

論文  
[1076] コンクリートの炭酸化とその評価

○正会員 小林一輔（東京大学生産技術研究所）  
正会員 宇野祐一（ショーボンド建設(株)技術研究所）

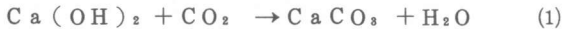
1 はしがき

コンクリートの炭酸化の速度に影響を与える要因としては、湿度、温度、CO<sub>2</sub>濃度などの環境要因と、セメントの種類、混和材料、水セメント比、養生条件、締固めの程度などの材料・配合および施工的な要因に大別され、これらの要因効果を明らかにした研究報告は内外を通じて膨大な数になる。さらにわが国では中性化速度の推定式として、所謂“岸谷式”が一般的に用いられている。

一方、この数年来、コンクリート構造物の劣化度調査が各方面で盛んに行われるようになり、これにともなって炭酸化深さの測定結果を明らかにした報告書も数多く公表されているが、これらの中には最近、実際の構造物のコンクリートの炭酸化速度が、岸谷式による推定値に比べて異常に大きいことを指摘しているものが目立っている<sup>1)</sup>。この原因として各報告は施工不良などによるものであるとしているが、本文はこれ以外にコンクリートの炭酸化を著しく促進する要因としてコンクリート中のアルカリがあり、しかもこの影響は孔隙水の移動が活発に行われる部位に顕著にあらわれることを指摘したものである。本文ではさらに以上のような条件が揃った構造物のコンクリートには異常に進行した炭酸化とともに、その表面に種々の析出物（白華、エフロレッセンス）が多く認められること、炭酸化が進行すると、セメント硬化体組織としてのC-S-Hの分解をとまなうことがあることを明らかにしている。

2 コンクリートの炭酸化と孔隙水

コンクリートの炭酸化は水の存在のもとに、以下のような反応によって進行すると言われている。



上式はまた次のように表わすこともできる。



すなわち、反応はコンクリートの毛管孔隙中の孔隙水の成分と深くかかわってくる。孔隙水の成分は、表-1より明らかのように、その大半はNaイオンとKイオンおよびこれと平衡状態にある水酸イオンであって、Caイオンの濃度はわずか0.0004~0.0036モル程度に過ぎない。このような成分から成る孔隙水のpHは一般に、12~13程度の値を示し、相当に高いことが知られている。CaCO<sub>3</sub>はpHの

表-1 モルタルの孔隙水の組成<sup>2)</sup>

材令 (日)	濃 度 (当量/l)				
	Ca <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
7	0.0028	0.0846	0.0696	0.154	0.144
28	0.0036	0.0653	0.0470	0.112	0.118
91	0.0007	0.0544	0.0279	0.082	0.081
182	0.0004	0.0411	0.0152	0.056	0.059

セメント：普通ポルトランドセメント  
Na<sub>2</sub>O 等価百分率：0.52%  
水/セメント：0.50，安山岩砂/セメント：2.25  
供試体は40℃，100%R.H.の雰囲気下に所定材令保存したのち孔隙水の抽出を行なった

高い溶液にはほとんど溶解しないので（図-1参照）、(2)式によって生成するCaCO<sub>3</sub>は固体として析出する。このためにCaイオンの濃度が低下するので、水和生成物としての固体のCa(OH)<sub>2</sub>が濃度低下分だけ孔隙水中に溶解する。以上の過程がくり返されて、コンクリートの炭酸化は進行するが、その速度は孔隙水のpHに依存する。孔隙水のpHが

低い場合には  $\text{CaCO}_3$  の溶解量が増加し、 $\text{Ca}$  イオンが系から除かれることが少ないので炭酸化の進行は抑制される。

即ち、孔隙水の pH が大きいほど、またこのような大きい pH の値が持続される期間が長いほど、コンクリートの炭酸化の速度も大きいことになる。さて、孔隙水の pH はコンクリート中のアルカリ量、即ち、セメント中のアルカリ分、海砂や混和剤中の塩化物イオンなどが多いほど高くなる。この高い値が持続されるためにはコンクリート内部を通じて孔隙水の移動が行われる必要がある。本文ではこれを確かめるために、アルカリ量を変化させたモルタル供試体を用いて促進炭酸化試験を行った。

### 3 炭酸化とアルカリ量及び孔隙水の移動

#### 3. 1 実験方法

供試体は  $\phi 5 \times 10 \text{ cm}$  の円柱体であって、モルタル中のアルカリ量を変えるために、普通ポルトランドセメント A ( $\text{R}_2\text{O} = 0.57\%$ ) をベースとし、 $\text{NaOH}$  を添加して  $\text{R}_2\text{O}$  を 0.9%、1.2% 及び 1.5% に変化させた。セメントの化学成分を表-2 に示す。なお、細骨材には豊浦標準砂を使用した。モルタルの配合は水セメント比を 40%、50% 及び 60% の 3 種とし、それぞれフロー値が 180 mm となるように単位水量を定めた。なお、一部の試験には塩化カルシウムをモルタル 1  $\text{m}^3$  当たり、1.2 kg、2.4 kg 及び 3.6 kg 添加した。孔隙水の移動をシミュレートする試験は、円柱体の中心部に直径 8 mm の中空部分を設け、促進炭酸化の期間を通じて pH = 13 の水を供給した(写真-1)。

供試体は打込み後、温度 20℃ の噴霧養生室にて 28 日間湿潤養生を行った後、炭酸化促進試験槽(朝日科学:ルネイヤー)を用いて、 $\text{CO}_2$  濃度 10%、温度 20℃、湿度 60% R.H. の条件下に所定の日数保存したのち、呈色反応(フェノールフタレイン 1% エタノール溶液)によって炭酸化深さを測定した。さらに、一部の供試体については水銀圧入式ポロシメーターによる細孔構造の解析ならびに熱分析(DTA)を行った。なお、炭酸化深さは円柱体の圧裂試験を行った直後に、その破断面にフェノールフタレイン溶液を吹付け、非発色部の面積を画像解析装置を用いて測定し、求めた。発色部と非発色部の境界は偏光顕微鏡を用いて確認を行った。

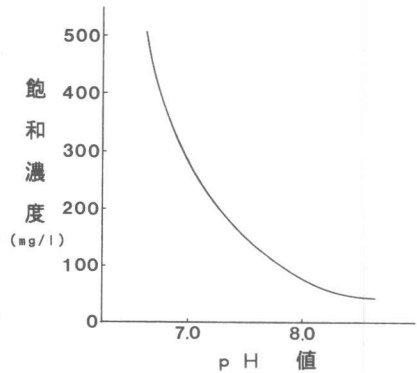


図-1  $\text{CaCO}_3$  の水に対する溶解度と pH との関係

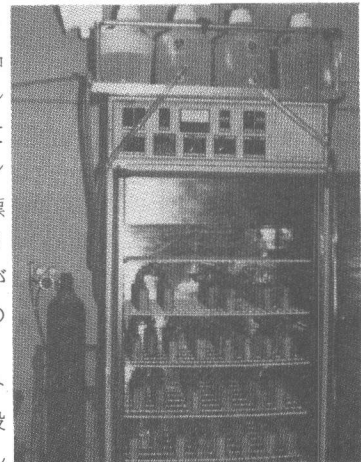


写真-1 孔隙水の移動をシミュレートした実験装置

表-2 セメントの化学組成

	ig-loss	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{R}_2\text{O}$
A	1.1	22.1	4.8	2.9	64.9	1.4	1.9	0.24	0.50	0.57
B	0.7	21.2	5.7	3.4	64.3	1.8	1.9	0.16	0.23	0.31

### 3. 2 実験結果と考察

図-2は $W/C=50\%$ 、 $R_2O=0.57\%$ の場合の平均炭酸化深さを基準にとって、各条件の平均炭酸化深さの比を炭酸化比として示したもので、促進炭酸化8週における結果である。

この図から明らかなように、水セメント比が一定の場合には炭酸化は $R_2O$ の値の増加とともに増大しており、この傾向は水セメント比が60%の場合に顕著である。各水セメント比毎に、 $R_2O=0.57\%$ の場合を基準として、 $R_2O=1.2\%$ の場合の炭酸化の進行度を比較すると、 $W/C=40\%$ の場合が約7倍、 $W/C=50\%$ の場合が約2倍、 $W/C=60\%$ の場合が1.7倍程度となり、アルカリが炭酸化を促進することを示している。一方、図-3は孔隙水の移動をモデル化した供試体による実験結果を、図-2の $W/C=50\%$ の場合と対比して示したもので、炭酸化比は図-2の場合の $W/C=50\%$ 、 $R_2O=0.57\%$ の場合を基準にしている。この図から明らかなように、セメントの $R_2O$ の値が所謂、低アルカリセメントの範囲にある場合には普通供試体とほぼ同程度の炭酸化を示しているが、 $R_2O$ の値が増大するとともに炭酸化は急激に進行し、普通供試体の炭酸化の進行との差が大きくなる。例えば、 $R_2O=1.5\%$ の場合の炭酸化比は普通供試体の場合は約2.5であるが、人工孔隙水を供給する供試体では、この値は4.5となる。

図-3に示したような孔隙水の移動をモデル化した供試体を用いた場合に炭酸化が異常な速度で進行する理由は、孔隙水のpHが高い状態が持続するためと考えられ、前述の推論が裏付けられたことになる。図-4は $R_2O$ が1.5%の場合について、促進炭酸化期間と平均炭酸化深さとの関係を示したものである。この図から明らかなことは、普通供試体の炭酸化は3週以降は殆ど進行しないのに対し、孔隙水供試体はこの時点を超えてもお直線的に炭酸化が進行していることであって、孔隙水のpHが高い値に持続されれば炭酸化も長期にわたり継続して進行すると

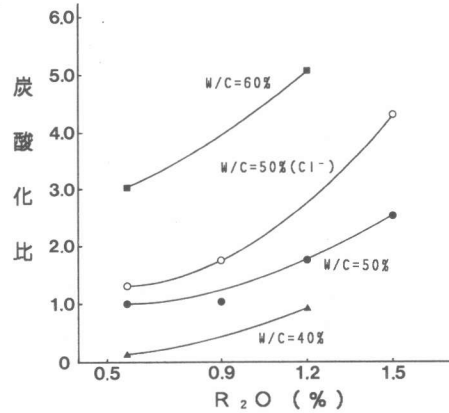


図-2 アルカリ量と炭酸化比との関係

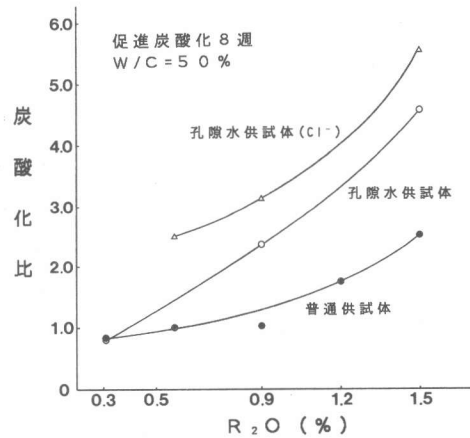


図-3 アルカリ量と炭酸化比との関係 (孔隙水供試体)

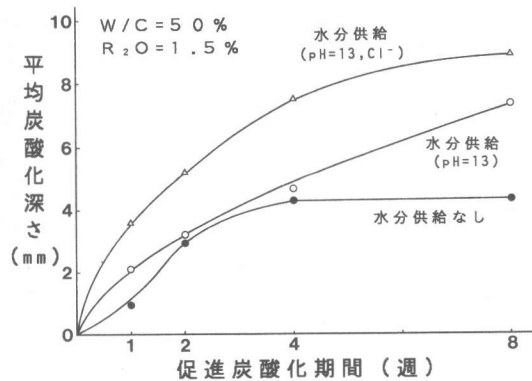


図-4 炭酸化の条件が平均炭酸化深さに及ぼす影響

いう前述の推論を裏付けている。この図及び図-4で注目されるもう1つの点は、 $\text{CaCl}_2$ を $2.4 \text{ kg/m}^3$ 添加した場合の炭酸化挙動であって、初期の段階から炭酸化速度が異常に大きく、この傾向は8週近くまで認められる。この理由の1つとしては、 $\text{CaCl}_2$ が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度積を下げるためと考えられる<sup>8)</sup>が、その確認は今後の課題としたい。さて、図-4のような孔隙水の移動をとまなう条件下における炭酸化が特異なものであるのかを確かめるために、炭酸化部と非炭酸化部の細孔構造を調べたものが図-5である。この図より、 $20 \text{ \AA} \sim 1 \times 10^5 \text{ \AA}$ までの全細孔量は炭酸化によって減少しており、さらに細孔半径に関しては約 $400 \text{ \AA} \sim 1 \times 10^4 \text{ \AA}$ の範囲の細孔が著しく減少し、これ以上の粗大な細孔が増大している。この傾向は、依田が屋外に5年間暴露した試験体の測定結果<sup>4)</sup>とほぼ一致している。

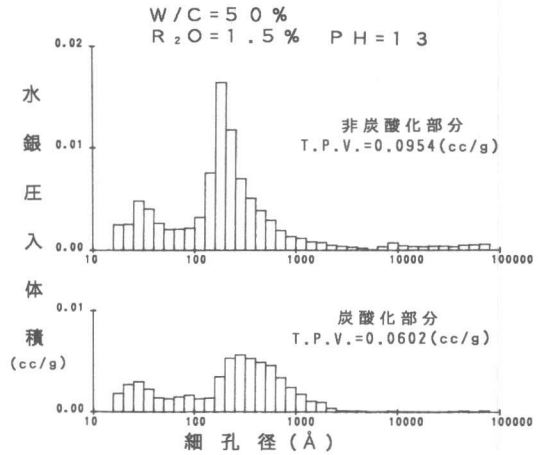


図-5 炭酸化部と非炭酸化部の細孔構造

#### 4 コンクリート構造物における炭酸化と析出物

##### 4. 1 概要

コンクリート中のアルカリの多い構造物に孔隙水の移動(migration)があると、その部分にはアルカリの濃縮を生じ、炭酸化やアルカリ骨材反応を促進するのみでなく、写真-2に示すような白華現象や写真-3に示すような炭酸石灰の析出物を生じ、このような個所では往々にして、C-S-Hの炭酸化による分解がおきていることがある。本節ではこれらの点についてとりあげることにする。

##### 4. 2 炭酸化とアルカリの濃縮と白華

図-6は写真-2に示すような白華現象が周期的に生ずる建物基礎のコンクリートから採取したコアを用いて、表面から内部へEPMAによる線分析を行った結果であるが、NaとKのX線強度が表面に近づくに従って高くなっており、アルカリの濃縮を生じていることを示している。一方、図中の変色域とはコア採取時よりすでに漂白されたような色に変っていた部分で、あとで述べるように完全に炭酸化していた部分であって、炭酸化の速度は岸谷式による推定値の約3.5倍である。このような建物基礎や橋脚の地表面附近は土中の水分が構造物の毛管孔隙を通じて移動しやすいので、アルカリの濃縮を生じやすく、従って炭酸化の進行速度も大きい。さらに、このような場所で

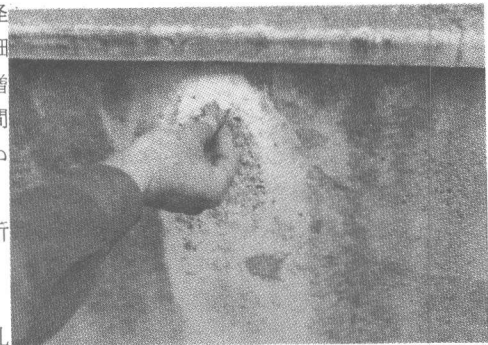


写真-2 建築基礎に発生した白華

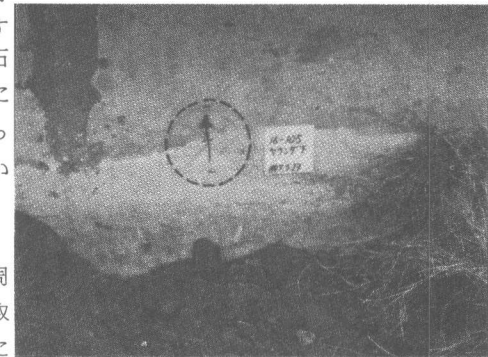


写真-3 建築基礎の地表面附近に析出した炭酸石灰

は白華や、写真-3に示すような炭酸石灰の析出をともなうことが特徴である。白華は白い綿毛状の析出物で、アルカリ分がNa<sub>2</sub>O換算で1%をこえるようなセメントを用いた場合によく発生すると言われている。<sup>4)</sup> 図-7は写真-2に示した個所から採取した析出物をX線回折試験によって調べた結果であるが、炭酸ソーダと重炭酸ソーダが多量に含まれていることがわかる。

#### 4. 3 炭酸化と炭酸石灰の析出

図-8は写真-3に示した建物基礎(南側)のコンクリートから採取したコアの表面から内部へのEPMAによる線分析の結果を示したもので、Naの濃縮現象と同時に表面に近くなるほどCaが減少していることがわかる。

この部分は写真-3より明らかなように白色の溶出物が地表面に沿って固着しており、その主成分は炭酸カルシウムであると考えられ、図-8の表層部においてCaとCが減少しているのは炭酸化によって生成した炭酸カルシウムが溶出したことを示しているものと思われる。従来この種の現象はエフロレッセンスと称されてきたが、実際に構造物に発生している現象とこれを生ずるメカニズムとの関係については必ずしも明確にされておらず、白華との関係も何となくあいまいであった。

#### 4. 4 エフロレッセンスの発生機構

筆者らの見解によれば、白華現象は孔隙水のpHが高い状態に保たれている間によく発生し、しかも炭酸化もこの間に急速に進行するが、何等かの原因によって孔隙水のpHが低下してくると、次式の反応により、炭酸化によって生成したCaCO<sub>3</sub>が溶解してコンクリート表面に流出し、再びCaCO<sub>3</sub>となって固着したものが、



写真-3のような析出物であると考えられる。図-9は炭酸化によって細孔壁に析出したCaCO<sub>3</sub>が、孔隙水のpHの低下にともなってCa<sup>2+</sup>とCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に解離し、同時に大気中のCO<sub>2</sub>が溶け込んで生成したH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の解離によって最終的には(3)式が進行することを示したものである。

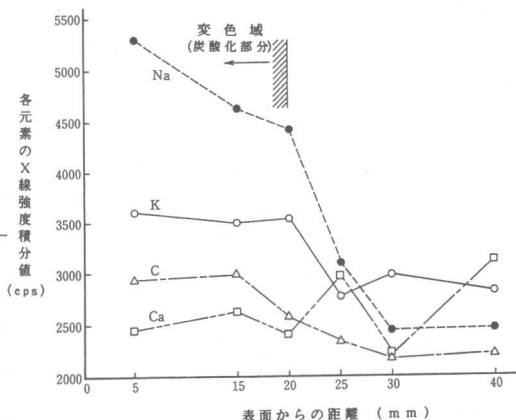


図-6 表面から内部にかけての各元素の分布状態

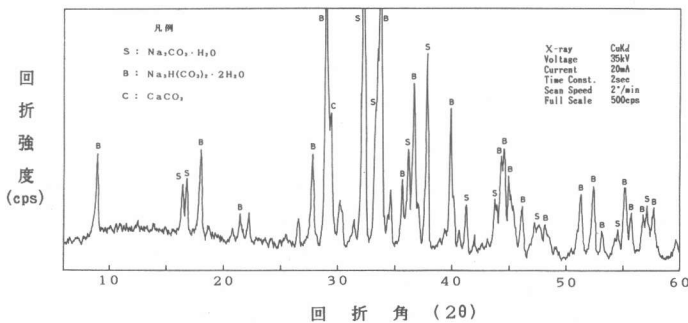


図-7 白華成分のX線回折図

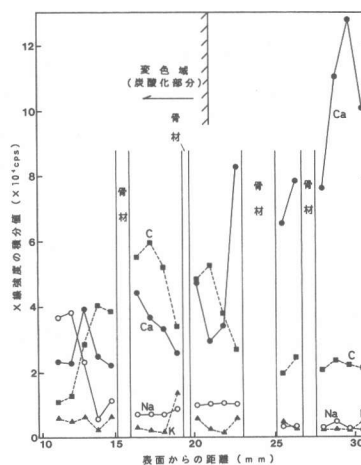


図-8 表面から内部にかけての各元素の分布状態

即ち、エフロレッセンスとは孔隙水の高い pH とその移動およびこれによる炭酸化の過程と引続いて生ずる孔隙水の pH の低下にともなう時系列的な現象の総称とみなすことができる。

#### 4. 5 C-S-Hの炭酸化

表-3は図-7(写真-2)および図-9(写真-3)において変色部と記した異常な炭酸化部分と非変色部分について熱分析を行った結果であるが、この表で注目を要する点は変色部におけるCaCO<sub>3</sub>の量が試料全重量の34~37%に達することである。非変色部におけるCa(OH)<sub>2</sub>がすべてCaCO<sub>3</sub>に変化したと仮定した場合、CaCO<sub>3</sub>の重量百分率はいづれも20%前後となるので、試料全重量の14~17%に相当するCaCO<sub>3</sub>はCa(OH)<sub>2</sub>以外の部分から供給されたことになる。熱分析を行った試料はセメント硬化体そのものではなく、砂の微粒子を含んでいることを考慮すると、上記の14~17%というCaCO<sub>3</sub>の量は相当に大きい値であり、その供給源としては、セメント水和物の大半を占めるC-S-H以外には考えられない。C-S-Hが空

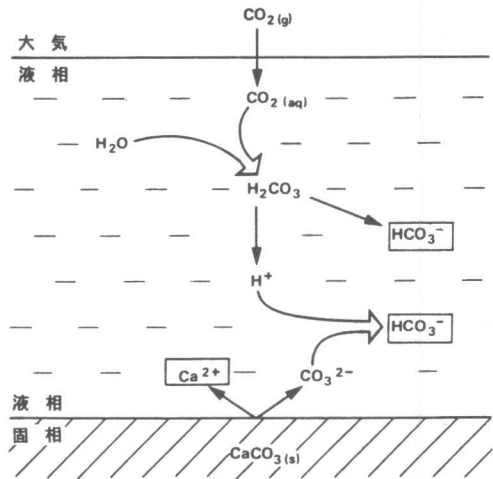


図-9 CaCO<sub>3</sub>の溶解機構

表-3 熱分析結果

(単位 wt%)

分析試料		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
15号棟	非変色部	7.0	10.4
	変色部	0	37.3
16号棟	非変色部	5.3	13.5
	変色部	0	34.4

気中のCO<sub>2</sub>により分解してCaCO<sub>3</sub>とシリカゲルになることは Sauman<sup>7)</sup> や Suzukiら<sup>8)</sup> によって確められており、鈴木はこの現象が実際の構造物に生じていることを確認している。

#### 5 むすび

本論文は、コンクリートの炭酸化を支配する要因として、コンクリートの孔隙水の pH とその移動があることを指摘したものである。孔隙水の pH はコンクリート中の水溶性の Na イオンと K イオンの量によって支配され、孔隙水の移動のしやすさはコンクリートの Porosity、例えば水セメント比や養生条件などによって左右される。本論文ではさらに孔隙水の移動がアルカリの濃縮を引きおこし、このことが炭酸化を一層促進させるとともに、これとエフロレッセンスとの相互関係を明らかにした。

#### 参考文献

- 1) 例えば、石橋忠良、北後征雄：コンクリート工学年次論文集、Vol. 9. №1. pp. 429-434, 1987
- 2) 東大生産技術研究所小林研究室未発表資料
- 3) 川田尚哉：東京工業大学学位請求論文、pp. 131~202
- 4) 依田彰彦：第4回コンクリート工学年次講演会講演論文集 pp. 41~44、1982
- 5) 齊藤鶴義、石井四郎、小野田研究報告、Vol. 19. №71. pp. 84~99、1967
- 6) Sauman : Cement and Concrete Research、Vol. 1. №6、pp 645~662、1971
- 7) Suzuki、K、et al、Cement and Concrete Research、Vol. 15、№2. pp213~224、1985
- 8) 鈴木一孝：第17回セメントコンクリート研究討論会講演要旨集、pp. 57~60、1987