっていく。乾燥・湿潤過程と異なり、境界条件の切り替えが行われてもひずみが収縮側にまで進行することはない。この時の炭酸化収縮は乾燥過程に移行すると同時に炭酸化収縮量が全断面で増分量が上がる。これは乾燥過程に移行することで炭酸ガスが広範囲におよぶ結果、収縮量が增大するためであり、図-3に示した炭酸ガス濃度分布で濃度が高くなっていることからわかる。なお、本研究の膨潤ひずみは大きな値を示しており、式(7)中の吸着速度項 v_{III} を詳細に同定する必要がある。

3.4 応力性状に関する評価

各乾湿履歴についての5日、50日および100日における、炭酸化と乾湿変化による体積変化との y 方向応力の供試体中央部における深さ方向分布を図-8から11に示す。

図-8に示す乾燥過程における応力分布は、時

間とともに炭酸化収縮と乾燥収縮による引張応力が上面部から中心部にかけて最大となる。これは上面部において水分の逸散が起こるため湿度差が生じることにより乾燥収縮による引張応力生じ、炭酸化では上面部で炭酸ガス拡散係数が大きくなるため炭酸化収縮を上部より順に引き起こしていく。しかしながら下部では湿度差があまり生じず、炭酸ガスも十分に供給されないために拘束効果を生じ、上面部から中心部にかけて引張応力がおおきくなる。図-9に示す湿潤過程では、反応とともに上面部から中心部で圧縮応力が生じる。これは、水分量の増大による湿潤膨張が炭酸化収縮量よりも大きいためこのようになる。図-10に示す乾燥過程から湿潤過程へ移行した場合の応力分布は、上面部で炭酸化初期では弱い引張応力状態を示すが、湿潤過程に移行後は急激な圧縮応力状態となる。移行後は図-6でも示したように、高い湿度を境界条件として与えたため、上面部では大きな湿度差が生じることにより表面エネルギーの変化量が大きくなり、湿潤膨張が大きくなるためである。下面部での強い引張状態は図-6で示した湿潤過程移行後の炭酸化が支配的となっ

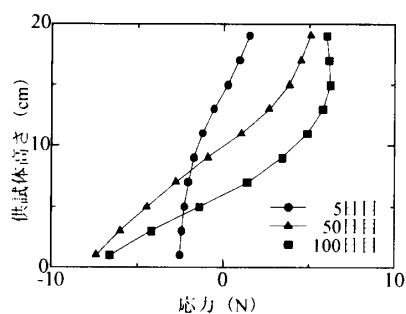


図-8 応力分布 (乾燥過程)

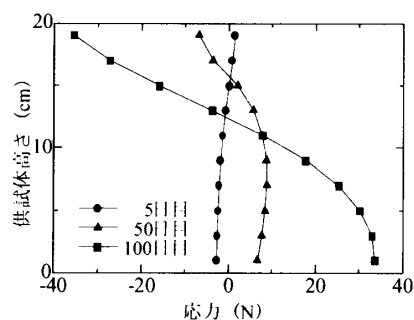


図-10 応力分布 (乾燥→湿潤過程)

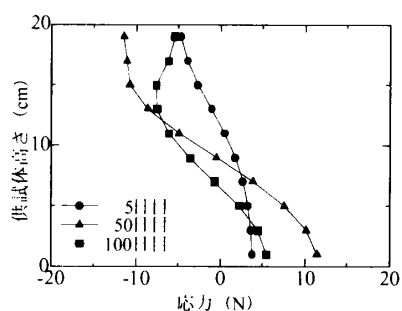


図-9 応力分布 (湿潤過程)

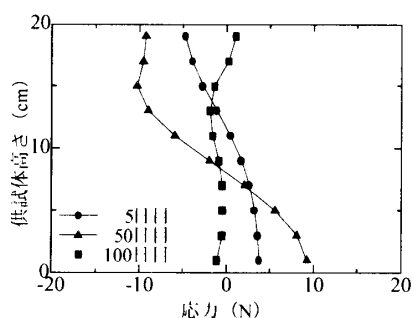


図-11 応力分布 (湿潤→乾燥過程)

て生じる収縮によるものである。図-11に示す湿潤過程から乾燥過程に移行した場合は、初期から上面部で圧縮応力状態となり、乾燥過程後、炭酸化収縮および乾燥収縮による膨張ひずみの緩和が生じる。一方、下面部において圧縮応力が增大するのは湿潤過程がそのまま継続するためである。このように各乾湿過程における応力性状は、一般に炭酸化収縮量より大きい乾燥収縮・湿潤膨張量が支配的になるが、炭酸化収縮が変形挙動に大きく関与し、また場合によっては炭酸化収縮が支配的にふるまうこともあることがわかった。

4. まとめ

本研究では炭酸化が相対湿度変化に大きく影響を受けるため、炭酸ガス拡散係数を相対湿度依存型として炭酸化反応に相対湿度を考慮した。そして水分量変化に伴う乾燥収縮・湿潤膨張を考慮し、変形性状についてのモデルの拡張と評価を行った。以下に本研究の範囲内で得られた結果を示す。

- 1) 炭酸化による空隙率の変化は、乾燥湿潤過程ともに初期において急激に下がり湿潤過程より乾燥過程のほうが早く低下する。
- 2) 一般に変形性状は乾湿変化による体積変化が

支配的であるが、場合によっては炭酸化収縮が支配的となる。

- 3) 炭酸化収縮は相対湿度に大きく依存する。
- 4) 湿潤膨張ひずみの実現象に近いオーダーの場合、湿潤過程において炭酸化収縮によるひび割れが発生する可能性は高い。
- 5) 本研究で提示するモデルの適用には実験結果との比較が必要である。

参考文献

- 1) 宮崎慎也, 大下英吉: セメント系材料の相対湿度変化を考慮した炭酸化・コンクリート骨格連成解析による変形挙動に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.475-480, 2001.6
- 2) 渡辺幸司, 山口智大, 大下英吉: 表面エネルギー理論に基づいた局所的水分含有量の異なるセメント・コンクリートの乾燥収縮応力に関する解析的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.691-696, 2001.6
- 3) Papadakis, V.G. et al.: Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete ACI Materials Journal, Vol.8, No.2, pp.186-196, 1991