

微細空隙を有する固体の変形・損傷と
物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム

石田 哲也

微細空隙を有する固体の変形・損傷と
物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム

石田 哲也

微細空隙を有する固体の変形・損傷と
物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム

第1章 序論	
1.1 本研究の背景と目的	1
1.1.1 本研究の背景	1
1.1.2 設計体系をめぐる国内外の動き	2
1.1.3 今後要求される照査技術の方向	3
1.1.4 本研究の目的	4
1.2 既往の研究と本研究の位置付け	6
1.2.1 熱力学連成解析システム	6
1.2.2 鉄筋コンクリート構造解析システム	6
1.2.3 本研究の特色	6
1.3 本論文の構成	7
第1章の参考文献	8
第2章 熱力学連成解析システムの概要	
2.1 熱力学連成解析システム DuCOM	10
2.2 空隙構造形成モデル	15
2.2.1 はじめに	15
2.2.2 初期におけるセメント粒子の空間分布	15
2.2.3 水和生成物の体積及び空隙率	16
2.2.4 水和生成核膨張モデル	18
2.2.5 毛細管空隙及びゲル空隙の表面積	19
2.2.6 細孔分布密度関数	20
2.3 水分保持・移動モデル	21
2.3.1 はじめに	21
2.3.2 多孔質体中の水分保持モデル	21
2.3.3 液状水・水蒸気移動モデル	24
2.4 複合水和発熱モデル	26
2.4.1 はじめに	26
2.4.2 複合水和発熱モデルの概念	26
2.4.3 エトリンガイト生成反応モデル	27
2.4.4 各鉱物反応間の相互依存性の評価	28
第2章の参考文献	30

第3章 材料劣化・変性現象の評価手法の構築	
3.1 はじめに	33
3.2 塩化物イオン移動現象の数量化	34
3.2.1 はじめに	34
3.2.2 自由塩化物に関する質量保存則	35
3.2.3 塩化物イオン平衡及び移動	36
3.2.4 提案手法の検証	39
3.3 炭酸化現象のモデル化	43
3.3.1 はじめに	43
3.3.2 二酸化炭素に関する質量保存則	44
3.3.3 二酸化炭素平衡及び移動	45
3.3.4 炭酸化反応モデル	47
3.3.5 炭酸化による空隙構造の変化	51
3.3.6 提案手法の検証と解析例	51
3.4 鉄筋腐食現象のモデル化	55
3.4.1 はじめに	55
3.4.2 鉄筋腐食量の算定手法	57
3.4.3 腐食移動起電力・電荷移動荷電圧	58
3.4.4 各種条件下における腐食速度の変化	61
3.4.5 酸素の平衡・移動現象の定式化	64
3.4.6 提案手法を用いた各種条件下における腐食速度の算定	65
第3章の参考文献	69
第4章 材料熱力学と構造解析手法の統合評価技術の開発 -弱連成の系-	
4.1 はじめに	73
4.2 微視的機構に基づく自己収縮・乾燥収縮挙動のモデル化	75
4.2.1 はじめに	75
4.2.2 毛細管張力に起因する硬化体の体積変化	75
4.2.3 提案手法による部材の収縮挙動に関する検討	76
4.3 鉄筋コンクリート構造体の応力・損傷解析手法	88
4.3.1 はじめに	88
4.3.2 温度、収縮応力の基礎構成方程式	88
4.3.3 構造解析手法内の応力算定フロー	91
第4章の参考文献	92

第5章 鉄筋コンクリート構造物のライフサイクルシミュレーション -完全双方向連成の系-	
5.1 はじめに	94
5.2 双方向統合解析手法の開発	96
5.3 損傷発生下における水分及びイオン分布	97
5.4 外荷重による損傷を受けた RC 梁の物質移動	100
第5章の参考文献	102
第6章 結論	103
謝辞	110
付録A 支配方程式一覧	111
付録B 入力情報, 出力定数, 材料変数一覧	115
付録C 並行演算処理システムの機構, 共有ファイル形式及び共有項目	120

Chapter 1

序 論

1.1 本研究の背景と目的

1.1.1 本研究の背景

コンクリート構造物は、優れた経済性、機能性、安全性等の利点を有し、社会基盤施設の整備によって主要な役割を担ってきた。重要な社会基盤施設は、供用開始直後に所定の使用性・機能性・安全性能等を満足する事はもちろんの事、数十年から数百年の長期に渡って、それらの諸性能を保持する事が要求される。特に整備の財源を国庫に頼る社会基盤は、経済性の観点から、構造物の寿命、また諸性能の低下等の長期耐久性能は重要になる。事実、我が国と比較し、社会資本が整備されて久しい欧米諸国では、その老朽化に伴い構造物の補修・補強等、維持管理に要する経済負担が増大する状況にある。従って、真に必要な社会基盤の新規建設及び整備には、初期費用の評価のみならず、便益評価とライフサイクルコストを建設前に評価する必要がある。また既存構造物には対しては、劣化に応じた過不足の無い合理的な補修・補強を実施しなくてはならない。これらの命題に対処するために、任意の段階における構造物の保有性能を把握する事が、技術者に課された急

務の課題であるといえる。

構造物のライフサイクルコストの算定、また既存構造物の状態及び性能評価にあたっては、任意の材料・構造形式に対して、構造物が想定された諸条件の下で、如何に振る舞うかを予測する一般性の高い技術が求められる。ここで、用いる予測技術の精度・信頼性が向上すれば、設計及び維持管理計画の合理化の追及と、より明確な意思決定が可能となる。しかしながら、長期に渡る任意の環境作用及び外力作用に対して、コンクリート関連構造物の挙動を評価する技術は未だ開発の端緒に着いたにすぎない。以上の背景を踏まえ、本研究では、環境・気象作用及び荷重作用を受ける構造体の状態、また評価の観点からは性能を、逐一時間軸と共に、的確に予見するシステムの構築を目指すに至った。

1.1.2 設計体系をめぐる国内外の動き

土木学会コンクリート標準示方書設計編は、昭和61年に許容応力度設計法から限界状態設計法に移行した。限界状態設計法を用いた構造物の性能判定の方法論とは、「設計が複数の限界状態に到達しない事を確認する事によって、要求性能の照査を行う」というものがある[1.2]。すなわち、限界状態設計体系においては、満たすべき構造物の性能を、各種の限界状態に翻訳・置き換えを行い、構造物の挙動が限界状態に至らない事で、要求される性能が満足されると判断する。構造物の諸性能のある一面を抽出し、それをもって性能を代表する限界状態は適切に設定される必要があるが、通常は各種不都合さが急激に増す段階が設定される。

近年では、次世代の土木構造設計体系の概念として、性能照査型設計への実現に対する検討[1.1][1.2]が進行中であり、国際標準たるシステムとして合意が得られつつある。性能照査型設計体系においては、構造形態、使用材料、施工法等を技術者が決定する創造的行為を、特に「設計」と定義し、最も適切と思われる客観的な手法によって要求性能をチェックする行為を「照査」として、両者を明確に分離する事が特徴である(図1.1)。ここで、構造物の性能を評価する際には、各段階における不都合さを代表させる途中の限界状態を介することなく、構造物の要求性能を直接評価し、想定された材料仕様、構造諸元、施工条件等が所定の要求性能を満足出来ない場合、材料・構造設計、施工計画の各段階での事前検討を再度行う事になる。設計と照査の各プロセスを分離する本枠組みの中では、結果として達成される性能が要求基準を満足すれば合格になるため、性能を確保するための具体的方策はなんら制限されず、許容される技術者の自由度は拡大する。また研究の進歩を設計システムに反映する事が容易であり、照査技術の高度化に伴い合理化による利益追求を享受出来る[1.3]。同時に、要求性能に対して満足するか否かを明確に提示する事が可能であるため、第三者にも分かる客観性、透明度を有し、明瞭な意思決定が可能となる事も指摘されている。

ただし、以上の性能照査型設計システムにおいては、技術者の創造により決定した構造形状、材料仕様、施工法等、想定される諸条件のもとで、対象となる鉄筋コンクリート構造物が如何に振る舞うかを事前に予測する一般性の高い照査技術が求められる。すなわち、任意の施工条件、材料仕様、配合及び、構造諸元に対して、鉄筋コンクリート構造物の挙動を数学的に記述することが、性能照査型設計体系を有効に機能させるための技術課題であるといえる。

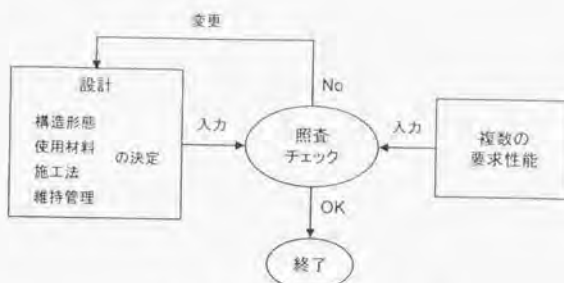


図 1.1 要求性能の照査と設計 [1.1]

1.1.3 今後要求される照査技術の方向

コンクリート構造物には、建設直後において所定の使用性、安全性、機能性、耐震性等を満足する事のみならず、所定の供用期間内にわたり、各種性能が保持される事が求められる。本小節では、構造物の諸性能を評価する照査技術の現在までの開発経緯と現況、及び今後の方向性に関して述べる。以降、本文中で用いる「耐久性能」は、供用が開始された以降における構造諸性能の時系列上での変動抵抗性を指す。

平成 8 年土木学会コンクリート標準示方書は、「耐震性能に対する照査方法」が独立編集され、性能照査型設計への移行が進みつつある[1.4]。新しい設計体系においては、RC 構造物の耐震性能を直接照査する事が義務付けられたのである。この背景には、鉄筋コンクリートの構成則と非線形解析手法[1.5]が、長年の基礎研究の継続により結実し、任意の外環境からの力学的作用に対して、構造物の応答、構成要素の力学的状態と損傷の程度が高精度で予測が可能となっていることにある。

一方、構造使用性、安全性、機能性の経時的変化特性である「耐久性能」に関しては、コンクリートの水セメント比、鉄筋かぶりの厚さ等の仕様を規定する事で、長らく品質の確保を目指してきた歴史的経緯がある。耐久性能の定量的な照査を試みた最初的手法として、土木学会によって耐久性能設計設計指針(案)[1.6]が出版された。これは、コンクリート構造物の耐久性能の総合的照査法として先駆的なものであり、耐久性能ポイントを用いて構造物の耐久性能を定量的に表現しようとするものである。しかしながら、耐久性能の評価にあたっては簡略された式を用いており、広範な適用性を持ち、かつ信頼性の高い照査手法に向けて、より一層の研究が必要であることも併せて指摘されている。

耐久性能を確保する手段を仕様規定に頼り、性能照査に立脚したアプローチを困難ならしめていた要因に、施工の良否が耐久性能に与える影響が著しく大きく、定量的把握を事前に行うことが困難であるという一面があった。しかし、人的影響による施工欠陥の排除可能な自己充填性ハイパフォーマンスコンクリート[1.7]の登場によって状況は一変する。自己充填コンクリートにおいては、実験室レベルでの材料試験、あるいは解析シミュレーションをそのまま実構造物に反映することが可能となる。構造物の耐久性能を照査する際に、定量評価の困難な施工の良否という不確定要因が、原理的に排除可能であるためである。

以上の背景から、構造工学において確立されつつある一般化解析手法と性能照査への応用に依って、鉄筋コンクリート構造物の耐久性に関する解析的予測手法の確立、及び耐久性能照査手法の確

立を目指し、若材齢コンクリートの形成過程を追跡する連成解析手法が開発された[1.8]。材料熱力学モデルと、質量・エネルギー保存則を解くことで、任意の時空間に対して固体形成に関する定量的解を与えるこの種の一般化手法は、材料の経時変化を追跡し、材料の性能及び状態を評価するツールとして有効性を持つものと考えられる。しかしながら、コンクリート材料の硬化・形成過程から、長期に渡る劣化・変性現象までを統一した手法で予測可能な技術は未だ存在しない。RC 構造工学の分野においては、現象に忠実な構成モデルの構築と、それらの相互作用を考慮しつつ結合する事で構造全体の挙動が高精度で予測可能になった[1.5]。同様に、時間の経過と共に進行する種々の熱力学事象を表現する材料構成モデルを、現象に基づき数量化かつシステム化する事で、任意の環境作用の下での材料挙動を、ライフスパンにわたって予測する解析手法の早期確立が強く望まれる。

以上、構造挙動の照査手法と、材料の形成程度・状態を評価する解析手法の現況、今後の方向性を個々に概観してきたが、従来の設計体系においては、構造設計と耐久設計とが別々に実施されてきた。すなわち、構造物の使用・安全性能を照査する際には、コンクリート材料の初期品質を入力値として与え評価を行っている。またクリープに代表される構造体の時間依存性挙動、あるいは水和発熱といった、材料固有の特性を加味した安全性・使用性の照査手法等、既に現時点で考慮されている項目もあるが[1.9]、材料の性質に起因して発生する構造体内部の応力、損傷及びその構造挙動等の連関に関して詳細な考慮は行われていない。また耐久性照査の観点からは、材料の素材自身の変質・状態を評価する試みが多く、構造体中で部材毎に異なる材料挙動、またひび割れ損傷下での劣化現象等は、ほとんど勘案されていないのが現状である。

しかしながら、構造物の挙動を時系列であるがままに追跡するためには、両者の相互連関を考慮しなくてはならない。すなわち、従来まで区別されてきた構造設計と耐久設計の垣根を取り払う、統合設計の概念と評価技術が必要となってくるのである[1.10][1.11]。統合評価技術の枠組みにおいては、構造体中の材料品質の経時変化と構造性能変化の連関が自然に考慮可能となり、任意の時空間上で構造挙動は追跡可能になる。この枠組みが十分に機能すると、従来まで他の諸性能(安全性、使用性、機能性、耐久性、美観等)と並列に扱われてきた耐久性能は勘案する必要がなくなる。すなわち、それら諸性能の経時変化特性が耐久性能に相当し、耐久性能は諸性能の時間的变化として数量化され、自然に評価可能となるためである。

1.1.4 本研究の目的

以上の背景と現状を踏まえ、環境・気象作用及び荷重作用を受ける構造体の状態及び性能を、任意の時空間軸で的確に予見するシステムの構築を本研究の目的とした。

様々な内的・外的要因により複数の現象が絡み合い進行する、材料の品質と構造性能変化の予測技術の構築には、大別すると、材料内部で進行する各現象を記述する熱力学システムと、外部からの荷重作用下での構造力学的挙動の数値予測システム、の各構成要素が必要とされる(図 1.2)。本研究では、鉄筋コンクリート構造物の変形、構造中の材料の機械的損傷及び微細組織と品質を統合して評価する数値解析手法の開発に着手した。すなわち、材料システムを支配する物質・エネルギーの生成・移動に関する熱力学モデルと、構造力学挙動を支配する変形・応力場に関する構造解析手法を一元的に統合して評価する数値予測手法の開発を第一の目的としている。材料と構

造の相互連関を考慮する事によって、想定される気象条件や外的条件を入力すれば、構造物の保有性能・状態が、時系列毎に直接算出される手法の開発を目指すものである。

第二の目的は、若材齢コンクリートの固体形成過程の追跡が主たる対象であった熱力学システム[1.8]を拡張展開し、その後に続く数年～数十年のスパンで進行するコンクリート材料の劣化・変性現象、及び鉄筋コンクリート構造物の性能低下を任意の段階で評価する手法の構築である。種々の環境・気象作用を受けた際に、鉄筋コンクリート材料内部で長期間に渡って進行する各種の物理化学現象に関して、熱力学的観点から数量化を試みるものである。

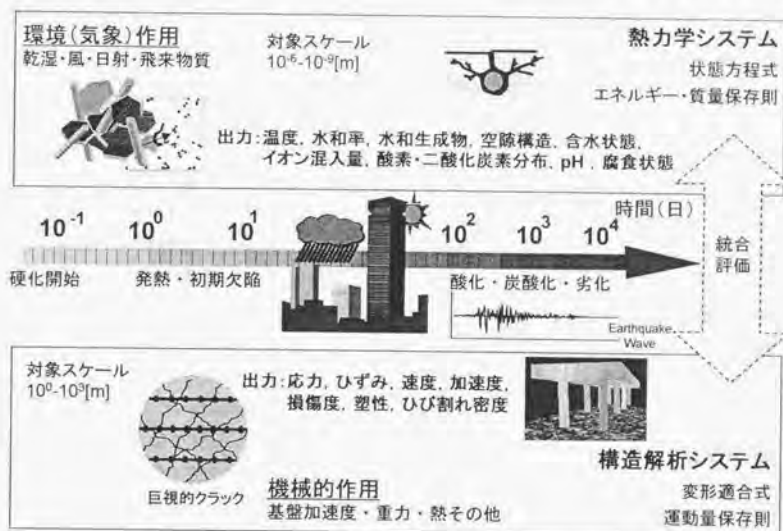


図 1.2 コンクリート構造物を取り巻く事象と評価技術の構成

1.2 既往の研究と本研究の位置付け

1.2.1 熱力学連成解析システム[1.8]

本研究の基盤となる熱力学連成解析手法に関して概観する。その詳細に関しては第2章で触れることとし、本小節では開発の経緯を簡単に述べる。

マスコンクリート構造物の温度ひび割れ照査を目的として、セメントの水和発熱過程のモデル化と、水和発熱とコンクリートの熱伝導の連成を考慮した非線形温度解析技術の構築が、鈴木、原田、岸らによって行われている[1.13][1.14][1.15][1.16]。これらの水和発熱過程の定量化に関する一連の研究成果を基盤にして、若材齢固体の形成過程を任意の段階でシミュレーションすることを目指し、水和反応・空隙構造形成・水分移動の相互連成を考慮した3次元有限要素解析システム DuCOM の組み上げが Chaube, 前川らによって行われた[1.8]。すなわち、水硬性ゲル空隙中に存在する水分の消失・移動ならびにセメント硬化体の水和生成に伴う構造変化、さらに熱エネルギーの生成・移動を一つの閉じた系として捉える熱力学理論を構築し、任意の初期条件、養生条件に対し、材料の成長段階を追跡するものである。

この種の研究領域における従来までの多くの手法は、限定された理想条件下における各現象に対して、個別に数量化を試みるものであった。従って従来の手法においては、構造体全体の性能を評価するに際し、ある側面からみた材料の品質で便宜上代表させて、構造物中の材料品質を平均化して評価してきたという経緯がある。それに対し、若材齢時に固体の受ける熱・乾燥作用を合理的に評価し、任意の諸条件に対し時間・空間毎に材料の品質を算出する本手法は高い一般性と適用性を有する。

1.2.2 鉄筋コンクリート構造解析システム[1.5][1.12]

本研究のもう一つの関連技術として、外部からの荷重作用に対して、鉄筋コンクリート構造物の力学的挙動を予測する3次元 FEM 数値解析手法 COM3[1.12]に関して概要を述べる。具体的内容に関する記述は、第4章 4.3 節に譲る。

本手法は、材料構成要素の構成モデルを解析技術の中心に据え、各材料モデルを組み上げることで、RC 構造の非線形解析手法を構築している。具体的には、ひび割れ存在下でのコンクリートの圧縮モデル、引張モデル、せん断モデルを材料レベルから忠実に構築し、相互作用を考慮しつつ結合することで、交番繰返しをはじめとする任意の载荷経路に対し、構造力学挙動を追跡する手法である。さらに、周辺地盤と構造体の相互連成解析手法の開発、阪神淡路大震災直後の現地調査、詳細な被害分析を通して、解析技術の高度化及び一般化が行われた。その結果、任意の構造系を対象とし、あらゆる外部からの入力に対して、構造物の応答、残留変形、破壊形態、内部応力が極めて精度良く再現する事が可能になった。

1.2.3 本研究の特色

本研究の第一の骨子は、材料の品質と構造力学挙動の統合評価手法の開発である。従来、材料の品質と構造性能はその定量化にあたり、別々に取り扱われてきた。しかしながら、力学的挙動に関

連するひび割れ損傷と、腐食因子抵抗性等の材料固有の品質は強く関連する事象である。本研究では、1.2.1 で述べた熱力学システムと、1.2.2 の構造解析システムを連成して解析する統合評価技術の構築を目指す。この枠組みにより、両者を全く区別することなく自然な形で相互の連関を表現し、時系列で連続的に変化する構造性能を直接評価する事が可能となる点に大きな特色がある。第二の骨子は、主として若材齢における無機複合材料の挙動の追跡に焦点が置かれてきた熱力学連成解析システムを、さらに拡張・発展させ、長期にわたる水硬性固体材料及び鋼材の劣化、品質変化の予測に対しても適用可能とすることにある。若材齢時の固体の構造変化、水分・熱の生成・移動を取り扱う連成解析システムを基盤として、気体・イオンの相平衡、吸着・離脱、また生成・移動現象を、熱力学及び電気化学理論に基づき数量化するものである。水硬性無機材料の成長過程から劣化・変性現象までを同一の土俵で取り扱い、初期条件と境界条件を与えれば、各場所及び時間毎に材料の品質が算出される点に特色がある。

初期条件・環境条件を入力することで、鉄筋コンクリート構造物の誕生から死まで、その性能を時間軸と共に予測する技術を得ることで、材料組織及び構造工学の体系化とシステム化を図ることが本研究の意義である。予測システムの構築にあたっては、各現象の定量化が必要と同時に、相互に関連する事象の整合性を取る必要がある。ここで、過去で培われた技術の再構築と、今後必要となる研究項目を明確にする事が出来ると考えられる。

1.3 本論文の構成

任意の時間軸上において、種々の環境作用、荷重作用下でのコンクリート構造物の振る舞いを、数値解析によって追跡することが本研究の最終目標である。図 1.3 に、本論文を構成する章の内容と位置付け、対応する時間スケール及び各事象の相互の連関を示す。第1章では、本研究の背景・目的及び特色をまとめた。

第2章では、若材齢コンクリートの固体形成過程の追跡を目指して構築された熱力学連成解析システム DuCOM と、システムを構成する複合水和発熱モデル、空隙構造形成モデル及び水分移動・保持モデルに関する過去の研究を概観する。

第3章では、数年～数十年のオーダーで進行する鉄筋コンクリート材料の劣化・変性現象を、任意の段階で評価する数値解析技術の提案を行う。ここでは、塩化物イオン移動、空隙水 pH とイオン平衡、二酸化炭素・酸素の平衡・移動、及び鋼材腐食の各現象を定量化し、かつ相互依存性を考慮可能とするためシステム化することで、コンクリート材料内で進行する長期的な熱力学的挙動の追跡を試みる。

若材齢コンクリートにもたらされる体積変化は、水和進行の程度、材料内部の含水状態に強く依存する。第4章では、熱力学連成解析システムから得られる情報を用いて、自己収縮及び乾燥収縮に

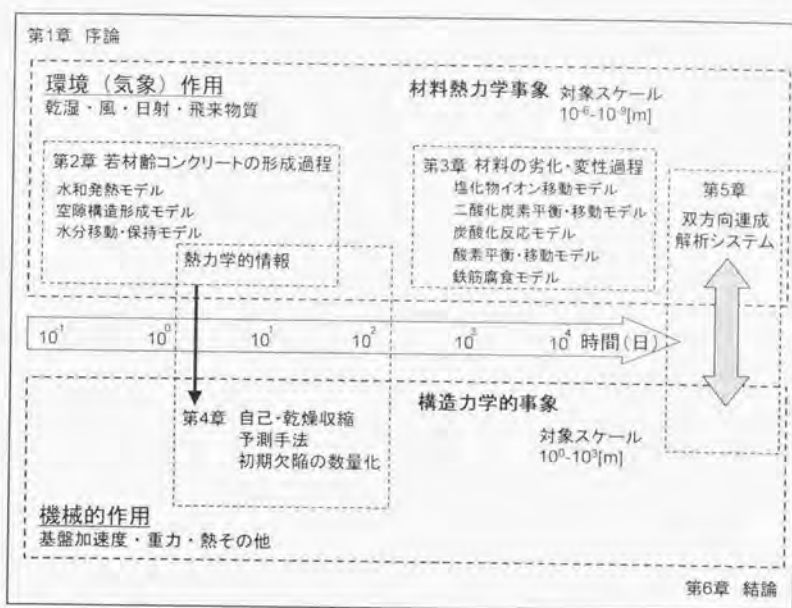


図 1.3 本論文の構成

よる体積変化の一般化解析手法の提案を行う。また体積変化により拘束部材に発生する内部応力及びひび割れは、構造体の形状、寸法及び力学的境界条件に強く依存する。従って、熱力学システムで得られる材料の体積変化、剛性・強度を構造解析手法に受け渡し、コンクリート構造体の応力・損傷状況を予測する単方向型の統合評価技術に関しても概観する。

第5章では、コンクリート構造物の構造挙動と材料の微細組織と品質変化の相互連関を、実現象に即した形で考慮可能な、双方向型連成解析システムの提案と解析例を示す。現時点では、個々の要素技術やモデル化には多くの改良点が残されているが、コンクリート構造物の誕生から死までを逐一追跡することが可能な「ライフスパンシミュレーション技術」の構築が可能であることを数値解析の観点から主として論じる。

第6章では、本研究で得られた以上の成果を纏める。

第1章の参考文献

- 1.1) 前川宏一, 岸利治, 岡村甫: セメント・コンクリートの要求性能と設計法の変遷, セメント・コンクリート, No.594, pp.2-9, 1996.8.
- 1.2) 前川宏一, 宮本幸始: 土木構造設計における性能照査型基準の方向, コンクリート工学, Vol.35, No.11, 1997.11.
- 1.3) 宮本幸始: LNG 地下タンク鉄筋コンクリート構造物設計合理化の研究, 土木学会論文集, No.560/V1-34, pp.79-89, 1997.3.
- 1.4) 土木学会: コンクリート標準示方書耐震設計編, 1996.7.
- 1.5) 岡村甫, 前川宏一: 鉄筋コンクリートの非線形解析と構成則, 技報堂出版, 1991.
- 1.6) 土木学会: コンクリート構造物の耐久設計指針(案), コンクリートライブラリー, 第 82 号, 1995.
- 1.7) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993.
- 1.8) 前川宏一, 岸利治, Chaube, R.P., 石田哲也: セメントの水和発熱・水分移動・細孔組織形成の相互連関に関するシステムダイナミクス, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, 日本コンクリート工学協会, pp.45-52, 1996.
- 1.9) 日本コンクリート工学協会: マスコンクリートの温度応力研究委員会報告書, 1985.
- 1.10) Sakai, K. (Editor): Integrated design and environmental issues in concrete technology, *Proceedings of international workshop in Hakodate*, E&FN SPON, 1995.
- 1.11) 日本コンクリート工学協会: コンクリート構造物の構造・耐久設計境界問題研究委員会報告書, 1998.7.
- 1.12) Maekawa, K., Irawan, P. and Okamura, H.: Path-dependent three-dimensional constitutive laws of reinforced concrete - formation and experimental verifications, *Structural Engineering and Mechanics*, Vol.5, No.6, pp.743-754, 1997.
- 1.13) 鈴木康範, 辻幸和, 前川宏一, 岡村甫: コンクリート中に存在するセメント水和発熱過程の定量化, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.155-164, 1990.
- 1.14) 原田修輔, 前川宏一, 辻幸和, 岡村甫: 温度依存性を有するセメントの水和発熱過程と熱伝導との連成を考慮した非線形温度解析, 土木学会論文集, No.426/V-14, pp.167-176, 1991.
- 1.15) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-109, 1995.
- 1.16) 岸利治, 前川宏一: 高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550/V-33, pp.131-143, 1996.

Chapter 2

熱力学連成解析システムの概要

2.1 熱力学連成解析システム DuCOM [2.3]

打設後開始される若材齢コンクリートの成長過程は、 $10^1 \sim 10^4$ 日の時間スケールでダイナミックに進行する熱力学的過程である。材齢の進行と共に時々刻々と変動する水和反応及び空隙組織の形成、内部空隙の含水状態は、相互に影響を及ぼし合う事象であるため、コンクリートの成長過程を追跡するためには各事象の相互連関を考慮しなくてはならない。すなわち、セメント粒子と水の接触及び反応因子の相互拡散によって、発熱を伴う水和反応が生じ、水和生成物の沈殿により材料は硬化する。セメント硬化体の空隙構造は、コンクリート材料の強度、また水分や長期耐久性能に影響を及ぼす腐食因子の移動抵抗性と密接に関連する。ここで、達成される硬化体の形成具合は、使用材料、配合条件と共に、初期の水和過程に強く依存する。例えば水和の進行途上に乾燥を受け反応が阻害された場合、密実な硬化体組織は得られなくなるが、乾燥による水分逸散、含水状態の変化は空隙構造自体に強く依存する事象である。

以上の若材齢コンクリートの固体形成過程を、任意の段階においてシミュレーションすることを目指し、水和反応・空隙構造形成・水分移動の相互連関を考慮した 3 次元有限要素解析システム DuCOM の組み上げが、これまでに行われている[2.3] (図 2.1)。解析に際して、対象となるコンクリート

の使用材料及び配合、養生条件、また環境条件を入力する。始めに複合水和発熱モデルに従って、部材各部の温度及び鉱物毎の水和度が決定される[2.8][2.9]。複合水和発熱モデルから与えられる情報である鉱物毎の水和度の平均値、及び化学的結合水量から空隙構造形成モデル[2.3]をもとに、セメント硬化体の空隙幾何構造が求められる。得られた空隙構造は水分保持及び移動モデルに取り込まれ、空隙内の相対湿度及び水分分布が求められる[2.4][2.5][2.6]。ここで、水和による水分の消費は支配方程式となる質量保存則に当然取り込まれ、水分移動現象と、水和の進行の動的依存性が自然に考慮される事になる。以上の様に、空隙構造形成、水分移動、水和発熱現象の相互依存性を考慮し、支配方程式を解く事によって、コンクリート各部位、各時間毎の諸物性が解析によって得られる。

本システムにおいては、時間・空間において

系内の温度 $T[K]$ 、間隙水圧 $P[Pa]$ に関して、以下に示す保存則(式(2.1))を支配方程式として解く。

$$\frac{\partial S_i(\theta_i)}{\partial t} + \text{div} J_i(\theta_i, \nabla \theta_i) - Q_i(\theta_i) = 0 \quad (2.1)$$

ここで、 θ_i 、自由度 i の物理量である。温度 T 、間隙水圧 P の各項に該当する変数を、後述する材料モデルに対応する式番号と共に、以下の表にまとめる。

変数	ポテンシャル項 (Potential) $S_i(\theta_i)$	流束項 (Flux) $J_i(\theta_i, \nabla \theta_i)$	生成・逸散項 (Sink term) $Q_i(\theta_i)$
T	$\rho c T$ [kcal/K·m ³]	$-K_T \nabla T$ [kcal/m ² ·sec]	Q_H [kcal/m ³ ·sec] 複合水和発熱モデルより 求まる熱生成項 式(2.37)
P	$\partial(\rho \phi S)/\partial t$ [kg/Pa·m ³] 空隙形成モデル 式(2.7), (2.8) 水分平衡モデル 式(2.29)~(2.31)	$-(K_s + K_w) \nabla P$ [kg/m ² ·sec] 空隙構造の乱雑さを考慮した 液状水、水蒸気移動係数 式(2.34), (2.35)	$-Q_{md}$ [kg/m ³ ·sec] 水和による水分消費 式(2.44)

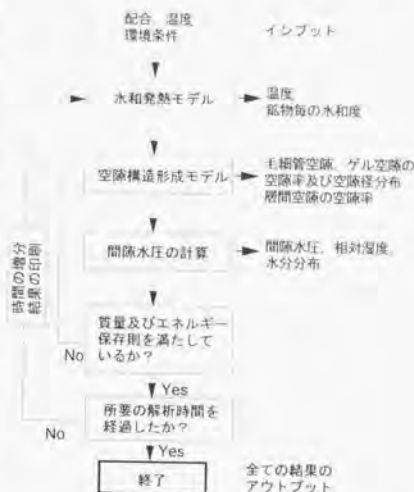


図 2.1 熱力学連成解析システムのフロー[2.3]

有限要素法を用いて式(2.1)の偏微分支配方程式を解くに際し、空間に対する離散化にはガラーキン法(Galerkin method)を用いる。また支配方程式は1階の時間微分項を有するので、時間に関する離散化も含めた全体の有限要素式は、変数0に対し以下の通り表現される。

$$[C + K\lambda\Delta t_n] \dot{\theta}_{n+1} = \Delta t_n F_{n+1} + [C - K(1-\lambda)\Delta t_n] \dot{\theta}_n \quad (2.2)$$

式(2.2)のパラメータ λ に関して、 $\lambda=1.0$:後退差分近似、 $\lambda=0$:前進差分近似、 $\lambda=1/2$:クランクニコルソン(Crank-Nicolson)差分式に相当する。本システムにおいて対象となるポアソン型方程式の場合、解の安定条件は、 $1/2 \leq \lambda \leq 1.0$ であるので、安定した収束解を得るために $\lambda=2/3$ の値を使用している。式(2.2)中の全体マトリックス C , K 及びベクトル f は、式(2.3)によって以下の様に与えられる。

$$\begin{aligned} f_{n+1} &= -\dot{\theta}_{n+1} - (1-\theta)f_n \\ K &= \sum_e k \quad C = \sum_e c \quad F = \sum_e f \\ \text{Volume Integrals} \\ c &= \int_V \alpha_i N^T N dV \quad k = \int_V B^T DB dV \quad f = - \int_V N^T Q_f dV \\ \text{Surface Integrals} \\ k &= h_V \int_S N^T N ds \quad f = -h_V X_s \int_S N^T ds \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここに、記号 Σ は全要素について足し合わせる事を意味する。式(2.3)中における境界要素の有限要素式は、境界面を出入りする流束を、熱・水分伝達係数 h_i 及び境界物理量 θ を用いて、次式で取り扱う事に基づいている。

$$\begin{aligned} q_s^T &= -h_T (T - T_s) \\ q_s^P &= -h_P (h - h_s) \end{aligned} \quad (2.4)$$

ここで、 q_s^T :境界上での外向き法線方向の熱流束[kcal/m².s]、 q_s^P :境界上での外向き法線方向の水分流束[kg/m².s]、 h_T :熱伝達係数($=2.3 \times 10^{-3}$)、 h_P :水分伝達係数($=5.0 \times 10^{-5}$)、 T_s :境界における外部温度[K]、 h_s :境界における外部相対湿度である。

前述の通り、入力に際して必要となる情報は、解析対象の構造諸元(寸法及び形状)、使用材料、配合、養生・環境条件である。これらを初期条件、境界条件として入力すれば、各現象に基づく材料モデルを通じて、時々刻々と変動する若材齢コンクリートの材料物性値が算出される。得られた材料特性値を支配方程式内各項、 $S(\theta)$ 、 $J(\theta, \nabla \theta)$ 、 $Q(\theta)$ に代入し、系内の温度、間隙水圧に対する解を時間・空間毎に求めて行くのである。

熱力学連成解析システム DuCOM による解析例を図 2.2～図 2.6 に示す。全てのシミュレーションにおいて、実際の実験条件に即した初期条件(配合、使用材料、打ち込み温度)、及び養生・環境条件を解析データとして与えている。

図 2.2 は打ち込み温度を 10℃、20℃、30℃の 3 水準に変化させたコンクリートの断熱温度上昇の実験結果と解析結果の比較である。打ち込み温度が高い場合、水合が速やかに進行し初期における発熱量は増大する。この傾向がポルトランドセメントのみを用いたコンクリート、及びポルトランドセメントとフライアッシュを混合したコンクリートの両者に関して精度良く追跡されている[2.8][2.9]。

図 2.3 は、環境の相対湿度を段階的に低下、上昇させた条件下で、各々の経路に関して空隙飽和度を測定した、モルタル供試体の水分平衡曲線の解析例である。組織の緻密さが大きく異なる水セメント 25%, 55% それぞれのケースに対して、湿潤・乾燥両過程における水分平衡挙動が精度よく解析されている[2.6]。

図 2.4 は、実環境下の構造物が曝される複雑な環境条件を想定した、乾湿繰り返し条件下でのモルタルの含水状態の解析結果である。実験においては、打ち込み後翌日脱型の後、7 日間の封被養生を行い、その後デシケータ内で 20℃ 真空乾燥、20℃ 吸湿の条件で約 10 日間の間隔で乾燥・湿潤を繰り返している。供試体の寸法は、4×4×16[cm] である。解析では境界条件として、乾燥過程では 0.01RH、湿潤過程では 0.95RH を与えた。複数回の乾燥・湿潤に対し良好に水分逸散・吸水挙動が追跡されている[2.3][2.4][2.5][2.6]。

図 2.5 は、材齢を変化させたモルタル供試体に対する水分逸散挙動の予測である。材齢の違いに関わらず、全てのケースに対して時間と共に内部から外部への水分逸散による重量減量が精度よくシミュレーションされている。材齢の進行と共に、組織が緻密化され水分逸散に対する抵抗が上昇す

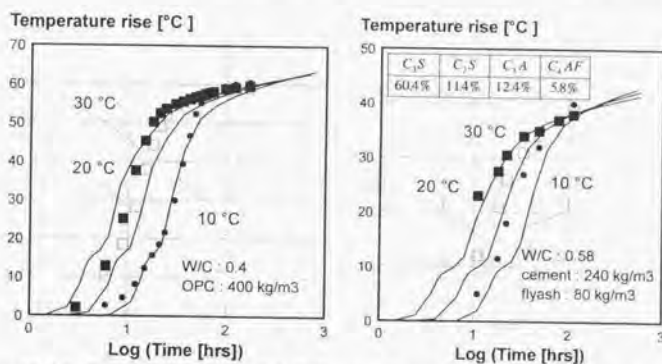


図 2.2 異なる配合及び打ちこみ温度におけるコンクリートの断熱温度上昇

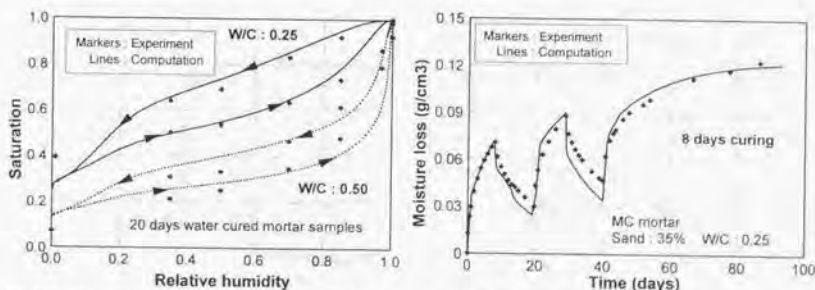


図 2.3 モルタル供試体の水分平衡履歴曲線

図 2.4 乾湿繰り返し下での水分逸散及び
吸湿挙動

る事が的確に解析されている[2.3][2.4][2.5].

図 2.6 は、空隙構造形成及び水分逸散挙動に与える初期材齢における乾燥の影響を検討したものである。実験においては、モルタル供試体を封緘養生 1 日後 20℃、0.40RH の中で一方向の乾燥を行っている。乾燥 8 日後、乾燥表面から 1cm 間隔で、空隙径分布の測定を行った。実験結果から、水分の逸散により表面近傍及び内部における空隙構造は大きな相違を示しているが、実験に即した条件を与えた解析結果においても同様の傾向をとり、若材齢時における水和反応と水分移動の

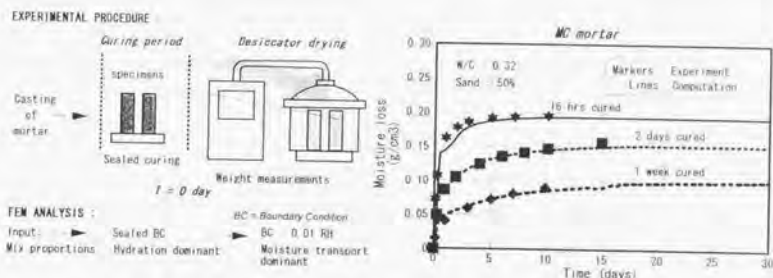


図 2.5 異なる養生期間を与えたモルタルの水分逸散挙動

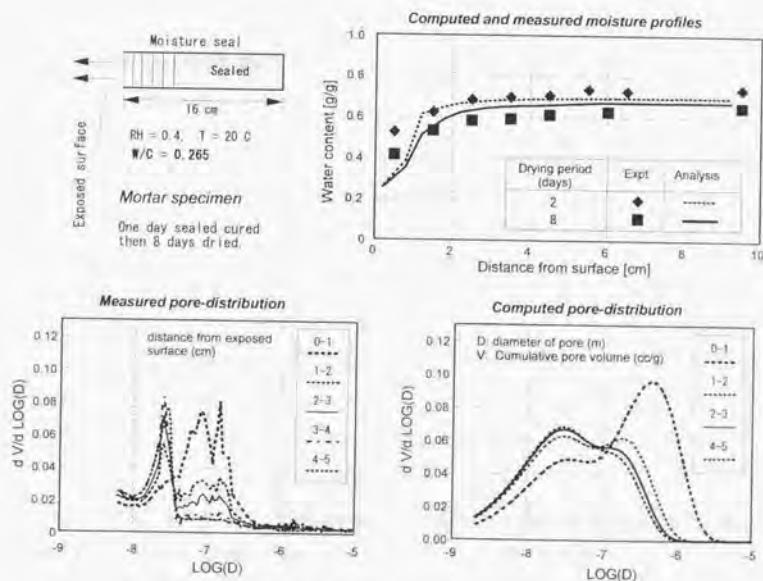


図 2.6 空隙構造形成に与える若材齢時の乾燥の影響

密接な関連を示している。また乾燥後2日、及び8日経過した時点での水分分布の解析結果は測定結果との良好な一致を示している[2.3][2.4][2.5]。

以上、熱力学連成解析システムの全体の概要に触れた。次節以降、連成解析システムを構成する各材料モデルに関する過去の研究成果を個別に概観していく。

2.2 空隙構造形成モデル[2.3]

2.2.1 はじめに

コンクリート材料及び構造物の品質を時系列で評価にするに際し、従来の多くの手法は水セメント比、強度等の間接的な指標を用いてきた。しかしながら、材料の強度、物質移動抵抗性、内部に発生する空隙水圧等、コンクリート材料・構造の品質に直接影響を与える材料パラメータは、空隙構造自体である。従って、材料及び構造物の品質と、材料内部で起こる各種現象を定量化するためには、空隙構造を知ることが必要不可欠である。

空隙組織の形成は水和反応と連関する事象である。水和の進行と共に空隙形成は進行する。本節で述べるChaubeらによって開発された空隙構造形成モデルは[2.3]、後述する複合水和発熱モデルより得られる水和進行に関する情報から決定される。使用される粉体の空隙組織に関連するキャラクター、水和度が与えられさえすれば、材齢と共に形成されていく空隙構造が、任意の初期及び環境条件に対して追跡される材料モデルである。

2.2.2 初期におけるセメント粒子の空間分布

一般に使用されるセメント粒子は、幅広い粒子径分布を有する。水と混り練ぜられたセメント粒子は、Van der Waals 力と静電反発力の作用により凝集・分散するが、その大きさはコロイドレベルから150 μm 程度の大きな凝集塊まである。練り混ぜ直後の粒子の凝集分散構造を厳密に表現する事は困難であるため、ここで述べる空隙構造形成モデルでは、混練直後のセメントペーストは平均的な代表径 r_0 を有する粒子から構成されると仮定する(図2.7)。水粉体比 ω_0 と粉体のブレン値 BF 及び比重 ρ_p から、粉体粒子間の平均間隔 s が次式(2.5)に従い求められる。

$$\begin{aligned} s &= 2r_0 \left[\left(G_0 (1 + \rho_p \omega_0) \right)^{1/3} - 1 \right] \\ G_0 &= 0.79 (BF/350)^{0.1} \quad G_0 \leq 0.91 \end{aligned} \quad (2.5)$$

また、粉体粒子は外部に向かって自由に析出可能な体積 V の空間を有すると仮定する(図2.7)。 l は粉体粒子の中心間平均間隔である。ここで、解析による取り扱いを簡便にするために、立方体で表された析出可能空間を半径 r_{eq} の球体に置換する(図2.7)。

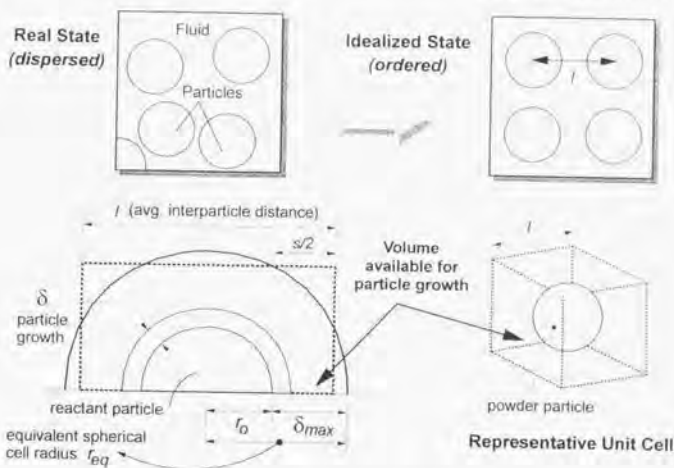


図 2.7 反応粒子の初期空間配置 [2.3]

$$r_{eq} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} l = \chi l \quad (2.6)$$

ここで、外部析出層の最大厚さを δ_{max} とすれば、 $r_{eq} = r_0 + \delta_{max}$ である。

2.2.3 水和生成物の体積及び空隙率

空隙構造形成のモデル化にあたって、本モデルでは水和によって生成する硬化体中の空隙を層間空隙、ゲル空隙及び毛細管空隙に分類している。図 2.8 に任意の水和段階における空隙構造形成の概要を示す。粒子表面より外部への析出により外部生成物が形成される一方、内部生成物は水和以前の粒子表面内部に形成される。内部生成物及び外部生成物中に析出される C-S-H ゲル粒子の保有する空隙率は、水和過程を通して一定と仮定し、その空隙率として 0.28 の値を採用することにした[2.10]。ゲル空隙及び層間空隙はこの粒子中に含まれることになる。C-S-H ゲルは層状構造である事が過去の研究から報告されているが、本モデルでは層間空隙を、層と層の間に水分子1つ分の空間をもつ空隙として取り扱っている[2.12]。また、毛細管空隙は、外部に生成された C-S-H ゲル粒子、あるいは水酸化カルシウム結晶等で占められない空間に相当する。

以上の仮定から、鉱物毎の水和度の平均値 α ($0 \leq \alpha \leq 1$)及び水和した単位粉体重量あたりの結合水 β [kg/kg]が与えられたとき、ゲル粒子の体積 V_g [m³/m³]は以下の式(2.7)に従って求められる。水和に関連するパラメータである水和度 α と結合水量 β は、後述する複合水和発熱モデルより導出される。

$$V_g = \frac{\alpha W_p}{1 - \phi_{ch}} \left(\frac{1}{\rho_p} + \frac{\beta}{\rho_w} \right) \quad (2.7)$$

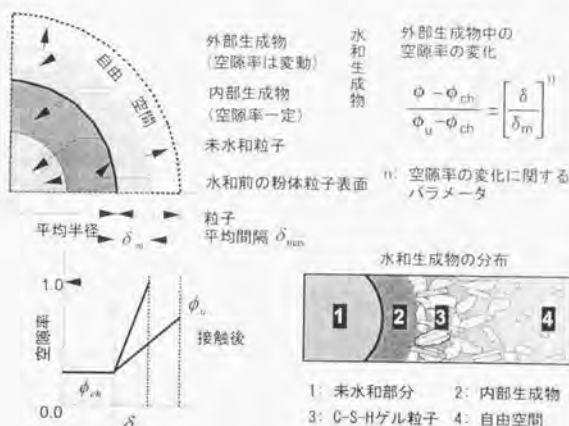


図 2.8 水和の進行に伴う空隙構造形成モデル[2.3]

ここで、 W_p : 単位ペースト体積あたりの粉体重量[kg/m³]、 ρ_p : 粉体密度[kg/m³]、 ϕ_{ch} : ゲル粒子の保有する空隙率で 0.28 とした。また、 ρ_w は反応後の水和生成物に取り込まれた水の比重であり、 1.25×10^3 [kg/m³]としている。式(2.7)に示される通り、ゲル粒子の体積 V_g は水和により結合した粉体と水の体積の和を、ゲル空隙の保有空隙率で除すことにより求められる。また、層間空隙が水一分子に相当する空隙であること、及びゲル粒子の空隙率は層間空隙とゲル空隙の和となることから、以下の式(2.8)に従って層間空隙の空隙率 ϕ_l 、ゲル空隙の空隙率 ϕ_g が求められる。

$$\phi_l = \frac{t_w s_l \rho_g}{2} \quad \phi_g = \phi_{ch} V_g - \phi_l \quad (2.8)$$

ここで、 t_w : 層間空隙の厚さ(2.8Å)、 s_l : 層間空隙の固有表面積[m²/kg]、 ρ_g : ゲル粒子の乾燥密度 $= (1 + \beta)(1 - \phi_{ch})/(\rho_w + \beta \rho_p)$ [kg/m³]である。粉体の鉱物組成が与える層間空隙の固有表面積 s_l への影響は現時点では不明な点が多いことから、種々の感度解析から決定した以下の関係式を当面用いている。

$$s_l = 510 f_{pc} + 1500 f_{sg} + 3100 f_{fu} \quad (2.9)$$

ここで、 f_{pc} 、 f_{sg} 、 f_{fu} は、それぞれポルトランドセメント、高炉スラグ、フライアッシュの粉体中の重量比を指す。ペースト部の体積バランスを考慮することにより、最終的に毛細管空隙の空隙率は、

$$\phi_c = 1 - V_g - (1 - \alpha) \frac{W_p}{\rho_p} \quad (2.10)$$

と求められる。

外部生成物中の空隙率の分布は、セメント粒子表面部における内部生成物の空隙率 ϕ_{ch} から外部生成物の最外殻部における空隙率 ϕ_u まで増大すると仮定している(図 2.8)。隣接する粒子の外部生

成物が相互に接触する前は $\phi_o = 1.0$, すなわち完全な自由空間である。この時の外部生成物の厚さを δ_o とすると、粉体粒子表面から δ の位置における空隙率 ϕ_δ を,

$$\phi_\delta = (\phi_o - \phi_{ob}) \left(\frac{\delta}{\delta_m} \right)^n + \phi_{ob} \quad (2.11)$$

と仮定する。 n は空隙率の変化に関するパラメータであり、本研究では $n=1.0$ としている。また粉体粒子表面から δ の位置における密度 ρ_δ は、ゲル重量、及び δ の位置における空隙率 ϕ_δ に依存し、

$$\rho_\delta = \frac{(1+\beta)(1-\phi_\delta)}{(1/\rho_p + \beta/\rho_u)} \quad (2.12)$$

と与えられる。

2.2.4 水和生成殻膨張モデル

以上の議論により、硬化体組織を構成する毛細管空隙、ゲル空隙及び層間空隙の空隙率が定式化された。しかしながら、空隙内に存在する物質相平衡、及び移動現象を数量化するためには、空隙率のみならず空隙形分布や空隙構造の表面積が必要となる。

図2.9に示す任意の水和段階における反応粒子について考える。ここで、外部生成物及び内部生成物の重量和は全水和生成物の重量に等しくなくてはならない。全水和生成物の重量 W_r 及び、内部生成物の重量 W_m はそれぞれ次式に従って求められる。

$$W_r = \frac{4}{3} \pi r_o^3 \alpha \rho_p (1+\beta) \quad W_m = \frac{4}{3} \pi r_o^3 \alpha \left[\frac{(1+\beta)(1-\phi_m)}{(1/\rho_p + \beta/\rho_u)} \right] \quad (2.13)$$

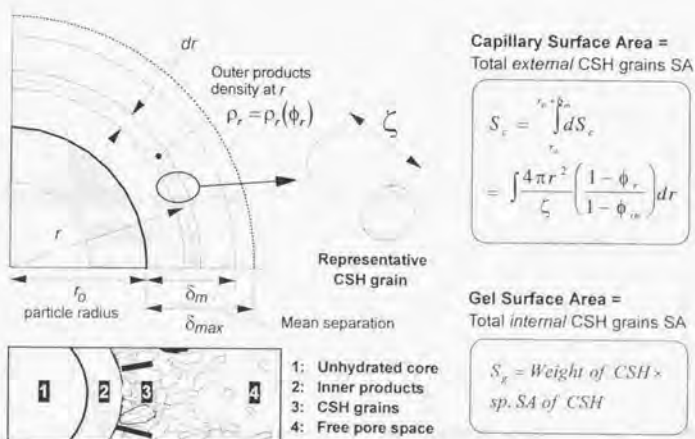


図2.9 任意の水和段階における反応粒子[2,3]

外部生成物の重量 W_{∞} は、粒子表面から最外殻まで各半径における重量を積分する事で求まる (図 2.9, 式(2.14)).

$$W_{\infty} = \int_{r_c}^{r_{\infty}} 4\pi r^2 \rho_r dr = \frac{4\pi(1+\beta)}{1/\rho_r + \beta/\rho_v} \int_0^{\delta_m} [1 - \phi_s (\delta + r_c)]^2 d\delta \quad (2.14)$$

前述の通り、粒子一単位に関して、質量適合則 ($W_r = W_{\infty} + W_m$) を満足することが求められることから、以下の式が導出される。

$$\begin{aligned} A\delta_m^3 + B\delta_m^2 + C\delta_m + D &= 0 \\ A &= \{n(1-\phi_m) + 3(1-\phi_{\infty})\} / \{3(n+3)\} \\ B &= \{n(1-\phi_m) + 2(1-\phi_{\infty})\} r_c / (n+2) \\ C &= \{n(1-\phi_m) + 2(1-\phi_{\infty})\} r_c^2 / (n+1)^2 \\ D &= -(\alpha r_c^3 / 3) [\phi_m + \beta \rho_r / \rho_v] \end{aligned} \quad (2.15)$$

以上の水和生成殻膨張モデルにおいて、2種類の異なる状況が想定される。すなわち、外部生成物が自由に膨張し成長を続ける段階と、最外殻が析出可能空間の限界に達する段階である (このとき、生成殻厚さは $\delta_m = r_{eq}$ である)。

前者の場合、最外殻における空隙率 $\phi_{\infty} = 1.0$ であり、式(2.15)に代入する事によって未知数である生成殻厚さ δ_m が容易に求まる。

一方後者の場合、生成殻厚さは既知であるので $\delta_m = r_{eq}$ を式(2.15)に代入する。このとき、水和生成物によって埋められるために徐々に減少する最外殻における空隙率 ϕ_{∞} は、

$$\begin{aligned} \phi_{\infty} &= 1 - \frac{X+Y}{Z} \quad \delta_{max} = k r_0 \quad k = 2\chi \{G_0(1 + \rho_r/\rho_v)\}^{1/3} - 1 \\ X &= -n(1-\phi_m) \left[\frac{k^3}{3(n+3)} + \frac{k^2}{n+2} + \frac{k}{n+1} \right] \\ Y &= \frac{\alpha}{3} \left[\phi_m + \beta \frac{\rho_r}{\rho_v} \right] \quad Z = \frac{k^3}{n+3} + \frac{2k^2}{n+2} + \frac{k}{n+1} \end{aligned} \quad (2.16)$$

と求められる。

2.2.5 毛細管及びゲル空隙の表面積

任意の段階における生成殻厚さが求まったところで、次に外部生成物の表面積の導出を行う。粒子中心からの距離 r における厚さ dr の領域を考える (図 2.9)。この領域における水和生成物の体積及び乾燥比重をそれぞれ dV_g と ρ_g とし、距離 r における空隙率を ϕ_r とすれば両者から計算される水和生成物の質量は等しいので、

$$\rho_g dV_g = 4\pi r^2 dr \frac{(1+\beta)(1-\phi_r)}{1/\rho_r + \beta/\rho_v} \quad (2.17)$$

が成り立つ。ここで、考慮している領域に生成された水和物の体積と表面積の比を $\zeta[\text{nm}]$ と仮定する。 ζ は、水和生成物の粒の寸法に関連するパラメータである。過去の研究より、水和生成物の平均径は $0.01\mu\text{m}$ 程度であり、水和の履歴 (温度、速さ等) に依存するとの報告がある。水和生成物の形状・寸

法を水和反応の関連付けて厳密に取り扱う事は困難であると認識し、ここでは、次式で示される経験式によって、 ζ を表すことにした。

$$\zeta = 19.0 f_{ps} + 1.5 f_{wy} + 1.0 f_{bl} \quad (2.18)$$

式(2.18)は、ポルトランドセメント単身と比較して、スラグ及びフライアッシュを混入した際、生成される水和生成物が緻密になることを示している。

以上の議論より、外部生成物中の領域 dr における毛細管空隙の表面積 dS_c は、式(2.17)を用いて次の様に表現される。

$$dS_c = \frac{dS_c}{dV_g} dV_g = \frac{4\pi r^2}{\zeta} \left(\frac{1-\phi_g}{1-\phi_m} \right) dr \quad (2.19)$$

単位体積あたりの毛細管空隙の表面積 S_c は、式(2.19)を全ての水和生成殻の厚さに対して積分すれば得られる。また、ゲル空隙の表面積は、既に求められているゲル生成物の質量に、ゲル固有の比表面積を乗する事によって簡単に求まる。すなわち、

$$S_c = \frac{3\delta_m}{\zeta r_{eq}^3 (1-\phi_m)} (A\delta_m^2 + B\delta_m + C) \quad S_g = W_g s_g \quad (2.20)$$

となる。ここで、 s_g はゲル粒子の固有表面積であり、本研究では $40[\text{m}^2/\text{g}]$ と仮定している。

2.2.6 細孔分布密度関数

解析モデルにおいては、内部生成物及び外部生成物を同時に扱った全体系での空隙構造を以下の細孔分布密度関数[2.2]で表す。

$$\phi(r) = \phi_{cp} V_{cp}(r) + \phi_{gl} V_{gl}(r) + \phi_{fr} \quad (2.21)$$

$V_{cp}(r)$ 、 $V_{gl}(r)[\text{m}^3/\text{m}^3]$ は、セメント硬化体中の毛細管空隙及びゲル空隙に対し細孔径分布を規定する関数であり、それぞれの空隙 i に対して、以下の様に定義出来ることが下村らによって示されている[2.2]。

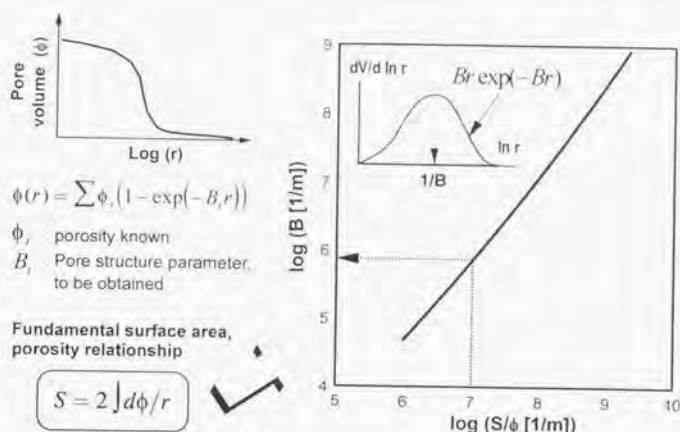
$$V_i(r) = 1 - \exp(-B_i r) \quad (0 \leq V_i(r) \leq 1) \quad (2.22)$$

$$dV_i = B_i r \exp(-B_i r) d \ln r \quad (2.23)$$

ここに、 B_i ：関数形状を決定するパラメータであり、毛細管空隙あるいはゲル空隙を円筒状と仮定した際の表面積の値 S より、次式に従って求めることが出来る(図2.10)。

$$S = 2\phi \int_{r_{min}}^{\infty} r^{-1} dV = 2\phi \int_{r_{min}}^{\infty} B \exp(-Br) d \ln r \quad (2.24)$$

ここに、 r_{min} は考慮する最小空隙半径である。上式(2.24)は解く事が困難であるため、多くの数値解析結果より求めた、 B を S/ϕ の関数として扱う関係を実際の数値計算には用いることにする(図2.10)。

図 2.10 空隙分布パラメータ B と S/ϕ の関係 [2.3]

2.3 水分保持・移動モデル[2.2][2.3][2.4][2.5][2.6]

2.3.1 はじめに

コンクリートの空隙内の水分移動現象は、圧力及び温度勾配を駆動力とする熱力学的過程に基づくと考えられる。本手法では、水分移動現象は液相（液状水）及び気相（水蒸気）それぞれについて取り扱っている[2.3][2.4][2.5]。また、空隙内に存在する水分は吸着水、凝縮水及び層間水に分類するものとした。吸着及び凝縮という形態で存在する空隙中の全水分量は、空隙壁面への吸着水を表現する修正 B.E.T.式[2.11]、及び空隙形成モデルにより決定される空隙分布を用いて局所的な熱力学的平衡を考慮することにより、個々の空隙中の飽和度の総和から巨視的な全水分量が求められる[2.2][2.3][2.4][2.5]。強い固体表面力に拘束された層間水は、通常の圧力勾配下では容易に除去されない水分として別途考慮している[2.3][2.4][2.5]。また、乾燥、湿潤の経路によって含水量が異なる履歴挙動は、空隙の幾何学的構造を考慮することによって表現するモデルを用いている[2.6]。

2.3.2 多孔質体中の水分保持モデル

(1) 液状水と水蒸気の熱力学的平衡[2.2]

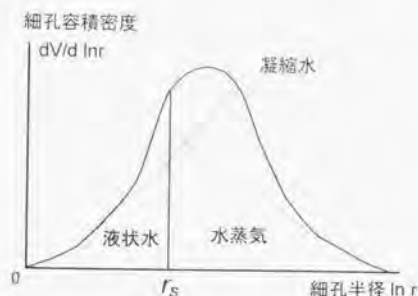


図 2.11 空隙中の水分形態 [2.2][2.4]

空隙中の局所的な平衡について考える。ここで、液相は液状水のみであるとする。気液界面が平面である場合、気相中の水蒸気分圧は飽和蒸気圧に等しくなるが、セメントペースト中の毛細管空隙、あるいはゲル空隙の様な壁間距離の小さい空間では気液界面は曲面となり、曲率によって平衡蒸気圧が変化することになる。界面が球状の一部をなす円形毛管の場合、この関係は Kelvin の式により以下の様に表される。

$$\ln \frac{P_v}{P_{vs}} = -\frac{2\gamma M_w}{RT\rho_l r} \quad (2.25)$$

ここに、 P_v : 水蒸気分圧[Pa]、 P_{vs} : 飽和水蒸気圧[Pa]、 γ : 液体の表面張力[N/m]、 M_w : 水の分子量[kg/mol]、 R : 気体定数[J/mol·K]、 T : 絶対温度[K]、 ρ_l : 液状水密度[kg/m³]、 r : 毛管の半径[m]である。

セメントペースト中の空隙を円筒形状であると仮定し、半径が r の空隙に気液界面が存在するとき、水蒸気分圧 P_v が式(2.25)によって決定される。この時、相対湿度 P/P_{vs} のもと、液状水が存在する最大空隙半径 r_s が一意的に決定され、半径 r_s よりも小さい空隙は、全て凝縮水で満たされていることになる(図 2.11)。この時、空隙の飽和度 S は半径 r_s 以下の空隙体積の総和になるので式(2.26)を用いて、

$$S = \int_0^{r_s} dV = 1 - \exp(-Br_s) \quad (2.26)$$

と得られる。

(2) 空隙壁面への吸着水[2.11]

空隙中の液状水は、前節で述べた Kelvin 式によって決定される凝縮水だけではなく、実際には空隙壁面に物理吸着するものもある。水蒸気分子の壁面への吸着現象を表現するものとして、本研究では B.E.T. 理論を取り上げることとする。Hillerborg は、平たい固体表面への分子の吸着機構を一般的に記述する B.E.T. 理論を修正して、次式によって現実の空隙中の吸着層厚さ λ_a [m] を表現した(図 2.12)。

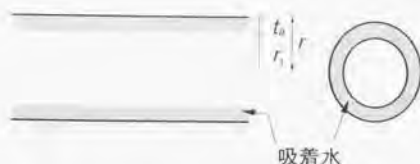


図 2.12 空隙内における液状水の吸着現象[2.11]

$$t_a = \frac{0.525 \times 10^{-8} h}{(1 - h/h_m)(1 - h/h_m + 15h)} \quad (2.27)$$

ここに, h : 相対湿度, h_m : 空隙を液状水で完全に満たすのに必要な相対湿度である。すなわち, h_m は毛管の場合, 式(2.28)から以下の様に求めることが出来る。

$$h_m = \exp\left(\frac{-\gamma M}{\rho_l R T r_1}\right) \quad (2.28)$$

ここに, r_1 : 空隙半径から吸着水層の厚さを差し引いたものである。相対湿度の増加と共に, 吸着水層の厚さは増加することになる。以上から, 円筒形と仮定した空隙(半径 r)の飽和度 S_r は,

$$S_r = 1 - \left(\frac{r - t_a}{r}\right)^2 \quad (2.29)$$

となる。従って, 吸着水の寄与による飽和度 S_{ads} を求めるためには, 式(2.28)を与えられた空隙径分布に関して積分すればよい。従って空隙全体の飽和度 S は,

$$S = \int_0^\infty dV + \int_{r_c}^\infty S_r dV = S_c + S_{ads} \quad (2.30)$$

となる。ここで, r_c は吸着水層厚で補正した気液界面の存在する空隙半径[m]を指し, 式(2.26)より求まる r_c よりも大きい値をとる。 r_c 以下の径を有する空隙は全て完全な飽和状態であり, r_c 以上の空隙は, 乾燥湿潤の水分履歴に依存する形で, 部分的, あるいは完全に液状水で占められることになる。

(3) 含水状態履歴モデル[2.6]

熱力学的平衡を表現する Kelvin 式及び, 吸着現象を記述する B.E.T. 理論等に拠れば, 相対湿度と飽和度を示す水分等温線上において, 乾燥, 湿潤の経路に関わらず, 描き得る曲線は唯一つであることが帰結される。しかしながら, 実際にはコンクリートのみならず, 一般的な多孔質材料において, 乾湿の経路によって保持する含水量が異なる履歴現象が知られている。すなわち乾燥過程における多孔質体の含水量は, 常に湿潤過程の含水量を上回ることが観察される。

本手法では, 履歴挙動を引き起こすとして有力な空隙の幾何学的構造に起因するインクボトル

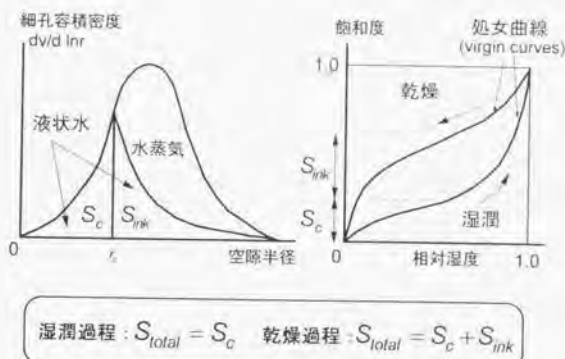


図 2.13 乾湿における空隙中の水分分布 [2.6]

効果に着目して乾湿の不可逆的挙動を追跡する。すなわち、乾燥過程における含水量が常に湿潤時のものを上回るという現象を、インクボトル形態をとる空隙中に閉じこめられた水分に説明を求める物理モデルである。この時、乱雑な連結形態をとる空隙構造のモデル化によりインクボトル効果に起因する閉じこめられた水分を考慮して、乾燥過程における飽和度 S_{total} を以下の様に表現する(図 2.13)。以降の数式表現においては簡便のため、吸着水に起因する飽和度 S_{ad} は省略する。

$$S_{total} = S_c + S_{vk} = S_c [1 - \ln(S_c)] \quad (2.31)$$

ここで、 S_c : 湿潤過程における飽和度、 S_{vk} : 乾燥過程において、インクボトル効果によって閉じこめられた水分に起因する余剰の飽和度であり、 $-\ln(S_c)$ は常に正値をとる。

上記の乾燥過程における飽和度は、完全な湿潤状態から単調に乾燥を受ける場合であるが、実構造物が受けると予想される複雑な乾湿の繰り返しにも対応すべく、同様のインクボトルの概念を拡張したモデル化を行い、任意の湿潤途中で乾燥、また任意の乾燥途中で湿潤を受ける際の含水状態も考慮している。

$$\begin{aligned} S_{total} &= S_c [1 + \ln(S_{max}) - \ln(S_c)] && \text{(From wetting to drying)} \\ S_{total} &= S_c - S_{min} \ln(S_c) && \text{(From drying to wetting)} \end{aligned} \quad (2.32)$$

S_{max} : 湿潤過程において過去に経験した最大飽和度、 S_{min} : 乾燥過程において過去に経験した最小飽和度である。

以上のインクボトルモデルに立脚した履歴モデルは、ゲル空隙及び毛细管空隙中に存在する液状水に適用するものとし、大きく挙動の異なる層間空隙水に関しては、過去の研究から明らかにされている挙動をもとに、履歴挙動を表現しうるモデルを導入する。

2.3.3 液状水・水蒸気移動モデル[2.3][2.4][2.5]

水分移動抵抗性の導出に際し、毛细管空隙及びゲル空隙は全て円筒形状を持つと仮定する。ここで、空隙壁面に沿って生じる吸着液状水の移動は無視することとし、空隙中の液状水移動は凝縮

水の存在する空隙中のみで発生することにする。乱雑な空隙率分布モデルを用いた空隙構造に関して液状水流束を積分することにより、連続した空隙中の液状水流束 q_l を以下の様に求める。

$$q_l = -\frac{\rho_l \phi^3}{50\eta} \left(\int_0^r r dl^3 \right) \nabla P = -K_l \nabla P \quad (2.33)$$

ここで、 ϕ : 全空隙率(層間空隙は除く)、 K_l : 液状水移動係数[kg/Pa.m.s]、 η : 非理想条件下における液状水の粘性であり、次式で表現される。

$$\eta = \eta_0 \exp(G_v / RT) \quad (2.34)$$

η_0 : 理想条件下における液状水の粘性、 G_v : 非理想条件下において液状水流れに要する付加的 Gibbs エネルギーであり、空隙中の相対湿度と水分履歴に依存する値である。以上から、液状水移動係数 K_l はある時点での空隙中の水分状態、空隙構造のみならず、水分履歴にも依存する。

続いて、水蒸気移動現象の定式化に触れる。水蒸気流れは Fick の拡散則に支配されるが、コンクリート中での実現象においては、空隙構造の複雑な屈曲及び連結及び、飽和度の上昇による水蒸気の移動経路の減少、また Knudsen 拡散等により、見かけ上の水蒸気拡散は減少する。これらの要因を全て考慮した水蒸気の流束は、次式で表現される。

$$q_v = -\frac{\rho_v \phi D_0}{\Omega} \int_0^r \frac{dV}{1+N_k} \nabla h \quad N_k = \frac{l_m}{2(r-t_u)} \quad (2.35)$$

ここで、 ρ_v : 飽和水蒸気密度[kg/m³]、 D_0 : 自由空間における水蒸気拡散係数[m²/s]、 Ω : 空隙の屈曲をあらわすパラメータ(= $(\pi/2)^2$)、 N_k : Knudsen 数、 l_m : 気体分子の平均自由行程[m]、 h : 相対湿度である。上式を、間隙水圧 P をポテンシャルとする水蒸気移動係数 K_v [kg/Pa.m.s] を用いて書き直すと、

$$q_v = -K_v \nabla P = -\frac{\rho_v \phi D_0}{\Omega} \int_0^r \frac{dV}{1+N_k} \left(\frac{Mh}{\rho_l RT} \right) \nabla P \quad (2.36)$$

となる。以上から、液状水及び水蒸気の両者を合わせた水分流束 J_w は、最終的に次式で表現される。

$$J_w = -(K_l + K_w) \nabla P \quad (2.37)$$

これまでの全ての定式化は、セメント硬化体中に存在する空隙中の移動を対象に行ってきた。しかしながら、コンクリートを種々の構成要素、すなわちセメント硬化体、骨材、骨材とセメント硬化体の界面から成る複合多孔性材料として扱った上での水分移動過程を考えることも可能である。Chaubey は骨材とペーストマトリックス間での局所的な水分移動を考慮した巨視的な水分移動についても検討を行っている[2.3][2.4]。

2.4 複合水和発熱モデル[2.8][2.9]

2.4.1 はじめに

本節では、岸らにより開発されたセメント系粉体の水和反応モデルを紹介する。本手法は、注意の粉体鉱物組成に対し、水和反応過程を追跡するものである。近年、使用される頻度が高まりつつある自己充填ハイパフォーマンスコンクリート[2.1]においては、所定の自己充填性を確保するために、一定量以上の単位粉体量を確保する必要がある。従って、発生する水和熱の低減を目的とする単位セメント量の削減には限界があり、低熱型セメントの使用や高炉スラグ、フライアッシュ、石灰石微粉末等の混和材を用いて対処する必要がある。ここで、温度応力によるひび割れ危険度を回避するためには、使用する粉体種類を問わず、任意の温度履歴に対して適切に水和発熱過程をあらかじめ算定しなければならない。また温度応力解析のみならず、空隙組織の形成具合、空隙中の含水状態は、セメント系粉体の水和進行に強く依存する事象である。従って、任意の諸条件に対し、適切に水和反応過程を記述可能なモデルの構築は極めて重要な位置を占める。

以上の背景から、岸らはセメントの種類をセメントの鉱物組成で代表させる複合水和発熱モデルを開発した[2.8][2.9]。鈴木らによる温度依存性を考慮した水和発熱モデル[2.7]を基礎として、各鉱物の水和反応を個々にモデル化し、鉱物組成比に応じて各鉱物の発熱速度を足し合わせる事でセメント総体の水和発熱速度を与えている。また高炉スラグ、フライアッシュが混在する系での水和発熱過程の追跡も可能である。また、水和進行中に低減する自由水量、反応鉱物間の相互依存性、有機混和剤等による初期水和の遅延等も考慮されている。次小節以降、本手法に関して概観していく。

2.4.2 複合水和発熱モデルの概念

複合水和発熱モデルで取り扱う反応主体は、エーライト(C_3S)、ビーライト(C_2S)、アルミニート相(C_3A)、フェライト相(C_4AF)の各クリンカー鉱物と、混和材である高炉スラグ(SG)及びフライアッシュ(FA)である。単位体積あたりのコンクリートの全発熱速度 \bar{H} は次式(2.37)で与えられる。

$$\begin{aligned}\bar{H} &= \sum p_i \bar{H}_i \\ &= p_{C_3A}(\bar{H}_{C_3AFET} + \bar{H}_{C_3A}) + p_{C_4AF}(\bar{H}_{C_4AFET} + \bar{H}_{C_4AF}) + p_{C_2S} \bar{H}_{C_2S} \\ &\quad + p_{C_3S} \bar{H}_{C_3S} + p_{SG} \bar{H}_{SG} + p_{FA} \bar{H}_{FA}\end{aligned}\quad (2.38)$$

総体の発熱速度 \bar{H} は、各反応の発熱速度 \bar{H}_i の速度の和として表現される。各発熱速度の温度依存性はアーレニウス則に従うとし、温度一定条件下での発熱速度である基準発熱速度と反応の温度依存性を表す温度活性の2つの材料特性値により表現される(式2.38)。

$$\bar{H}_i = \gamma_i \beta_i \lambda_i \mu_i s_i \bar{H}_{i,T_0}(Q_i) \exp \left[-\frac{E_i(Q_i)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \bar{Q}_i \equiv \int \bar{H}_i dt \quad (2.39)$$

ここに、 E_i : 鉱物 i の活性化エネルギー、 R : 気体定数、 \bar{H}_{i,T_0} は基準温度 T_0 における鉱物 i の基準

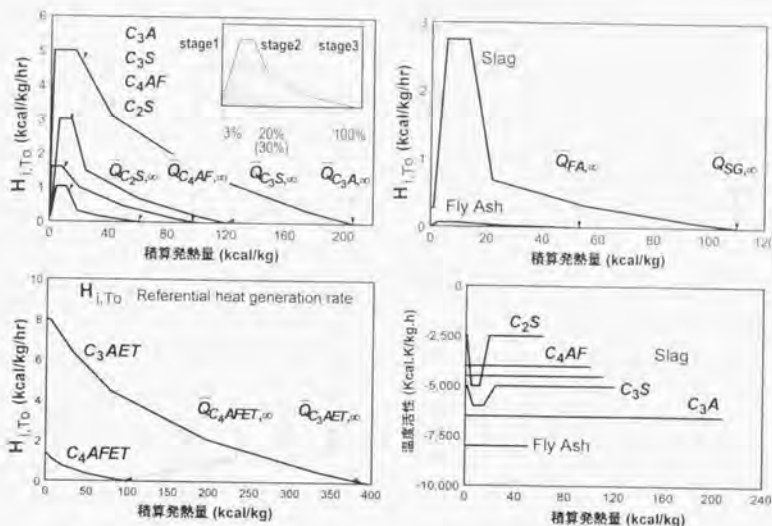


図 2.14 各クリンカー鉱物とスラグ、フライアッシュの基準発熱速度及び温度活性

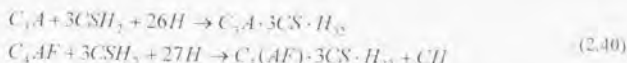
発熱速度であり、積算発熱量 \bar{Q} の関数である。 γ は初期水和発熱過程におけるフライアッシュ及び有機混和剤による遅延効果を表わす係数、 β は自由水（析出空間）の減少による発熱速度の低減を表わす係数、 λ は液相中の水酸化カルシウム量に依存した高炉スラグ及びフライアッシュの発熱速度の変化を表わす係数、 μ はポルトランドセメントの鉱物組成の相違による C_3S および C_2S の発熱速度の変化を表わす係数、 s_i は粉末度の相違による基準発熱速度の変化を表わす係数である。 γ 、 β 、 λ 、 μ の各係数の内、複数の係数が 1.0 未満の低減率を与える場合には、最も小さい係数を以て発熱速度の低減率が与えられる。また、 $-E/R$ をもって温度活性と定義する。

各クリンカー鉱物及び高炉スラグ、フライアッシュの基準発熱速度を図 2.14 に示す。 $Q_{C,i}$ は各鉱物の最終発熱量であり、理論発熱量により決定される。本手法では、水和発熱過程を大まかに 3 段階に区分している。すなわち、初期のエトリンガイトの生成に伴う発熱ピークと誘導期にあたる stage1、エーライトの活発な水和及びエトリンガイトからモノサルフェート水和物への転化が進行する stage2、その後の拡散支配で徐々に水和が進行する stage3 である。また、各鉱物の温度依存性を表現する温度活性値は、鈴木らによって求められたセメント総体の温度活性[2.7]と、逆解析により決定している。

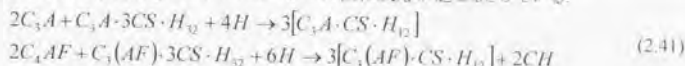
2.4.3 エトリンガイト生成反応モデル

ごく初期の水和過程を正確に追跡するためには、アルミネート相およびフェライト相と石膏の反応によりもたらされるエトリンガイトの生成反応を考慮する必要がある。エトリンガイトの生成は水との接触の後、速やかに反応し大きな発熱量を伴う。本モデルで採用しているエトリンガイト生成反応式を次

式に示す。



ここに、 C : CaO , A : Al_2O_3 , F : Fe_2O_3 , H : H_2O , CH : $Ca(OH)_2$, S : SO_3 である。エトリンガイトの生成反応で石膏が消費され、液相中の SO_4^{2-} が消滅する時点でエトリンガイトからモノサルフェートへの転移反応が生じる。石膏の消費量はエトリンガイトの反応率と式(2.39)より求まる結合率から算定され、石膏が無くなった時点で次式で表されるモノサルフェートへの転移反応が起こるとしている。



エトリンガイト及びモノサルフェートの基準発熱速度は、図 2.14 に示すモデルを用いる。

2.4.4 各鉱物反応間の相互依存性の評価

(1) 自由水の減少による水和発熱速度の低減

各鉱物の基準発熱速度は、自由水が十分に存在する条件下での反応分子の接触確率を意味している。しかしながら水和が進行するに伴い、必要な自由水が不足する事によって水和発熱速度は低減する。複合水和発熱モデルでは、自由水の減少による発熱速度の低減を粒子の反応面と自由水の接触機会の減少に理由を求め、発熱速度の減少程度を表す係数 β_i を自由水量 ω_{free} と無次元量である内部生成層厚 η_i を用いて次式(2.41)によって表現している。

$$\beta_i = 1 - \exp\left\{-r_i \left(\frac{\omega_{free}}{100 \cdot \eta_i}\right)^s\right\} \quad (2.42)$$

ここに、 r_i , s は材料定数であり実験結果と解析結果の対応から $r=5.0$, $s=2.4$ と決定した。内部生成層厚 η_i は次式により与えられる。

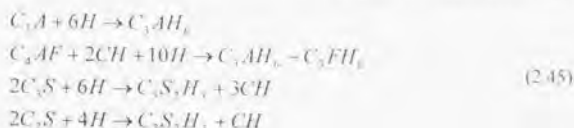
$$\eta_i = 1 - (1 - Q_i / Q_{i,\infty})^j \quad (2.43)$$

Q_i : 鉱物 i の積算発熱量, $Q_{i,\infty}$: 鉱物 i の最終発熱量である。また、セメント重量あたりの自由水量 ω_{free} は毛細管空隙中に存在する凝縮水量と仮定し、以下の式で与えられる。

$$\omega_{free} = \frac{\rho_l \phi_{cp} S_{cp,cond} V_p}{C} \quad (2.44)$$

ここに、 ϕ_{cp} : 与えられた場所・時間における硬化体中の毛細管空隙, $S_{cp,cond}$: 凝縮水のみを考慮した毛細管空隙の飽和度(吸着水は除く), V_p : 全体積に対するペースト部の体積比, C : 単位セメント量である。すなわち、水分保持・移動モデルから求まる系内の含水状態と水和反応過程の相互依存性が式(2.43)により考慮されることになる。

各反応に消費される結合水量は、各鉱物毎の反応式から求まる結合水量と水和モデルから算出される反応率を乗ずる事により求まる。本手法で採用する化学反応式を以下に示す。



ここで、 $S=S_0O_2$ である。以上の反応式から、空隙形成モデルに用いられる結合水量 β 及び水和による水分消費項 Q_{wd} が算出される。

(2) 鉱物組成の相違による発熱速度の変化

セメントの鉱物組成は、 C_3S が豊富な早強セメントから C_2S が多く含まれる低熱型セメントまで、種類によって比率が大きく異なる。複合水和発熱モデルでは、セメント総体の発熱速度を各鉱物毎の速度を足し合わせる事により、任意の鉱物組成を有するセメントの水和反応過程を追跡する事が出来る。しかしながら、クリンカー-鉱物の反応が相互依存性の関係にあり、構成の相違に応じて基準発熱速度が変化することも指摘されている。そのため、構成鉱物の組成比率が発熱に与える影響を考慮したパラメータ μ_i を導入している。

$$\mu_i = 1.35 \left[1 - \exp \left\{ -0.5 \left(p_{C_3S} / p_{C_2S} \right)^3 \right\} \right] + 0.15 \quad (2.46)$$

係数 μ_i は C_3S/C_2S 比に応じて変化する stage3 における発熱速度の変化率を規定する関数である。

(3) 水酸化カルシウム供給量に依存する混和材の反応速度の評価

高炉スラグ及びフライアッシュは単独での反応性は極めて乏しく、反応の継続のためには刺激剤としての $Ca(OH)_2$ の存在が必要不可欠である。混合セメントにおける $Ca(OH)_2$ の不足による高炉スラグ、フライアッシュの反応低減効果を次式により表す。

$$\lambda_i = 1 - \exp \left\{ -2 \left(\frac{F_{CH}}{R_{CH}} \right)^3 \right\} \quad (2.47)$$

ここに、 λ_i :液相中の $Ca(OH)_2$ 量に依存した高炉スラグとフライアッシュの発熱速度の変化を表す係数、 F_{CH} : C_3S 、 C_2S の水和反応により形成され、反応に使用できる $Ca(OH)_2$ 量、 R_{CH} : $Ca(OH)_2$ が十分に存在する場合に、高炉スラグ及びフライアッシュの反応に要する $Ca(OH)_2$ 量である。 C_3S 、 C_2S の水和反応により形成される $Ca(OH)_2$ 量は、式(2.44)の化学反応式により求まる。また、高炉スラグ及びフライアッシュによる $Ca(OH)_2$ 消費率は、それぞれ反応に対して22%、100%と仮定している。

(4) 有機混和剤及びフライアッシュの混入による遅延効果のモデル化

有機混和剤を添加したセメントの水和反応では、活発な反応の開始時期が遅延されることが知られている。混和剤による遅延機構は、セメントの水和により生成する Ca^{2+} と混和剤の官能基が反応して、液相中の Ca^{2+} が消費される事により活発な水和反応の開始となる $Ca(OH)_2$ の結晶核の生成が遅れることに起因すると報告されている。フライアッシュを混入した際にも、液相中の Ca^{2+} が吸着されるために同様の機構で水和反応が遅延される。本手法では、この遅延作用を、フライアッシュ及び有機混和剤による発熱速度の低減を表す係数 γ_i で表現している。

$$\gamma_i = \exp\left(-\frac{1000g_{ei}}{10p_{i,S} \cdot s_{i,S} + 5p_{i,N} \cdot s_{i,N} + 2.5p_{i,O} \cdot s_{i,O}}\right) \quad (2.48)$$

提案モデルでは、式(2.47)を用いて、誘導期に相当する stage1 における発熱速度を低減させる。 g_{ei} は有効遅延能力であり、次式で与えられる。

$$g_{ei} = 0.02p_{i,A} \cdot s_{i,A} + p_{i,N} \cdot \lambda_{i,N} - g_{unim} \quad (2.49)$$

ここで、 $p_{i,N} \cdot \lambda_{i,N}$ は添加された混和剤による総遅延能力を表し、 g_{unim} は有機混和剤の内、各鉱物の表面に吸着され遅延作用を発揮しない成分を示す。 g_{unim} は C3A と C4AF と石膏の反応により生成されるエトリンガイトに吸着する分と、Al分を有する高炉スラグとフライアッシュの消費分の両者の和となるため、

$$g_{unim} = \frac{1}{200} (16p_{C3A} \cdot s_{C3A} + 4p_{C4AF} \cdot s_{C4AF} + p_{SO_3} \cdot s_{SO_3} + 5p_{FA} \cdot s_{FA}) \quad (2.50)$$

と表現する。

第2章の参考文献

- 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993.
- 下村匠, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No.520/V-28, pp.35-45, 1995.
- Chaube, R.P.: Simulation of moisture transport, hydration and microstructure formation in cementitious materials, 東京大学学位論文, 1996.
- Chaube, R. P. and Maekawa, K.: A study of the moisture transport process in concrete as a composite material, *Proceedings of the JCI*, Vol. 16, No. 1, pp. 895-900, 1994.
- Chaube, R. P. and Maekawa, K.: A permeability model of concrete considering its microstructural characteristics, *Proceedings of the JCI*, Vol.18, No.1, pp. 927-932, 1996.
- 石田哲也, R. P. Chaube, 岸利治, 前川宏一: 任意の乾湿繰り返しを受けるコンクリートの含水状態予測モデル, 土木学会論文集, No.564/V-35, pp.199-209, 1997.
- 鈴木康範, 辻幸和, 前川宏一, 岡村甫: コンクリート中に存在するセメントの水和発熱過程の定量化, 土木学会論文集, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.155-164, 1990.
- 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-109, 1995.
- 岸利治, 前川宏一: 高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550/V-33, pp.131-143, 1996.
- Neville, A.M.: コンクリートの特性, 技報堂出版, 1979.
- Hillerborg, A.: A modified absorption theory, *Cement and Concrete Research*, 15, pp.809-816, 1985.

- 2.12) Feldman, R.F. and Sereda, P.J. : A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, Mater. Constr., Vol.1, 509-519.

Chapter 3

材料劣化・変性現象の評価手法の構築

3.1 はじめに

前章において概観した熱力学連成解析システム DuCOM は、打設後数時間から数十日の間で起こる水和反応、空隙構造形成、水分保持・移動の各現象の相互連成を考慮し、若材齢コンクリートの形成過程を追跡するものであった。本章では、その後に続く数年～数十年のオーダーで進行するコンクリート材料の劣化・変性現象、及び鉄筋コンクリート構造物の性能低下を任意の段階で把握すべく、従来までの微小空隙を有する固体熱力学システムの拡張を試みた(図 3.1)。種々の環境・気象作用を受けた際に、鉄筋コンクリート材料内部で長期間に渡って進行する各種の物理化学現象に関して、熱力学的観点から数量化を試みるものである。

鉄筋コンクリート構造物の安全性、使用性を低下させる主要な要因の一つとして、鋼材の腐食が挙げられる。鉄筋コンクリート構造体内に存在する鋼材は、強アルカリ性であるコンクリートに覆われているため、通常、不動態と呼ばれる保護膜に守られ腐食に対する抵抗力を有する。しかしながら、海洋環境下で供される構造物の様な場合、塩分が外部から飛来し、塩化物イオンがコンクリート内部に

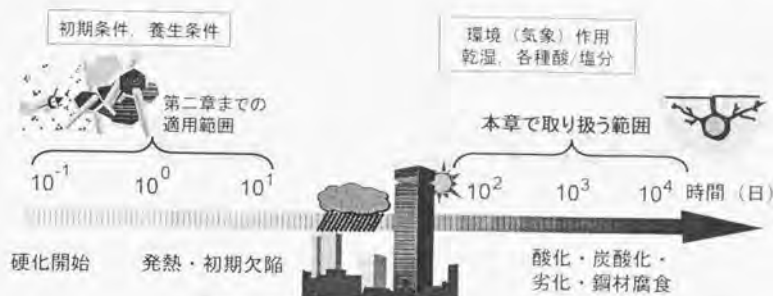


図 3.1 本章で取り扱う事象及びタイムスケール

侵入する。塩化物イオンは、鋼材表面に形成されている不動態皮膜を破壊し、腐食を誘発する一因となる。以上の背景を踏まえ、本章3.2節では、塩化物イオンの移動・平衡に関してモデル化を行い、コンクリート内部、鋼材周囲に侵入する塩化物イオン予測手法の開発を試みる。

鋼材の腐食にとって不利な他の因子として、コンクリート材料の炭酸化・中性化がある。炭酸化は二酸化炭素が侵入し、コンクリート内部のカルシウムイオンと反応する事によって、空隙内部に存在する水分の pH が低下する現象である。また中性化は、炭酸を含むその他の酸(SO_2 , NO_x 等によるもの)により、pH が低下する一般的な現象を指す。炭酸化、中性化はしばしば用語として別々に用いられるが、炭酸化は大気中の二酸化炭素の作用による中性化を特に指して表現していることになる。いずれにせよ、pH の低下により、鋼材表面の不動態皮膜は熱力学的条件から存在できなくなり、腐食が容易に進行する。3.3 節においては、種々の要因による中性化の中で、特に炭酸化による pH の低下及び組織の変化を追跡すべく、二酸化炭素の移動現象、炭酸化反応の数量化を行い、熱力学システムを用いて解析した。提案する手法は、炭酸化のみならず酸性雨等の環境作用による pH の低下もカバーする一般化手法の確立を将来に見据え、空隙水中のイオン平衡に遡って定式化し pH の同定を目指すものである。

3.4 節においては、鋼材腐食モデルの提案を行った。腐食現象に対しては、前述の通り、鉄筋近傍に存在する塩化物イオン、また鉄筋周囲のコンクリートの pH に影響を強く受ける。本モデルにおいては、腐食の進行に与えるこれら因子の影響が自然に考慮される形で、熱力学、及び電気化学理論に基づきモデル化を試みた。さらに、腐食現象は酸化反応の一形態であり、鋼材に供給される酸素量を決定することが必要である。従って、酸素の平衡・移動に関しても併せて定式化を行う。

図 3.2 に、材料の劣化・変性現象を追跡可能とした熱力学連成解析システムの流れを示す。第 2 章で解析対象として取り扱っていた温度、間隙水圧に加え(図 2.1)、系内に存在する塩化物イオン、二酸化炭素、及び酸素を新たな自由度として解析システムに追加した。図 3.2 中に支配方程式を示す。ここで、各自由度 i に対してポテンシャル項 $S_i(t)$ 、流束項 $J_i(t)$ 、生成逸散項 $Q_i(t)$ を支配方程式に代入して空間・時間において離散化し、有限要素法を用いて各物理量を解く過程は第 2 章と全く同一である。物理量 θ に関して非線形関数である S , J , Q は自由度毎に異なる形態であり、熱物理に支配される各材料モデルから決定される。次節以降、図中のフローに従い、各モデルに関して

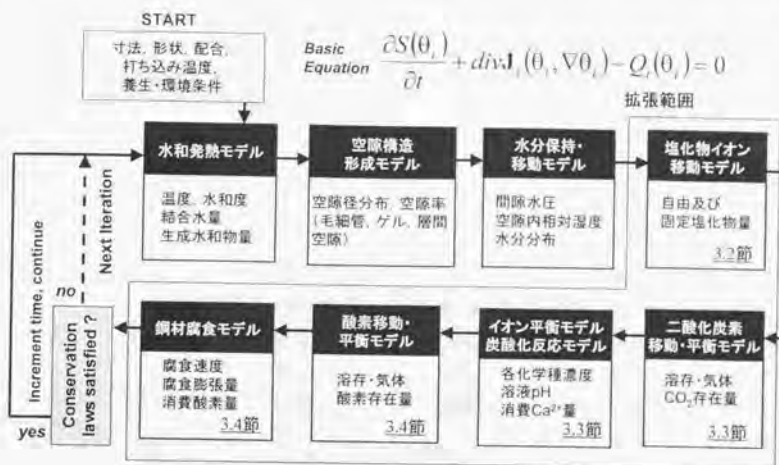


図 3.2 本章で概説する熱力学連成解析システムの拡張範囲

個別に議論を進めていく。

本章で対象となる全てのモデル化に対し、必要となる材料特性値、すなわち空隙構造、水分状態、水和生成物量等は試験・実験によらず、若材齢の材料形成を支配する各熱力学モデルから求めている。また物質移動、相平衡、物理化学反応の各現象は、それぞれ微視的な機構に基づき定式化し、有限体積において積分し平均化して取り扱う、すなわち、ある有限な空間内において、空隙構造、物質の存在形態等、材料内の状態は等方かつ均質と仮定した。また個々のモデル化にあたっては、有限要素解析に直接を用いることを念頭において、物理的意味の明確さを第一義においた。

本章では、力学的な損傷と関連しない状況下における物質移動・平衡、熱力学反応を取り扱うシステムをまず構築する。構造力学と材料熱物理の結合、さらにその拡張展開に関しては、後章(第4章及び第5章)で議論する。

3.2 塩化物イオン侵入現象の数量化

3.2.1 はじめに

塩化物イオンは、鉄筋コンクリート構造物中に存在する鋼材の腐食にとって、不利な因子になる事は良く知られている。海洋環境下における海からの塩分の飛来、温泉水・下水への接触、あるいは

積雪地帯において融雪剤として塩化カルシウムを散布する等により、鉄筋コンクリート構造物内部には塩化物イオンが侵入する。塩化物イオン自身は、コンクリート材料自体に損傷を与えるものではないが、強アルカリ性環境下において形成される鋼材表面の不導体皮膜を破壊し、構造物中の鋼材の腐食に対する抵抗力を失わせる。同時に、塩化物イオンが空隙水中に存在する事によって、コンクリートの電導抵抗性を低下させ、Fe イオン等の流れを伴う腐食電池反応を促進させる。以上の理由から、主として鋼材腐食現象を取り扱う上で、任意の環境下におけるコンクリート中の塩化物イオン分布を予測することは極めて重要な命題である。

コンクリート中に侵入する塩化物イオンの解析予測を試みた過去の研究の多くは、イオン濃度勾配を駆動力とするFickの拡散則に従い定式化している[3.1-3.8]。ここで、拡散係数を同定するにあたり、実験値からコンクリート材料の品質、環境条件を拡散係数に含めて取り扱うもの[3.4]、また、実構造物への適用を念頭に置き、取り扱いの利便性を考慮して、材料の不均一性、複雑な自然環境条件を含めた等価拡散係数として評価するもの[3.6]、また塩化物イオンの電気的泳動を利用した促進試験装置を用いて拡散係数を同定する方法[3.7]、セメント硬化体の空隙から実験式を用いて拡散係数を決定するもの[3.8]等がある。

ただし、コンクリート中の空隙が飽和に近い条件下でのイオン移動は、濃度勾配、あるいは電場勾配による拡散が顕著であるが、乾燥させた供試体に塩化物イオンを含む水溶液に浸漬した場合、吸水に伴い移動する移流(Bulk での流れ)の影響が大きいことも指摘されている[3.3][3.9][3.10]。すなわち、実構造物が曝されると想定される乾湿繰り返しのような条件下では、移流を無視した場合、侵入する塩化物イオンは低く見積もられることになる。環境条件の相違によって生じる移動形態の違いを区別せず、拡散係数に吸収させる形で等価に評価する方法も考えられるが、本研究ではより一般化した取り扱いを行うために、塩化物イオンの移動形態を拡散と移流の両者に厳格に分けて考える。

塩化物イオンの拡散経路となる空隙構造、移流をもたらす水分の移動ベクトル等は、全て熱力学連成解析システムから導出される材料物性値を用いた。塩化物イオン移動現象を、任意の配合、養生条件、環境条件に対して予測可能とする一般化手法の開発を試みるものである。本節で取り扱う塩化物イオン流れの対象は、電場が存在しない、あるいは無視できる場での移動を考え、コンクリート中の移動駆動力としてイオンの濃度勾配と移流のみを考慮した。

コンクリート中に存在する塩分は、液相中に存在し自由に拡散移動可能な塩化物イオンと、フリーデル氏塩等の水和物として取り込まれた塩分、及び空隙壁面に吸着した塩分に分類される[3.1][3.2][3.3]。本節の定式化においては、空隙中を拡散移動する塩分を自由塩化物とした。また、水和物として固定化された塩分と壁面に吸着した塩分は、濃度勾配及び移流による移動に関与しないと仮定し、固定塩化物として扱った。自由塩化物と固定塩化物の相平衡に関しては、丸屋の研究[3.2]により提案されている関係式を用いる。

3.2.2 自由塩化物に関する質量保存則

一般に、運動量、エネルギーあるいは物質の流れを取り扱う場合には、それらの量に関する収支計算が全ての出发点となる。換言すれば、運動量、エネルギー、また物質に関して保存の法則が成立し、系内に入りこむ量と外に出る量、及び系内で生成される量、蓄積される量の総和の収支が合

ってなければならない。本節で取り扱うコンクリート中の自由塩化物物に、質量保存則を適用する。この質量保存則を、与えられた初期条件、境界条件の下で支配方程式として解き、非定常過程であるコンクリート中の塩化物イオン移動現象を数量化する。多孔質固体中において、空隙水中を移動する自由塩化物物に関する質量保存則は以下の様に定式化される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi S C_{cl}) + \text{div} J_{cl} - Q_{cl} = 0 \quad (3.1)$$

ここに、 ϕ :空隙率、 S :空隙の飽和度、 C_{cl} :空隙水中の自由塩化物濃度[mol/l]、 J_{cl} :自由塩化物物の流束[mol/m²・s]である。式中第一項は、単位時間、単位体積当りに存在する自由塩化物物量の増減分を表し、第二項は系内への流入/外部への流出量の総量を示す移動項である。また第三項 Q_{cl} は系内における生成・消散項であり、上式の自由塩化物物に関する場合、単位時間あたりに固定・遊離化する自由塩化物物量が Q_{cl} に相当する。以上の式(3.1)を時間・空間で解く事によって、各時間、各場所における自由塩化物物の分布が求められる。自由塩化物物量が求められた時点で、固定・自由塩化物物の平衡式(式 3.2)から、固定塩化物物量及び全塩化物物量が求まる。ここで、式(3.1)は、一般的な基礎方程式を示したものであり、全ての連続体としての物質・エネルギーの移動・輸送問題に共通のものである。従って、次節以降、コンクリート内で生じる固有な各現象に基づき、各項に対して数学的表現を与えていく。すなわち、本節においては、自由・固定塩化物物の相平衡、拡散・Bulk流れ両形態での自由塩化物物移動現象の定式化である。

3.2.3 塩化物イオン平衡及び移動

(1) 自由塩化物物及び固定塩化物物間の平衡

コンクリート中を移動する塩化物イオンがセメント硬化体中に固定化される代表的な例として、フリーデル塩($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ 等)の形成がある。これは、 C_3A が塩化物と反応する事により生成される。また、ゲル空隙、層間空隙表面には塩化物イオンが吸着して存在し、見かけ上通常の濃度勾配下では移動しなくなる。この吸着量及び吸着形態は、使用する結合材の種類によって相違し、空隙壁面の表面電位、空隙内のpHの違いに起因するとの報告もある[3.2][3.11]。壁への吸着によって固定化するこれらの塩化物イオンの挙動に関しては不明な点も多く、数量化するに十分な実験データが存在しないことから、本研究では自由塩化物物と固定塩化物物の間の相平衡は、丸屋の研究から報告されている次式を用いて表現することにした[3.2](図 3.3)。

$$\alpha_{fixed} = \begin{cases} 1 & C_{tot} \leq 0.1 \\ 1 - 0.35(C_{tot} - 0.1)^{0.25} & 0.1 \leq C_{tot} \leq 3.0 \\ 0.543 & 3.0 \leq C_{tot} \end{cases} \quad (3.2)$$

ここで、 C_{tot} :全塩化物物量[wt% of cement] ($=C_{free}+C_{bound}$, それぞれ自由塩化物物量, 固定塩化物物量)である。また、 $\alpha_{fixed}=C_{bound}/C_{tot}$; 固定化係数である。式(3.2)は、普通セメントを使用したモルタル及びコンクリート供試体中の自由・固定塩分平衡を実験により求めた実験式である。スラグ及びフライアッシュを使用した供試体に関する平衡式の提案[3.2]も行われているが、混和材の置換率によって空隙表面の電気的状態また水和物の結晶形態は異なるため、平衡関係は変化する可能性がある。従って、本論文では、まず対象を普通セメントを用いた供試体中の塩化物イオン移動現象に絞り、平衡式としては、式(3.2)のみを使用する事にする。

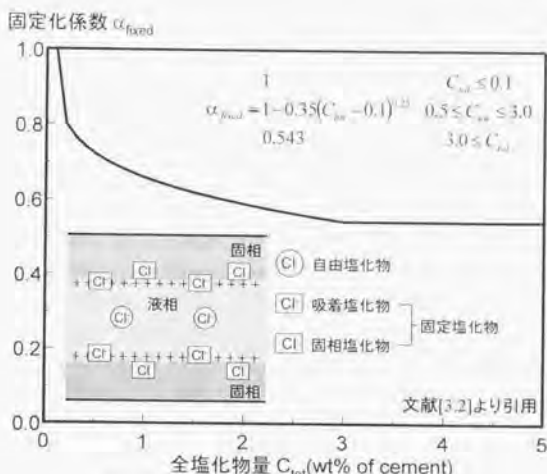


図 3.3 自由・固定塩化物の相平衡式[3.2]

前述の通り、本システムでは自由塩化物 C_f [mol/l] に関して質量保存則を解く。式(3.1)中の生成・消滅項である Q_{Cl} を求める為には、自由塩化物と固定塩化物の単位時間当りの相変化量を決定しなければならない。しかしながら、本手法で採用している平衡式は時間の関数ではない。換言すれば、式(3.2)は自由塩化物と固定塩化物の相変化が、十分短い時間に瞬間的に起こることを暗に仮定する式である。実際の塩化物イオンの遊離・固定化現象は時間依存の挙動を示すと予想されるため、将来的には時間の要素も含めた実機構に基づく定式化が望まれる。現時点では、時間依存挙動に関する知識の蓄積が不足しているため、本手法では、固定塩化物の遊離による自由塩化物の生成、及び固定化による自由塩化物の逸散量を、以下の式(3.3)によって与えることにした。

$$Q_{Cl} = \frac{C_{bound}^{n+1} - C_{bound}^n}{t_{n+1} - t_n} \cdot \frac{W_{pow}}{M_{Cl}} \times 10^{-3} \quad (3.3a)$$

ここに、 Q_{Cl} : 単位時間当りの自由塩化物増減分 [mol/m³·s]、 t_{n+1} : $n+1$ ステップにおける時間 (s)、 t_n : n ステップにおける時間 (s)、 C_{bound}^{n+1} : $n+1$ ステップ目における固定塩化物量 [wt% of cement]、 C_{bound}^n : n ステップ目における固定塩化物量 [wt% of cement]、 W_{pow} : 単位粉体量 [kg/m³]、 M_{Cl} : 塩素原子量 (=35.5×10⁻³) [kg/mol] である。 n ステップにおける固定塩化物量 C_{bound}^n は、自由塩化物量 C_{free}^n [wt% of cement] から、式(3.2)を用いて以下の通り与えられる。

$$C_{bound}^n = C_{free}^n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{fixd}} - 1 \right)^{-1} \quad (3.3b)$$

ここで、 C_{free}^n は前ステップでの解析結果から既知であるため、 C_{bound}^n は簡単に求まる。一方、 C_{bound}^{n+1} は現在のステップでの自由塩化物量 C_{free}^{n+1} が分からないと決定されない。従って、 C_{free}^{n+1} は繰り返し計算中の暫定値を用いて C_{bound}^{n+1} を求め、 Q_{Cl} を算出して支配方程式を解き、収束計算を満足した時

点での C_{ps}^{n+1} 及び C_{ps}^{n+1} を最終的に採用する。

過去の研究から、炭酸化によりフリーデル氏塩が分解することが報告されている[3.12]。また、水酸化カルシウムの消費により、空隙表面の電位状態が変化し電氣的に吸着される塩化物イオン量が異なることも予想される。従って、前述の式(3.3)に炭酸化による遊離項 Q_{cl}^n を加えると、以下の様に定式化される。

$$Q_{cl} = -\frac{C_{ps}^{n+1} - C_{ps}^n}{t_{n+1} - t_n} \cdot W_{ps} \times 10^{-3} - Q_{cl}^n \quad (3.4)$$

第3.3節で議論する炭酸化反応と関連付けてフリーデル氏塩の遊離現象等を表現することも可能であるが、本研究では今後の課題として位置付け考慮しないことにした。すなわち、上式において $Q_{cl}^n = 0$ として計算する。

(2) 自由塩化物移動現象の定式化

多孔質体中を移動する自由塩化物の流束は拡散と移流の両者を考慮し、次式で表現した。

$$J_{cl} = -\frac{\phi S}{\Omega} D_{cl} \nabla C_{cl} + \phi S u C_{cl} \quad (3.5)$$

ここで、 $J_{cl}^T = [J_x, J_y, J_z]$ ；自由塩化物の流束ベクトル[mol/m²・s]、 ϕ ；多孔質体の空隙率、 S ；空隙の飽和度、 Ω ；空隙の屈曲をあらわすパラメータであり、空間に関して屈曲度を確率的に処理すると $(\pi/2)^3$ と求められる[3.34]。また、 $\nabla^T = [\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z]$ ；ナブラ演算子、 $u^T = [u^x, u^y, u^z]$ ；溶液の流れと共に移動する塩化物イオンの速度ベクトル[m/s]、 C_{cl} ；溶液中の自由塩化物イオン濃度[mol/l]である。 D_{cl} は溶液中の自由塩化物の拡散係数である。溶液中のイオン拡散係数は、厳密にはイオン濃度の関数になると予想される。濃度が高まるにつれ、イオン相互の電氣的作用が徐々に卓越し、濃度勾配を駆動力とする拡散移動が見かけ上減少するためである[3.10]。しかしながら、この現象の詳細な機構は不明なため、拡散係数の濃度依存性は無視すると仮定する。本研究では後述する塩分溶出・浸透試験に関して感度解析を行った結果から、 D_{cl} として 3.0×10^{-11} [m²/s]の一定値を採用した。

コンクリート中の自由塩化物の移動が対象となる場合、式(3.5)の飽和度 S は空隙中を満たす液状水の占める割合となる。ここで、空隙壁面への吸着水、あるいは層間空隙中に拘束されている水分は、イオンの移動経路として関与しないと仮定した。

式(3.5)中の第一項は濃度勾配を駆動力とする拡散、第二項は空隙内の凝縮液状水自体の流れに輸送される移流成分である。移流による自由塩化物の移動速度は、拡散移動同様、溶液中のイオン濃度が高まるに従い、電氣的相互作用のために、自由塩化物の移動速度は液状水自体のものと異なる可能性が予想される。しかしながら、現時点ではこの現象に関する詳細な機構は明らかではないため、液状水移動モデルから求まる液状水の移動ベクトルと、自由塩化物の速度ベクトルは等しいと仮定した。

$$u = u_w \quad (3.6)$$

ここで、 u ；自由塩化物の速度ベクトル、 u_w ；水分移動モデルから求まる液状水の移動速度ベクトルであり、空隙内部の相対湿度履歴及び含水状態に依存する値である。

以上の定式化により、セメント硬化体中に存在する固定塩化物量、及び自由塩化物量それぞれの値が、塩化物イオンに関する質量保存則(式(3.1))に従い、導出されることになる。

3.2.4 提案手法の検証

(1) 塩化物イオンの溶出現象

以上の自由塩化物に関する質量保存則(式(3.1))及び移動・平衡式(式(3.1)～(3.4))を熱力学システムに組み込み、本手法の検証を行う(図3.2)。始めに、モルタル内部にあらかじめ存在する塩化物イオンの、外部への溶出現象をシミュレーションする。溶出試験[3.2]では、普通セメントを用いたW/C50%、骨材体積比52.1%のモルタル供試体(5×5×10cm)を使用している。基本配合の単位水量に対し8.48[kg/m³]の塩化ナトリウム(NaCl量で3%相当)を含む練り混ぜ水を使用して供試体を作製し、28日間の完全密封養生を行った後、一面を開放し、20℃の水道水に浸漬している。実験条件から判断される通り、塩化物イオンは濃度勾配を駆動力とする拡散形態で移動する。従って、ここでの解析の主目的は、空隙構造により求めたイオン拡散係数の妥当性の検証である。解析結果を図3.4に示す。解析条件として、実験に即した配合、使用材料、養生条件、及び内部に存在する初期塩化物イオン濃度を与えた。本手法により、濃度勾配を駆動力として内部から外部へ拡散移動する塩化物イオンの挙動が、各時間、各場所毎に適切にシミュレーションされていることが分かる。

(2) 塩化物イオンの浸透現象

次にモルタル供試体を食塩水(NaCl3%)に浸漬させた際の、塩化物イオンの内部への浸透を解析によって追跡する。実験供試体の諸元は、溶出試験と同一のものである[3.2]。塩化物が外部から浸透するモルタル・コンクリート供試体及び実構造物において、表層部に存在する塩化物イオン濃度が外環境の塩化物イオン濃度よりも高くなるのが複数の研究より報告されている[3.1][3.2][3.4]。表面から内部へのイオン移動流束が濃度勾配のみによって生じると仮定すれば、この現象は説明できない。表層の塩化物イオン濃度が高い場合、境界濃度と同一になるまで内部の塩化物イオンは外部に向かって拡散移動するためである。

丸屋の研究によれば、コンクリート表面の移動機構を濃度拡散と擬似吸着の両者を考慮することで、表面付近における塩化物イオンの濃縮現象の説明を試みている[3.2]。すなわち、物質一般の移動にみられる濃度拡散の他に、正に帯電されるコンクリートの空隙壁面に負の電荷を持つ塩化物イオ

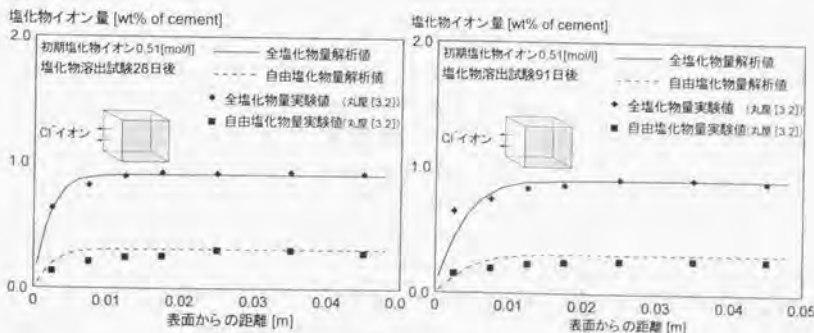


図3.4 モルタル供試体の塩化物溶出現象

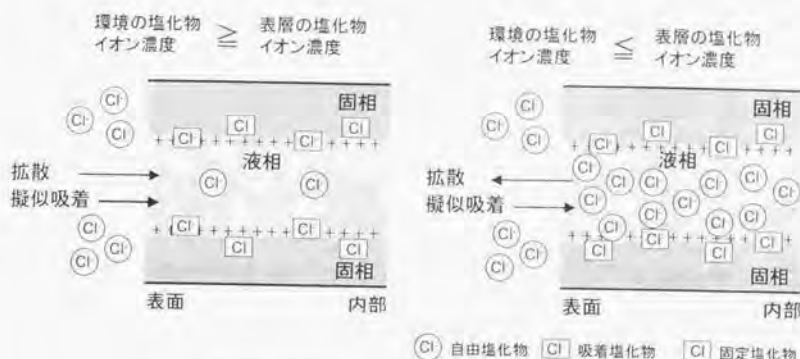


図 3.5 表層部塩化物イオン濃縮現象の概念図

文献[3.2]より引用

シが引き寄せられ、電氣的引力を駆動力として内部に侵入する擬似吸着により、表層の塩化物イオン濃度が高まるとするものである(図 3.5)[3.2]。本手法においても、同様の手法を用いて浸透現象の解析を試みた。浸透過程境界面における自由塩化物の外部から内部への移動流束 q_{cl} [mol/m²・s] を、濃度勾配による拡散流束と電氣的移動である擬似吸着に起因する流束 q_{ads} の和として扱う(式 (3.7))。

$$q_{cl} = -E_{cl}(C_{cl} - C_{cl}^i) + q_{ads} \quad (3.7)$$

ここで、 E_{cl} : 自由塩化物移動伝達係数 ($=1.0 \times 10^{-5}$) [m/s]、 C_{cl}^i : 環境の塩化物イオン濃度 [mol/l] である。擬似吸着によるイオン移動流束は、表層の自由塩化物が増加するに従い、表面への吸着塩化物量が增大し、電氣的引力は弱まるため減少すると考えられる。丸屋の研究においては、表層部に存在する自由塩化物の増大に伴い、擬似吸着の流束分 q_{ads} [mol/cm²・day] を減少させる以下の関数を使用している[3.2]。

$$q_{ads} = 1.4 \cdot 1.0 \cdot 10^{-5} \exp(-1.15 C_{pcc}) \quad (3.8)$$

C_{pcc} は表層から 1cm の要素内に存在する自由塩化物量 [wt% of cement] である。ここで実際の物理的意味からいえば、擬似吸着の流束はセメントに対する塩化物量ではなく、溶液中の自由塩化物濃度に依存する。また、外部からのイオン流入は、表層のある体積中というよりむしろ、ごく表層部に存在する塩化物濃度に関連する事から、種々の感度解析を通じ、丸屋式(式(3.8))を以下の通り修正を施して表層の流束計算 q_{ads} [mol/m²・s] に用いる事にした。

$$q_{ads} = 6.5 \times 10^{-5} \cdot \exp(-0.8 \cdot C_{cl}) \quad (3.9)$$

ここに、 C_{cl} は境界接点における自由塩化物濃度 [mol/l] である。

スラグ及びフライアッシュ等の混和材を用いた場合、空隙表面の電氣的状態が変化し擬似吸着の寄与が減少すると報告されている[3.2]。本研究では、これら混和材を使用した場合の擬似吸着現象の詳細なモデル化は今後の課題とする。従って普通セメントを使用したモルタル・コンクリートのみを解析の対象とし、外部から塩化物イオンが浸透する場合の境界条件として、全てのケースに式(3.9)

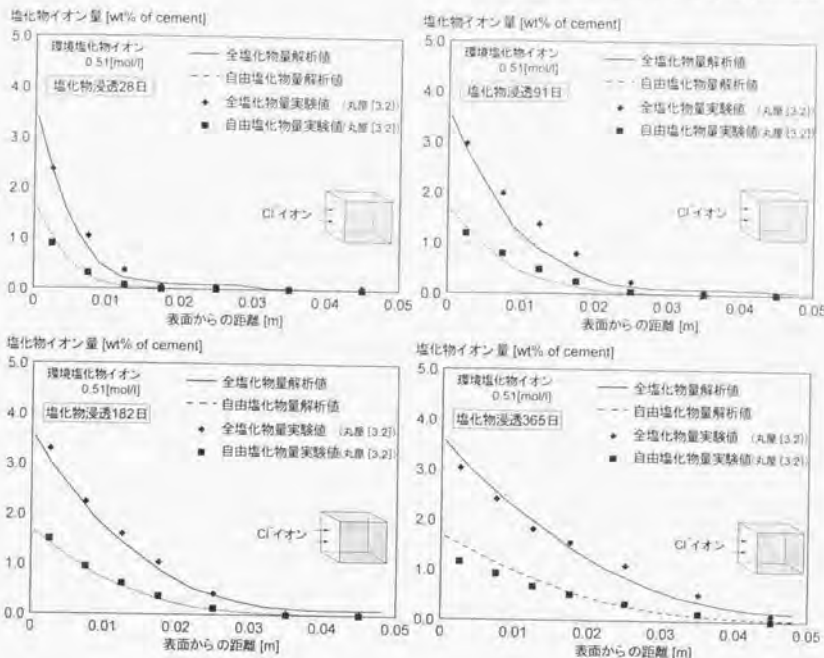


図 3.6 モルタル供試体の塩化物浸透現象

を使用する。

図 3.6 に塩化物イオンの浸透に関して行った解析結果を示す。解析条件は前シリーズと同様に実験に即した条件を与えた。境界の塩化物イオン濃度 (NaCl %) は $0.51[\text{mol/l}]$ とした。解析結果より、時間と共に内部に浸透する塩化物イオン分布及び表層部における濃縮現象が、自由・固定塩化物共に適切に予測できている。

(3) 乾湿繰り返し条件下における塩化物イオン分布

最後に乾湿繰り返し環境下における塩化物の移動現象をシミュレーションする。この条件においては、濃度拡散、表面濃縮、移流に伴う移動といった各種の移動形態が複合的に起こる問題である。実験に使用された供試体諸元は、(1)及び(2)と同一である。乾湿繰り返しとして、相対湿度 60% における乾燥を 7 日間、また食塩水 (NaCl %) への浸漬を 7 日間繰り返し行った丸屋の実験を参照した [3.2]。解析に際しては、境界条件として乾燥期間に対しては、相対湿度 60%、塩化物イオンの出入りなし、また湿潤期間に対しては相対湿度 99.9%、塩化物イオン $0.51[\text{mol/l}]$ を与えた。また、湿潤過程における境界の塩化物流束は、浸透シミュレーションと同様の取り扱いをしている。解析結果を図 3.7 に示す。図中には、乾湿繰り返し 28 日 (7 日乾燥+7 日湿潤を 2 サイクル)、98 日後 (7 サイクル)、

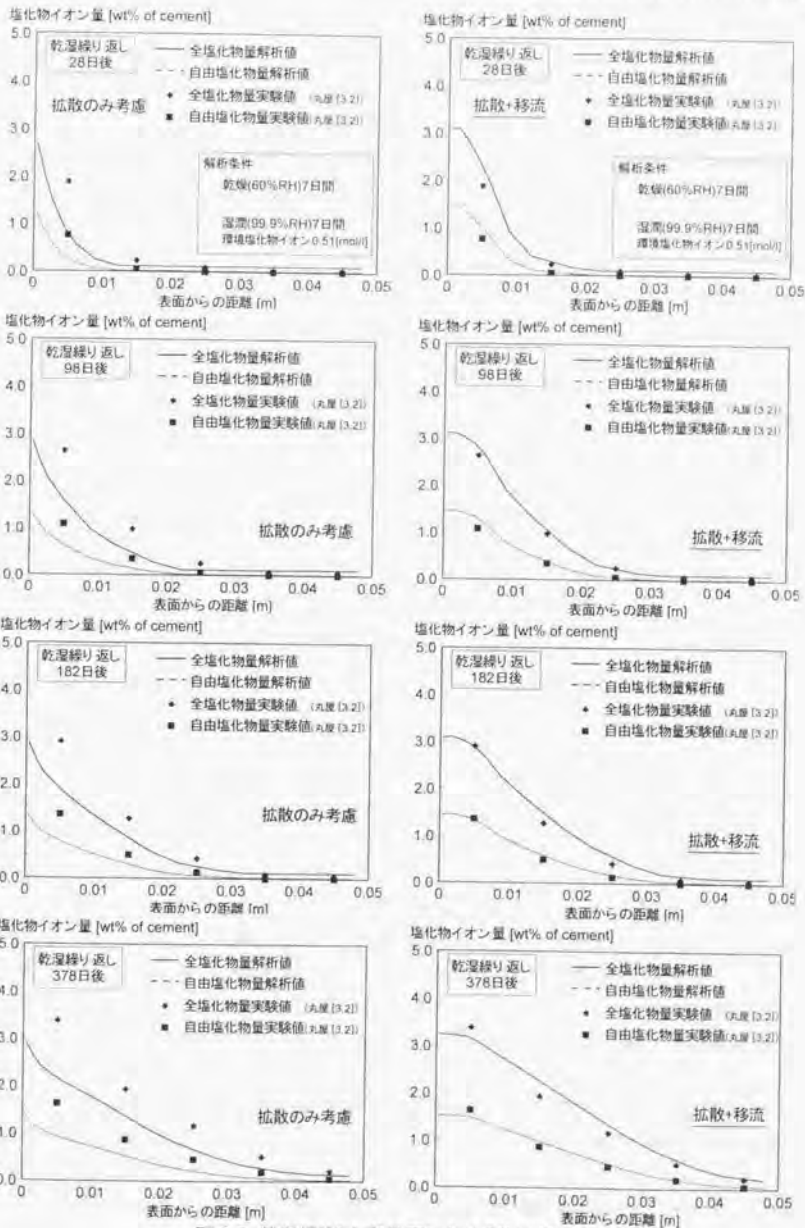


図 3.7 乾湿繰り返し条件下における塩化物分布

182 日後(13 サイクル)、378 日後(27 サイクル)後における自由塩化物及び固定塩化物の内部分布の実験と解析結果を示している。また比較のために、移動形態として、単に拡散移動のみを考えたもの、及び液状水流れに輸送される移流成分を含めて取り扱った解析を併せて図中に掲載する。移流現象を含めず濃度勾配を駆動力とする拡散のみを考慮した解析においては、全ての時系列段階において塩化物侵入量の解析値が低く見積もられており、実現値と乖離する結果となった。一方、移流項を考慮したケースにおいては、表面濃縮を含む供試体中の固定・自由塩化物分布が、時間の経過と共に良好な精度で予測されている。以上から、乾湿繰り返し条件下においては、移流に伴う自由塩化物の移動成分が、全体の移動現象にとって無視できないことが分かる。すなわち、移動形態を移流と拡散の両者の和として考え、水分移動と連成して解く本手法の妥当性が示される結果となった。

3.3 炭酸化現象のモデル化

3.3.1 はじめに

コンクリート中に侵入した二酸化炭素ガスは、空隙中の水に容易に溶解し炭酸となる。溶解した炭酸は、プロトンを放出し炭酸イオンに解離する。解離により生じた炭酸イオンは、空隙水中のカルシウムイオンと反応し炭酸カルシウムを形成する。ここで、セメント水和物の中で最も溶解度の高い水酸化カルシウムが、主として反応により消費される。以上の化学反応は、強塩基である水酸化カルシウム水溶液と、弱酸である炭酸の中和反応であり、水酸化カルシウムが徐々に消費されるに従い細孔溶液の pH は低下する。以上の反応を熱力学的観点から捉えると、二酸化炭素の存在する環境下では、炭酸カルシウムは水酸化カルシウムより自由エネルギーは低く安定して存在する化合物であり、炭酸化は必ず進行する反応である事が分かる。

前節で述べた塩化物イオンの侵入と同様に、炭酸化反応自体は、コンクリート材料の劣化をもたらす要因ではない。例えば、炭酸化反応により組織は緻密化し、強度は増進する事が多くの研究から知られている[3.14]。また、古くから用いられているせつこう、漆喰等は炭酸ガスとの反応を利用して硬化させる材料であり、近年においては積極的に炭酸ガスを有効利用して、新材料の開発も試みられている[3.15]。炭酸化反応が問題となるのは、コンクリートの pH が低下し、強アルカリ環境下で存在する鉄筋表面の不動態膜が安定に存在できなくなり、腐食反応が開始してしまうことにある。pH が十分低下した環境の下では、必要な酸素、水分が存在さえすれば、腐食反応は容易に開始する。従って、鉄筋腐食の観点からみたと、外部からの酸の作用による pH の低下の把握は重要な事項である。

従来の炭酸化・中性化の数量化に関する過去の研究の代表的なものに、中性化深さの予測式がある。多くの予測式は、中性化深さが暴露時間の平方根に比例するとしている(式 3.10)[3.15]。

$$X_c = b\sqrt{t} \quad (3.10)$$

ここで、 X_c :中性化深さ、 b :中性化係数、 t :暴露時間である。中性化深さ X_c は、線形拡散方程式の特解と同じ形式で表現されている。すなわち式(3.10)は、表面から深さ方向に拡散していく二酸化炭素量と、中性化深さを関連付ける式を意味する。この手法においては、環境条件、養生条件に大きく依存する炭酸とカルシウムの反応速度、全反応量、また空隙構造の変化等は、全て中性化係数 b に含まれることになる。多くの研究者から、中性化係数を決定するにあたり、水セメント比や環境の炭酸濃度、空隙構造の影響を取り入れた手法が、現在までに提案されている[3.20][3.21][3.23][3.25]。

一方、現象により近い形で炭酸化反応を評価する手法として、二酸化炭素、水等の物質拡散移動と炭酸化反応を組み合わせ、中性化深さの予測を試みた研究がある[3.24][3.30][3.31][3.32]。これらの研究では、二酸化炭素の線形、あるいは非線形拡散方程式に、反応による消費項を加味した解析を行っている。炭酸化深さを算定するにあたり、コンクリート内に残存する水酸化カルシウム量、または生成された炭酸カルシウム量と関連付けて評価している。また、腐食に最も直接的に影響を及ぼす要因は、鋼材周りの pH であるが、炭酸化に関連する各種のイオン平衡を解き、pH の算定を試みる研究も近年では見られる[3.27][3.28]。

本研究では、任意の初期条件、環境条件に対し、炭酸化による空隙水の pH の低下、組織の変性等を時間軸と共に追跡する一般化手法の確立を目指す。炭酸化現象を表現するにあたり、二酸化炭素の移動・平衡、反応に関与する各種イオンの平衡、炭酸化反応のそれぞれに対してモデル化を行う。また、各現象の数式化に必要な空隙構造、内部水分状態、水和生成物量・形態等は、前節同様、熱力学モデルによって得られる計算値を用いる。炭酸化に関与する各々の現象を微視的機構に遡りモデル化し、熱力学連成システムに組み込むことによって統一した評価手法を与える事に、本研究の大きな特色がある。

3.3.2 二酸化炭素に関する質量保存則

本節で取り扱う移動現象はコンクリート中の二酸化炭素の移動である。塩化物に対する保存則の導出(式(3.1))同様、系内の気体二酸化炭素、空隙中の溶存二酸化炭素の両者に対し、質量保存則を適用する。多孔質固体中における、連続体としての二酸化炭素に関する質量保存則は以下の様に定式化される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \phi \{ (1-S) \cdot \rho_{gCO_2} + S \cdot \rho_{dCO_2} \} \} + \text{div} J_{CO_2} - Q_{CO_2} = 0 \quad (3.11)$$

ここに、 ϕ :空隙率、 S :空隙の飽和度、 ρ_{gCO_2} :気体二酸化炭素密度[kg/m³]、 ρ_{dCO_2} :溶存二酸化炭素密度[kg/m³]、気体及び溶存二酸化炭素の流束 J_{CO_2} [kg/m²・s]である。式(3.11)同様、式中第一項は、単位時間、単位体積当りに存在する二酸化炭素量の増減分を表し、第二項は系内への流入/外部への流出量の総量を示す移動項、また第三項 Q_{CO_2} は系内における生成・逸散項である。以上の式(3.11)を時間・空間で解く事によって、各時間、各場所における二酸化炭素量が、溶存、また気体両者に関して求められる。3.3.3 以降、各項に関連する現象のモデル化を議論して行く。すなわち、二酸化炭素の気体・溶存の平衡・移動現象のモデル化、さらに生成・逸散に関連する二酸化炭素消費速度の定式化である。

本節では簡便のため、全ての現象が等温環境下(25℃)にて起こるものと仮定した。すなわち二酸化炭素の平衡に関連するヘンリー定数、炭酸化反応の速度を決定する反応速度係数、及び各イオンの平衡状態を決定付けるイオン濃度平衡定数、溶解度積等のパラメータは一定とした。

3.3.3 二酸化炭素平衡及び移動

(1) 二酸化炭素の気相・液相の平衡

空隙内で気体として存在する二酸化炭素と、空隙水に溶存する二酸化炭素両者の相平衡は、Henry 則に基づくものと仮定した。この時、25℃一定温度下における二酸化炭素の分圧と、溶存二酸化炭素モル分率の間には以下の関係が成立する[3.18]。

$$P_{CO_2} = H'_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \quad (3.12)$$

ここで、 P_{CO_2} :二酸化炭素の分圧[Pa]、 p_{CO_2} :溶存二酸化炭素モル分率[CO₂ mol/mol soln]、 H'_{CO_2} :Henry 定数であり、二酸化炭素の場合、 1.45×10^5 [Pa/mol fraction]である[3.18]。また、1m³中に存在する水分子のモル数は、 $n_{H_2O} = 5.56 \times 10^4$ [mol/m³]であるので、1m³中に存在する溶存二酸化炭素 ρ_{dCO_2} [kg/m³]は、

$$\rho_{dCO_2} = \frac{P_{CO_2}}{H'_{CO_2}} \cdot n_{H_2O} \cdot M_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} \quad (3.13)$$

と表現される。ここで、 M_{CO_2} :二酸化炭素の分子量(=0.044[kg/mol])である。また、理想気体の状態方程式から、以下の関係が成り立つ。

$$P_{CO_2} = \frac{\rho_{gCO_2} RT}{M_{CO_2}} \quad (3.14)$$

ここで、 ρ_{gCO_2} :気相二酸化炭素密度[kg/m³]、 R :気体定数[J/mol.K]、 T :温度[K]である。(3.13)及び(3.14)式より、気相・溶存二酸化炭素の平衡関係が以下に示す通り、定式化される。

$$\rho_{dCO_2} = \frac{M_{CO_2}}{RT} \cdot H_{CO_2} \cdot P_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \quad (3.15)$$

本研究では、二酸化炭素の気相・溶存の平衡は瞬間的におこるものと仮定した。また、溶液中のpHが高いコンクリート空隙内の液状水は常に二酸化炭素を吸収するため、厳密に言えば平衡関係をHenry 則によって記述出来ない。正しくは、吸収速度式に従い、気相と溶存の分圧差に比例した形で溶解量を決定しなければならない。しかしながら、吸収速度式を厳密に解くことは困難であり、溶解量は分圧差のみに比例するとして、Henry の法則を用いることにした[3.24]。

(2) 二酸化炭素移動現象の定式化

二酸化炭素の移動は、気体及び溶存二酸化炭素の両者を考える。すなわち、水分が内部に存在しない空隙を通り道とする気体としての移動と、空隙中に保持される液状水を介在しての溶存状態での二酸化炭素の移動現象である。はじめに、気体の移動に関して議論を進める。

多孔質固体中の気体流れの機構としては、分子同士が衝突しながら運動量を輸送する分子拡散

と、気体分子と固体壁面との衝突を繰り返して、壁に運動量を輸送しつつ進ずる Knudsen 拡散、また特に吸着性の気体に顕著に見られる、細孔の表面に沿っての拡散である表面拡散がある。ここでは、気体二酸化炭素の移動を表現するにあたり、分子拡散と Knudsen 拡散を定式化することにした[3.19][3.22][3.34]。一般の環境下に置かれるコンクリート材料を考えた際、二酸化炭素の表面拡散現象は、その速度が他の移動成分に比べて十分無視できる程遅いと考えられるため、本研究では考慮しないこととした[3.19]。

セメント硬化体中の空隙内湿度が低下するにつれ、液状水の存在する空隙半径は小径化する。気体流れの通路が狭隘になるに従い、分子同士の衝突よりも分子と壁の衝突頻度が高くなっていく。このような気体分子が壁面との衝突を繰り返しつつ流れる状態は Knudsen 流れとして知られている。空隙径が小さくなり、壁と分子の衝突が顕著になる Knudsen 流れに遷移する条件は、Knudsen 数 N_k を用いて次式(3.16)で表される。

$$N_k = \frac{l_m}{2r_g} > 1.0 \quad (3.16)$$

ここに、 l_m : 気体分子の平均自由行程[m]、 r_g : 壁面への吸着水層厚を差し引いた空隙半径[m]である。分子拡散及び Knudsen 拡散を考慮し、半径 r_g の空隙内を通る気体の流束 J_g [kg/m²・s]は、

$$J_g^r = -\frac{D_g^r}{1 + (l_m/2r_g)} \frac{\partial p_g}{\partial x} \quad (3.17)$$

と得られる[3.34]。ここに、 D_g^r : 大気中における二酸化炭素の拡散係数[m²/s] ($=1.34 \times 10^{-5}$)である[3.18]。

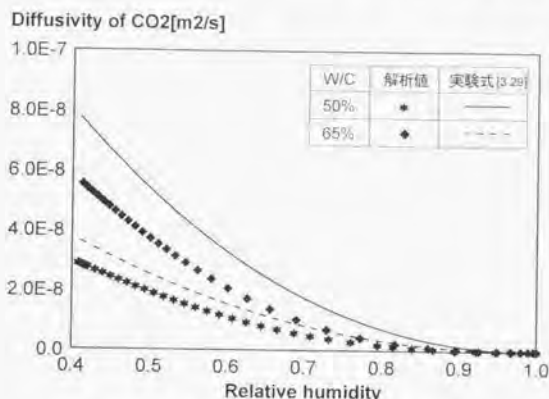
上式(3.17)を全空隙にわたって積分すれば、多孔質固体内を流れる二酸化炭素の流束が求められる。しかしながらコンクリート内の二酸化炭素の流束を求める場合、空隙半径が幅広く分布するため、実際の解析において上式を逐一積分する事は、数値計算時間を増大させる。従って、実際の数値計算上の利便性を考慮し、式(3.19)で示される通り、全空隙径に渡る積分を簡略化して取り扱うことにした。この時、屈曲の影響等を考慮した気体及び溶存二酸化炭素の流束 J_{CO_2} [kg/m²・s]は、次式(3.18)で表現される[3.34]。

$$J_{CO_2} = -\left(D_{gCO_2} \nabla p_g + D_{dCO_2} \nabla p_d\right) = -\left(D_{gCO_2} \cdot K_{CO_2} + D_{dCO_2}\right) \nabla p_d \quad (3.18)$$

$$D_{gCO_2} = \frac{\phi \cdot D_g^r}{\Omega} \frac{(1-S)^3}{1 + l_m/2(r_m - t_m)} \quad D_{dCO_2} = \frac{\phi S}{\Omega} D_d^d \quad (3.19)$$

ここで、 D_{gCO_2} : 空隙を通過する気体二酸化炭素拡散係数[m²/s]、 D_{dCO_2} : 溶存二酸化炭素拡散係数[m²/s]、 Ω : 空隙の屈曲度を表現するパラメータ、 r_m : 不飽和空隙の平均半径[m]、 t_m : 半径 r_m の空隙内の吸着水層厚[m]、 D_d^d : 溶存二酸化炭素拡散係数 [m²/s] ($=1.0 \times 10^{-9}$)である[3.18]。式(3.18)中の第一項は気体による拡散、第二項は液体中の溶存二酸化炭素の拡散を示している。

図 3.8 に、本モデルにより算定される拡散係数と、拡散試験によって得られた実験結果の回帰式[3.29]の比較を示す。実験においては、窒素を用い、分子量の比から、二酸化炭素の拡散係数を同定している。W/C65%のケースにおいて、解析値が低めに見積もられているものの、相対湿度の低下による拡散係数の上昇が、適切に表現できている。この理由としては、本モデル化においては考

図 3.8 相対湿度による CO_2 拡散係数の変化

慮していないブリージング及び骨材界面に形成される遷移帯の影響が、実験における拡散係数の増加として現れていると考えられる。

3.3.4 炭酸化反応モデル

(1) 炭酸化反応式と反応速度式

コンクリート内部で進行する炭酸化を、以下のイオン反応式により表現することにする。



炭酸イオンと反応するカルシウムイオンは、全て水酸化カルシウムの溶解によるものと仮定し、珪酸カルシウム水和物(C-S-H)の空隙水への溶解反応は考慮の対象外にした。水酸化カルシウムの溶解度積 $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4.14 \times 10^{-5}$ であるのに対し、C-S-H ($6\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合)の溶解度積 $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HSiO}_3^-][\text{OH}^-] = 5.5 \times 10^{-49}$ は極めて低いとする報告があり、溶液化学的に反応しにくい事が、その理由として挙げられる[3.37]。しかしながら、これらの溶解度積は、通常環境下で算出された数値であるため、強酸を受ける環境下でのゲル空隙の劣化、変性現象、また超長期に渡る劣化といった厳しい環境作用の下での材料状態・品質の変化を追跡するためには、C-S-H の溶解反応も考慮する必要がある。

式(3.20)で示した炭酸化反応は、次の反応速度式に従うとした。

$$Q_{\text{CO}_2} = \frac{\partial(C_{\text{CaCO}_3})}{\partial t} = k[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (3.21)$$

ここで、 C_{CaCO_3} : 炭酸カルシウム濃度[mol/l]、 k : 反応速度定数[l/mol.sec]である。式(3.21)で求められる単位時間に生成される炭酸カルシウム量は、系内において消費される炭酸に等しく、式(3.11)の質量保存則中の生成・逸散項 Q_{CO_2} に他ならない。

式(3.21)の反応速度式は、溶液中に存在するカルシウムイオンと、炭酸イオンが単位時間あたり

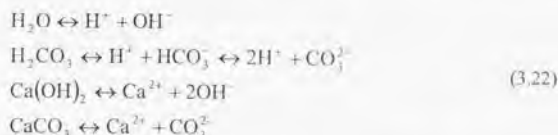
に反応する量を表す。炭酸カルシウムを形成する炭酸化反応には、イオン相互の衝突が必要であり、右辺の各イオン濃度の積はその頻度を規定する。同時に、両イオンが衝突し、粒子間で起こる原子の組替えは、衝突した粒子全ての間で起こるわけではなく、ある一定の運動エネルギー以上のエネルギーを粒子が持っていないと起こらない。これを活性化エネルギーという。生成反応に必要な活性化エネルギー以上の運動エネルギーを有するイオン粒子の割合は、温度の影響を強く受ける。上式(3.21)中において、この温度による要因は反応速度定数に含まれる。換言すれば、反応速度定数 k は、ある温度での代表値を示しているにすぎない。従って、任意の温度条件下において、炭酸化反応速度を同定するためには、反応速度係数に与える温度等の影響を考慮することが不可欠である。しかしながら、現段階においては、温度の影響を示す活性化エネルギー等を同定するに十分な実験データが無いことから、本研究では一定とした、将来的にはアレニウスの反応速度則に基づく反応速度係数の導入が望まれる。

以上から、炭酸化反応の化学反応としての定式化、また反応速度式の導出が終了した。次節以降、単位時間当りの反応量を式(3.21)に従って求めるために、任意の段階において、溶液中のカルシウムイオン濃度、炭酸濃度を導出することを目指す。

(2) 溶液中のイオン平衡

コンクリート中の空隙水内には、セメント硬化体を形成する各種結晶から、様々なイオンが溶解して存在する。代表的なものとしては、カルシウム、アルミニウム、鉄、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等の各イオンである。ここでは、炭酸化反応に関与するイオンとして、カルシウムイオンのみを取り上げ、その他のイオンに関しては考慮しないことにした。その理由としては、カリウム、ナトリウムもそれぞれ炭酸塩を形成するが、カルシウムイオンと比較して、ごく微量にしか存在しないためである(代表的な普通セメントの場合、 CaO : 約 65%, Na_2O : 約 0.3%, K_2O : 約 0.5%)。しかしながら、微量といえども、カリウム、ナトリウムイオンの存在は、溶液中の pH に影響を及ぼすことから、将来的には考慮する必要があると考えられる。

本研究で考慮するイオンの解離を次式(3.22)に示す。空隙中の液状水、溶解した二酸化炭素である炭酸、水和反応によって生じた水酸化カルシウム、及び炭酸化反応で生じた炭酸カルシウムの溶解である。



ここではプロトン H^+ と表現したが、厳密に言えば正しくない。プロトンは通常水和した形で存在し、正確には H_3O^+ 、また近年の研究では H_3O_2^+ との構造を持つことも指摘されている。しかしながら、本研究では H^+ が一般に良く使われる表現であることから、便宜上、上式の通り表記することにした。

炭酸化反応は、式(3.22)のイオン平衡式群によって示される通り、沈殿物質中の陽イオン、陰イオンが関与する反応である。ここで、陽イオン、陰イオンはそれぞれ Brönsted 酸、塩基であるため、それぞれの酸塩基反応を考慮しなければならない。また、ここで考慮する沈殿物質から解離するイオン

平衡量は、溶液中の pH に依存する。さらに固相である水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの溶解を含む平衡問題であり、各溶解量は溶液の pH によって異なる。従って、任意の段階における空隙水中の各イオン濃度を求めるにあたり、初めにプロトンに関する方程式を導出する。その後、与えられた pH の下で各イオンの平衡状態が計算される。ここで、各イオンに対して、以下の基本法則を満足することが求められる。

1. 質量作用の法則
2. 質量保存則
3. プロトン均衡則

以上の法則に従い、プロトンに関して厳密解を解くことで、空隙水の pH が同定される。始めに、式(3.22)中の各イオンに対して、質量作用の法則より以下の式が成り立つ。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3.23)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3.24)$$

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]} \cdot \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \quad (3.25)$$

ここで、 K_i :各イオン解離に対する濃度平衡定数(一定温度下)であり、それぞれ $K_w=1.00 \times 10^{-14}$ 、 $K_a=4.37 \times 10^{-7}$ 、 $K_b=4.79 \times 10^{-11}$ 、 $K_s=1.41 \times 10^{-2}$ (25°C)と与えた。平衡定数は、平衡式両辺の分子及びイオンの自由エネルギー差が 0 になることから理論的に導かれる。従って、各自由エネルギーに依存する平衡定数は温度によって変動するが、本研究では前述の通り一定温度下のみを対象とした。(3.22)~(3.25)式より、炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンに関してそれぞれ解くと、次式の様にまとめられる。

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{CO}_3] &= \alpha_0 \cdot C_0 & [\text{HCO}_3^-] &= \alpha_1 \cdot C_0 & [\text{CO}_3^{2-}] &= \alpha_2 \cdot C_0 \\ \alpha_0 &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] + K_a K_b} & \alpha_1 &= \frac{K_a[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] + K_a K_b} & \alpha_2 &= \frac{K_a K_b}{[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] + K_a K_b} \end{aligned} \quad (3.26)$$

ここで、 C_0 :炭酸のイオン解離前の濃度である。 C_0 は、気体の二酸化炭素から生じる炭酸と、炭酸カルシウムの溶解によるものの両者の和となる。従って、式(3.26)中の炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンの濃度を求めるためには、任意の時点における炭酸カルシウムの溶解量を求める必要がある。溶解量は、次式の溶解度積を用いた関係から求めることにした。

$$K_{sp}^1 = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (3.27)$$

ここで、 K_{sp}^1 :炭酸カルシウムの溶解度積($=4.7 \times 10^{-9}$ [mol], 25°C)である。厳密には溶解度積は、温度及び溶液組成にも影響を受けるが[3.14]、本研究では一定と仮定した。同様に水酸化カルシウムの溶解量についても、次式(3.28)を用いて計算される。

$$K_{sp}^2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (3.28)$$

K_{sp}^2 :水酸化カルシウムの溶解度積($=5.5 \times 10^{-6}$ [mol], 25°C)である。上(3.27)、(3.28)式で示されるイオン解離を考えるにあたって、溶解度に与える共通イオン効果を考慮しなくてはならない。すなわち、

式(3.27)右辺のカルシウムイオン、炭酸イオンは、炭酸カルシウムから解離するイオンだけでなく、水酸化カルシウムの解離によって生じるカルシウムイオン、二酸化炭素の溶解による炭酸イオンを加味しなくてはならないのである。式(3.28)も同様である。この時、炭酸カルシウムの溶解度を S_1 [mol/l]、水酸化カルシウムの溶解度を S_2 [mol/l] とすれば、式(3.26)、(3.27)及び(3.28)より、以下の関係が成り立つ。

$$K_{sp}^1 = (S_1 + S_2) \cdot \alpha_2 (C_{H_2CO_3} + S_1) \quad (3.29)$$

$$K_{sp}^2 = (S_1 + S_2) \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (3.30)$$

次に、各化学種の質量保存則からの定式化を進める。炭酸、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの解離前と、解離後のそれぞれのモル数は等しいので、

$$C_{H_2CO_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3]_e + [\text{HCO}_3^-]_e + [\text{CO}_3^{2-}]_e \quad (3.31)$$

$$S_1 = [\text{H}_2\text{CO}_3]_i + [\text{HCO}_3^-]_i + [\text{CO}_3^{2-}]_i = [\text{Ca}^{2+}]_i \quad (3.32)$$

$$S_2 = [\text{Ca}(\text{OH})_2]_e + [\text{Ca}^{2+}]_e \quad (3.33)$$

が成立する。ここで、 C_i : 解離前の炭酸、水酸化カルシウム濃度 [mol/l]、 $[i]_e$: 炭酸から放出される各イオン濃度 [mol/l]、 $[i]_i$: 炭酸カルシウムの再溶解により放出される各イオン濃度 [mol/l] である。

また、以上の各イオンは、プロトンを放出して生成する各イオン種の濃度和と、プロトンを消費することにより生成するイオン種の濃度項の和に等しいとするプロトン均衡則(Proton-balance)を満足しなくてはならない。この観点から、次式(3.34)が成立する。

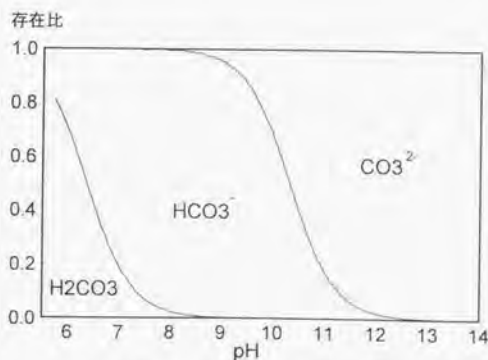


図 3.9 溶液 pH と炭酸の平衡関係

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[H_2CO_3]_t + [HCO_3^-]_t = [OH^-] + [HCO_3^-]_t + 2[CO_3^{2-}]_t \quad (3.34)$$

以上の質量作用の法則、質量保存則、プロトン均衡則より導出された各式を連立して解く事により、

$$[H^+] + 2(S_1 + S_2) + 2S_1\alpha_0 + S_1\alpha_1 = \frac{K_w}{[H^+]} + \alpha_1 C_{H_2CO_3} + 2\alpha_2 C_{H_2CO_3} \quad (3.35)$$

が最終的に得られる。式(3.35)より、解離前の水酸化カルシウム濃度、及び炭酸濃度が与えられれば、溶液のプロトン濃度が任意の段階において、各基本法則を満足する厳密解として計算される。プロトン濃度が計算された時点で、各化学種の溶液中モル濃度が求められる。図3.9に、本小節の議論により得られる各種イオン濃度の一例として、pHが変化した場合の炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンの存在比率を示す。溶液のpHが高い場合には、炭酸イオンが安定して存在し、pHが低下してくると、炭酸水素イオンの比率が増加することが分かる。

3.3.5 炭酸化による空隙構造の変化

炭酸化することで、セメント硬化体の空隙構造に変化を及ぼす事が多くの研究により報告されている[3.34]。しかしながら、空隙量、また細孔形分布の変化に関して、一致した見解は得られていない。すなわち一般的には、炭酸化反応が進むことで空隙構造は緻密化するが、特定の空隙が減少する、あるいは空隙率は低下するが空隙構造はさほど変化しない等、研究者により意見が分かれている。

本研究では、まず簡単に炭酸化反応による空隙構造の変化を取り扱うことにした。すなわち、炭酸化反応によって、空隙径分布は変化せず、空隙率のみが減少すると仮定した。炭酸化の進行による空隙率の変化は、佐伯らによって提案された過去の実験式を修正した、次式(3.36)で表現する[3.24]。

$$\begin{aligned} \phi' &= \phi(R_{Ca(OH)_2}) & 0.6 < R_{Ca(OH)_2} < 1.0 \\ \phi' &= 0.5 \cdot \phi & R_{Ca(OH)_2} \leq 0.6 \end{aligned} \quad (3.36)$$

ここで、 ϕ ：炭酸化反応後の空隙率、 $R_{Ca(OH)_2}$ ：全水酸化カルシウム量に対する水酸化カルシウム消費量の比である。

炭酸化により緻密化する理由は、水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化する際、体積が約11.7%増加する事による[3.37]。この生成物の密度変化を考慮し、空隙構造形成モデル[3.34]に組み込むことでより一般化した取り扱いが可能であるが、炭酸化解析の第一段階として、以上の簡略化した取り扱いをした。

3.3.6 提案手法の検証と解析例

(1) はじめに

以上の定式化を熱力学システムに組み込み、二酸化炭素移動及び炭酸化シミュレーションを行う(図3.2)。

セメント硬化体中に存在する水酸化カルシウムは、複合水和発熱モデルより以下の式(3.37)に従って、化学量論的に求められる[3.35][3.36]。

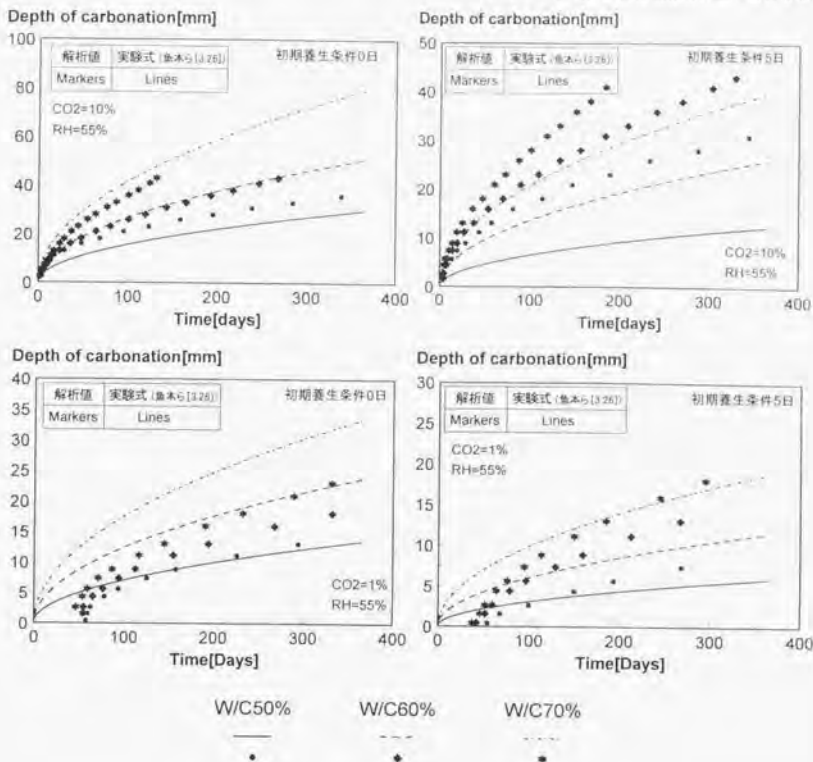
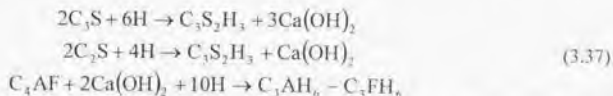


図 3.10 促進試験によって得られた実験式[3.25]と解析結果の比較

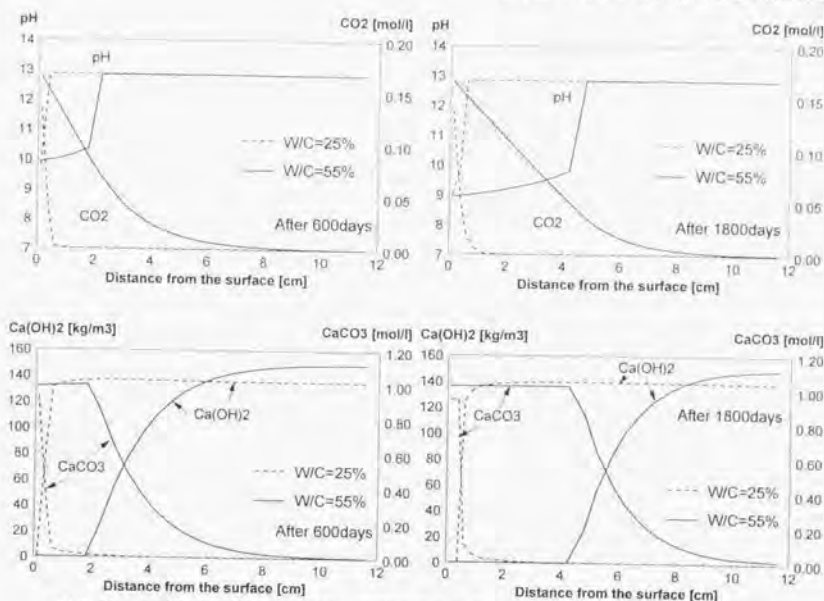


混和材として高炉スラグ・フライアッシュを混入した場合はボズラン反応により、生成された水酸化カルシウムは消費されていく。水酸化カルシウムの消費量の算定に際しても同様に、岸らの研究により提案された値を用いた。すなわち、高炉スラグ及びフライアッシュによる水酸化カルシウム消費率は、それぞれ反応量に対して 22%、100%とした[3.36]。

また本解析で用いた反応速度定数(式(3.21))は、種々の感度解析を行い、 $k=2.08$ [l/mol.sec] (25°C)と決定した。

(2) 促進環境下における中性化深さの検証

はじめに、促進環境下におけるコンクリートの中性化深さ試験[3.25]に関して、本手法を用いて追

図 3.11 コンクリート内の pH, CO_2 , 水酸化カルシウム, 炭酸カルシウム生成量の分布

跡することを試みた。直径 10cm, 高さ 20cm の円柱供試体を打設後 48 時間後に脱型し、その後、初期水中養生期間を 0 日, 5 日として、炭酸ガス濃度を制御した試験室内に暴露している。環境条件は、温度 20℃, 相対湿度 55%, また炭酸ガス濃度は 0.07%, 1.0%, 10% の 3 水準である。その後、所定の期間後、試験体を割裂し、フェノールフクレイン 1% 溶液を吹き付け、非発色面を中性化部としてノギスで測定している。コンクリートの配合は、W/C=50%, 60%, 70% で、単位水量一定のプレーンコンクリートである。解析結果を図 3.10 に示す。解析値は、空隙水の pH が 10 未満に低下した箇所のコンクリート表面からの深さ、及び達した時間の関係をプロットした。図中の実験式は、各シリーズの実験結果を回帰して導出したものである。初期条件 5 日、炭酸ガス濃度 10% のケースに関して、解析結果と実験結果の差が大きくなっているものの、概ね炭酸化進行の過程が解析によって追従されている。実験において、二酸化炭素濃度 10% のシリーズで、初期材齢 0 日, 5 日の両者には大きな違い(中性化速度係数で 2-2.5 倍程度)が出ている。しかしながら、実験において観察された有意な差が、解析において与えられた養生条件では、空隙構造の形成や、水和反応に大きな違いが見られないため、図に示す様な実験値と解析値の乖離として表れたと考えられる。

(3) 炭酸化による空隙水 pH の低下、水酸化カルシウム及び炭酸カルシウムの分布

図 3.11 に、解析によって得られた CO_2 濃度 3% に曝されたコンクリート内部の pH, CO_2 , 水酸化カルシウム, 炭酸カルシウム生成量の分布を示す。配合は、W/C=25%, 55% の 2 ケースであり、7 日封

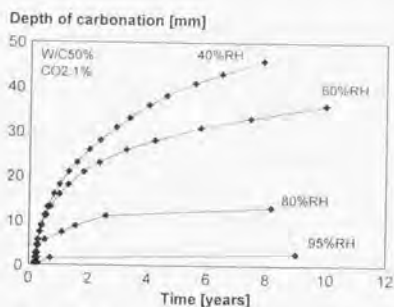


図 3.12 炭酸化進行に与える相対湿度の影響

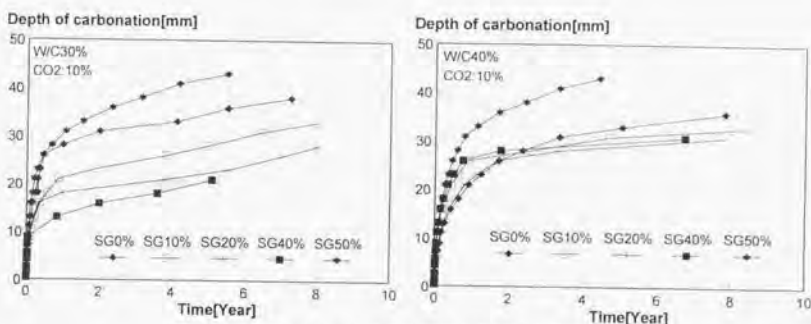


図 3.13 炭酸化進行に与える高炉スラグ混入率の影響

減養生後、CO₂ 大気に曝すという境界条件を与えた。また、外気の相対湿度は 80%とした。時間の経過に伴い、水酸化カルシウムが消費され、炭酸カルシウムが生成、空隙溶液の pH が低下する傾向が追跡されている。組織の緻密な W/C=25%は、二酸化炭素が内部に侵入しにくく、拡散律速となり、炭酸化の進行は緩やかである。

(4) 炭酸化進行に与える外気相対湿度の影響

次に、炭酸化に与える外気相対湿度の影響をシミュレーションした。2 日の封減養生の後、CO₂ 濃度 1%に曝されるとの境界条件を与えた。図 3.12 に W/C=50%に対し、空隙水の pH が 10 未満に低下した箇所のコンクリートの表面からの深さ、及びその時間の関係をプロットする。相対湿度の低下と共に、炭酸化の深さ方向への進行速度は高まる傾向が示されている。一方 RH=80%、95%といった高湿度下においては、空隙の多くの部分が液状水で占められ、二酸化炭素の拡散移動が困難になるため、炭酸化の速度は抑制される。

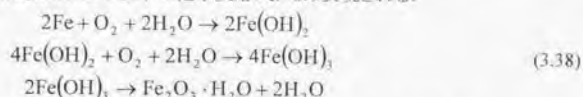
(5) 炭酸化進行に与える高炉スラグ混入率の影響

高炉スラグの置換率を内割で 0%, 10%, 20%, 40%, 50% に変化させたコンクリートを想定した炭酸化現象の追跡を行った。結果を図 3.13 に示す。このシリーズの水粉体比は 30% 及び 40% である。W/C30% のケースでは、高炉スラグ置換率が 40% まで増加するに従い、セメント硬化体の空隙は緻密化し、炭酸化速度は減少する傾向が示された。ただし置換率 50% に関しては、スラグの水和反応に伴って水酸化カルシウムが消費され、炭酸化進行に対する抵抗性が若干低下する事がシミュレーションされた。一方、W/C40% に関しては、スラグ置換率の増加に伴う水酸化カルシウムの消費と、組織の緻密化という正負の効果が相殺し、置換率 0%-40% に関しては炭酸化進行速度がさほど変化しないという傾向が示されている。

3.4 鉄筋腐食現象のモデル化

3.4.1 はじめに

コンクリート中の鉄筋は、通常高い pH であるコンクリートに保護され表面に不動態膜を形成し腐食から守られている。しかしながら、塩化物の侵入及びコンクリート pH の低下により不動態膜は破壊され鉄筋は錆び始める。鉄の腐食は主として以下の化学反応式により表現される。



コンクリート中の鉄筋腐食過程の模式図を図 3.14 に示す。鉄筋からイオンが空隙水中に溶出するアノード部と、酸素が還元されるカソード部とで腐食反応は進行する。アノード部では鉄筋の酸化反応により電子が放出される一方、カソード部では酸素還元反応により電子が不足するため、良導体

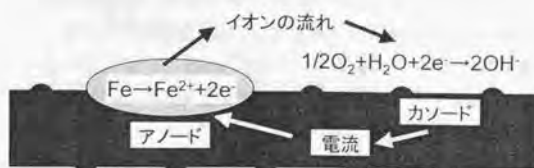


図 3.14 鉄筋腐食現象の概念図

である鉄筋中を電流が流れはじめ、この電流を腐食電流と呼ぶ。一般に鉄筋腐食の形態は、ミクロセル及びマクロセル腐食に分類される。ミクロセル腐食はアノード・カソード部が十分近くに位置し、鉄筋の腐食が均一に生じるものを指す。一方、マクロセル腐食においては、アノード・カソード部が比較的離れて形成され、鉄筋の腐食状況が場所毎によって異なることに特徴がある。アノード・カソード形成具合の場所による差異は、塩化物イオンによる局所的な不動態皮膜の破壊、鉄筋周りの水分及び酸素量等の違いに起因する。海中に浸漬される構造物、また中性化が活発に起こる構造物中の鉄筋は、表面が一様に錆びるマクロセル腐食が支配的とされる[3.40]。また、ひび割れ、打ち継ぎ目に弱点を有する構造物、あるいは大断面補修を施した構造物においては、場所毎に腐食因子の分布が異なるため、腐食状況に差異を生じ、鉄筋の自然電位が場所によって異なる値を示すマクロセル形態での腐食が観察される事が報告されている[3.41][3.47][3.49]。

式(3.38)中に示した Fe_2O_3 は赤錆と呼ばれ、コンクリート中の鉄筋に一般に見られる酸化鉄の形態である。水和していない Fe_2O_3 は、その組織が完全に密な場合、酸化されていない鉄の2倍程度の体積膨張を示す。一方水和物を有する場合、酸化物はポーラスになり体積はものの10倍にも達する[3.40]。この体積変化による膨張圧は、コンクリートにひび割れを生じさせかぶりの剥落をもたらす。従って、鉄筋コンクリート構造物の使用性、安全性、耐震性の長期劣化にとって、鉄筋腐食は最も厳しい劣化要因の一つであるといえる。

ここで鉄筋腐食に関連する過去の研究を、幾つか概観する。鉄筋の腐食速度の定量化を行った研究の一つとして、森永の研究がある[3.43]。森永は環境条件として温度、湿度、酸素濃度を変化させ、種々の条件下における腐食速度を体系的に調査している。同時に、練り混ぜ水に塩化ナトリウムを混入した場合、また全断面を意図的に中性化させた試験体に関しても腐食速度の定量化を行っている。

最近では、解析モデルを用いて腐食速度の同定を試みる研究も見られる[3.41][3.44][3.45][3.46][3.49][3.50][3.52]。代表的なものとしては、腐食回路をモデル化し、マクロセル腐食の追跡を試みるものがある[3.41][3.49][3.50]。大断面補修等の材料品質の違いに基づき、アノード・カソード部を決定し腐食起電力及び腐食電流を同定する手法や[3.41]、環境条件及び自然電位の測定結果から鉄筋腐食量・範囲を予測するもの[3.49]、コンクリートの不均一性をモデル化し、実構造物におけるアノード・カソード形成を現実に近い形で表現しようとする研究[3.50]、等が提案されている。また、腐食の進行が酸素拡散に支配されると仮定してFickの拡散方程式を解き、鋼材周りの塩化物イオンが限界量に達した時点で、酸素供給量に依存する形で腐食が進行するもの[3.46][3.52]が挙げられる。

一方腐食の観点から、ある限界状態を設定し、構造物の寿命を予測する手法も提案されている[3.42][3.44][3.45][3.46][3.48]。これらの手法においては、塩化物の浸透による鉄筋腐食の開始、及び腐食ひび割れの発生開始段階を限界状態として設定し、各ステージに到達する時間を算定することで構造物の寿命を予測している。さらに、腐食の進行により低下する構造部材の耐力のシミュレーションを試みた研究もみられる[3.48]。

本節では、熱力学及び電気化学理論に基づく腐食モデルの構築を試みる。熱力学システムから得られる系内の酸素供給量、pH及び塩化物イオン濃度の各情報から、腐食電池を形成する駆動起電力と腐食電流密度を求め、鉄筋の腐食量を算出する。取り扱う腐食はミクロセル腐食を想定し、ある有限な体積内で反応が鉄筋表面積にわたって均一に起こるものと仮定した。ハロゲンイオンの関与

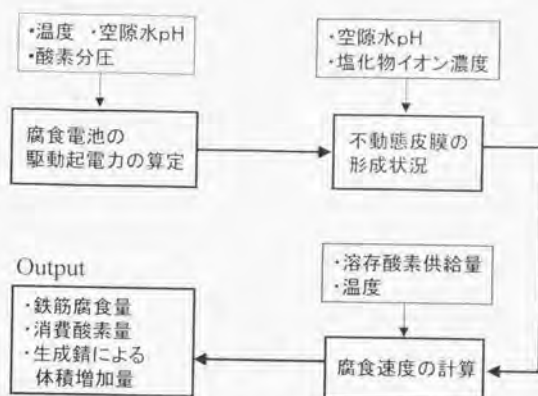


図 3.15 鉄筋腐食量算定までの流れ

による局所的な孔食現象、また鉄筋の曝される環境の差異に起因するマクロセル腐食は本研究の対象外とする。これらの数量化に際しては、コンクリート内に形成されるマクロな電場と、その電位差を駆動力として流れる巨視的な腐食電流を取り扱わなくてはならない。マクロセル・孔食を含む鉄筋腐食現象の予測手法の定量化と検証は今後の課題として、第一段階としてミクロセルを対象に鉄筋腐食予測手法の導入を試みる。

錆生成膨張圧によって発生するひび割れ損傷は、腐食を加速度的に進行させると同時に、かぶり剥落をもたらし、構造物の諸性能を低下させる重大な要因である。この現象の定量化に関しては、第5章で述べる熱力学システムと構造解析システムを統合して解く事で可能になると考えられる。本節では健全なコンクリート内に存在する鉄筋の腐食速度のみを取り扱う。

3.4.2 鉄筋腐食量の算定手法

図 3.15 に、鉄筋腐食量算定フローを示す。前述の通り、対象となる腐食の形態は鉄筋断面において均一に反応が進行するとみなせるミクロセルである。ミクロセルを対象とした場合、鉄イオン溶出の場となるアノード及び酸素が還元されるカソード部の面積は等しく、また両者は十分近い箇所に位置すると仮定できる。従って、空隙中の巨視的なイオン移動を支配するコンクリートの比抵抗は考慮しない。

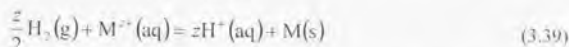
最初に腐食電池の駆動起電力を、系内の温度、空隙水の pH、及び酸素の分圧より算定する。次に、空隙水の pH から、熱力学条件を用いて不動態皮膜の形成の有無、また鋼材周りに到達した塩化物イオン量から不動態皮膜の形成状況を判定する。以上の腐食電池の駆動起電力、及び不動態皮膜の形成状況から、局所的な電気量保存則を満足する様に腐食電流が算出される。ここで、供給される酸素が十分でない場合、腐食反応は酸素拡散に律速される。本研究では、この律速現象を扱うために、反応に必要な酸素が供給されない場合、酸素供給量に応じて腐食電流は限界値を取ると仮定する。以上のフローで求まる腐食電流から、Faraday 則を用いて金属腐食速度に換算する。

次小節より、各項目に対して個別に議論を進めて行く。本節で概説する腐食モデルは、重として理論的側面から導出する基礎的段階に相当し、実構造物に実際に適用するためには、今後の詳細な検討が必要である事をここで述べておく。

3.4.3 腐食移動起電力・電荷移動荷電圧

(1) 腐食起電力

腐食電池の駆動起電力の導出を試みる。腐食電池の駆動起電力は、アノード部とカソード部の電位差に相当する。それぞれの標準水素電極(SHE)を基準にした電位を求めるために、純水素気体と平衡にある任意の金属 M において、以下の反応を考える。



式(3.39)で示される電池反応前後の自由エネルギー差(右辺の総和)-(左辺の総和)と、電荷移動に伴うエネルギー損失は等しいことから(図 3.16)、金属 M の標準単極電位 $E_M(\text{V,SHE})$ は一般に次式で表現される。

$$E_M = E_M^0 + \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln h_{M^{z+}} \quad (3.40)$$

ここに、 E_M^0 ; 25°Cにおける標準電極電位(V,SHE), F ; ファラデー一定数($=9.648 \times 10^4 [\text{C/mol}]$), $h_{M^{z+}}$; イオン濃度[mol/l], z ; 金属の電荷数である。標準単極電位が大きな正の値を示す金属は“貴”と呼ばれ不活性であり、反対に負の値の大きなものほど活性な金属で“卑”と呼ばれる。活性の程度で並べた系列がいわゆるイオン化列である。上式(3.40)は金属のみならず、酸化還元反応一般に成立する。腐食反応で対象となるアノード部の鉄の酸化、カソード部での酸素の還元反応に当てはめると、それぞれの標準水素電極は、式(3.41)、(3.42)となる。



図 3.16 標準単極電位の導出

$$\begin{aligned}
 \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}(\text{Pt}) &= 4\text{OH}^-(\text{aq}) \\
 E_{\text{O}_2} &= E_{\text{O}_2}^{\text{eq}} + \left(\frac{RT}{z_{\text{O}_2} F} \right) \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{h_{\text{O}_2}} \right) \\
 &= E_{\text{O}_2}^{\text{eq}} + \left(\frac{RT}{z_{\text{O}_2} F} \right) \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^{\text{eq}}} \right) - 0.06 \text{pH}
 \end{aligned} \quad (3.42)$$

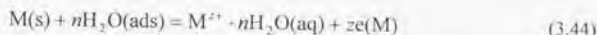
ここに、 E_{Fe} :鉄の標準単極電位(V, SHE), E_{O_2} :酸素の標準単極電位(V, SHE), $E_{\text{Fe}}^{\text{eq}}$:25℃における鉄の標準電極電位(=-0.44V,SHE), $E_{\text{O}_2}^{\text{eq}}$:25℃における酸素の標準電極電位(=0.40V,SHE), P^{eq} :大気圧[Pa], z_{Fe} :鉄の電荷数(=2), z_{O_2} :酸素の電荷数(=2)である。pH=7 の中性溶液中の平衡にある溶液中の酸素の標準電極電位を計算すると、+0.80V となり、酸化力において HNO_3 と同等になる。酸素の腐食電池の起電力 $E_0[\text{V}]$ は、両者の差になるので、

$$E_0 = E_{\text{O}_2} - E_{\text{Fe}} \quad (3.43)$$

と求められる。実際は、コンクリート中の様々なイオンが存在する系では、各種イオンの電位へ与える影響がある。事実、塩化物イオンが混入した際、鉄の自然電位が変化すると報告もある[3.41]。しかしながら、塩化物イオンの電位への与える影響を厳密に考慮する事は困難であると認識し、本研究では考慮しない。

(2) 腐食進行のための過電圧

貴な金属(金、白金族)以外は、室温で水と接触させると溶解する傾向を示す。すなわち、以下の反応が生じる。



この反応における自由エネルギー変化は常に負値をとる。従って、エネルギー論からのみ考えると、金属は自然に全て消耗されるが、式(3.44)の右辺への溶解反応は、ある限定された程度までにしか反応しない。これは、酸化反応の進行に伴って溶液中に正のイオンが蓄積し、金属中には電子が残される結果、溶液から金属に向かう電場が生じることによる。このとき、界面における電荷の配列はコンデンサーに類似した電気二重層を形成する。従って、イオンが二重層を通過する際に必要となる



図 3.17 金属平衡電位と交換電流密度

電気的仕事と、溶解に伴って放出される化学的自由エネルギーが等しくなるまで進行し、平衡に至る。この時、二重層を通過する電荷の流れは両方向で同一となり、この電流の流れを交換電流密度 i_0 と呼ぶ(図 3.17) [3.36]。この状態下では溶解と析出の速度は等しくなり、見かけ上金属の消耗はなくなる。

ただし、実際に溶液中に存在する金属は、溶解し消耗される。その理由は、種々の要因により金属の電位は平衡電位 φ_{eq}^M に対して、

$$\varphi^M = \varphi_{eq}^M + \eta \quad (\eta > 0) \quad (3.45)$$

φ^M [V]まで上昇するためである。ここで、 η は過電圧と呼ばれる。式(3.42)における非平衡状態下では金属の溶解は継続する。過電圧による非平衡状態が自然に継続するためには、酸化剤に共存させた系に金属を浸漬する必要がある。最も普通の酸化剤は溶存酸素であり、事実前述の通り溶存した酸素は強い酸化力を有する。このとき、腐食電位は金属の平衡電位よりも高く、酸素還元平衡電位よりも低い混成電位をとる。

(3) 電荷移動過電圧: Tafel の式

過電圧に依存する金属の腐食反応が如何なる速度で進行するかに関して考える。反応速度、すなわちアノード、カソードの電流密度と過電圧の関係は、一般に Tafel の式として知られている。Tafel 式導出の詳細な過程は参考文献にゆずることとして [3.36]、電流密度と過電圧の関係は以下の様に記述される(図 3.18)。

$$\begin{aligned} \eta^a &= (2.303RT/\alpha z_{Fe}F) \log(i_x/i_0) \\ \eta^c &= -(2.303RT/(1-\alpha)z_{O_2}F) \log(i_x/i_0) \end{aligned} \quad (3.46)$$

ここに、 η^a : アノードにおける過電圧 [V]、 η^c : カソードにおける過電圧 [V]、 α : 対象因子 (≈ 0.5)、 i_0 : アノード電流密度 [A/m^2]、 i_x : アノード電流密度 [A/m^2] である。図 3.18 に示す通り、電極の過電圧は電

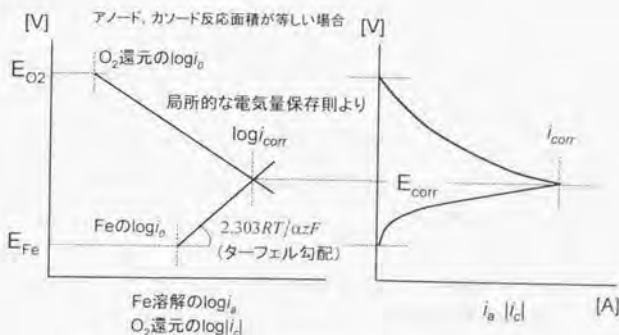


図 3.18 アノード・カソード電流密度と過電圧の関係

池から電流を引き出すために増大する。

次に腐食速度を電荷移動過電圧によって評価することとする。腐食電池反応において、アノード部における金属溶解によって生じた電子の数は、必ずカソード還元反応によって消費される電子の数に等しくなければならない。この局所的な電流量保存則を考慮すれば、腐食電流密度 i_{corr} [A/m²] はアノード及びカソード分極曲線の交点で示される(図 3.18)。図中では電流密度で考慮したが、横軸を電流で示せば異なるアノード及びカソード面積における腐食電池を考慮することが可能である。この時、腐食電位 E_{corr} [V] は鉄の電位 E_{Fe} [V] よりも貴で、酸素の E_{O_2} [V] よりも卑である。また図に示す通り、両直線の傾き(ターフェル勾配)が急であればあるほど、電流密度で表される腐食の程度は小さくなる。すなわち、腐食の速度は駆動起電力と 2 本の直線の傾きに依存する。算定された腐食電流 i_{corr} から、以下の式(3.47)に従い鉄筋腐食速度 R_{corr} [kg/m².s] が求められる。

$$R_{corr} = \phi S \frac{M_{Fe} \cdot i_{corr}}{z_{Fe} F} \quad (3.47)$$

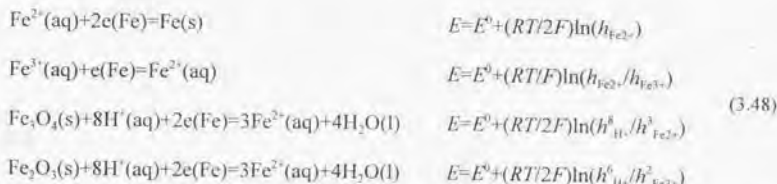
ここに、 M_{Fe} : 鉄のモル数(=55.85×10⁻³) [kg/mol] である。

これまでの議論は、金属表面に不動態膜が存在せず、金属表面に酸素が十分に供給される条件下での腐食速度の導出であった。以降は、腐食速度に与える不動態膜の影響、酸素の供給の影響を考慮に入れた腐食現象の定量化を目指す。

3.4.4 各種条件下における腐食速度の変化

(1) 不動態皮膜の形成・破壊条件及び腐食速度

不動態皮膜形成開始に関する熱力学的情報は等温平衡図で表される(Pourbaix ダイアグラム)[3.36]。図 3.19 は、純水中の鉄の安定して存在する形態、すなわち Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe₂O₃, Fe₃O₄ の何れが安定して存在するかを pH と電位で示したものである(25°C)。例えば、Fe²⁺ の安定して存在する領域は、



に囲まれる範囲である。図 3.19 において、H⁺(aq) 以外のイオン活量(濃度)は全て 10⁻⁶ としている。Pourbaix ダイアグラムにおいて示される Fe²⁺, Fe³⁺ 領域が腐食域であり、固体化合物 Fe₂O₃, Fe₃O₄ による不動態化の領域が不動態域である。以上の様に純水中に浸漬させた鉄の腐食挙動が任意の温度、pH によって得られる。例えば、高温下においては腐食域にあたる酸性、アルカリ性の範囲は広くなる。

金属表面に不動態皮膜が存在する場合、金属と電解質間のイオン障壁となるため、アノード側の電流密度は急激に低下する。一方、トンネル効果により電子の透過は可能であるため、カソードにおける酸素還元は起こり得る。これは、ターフェル勾配で 2 倍程度になる事が理論的に証明される[3.36]。従って、本研究では不動態皮下での腐食反応を定量化するにあたり、アノード側のターフェ

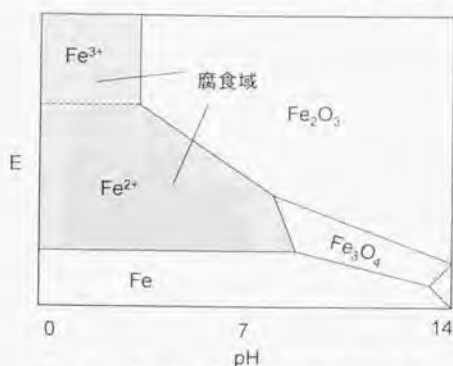


図 3.19 鉄の等温相平衡図(Pourbaix ダイアグラム)

ル勾配を無限大, またカソード側でのターフェル勾配を2倍にする事によって腐食速度の変化を表現した(図 3.20)。

次に塩化物イオン存在下における腐食速度を考える。塩化物イオンが存在すると, Fe_2O_3 に対応する不動態領域は安定して存在し得なくなる。また Fe_2O_3 領域で保護性があった領域が孔食感受性を有する領域, 及び不動態領域の二つの領域に分かれる(図 3.21)[3.36]。本研究では塩化物イオン存在下での孔食を含む, 局所的破壊による腐食の進行を平均的に扱うために, 図 3.22 に示す通り扱った。すなわち, 鉄筋近傍における塩化物イオン量が増大するに伴い, 不動態皮膜が破壊され

腐食電流が増加することが過去の研究から報告されている[3.43][3.51]。本手法では, 塩化物濃度の増加に伴いアノード側のターフェル勾配が低下すると仮定し, 腐食電流密度の増加を表現した。また, 鉄筋の腐食反応を開始させる塩化物量のしきい値(限界塩化物量)が存在する事も報告されている[3.40][3.53]。この限界塩化物量に関しては定量的な定説が無いため, 詳細な検討は今後の研究課題として, 本手法ではコンクリート内部の自由塩化物量が 0.04[wt% of cement]を上回った時点で腐食が開始すると仮定した。0.04[wt% of cement]の数値的根拠は, 過去の研究から全塩分量で 0.2[wt% of cement]以上の塩化物イオンが内部に存在する場合, 腐食が開始するとの報告[3.40]があるため, 式(3.2)を用いて自由塩化物量に変換したものである。また, 不動態皮膜を破壊するのに十分な塩化物量が既に存在する場合, さらに塩化物イオンが侵入したとしても腐食速度はもはや増加しないことが予想される。ここでは, コンクリート内部の自由塩化物量が 0.4[wt% of cement]に達した時点で不動態皮膜が存在しない条件下での電流密度に等しくすると仮定した。

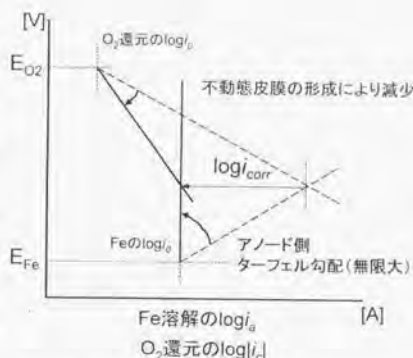


図 3.20 不動態皮膜存在下における腐食速度

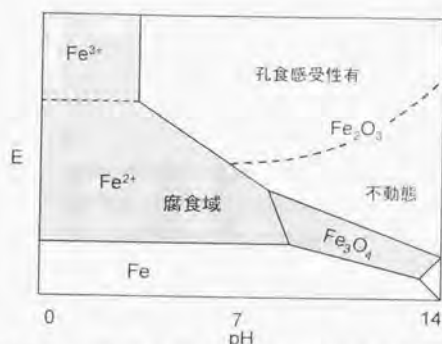


図 3.21 ハロゲンイオン存在下における鉄の等温相平衡図

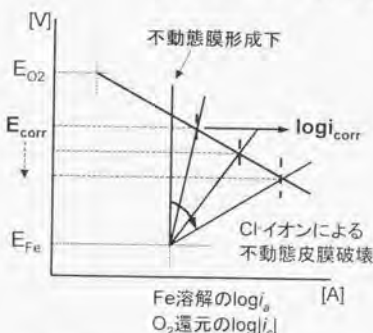


図 3.22 塩化物存在下における腐食速度

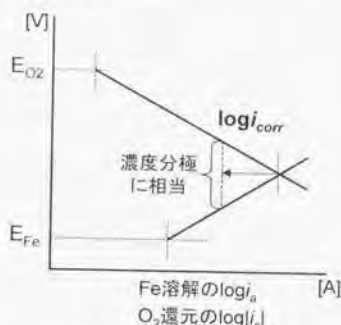


図 3.23 酸素拡散支配下における腐食速度

(2) 酸素拡散支配下における腐食速度

金属上で酸素の供給が不足すると、反応の律速段階は酸素拡散移動過程になる。この時、金属のカソード析出及び酸素のカソード還元が十分に早い場合、腐食の拡散限界速度が認められる。これは海水中に常に浸漬されたコンクリート中の鉄筋が、ほとんど腐食しないことから推測される事実である。

図 3.18 で示した、アノード及びカソード分極曲線の交点として求められる腐食電流密度 i_{corr} は、鋼材表面に酸素が十分に供給される条件下での計算値である。電流密度 i_{corr} に十分な酸素量が供給されない場合、電流密度は溶存酸素の供給量に律速される、ある限界値 i_l [A/m²] をとると考えられる。

$$i_l / z_F F = O_2^{sup} \quad (3.49)$$

O_2^{sup} [mol/m²·s] は、単位時間あたりに金属表面へ供給される酸素量であり、後述する酸素移動モデルより計算される。本研究では、以上の酸素拡散支配下における腐食速度 i_{corr} [A/m²] を、

$$i_{corr} = i_l \quad (3.50)$$

と仮定する(図 3.23). 図中におけるアノード部とカソード部分極曲線の間の電位差は、濃度分極の寄与分に相当する。

3.4.5 酸素の平衡・移動現象の定式化

(1) 酸素に関する質量保存則

鉄筋腐食は酸化反応であるため、鋼材周りに到達する酸素を求める必要がある。酸素の定量化に際し、塩化物、二酸化炭素に対する保存則の導出(式(3.1), (3.11))同様、系内に存在する酸素に対し質量保存則を適用する。多孔質固体中における、連続体としての酸素に関する質量保存則は以下の様に定式化される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \phi [(1-S) \cdot \rho_{gO_2} + S \cdot \rho_{dO_2}] \} + \text{div} J_{O_2} - Q_{O_2} = 0 \quad (3.51)$$

ここに、 ϕ :空隙率、 S :空隙の飽和度、 ρ_{gO_2} :気体酸素密度[kg/m³]、 ρ_{dO_2} :溶存酸素密度[kg/m³]、気体及び溶存酸素の流束 J_{O_2} [kg/m²·s]である。式(3.51)中の生成・逸散項 Q_{O_2} [kg/m³·s]には、鋼材腐食による酸素消費量が相当し、前述の腐食モデルから算定される腐食電流より、Faraday 則を用いて以下の式(3.52)より算出される。

$$Q_{O_2} = -\phi S \frac{M_{O_2} i_{corr}}{z_{O_2} F} \cdot \frac{A_{het}}{V_{elem}} \quad (3.52)$$

ここに、 M_{O_2} :酸素の分子量(=0.032[kg/mol])、 i_{corr} :腐食電流密度[A/m²]、 z_{O_2} :酸素の電荷数(-2)、 F :ファラデー定数、 A_{het} :要素中に存在する鉄筋表面積、 V_{elem} :要素の体積である。

また、二酸化炭素を議論した際同様、平衡に関連するヘンリー定数、拡散係数等の温度依存性は考慮せず、等温下での値(25°C)を用いる。

(2) 酸素の気相・液相の平衡

空隙内で気体として存在する酸素と、間隙水に溶存酸素両者の相平衡に関しても、二酸化炭素同様、Henry 則に基づくものと仮定した。25°C一定温度下における両者の関係は、Henry 則及び状態方程式から、式(3.13)同様 [3.18]、

$$\begin{aligned} \rho_{gO_2} &= \frac{M_{O_2}}{RT} \cdot H_{O_2} \cdot \rho_{dO_2} = K_{O_2} \cdot \rho_{dO_2} \\ H'_{O_2} &= H_{O_2} \cdot n_{H_2O} \cdot M_{O_2} \end{aligned} \quad (3.53)$$

と記述される。ここで、 P_{O_2} :二酸化炭素の分圧[Pa]、 $n_{H_2O}=5.56 \times 10^4$ [mol/m³]:1m³中に存在する水分子のモル数、 R :気体定数[J/mol·K]、 T :温度[K]、 H'_{O_2} :Henry 定数であり、酸素の場合、 4.06×10^4 [Pa/mol fraction]である [3.18]。

二酸化炭素の場合同様、気相・溶存の平衡は瞬間的におこるものと仮定した。

(3) 酸素移動現象の定式化

分子拡散、Knudsen 拡散の両者を考慮した気体及び溶存酸素の流束 J_{O_2} [kg/m²·s]は、二酸化炭素同様、次式で表現される。

$$J_{O_2} = -(D_{g/c} \nabla p_{g/c} + D_{d/c} \nabla p_{d/c}) = -(D_{g/c} \cdot K_{O_2} + D_{d/c}) \nabla p_{d/c} \quad (3.54)$$

$$D_{g/c} = \frac{\phi \cdot D_0^g}{\Omega} \frac{(1-S)^3}{1 + I_m / 2(r_m - t_m)} \quad D_{d/c} = \frac{\phi S}{\Omega} D_0^d \quad (3.55)$$

ここで、 $D_{g/c}$:空隙を通過する気体酸素拡散係数[m²/s]、 $D_{d/c}$:溶存酸素拡散係数[m²/s]、 Ω :空隙の屈曲度を表現するパラメータ、 r_m :不飽和空隙の平均半径[m]、 t_m :半径 r_m の空隙内の吸着水層厚[m]、 D_0^g :溶存酸素拡散係数 [m²/s]($=1.0 \times 10^{-9}$)である[3.18]。

3.4.5 提案手法を用いた各種条件下における腐食現象の解析例

(1) 腐食速度に与える自由塩化物量及び pH の影響

コンクリート系内に存在する自由塩化物量が増加するに従い、不動態皮膜は破壊され腐食進行が加速される。前述の通り、本手法ではこの現象を図 3.22 の通り簡単に扱っている。図 3.24 に、鋼材周りに到達した自由塩化物量と腐食速度の関係を示す。内部に存在する自由塩化物の増加に伴い腐食速度は大きくなるが、この傾向は空隙水の pH の低下によって、より顕著になる。すなわち、鋼材周りのかぶりコンクリートの炭酸化和、塩化物の侵入が同時に起こる場合、腐食にとって極めて不利になることが示されている。

(2) 飽水状態下における腐食現象

海中あるいは地下水位以下に置かれた構造物の場合、空隙は全て液状水で満たされる為腐食に必要な酸素が不足し、鉄筋腐食速度が極めて遅くなる事が知られている。ここでは、この様な条件を想定し、常に液状水で空隙が飽和状態にあるコンクリートの鉄筋腐食現象の解析を行った。解析条件は、境界条件として相対湿度 99.9%、酸素濃度 9.31×10^{-3} [kg/m³]を与え(大気中における酸

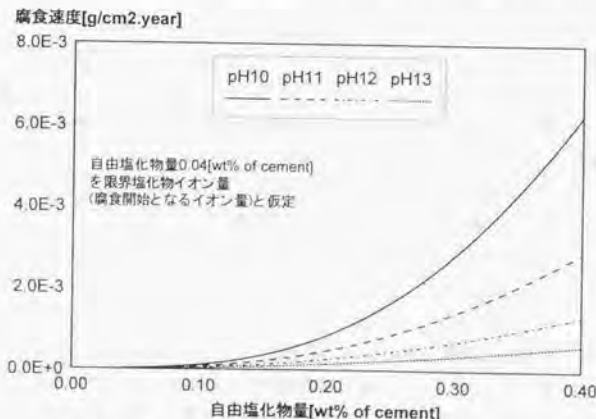


図 3.24 腐食速度に与える自由塩化物量及び pH の影響

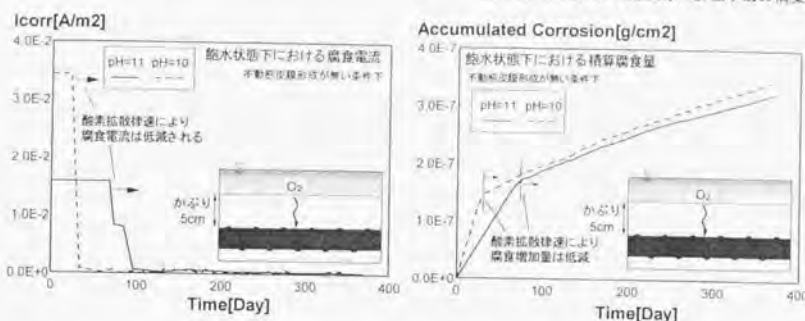


図 3.25 飽水条件下での腐食現象

素飽和濃度), 鉄筋表面には不動態皮膜は形成されていまいものとした。また DI6 鉄筋が、かぶり 5cm の箇所に配置された条件を想定している。解析結果を図 3.25 に示す。それぞれ横軸に時間と腐食電流密度及び積算腐食量の関係のプロットしている。空隙水の pH を 10, 11 と与えた両解析共に、初期の液状水の溶存酸素が腐食反応で消費された後、外部からの酸素供給に依存する酸素拡散律速反応へと移行し、腐食電流密度は急激に低減される傾向がシミュレーションされた。

(3)炭酸化による腐食進行シミュレーション

次に、かぶりコンクリートの炭酸化が進行し、内部の鋼材が腐食する過程を解析する。解析対象は普通セメントを使用した、骨材体積 70% のコンクリートスラブ供試体を想定した。水セメント比は 40%, 50%, 60% の 3 種類である。2 日間の封蔵養生の後、相対湿度 65%、二酸化炭素濃度 5%、酸素濃度 $9.31 \times 10^{-3} [\text{kg/m}^3]$ の環境に曝されるものとした。図 3.26 に、各水セメント比に対して、空隙水の pH が 10 未満に低下した箇所のコンクリート表面からの深さ、及び対応する時間をプロットする。達成されるセメント硬化体の組織、及び析出される水酸化カルシウム量の相違を反映して、長期にわたり進行する炭酸化現象は水セメント比によって大きく異なる。

鋼材腐食に関して熱力学システムより得られる情報は、各時間、各場所毎に異なる含水状態、空隙水 pH 及び供給酸素量を反映した腐食速度及び積算腐食量である。本小節では、鋼材腐食に関する限界状態として、かぶりコンクリートにひび割れが発生する段階を設定する。腐食膨張圧により、ひび割れがもたらされる限界腐食量は、過去の研究成果を引用し算定する事とした。横関らは、鋼材腐食による体積膨張と発生応力・損傷現象を追跡するために、弾塑性 FEM 解析によりパラメトリックスタディを行い、以下の限界腐食量推定式(3.56)を得ている[3.44]。

$$W_{cr} = -1.841\phi(\phi - 8.661) + 145.1 \cdot \alpha_{exp}^{-1.194} + 3809 \cdot D^{-0.8351} + 10.60 \cdot X_1 - 72.30 \quad (3.56)$$

ここに、 W_{cr} :限界腐食量 $[\text{mg/cm}^2]$ 、 ϕ :クリープ係数、 α_{exp} :体積膨張率、 D :腐食角度である。また X_1 は形状関数であり、(かぶり厚/鉄筋径)及び(鉄筋純間隔/2/鉄筋径/1.75)を比較し小さい値を用いる。本解析で、限界腐食量の推定に際して設けた仮定は以下の通りである[3.41]。

- ・腐食生成物の体積膨張率 α_{sp} は3.2とする。
- ・鋼材断面は全面に渡り腐食する(すなわち、腐食角度 D は 360°)。
- ・鉄筋径は16mmとする。
- ・鉄筋純間隔は、かぶり厚に比べて非常に大きい(2倍以上)。
- ・クリープ係数は土木学会コンクリート標準示方書[3.54]を参考にし、一律0.4とする。

図3.27に、式(3.56)より求めた限界腐食量とかぶり厚の関係を、また図3.28に熱力学システム及び腐食モデルを用いて算定された、各水セメント比に対する腐食ひび割れの発生時期を示す。各要素各点における積算腐食量が限界腐食量に到達した時点で、かぶりコンクリートにひび割れが発生すると判断した。水セメント比の違いにより、腐食ひび割れに至る時期が大きく変化する。これは空隙構造の違いによる含水状態、二酸化炭素・酸素の移動抵抗性、炭酸化によるpH低下の度合いが、配合によって大きく異なるためである。

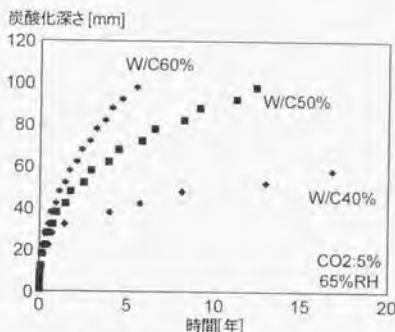


図 3.26 時間の経過に伴う炭酸化深さの進行

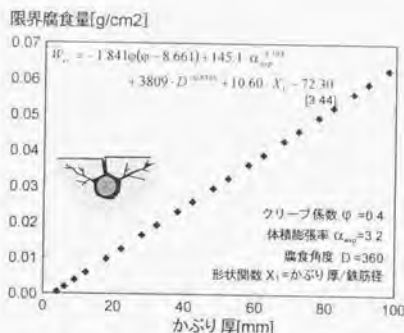


図 3.27 かぶり厚と限界腐食量の関係

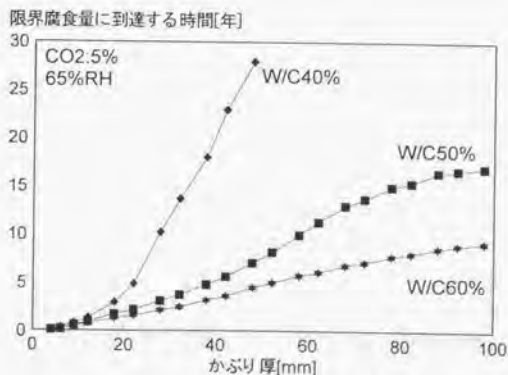


図 3.28 炭酸化進行下での腐食ひび割れの発生時期

(4) 塩化物イオン侵入と炭酸化を同時に受ける環境下での腐食現象の追跡

次に、外部から塩化物イオンの侵入と、炭酸化進行が同時に起こる系での腐食現象の追跡を試みる。解析対象は、前項(3)と同様にコンクリートスラブを想定した。配合は、前項(3)の解析シリーズと同様である。環境条件として二酸化炭素濃度を3%と与え、乾湿繰り返し環境下に曝されるものとして、相対湿度60%の乾燥下に10日間、また相対湿度99%の湿潤下に10日間暴露されるサイクルを設定した。湿潤下では境界条件として塩化物イオン $0.51[\text{mol/l}]$ を与えた。

解析結果を図3.29, 3.30に示す。図3.29は、解析5年後における部材内部の空隙水のpH、侵入した全塩化物量、腐食モデルより算出される腐食電流密度 $i_{\text{cor}}[\text{A/m}^2]$ 及び積算腐食量 $[g/cm^2]$ を示している。また、図3.30は、式(3.56)により算出される限界腐食量に到達する時期とかぶり厚の関係を示している。配合の違いにより、侵入する塩化物イオン量、炭酸化の進行度合いが変化し、腐食速度及びひび割れに至る腐食進行過程が大きく異なる結果が解析された。

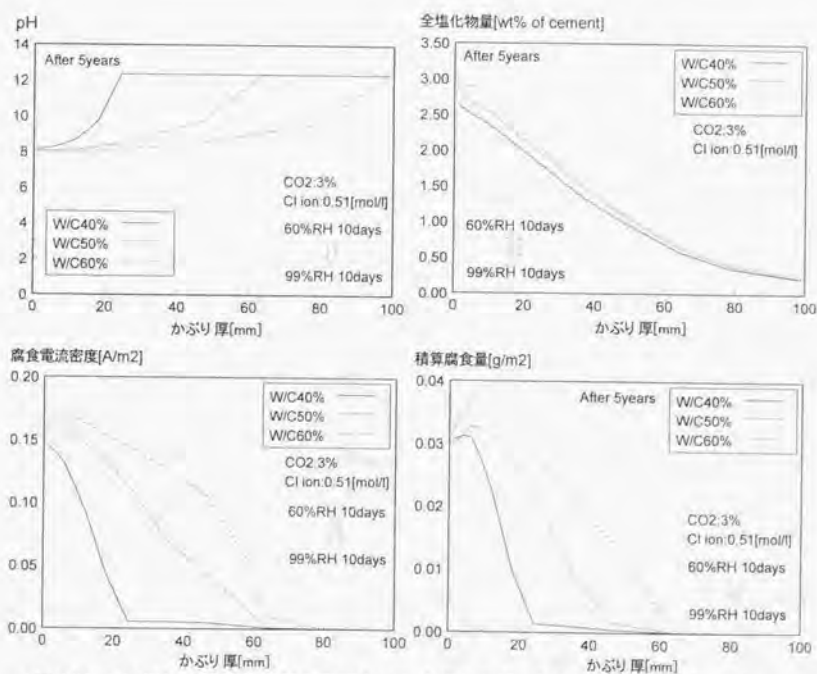


図 3.29 コンクリート構造物内部の空隙水 pH、全塩化物量、腐食電流密度及び積算腐食量

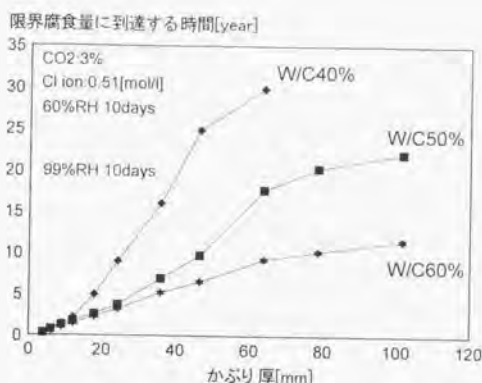


図 3.30 塩分浸透及び炭酸化進行下での腐食ひび割れの発生時期

第三章の参考文献

- 3.1) 丸屋剛, Somunuk, T., 松岡康訓: コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析的研究, 土木学会論文集, No.442, V-16, pp.81-90, 1992.
- 3.2) 丸屋剛: コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築, 東京大学学位論文, 1995.
- 3.3) 丸屋剛, 武田均: 高温乾燥下における塩化物イオンの移動, 土木学会年次学術講演会講演概要集第5部, pp.240-241, 1997.
- 3.4) 榊田佳寛, 友沢史紀, 安田正雪, 原謙治: コンクリート中への塩化物浸透速度に関する実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.10, No.2, pp.493-498, 1988.
- 3.5) Takewaka, K., and Matsumoto, S.: Quality and cover thickness of concrete based on the estimation of chloride penetration in marine environments, ACI SP 109, pp.381-400, 1988.
- 3.6) 佐伯竜彦, 嶋毅, 長瀬重義: 等価拡散係数を用いたコンクリートの塩分浸透予測手法の検討, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.859-864, 1997.
- 3.7) 長岡寛, 杉山隆文, 辻幸和, 橋本親典: セメント硬化体中の塩化物イオンの電気的泳動に関する考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.571-576, 1997.
- 3.8) Halameckova, P., Detwiler, R.J., Bentz, D.P. and Garboczi, E.J.: Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: Relation ship to sand content and critical

- pore diameter, *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.4, pp.790-802, 1995.
- 3.9) Akita, H. and Fujiwara, T.: Water and salt movement within mortar partially submerged in salty water, *Proceedings of the international conference on concrete under severe conditions*, CONSEC 95, pp.645-654, 1995.
 - 3.10) Gjorv, O.E. and Sakai, K.: Testing of chloride diffusivity for concrete, *Proceedings of the international conference on concrete under severe conditions*, CONSEC 95, pp.645-654, 1995.
 - 3.11) Dhir, R.K., El-Mohr, M.A.K and Dyer, T.D.: Chloride bindings in GGBS concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.26, pp.1767-1773, 1996.
 - 3.12) 小林一輔: コンクリートに対する二酸化炭素の作用, 生産研究, 42 巻, 9 号, 1990.
 - 3.13) 原田義也: 化学熱力学, 裳華房, 1990.
 - 3.14) たとえば, Neville, A.M., 後藤幸正, 尾坂芳夫監訳: コンクリートの特性, 技報堂, 1979.
 - 3.15) 坂井悦郎: 炭酸化反応, わかりやすいセメント科学, pp.105-112, セメント協会, 1993.
 - 3.16) Freiser, H. and Fernando, Q. 共著, 藤永太郎, 関戸栄一 共訳: イオン平衡—分析化学における, 化学同人, 1967.
 - 3.17) Vanderwaf, C.A 著, 桐榮恭二, 山本勇範 共訳: 酸と塩基, 1964.
 - 3.18) Welty, J.R., Wicks, C.E., and Wilson, R.E.: Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
 - 3.19) 国井大蔵, 古崎新太郎: 移動速度論, 培風館, 1980.
 - 3.20) 浜田稔: コンクリートの中性化と鉄筋腐食, セメント・コンクリート, No.272, pp.2-18, 1969.
 - 3.21) 岸谷孝一: 鉄筋コンクリートの耐久性, pp.165, 1963.
 - 3.22) 小林一輔, 出頭圭三: 各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究, コンクリート工学, Vol.24, No.12, pp.91-106, 1986.
 - 3.23) 長瀧重義, 大賀宏行, 佐伯竜彦: コンクリートの中性化深さの予測, セメント技術年報, No.41, pp.343-346, 1987.
 - 3.24) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長瀧重義: コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.99-108, 1990.2.
 - 3.25) 魚本健人, 高田良章: コンクリートの中性化速度に及ぼす要因, 土木学会論文集, No.451/V-17, pp.119-128, 1992.8.
 - 3.26) 鄭載東, 平井和喜, 三橋博三: モルタルの中性化速度に及ぼす温度・湿度の影響に関する実験的研究, コンクリート工学論文集第1巻第1号, pp.85-93, 1990.
 - 3.27) 長田光正, 植木博, 山崎之典, 村上正明: アルカリ成分に着目したコンクリート部材の炭酸化シミュレーション解析, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, 1997.
 - 3.28) 松本洋一, 植木博, 山崎之典, 村上正明: 炭酸カルシウムの再溶解を考慮した炭酸化反応に関するモデル解析, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.961-966, 1998.
 - 3.29) Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. and Fardis, M.N.: Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI Material Journal*, pp.186-196, Vol.88, No.2, 1991.
 - 3.30) Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. and Fardis, M.N.: Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation, *ACI Material Journal*, pp.363-373, Vol.88, No.4, 1991.

- 3.31) Saetta, A.V., Schrefler, B.A., and Vitaliani, R.V.: The carbonation of concrete and the mechanisms of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.23, pp.761-772, 1993.
- 3.32) Saetta, A.V., Schrefler, B.A., and Vitaliani, R.V.: 2-D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.25, pp.1703-1712, 1995.
- 3.33) 棚野博之, 榎田佳寛: コンクリートの中性化進行予測モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.13, No.1, pp.621-622, 1991.
- 3.34) 前川宏一, 岸利治, R.P. Chaube, 石田哲也: セメントの水和発熱・水分移動・細孔組織形成の相互連関に関するシステムダイナミクス, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp.45-52, 1996.
- 3.35) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-109, 1995.
- 3.36) 岸利治, 前川宏一: 高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550/V-33, pp.131-143, 1996.
- 3.37) 炭酸化研究委員会報告書, 日本コンクリート工学協会, 1993.
- 3.38) 後藤: セメント硬化体と空隙, セメント・コンクリート, No.426, pp.16-24, 1985.
- 3.39) West, J.M. 著, 柴田俊夫訳: 腐食と酸化, 産業図書株式会社, 1983.
- 3.40) Broomfield, J.P.: *Corrosion of steel in concrete Understanding, investigation and repair*, E&FN SPON, 1997.
- 3.41) コンクリート構造物の補修工法研究委員会報告書(III), 日本コンクリート工学協会, 1996.
- 3.42) 土木学会: コンクリート構造物の耐久設計指針(案), コンクリートライブラリー, 第82号, 1995.
- 3.43) 森永繁: 鉄筋の腐食速度に基づいた鉄筋コンクリート建築物の寿命予測に関する研究, 東京大学学位論文, 1986.
- 3.44) Yokozeki, K., Motohashi, K., Okada, K. and Tsutsumi, T.: A rational model to predict the service life of RC structures in marine environment, Forth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, SP 170-40, pp.777-798, 1997.
- 3.45) 横関康祐, 岡田浩司, 渡邊賢三, 堤知明: ひび割れを有する鉄筋コンクリートの塩化物浸透挙動と寿命予測に関する検討, コンクリート構造物のリハビリテーションに関するシンポジウム論文集, pp.1-6, 1998.
- 3.46) 関博, 松井邦人, 松島学, 金子雄一, 田畑裕: コンクリート構造の寿命予測に関する一考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.12, No.1, pp.569-574, 1990.
- 3.47) 柴田常德, 大即信明, 長瀬重義, 宮里心一: 酸素透過性が鉄筋コンクリートのマクロセル腐食に及ぼす影響, 土木学会年次学術講演会第五部, pp.276-277, 1995.
- 3.48) 濱田宏, 丸山久一, 下村匠, 青山敏幸: 腐食性環境下における鉄筋コンクリート構造物の劣化予測モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.811-816, 1997.
- 3.49) 武若耕司, 小林一輔: 自然電位法の非破壊的鉄筋腐食検査手法の実用化について, コンクリート構造物の耐久性診断に関するシンポジウム論文集, pp.79-84, 1988.

- 3.50) 武若耕司:コンクリート中の種々の欠陥を考慮した塩害シミュレーションに関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.789-794, 1993.
- 3.51) 樹田佳寛, 安田正雪, 花柴浩, 松林裕二:塩分環境下におけるコンクリート中の鉄筋腐食速度に関する一実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.12, No.1, pp.441-446, 1990.
- 3.52) 大住通生, 加藤佳孝, 魚本健人:コンクリート中の鉄筋腐食速度に関する基礎研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.777-782, 1997.
- 3.53) 小堀光範, 永野宏雄:コンクリート中の鉄筋腐食と塩分量に関する一考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.8, pp.77-80, 1986.
- 3.54) 土木学会編:平成8年制定コンクリート標準示方書「設計編」, 1996.

Chapter 4

材料熱力学と構造解析手法の統合評価技術の開発

-弱連成の系-

4.1 はじめに

コンクリート材料は材齢初期において、水和の進行による発熱、自己収縮及び水分の逸散に伴う乾燥収縮等により体積が変化する。この材料自身の体積変化は、各種拘束を受ける鉄筋コンクリート構造の各部位に応力を発生させ、構成材料の損傷につながる場合もある。この初期に発生する損傷、すなわち初期欠陥は、初期の構造物の機能性や美観にとって不利になるばかりでなく、腐食因子等の物質移動抵抗性を低下させ、構造物の諸性能の経時変化に影響を及ぼす。従って、コンクリート構造物の性能を時系列で予測するにあたり、 $10^0 \sim 10^1$ 日の時間オーダーで発生する初期欠陥の定量化は重要な課題である。

第4章で議論を進める内容を図4.1に示す。若材齢コンクリートに引き起こされる体積変化は、熱力学的事象に由来する水和熱、水和度、空隙構造、水分状態等に強く依存する。従って、本章4.2節では第2章で概観した熱力学連成解析システムを用いて、自己収縮、乾燥収縮による体積変化の一般化予測手法の提案を行う。また体積変化により、拘束部材に発生する内部応力及びひび割れ

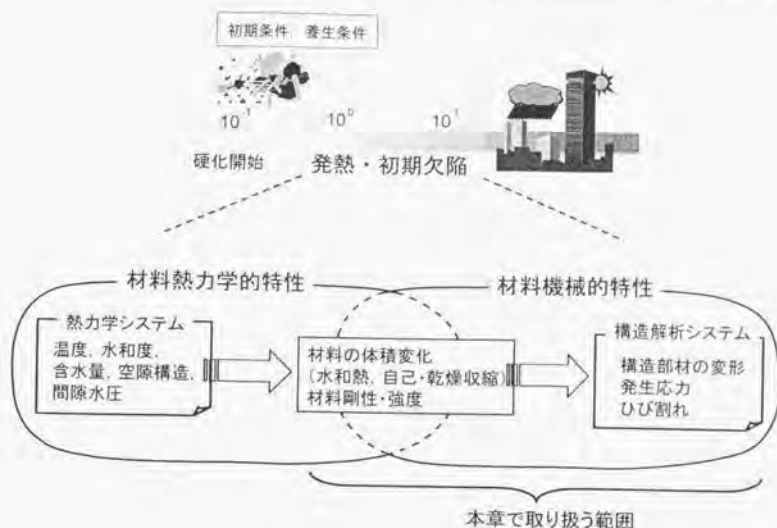


図 4.1 本章で取り扱う事象

は、材料の強度及び剛性に依存する。従って、任意の諸条件に対して構造物に発生する初期欠陥を数量化する際、時間の経過と共に達成される材料の強度・剛性をあらかじめ算定しなくてはならない。ここでは、材料熱物理から導出される空隙構造に関連する情報を用いて、材料の強度、剛性の算定も併せて試みる。

部材のひび割れ損傷は、構造体の形状、寸法、力学的境界条件に強く影響を受ける。従って、水和熱・収縮等に起因する体積変化、剛性及び強度等の情報を構造解析手法に受け渡さなければ、初期欠陥は追跡出来ない。本章第4.3節においては、熱力学システムによって得られた情報を用い、任意の力学的条件に対して鉄筋コンクリート構造体の応力・損傷状況を予測する構造解析手法に関して概観する。

これまで、第2章においては打設から数十日の間、また第3章では数年～数十年のタイムスケールで材料内部に生じる熱力学的現象を取り扱ってきた。本章では材料の機械的な現象を熱力学的事象と関連付けることによって、初期欠陥に代表されるコンクリート構造体の品質評価を試みる。具体的には、熱力学システムから算定される、各時間及び各場所毎の材料に関する情報を構造解析システムに受け渡し、部材に発生する応力・損傷等の機械的狀態を評価する単方向的弱連成解析システムである。現実には、材料と構造挙動の連関は一方では無く、発生したひび割れは物資移動抵抗性等を低下させる。すなわち部材の機械的損傷は材料自体の品質変化をもたらし、腐食現象の促進といった熱力学事象に影響を及ぼす。これらの構造力学挙動と材料の品質変化の相互依存性、及びその取り扱いに関しては第5章で扱う。

4.2 微視的機構に基づくコンクリートの自己・乾燥収縮予測手法の提案

4.2.1 はじめに

締固めの影響を排除し、施工の良否に関わらず信頼性の高い品質を達成する自己充填性ハイパフォーマンスコンクリート[4.1]は一般に水粉体比が低く、従来まであまり問題とされなかった自己収縮による体積変化を、ひび割れ制御や耐久設計において考慮する必要があると報告されている[4.2][4.4]。セメント系粉体材料の水和過程においては、水和生成物の体積が、水和に関与した水和以前の粉体及び水の体積とより小さくなる。従って、外部からの水の補給が無い場合には、硬化体中に形成された空隙内を液状水で占めることが出来なくなり、細孔中の相対湿度は水和反応とともに低下していく。この現象は、自己乾燥といわれ自己収縮を引き起こす機構として捉えられている[4.2][4.4]。

前述の通り、自己収縮及び乾燥収縮による部材の体積変化は、内部及び外部の拘束により、鉄筋コンクリート構造物内に応力状態の変化やひび割れの発生をもたらす。保有する構造性能あるいは耐久性能を直接、間接に低下させる要因となる。本節では、モデル化の出発点を微視的機構に据えた、コンクリートの収縮変形と発生応力の予測手法の開発を目指すものである。提案手法の特色は、物理現象に基づく一般性の高い材料モデルを構成要素とし、構造物の形状、力学的境界条件、曝される環境条件、使用材料、配合、養生条件等、任意の諸条件に対し、統一的な取り扱いで、構造物の変形挙動を予測することにある。

従来の多くの研究が、乾燥収縮を引き起こす機構として、一般に毛細管張力理論を採用している[4.2][4.5][4.6][4.7][4.8]。これは、空隙水の表面張力に起因する毛細管張力が収縮応力を発生させ、変形を引き起こすとするものである。本研究においても、自己収縮及び乾燥収縮両方の現象を引き起こす起動力として、空隙内の湿度低下が招く毛細管張力が収縮応力を発生させると仮定した。収縮現象を記述する構成式は、基本的には下村ら[4.7][4.8]によって提案された乾燥収縮モデルを採用する。ここで収縮を引き起こす応力は、セメント硬化体の空隙水圧、空隙径分布、含水量に従う。また、収縮応力に対する組織の変形性は、計算されるセメント硬化体の空隙率に基づきモデル化する。これらの若材齢におけるコンクリートの材料特性は、全て第2章で概観した熱力学連成システムより得るものとする。以上の手法により、任意の条件に対し、乾燥収縮・自己収縮による体積変化現象を、微視的な同一のメカニズムに基づくモデルに従って統一的に扱うことを試みるものである。

本節では、コンクリート部材が拘束を受けない状態下での自由収縮による体積変化を扱う。各種拘束を受ける部材に発生する内部応力及び変形挙動に関する議論は次節で取り扱う。

4.2.2 毛細管張力に起因する硬化体の体積変化

コンクリートを取り巻く環境とセメント硬化体空隙中の相対湿度差による乾燥、あるいは水分の出入りの無い状態においても、水和反応での自由水の消費による空隙の形成によって、空隙中の相対湿度は低下していく。この時、壁間距離の小さな細孔組織中の局所的な平衡について考えると、液状水と水蒸気の気液界面は曲面(メニスカス)を形成するが、液状水の表面張力の作用で液相と気相の圧力は等しくならない。この圧力差 ΔP は一般に毛細管張力と呼ばれ、Laplaceの式とKelvin式

(式(2.24))によって、流体静力学的に次式(4.1)によって与えられる。

$$\Delta P = P_g - P_l = \frac{\rho_l RT}{M_w} \ln h \quad (4.1)$$

ここで、 P_g : 気相の全圧[Pa]、 P_l : 液相の圧力[Pa]、 M_w : 水の分子量[kg/mol]、 R : 気体定数[J/mol·K]、 T : 絶対温度[K]、 ρ_l : 液状水の密度[kg/m³]である。式(4.1)に示される通り、液相と気相の圧力差 ΔP は、平衡状態にあるメニスカス形成部での取り巻く雰囲気相の相対湿度 h によって決定される。

通常、コンクリート空隙中の気相圧力は一定であり、大気中に置かれた条件下ではコンクリート外気の圧力と等しいと仮定できる。この時、気相の圧力を基準にとれば、空隙中の液状水の圧力は負圧をとり、液状水に接する細孔壁は液状水より引張応力を受けることになる。この負圧による個々の微細組織の収縮を、巨視的に見た自己収縮(水分の逸散の無い状態で起こる体積変化)及び乾燥収縮(水分の逸散に連関する体積変化)挙動を引き起こす機構と捉え、下村らの乾燥収縮モデルをなんら修正することなく、そのまま適用して毛細管に起因する応力を次式の様に定義することにする[4.7][4.8]。材料内の毛細管張力に起因する応力を等方性と仮定すれば、

$$\sigma_s = A_s \Delta P = -A_s \frac{\rho_l RT}{M_w} \ln h \quad (4.2)$$

が得られる。ここで σ_s は、個々の空隙に発生する張力を集積し、単位体積中で平均化した毛細管張力に起因する応力[Pa]である。また毛細管張力に起因する応力は、毛細管張力自体の大きさである ΔP (式(4.1))と、張力が作用する面積に依存すると考えられる。 A_s は毛細管張力の作用面積を表す係数であり、本研究では、細孔分布密度関数(式(2.20)、(2.21))、及び環境履歴の依存性を考慮した水分平衡モデル(式(2.30)、(2.31))から求まるコンクリート単位体積中に存在する液状水の体積[m³/m³]によって表すことにする。

以上の毛細管張力に起因するコンクリート中のセメントペースト組織の微小変形を記述する応力-ひずみ関係は、非線形性を呈するものと想像されるが、微視的レベルの C-S-H 多孔体の非線形な変形性については、今のところ十分な知見を持ち合わせていない。本研究では当面、複雑な非線形性のおおよその平均値として位置づけられる変形係数 E_s を用いて、以下の構成関係を下村らの研究と同様に設定した[4.7][4.8]。式(4.2)の導出の際と同様に、等方性を仮定した応力-ひずみ関係は、

$$\epsilon_{sh} = \frac{\sigma_s}{E_s} \quad (4.3)$$

と得られる。ここに、 ϵ_{sh} : 自由収縮ひずみ、 E_s : 毛細管張力に起因する応力に対する変形係数[Pa]である。

4.2.3 提案手法による部材の収縮挙動に対する検討

(1) 材料特性の導出方法

以上の提案モデルを用いて、モルタル及びコンクリート供試体の自己収縮及び乾燥収縮挙動の検討を行う。自己収縮挙動及び乾燥収縮挙動を統一的に取り扱うためには、材齢の進行と共に時々刻々と進行する水和反応及び細孔組織の形成、内部空隙の含水状態、相対湿度の変化、収縮応力に対する変形抵抗性等を合理的に予測しなければならない。本手法では、水和発熱、水分

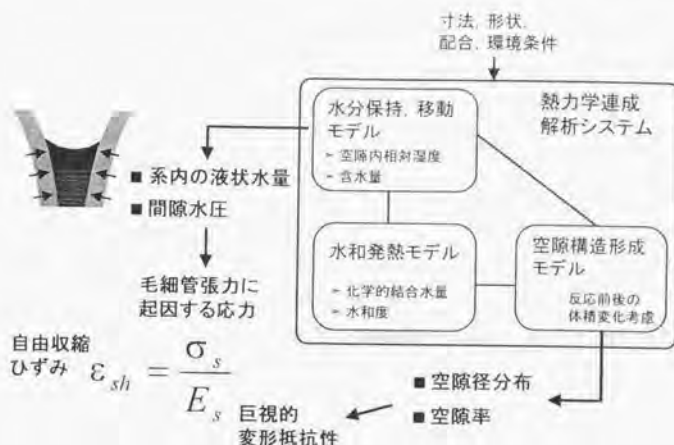


図4.2 自由収縮ひずみの算定手法

保持及び移動、空隙構造形成過程の相互連関を考慮した、若材齢での時間・空間軸に対して異なる材料特性を追跡出来る熱力学連成解析システムを用いて、コンクリート構造体の収縮挙動を予測する(図4.2)。

本手法を用いれば、自己収縮、乾燥収縮の現象の区別は無く、単に水分逸散に関する境界条件の違いが、体積変化の計算値に影響を及ぼすにすぎない。コンクリート構造物の受ける環境条件、養生条件を解析対象の表面で設定される境界条件として変化させることのみで、系内の水分と空隙構造を算出し、式(4.3)より変形を予測するのである(図4.2)。

本節で検討する角柱供試体の収縮ひずみの解析にあたっては、角柱という単純な形状であり、断面積が小さく、乾燥を施した供試体は一樣に乾燥を受けることから、供試体の変形は長手方向に一樣であると仮定し、平面保持が仮定される。この場合、部材の平均ひずみは、部材各部における自由収縮ひずみ ϵ_{sh} の平均と等しくなる。当然、本解析手法で得られる自由収縮ひずみは、構造物の形状、環境条件等の諸条件に即して、時間及び部位毎に異なる含水量、細孔構造、水和度等を反映した値として算出される。従って、角柱供試体の様な単純な形状の変形予測のみならず、部位によって乾燥条件が不均一かつ拘束を受ける部材構造レベルの構造物内部の応力状態の詳細な予測も、本手法と構造解析を組み合わせて行うことにより可能である。これらに関しては、本章第4.3節及び第5章で取り扱う。

各時間及び部材各部における毛細管張力に起因する応力 σ_s は式(4.2)に従う。ここで必要な気液界面の存在する細孔半径及び空隙中に存在する液状水の総量は、熱力学連成解析システムによって求まる。また、毛細管張力による応力に対する変形抵抗性を示す E_s (式(4.3))は、おおそ外力に対する瞬間弾性係数 E_t の1/3~1/4の値をとるとの報告がある[4.7]。本研究においても巨視的に見た外力に対する変形抵抗性と、微視的レベルでの応力に対する変形抵抗性は関連があるものと考え、

一律に E_0 は E_0 の 1/4 とした。変形係数 E には、持続的な張力作用下における体積変化の時間依存性成分が含まれると考えられるが、本手法で設定した瞬間弾性係数の 1/4 という値はクリープ係数で 3 に相当する。この値は、一般のコンクリート部材の若材齢におけるクリープ係数と近い(材齢 4~7 日、屋外環境下で 2.7) [4.13]。また、 E_0 は当然、水和の進行に伴って大きくなる。 E_0 の導出にあたっては、一般に圧縮強度と高い相関があることが認められているので [4.3] [4.9]、まず最初に各部位及び時間毎に求まるセメント硬化体中の空隙率より、次式に従って圧縮強度の算定を行い、その後、剛性 E_0 を求めることとした。

$$f_c' = A \exp(-B \cdot V_{pore}) \quad (4.4)$$

ここで、 f_c' : 圧縮強度 [MPa]、 V_{pore} : セメント硬化体単位体積あたりの細孔容積 [m^3/m^3]、 A, B : 定数である。圧縮強度とセメント硬化体中の毛細管空隙量は関連が深く、特にモルタル及びコンクリートの場合 50nm~2 μm の空隙と高い相関を示すことが報告されている [4.3] [4.9]。そこで、熱力学連成解析システムから得られた毛細管空隙の空隙率及び空隙径分布の算定値から、毛細管空隙の中で 50nm 以上の空隙径をもつ空隙体積の総和を V_{pore} として採用することにした。 V_{pore} は式 (2.20) 及び (2.21) の細孔分布密度関数から、以下の様に表現される。

$$V_{pore} = \phi_{sp} \cdot \exp(-B_{sp} \cdot r) \quad (4.5)$$

ここで、 ϕ_{sp} : 毛細管空隙の空隙率、 B_{sp} : 毛細管空隙に相当する空隙径分布を決定するパラメータ、また $r=5.0 \times 10^{-8} [\text{m}]$ である

図 4.3 に圧縮強度(試験値)と 50nm 以上の半径を持つ毛細管空隙の空隙体積(解析値)の関係を示す。ここで、圧縮強度試験を行ったモルタル及びコンクリート試験体は以下の通り、様々な条件下で行われたものを用いた [4.14] [4.15]。

水粉体重量比	: 24%~44%
単位骨材体積率	: 40%~65%
使用粉体	: 普通、中庸熟、高ビーライト系セメント、高炉スラグ微粉末
養生条件	: 封緘養生、水中養生、気中養生
養生温度	: 20℃一定、初期高温養生、 後期高温養生 [4.14]
試験材齢	: 0.5 日~28 日

また、横軸の毛細管空隙の空隙体積は、強度試験が実施された供試体対象に相当する材料特性として解析によって求めた、熱力学連成解析システムによって求まる空隙体積には、材齢、養生条件、温度、配合の影響が当然のことながら内包されている。

モルタル及びコンクリートの圧縮強度は、セメント硬化体中の空隙量と同時に、使用する骨材自身の強度、また骨材とセメント硬化体の界面に形成される遷移帯の存在にも影響を受ける事

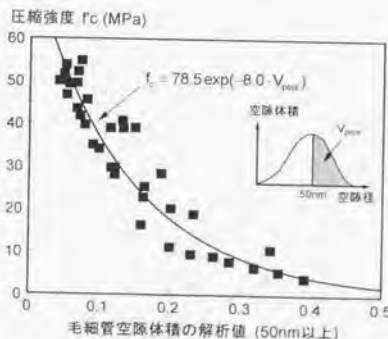


図 4.3 圧縮強度算定式の導出

が一般に知られている[4,16]。本研究では、式(4.5)を導出する際に検討した実験供試体が全て良質な骨材を用いている事、また水粉体比が低く設定されていることから、遷移帯の影響がさほど顕著ではないと考え、両者の影響に関しては現時点では考慮の対象から除外する事にした。

以上の圧縮強度と空隙体積の関係を指数関数で回帰分析を行い、式(4.5)における定数 A, B を求めた(図 4.3)。また、コンクリート及びモルタルの弾性係数 E_c に関しても、検証においては良質な骨材を用いた事、また使用した骨材量は通常のモルタル及びコンクリートに準じて配合設計されている事から、式(4.5)で算出される圧縮強度から経験式によって以下の通り求める[4,10]。

$$E_s = 8.50 \cdot 10^3 f_s'^{1/3} \quad (4.6)$$

ここで、コンクリート及びモルタルの弾性係数[MPa]である、

毛細管張力に起因する応力に対する変形抵抗性を示す係数 E_1 は、本解析では前述の通り E_2 の 1/4 倍とした。すなわち、

$$E_s = \frac{1}{A} E_s \quad (4.7)$$

として求める.

(2)提案手法の検証

(a)モルタル供試体の乾燥収縮挙動

表 4.1 に作製したモルタル供試体の使用粉体、水セメント比、骨材量、各試験体の寸法、試験条件を示す。本小節で検討する対象は中庸熟セメントを用いたモルタルの逸散水量及び乾燥収縮挙動である(表 4.1, 供試体番号 1, 2)。供試体は打ち込み後、翌日脱型し、所定の期間封蔵養生を行い、乾燥開始材齢まで水分の出入りの無い状態に保った。乾燥開始材齢に達した後、長さ変化測定用のスチールボールを 2 点ボンチ、ハンマーを用いて相対する 2 側面に打ち込んだ。標点間の距離は 10cm とした。乾燥収縮ひずみは、乾燥開始時の供試体長さを基準とし、2 側面のひずみの平均値を平均ひずみとして採用した。長さ変化の測定には精度 1/1000[mm]のコンタクトゲージを用いた。また水分逸散量に関しては、時間と共に変化する供試体重量を測定し、精度 1/100[g]の重量計を用いて求めた。供試体の乾燥は相対湿度 66%、45%の恒温恒湿室内で実施した。ここで供試体の作製、養生、乾燥は全て 20℃のもので行った。

3次元有限要素法解析(DuCOM)においては入力情報として、実験と同様の配合、使用粉体の鉱物組成(C₃A, C₄AF, C₃S, C₂S, 石膏の比率)を与えた。また、養生条件(材齢、養生環境)及び環境条件を実験状況に即して対象構造体の境界条件として設定した(表4.1, 供試体番号1, 2)。すなわち、乾燥開始材齢に至るまで水の出入りが無いものとし、乾燥後、境界要素節点に境界条件としてRH66%、及びRH45%を与えた。

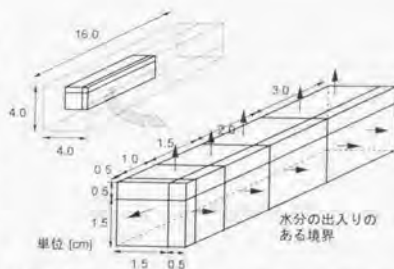


図 4.4 FEM(DuCOM)解析に用いた要素分割

表 4.1 モルタル及びコンクリート供試体諸元、材齢及び環境条件

供試体番号	使用粉体	W/C (%)	骨材量 ^{*1}	供試体寸法 [cm]	養生及び乾燥条件
1 (モルタル)	MC ^{*1}	28%	50%	4×4×16	2 日封緘養生後 66%RH 乾燥
2 (モルタル)	MC	28%	50%	4×4×16	2 日封緘養生後 45%RH 乾燥
3 (コンクリート)[4.11]	OPC ^{*2}	30%	62%	10×10×120	封緘養生
4 (コンクリート)[4.11]	OPC	40%	62%	10×10×120	封緘養生
5 (コンクリート)[4.11]	OPC	30%	62%	10×10×120	1 日封緘養生後 50%RH 乾燥
6 (モルタル)[4.11]	HS ^{*3}	30%	38%	10×10×40	7 日水中養生後 50%RH 乾燥
7 (モルタル)[4.11]	HS	30%	38%	10×10×40	7 日水中養生後封緘養生
8 (モルタル)[4.11]	HS	50%	38%	10×10×40	7 日水中養生後 50%RH 乾燥
9 (モルタル)[4.11]	HS	50%	38%	10×10×40	7 日水中養生後封緘養生
10 (モルタル)	OPC	25%	50%	4×4×16	7 日封緘養生後 60%RH 乾燥
11 (モルタル)	OPC	25%	50%	4×4×16	28 日封緘養生後 60%RH 乾燥
12 (モルタル)	OPC	55%	50%	4×4×16	28 日封緘養生後 60%RH 乾燥

*1: 中庸熱セメント, *2: 普通ポルトランドセメント, *3: 早強セメント, *4: コンクリート全体に占める細骨材及び粗骨材の体積割合

この時、外気とコンクリート表面部との相対湿度勾配によって水分流動が生じ、平衡に到るまで外部に水分は逸散する。また解析における外気温は実験同様、境界条件として 20℃ 一定とした。逸散水量及び収縮ひずみの解析値は、実験条件と同一時点を基準値とし、それぞれ基準値からの変化量をプロットしている。解析に用いた要素形状は図 4.4 の通りである。本節で取り扱うケースは、材齢 2 日で乾燥に曝された条件下でのひずみの検討である。従って、水和反応が依然進行中であり、必然的に乾燥条件下で進行する自己収縮の影響も解析において考慮されることになる。同時に水分逸散に伴う自由水の減少が水和反応を遅延させる効果も解析される。

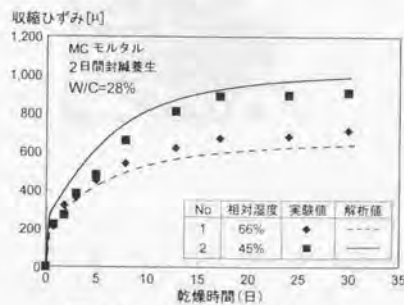


図 4.5 モルタルの水分逸散挙動

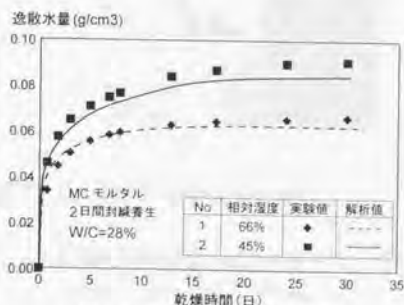


図 4.6 モルタルの乾燥収縮挙動

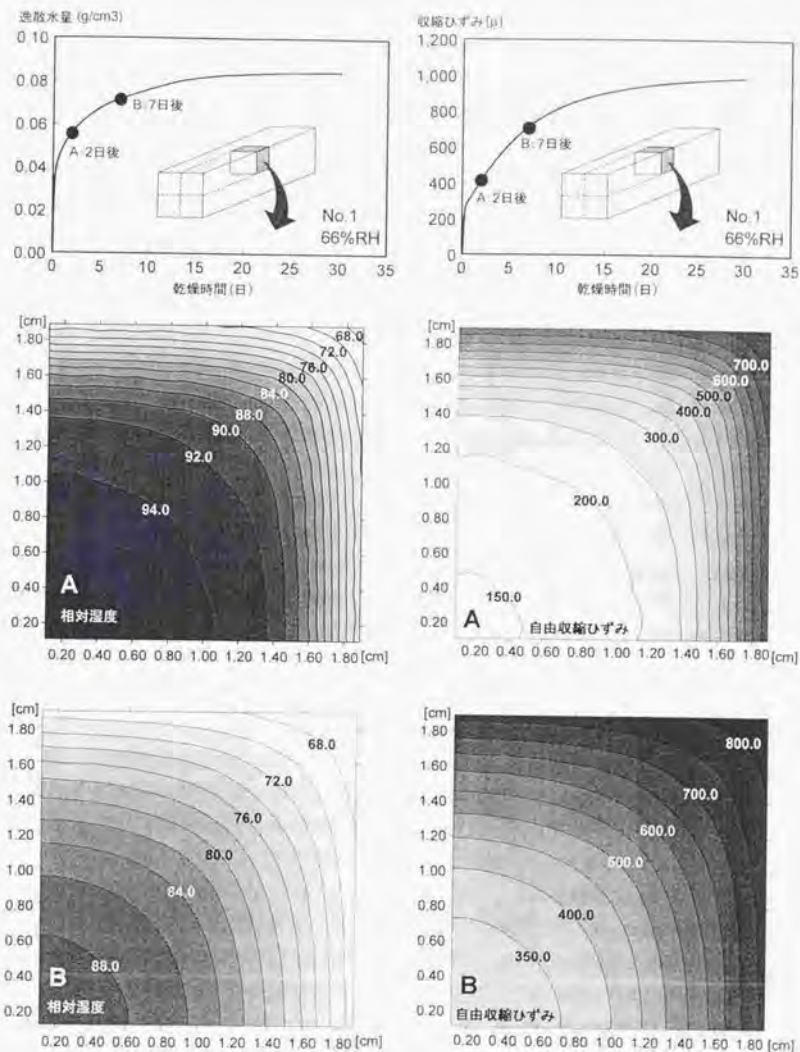


図 4.7 乾燥を受けるモルタル断面内の相対湿度及び自由収縮ひずみ分布

逸散水量に関する実験と解析の比較を図 4.5 に、また乾燥収縮挙動を図 4.6 に示す。モルタル供試体の経時的な水分逸散挙動、及び収縮ひずみによる変形ともに、良好な精度で予測されている。

図 4.7 には相対湿度 66% に曝した供試体 (No.1) の、断面内における相対湿度及び自由収縮ひず

みの分布を示す。それぞれ乾燥開始 2 日後(A), 7 日後(B)の時点における分布である。図示される様に、時間と共に乾燥が進行し、内外部の相対湿度の勾配は緩やかになり、部材断面にわたる相対湿度は低下していく。また図 4.7 右に示される自由収縮ひずみは各場所の含水量を反映し、表面近辺及び内部で不均一な値を示している。すなわち図 4.5, 4.6 の解析検証は、各要素ガウス点で算出される相対湿度、空隙構造また水和度等を反映した、場所毎に異なる逸散水量、自由収縮ひずみを供試体総体として平均化して得られた結果である。

(2)モルタル及びコンクリート供試体の自己・乾燥収縮挙動

前小節の検討から、モルタル供試体に対する乾燥収縮挙動に対して、本手法の妥当性が示された。ここでは自己収縮によるモルタル及びコンクリート材料の変形挙動の追跡に適用する。前述の通り、熱力学連成解析手法の枠組みの中では、収縮を引き起こす機構を空隙内の毛細管張力に求め、変形を予測する。毛細管張力を発生させる要因が、水和の進行による空隙内の相対湿度の減少によるものか、あるいは乾燥による外部への水分の移動によるものかに関わらず、部材各部の時系列で変動する空隙構造、空隙内の相対湿度、含水量、変形抵抗性を算出し、収縮挙動を自己・乾燥収縮と共に包含した形で予測することになる。

始めに、異なる水セメント比を持つコンクリート供試体の自己収縮挙動について検討する。検討に用いる実験データは、田澤、宮澤らの既往の研究結果を引用した[4.11]、コンクリート供試体の寸法は $10 \times 10 \times 120$ [cm] であり、材齢 24 時間後脱型し、温度 20°C の実験室内で、封緘状態に保ったまま、供試体の長さ変化を測定したものである(表 4.1, 供試体番号 3, 4)。解析においても、打ち込み時から解析終了時まで水分の出入りのない状態を境界条件として与え、計算を行った。封緘時の細孔内の相対湿度の変化、表面張力の発生は、複合水和発熱モデルで求まる鉱物毎の反応率から計算される化学的結合水、及び空隙構造形成モデルから求まる反応前後の水と粉体の体積変化に、数値計算上大きく依存する。図 4.8 に自己収縮挙動の追跡結果を示す。W/C=30%、W/C=40%それぞれのコンクリートの自己収縮挙動の傾向を妥当に捉えている。また図 4.9 に解析における空隙内の相対湿度の変化、時間の経過と共に形成が進む空隙幾何構造及び気液界面が形成される空隙径 r_c (式(2.24))を示す。図 4.9 の通り、水和の進行に伴い、硬化体空隙の平均寸法は小径化していく。それと同時に自由水も水和のために消費され、その結果として水の存在出来ない空隙が形成される。これは、図 4.9 中の r_c よりも大きな半径をもつ空隙領域にあたる。この空隙半径と液状水の表面張力によって、水の満たされない空間の相対湿度が熱力学的平衡条件に従い DuCOM で計算されるのである。その結果、W/C=40%のものでは、最終的に RH90%、また W/C=30%は RH80%に至るまで相対湿度が漸次低下していく。セメントペーストあるいはコンクリート中の相対湿度の測定を試みた過去の既往の研究を参照すると、W/C の低い領域においては、相対湿度は経時的に減少することが報告されている[4.12]。本解析を行ったケースである W/C=40%のモルタル供試体は材齢 80 日でおおよそ RH=90%、W/C=30%についてはおおよそ RH=80%に内部の相対湿度が達するとの実験結果[4.12]をみると、自己乾燥による相対湿度の低下が的確に予測されていると判断される。この相対湿度の低下により形成される表面張力が細孔組織を収縮させることで、図 4.8 の自己収縮ひずみが計算されるのである。以上の結果より、自己収縮現象の機構を、従来までの仮説[4.2]に従って水和による自己乾燥の結果として生ずる毛細管張力に求め、達成された空隙構造及び相対湿度下での応

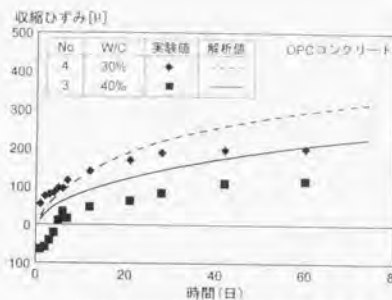


図 4.8 コンクリートの自己収縮挙動

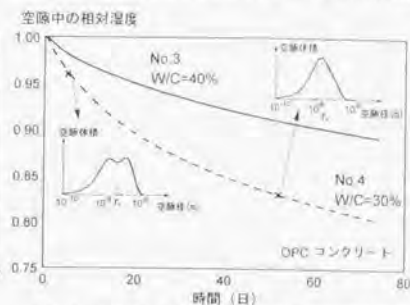


図 4.9 封緘状態下での空隙中の相対湿度の変化

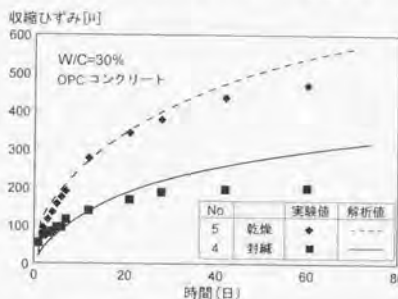


図 4.10 コンクリートの自己及び乾燥収縮挙動

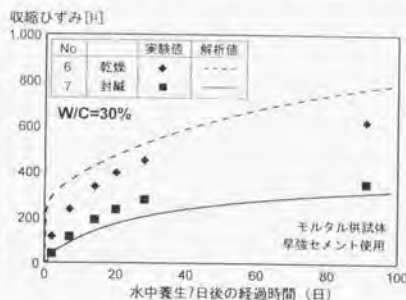


図 4.11 モルタルの自己及び乾燥収縮挙動 (W/C30%)

力・剛性評価から収縮ひずみを算出する本手法は、妥当な定量解を与えることが認められた。

次に、コンクリート及びモルタル供試体それぞれについて、同一配合の供試体を所定の期間、養生した後、一方は封緘のまま自己収縮ひずみを、他方は乾燥下での収縮ひずみを測定した実験[4.11]に関して検討を行う(供試体番号4~9)。コンクリート供試体では、普通セメントを用い、24時間封緘養生後、供試体の環境条件を封緘状態に保ったもの(No.4)、また相対湿度60%のもとで乾燥を行ったもの(No.5)の、両者のひずみを測定した(図4.10)。またモルタル供試体は早強セメントを用い、W/C=30%、

W/C=50%の異なる配合に対し、材齢2日の封緘養生を行い7日に至るまでの水中養生の後、封緘状態及びRH=50%の乾燥下でひずみを測定している(図4.11、4.12)。解析結果より、異なる配合、養生条件に対し、封緘状態に保った供試体、及び乾燥を受ける供試体の何れも収縮による変形挙

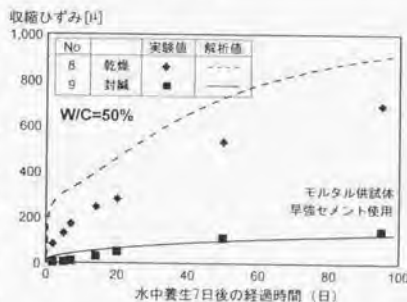


図 4.12 モルタルの自己及び乾燥収縮挙動 (W/C50%)

動が追跡されている。前述の通り、本手法は構造物の受ける環境条件、養生条件を解析条件として変化させることのみによって、収縮による変形を予測するものである。従って、特に図4.10、No.5の供試体の様に若材齢で乾燥を受けた場合、水和による自己収縮と乾燥収縮の両方が同時に進行し、変形の総和が全収縮量として測定される。本予測手法の中では収縮現象に自己収縮、乾燥収縮の区別は無い。変形挙動を予測するに際して、任意の養生条件(脱枠時期、養生環境)、環境条件に對し適用可能であるのが特徴である。

(3)自己及び乾燥収縮挙動の数値シミュレーション

ケーススタディとして、本手法を用いた自己及び乾燥収縮の解析による検討を行うことにする。

水粉体比の低く設定されたモルタル及びコンクリートは、若材齢で乾燥を受けた場合、外部への水分の逸散による乾燥収縮と同時に、水和の進行に伴う自由水の消費による自己収縮現象の寄与が大きい。図4.13に普通セメントを用い、水セメント比25%、また7日間の封緘養生の後、乾燥を受ける条件下での収縮挙動のシミュレーション結果を示す(供試体番号10、表4.1)。図4.13での実線②は、脱型後乾燥を受けた場合の収縮ひずみを、点線①は封緘状態の場合での自己収縮ひずみを示しており、それぞれの収縮ひずみは、材齢7日からの長さ変化である。実線②の収縮ひずみは、水和による自己収縮と乾燥による収縮ひずみの総和として現れている。ここで、全収縮ひずみの評価において、乾燥収縮と封緘条件下での自己収縮の単純な重ね合わせが成り立つかとの命題がある[4.13]。全収縮ひずみが、封緘状態の自己収縮ひずみと、乾燥による乾燥収縮ひずみの単純な重ね合わせが成り立つと仮定した場合、乾燥収縮の寄与分は、全収縮ひずみから自己収縮分を差し引いたものになる。この仮定による仮想の乾燥収縮ひずみは図中の一点鎖線で示されるが、この時、一点鎖線は一旦増加し、また減少する傾向が見られる。乾燥下での自己収縮ひずみは、封緘時の場合よりも減少することになる。実際には水和の進行と同時に乾燥を受けた場合、水分の逸散により水和反応は、封緘状態の場合と比較抑制される。この要因を考慮しない線形な重ね合わせが成り立つとした場合には、自己収縮の寄与分を過大に見積もる結果となることが解析結果から明らかである。すなわち、実現象の収縮挙動を予測する際には、水分の逸散と水和反応両者の相互影響の

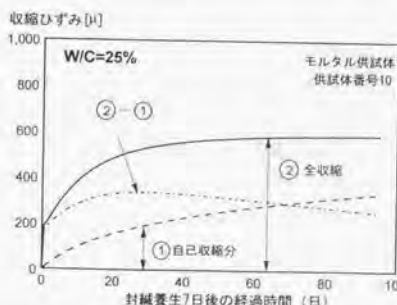


図 4.13 乾燥収縮及び自己収縮の非線形性

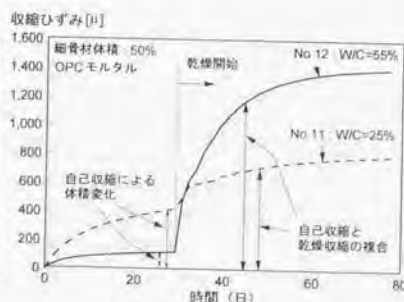


図 4.14 W/C の異なるモルタルの自己及び乾燥収縮挙動

非線形性の考慮なしに議論は出来ないものである。

次に、水セメント比の大きく異なるモルタルの自己及び乾燥収縮挙動の感度解析結果を図 4.14 に示す。ここで、W/C55%は従来の普通コンクリート、W/C25%は自己充填コンクリート及び高強度コンクリートを想定している(供試体番号 11, 12, 表 4.1)。解析条件は、打ち込みから材齢 28 日に至るまで封蔵状態とし、その後相対湿度 60%のもとで乾燥を行うとの条件を与えた。水粉体比が低く設定されたコンクリートと、従来の普通コンクリートでの収縮挙動は定性的な傾向については良く知られているが[4.2][4.13]、解析においても同様の傾向が認められる。すなわち W/C25%のケースにおいては、材齢初期の自己収縮が顕著であり、一方乾燥による収縮がさほど出ていない。W/C55%のものは自己収縮による影響は小さく、その後の乾燥収縮ひずみが大きくなる事が的確に示されているといえる。

(4) 収縮挙動に与える部材寸法効果

前述の解析(図 4.7)において、小断面の角柱供試体といった材料レベルの逸散水量、また収縮挙動の予測といえども、場所毎に異なる空隙構造、相対湿度、表面張力、及び変形抵抗性を反映した含水状態、及び自由収縮ひずみの総体の平均値として計算されることを示した。コンクリート部材の寸法が異なれば、乾燥を受けた際の含水状態、また収縮ひずみは異なることが容易に想像される。本手法を用いれば、解析対象の寸法を入力情報として与える事によって、この現象は自然に追跡される。ここでは、部材断面寸法を変化させたモルタル供試体を想定し、乾燥に曝した際の水分逸散挙動、及び収縮挙動に与える部材寸法効果を解析により検討する。解析条件は、W/C28%、骨材体積 40%のモルタル供試体を、2 日間の封蔵養生の後、相対湿度 66%RH の乾燥環境に暴露とした。断面の寸法は、 2×2 、 4×4 、 8×8 、 16×16 、及び 32×32 [cm]とし、解析要素は対称性を考慮して、断面 1/4 相当の形状を用いた(図 4.15)。

図 4.15 に断面寸法の違いによる逸散水量の経時変化、及び乾燥 10 日後における各ケース毎の断面内相対湿度の分布を示す。図示される通り、断面寸法の大小によって単位体積あたりの水分逸散速度には大きな差異が見られる。また 10 日後における相対湿度分布に関しても、断面が最も小さい 2×2 [cm]の場合、全断面が外気相対湿度とほぼ平衡状態に達するのに対し、大断面になるにつれ、内部の水分は保持され内外部の相対湿度の勾配は大きくなる。

図 4.16 には、各ケースに対する自由収縮ひずみの経時変化、断面内の収縮ひずみの分布をそれぞれ示す。断面寸法が大きくなると、表面近傍の水分状態と内部の水分状態が大きく異なり、内部拘束応力に起因する表面に発生する微細ひび割れ、応力緩和の影響が無視出来ない可能性がある。ここでは収縮挙動に与える断面寸法効果の感度解析を簡単に行うため、以前の解析同様、全てのケースに関して平面保持を仮定し、部材全体の自由収縮ひずみは各場所の自由収縮ひずみの平均値として算出した。図 4.15 の相対湿度分布の解析結果と同様に、部材寸法の大小によって断面内の自由収縮ひずみの分布状況は、場所毎の含水状態、表面張力の差異を反映して大きく異なる。また各ケース共に、時間の経過に伴い乾燥は内部に進行し、それぞれのひずみ値は最も小断面である 2×2 [cm]のひずみ値に漸近していく事が分かる。

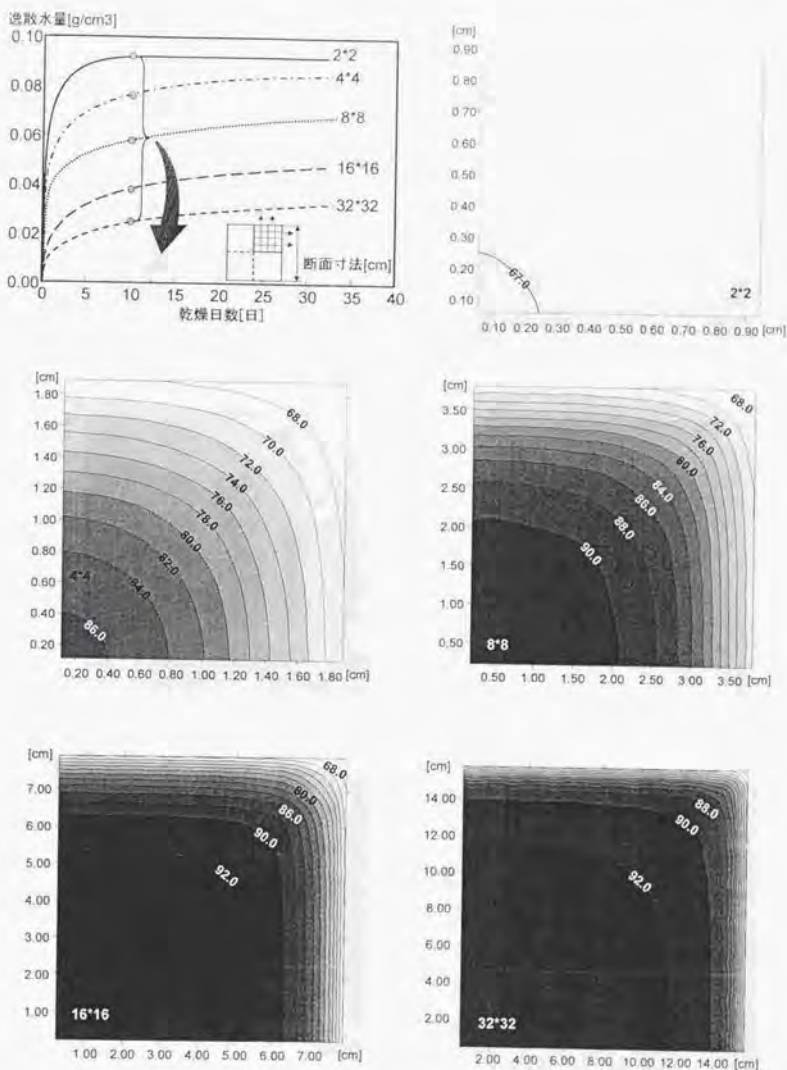


図 4.15 断面寸法の差異による逸散水量の経時変化, 及び断面内相対湿度の違い

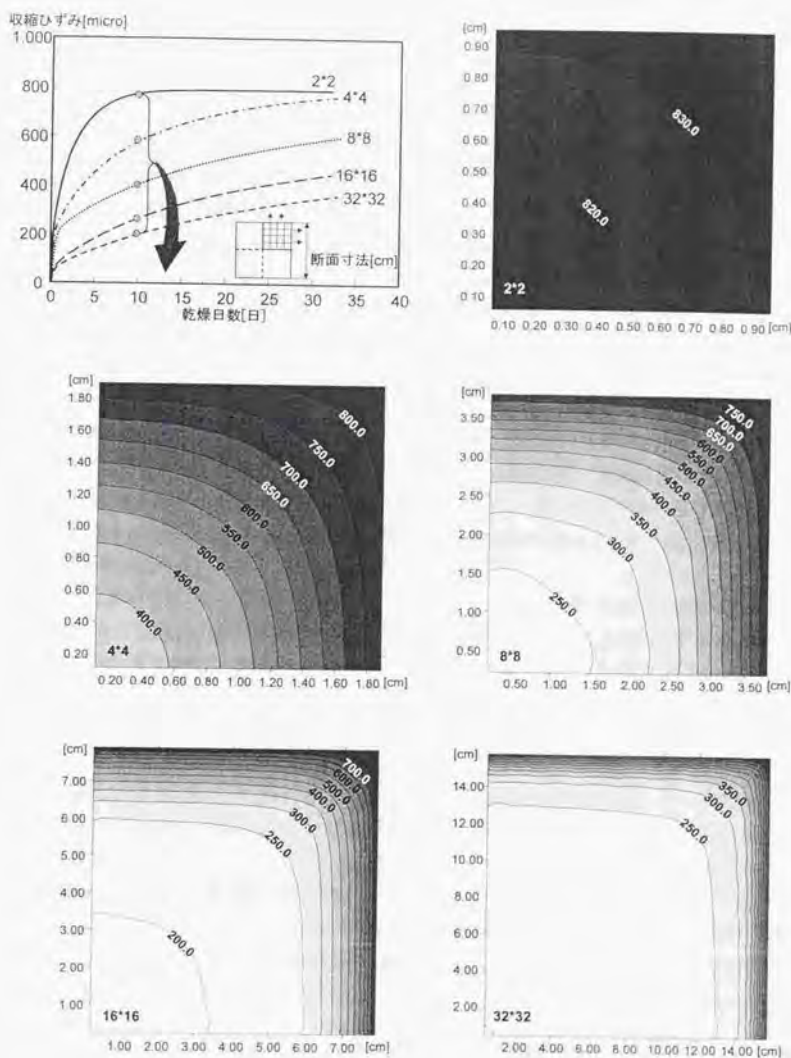


図 4.16 断面寸法の差異による自由収縮ひずみの経時変化、断面内分布の違い

4.3 鉄筋コンクリート構造体の応力・損傷解析手法 (COM3) [4.19]

4.3.1 はじめに

前小節では、熱力学事象に由来する、材料レベルでの体積変化を取り扱う手法の提案を行った。ここでは、任意の構造形状、寸法、力学的境界条件、構造物内に発生する応力、変形と損傷状況を予測可能な RC 構造解析手法 COM3 を概観する[4.19]。十数年来にわたる鉄筋コンクリートの構成則の開発により、任意の外環境からの力学的作用に対して、構造物の応答、構成要素の力学的状態と損傷の程度は、時空間軸に対してかなりの精度で予測が可能となっている[4.17][4.18][4.19][4.24]。任意の外力作用下における RC 構造物内部の鉄筋の降伏、また多方向ひび割れの発生するといった、高非線形領域まで高精度を保ちながら解析的に取り扱うことが可能な事に、構造解析手法 COM3 の大きな特色がある。

本節では、材料熱物理と構造解析手法の連成システムの構築を目指す。ここで用いる応力・損傷解析手法は COM3 を簡略化したものを導入する。すなわち熱物理と構造解析手法の融合、及び初期欠陥の追跡を主として念頭に置き、ひび割れ発生後の構造挙動を高精度で予測する際に必要な RC 構成則は簡便化したものを用いた。これは数値解析技術の構築という観点から、まず簡略化した手法で妥当性をチェックするという利便性を第一義においたこと、また温度及び収縮ひずみに起因する応力レベルが比較的低い事から、高非線形領域における塑性・損傷を追跡する必要性が大きい事、にその理由がある。

提案手法においては、構造挙動を追跡するにあたって、必要となる材料の強度、剛性等の力学的情報は全て熱力学連成システムより受け渡される。また、水和熱、収縮による体積ひずみは、熱力学システムから得られる情報と材料の体積変化を記述する構成則を用いて、入力として COM3 に与える。これにより任意の熱理学的条件に対して構造物の力学的挙動が予測可能となる。材齢初期における熱膨張・収縮、水和反応及び外部への水分逸散による収縮現象は同時進行する現象であり、部材に発生する内部応力及び損傷を追跡するためには、これらの複合効果を自然な形で考慮する手法が必要不可欠である。本手法は、第2章及び4.2節で触れた熱力学システムの情報を構造解析手法に提供し、任意の諸条件に対して構造挙動を追跡可能である事に大きな特色を有する。

4.3.2 温度、収縮応力の基礎構成方程式

常時に作用する応力レベルが小さい事を考慮して、温度及び収縮ひずみ、またクリープひずみを、含む平均応力 σ_p 、偏差応力 S_p 、体積ひずみ ε_v 、偏差ひずみ e_p の線形クリープ構成方程式を次式の様に仮定した。

$$\varepsilon_p = \frac{1}{3K} \int (1 + \phi) (\sigma_p + \varepsilon_p + \varepsilon_{sh}) \quad (4.8)$$

$$e_p = \frac{1}{2G} \int (1 + \phi) dS_p \quad (4.9)$$

ここに、 K :瞬間体積剛性係数[Pa]、 G :瞬間せん断剛性係数[Pa]、 ϕ :クリープ係数、 ε_p :温度ひずみ、 ε_{sh} :収縮ひずみである。式(4.8)中の温度変化による体積ひずみ ε_v は次式によって与えるものと仮定

する。

$$\varepsilon_T = -\alpha_s (T - T_0) \quad (4.10)$$

ここに、 α_s :コンクリートの線膨張係数[1/K]、 T :温度[K]、 T_0 :初期温度[K]である。線膨張係数は一律 1.0×10^{-5} [1/K]と設定した。また、毛細管張力に起因する収縮ひずみは、前節式(4.3)で与えている。

部材各部位、及び各時間における温度ひずみ、また収縮ひずみは熱力学システムから得られる温度上昇量、含水量、間隙水圧、空隙構造等の材料特性値によって入力値として COM3 内で与えられる。従って、発熱による温度応力、水和の進行による自己収縮応力、また水分逸散による乾燥収縮等のそれぞれの応力と、その複合効果が自然と考慮されることになる。この時、各ひずみは以下の様に表現される。

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{Bmatrix} = [D] \begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{Bmatrix} + [D] \begin{Bmatrix} \int \varphi d\sigma_{xx} \\ \int \varphi d\sigma_{yy} \\ \int \varphi d\sigma_{zz} \\ \int \varphi d\sigma_{xy} \\ \int \varphi d\sigma_{yz} \\ \int \varphi d\sigma_{zx} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \varepsilon_T + \varepsilon_{sh} \\ \varepsilon_T + \varepsilon_{sh} \\ \varepsilon_T + \varepsilon_{sh} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (4.11)$$

ここに、 $[D] =$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K} + \frac{1}{G} \right) & \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K} - \frac{1}{2G} \right) & \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K} - \frac{1}{2G} \right) & 0 & 0 & 0 \\ & \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K} + \frac{1}{G} \right) & \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K} - \frac{1}{2G} \right) & 0 & 0 & 0 \\ & & \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K} + \frac{1}{G} \right) & 0 & 0 & 0 \\ & & & \frac{1}{2G} & 0 & 0 \\ \text{Symm.} & & & & \frac{1}{2G} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2G} \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

である。さらに応力 $\{\sigma\}$ について解き、マトリックス表示すると、以下の式(4.13)で基礎方程式は表現される。

$$\{\sigma\} = [D]\{\varepsilon\} - \left\{ \int \varphi d\sigma \right\} - [D]\{\varepsilon_T + \varepsilon_{sh}\} \quad (4.13)$$

ここで、 $[D] = [D]^{-1}$ であり、応力-ひずみマトリックスである。 D マトリックス作成時に用いるコンクリートの瞬間弾性係数は、ひび割れ以前においては水和度に応じて計算される各要素、各ガウス点の弾性係数を用いる。また、応力場でのひび割れ判定に関しては、各ガウス点に発生した引張主応力が、各点の水和度に応じた引張強度を越えた時点で、ひび割れが発生することとした。コンクリートの引張強度 f_t [MPa]は次式(4.14)で示される岡村により提案された経験式[4.10]を用いて算定する。

$$f_t = 0.27 f_c^{2/3} \quad (4.14)$$

ここで圧縮強度 f_c [MPa]は、式(4.4)によりセメント硬化体の空隙率より求められる。

ひび割れが発生した後の応力緩和現象に関しては、岡村ら[4.18]により引張剛性に対して提案さ

れた次式(4.15)で表現した。

$$\sigma_t = \sigma_t(\varepsilon_t, c) = f_t \left(\frac{\varepsilon_{tu}}{\varepsilon_t} \right) \quad (4.15)$$

ここに、 σ_t : ひび割れに直交する平均引張応力、 f_t : コンクリートの引張強度、 ε_t : ひび割れに直交する引張ひずみ、 ε_{tu} : コンクリートのひび割れひずみ、 c : 剛性軟化係数である。ひび割れ後の部材の平均剛性は、引張軟化曲線上の点と原点を結ぶ傾きに相当する。

軟化現象は、パラメータ c を変化させる事でモデル化している[4.18]。異形鉄筋を用いた RC 部には付着による応力伝達を代表するために、標準値である 0.4 の値を与えた。また無筋コンクリート部に適用されるパラメータ c は、コンクリートの破壊エネルギーと解析要素寸法によって決定される[4.18] (図 4.17)。ここで、乾燥収縮に起因するひび割れ発生に至る過程は、微細な表面付近の分散ひび割れの発生及び成長、また微細ひび割れの発生による応力緩和を伴うと考えられる。また、厳密には収縮応力によるペーストと骨材の局所的なひび割れも考慮しなくてはならない[4.20]。局所的な破壊エネルギーを用いて、表面付近の微細ひび割れの追跡を試みる研究[4.21]も過去に見られるが、未だ定説を見ない。従って、本研究では収縮等に起因する内部応力と、その後に発生する応力緩和現象に関しては、当面 RC 部材の分散ひび割れモデルに用いられている引張軟化モデル[4.18]を採用し表現することにした。

式(4.8)、(4.9)の線形クリープ関数については、Bazant-Panula のクリープモデルを適用した[4.22]。ここでのクリープ関数 ϕ は、以下の様に表現される。

$$\phi(t, t_0) = \phi^f \left(t_e^{-m} + \alpha \right) (t - t_0)^{\eta^r} \quad (4.16)$$

ここで、 t : 材齢(日)、 t_0 : 載荷材齢(日)、 ϕ^f : コンクリートの配合、時間 t における温度の関数となる係数、 t_e 、 η^r : コンクリートの受けた温度履歴の影響を表す関数、 m : 28 日圧縮強度に依存する係数、 α :

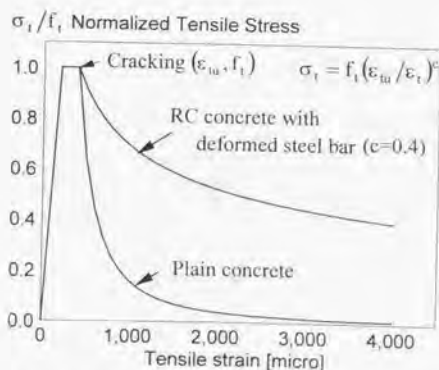


図 4.17 ひび割れ発生前後の応力-ひずみ関係

水セメント比の関数となる係数である。

用いたクリープ係数は、水分の出入りのない状態で実験的に求められた基本クリープである。本解析においては、乾燥に曝された収縮による応力解析を行うため、厳密には上記のクリープモデルを用いる事は適当でない。将来的には、任意の水分環境と細孔組織に対して、クリープによる応力緩和現象を追跡出来る物理モデルの導入が必要であると認識している[4.23]。

4.3.3 構造解析手法内の応力算定フロー

構造解析手法 COM3 内での、内部応力の算定フローを図 4.18 に示す。始めに、温度、収縮による体積変化を熱力学システムから読み込み、力学的境界条件から与えられるひずみから、有効ひずみ $\{\varepsilon - \varepsilon_T - \varepsilon_{sh}\}$ を算出する。次に、熱力学システムから得られる剛性から D マトリックスが決定され、有効ひずみを与える事により、発生する内部応力 $\{\sigma\}$ が求まる。応力計算に用いる線形クリープ関数は、現時点では式(4.16)で与えられる経験式を採用しているが、熱力学システムから、空隙中の含水状態、空隙構造、水和度等を用いて、実際のクリープ現象により忠実な微視的モデル化も可能である[4.23]。応力が算定された時点で、各ガウス点においてひび割れの有無を判定する。ひび割れ条件は、前述の通り、最大引張主応力が熱力学システムより求まる引張強度を越えた時点でひび割れが発生するとした。ひび割れが発生した場合には、ひび割れ直交方向の有効ひずみから、引張剛性

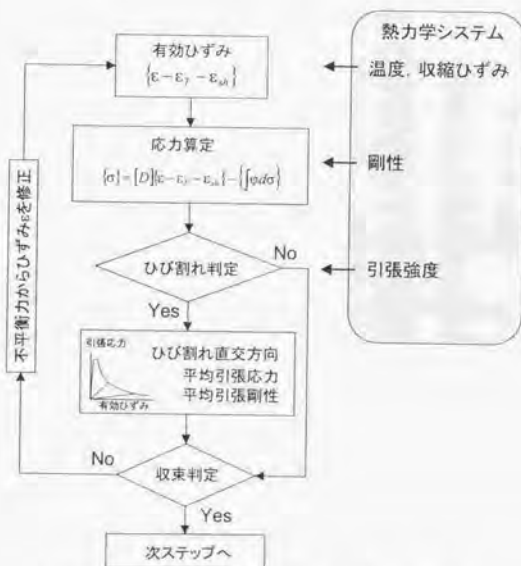


図 4.18 構造解析システム内の応力・損傷解析フロー

モデル(式(4.15))に従って、ひび割れ後の部材平均引張応力が求められる。ひび割れ後の平均引張剛性は原点と、引張軟化曲線上の一点を結ぶ傾きとして得られ、 D -マトリックスがひび割れ損傷に応じて更新される。現時点の COM3 最新版においては、地震力を受ける RC 建造物の挙動を精度良く追跡するために、4 方向ひび割れ RC モデルの提案が行われている[4.24]。しかしながら、本論文では、前述の通り数値解析技術の構築を第一義として、発生するひび割れは一方方向のみに限定した。また、熱及び自己・乾燥収縮に起因する応力作用下では、圧縮領域での応力レベルは低いことから、圧縮応力-ひずみの関係は常に線形であると仮定した。また、ひび割れ以後のせん断伝達は無視した。

不釣り合い節点ベクトルがゼロベクトルになるとき、釣り合い条件を満足したことになる次のステップに進む。不釣り合いベクトルがゼロにならず収束条件を満足しないと判定された場合、不平衡力からひずみを修正し、収束するまで繰り返し計算を行う。

図 4.15 中の、応力算定に用いる基礎構成方程式(式(4.13))は時間の関数を含む。本手法においては、Wilson- α 法を用いて次式によって計算されている。

$$\{\sigma(t_n)\} = \frac{1}{1 + \varphi(t_n, (1 - \alpha)t_{n-1} + \alpha t_n)} \left[[D]\{\varepsilon(t_n)\} - \sum_{m=1}^{n-1} \varphi(t_n, (1 - \alpha)t_{m-1} + \alpha t_n) \times (\{\sigma(t_m)\} - \{\sigma(t_{m-1})\}) + \varphi(t_n, (1 - \alpha)t_{n-1} + \alpha t_n) \times \{\sigma(t_{n-1})\} - [D]\{\varepsilon_T(t_n) + \varepsilon_{sh}(t_n)\} \right] \quad (4.17)$$

ここに、 t_n : 現ステップの時間、 t_{n-1} : 前ステップの時間、 α : Wilson- α 法の係数であり、0.5 と設定されている。

第4章の参考文献

- 4.1) 岡村甫, 前川宏一, 小澤一雅: ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993.
- 4.2) 自己収縮研究委員会報告書, 日本コンクリート工学協会, 1996.
- 4.3) 反応モデル解析研究委員会報告書(I), 日本コンクリート工学協会, 1996.
- 4.4) 田澤栄一: 水和反応によるセメントペーストの自己収縮, セメント・コンクリート, No.565, pp.35-44, 1994.
- 4.5) Powers, T.C.: The thermodynamics of volume change and creep, Materials and structures, Vol.1, No.6, pp.487-507, 1968.
- 4.6) 岸谷孝一, 馬場明生: 建設材料の乾燥収縮機構, セメント・コンクリート, No.346, pp.30-40, 1975.
- 4.7) 下村匠, 福留和人, 前川宏一: 微視的機構モデルによるコンクリートの乾燥収縮挙動の解析, 土木学会論文集, No.514/V-27, pp.41-53, 1995.
- 4.8) 下村匠, 前川宏一: 微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 土木学会論文集, No.520/V-28, pp.35-45, 1995.

- 4.9) 羽原俊祐:コンクリートの構造とその物性, わかやうなセメント科学, pp.78-104, セメント協会, 1993.
- 4.10) 岡村甫, 前田詔一:鉄筋コンクリート工学, 技報堂出版, 1987.
- 4.11) 田澤栄一, 宮澤伸吾:セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響, 土木学会論文集, No.502/V-25, pp.43-52, 1994.
- 4.12) Paillere, A.M., Buil, M. and Serrano, J.J.: Effect of fiber addition on the Autogenous Shrinkage of Sifca Fume Concrete, Discussion, Author's Closure ACI Materials, pp.82, 1990 Jan-Feb.
- 4.13) 土木学会編, 平成8年制定コンクリート標準示方書「設計編」, 1996.
- 4.14) 加藤佳孝, 岸利治:構成鉱物の水和に基づく若材齢コンクリートの強度発現モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.503-508, 1994.
- 4.15) 下村匠, 宇野洋志城:早期脱枠を行ったハイパフォーマンスコンクリートの硬化後の品質, 土木学会論文集, No.508/V-26, pp.15-22, 1995.
- 4.16) たとえば, 樋口芳朗:建設材料科学, 技報堂出版, 1976.
- 4.17) 岡村甫, 前川宏一:鉄筋コンクリートの非線形解析と構成則, 技報堂出版, 1991.
- 4.18) An, X., Maekawa, K. and Okamura, H.: Numerical simulation of size effect in shear strength of RC beams, *Proceedings of JSCE*, No.564, V-35, pp.297-316, 1997.
- 4.19) Maekawa, K., Irawan, P. and Okamura, H.: Path-dependent three-dimensional constitutive laws of reinforced concrete - formation and experimental verifications, *Structural Engineering and Mechanics*, Vol.5, No.6, pp.743-754, 1997.
- 4.20) Alvaredo, A.M. and Wittmann, F.H.: Shrinkage as influenced by strain softening and crack formation, Creep and Shrinkage of Concrete, *Proceedings of the fifth international RILEM symposium*, pp.103-113, E&FN SPON, 1993.
- 4.21) Mier, J.G.M.van.: Fracture processes of concrete, CRC press, 1997.
- 4.22) Bazant, Z. P. and L. Panula: A note on amelioration of the creep function for "Improved dischinger method", *Cement and Concrete research*, Vol.8, pp.381-386, 1978.
- 4.23) Mabrouk, R., Ishida, T. and Maekawa, K.: Solidification model of hardening concrete composite for predicting creep and shrinkage of concrete, *Proceedings of the JCI*, Vol.20, No.2, pp.691-696, 1998.
- 4.24) 福浦尚之:4方向にひび割れを有する鉄筋コンクリート要素の履歴依存型構成モデル, 東京大学学位論文, 1998.

Chapter 5

コンクリート構造物のライフスパンシミュレーション

-完全双方向連成の系-

5.1 はじめに

第4章では、コンクリート構造物にもたらされる初期欠陥の一般化予測手法の構築という観点から、熱力学と構造力学の、単方向型の統合評価手法の提案を行った。これは、熱力学システムで得られる材料物性値を構造解析手法へ一方向に受け渡す事によって、部材に発生する応力、損傷の追跡を試みる手法であった。しかしながら実際には、材料の状態・品質と構造力学挙動は相互依存性を有する。例えば部材に発生したひび割れ損傷は、材料内部と曝される環境とでやりとりされる水分、また腐食性ガスやイオンの侵入抵抗性を低下させ、鋼材腐食の促進等、内部の熱力学的現象に影響を及ぼす。また腐食反応の進行に伴い発生する膨張圧は、かぶりコンクリート部のひび割れ発生及びひび割れ開口の進展をもたらす。腐食反応を加速度的に進行させる。従って、以上の現象を現実には忠実な形で数量化するにあたり、材料内部で生じる熱力学現象と、構造部材の内部応力及び損傷の予測、さらに損傷が存在する状況下における物質移動特性等の定量化が求められる。また、個々の現象を評価する要素技術の確立と同時に、それらを有機的に結び付けた総合評価手法[5.1]



図 5.1 熱力学と構造力学の連成解析システム概念

の開発が必要となってくるのである。

本章では、従来までその定量化にあたって別々に扱われてきたコンクリート構造物の構造挙動と材料の品質変化の相互連関を自然な形で考慮し、時系列で変動する構造物の力学的及び熱力学的挙動を、如何なる段階においても予測可能な「ライフスパンシミュレーション技術」の構築を目指すものである。

提案手法の概念を図 5.1 に示す。材料熱物理モデルを構成要素とし、状態方程式、質量・エネルギー保存則に支配される熱力学システムと、RC 構成則と変形適合式及び運動量保存則から構造部材の力学的状態を算出する構造解析システムとで情報を共有し、コンクリート構造物の挙動の追跡を試みる解析手法である。ここで、材料の微細組織、水分状態、温度上昇量、強度、剛性等の熱力学モデルから求まる情報を構造手法に受け渡し、境界条件をもとに応力と変形場の解析を実行する枠組みは、第 4 章の弱連成の系と同様である。本章で提案する手法は、さらに構成システム内でひび割れの発生の有無や塑性損傷に関する機械的な材料情報を、熱力学システムに逐次還流させて、物質移動等の解析に使用する双方向型の完全相互連成の系である。また各解析手法で取り扱う対象のスケールは大きく異なるが、これらの事象の相互連関を自然に考慮できる事にも本手法の特色がある。

本章では、個々の要素技術やモデル化には多くの改良点が残されているものの、任意の諸条件に対し、構造物の保有性能を時間軸上で直接照査し得るシステムの構築が十分可能である事を、主として数値解析の観点から論ずる。

5.2 双方向統合解析手法の開発

前述の様に、鉄筋コンクリート構造物におけるひび割れの発生の有無は、力学的境界条件によって大きく左右される。同時に材料内部における化学反応過程、物質・エネルギー移動現象、材料の形成の程度にも影響を強く与える。発生したひび割れは、鉄筋腐食にとって不利な因子になる様に、腐食物質の物質移動抵抗性を低下させる。本研究では、この両者の事象の連関を、現実 に即した形で数値解析によって追跡すべく、並行演算処理システムの構築を行った(図 5.2)。従来のひび割れ危険度を照査する応力解析等[5.6]と比較して大きく異なる点は、従来の手法が、温度上昇量等のコンクリート部材の物性値を構造解析手法に与えて応力解析を行う単方向型であるのに対し、本手法は物質移動抵抗性に代表されるコンクリート組織レベルの物性と、機械的な損傷の情報を相互にやりとりする双方向型のシステムであることである。

この並行演算処理システムは、UNIX 及び Windows 等に代表される多重処理型のオペレーティングシステムの保有する利点を生かしたものであり、異なるコード、解析方法、また支配方程式を保有する複数のプログラムを、一つのプログラムにする事無く、互いの演算を監視し、情報を高速バス等で共有しながら、並行して個々の演算を可能とするシステムである(図 5.2)。

始めに熱力学システム DuCOM によって、材料の状態に関する諸物性が計算される。1ステップ終了後、得られた温度上昇量、含水量、間隙水圧、細孔組織構造、弾性係数、強度等の材料に関する情報は解析システムの共有記憶領域に書き込まれる。書き込みが終了した後、DuCOM は構造解析システム COM3 に計算開始の信号を発し、次の開始の信号を受け取るまで自らのプロセスを停止させる。開始の命令を受けた COM3 は、共有記憶領域から必要な情報を受け取り、応力解析を行う。ここで、構造部材のひび割れ等の発生の有無を判断し、ステップ終了後、同様に計算結果を共有記憶領域に書き込む。その後、自らのプロセスを停止させ、DuCOM に計算再開の信号を送る。以上の様に、個々のプログラムの進行を互いに制御しながら、前述の手続きを所定の解析期間続ける事になる。従って、材料熱力学モデルと構造挙動をそれぞれ司る各有限要素解析法は、それぞれの計算結果を、リアルタイムで各要素内の各ガウス点毎に種々の情報を共有する事が可能になる。この手法を用いれば、計算機のオペレーティングシステムにそれぞれの演算を制御させる事によって、異なるアーキテクチャ、解析スキーム、使用言語を問わず、既存の解析ソフトウェア資産をわざわざ

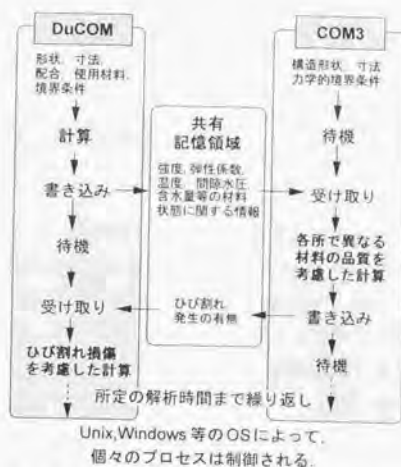


図 5.2 複数の異なるアーキテクチャを有するプログラムの並行演算処理システム

修正を施す事のみで、そのまま統合パッケージとして運用できるという長所を持つ。

本章での解析の際に用いた並行処理演算システムの機構、共有ファイル形式、及び共有項目の詳細に関しては付録Cに譲る。

5.3 損傷発生下における水分及びイオン分布

始めに、本解析システムを用いた感度解析として、水分の逸散挙動を計算する事にする。解析においては、前述の通り始めに熱力学モデルで得られた情報が構造解析の計算フレームに与えられ、ひび割れ発生の有無を判断する。本研究では、提案する並行処理演算法が、連成解析システムとして妥当性を持つものかを検証する事を第一義とし、ひび割れ判定、またその後の応力緩和現象に関しては、第4章4.3節で述べた簡略化したモデルで計算を行った。ここで、ひび割れ発生以後の部材要素の平均ひずみの時間依存成分については、ひびわれ変形に吸収されるものとして、連続体領域のコンクリートのクリープは考慮しないものとした。ただし、収縮ひずみの増大に伴う、ひび割れ開口を含む平均ひずみの時間依存性は考慮される。変形・応力場の解析で判定されたひび割れの情報は、熱力学モデル解析に対して、材料特性の変化として再度戻される。物質移動抵抗とひび割れ領域での損傷度は、密接に関連している事が報告されている[5.2][5.3][5.4][5.5]。すなわち、ひび割れの連結度が高い、あるいは広いひび割れ幅を持つ等の損傷の大きな部位ほど、物質の侵入抵抗は低下する。本解析システムでは、損傷の度合と物質移動抵抗性に関して両者を関連付ける事で、この事象を数量化する事が出来る。しかしながら、この点に関する詳細な検討は今後の課題として、本解析例においては、ひび割れ発生後の物質に関する移動抵抗性に関して、水蒸気移動係数と、液状水移動係数の両方の値を、まず単純にひび割れ前の10倍、及び50倍になると仮定し、感度解析を行った。

解析対象は、 $W/C=30\%$ 、骨材体積70%、中庸熱セメントを用いたコンクリートスラブ供試体を想定した。3日

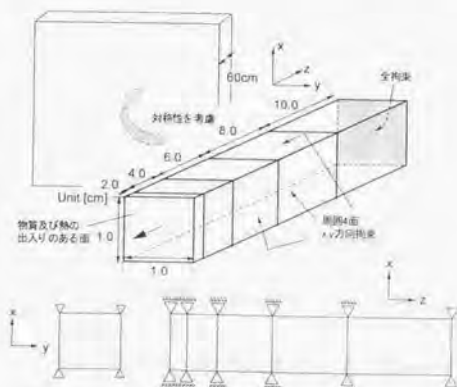


図 5.3 解析に用いた要素形状及び拘束条件

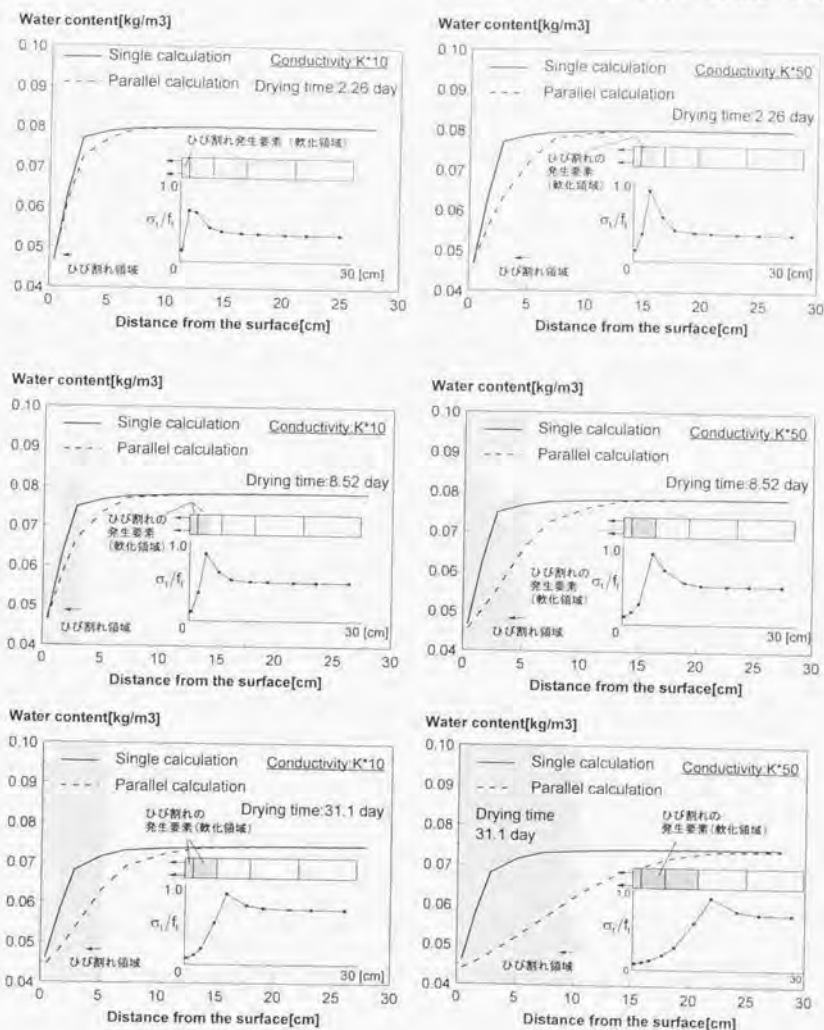


図 5.4 損傷発生下でのコンクリートの水分及び内部応力分布

の封緘養生を施した後、相対湿度 50%の外気に曝した。解析に用いた要素形状、及び拘束条件を図 5.3 に示す。スラブ供試体の x, y 方向は無限の長さを持つとし、図に示す対称性を考慮した要素分割とした。また、 $x-y$ 面内において変形が完全に拘束される境界条件を与えた。この力学的条件の下では、熱・収縮による体積ひずみ以外の全ひずみは零値をとる。

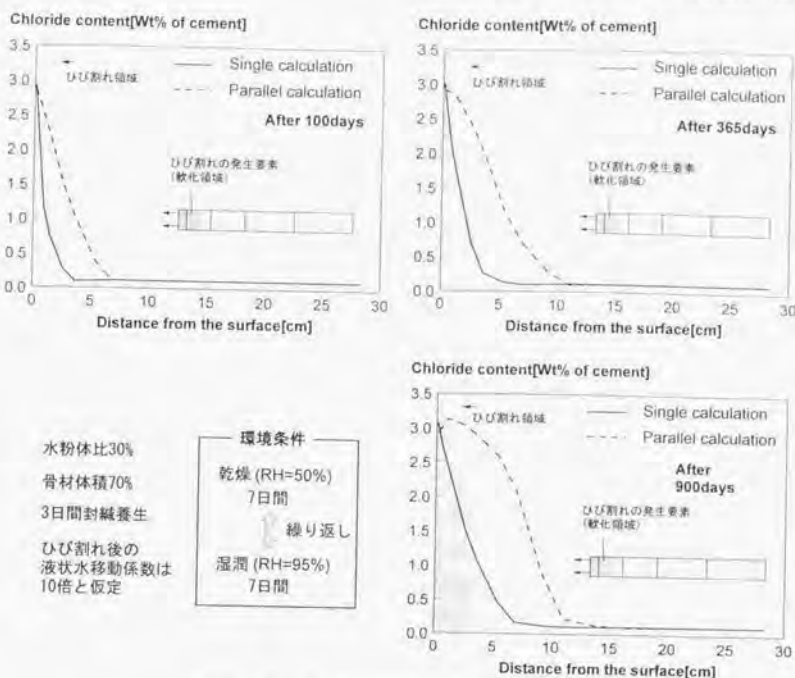


図 5.5 損傷発生下における塩化物イオンの侵入

図 5.4 に水分移動抵抗性を 1/10 倍にしたもの、また 1/50 倍にしたもの、それぞれに対する解析結果を示す。解析結果は、表面の境界からの距離と、それぞれの位置におけるコンクリート単位体積あたりの含水量[kg/m³]、引張強度で正規化した部材内部の引張応力分布、及び損傷状況を示している。ここで、図示した最大引張主応力の向きは、本解析での拘束条件より x-y 平面内で等方となる。同様に発生するひび割れは、x-y 平面内に存在する、方向性を特定しないひび割れである。水分分布の比較のため、応力解析を行わないで、常にコンクリートに力学的損傷が入っていないとしたケースについても解析を行っている。結果に示されている通り、表面近辺の要素からひび割れが発生するが、乾燥の進行と共に収縮量が増大し、内部にひび割れが進展している傾向が見られる。また、明らかにひび割れの発生に伴い、水分の逸散量は大きくなる。

次に塩化物イオンの侵入に関する感度解析を実施した。解析に際しての仮定、また対象とする供試体の形状、寸法、拘束条件、また配合及び使用材料は、前小節(1)と同様である。環境条件に関しては、境界条件として、自由塩化物濃度を 0.51(mol/l)と与え、乾燥(50% RH)に 7 日間、また湿潤(99% RH)に 7 日間曝されるものとした。100 日、365 日及び 900 日後におけるコンクリート内部の全塩化物量分布の計算結果を図 5.5 に示す。解析結果より、ひび割れを考慮したケースに関して、時間の進行と共に、より多くの塩化物イオンの侵入が認められた。本解析においては、ひび割れ後の

液状水移動係数を 10 倍と仮定した。仮定した倍率自体は物理的な根拠を持つものではなく、極めて単純化して、システムの概観に論点をあてるものとしている。

湿潤下におかれたコンクリートでは、液状水が外部から内部に向かう速度ベクトルを持って浸入する。この時、塩化物イオンも液状水に伴い内部に輸送(移流)される。従って、コンクリートの機械的損傷としてひび割れを考慮し、液状水移動抵抗性を低減させた解析では、より多くの塩化物イオンの侵入が解析の上からも認められる結果となっている。

5.4 外荷重による損傷を受けた RC 梁の物質移動

外荷重を受ける事によって損傷を受けた、RC 梁への塩化物イオンの侵入シミュレーションを行った。解析の対象となる RC 梁の供試体寸法、形状、要素モデル、載荷条件を図 5.6 に示す。寸法は $10 \times 15 \times 90$ [cm] であり、鉄筋比は 0.96% とした。また、An ら[5.7]により、RC 平板とは異なり、鉄筋が集中配置されている RC 構造物の FE 解析に対して、要素を鉄筋コンクリートゾーン(RC ゾーン)と無筋コンクリートゾーン(PL ゾーン)に区別し、各々異なる軟化/硬化特性を適用する手法が提案されている。すなわち、鉄筋の付着効果が影響を及ぼす範囲を RC ゾーン、付着の影響が及ばないと仮定される範囲を PL ゾーンと定義している。本解析においても、An と同様の手法により図 5.6 の通りゾーニングを行った。引張応力下の剛性モデルは図 4.17 に示されたものを用いた。RC ゾーンの剛性軟化係数 c は 0.4 とし、PL ゾーンについては 2.0 として解析を行った[5.7]。配合に関しては、普通セメントを用い、水セメント比 45%、骨材量 65% とした。7 日間の封緘養生の後、変位制御で載荷を行うとの条件を与えた。0.42mm の強制変位を与えた時点で載荷を止めた。図 5.7 に、スパン中央下縁における荷重-変位曲線及び損傷状況を示す。

載荷後、梁下面を境界要素とした物質の侵入シミュレーションを行った。ここで、境界条件として、塩化物イオン濃度を $0.51(\text{mol/l})$ と与え、乾燥(50% RH)に 7 日間、また湿潤(99% RH)に 7 日間曝されるものとした。ひび割れ後の液状水移動抵抗性は、前小節の解析同様 10 倍と極めて単純に仮定した。コンクリート内の全塩化物量の分布を図 5.7 に示す。梁供試体外側から 30(a 点)、40(b 点)。



図 5.6 RC 梁の解析要素モデル及び載荷条件

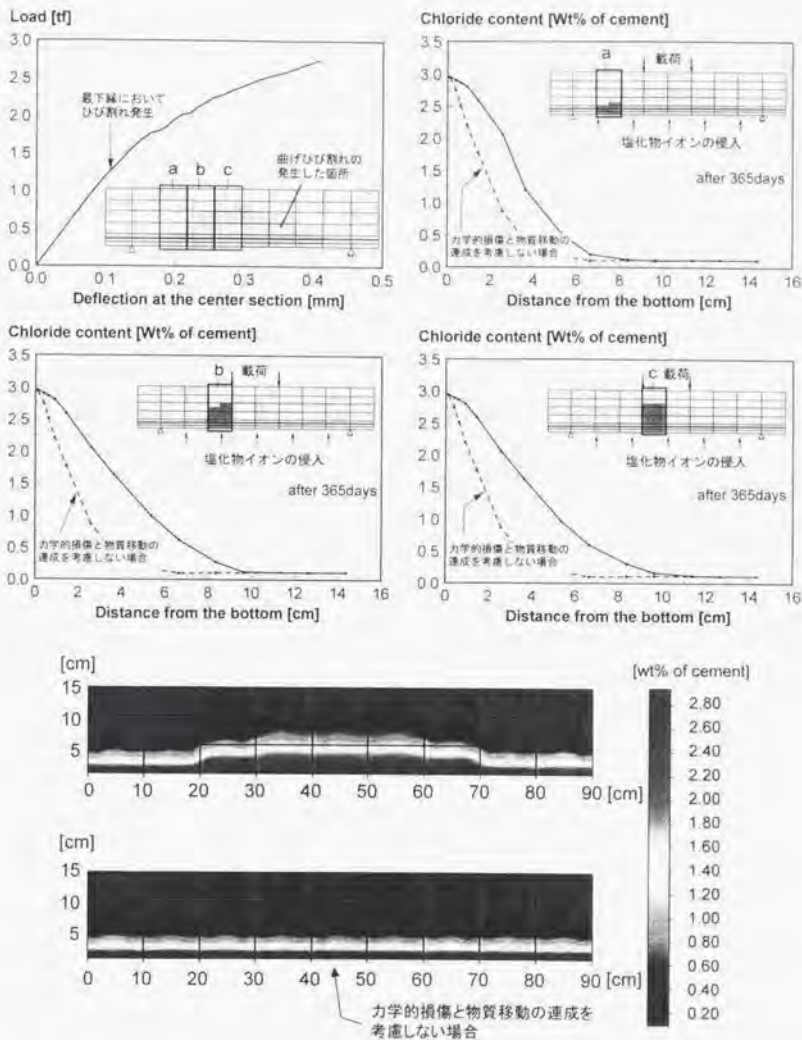


図 5.7 RC 梁の荷重-変位関係, 損傷状況及び内部への塩化物イオンの侵入

50(c 点)cm の箇所の分布である。併せて、梁全断面における全塩化物侵入量を示す。いずれの解析結果もひび割れの発生によって、健全部の場合と比較し、より多くの塩化物が存在する事が解析によって認められる。また、上部までひび割れの進展した梁中央部において、塩化物侵入量がより増加する傾向も併せて解析される。すなわち、ひび割れ損傷を受けた部位では液状水としての水分移動が容易となり、その中に溶存しているイオンが拡散と共に輸送されて、内部深くに侵入していく過程が解析された。

第5章の参考文献

- 5.1) K. Sakai (Editor): Integrated design and environmental issues in concrete technology, *Proceedings of international workshop in Hakodate*, E&FN SPON, 1995.
- 5.2) 長瀧重義, 氏家勲, 西岡耕一郎: 微細ひび割れを有するコンクリートの透気性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 9, pp.187-192, 1987.
- 5.3) 佐藤博之, 下村 匠, 青山敏幸: ひび割れを有するコンクリートの気体透過抵抗性, 土木学会第52回年次学術講演会講演概要集第5部, pp.744-745, 1997.9
- 5.4) 大下英吉, 田辺忠顕: 不均質材料の透水性に関するモデル化とその適用性評価, 土木学会論文集, No.526, V-29, pp.63-77, 1995.
- 5.5) Bazant, Z. P., Ş. Sener and J. Kim: Effect of cracking on drying permeability and diffusivity of concrete, *ACI materials journal*, No.84-M35, pp.351-357, 1987.
- 5.6) コンクリート構造物の体積変化によるひび割れ幅制御に関するコロキウム論文集, 日本コンクリート工学協会, 1990.
- 5.7) An, X., Maekawa, K. and Okamura, H.: Numerical simulation of size effect in shear strength of RC beams, *Proceedings of JSCE*, No.564, V-35, pp.297-316, 1997.

Chapter 6

結 論

本研究では、環境・気象作用及び荷重作用を受ける構造体の状態及び性能を、任意の時空間軸での確に予見するシステムの構築を目指した。本章では、各章毎の内容と本研究で得られた成果、及び今後の課題を以下にまとめ、本論文の結論とする。

第1章では、本研究の背景と目的、及び特色を述べた。構造物のライフサイクルコストの算定、また既存構造物の状態及び性能評価を行う際には、構造形状、材料仕様、施工法等、想定される諸条件のもとで、対象となる鉄筋コンクリート構造物が如何に振る舞うかを事前に予測する一般性の高い調査技術が求められる。

本研究では、従来、その定量化にあたり別々に取り扱われてきた材料の品質と構造力学挙動を、統合して評価する手法の開発を第一の目的とした。本手法においては、両者を全く区別することなく自然な形で相互の連関を表現し、時系列で連続的に変化する構造性能を直接評価する事に大きな特色を持つ。第二の目的として、主として若材齢における無機複合材料の挙動の追跡に焦点が置かれてきた熱力学連成解析システムを、さらに拡張・発展させ、長期にわたる水硬性固体材料及び鋼材の劣化、品質変化の予測に対しても適用可能とすることを目指した。

第2章では、Chauveらによって開発された、打設後開始される若材齢コンクリートの成長過程を追跡する熱力学連成解析システム DuCOM に関してその概要を述べた。若材齢時に同時進行する水和反応・水分移動・空隙構造形成の相互連関を考慮し、支配方程式として熱・質量保存則を解く事で、材齢の進行と共に時々刻々と変動する材料内の熱力学事象を追跡する手法であった。

第3章では、塩化物イオン移動、空隙水 pH とイオン平衡、二酸化炭素・酸素の平衡・移動、及び鋼材腐食の各現象を定量化し、かつ相互依存性を考慮可能なシステムの構築を行うことで、数年～数十年のスパンで進行するコンクリート材料の劣化・変性現象、鉄筋コンクリート構造物の性能低下を任意の段階で評価する手法の構築を試みた。具体的には、材料内の温度・空隙水圧を扱う熱力学システムに、系内の塩化物イオン、二酸化炭素、酸素を新たに解析自由度として追加した。各自自由度の支配方程式内のポテンシャル項、流束項、生成逸散項は、各物理量に対して異なる形態を取る非線形関数であり、熱物理に支配される各材料モデルから決定される。ここで、全てのモデル化に際し必要となる材料特性値は、特別な試験・実験等によらず若材齢の材料形成を支配する各熱力学モデルから求めた。また物質移動、相平衡、物理化学反応の各現象は、現象に出来るだけ忠実な形で微視的機構に基づき定式化した。同時に、個々のモデル化に対しては、有限要素解析に直接用いる事を念頭において、物理的意味の明確さを第一義においた。

3.2 節では塩化物イオンの侵入現象の数量化を行った。コンクリート中に存在する塩分は、液相中に存在し自由に移動可能な塩化物イオンと、空隙壁面に吸着される塩分及び水和物として取りこまれる塩分に大まかに分類される。本手法では前者を自由塩化物、後者を固定塩化物として扱い、自由塩化物と固定塩化物の相平衡に関しては、丸屋の研究により提案されている関係式を用いた。

塩化物イオン移動現象の予測を試みた過去の研究の多くは、イオン濃度勾配を駆動力とする Fick の拡散則に従い定式化している。コンクリート中の空隙が液状水に満たされた条件下でのイオン移動は拡散移動が卓越するが、乾湿繰り返しのような条件の場合、吸水に伴い移動する移流の影響が大きいことが指摘されている。本研究では、塩化物イオン移動に関して一般化した取り扱いを行うために、移動形態を拡散と移流の両者に厳格に分けて考えた。ここで、自由塩化物の移流を支配する空隙中の液状水移動速度ベクトルは、水分移動モデルから求めた。また、自由塩化物の移動経路となる空隙中の液状水の占める割合は、水分保持モデルより求めた。ここで、空隙壁面への吸着水及び層間空隙中に拘束される水分はイオンの移動経路として関与しないと仮定した。

塩化物が外部から浸透するモルタル及びコンクリートにおいて、表層部に存在する塩化物イオン濃度が外環境の塩化物イオン濃度より高くなる事が過去の複数の研究により報告されている。この現象に関しては、丸屋の研究に倣い、コンクリート表面における移動機構を濃度拡散と電気的引力に起因する擬似吸着の両者を考慮する事で表現した。

以上の手法を用いて、丸屋らにより実施されたモルタル内部から外部への塩化物イオンの溶出試験、モルタル供試体を食塩水に浸漬した際の塩化物イオンの浸透試験、及び乾湿繰り返し条件下における塩化物移動試験結果から、本手法の検証を行った。提案手法により、溶出・浸透する自由塩化物及び固定塩化物両者に対して、各時間、各場所毎に適切にシミュレーションされることが明らかになった。また乾湿繰り返し環境下における塩化物移動解析においては、移流に伴う自由塩化物の移動成分が全体の移動現象にとって無視出来ず、移動形態を移流と拡散の両者の和と考え、水

分移動と連成して解く本手法の妥当性が示される結果となった。しかしながら、本論文では検証データを普通セメントを用いた供試体に限定している。使用粉体また混和材の種類・置換率が異なれば空隙壁面の電気的状態や水和物の形態が変化し、自由・固定塩化物の相平衡及び擬似吸着現象は変化する事が予想される。また、相平衡を考慮するに際し、遊離・固定化の時間依存性挙動及び炭酸化によるフリーデル氏塩の遊離現象は無視している。さらに塩化物移動過程を決定付ける拡散係数、及び移流速度に対する電気的依存性は考慮していない。任意の使用材料、環境条件に対して精度良く塩化物移動現象を追跡するにあたり、以上の項目を今後詳細に検討する必要がある。

3.3節では炭酸化現象の予測を目指して、二酸化炭素の移動・平衡現象の定式化、炭酸化反応モデルの構築を行った。従来の多くの研究が、炭酸化深さを暴露時間の平方根に比例するとした予測式の提案を行ってきたのに対し、本研究では水和生成物の空隙水中への溶解、炭酸化反応式及びイオン平衡を厳密に考慮する事によって、セメント硬化体内部のpHの低下、組織の変性の追跡を目指した。この手法を用いれば、炭酸化のみならず酸性雨等の他の環境因子によるpH低下も取り扱い可能である事に大きな特色がある。

気体二酸化炭素と空隙液状水中の溶解二酸化炭素の平衡は、Henry則に基づき定式化した。また、二酸化炭素の移動は、気体・溶解ガスの両者を対象とし、空隙構造の屈曲の影響、Knudsen拡散を考慮しモデル化した。二酸化炭素の移動に強く影響を与える空隙構造、含水状態は全て熱力学システムより求めている。解析により得られた二酸化炭素の拡散係数を既往の研究と比較した結果、相対湿度の低下による拡散係数の上昇が、異なる水セメント比に対して適切に表現出来た。

系内で進行する炭酸化反応は、空隙水中のカルシウムイオンと炭酸イオンの濃度に比例するとした化学反応式で表現した。炭酸イオンと反応するカルシウムイオンは全て水酸化カルシウムの溶解によるものと仮定し、珪酸カルシウム水和物の溶解反応は考慮していない。これは、強酸を常時受ける環境下でのゲル空隙の劣化・変性現象、また超長期に渡る劣化現象は本手法の適用範囲外とした為である。また反応速度を決定付ける係数は、種々の感度解析から一定値を仮定した。実際には、炭酸化反応速度は強い温度依存性を有する。従って、任意の温度条件下における炭酸化現象を追跡する為に、温度の影響を反応速度定数に取り込む事が今後必要である。

炭酸化反応に関与する化学種のイオン平衡は、水、炭酸、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの溶解解離を考慮した。イオン平衡群における酸塩基反応、pHに依存する固相の溶解及び沈殿生成物の再溶解、共通イオン効果等を厳密に考慮するため、質量作用の法則、質量保存則、プロトン均衡則に従い、セメント硬化体空隙水中に存在するプロトンに関する方程式を導出した。これにより、解離前の水酸化カルシウム濃度、及び炭酸濃度が与えられれば、溶液のプロトン濃度が任意の段階において、各基本法則を満足する厳密解として算出可能になった。プロトン濃度が計算された時点で、溶液pH及び各化学種の溶液中モル濃度が求められ、最終的に化学反応式に従って、消費水酸化カルシウム量、生成炭酸カルシウム量が得られる。

炭酸化する事でセメント硬化体の空隙構造は変化する事が一般的に知られているが、本研究では既往の研究を参照し、炭酸化反応後の空隙率を水酸化カルシウム消費量と関連付ける実験式で、簡単に表現した。実際には、炭酸化による組織の変性は、水酸化カルシウムから炭酸カルシウムに変化する際、生成物の体積が変化する事に由来する。炭酸化による水和物の密度変化を、システム内の空隙構造形成モデルに受け渡すことで、より一般的に空隙構造の変化を表現できるが、本研究

では今後の課題とした。

以上のモデル化を熱力学システムに組み込み、二酸化炭素移動及び炭酸化シミュレーションを行った。セメント硬化体中に生成される水酸化カルシウム量及びボラン反応により消費される水酸化カルシウム量は、複合水和発熱モデルより化学量論的に求めた。本手法の検証として、促進環境下における炭酸化深さの解析を行った。異なる養生条件、環境条件及び配合に対して、時間と共に進行する炭酸化反応の傾向が概ね追従された。また過去の研究から指摘されている、外環境の相対湿度が与える炭酸化深さへの影響、及びスラグの置換率の変化による炭酸化進行の相違が解析により追跡可能になった。今後の課題として、炭酸及びその他の酸の作用を受けたコンクリート空隙内の pH の変動、生成物の変化等に関して、系統立った各種実験を通じて本手法の妥当性を詳細に検討する必要がある。

3.4節では、鋼材腐食モデルの提案を行った。腐食の程度は、鉄筋近傍に存在する塩化物イオン、及び鉄筋周りの空隙水の pH に強く影響を受ける。本手法では、腐食の進行に与えるこれらの因子の影響が自然に考慮される形で、熱力学及び電気化学理論に基づきモデル化を試みた。さらに腐食現象を扱うにあたり、鋼材に供給される酸素量を決定する必要があるため、酸素の平衡・移動現象に関しても定式化を行った。酸素平衡・移動現象は、基本的に二酸化炭素と同一の定式化を行った。取り扱う腐食はミクロセル腐食を想定し、ある有限な体積内で反応が鉄筋表面積にわたって均一に起こるものと仮定した。ハロゲンイオンの関与による局所的な孔食現象、また鉄筋の曝される環境の差異に起因するマクロセル腐食は対象外とした。すなわち、コンクリート内に形成されるマクロな電場と、その電位差を駆動力として流れる巨視的な腐食電流の数量化が求められる鉄筋腐食形態の予測手法の定量化と検証は今後の課題とした。

提案手法では、最初に腐食電池の駆動起電力を、系内の温度、空隙水の pH、及び酸素の分圧より算定する。次に、空隙水の pH から、熱力学条件を用いて不動態皮膜の形成の有無、また鋼材周りに到達した塩化物イオン量から不動態皮膜の形成状況を判定する。以上の腐食電池の駆動起電力、及び不動態皮膜の形成状況から、電荷移動荷電圧(Tafel の式)により、局所的な電気量保存則を満足する様に腐食電流が算出される。ここで供給される酸素が十分でない場合、腐食反応は酸素拡散に律速される。本研究では、この律速現象を扱うために、反応に必要な酸素が鉄筋に供給されない場合、酸素供給量に応じて腐食電流は限界値を取ると仮定した。以上の流れで求まる腐食電流から、Faraday 則を用いて金属腐食速度に換算した。

本手法を用い、各種条件下における腐食現象の解析例を示した。常に空隙が水で占められる放水中の鋼材腐食速度は極めて低減される事、また炭酸化進行、塩化物イオンの侵入及びその複合作用下における鋼材腐食過程が、材料の水セメント比の違いによって大きく相違することが解析によって示された。本節で議論した腐食モデルは、主として理論的側面から導出する基礎的段階に相当し、実構造物に実際に適用するためには、今後の詳細な検討が必要である。しかしながら、熱力学システムを用いて、長期に渡って進行する鋼材腐食現象を追跡出来る枠組みの構築が可能であることを示した。

第4章では、材齢初期にコンクリート材料に生じる体積変化と構造物に発生する初期欠陥の追跡を目指して、材料の機械的現象を熱力学システムと関連付け評価する統合解析技術の開発を行った。

た。

4.1 節では、モルタル・コンクリートの自己収縮、乾燥収縮に起因する各々の体積変化及びその複合挙動を統一的な枠組みで追跡可能な手法を提案した。ここでは、毛細管張力による応力を自己収縮及び乾燥収縮を発生させる共通の機構として捉え、下村らの乾燥収縮モデルをさらに一般化（水分逸散と同時に水和が進行する）させることにより、微視的機構に基づくモデル化を行った。毛細管張力に起因する応力は、熱力学システムより任意の温度履歴、水分履歴に応じて、水和の程度、空隙構造、間隙水圧の熱力学情報より求めた。また微視的応力に対する変形抵抗性に関しては、空隙微細構造に立脚して提示した。自由収縮ひずみを与える構成関係は、微視的レベルの C-S-H 多孔体の非線形な変形性について、現時点では十分な知見を持ち合わせていないため、下村により提案された応力-ひずみ関係を用いた。採用する構成式内の変形係数は、複雑な非線形性の平均的挙動を表す値として位置づけられる。本手法を用いれば、自己収縮、乾燥収縮の現象の区別は無く、単に水分逸散に関する境界条件の違いが、体積変化の計算値に影響を及ぼすにすぎない。コンクリート構造物の受ける環境条件、養生条件を解析対象の表面で設定される境界条件として変化させることのみで、系内の水分と空隙構造を算出し、変形を予測する事に大きな特色がある。

提案手法の検証として、モルタル及びコンクリートの収縮挙動に関する解析を行った。乾燥条件下に曝されたモルタル供試体の水分逸散挙動、乾燥収縮挙動、また封蔵状態における自己収縮挙動、さらに材齢初期において乾燥を受け、水和の進行による自己収縮と水分逸散による乾燥収縮の複合して発生する変形等、各種条件下における体積変化現象が任意の配合、養生条件に対して精度良く追跡される事が明らかになった。またケーススタディとして、数種類の感度解析を実施した。部材の全収縮ひずみを評価する際に、封蔵状態の自己収縮ひずみと乾燥による乾燥収縮ひずみの線形重ね合わせが成立しない事、すなわち実現現象の収縮挙動を予測する際には、水分の逸散と水和反応両者の相互影響の非線形性を考慮しなくてはならない事を示した。また、水粉体比が低く設定された自己充填性コンクリート及び高強度コンクリートと、従来の普通コンクリートでは収縮挙動が大きく異なることが定性的に知られている。本手法を用いた解析によって、同様の傾向を定量的に示す事に成功した。

以上の議論より、本手法は、任意の配合、使用材料、材齢、養生条件、環境条件に対し、自己収縮及び乾燥収縮挙動を適切に追跡出来る枠組みを形成することを示した。換言すれば、従来から定性的には述べられてきた自己収縮の機構に関する仮説が妥当なものであることを定量的に示したものである。さらに既往の乾燥収縮機構との結合を図ることに成功し、両者の複合効果に対して定量的な評価法を与えることが出来た。

体積変化により拘束部材に発生する内部応力及びひび割れは、構造体の形状、寸法及び力学的境界条件に強く依存する。4.2 節では、熱力学システムで得られる材料の体積変化、剛性・強度を構造解析手法に受け渡し、コンクリート構造体の応力・損傷状況を予測する単方向型の統合評価技術に関して概観した。応力・損傷解析手法は COM3 を簡略化したものを用い、熱物理と構造解析手法の融合、及び初期欠陥の追跡を目指した。提案手法においては、構造挙動を追跡するにあたって必要となる材料の強度、剛性等の力学的情報は、全て熱力学連成システムより受け渡される。また水和熱、収縮による体積ひずみは、熱力学システムから得られる情報と材料の体積変化を記述する構成則を用いて、入力として COM3 に与える。これにより任意の熱理学的条件に対して構造物の力

学的挙動が予測可能となった。材齢初期における熱膨張・収縮、水和反応及び外部への水分逸散による収縮現象は同時進行する現象であり、部材に発生する内部応力及び損傷を追跡するためには、これらの複合効果を自然な形で考慮する手法が必要不可欠である。本手法は、第2章及び4.2節で触れた熱力学システムの情報を構造解析手法に提供し、任意の諸条件に対して構造挙動を追跡可能である事に大きな特色を有する。

第5章では、従来までその定量化にあたって別々に扱われてきたコンクリート構造物の構造挙動と材料の品質変化の相互連関を自然な形で考慮し、時系列で変動する構造物の力学的及び熱力学の挙動を、如何なる段階においても予測可能な「ライフスパンシミュレーション技術」の構築を目指した。提案手法においては、状態方程式、質量・エネルギー保存則に支配される熱力学システムと、変形適合式及び運動量保存則から構造部材の力学的状態を算出する構造解析システム間で情報を共有し、コンクリート構造物の挙動を追跡する。具体的には、材料の微細組織、水分状態、温度上昇量、強度、剛性等の熱力学モデルから求まる情報を構造手法に受け渡し、境界条件をもとに応力と変形場の解析を実行する。構成システム内で得られるひび割れの発生の有無や塑性損傷に関する機械的な材料情報は、熱力学システムに逐次還流されて、物質移動等の解析に使用する双方向型の完全相互連成の系である。

以上の概念を具現化するにあたり、双方向並行処理演算システムの開発を行った。本システムは、UNIX 及び Windows 等に代表される多重処理型のオペレーティングシステムの保有する利点を生かしたものであり、異なるコード、解析方法、また支配方程式を保有する複数のプログラムを、一つのプログラムにする事無く、互いの演算を監視し、情報を高速バス等で共有しながら、並行して個々の演算を可能とするシステムである。従って、材料熱力学モデルと構造挙動をそれぞれ司る各有限要素解析法は、それぞれの計算結果を、リアルタイムで各要素内の各ガウス点毎に種々の情報を共有する事が可能になる。この手法を用いれば、計算機のオペレーティングシステムにそれぞれの演算を制御させる事によって、異なるアーキテクチャ、解析スキーム、使用言語を問わず、既存の解析ソフトウェア資産をわずかな修正を施す事のみで、そのまま統合パッケージとして運用できるという長所を持つ。

本システムを用いた感度解析として、若材齢時における熱・収縮に起因する部材内部応力とひび割れ損傷、また損傷を介しての水分逸散量の増大、また外部からの腐食因子の侵入増大といった現象が解析により追跡可能になった。また、熱力学事象に起因する損傷のみならず、外荷重により発生したひび割れにより、腐食因子の侵入の程度が変化する現象も解析可能になった。しかしながら本手法においては、構造物内に発生する内部応力及び部材の損傷判定モデル、また損傷発生下におけるエネルギー・物質移動モデル等、構成システム内の材料モデルは極力簡便化し、また取り扱い可能な解析対象も限定されている。従って、コンクリート構造物の誕生から死までを任意の時空間で追跡可能な、真の「ライフスパンシミュレーション技術」の確立は未だ十分ではない。構成モデルに対する詳細な検討が今後必要とされる。しかしながら、提案した解析評価手法を用いる事によって、従来別途扱われてきた鉄筋コンクリート構造物の構造挙動と材料の品質変化の相互依存性をそのまま表現し、構造物の保有性能を時系列上で、総合的に評価可能である事を示したと認識している。

第 6 章は本章であり、本論文で得られた成果と今後の課題に関して章毎にまとめた。

謝辞

本論文を審査して頂きました。主査 前川宏一博士(東京大学工学系研究科教授)、副査 岡村甫博士(東京大学工学系研究科教授)、副査 友澤史紀博士(東京大学工学系研究科教授)、副査 魚本健人博士(東京大学生産技術研究所教授)、副査 堀井秀之博士(東京大学工学系研究科教授)、副査 堀宗朗博士(東京大学地震研究所助教授)に、深謝致します。

岡村甫博士、前川宏一博士には、著者がコンクリート研究室に所属してから6年の間、全ての研究段階において、数々の貴重な御指導を頂きました。また本研究に関する学術的指導のみならず、研究者及び工学者としての哲学、必要な姿勢・態度、及び研究の厳しき・楽しさを陰に陽に教えて頂きました。両先生から受けた影響は計り知れないものがあり、私がアカデミックな場で、研究・教育指導を志す契機ともなりました。深く御礼申し上げます。

友澤史紀博士、魚本健人博士、堀井秀之博士、堀宗朗博士には、本論文を眺めるにあたり貴重な御示唆を頂きました。厚く御礼申し上げます。

小澤一雅博士(建設省土木研究所建設マネジメント技術研究センター 主任研究員)には、常日頃から色々と御指導を頂きました。学部時代に小澤先生の「コンクリート工学」を受けた際、洗練された物腰と爽やかな弁舌に憧れを抱き、コンクリート工学に興味を持ち始めました。穏やかな笑顔の裏に隠された研究への厳しい姿勢と、酒を交わしながらの様々なお話は忘れられません。下村匠博士(長岡技術科学大学 助教授)には、研究室時代には学部4年の1年間、またその後は委員会活動等を通じて、折りにつけ御指導を頂きました。先生の妥協を許さず、実現を忠実に理解し説明しようとする態度は、研究を進めていく上で大きな勉強となりました。岸利治博士(東京大学工学系研究科 専任講師)には、最も身近な先輩として、様々な御指導を頂きました。細やかな心遣いと豪快なキップの良さを兼ね備えた先生の御人柄は、後輩の私にとって大変頼りがいがあり、幾度と無く支えて頂きました。また研究面では、緻密な論理を一つ一つ組み上げ、全体をバランス良く纏めていく先生的方法論には、深く感銘を受けました。厚く御礼申し上げます。

本論文で幾度となく触れた、熱力学連成解析システムDuCOMのメイン・ディベロッパーであるチョーベ・ラジェッシュ博士(靑島ガルブネットコミュニケーション)との議論は、本研究を進めていく上で極めて有意義なものでした。また、氏の天才的なひらめきと超人的な体力には、ただ驚かされるばかりでした。研究面のみならず、氏にベストフレンドとして接して頂き、共に夜の街に繰り出した事、インドで開催された氏の結婚式に出席した事、また私の実家である山梨に来て頂いた事等、印象深い思い出ばかりです。大変良き友人に恵まれたと感謝しております。

また、丸屋剛博士(大成建設株式会社)には、塩化物イオン移動を解析するにあたり、色々と御指導を頂きました。実験器具の取り扱い法等、実験方法に関するノウハウ、また過去に氏がなされた貴重なデータの提供を頂きました。深謝致します。

その他コンクリート研究室の皆様には、コンクリート研究室に在籍する間、多大なるご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

最後に、筆者が博士過程に進学する事に対して理解を示し、有形・無形のサポートを頂いた両親と家内に感謝します。

Appendix A

支配方程式一覧

付録図 A.1 から図 A.3 に連成解析システムにおいて取り扱う支配方程式群を示す。第一群として、材料熱力学を支配する質量・エネルギー保存式及び構造挙動を支配する釣り合い方程式を図 A.1 に示す。これらの熱力学保存則及び釣り合い式は、コンクリート材料のみならず、全ての材料システムの中で必ず満足しなければならない法則である。

同図 A.1 中に、コンクリート材料に関する物質・エネルギー・運動量の移動則、及び生成・逸散則を列挙する。質量・エネルギー保存式を構成する各方程式は、コンクリート材料に固有な物理量毎に異なる非線形関数であり、材料モデルによって記述される。本システムにおいては、物質・エネルギー（熱エネルギー、水分、塩化物イオン、二酸化炭素及び酸素）の移動及び生成・逸散に対して伴う、運動量の移動・生成項は極めて微量であるとし無視している。

物質・エネルギー・固体の状態・適合構成則として、図 A.2 に熱力学的物質平衡状態モデルである、水分平衡状態方程式、塩化物平衡式、Henry 則に基づく二酸化炭素・酸素平衡式、溶液中のイオン平衡式、及び平衡電位・電流密度式を示す。また図 A.3 に、ひずみ変形の適合則、温度・間隙水圧変形適合則、コンクリート固体構成則、空隙構造形成則を示す。これらの構成式に関しても、コンクリート材料特有の性質を考慮しモデル化される。

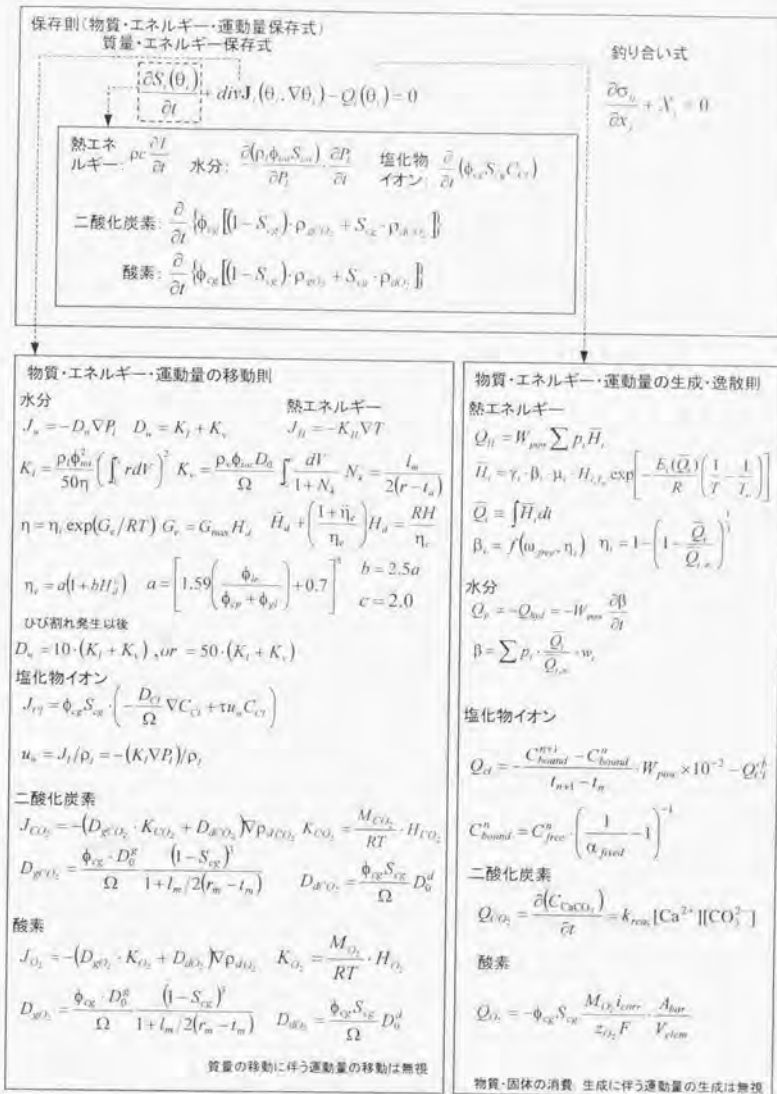


図 A.1 釣り合い式及び物質・エネルギー・運動量の保存・移動・生成・消散則

物質・エネルギー・固体の状態・適合・構成則

熱力学的物質平衡状態モデル

水分

$$P_i = \frac{p_i RT}{M_i} \ln RH = -\frac{2\gamma}{r_c}$$

$$I_a = \frac{0.525 \times 10^{-8} \cdot RH}{(1 - RH/RH_m)(1 - RH/RH_m + 15 RH)}$$

$$RH_m = \exp\left[\frac{-\gamma M_i}{p_i RT(r - r_c)}\right]$$

$$S_{sat} = \int \left[1 - \left(\frac{r - I_a}{r}\right)^2\right] dV'$$

$$S_{cond} = \int dV' = 1 - \exp(-Br) = S_v$$

$$S_w = RH$$

(Wetting stage)

$$S_{cond} = S_v + \int \left(\frac{S_v}{1}\right) dV' = S_v [1 - \ln S_v]$$

$$S_{ev} = RH^{0.001}$$

(Drying stage)

$$S_{cond} = S_v + \int \left(\frac{S_v}{1}\right) dV' = S_v - S_{sat} \ln S_v$$

$$S_w = S_{sat} RH^{0.005}$$

(Drying to wetting stage)

$$S_{cond} = S_v + \int \frac{S_v}{r} dV' = S_v [1 + \ln S_{sat} - \ln S_v]$$

$$S_w = 1 + (RH - 1) \left(\frac{S_{sat} - 1}{RH_{min} - 1} \right)$$

(Wetting to drying stage)

$$S_{ev} = S_{sat} + S_{cond}$$

$$S_{sat} = \frac{\phi_{ev} S_{ev} + (\phi_{ev} + \phi_{ev}) S_{ev}}{\phi_{sat}}$$

$$\omega_{sat} = \frac{\phi_{ev} S_{ev} (1 - T_{ev})}{W_{sat}}$$

塩化物イオン

$$\alpha_{diss} = 1 - 0.35(C_{tot} - 0.1)^{0.25}$$

$$0.543$$

$$I = \frac{C_{sat} \leq 0.1}{0.1 \leq C_{sat} \leq 3.0}$$

$$C_{sat} \leq 0.1$$

$$0.1 \leq C_{sat} \leq 3.0$$

$$3.0 \leq C_{sat}$$

$$C_{sat} = C_{ev} + C_{cond}$$

$$\alpha_{prec} = C_{sat} / C_{sat}$$

二酸化炭素

$$\rho_{gCO_2} = \frac{M_{CO_2}}{RT} \cdot H_{CO_2} \cdot p_{dCO_2}$$

酸素

$$\rho_{gO_2} = \frac{M_{O_2}}{RT} \cdot H_{O_2} \cdot p_{dO_2}$$

溶液中イオン平衡



$$K_w^+ = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad K_w^- = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad K_a = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad K_b = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_c = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]^2}{[Ca(OH)_2]} = \frac{[Ca^{2+}]}{[Ca(OH)_2]} \frac{K_w^2}{[H^+]^2}$$

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-]_e + [OH^-] + [HCO_3^-]_e + 2[CO_3^{2-}]_e$$

金属平衡電位式・電流密度式

$$E_{Ni} = E_{Ni}^0 + (RT/z_{Fe} F) \ln h_{Fe^{2+}}$$

$$E_{O_2} = E_{O_2}^0 + (RT/z_{O_2} F) \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right) / h_{OH^-}$$

$$= E_{O_2}^0 + (RT/z_{O_2} F) \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right) - 0.06 pH$$

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 - E_{Fe}$$

$$\eta^0 = (2.303 RT / \alpha z_{Fe} F) \log(i_a / i_0)$$

$$\eta^0 = -(2.303 RT / (1 - \alpha) z_{O_2} F) \log(i_i / i_0)$$

$$i_a / z_{Fe} F = O_2^{0.001} \quad i_{corr} = i_i$$

$$R_{corr} = \phi S \frac{M_{Fe} \cdot i_{corr}}{z_{Fe} F}$$

図 A.2 物質・エネルギー・固体の状態・適合構成則 (No.1)

物質・エネルギー・固体の状態・適合・構成則

空隙構造形成則

$$v = 2r_c \left[\left(G_s (1 + \rho_p \cdot W/P) \right)^{1/2} - 1 \right] \quad r_c = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} l_p$$

$$G_s = 0.79 (BF/350)^{1/2} \quad G_s \leq 0.91$$

$$V_s = \frac{\alpha W_{pss}}{1 - \phi_{ss}} \left(\frac{1}{\rho_p} + \frac{1}{\rho_s} - \frac{\beta}{W_{pss}} \right) \quad \phi_s = (l_p s \rho_p)^{1/2}$$

$$\alpha = \sum \rho_i \cdot \left(\frac{Q_i}{Q_{i,s}} \right) \quad \phi_{ss} = l_p \cdot \phi_{ss} - \phi_{ss}$$

$$\phi_p = 1 - l_p - (1 - \alpha) \frac{W_{pss}}{\rho_p} \quad \phi_{ss} = \phi_s + \phi_{ss} + \phi_{ss}$$

$$v_p = \rho_p v_s (1 + \beta/W_{pss}) (1 - \phi_{ss}) / (\rho_p + \beta/\rho_s)$$

$$s_p = 510 f_{cp} + 1500 f_{cp} + 3100 f_{cp}$$

$$\phi_s = (\phi_{ss} - \phi_{ss}) \cdot \left(\frac{\delta}{\delta_{ss}} \right)^n + \phi_{ss} \quad \rho_p = \frac{(1 + \beta)(1 - \phi_s)}{(1/\rho_p + \beta/\rho_s)}$$

$$W_{pss} = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \alpha \rho_p (1 + \beta) \quad W_{ss} = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \alpha \left[\frac{(1 + \beta)(1 - \phi_{ss})}{(1/\rho_p + \beta/\rho_s)} \right]$$

$$W_{ss} = \frac{4\pi(1 + \beta)}{1/\rho_p + \beta/\rho_s} \int_0^{l_p} (1 - \phi_s) (\delta + r_c)^2 d\delta$$

$$W_{ss} = W_{ss} + W_{ss}$$

$$\phi' = \phi(R_{COH2}) \quad 0.6 < R_{COH2} < 1.0$$

$$\phi' = 0.5 \cdot \phi \quad R_{COH2} \leq 0.6$$

$$A\delta_m^2 + B\delta_m + C\delta_m + F = 0$$

$$A = [n(1 - \phi_{ss}) + 3(1 - \phi_{ss})] / [3(n + 3)]$$

$$B = [n(1 - \phi_{ss}) + 2(1 - \phi_{ss})] / [n + 2]$$

$$C = [n(1 - \phi_{ss}) + (1 - \phi_{ss})] / [n + 1]$$

$$D = -[n(1 - \phi_{ss}) + (1 - \phi_{ss})] / [n + 1]$$

粒子接触前

$$\phi_{ss} = 1.0$$

粒子接触後

$$\phi_{ss} = 1 - (X + Y) / Z \quad \delta_{max} = k r_c$$

$$k = 2K \left\{ G_s (1 + \rho_p \cdot W/P) \right\}^{1/2} - 1$$

$$X = -n(1 - \phi_{ss}) \left[\frac{k^3}{3(n + 3)} + \frac{k^2}{n + 2} + \frac{k}{n + 1} \right]$$

$$Y = \frac{\alpha}{3} \left[\phi_{ss} + \beta \frac{\rho_p}{\rho_s} \right] \quad Z = \frac{k^3}{n + 3} + \frac{2k^2}{n + 2} + \frac{k}{n + 1}$$

$$\zeta = 19.0 f_{cp} + 1.5 f_{cp} + 1.0 f_{cp}$$

$$SA_s = \frac{3\delta_{ss}}{\zeta r_c^3 (1 - \phi_{ss})} (A\delta_m^2 + B\delta_m + C)$$

$$SA_s = 2\phi_s \int_{-B}^B \exp(-B/r) \ln r \quad SA_s = W_{ss} \cdot \alpha \cdot \phi_s$$

$$\phi(r) = \phi_s + \phi_{ss} \cdot l_p + \phi_{ss} \cdot l_p \quad l_p = 1 - \exp(-B/r)$$

コンクリート材料の強度、
静弾性係数、収縮変形抵抗性

$$f_c' = a \exp(-b \cdot V_{pss}) \quad a, b: \text{constant}$$

$$V_{pss} = \phi_{ss} \cdot \exp(-B_{ss} \cdot r_{ss}) \quad r_{ss} = 50 \times 10^{-3} [m]$$

$$E = 8.5 \cdot 10^3 f_c'^{1/3} \quad f_c' = 0.27 f_c'^{2/3}$$

温度変化に対する
自由ひずみ

$$\epsilon_T = \alpha \cdot \Delta T$$

間隙水圧に起因する
自由収縮ひずみ

$$\epsilon_{sh} = \phi_{ss} \cdot S_{ss} \cdot f_{pss} \cdot \frac{P_s}{E_{sh}}$$

$$E_{sh} = E/3$$

固体の変形適合式

コンクリート固体構成則

$$\epsilon_{ss} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad \epsilon_{ss} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}$$

$$\epsilon_{ss} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \epsilon_{ss} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\epsilon_{ss} = \frac{\partial v}{\partial z} \quad \epsilon_{ss} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\epsilon_{ss}(t) = \int \frac{1 + \psi(t, t')}{3K(t')} \frac{d\sigma_{ss}}{dt'} dt' + \epsilon_{ss} + \epsilon_{ss}$$

$$\epsilon_{ss} = \frac{1}{3} (\epsilon_{ss} + \epsilon_{ss} + \epsilon_{ss}) \quad \sigma_{ss} = \frac{1}{3} (\sigma_{ss} + \sigma_{ss} + \sigma_{ss})$$

$$\epsilon_{ss}(t) = \int \frac{1 + \psi(t, t')}{2G(t')} \frac{dS_{ss}}{dt'} dt'$$

$$\epsilon_{ss} = \epsilon_{ss} - \delta_{ss} - \epsilon_{ss} \quad S_{ss} = \sigma_{ss} - \delta_{ss} - \sigma_{ss}$$

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

$$\psi(t, t') = \psi^T [t_r^m + \chi (t - t')^n]$$

$$\psi^T = \psi^T (\text{mix proportion}, T)$$

$$t_r = t_r (\text{Temp. history})$$

$$m = m (\text{Comp. strength})$$

$$\chi = \chi (W/P)$$

$$\eta^T = \eta^T (\text{Temp. history})$$

図 A.3 物質・エネルギー・固体の状態・適合構成則(No.2)

Appendix B

入力情報, 出力定数, 材料変数一覧

付録表 B.1 に本システムの演算に必要な入力情報の一覧を示す。表中には省いてあるが、この他に解析対象の形状・寸法を規定する有限要素の x, y, z 節点座標、要素形状・種類の入力が必要である。表 B.1 中の入力情報は時刻 $t=0$ における変数初期値を与えると共に、材料定数の一部を決定する事になる(表 B.2)。その他の材料定数は、コンクリート一般の特性を示し、実験結果等を通じて決定される。以上の材料定数と全ての支配方程式を解析システム中で解く事によって、表 B.3 に示される変数が時間と空間に対して物理量として出力される。

表 B.1 入力情報一覧

P_e	各場所における間隙水圧の初期値 [Pa]
C_i	各場所における塩化物イオン濃度の初期値 [mol/l]
T	各場所における温度の初期値 [K]
$\rho_{gr,i}$	各場所における二酸化炭素密度の初期値 [kg/m ³]
$\rho_{gr,i}$	各場所における酸密度の初期値 [kg/m ³]
p_i	セメント鉱物 i の組成比率 ($C_2S, C_3S, C_4AF, C_3A, \text{gypsum}$)
ρ_F	粉体比重 [kg/m ³]

W/P	水粉体比
$W_{f,conc}$	単位粉体量 [kg/m ³]
V_c	骨材単位体積 [m ³ /m ³]
f_{cc}	粉体中のセメントが占める重量比
f_{sf}	粉体中のスラグが占める重量比
f_{fa}	粉体中のフライアッシュが占める重量比
ρ_{gr}	有機混和剤量 ($\gamma, (p_{gr})$)
BF	粉体のブレン値
A_{bar}	要素中に存在する鉄筋表面積
V_{elem}	鉄筋の存在する要素体積

表 B.2 材料定数の定義

ρ_l	液状水密度 [kg/m ³]
ρ_v	飽和水蒸気密度 [kg/m ³]
ρ_c	熱容量 [kcal/K.m ³]
D_a	大気中における水蒸気拡散係数 [m ² /s]
D_{cl}	溶液中の塩化物イオン拡散係数 [m ² /s]
D_a^g	大気中における二酸化炭素拡散係数 [m ² /s]
D_0^g	溶存二酸化炭素拡散係数 [m ² /s]
H_{CO_2}	ヘンリー定数 (二酸化炭素) [Pa.m ³ /kg]
M_{CO_2}	二酸化炭素分子数 [kg/mol]
D_0^g	大気中における酸素拡散係数 [m ² /s]
D_0^d	溶存酸素拡散係数 [m ² /s]
H_{O_2}	ヘンリー定数 (酸素) [Pa.m ³ /kg]
M_{O_2}	酸素分子数 [kg/mol]
l_m	気体分子の平均自由行程 [m]
Ω	細孔の屈曲度を表すパラメータ ($=(\pi/2)^2$)
η_l	理想条件下における液状水の粘性 [Pa.s]
G_{max}	非理想条件下において液状水流れに要する最大 Gibbs エネルギー ($=3500 \text{ kcal/mol}$)
τ	塩化物イオンの電気的相互影響による移動速度低減係数
K_H	熱伝導係数 [kcal/K.m.sec]
p_i	鉱物 i の組成比率
w_i	鉱物 i の水による水分消費量 [mol/mol]
$\bar{Q}_{i,\infty}$	鉱物 i の最終発熱量 [kcal]
$W_{f,conc}$	単位粉体量 [kg/m ³]

γ	初期水和発熱過程における有機混和剤、フライアッシュによる遅延効果を表す低減係数
μ_i	鉱物組成の相違による C_3S, C_2S の発熱速度の変化を表す係数
T_0	基準温度 [K]
R	気体定数 [J/mol.K]
k_{conc}	炭酸塩反応速度係数 [J/mol.s]
K_w	水の解離に対する濃度平衡定数 [mol/l]
K_a	炭酸・炭酸水素イオンの解離に対する濃度平衡定数 [mol/l]
K_b	炭酸水素イオン・炭酸イオンの解離に対する濃度平衡定数 [mol/l]
K_c	水酸化カルシウムの解離に対する濃度平衡定数 [mol/l]
K_{sp}^1	炭酸カルシウムの溶解度積 [mol]
K_{sp}^2	水酸化カルシウムの溶解度積 [mol]
F	ファラデー定数 [C/mol]
z_{Fe}	鉄の電荷数
z_{O_2}	酸素の電荷数
E_{Fe}^0	25°Cにおける鉄の標準電極電位 (V.SHE)
$E_{O_2}^0$	25°Cにおける酸素の標準電極電位 (V.SHE)
P^0	大気圧 [Pa]
M_{Fe}	鉄のモル数 [kg/mol]
i_0	交換電流密度 [A/m ²]
ρ_F	粉体比重 [kg/m ³]

ρ_s	水和結合水比重[kg/m ³]	f_m	粉体中のスラックが占める重量比
ϕ_{sp}	C-S-H ゲル粒子の保有空隙率(=0.28)	f_h	粉体中のフライアッシュが占める重量比
ϕ_m	内部生成物の保有空隙率(=0.28)	r_{eq}	等価球体半径[m]
l_e	層間空隙の厚さ(=2.8×10 ⁻¹⁰ [m])	$s a_g$	水和生成物の比表面積[m ² /kg]
s_l	層間空隙の厚さ(=2.8×10 ⁻¹⁰ [m])	r_m	最小細孔半径[m]
n	外部生成物の空隙率分布を決定するパラメータ	M_w	水の分子量[kg/mol]
s	粒子平均間隔	γ	液状水の表面張力[N/m]
r_0	平均粉体粒子半径[m]	V_g	骨材単位体積[m ³ /m ³]
G_0	最大充填率	α_c	コンクリートの弾性係数[1/K]
l_{gms}	粉体粒子の中心間平均間隔	f_{pss}	全体体積に占める粉体割合
ζ	水和生成物の体積・表面積比[nm]	δ_g	クロネンガーデルタ
f_{pc}	粉体中のセメントが占める重量比	ν	Poisson 比

表 B.3 出力変数の定義

t	時間[s]	r_s	吸着水を考慮した液状水が存在する最大細孔半径[m]
P_l	空隙内液状水圧[Pa]	N_k	Knudsen 数
C_{el}	塩化物イオン濃度[mol/l]	u_a	液状水流れの速度ベクトル[m/s]
T	温度[K]	J_l	液状水の流束[kg/m ² .s]
ρ_{gCO_2}	気相二酸化炭素密度[kg/m ³]	D_{gCO_2}	空隙を通過する気相二酸化炭素拡散係数[m ² /s]
ρ_{hCO_2}	溶存二酸化炭素密度[kg/m ³]	D_{hCO_2}	空隙を通過する溶存二酸化炭素拡散係数[m ² /s]
ρ_{gO_2}	気相酸素密度[kg/m ³]	D_{gO_2}	空隙を通過する気相酸素拡散係数[m ² /s]
ρ_{hO_2}	溶存酸素密度[kg/m ³]	D_{hO_2}	空隙を通過する溶存酸素拡散係数[m ² /s]
J_q	熱流束[kcal/m ² .s]	Q_H	熱エネルギー生成項
J_w	水の流束[kg/m ² .s]	Q_P	水分生成・逸散項
J_{el}	塩化物イオンの流束[mol/m ² .s]	Q_{ms}	水和による水分消費項
J_{CO_2}	気体及び溶存二酸化炭素の流束[kg/m ² .s]	Q_d	固定塩化物への相変化による自由塩化物逸散項
J_{O_2}	気体及び溶存酸素の流束[kg/m ² .s]	Q_{cs}	炭酸化による固定塩化物遊離項
D_w	水分移動係数[kg/Pa.m.s]	Q_{CO_2}	炭酸化反応による二酸化炭素消費項
K_l	液状水移動係数[kg/Pa.m.s]	Q_{cs}	鋼材腐食による酸素消費項
K_v	水蒸気移動係数[kg/Pa.m.s]	β	単位粉体重量あたりの結合水重量[kg/kg]
η	非理想条件下における液状水の粘性[N.s/m ²]	\bar{Q}_i	鉱物 i の積算発熱量[kcal]
η_e	非理想条件下における液状水の有効粘性[N.s/m ²]	\bar{H}_i	鉱物 i の単位重量あたりの水和発熱速度[kcal/kg.s]
G_e	非理想条件下において液状水流れに要する付加的 Gibbs エネルギー	$H_{i,0}$	基準温度 T_0 における鉱物 i の基準発熱速度[kcal/kg.s]
H_d	仮想空隙内相対湿度		
r	細孔半径[m]		
V	正規化細孔容積[m ³ /m ³]		

E_i (2)	鉱物 i の活性化エネルギー[kcal/K/kg.s]	Q_{surf}	単位時間あたりに金属表面に供給される酸素量[mol/m ² .s]
β_i	自由水(析出空間)の減少による発熱速度の低減を表す係数	R_{surf}	鉄筋腐食速度[kg/m ² .s]
ω_{free}	自由水率	V_c	水和生成物体積[m ³ /m ³]
η_i	正規化された鉱物 i の内部生成層厚	W_i	水和生成物重量[kg/m ³]
C_{bound}^+	固定塩化物量(ステップ n)[wt% of cement]	α	鉱物の平均水和水
C_{free}^+	自由塩化物量(ステップ n)[wt% of cement]	ρ_g	ゲル粒子の乾燥密度[kg/m ³]
α_{fixed}	固定化係数	ϕ_{cp}	毛細管空隙の空隙率
C_{CaCO_3}	炭酸カルシウム濃度[mol/l]	ϕ_{gl}	ゲル空隙の空隙率
i_{corr}	腐食電流密度[A/m ²]	ϕ_{in}	層間空隙の空隙率
RH	相対湿度	ϕ_{out}	全空隙率
l_{av}	空隙中の吸着層厚さ[m]	ϕ_{ex}	最外殻部における水和生成物の空隙率
RH_{ex}	半径 r [m]の空隙を完全に飽和させる相対湿度	ϕ_{fs}	粉体粒子表面から50の位置における空隙率
S_{adv}	吸着層の占める飽和度	δ_m	外部生成物層の厚さ
S_{cond}	凝縮水の占める飽和度	W_t	全水和生成物の重量
S_i	処女浸潤過程における凝縮水の占める飽和度	W_{in}	内部生成物の重量
r_{max}	浸潤過程において過去に飽和を経験した最大細孔半径[m]	W_{ex}	外部生成物の重量
S_{max}	乾燥過程において過去に経験した最小飽和度	SA_c	毛細管空隙の比表面積[m ² /m ³]
S_{max}	浸潤過程で経験した層間空隙の最大飽和度	SA_g	ゲル空隙の比表面積[m ² /m ³]
S_{min}	乾燥過程で経験した層間空隙の最小飽和度	B_i	空隙径分布密度関数の形状を決定するパラメータ
RH_{min}	乾燥過程で経験した最小相対湿度	E	瞬間剛性係数[Pa]
S_{cp}	毛細管空隙、及びゲル空隙の飽和度	f_c	引張強度[Pa]
S_g	層間空隙の飽和度	X_i	i 方向外力[Pa]
S_{tot}	全飽和度	u	x 方向変位[m]
C_{free}	自由塩化物量[wt% of cement]	v	y 方向変位[m]
C_{bound}	固定塩化物量[wt% of cement]	w	z 方向変位[m]
C_{sh}	全塩分量[wt% of cement]	t	載荷時間[s]
E_{Fe}	鉄の標準電極電位(V.SHE)	ε_{ij}	ひずみテンソル
E_{O_2}	酸素の標準電極電位(V.SHE)	σ_{ij}	応力テンソル
E_0	腐食電池の起電力(V)	ε_{av}	平均体積ひずみ
η^a	アノードにおける過電圧[V]	σ_{av}	平均体積応力
η^c	カソードにおける過電圧[V]	ε_{fl}	温度変化に対する自由ひずみ
I_a	アノードにおける電流密度[A/m ²]	ε_{sh}	間隙水圧に起因する自由収縮ひずみ
i_c	カソードにおける電流密度[A/m ²]	E_{sh}	収縮に対する変形抵抗性[Pa]
i_L	酸素拡散律速下の限界電流密度[A/m ²]	f_c	圧縮強度[Pa]

付録B 入力情報, 出力定数, 材料変数一覧

F_{pore}	50nm 以上の径を持つ毛細管空隙の正規化体積	ϕ^I	コンクリートの配合, 温度の影響を表す係数
S_y	偏差応力	i_c	温度履歴の影響を表す係数
K	瞬間体積剛性係数[Pa]	m	圧縮強度の関数となる係数
G	瞬間せん断剛性係数[Pa]	λ	水粉体比の影響を表す係数
φ	クリープ関数	η^I	温度履歴の影響を表す係数

Appendix C

並行演算処理システムの機構、共有ファイル形式及び共有項目

C.1 並行演算処理システムの機構

本文 5.2 節において、並行演算処理システムの概要に触れた。ここでは、並行演算処理システムの具体的な機構を述べる。前述した様に、本システムは多重処理型(特に UNIX)のオペレーティングシステムの保有する利点を生かしたものである。処理にあたっては、取り扱いの簡便性を最優先に置き、簡略な手法を構築している。すなわち現時点では、計算の効率性を最適化したシステムとは言い難い。将来的には、ベクトル処理方式に代表される真の並列処理アルゴリズムと、提案手法の概念を用いる事によって、より高速でより大規模な解析計算が可能になると認識している。並行演算処理システムのフローを図 C.1 に示す。はじめに初期化として、複数のプロセス間における信号の授受に必要なシステム関数等の準備、また個々のジョブを特定するためのプロセス ID を取得する。次に他のプロセスから信号を受信した時点で、情報を共有記憶領域から取りだし、各数値解析手法のメインソルバーを用いて計算を行い、1 ステップが終了した時点で、計算結果をメモリに書きこむ。ここで、所定の解析時間を終了していなければ、他のプロセスが存在するか否かを判定する。他のプロセスの存在が確認されれば、再開命令を送信して、自らのプロセスは待機状態となる。また、他のプ

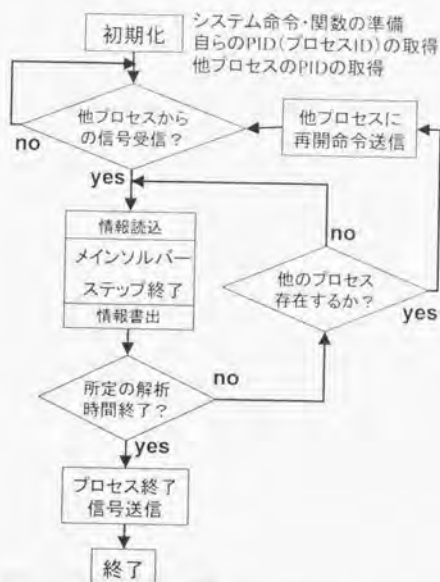


図 C.1 並行演算処理システムの機構

プロセスが計算を既に終了して、存在しない場合には、計算をそのまま継続する。以上の様に、各解析プログラムのメインソルバーの前後に、並行演算に必要なサブルーチンを追加するのみで、既存の解析資産がそのまま運用可能になる。

C.2 共有ファイル形式

ここでは、第 5 章で述べた並行演算処理システムに用いる共有ファイル形式を記す。熱力学システム DuCOM 及び構造解析システム COM3 間で共有するファイルは、バイナリー形式のダイレクトアクセス型ファイルとして定義した。共有される材料変数は単精度実数型とし、共有バイナリーファイルのレコード長さは 4 バイトとした。共有ファイルは、大別して解析対象の一般情報が格納される Main Header 部、時間に関連する情報が格納される Time Data 部、及び各要素各ガウス点毎の材料物性値を格納する Main Data 部から構成される。Time Data 部及び Main Data 部に格納される情報は、1 ステップ毎に書き換えが実施される。また Main Data 部に保存される材料物性値の共有数・種類は、

解析プログラム内(現在は DuCOM, datain.pl)において、容易に変更が可能である。

共有ファイルのフォーマットを図 C.2 に示す。Main Header 部にはプログラムのバージョン情報、解析要素の全要素数(J)、各要素の基本情報を記憶するヘッダ部の大きさ(L)、複数のシステムで共有する材料情報の総数(M)、Time Data 部が存在する出発番地(STPT)が格納されている。

Time Data 部には、現在のステップの時刻及び、現在と前のステップの時間差 Δt が記録される。本論文で用いたシステムでは、DuCOM 内で時間分割が動的に決定されるため、COM3 では最終ステップでの時刻のみを入力ファイルで規定し、時間分割は共有ファイル Time Data 部を通じて DuCOM に委ねるものとしている。

Main Data 部には、各要素各ガウス点に対して、種々の材料物性値が保存される。ここでは、要素番号 1~J 毎に共有データ群が構成される。各要素ブロックの先頭には、要素ヘッダが用意され要素番号、要素のガウス積分次数が格納される。続いて、各ガウス点毎に共有情報が記録される。要素ブロックと同様に、ガウス点毎の共有情報ブロックの先頭には、ガウス点ヘッダが確保され、ガウス点番号が記される。ヘッダの後には前ステップ (at $t-\Delta t$) 及び現在のステップ (at t) における各種材料特性値が保存される。以上の共有ファイルを通じて、複数の解析システムは、各ステップの計算開始前に別の解析システムから得られた情報を読み込み、並行処理演算が進行する。

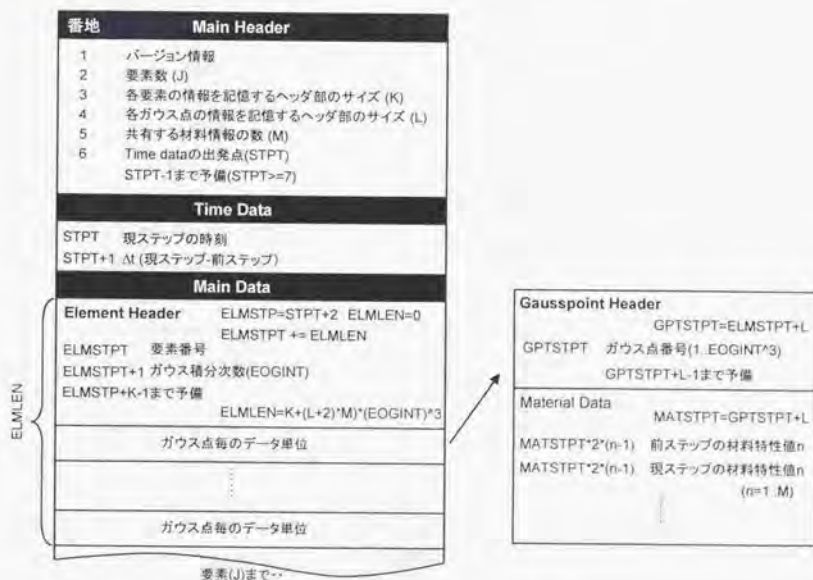


図 C.2 共有ファイル形式

C.3 共有項目

熱力学システムと構造解析システム間で共有される材料出力値を以下に示す。材料出力値の Index 番号は、DuCOM(Ver3.21)内の mk 配列(材料特性値を格納する配列)と同一の番号を表記している。現時点においては、No.52 のひび割れ損傷の有無は構造解析手法 COM3 内で、またその他の材料ライブラリーは、熱力学システム DuCOM 内で算定される。これらの計算出力値は、現在及び前ステップの値が保存され、共有ファイルを介して外部解析手法に受け渡される。各材料特性値は、本文第 2 章～第 5 章で述べた材料物理モデルに従って導出される。

Index Description

1	:= Current humidity [RH]
7	:= Total heat generated by C_3A , QAC_3A [kcal/kg].
8	:= Total heat generated by C_3S , QAC_3S [kcal/kg].
9	:= Total heat generated by C_4AF , QAC_4AF [kcal/kg].
10	:= Total heat generated by C_2S , QAC_2S [kcal/kg].
11	:= $QAMonoSulfate$ [kcal/kg].
12	:= Heat generated by Slag, $QASlag$ [kcal/kg].
13	:= Heat generated by Flyash, $QAFlyAsh$ [kcal/kg].
14	:= Total accumulated heat, QA [kcal/kg]
15	:= parameter $FRCSET$.
16	:= parameter $FRCSMN$.
17	:= W_{free}/W_{powder} [%].
18	:= Compressive strength $f_c(Concrete)$, [MPa]
19	:= Chemically combined water per unit volume of concrete[kg/m ³].
20	:= Degree of hydration.
21	:= Temperature history [K].
22	:= Bulk liquid only conductivity [kg/Pa.m.s].
23	:= Total paste porosity.
24	:= Layer zone porosity.
25	:= Gel zone porosity.
26	:= Capillary zone porosity.
27	:= Concrete water content [kg/m ³].
28	:= Normalized cluster thickness $T_{cluster}/T_{max}$.
29	:= The amount of $CaOH_2$ in concrete [kg/m ³].
30	:= Accumulated heat of monosulfate C_3A , $QAMNA$ [kcal/kg].
31	:= Accumulated heat of monosulfate C_4AF , $QAMNF$ [kcal/kg].
32	:= Accumulated heat of ettringite C_3A , $QAETA$ [kcal/kg].

- 33 := Accumulated heat of ettringite C4AF, QAETF [kcal/kg].
- 36 := shrinkage strain [micro]
- 37 := Elasticity (from fc)
- 38 := Effective water factor for slag
- 39 := Effective water factor for flyash
- 40 := Max/Min. of RH in capillary's history
- 41 := Max/Min. of RH in gel's history
- 42 := Max/Min. of RH in interlayer's history
- 43 := Adsorbed surface area for gel [m^2/g]
- 44 := Adsorbed surface area for capillary [m^2/g]
- 45 := Free water for ions transport [kg/m^3]
- 46 := Hysteresis Branch number of capillary.
- 47 := Hysteresis Branch number of gel.
- 48 := Hysteresis Branch number of interlayer.
- 49 := Saturation of capillary.
- 50 := Saturation of gel.
- 51 := Saturation of interlayer.
- 52 := Cracking factor.
- 53 := B parameter of Gel
- 54 := B parameter of Capillary
- 55 := dP/dx (pore pressure grad. in X)
- 56 := dP/dy (pore pressure grad. in Y)
- 57 := dP/dz (pore pressure grad. in Z)
- 58 := Bound Chloride [wt% of cement]
- 59 := Total Chloride [wt% of cement]
- 62 := Dissolved O_2 gas [g/cm^3]
- 63 := O_2 Consumption [$\text{g}/\text{cm}^3.\text{s}$]
- 64 := I_{corr} [A/m^2]
- 65 := E_{corr} [V]
- 66 := Corrosion rate [$\text{g}/\text{cm}^3.\text{s}$]
- 67 := O_2 Supply [$\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$]
- 68 := Accumulated Corrosion [g/cm^2]
- 69 := I_{lim} due to shortage of available O_2 [A/m^2]
- 70 := Concentration of Proton in pore solution [mol/l]
- 73 := pH of pore solution
- 74 := Dissolved H_2CO_3 [mol/l]
- 75 := Dissolved CaOH_2 [mol/l]
- 76 := Concentration of Ca^{2+} [mol/l]

- 77 \Rightarrow Accumulated CaCO_3 [mol/l]
- 80 \Rightarrow Solubility of CaOH_2 [mol/l]
- 82 \Rightarrow Porosity decreasing parameter due to carbonation

