

論文

[1152] 5年間屋外暴露ならびに室内養生したコンクリートの炭酸化

中村秀三\*1・小野義徳\*2・大西達人\*1・山本正義\*3

1. はじめに

コンクリートは炭酸化すると、そのpHが低下することにより鉄筋を防蝕する機能が低下し、耐久性が損なわれる。そこで、セメントの種類や養生を変化させた供試体を5年間屋外暴露ならびに室内養生し、それらの炭酸化の進行程度の差およびコンクリート中のセメント水和物がどのような過程で炭酸化するかについてフェノールフタレインの変色・炭素の含有量・Ca(OH)<sub>2</sub>の含有量・E PMAによる元素の面分析などの測定を行って考察した。

2. 試験方法

試験に使用したセメント・骨材の種類、配合・養生・暴露条件等の試験の概要を表1に示す。

表-1 セメント・骨材の種類、配合・養生・暴露条件等の試験の概要

The cements were used for this study.	N :Ordinary M: Moderate heat H: High early strength BB: Slag class B FB: Fly ash class B S: OPC+Silica Fume(5%)																																																								
Ca in the cement (%)	O =45.5 M=45.4 H=47.1 BB=38.4 FB=39.2 S=43.2																																																								
Aggregates	Crushed sand stone(Gmax 20mm F.M. 6.71 Specific gravity 2.65) Land sand(F.M.2.62 Specific gravity 2.60)																																																								
Admixture	Water reducer(Ligninsulfonic acid)																																																								
Mix proportions	Target slump=18cm Air=4% C=327kg/m <sup>3</sup> W=180kg/m <sup>3</sup> W/C=55% s/a=44%																																																								
Curing and exposing procedures	<table border="0"> <tr> <td>Ages</td> <td>1day</td> <td>3days</td> <td>7days</td> <td>28days</td> <td>1year</td> <td>5years</td> <td>Legend</td> </tr> <tr> <td>CNo. R</td> <td>○</td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>○: Demolding</td> </tr> <tr> <td>CNo. E1</td> <td>○</td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     : Curing in Air (20°C 60%RH)</td> </tr> <tr> <td>CNo. E3</td> <td>○</td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>≡≡≡: Curing in Water (20°C)</td> </tr> <tr> <td>CNo. E7</td> <td>○</td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     : Exposing</td> </tr> <tr> <td>CNo. E28</td> <td>○</td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td></td> </tr> <tr> <td>CNo. W</td> <td>○</td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td>     </td> <td></td> </tr> </table>	Ages	1day	3days	7days	28days	1year	5years	Legend	CNo. R	○						○: Demolding	CNo. E1	○						: Curing in Air (20°C 60%RH)	CNo. E3	○						≡≡≡: Curing in Water (20°C)	CNo. E7	○						: Exposing	CNo. E28	○							CNo. W	○						
Ages	1day	3days	7days	28days	1year	5years	Legend																																																		
CNo. R	○						○: Demolding																																																		
CNo. E1	○						: Curing in Air (20°C 60%RH)																																																		
CNo. E3	○						≡≡≡: Curing in Water (20°C)																																																		
CNo. E7	○						: Exposing																																																		
CNo. E28	○																																																								
CNo. W	○																																																								

2.1 使用材料および配合

セメントは、市販品の普通・中庸熱・早強の各ポルトランドセメントならびに、フライアッシュB種・高炉B種・普通ポルトランドセメントにシリカフェームを内割りで5%添加したものの各混合セメント、合計6種のセメントを用いた。

粗骨材は茨城県岩瀬産の碎石を、細骨材は静岡県小笠産の陸砂を用いた。

- \*1 小野田セメント(株)セメントコンクリート研究所 (正会員)
- \*2 小野田セメント(株)セメントコンクリート研究所リーダー (正会員)
- \*3 (株)オーテック研究センター

コンクリートの配合は、どのセメントを用いた場合でも水セメント比を0.55、単位水量を180 kg/m<sup>3</sup>とした。減水剤には標準型のAE減水剤（リグニンスルホン酸系）を用い、空気量は、4%となるようAE調整剤で調節した。

## 2. 2 供試体の成形および養生・暴露条件

供試体は、φ15x30cmの簡易型枠を用い成形した。コンクリートの練り混ぜ・成形及び材齢1日の脱型までの養生は、20℃の恒温室で行った。キャッピングは行わず材齢1日で脱型した。材齢1日で脱型した後の材齢28日までの前養生期間中の水中養生（20℃）と室内気中養生（20℃、60±1%RH）および材齢28日以後の屋外暴露の組み合わせを以下の6通りとした。

CNo. R；試験材齢まで室内気中養生

CNo. E1；材齢28日まで室内気中養生、以後試験材齢まで屋外暴露

CNo. E3；材齢3日まで水中養生続いて材齢28日まで室内気中養生、以後試験材齢まで屋外暴露

CNo. E7；材齢7日まで水中養生続いて材齢28日まで室内気中養生、以後試験材齢まで屋外暴露

CNo. E28；材齢28日まで水中養生、以後試験材齢まで屋外暴露

CNo. W；試験材齢まで水中養生

## 2. 3 圧縮強度の測定

材齢28日、1年、5年に圧縮強度の測定を行った。材齢28日と1年の供試体は硫黄キャッピングを行い、材齢5年の供試体は載荷部を研磨して試験に供した。材齢1年と5年の供試体は、暴露終了時のままで試験に供した、晴天が続いていたため供試体は比較的乾燥した状態であった。

## 2. 4 フェノールフタレインによる中性化深さの測定

材齢1年と5年に供試体を割裂し、その破断面にフェノールフタレインを噴霧し非変色域の供試体表面からの深さを測定し、中性化深さとした。

## 2. 5 炭素含有量の深さ方向への分布の測定

コンクリートの炭酸化がおこると、空気中の炭酸ガスはコンクリート中に固定される。そこで炭酸化の程度をコンクリート中の炭素量の変化で知ることができる。

炭酸化程度の深さ方向の分布を知るため、材齢5年の供試体を、図1に示すよう深さ方向1cm毎に切り出し、105℃で24時間乾燥させ、さらにそれをディスクミルで粉砕したものを測定用の試料とし、炭素含有量を酸素気流中燃焼—赤外線吸収式の測定機を用い測定した。

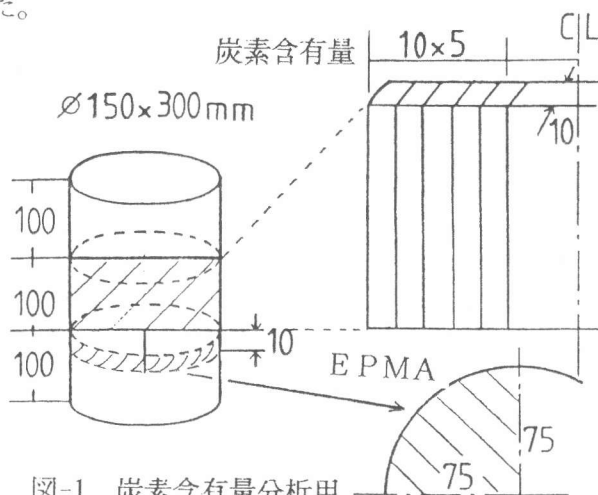


図-1 炭素含有量分析用およびEPMA用試料のカット図

## 2. 6 Ca(OH)<sub>2</sub>の深さ方向への分布の測定

普通セメントならびに高炉B種を用いたものの内、それぞれCNo. RとCNo. E1の材齢5年の供試体についてCa(OH)<sub>2</sub>の供試体表面から深さ方向の分布を知るため、2. 5に示した方法で調整した試料について示差走査熱量分析装置（DSC）を用い昇温速度10℃/minで600℃までの測定を行いコンクリート中のCa(OH)<sub>2</sub>の定量を行った。

## 2. 7 EPMAによる元素の断面内の分布分析

普通セメントならびに高炉B種を用いたものの内、それぞれCNo. RとCNo. E1の材齢5年の供試体から図1に示す1/4円の断面を切り出し、EPMAにより断面内のCa, Na, K, Mg, Sの各元素

の分布を測定した。

### 3. 試験結果

#### 3.1 圧縮強度

図2にCNo. R、CNo. E1、CNo. Wの供試体の材齢に伴う圧縮強度の変化を示す。

室内気中養生 (CNo. R) を5年間続けたものは、どのセメントにおいても材齢28日以後の強度増進は、殆どみられなかった。そのなかで最も強度発現の良かったものは早強セメント (H) を用いたものであった。一方、屋外暴露 (CNo. E1) や水中養生 (CNo. W) のものは、水分の補給を受けることにより材齢28日から1年までの強度増進が見られた。しかし、材齢1年以降5年までの強度変化は、どちらの養生の場合においても殆ど見られなかった。

#### 3.2 フェノールフタレインによる中性化深さ

図3にフェノールフタレインの非変色域の深さにより判定したコンクリートの中性化深さのセメントの種別・養生・暴露条件別の差を示す。

室内気中養生 (CNo. R) のものは、材齢1年ならびに5年の中性化深さが屋外暴露 (CNo. E1, E28) のものに比べ格段に大きかった。また、材齢5年で早強セメント (H) のもの中性化深さが13mmであるのに対し高炉B種 (BB) のものは25mmとセメントの種別によりコンクリートの中性化深さに大きな差があった。屋外暴露のもの中性化深さは、前養生中の水中養生期間が長くなるに従い減少した。また、高炉B種およびワイクッシュ B種らの混合セメントのもの中性化深さは、ポルトランドセメントのグループに比較し大きかった。

#### 3.3 炭素含有量の深さ方向への分布

図4に室内気中養生を5年間続けたものの、コンクリート中の炭素含有量の深さ方向への分布をセメント別に示す。炭素含有量の深さ方向への分布は、表層部が高く、中心部へ向かって低くなって

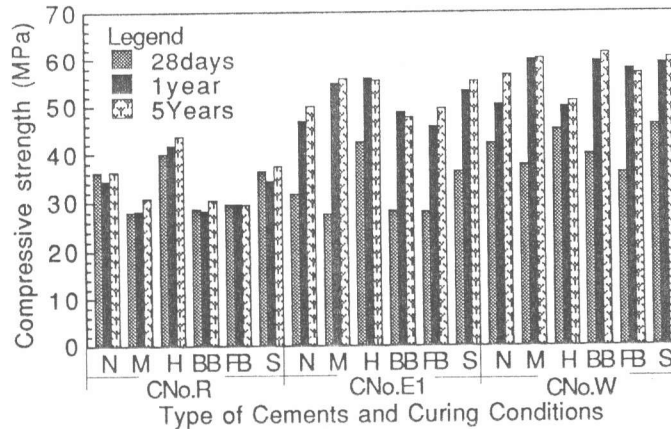


図-2 圧縮強度変化

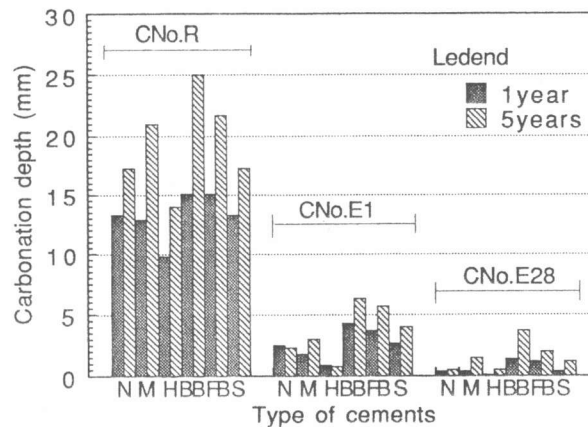


図-3 フェノールフタレインによる中性化深さ

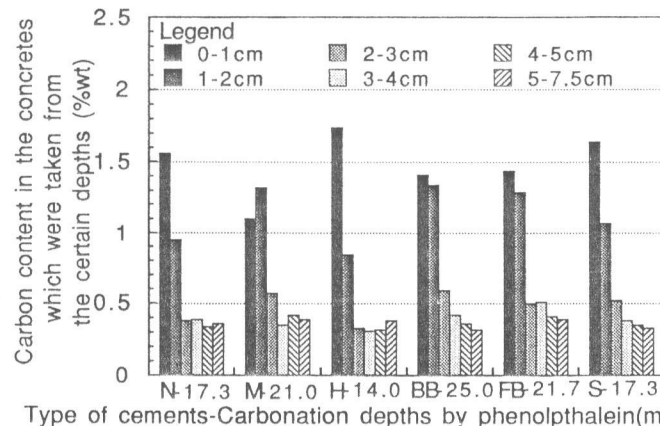


図-4 コンクリート中の炭素含有量の深さ方向への分布 (CNo. R-室内気中養生 材齢5年)

いた。また、フェノールフタレインの非変色域の深さが21.7mmと21.0mmと切り出し試料の切り込み部とほぼ一致したFBとMは、深さ 0-1cmと 1-2cmの部分が同程度の炭素含有量を示したのに対し、2-3cmの部分は、それ以深の部分とほぼ同じ炭素含有量を示し、両者の間に大きな隔たりが見られた。一方、フェノールフタレインの非変色域の深さが、各切り出し試料の厚さの中間部に位置した他の試料の、その部分の炭素含有量はフェノールフタレインの変色域の深さにほぼ比例した量であった。

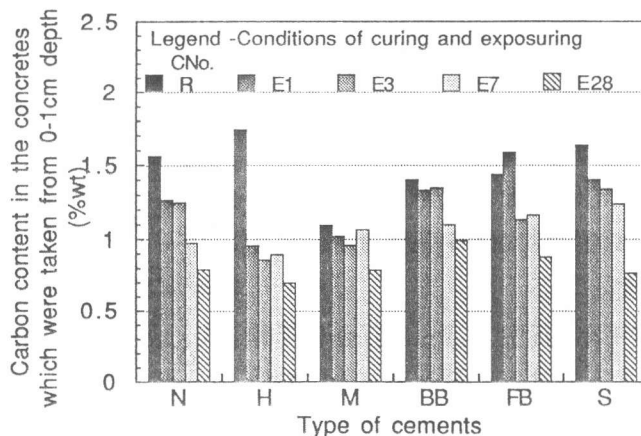


図-5 養生・暴露条件の異なるコンクリートの表層部(0-1cm深さ)の炭素含有量(材齢5年)

つまり、炭素含有量分布は表面部から中心部へかけ、なだらかな変化を示さず、ほぼフェノールフタレインの非変色深さの位置において急激な変化を示し、炭酸化域と非炭酸化域の境界は、わりとはっきりとしており、炭酸化反応はステップ状に進行すると考えられる。

材齢1年の時のコンクリート中心部の炭素含有量が、どのセメントのものでも概ね0.35%程度であったことから推測すると、フェノールフタレインの変色域(中心部)では、材齢5年においても殆ど炭酸化は起こっていないと考えられる。図5に材齢5年における養生・暴露条件の異なるコンクリートの表層部(0-1cm深さ)の炭素含有量を示す。初期養生期間中の水中養生期間の増加にともなって表層部に浸透固定化された炭素量は概ね減少する傾向を示した。

### 3.4 Ca(OH)<sub>2</sub> の深さ方向への分布

図6に材齢5年の普通セメントならびに高炉B種セメントを用いたコンクリートの室内気中養生(CNo. R)および屋外暴露(CNo. E1)供試体におけるCa(OH)<sub>2</sub>含有量の深さ方向への分布を示す。CNo. Rの普通セメントでは0-1cm部分で、高炉B種では0-2cm部分までCa(OH)<sub>2</sub>の存在を確認できなかった。CNo. E1についても、0-1cm部分のCa(OH)<sub>2</sub>含有量が、それ以深の部分に比較し格段に少なくなっていた。

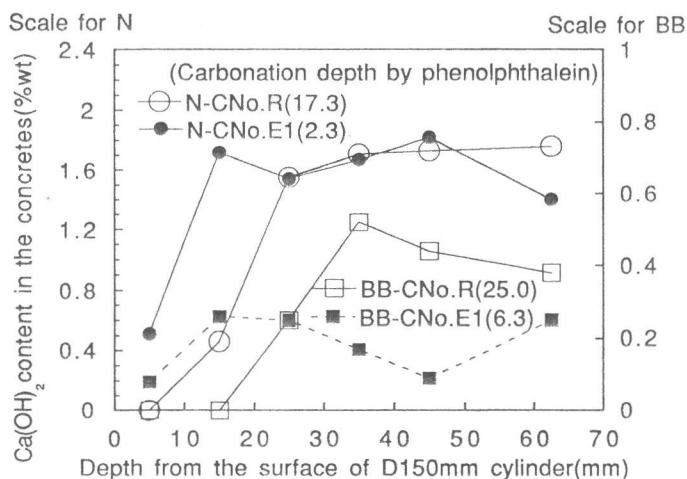


図-6 Ca(OH)<sub>2</sub>含有量の供試体深さ方向への分布

### 3.5 EPMAによる元素の断面内の分布分析

材齢5年の普通および高炉B種を用いたコンクリートの室内気中養生(CNo. R)ならびに屋外暴露(CNo. E1)の供試体の断面内の元素分布分析を行った。Ca, Na, K, Mgの各元素の炭酸化に伴う移動は確認できなかった。

しかし、S(図7、8)は炭酸化域でその存在が少なく、非炭酸化域に多く存在していた。特に乾湿の影響を受け供試体内に水分の移動が起こりやすい屋外暴露の供試体にこの傾向は顕著であった。このことは、炭酸化にともないSを含む水和物(エトリンガイトと思われる)が分解し

、乾湿にともなう供試体内の水分移動にあわせて分解されたSが移動し、中心部の非炭酸化高アルカリ部で再結晶化したことによると推測される。

図-7 室内気中養生  
(CNo. R)  
供試体の  
EPMAによる元素の  
面分析結果  
(S分布)

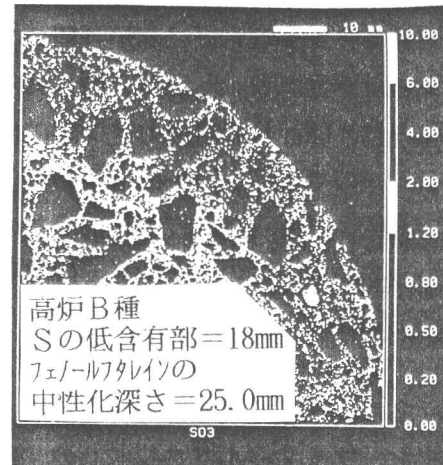
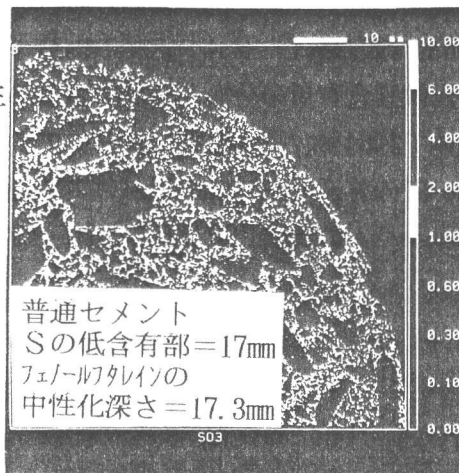
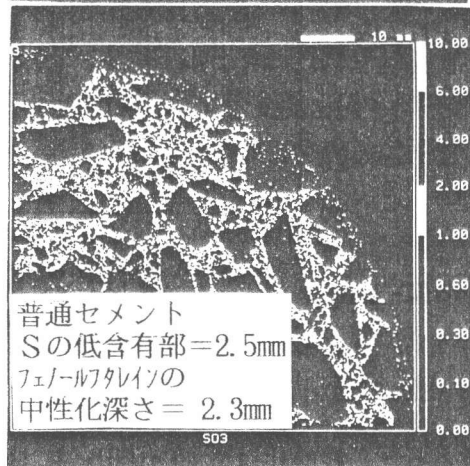


図-8 屋外暴露  
(CNo. E1)  
供試体の  
EPMAによる元素の  
面分析結果  
(S分布)



#### 4. 考察

##### 4. 1 材齢28日の圧縮強度と材齢5年におけるフェノールフタレインによる中性化深さ

図9に材齢28日の圧縮強度と材齢5年におけるフェノールフタレインによる中性化深さの関係を示す。

同一の単位セメント量・水セメント比のコンクリートであっても、養生条件によって材齢28日の圧縮強度が大きくなるほど中性化深さは小さくなった。

また、同一の圧縮強度であっても混合系のセメントを用いたコンクリートの方が中性化深さが大きくなる傾向にあった。このことは、セメント中のCa分が混合系のセメントの方が少ないことに起因すると考えられる。

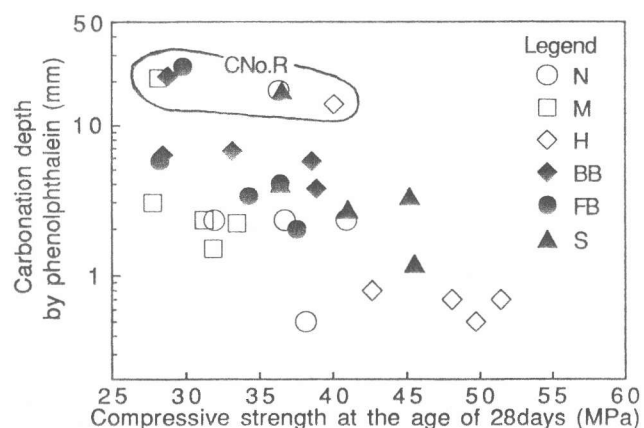


図-9 材齢28日(前養生終了時)の圧縮強度と材齢5年のフェノールフタレインによる中性化深さの関係

##### 4. 2 フェノールフタレインによる中性化深さとコンクリートの炭酸化程度

図10にフェノールフタレインによる中性化深さとコンクリート表面部(0-1cm)の炭素含有量



から求めたコンクリート中のカルシウム分の炭酸化率の関係を示す。中性化深さが深くなるほど炭酸化率は大きくなった。

図6に示した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分布から、非炭酸化部分(中心部)における、5年材齢(CNo. R, E1)の普通セメントならびに高炉B種の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在量は、セメント中のCa分のそれぞれ約14%と約5%と計算される。しかし、図5に示した炭素含有量の分布から計算される表面部(0-1cm)の炭酸化率は、CNo. Rの普通セメントの供試体で約64%、高炉B種の供試体で約67%、フェノールフタレインの変色深さが1cm未満であるCNo. E1の普通セメントの供試体で約48%、高炉B種の供試体で約62%であった。炭酸化部分でのカルシウムの炭酸化率は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有率を大きくうまわっている。このことから、炭酸化

反応は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CO}_2$ の反応だけに止まらずC-S-Hや未水和セメント中のCaも反応に関与していると考えられる。

また、フェノールフタレインの非変色域と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の非存在域とはほぼ一致していること、EPMAで見られたSの低含有率部分(C-S-H等が炭酸化した部分)の深さがフェノールフタレインによる中性化深さとCNo. Rの高炉B種の供試体を除きほぼ一致すること、CNo. Rの高炉B種の供試体では、フェノールフタレインの非変色域の深さがEPMAで見られたSの低含有率部分

の深さに比較的小さいことを合わせて考えると、炭酸化はまず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ において選択的に進行し、そのうちC-S-H等の水和物へと進行していくと考えられるが、両者の炭酸化のしやすさに大きな差はないものと推察できる。

## 5. 結論

以上の研究により以下の結論を得た。

- (1)同一配合のコンクリートでも材齢28日の圧縮強度が高いものほど、その後の炭酸化は進行しにくかった。
- (2)ポルトランドセメントと混合セメントのコンクリートでは、同一の材齢28日強度であってもやや混合セメントを用いた方の炭酸化深さが大きくなった。
- (3)コンクリート(水セメント比0.55% 空気量4%)中の炭酸化領域と非炭酸化領域は比較的にはっきりとその境界があり、炭酸化はステップ状に進行すると考えられる。
- (4)コンクリートの炭酸化は先ず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ において進行した後、C-S-H等の炭酸化へ進むが、その炭酸化しやすさの差は小さいと考えられた。

## 参考文献

- 1)河野俊夫・大塩 明・中村秀三・熊沢憲一・小川洋二：各種セメントを用いたコンクリートの屋外暴露永年材令試験、小野田研究報告 第42巻 第2冊 第123号 PP77-88, 1990

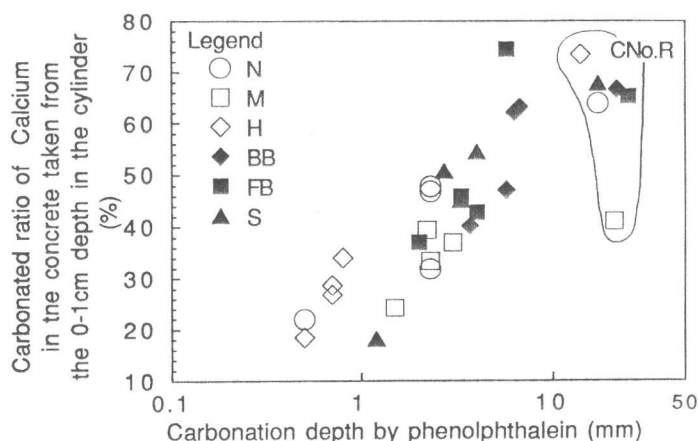


図-10 フェノールフタレインによる中性化深さとコンクリート中(0-1cm深さ)のカルシウム分の炭酸化率の関係(材齢5年)