

**招待論文**

**INVITED  
PAPER**

# 招待論文

## コンクリートの炭酸化に関する研究

### CARBONATION OF CONCRETE

小林一輔

Kazusuke KOBAYASHI

正会員 工博 千葉工業大学教授 土木工学科  
(〒275 習志野市津田沼 2-17-1)

**Keywords :** concrete, carbonation, chlorides, pH, C-S-H

#### 1. ま え が き

二酸化炭素の空气中に占める割合は0.035%という微量であるが、この微量の物質がコンクリート構造物を劣化させる引金の役割を果たしているのである。

コンクリートの炭酸化(carbonation)とは、二酸化炭素がセメント硬化体を構成しているセメント水和物と反応して炭酸カルシウムと他の物質に分解することである。このようなセメント水和物の分解はコンクリートのアルカリ性を減じたり、塩化物イオンや硫酸イオンの濃縮を引き起こして鉄筋の腐食傾向を増大させ、さらにセメント硬化体組織を変質させることにより、コンクリート自体の崩壊をもたらす。

コンクリートに対する二酸化炭素の作用に関する研究は、これを以下の2つに大別することができる。

1) セメント水和物の炭酸化によるセメント硬化体の変質とその過程に関する研究であって、“コンクリート化学的研究”と位置付けられる。

2) フェノールフタレン溶液による呈色反応を炭酸化の指標とする炭酸化速度とこれに影響を及ぼす諸要因に関する研究であって、“コンクリート技術的研究”と位置付けることができる。

上述のように、炭酸化は化学反応によって生じるものであるから、まず、1)の解明が進んでから2)の検討が行われるのが順序であろう。しかし、現実には後者の検討が先行し、前者に関しては、ほとんど手が付けられていなかったのである。このことはコンクリートの炭酸化現象の解明を少なくとも30年は遅れさせる結果になったと著者は考えているが、その理由については後で明らかにしたい。

#### 2. 二酸化炭素とセメントおよびセメント水和物との反応

コンクリートの炭酸化をより一般的に定義すれば、セメント硬化体を構成しているすべての水和生成物を炭酸化する裏付けを与えたものといえる。

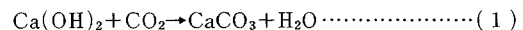
セメントを構成している主要な鉱物成分とその構成比を普通ポルトランドセメントの場合について示すと以下のものであって、これからカルシウム化合物を最も多く含んでいるのは珪酸3石灰と珪酸2石灰であることがわかる。

|   |     |
|---|-----|
| 珪酸3石灰(3CaO·SiO <sub>2</sub> )   | 50% |
| 珪酸2石灰(2CaO·SiO <sub>2</sub> )   | 26% |
| アルミン酸3石灰(3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                                  | 9%  |
| 鉄アルミン酸4石灰(4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 9%  |

珪酸3石灰と珪酸2石灰はいずれも水と反応することにより、水酸化カルシウムを生成する。

珪酸3石灰の場合、反応生成物体積の約44%の水酸化カルシウムを生成するといわれている<sup>1)</sup>。

水酸化カルシウムは次式のような炭酸化反応によって炭酸カルシウムを生成する。

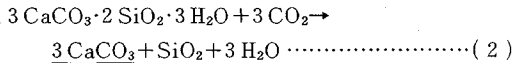


後述するように、pHで12~13というコンクリートの高いアルカリ性は水酸化カルシウムの存在と密接に関係する。水酸化カルシウムの炭酸化反応の進行は必然的にコンクリートのpHの低下をもたらす。コンクリートにおけるpHの低下は鉄筋の腐食傾向を増大させる。さて、このようにして炭酸化した領域はフェノールフタレン溶液による呈色反応によって調べることが可能である。コンクリート工学においては、これまでコンクリー

注1) これらの一部はアルミン酸3石灰と鉄アルミン酸4石灰の水和生成物との2次的な反応に加わる。

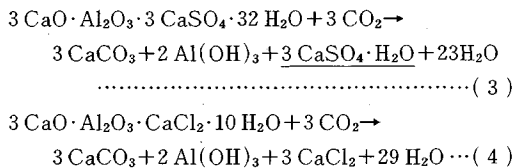
トの炭酸化を中性化と呼んできたが、それは、このようにして調べた炭酸化の程度をもって鉄筋コンクリート構造物の余寿命推定のための指標としてきたからである。

セメント鉱物の主要な構成成分である珪酸 3 石灰 (3 CaO·SiO<sub>2</sub>) や珪酸 2 石灰 (2 CaO·SiO<sub>2</sub>) の水和によって得られる珪酸カルシウム水和物 (C-S-H) は水和生成物全体の 60% 以上を占め、セメント硬化体の基本組織を形成しているが、この水和物も二酸化炭素によって炭酸化し、炭酸カルシウムと水和シリカに分解する。代表的な珪酸カルシウム水和物として 3 CaO·2 SiO<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O の場合についての炭酸化反応を次式に示す。



この炭酸化反応に関しては理論的に生じることが明らかにされており<sup>1)</sup>、セメント化学の分野では実験室においてこの反応が生じることが確認されていたが<sup>2)</sup>、コンクリート工学の分野では全く無視されていたのである。この珪酸カルシウム水和物の炭酸化反応が一躍脚光を浴びたのは、1989 年末であった。すなわち、著者が名古屋工業大学の鈴木教授の協力を得て、埼玉県下の大規模集合住宅の鉄筋コンクリート基礎から採取したコアにこれが生じていることを東京大学生産技術研究所の所報である『生産研究』の 12 月号に速報<sup>3)</sup>として発表したからである。この炭酸化はコンクリート組織そのものを全く未知のものに変えてしまうため、構造物が置かれている環境によってはコンクリートを崩壊させるおそれがあるが、この種の炭酸化を促進させる条件、炭酸化に伴う劣化機構などに関してはほとんど明らかにされていない。

一方、2 次的なセメント水和物であるが、エトリンジャイトやフリーデル氏塩も次式に示すように二酸化炭素の作用によって分解する。分解によって生じた硫酸カルシウムや塩化カルシウムは水溶性であるので、それぞれ硫酸イオンや塩化物イオンを解離する。



これらの炭酸化反応で問題になるのは鉄筋の腐食に対して有害な塩化物イオンや硫酸イオンが解離することである。このような炭酸化反応が生じるとは理論的には明らかにされていたが、実際のコンクリート構造物にこの反応が生じていることは確認されていなかった。著者が 1989 年に建物や橋梁から採取されたコアの EPMA による面分析結果とセメント化学者の協力を得て行った化学分析を行い、初めてこの反応がコンクリート構造物に生じており、しかも炭酸化の進行に伴ってこれらのイオンの濃縮が生じていることが明らかにされたのであ

る<sup>4),5)</sup>。

### 3. コンクリートの炭酸化に関する既往の研究

コンクリートの炭酸化に関する研究を“コンクリートセメント化学的研究”と“コンクリート技術的研究”に大別すると、後者が先行し、これに比べて前者の研究密度がきわめて薄いことはすでに述べたとおりである。“コンクリート技術的研究”は、1900 年に入って間もなく日本とドイツが中心として開始された。日本では 1911 年に佐野が自然暴露試験を開始している<sup>6)</sup>。浜田は、その 20 年後の結果および自ら行った自然暴露ならびに促進試験を通じて、コンクリートの炭酸化に関する以下のような知見をとりまとめている<sup>7)</sup>。

- 1) コンクリートの炭酸化は相対湿度が 50~60% の大気中において最も早く進行する。
- 2) 屋外と屋内を比較すると屋内の方が 1~3 倍炭酸化が早い。
- 3) 高炉セメントを用いたものの炭酸化速度は普通ポルトランドセメントを用いたものよりも 1.1~2.3 倍大きくなる。

浜田はさらに、フェノールフタレインによる呈色の試験結果から、炭酸化と鉄筋の発錆との関係を初めて明らかにしている。浜田は以上の試験結果に基づいて以下のような炭酸化深さが経過時間の平方根に比例するという式を提案している<sup>8)</sup>。

$$t = K/R \cdot C^2$$

ここに、 $K = 0.3(1.15 + 3x)/(x - 0.25)$

$C$ : 炭酸化深さ (cm),

$t$ :  $C$  まで炭酸化する期間 (年),

$x$ : 水セメント比,

$R$ : セメントの種類, 骨材の種類, 界面活性剤の種類によって決まる定数

一方、岸谷は 1963 年に、より詳細な促進および自然暴露試験に基づいて浜田式を修正し、以下のような炭酸化速度式を提案し<sup>9)</sup>、この式がわが国ではコンクリートの炭酸化速度式として最も一般的に使用されてきた。

$$t = 0.3(1.15 + 3x)/R^2(x - 0.25) \cdot C^2 \quad (x \geq 0.6)$$

$$t = 7.2/R^2(4.6x - 1.76)^2 \cdot C^2 \quad (x \leq 0.6)$$

ただし、 $x$  は強度上の水セメント比

以上から明らかのように、わが国におけるコンクリートの炭酸化の研究はほぼ全面的に建築材料の研究者によって行われてきた。少なくとも炭酸化の分野では、海外ではほとんど見るべき研究がなかったことから、これらの日本の建築材料の研究者による研究が国際的にも定説として通用していたのである。

コンクリートの炭酸化に関する研究は、岸谷式が提案された以降も主に建築材料の研究者によって実施されてきたが、そのほとんどは炭酸化速度に影響を与えると考



えられる各種の要因を定量的に把握しようとするものであるといっても過言ではない。これは炭酸化を鉄筋腐食の観点からのみとらえ、かぶりと連動させて建物の余寿命を予測する指標とするほか、建物の耐久性設計の重要なパラメーターとして位置付けたためであったと思われる。このために、コンクリートの炭酸化機構に関する研究は約30年間の空白を生じることになった。この30年間の空白に注意を向けさせる端緒を与えたのは、1980年代の中期から顕在化したコンクリート構造物の早期劣化である。コンクリート構造物の劣化度調査が各方面で活発に行われるようになり、これに伴って供用中の構造物における炭酸化速度の測定結果が数多く公表されるようになった。これらの報告書に共通した特徴はコンクリートの炭酸化の速度が異常に大きいことを指摘していることであって、上記の岸谷式による推定値に比べて2～3倍の速度で炭酸化が進行しているとの報告が多い<sup>10)</sup>。これは、コンクリートの炭酸化機構に関して未解明の部分が存在していることを示唆するものである。著者はこの3年来、以上のようなコンクリートの炭酸化に関する空白部分を埋めるべく研究グループを組織して一連の研究を実施してきた。本文はその内容を集約したものである。

#### 4. コンクリートの炭酸化を促進する要因 —式(1)で表される炭酸化の意味—

##### (1) 概要

コンクリートの炭酸化を促進する要因としてはこれまでに以下のようなものが明らかにされている。

1) コンクリートの透気性に影響を及ぼす要因——水セメント比、締固めの程度、空気量、材令、養生の程度、混和剤の使用など

2) セメント硬化体組織中における水酸化カルシウムの生成量に関連する要因——セメントの種類、養生、材令など

3) コンクリート構造物の環境に関する要因——二酸化炭素の濃度、大気湿度および温度など

これらの研究はいずれも本文の冒頭に示した研究の分類における“コンクリート技術的な研究”として位置付けられるものであって、炭酸化反応としては、式(1)で表されるものである。

著者がこの種類の炭酸化が実際のコンクリート構造物において急速に進行していることに初めて気が付いたのは、前記の埼玉県下の団地の鉄筋コンクリート建物の劣化調査であった。ここの団地は1973年から1974年にわたって建設された住宅都市・整備公団の分譲住宅である。写真-1は1983年に建物基礎のコンクリートから採取したコアにおける炭酸化深さを示したものであって、わずか10年の間に炭酸化深さは約20mmに達して



写真-1 建物基礎のコンクリートにおける炭酸化の進行

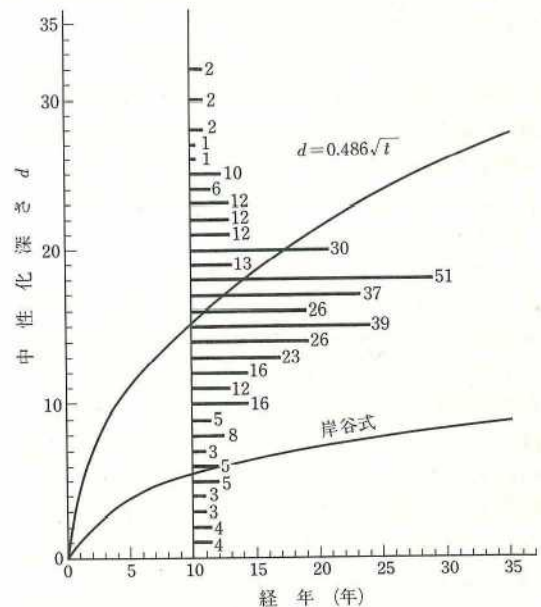


図-1 建設後10年を経過したコンクリート構造物の中性化速度

いたのである。一方、図-1は西日本におけるコンクリート構造物の炭酸化深さを建設後10年の時点において調査した結果<sup>10)</sup>であるが、それまで比較的よく適合するとされてきた岸谷式による推定値に比べて異常に炭酸化速度が大きいことを示している。そこで、この原因を明らかにするために、式(1)の示す内容について検討を行った。

##### (2) 『コンクリートの中性化』に関する従来の概念とその誤りについて

これまで一般的に受け入れられてきたコンクリートの中性化、すなわち、式(1)の炭酸化反応で表されるコンクリートの炭酸化の概念は、“水酸化カルシウムはpHが12～13の強アルカリ性を示し、これと二酸化炭素が反応すると炭酸カルシウムを生じるが、炭酸カルシ

表一 細孔溶液の化学分析結果<sup>14)</sup> (開放供試体)

| 材 令<br>(日) | 濃 度 (当量/l)       |                 |                |                                 |                 |
|------------|------------------|-----------------|----------------|---------------------------------|-----------------|
|            | Ca <sup>2+</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         | 0.0074           | 0.0544          | 0.0279         | 0.082                           | 0.081           |
| 182        | 0.0004           | 0.0411          | 0.0152         | 0.056                           | 0.054           |

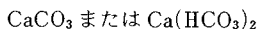
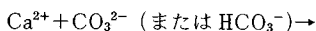
・セメント：普通ポルトランドセメント

Na<sub>2</sub>O 等価百分率：0.52%

水/セメント比：0.50, 安山岩砂/セメント：2.25

ウムとなった部分の pH は 8.5~10 程度になる。すなわち、コンクリートが中性化したのである。中性化によって pH が 11 より低下すると鉄筋は発錆しやすくなる。<sup>11)</sup> というものであった。

さて、ここで式 (1) にもう 1 度注目すると、この式は気相-固相反応を表したものであるが、実際には水が関与しなければこのような反応は起こらない。すなわち、水酸化カルシウムと二酸化炭素が水に溶解して次式に示すようにイオン解離しなければ炭酸化は起こらない。



ここで問題になるのは水の pH である。まず、pH=7 の水に対する水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの溶解度を検討すると、このような水に対する水酸化カルシウムの溶解度は常温で約 1350 ppm であり、この場合の pH は 12.6 である。一方、炭酸カルシウムの溶解度は 63 ppm であり、この場合の pH は 8.5 である<sup>12)</sup>。この事実は従来の炭酸化の進行過程に関する概念が pH=7 の水、すなわち、蒸留水を想定していたことを意味する。

### (3) コンクリートの細孔溶液の組成と炭酸化<sup>13)</sup>

コンクリート中において炭酸化が生じる場合は毛管孔隙であって、この孔隙は多くの場合、細孔溶液によって満たされていること、コンクリート中の水酸化カルシウムは固相に存在していることなどはよく知られている。表一は高圧抽出法によって得られたコンクリートの細孔溶液の組成を示したものである。この表から、コンクリートの細孔溶液の成分のほとんどはナトリウムイオンとカリウムイオンならびにこれらと平衡状態にある水酸基イオンであって、その pH は 13 以上という高アルカリの溶液であり、決して pH=7 の水ではないことが明らかである。このような高アルカリの水に対して水酸化カルシウムはほとんど溶解しないことは、表一において、Ca<sup>2+</sup> が微量にしか存在しないこと、水酸化カルシウムが次式に示すような溶解度積の関係を有しているので、細孔溶液の pH が高いほど Ca<sup>2+</sup> の濃度が減少して水酸化カルシウムの溶解度が下がること、などから明らかである。

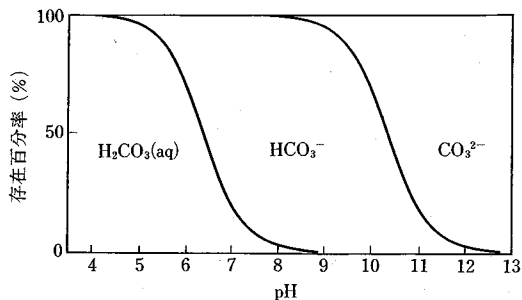
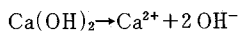
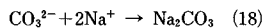


図-2 溶液の pH と炭酸の解離状態<sup>15)</sup>



( ) : 20°C における溶解度

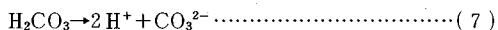
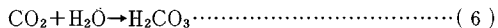
図-3 各種の炭酸塩の溶解度



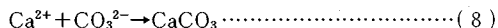
以上から明らかなことは、コンクリートの細孔溶液の pH はナトリウムイオンおよびカリウムイオンと平衡状態にある水酸基イオンの濃度に依存しているのであって、カルシウムイオンはほとんど関与していないということである。

それでは、表一に示したような組成をもつ細孔溶液に二酸化炭素が到達した場合にどのようなことが起こるのであろうか？

まず、二酸化炭素は水に溶解して炭酸 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) となり、この炭酸はイオン解離して式 (6) および (7) に示すように酸として働き、溶解の pH に応じて炭酸イオン (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) または炭酸水素イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) を生成する (図-2 参照)。



この炭酸イオンとまず反応するのは細孔溶液の溶質の大部分を占める水酸化アルカリであると考えられるが、その結果生成する炭酸アルカリは図-3 に示すように溶解度が非常に大きいため、イオン解離する。したがって、細孔溶液中のアルカリ金属イオンの濃度は変化しないことになる。一方、細孔溶液中に微量にしか存在しない Ca<sup>2+</sup> と炭酸イオンがいったん反応すると、式 (8) に示すように水にはほとんど溶解しない炭酸カルシウムを生成する。



この反応は沈殿を伴う不可逆反応であるために右辺へ選択的に進行し、毛管孔隙の近傍に炭酸カルシウムが沈積

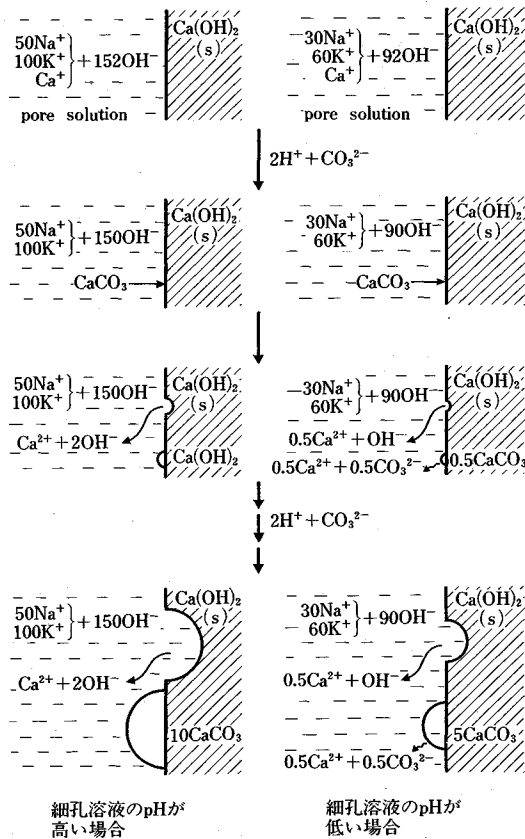


図-4 コンクリートの炭酸化の化学的進行過程の模式図

する。この反応により Ca<sup>2+</sup> が消失すると細孔溶液中の Ca<sup>2+</sup> の濃度が減少するので、固相に存在する水酸化カルシウムが再び細孔溶液中に溶解することになる。この過程が繰り返されて炭酸化が進行する。この場合、重要なことは水酸化カルシウムがわずかも存在している限り、その近傍の細孔溶液中の各イオン濃度は大きく変化せず、したがって細孔溶液の pH もほとんど変化せず高い値を保持し続けることである。なぜかといえば、炭酸化がある程度進行しても細孔溶液の pH を支配しているのはナトリウムイオンとカリウムイオンならびにこれらと平衡状態にある水酸基イオンであって、カルシウムイオンではないからである。この場合、水酸化カルシウムは、細孔溶液の高い pH を保持するための燃料としての役割を果たしていることになる。したがって、最終的な pH の低下は、固相に存在する水酸化カルシウムが消失した時点から急激に始まることになる。これらの進行過程を模式的に示したものが図-4 である。

(4) 炭酸化速度に及ぼす細孔溶液の pH の影響

以上の炭酸化機構を要約すると、“細孔溶液の pH が高い状態にあるコンクリートほど、炭酸化の速度が大きい”ということになる。

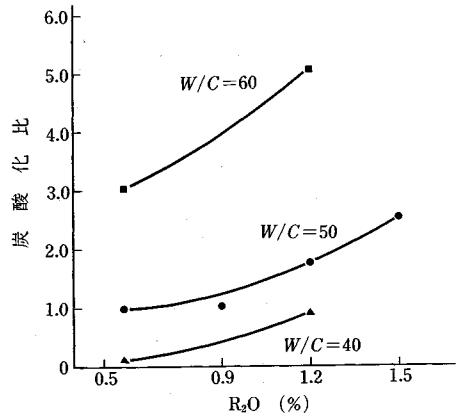


図-5 セメント中のアルカリと炭酸化深さとの関係<sup>13)</sup>

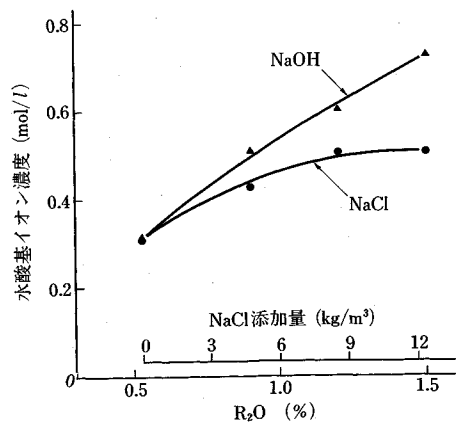


図-6 塩化ナトリウムの添加が細孔溶液の水酸基イオン濃度に及ぼす影響<sup>16)</sup>

図-5 は、これを確認するために実施した実験結果である。高アルカリのセメントを使用して細孔溶液の pH を高めたコンクリート供試体を作製し、CO<sub>2</sub> 濃度 10%、温度 20°C、湿度 60% R. H. の環境下で 16 週間促進炭酸化を行ったのち、炭酸化の進行を調べたものである。この図は水セメント比が一定の場合、炭酸化の速度は明らかにセメント中のアルカリ量が多くなるほど増大することを示している。

さて、わが国においてセメント中にアルカリ量が増大し始めたのは、セメントの製造方法が湿式方法から SP キルンを用いる乾式方法に転換した昭和 40 年代以降である。炭酸化の速度が異常に大きいコンクリート構造物は大体において、この年代以降に建設されたものである。SP キルンを用いるセメントの製造方法は省エネルギーと量産の面で大変優れており、また大気汚染防止の面でも好ましい製造方法であるが、一方においてアルカリ量の多いセメントを生産する結果になったのである。コンクリート構造物における急速な炭酸化の進行は、まさに



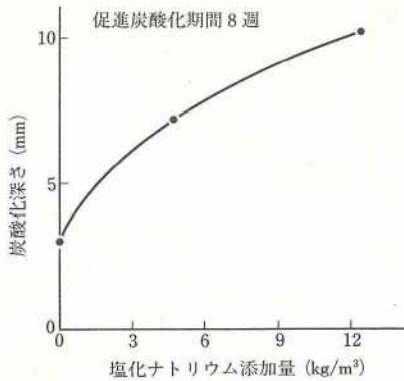


図-7 塩化ナトリウムの添加量と炭酸化深さ<sup>17)</sup>

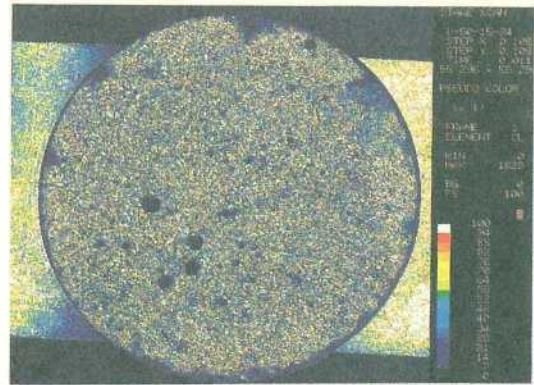


図-8 促進炭酸化開始前の塩素の面分析結果

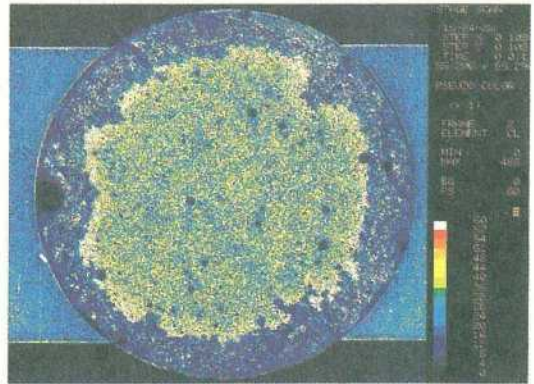


図-9 促進炭酸化 2 週の塩素の面分析結果

高度経済成長期におけるさまざまな変革がもたらした後遺症の一つである。セメントのアルカリと並んでコンクリートの細孔溶液の pH を高めるもう一つの元凶が海砂中の塩化ナトリウムである。図-6 はモルタル供試体を用いて塩化ナトリウムの添加量と水酸基イオン濃度との関係を調べた結果であるが、塩化ナトリウム量を増すとともに水酸基イオン濃度が上昇していることがわかる。塩化ナトリウムはイオン結晶であるので水の存在の下ではナトリウムイオンと塩素イオンに解離するが、セメント中のアルミン酸 3 石灰 ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) はセメント重量の約 0.4% までの塩素イオンを取り込んでフリーデル氏塩を生成するので、これによって細孔溶液中の塩化物イオンが減少する。したがってこれに見合う量の陰イオンが必要になり、固相に存在する水酸化カルシウムが溶出するため水酸基イオン濃度が増えることになる。図-7 はモルタル供試体を用いて、塩化ナトリウムを多く含むものほど炭酸化の進行が急速であることを確認した結果である。

### 5. 炭酸化による物質移動と濃縮—式 (3) と式 (4) によって表される炭酸化—

#### (1) 概要

空気中の二酸化炭素がコンクリートに及ぼす影響はただ単に水酸化カルシウムを炭酸カルシウムに変えるだけではない。カルシウム化合物を含む 2 種の複塩、すなわち、フリーデル氏塩とエトリンジャイトは、それぞれ式 (3) および式 (4) に示すように二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムと水溶性の塩化物、硫黄化合物に分解する。このことは、細孔溶液中に塩化物イオンと硫酸イオンが生成することを意味する。コンクリートの炭酸化に伴うこれらのイオン解離に関して正面から取り上げた研究報告は内外を通じて見当たらないが、関連する研究報告として、Kayyali ら<sup>18)</sup> はセメント重量の 1% の塩素イオンを添加したモルタルの促進炭酸化試験を行ったと

ころ、細孔溶液中の塩素イオン濃度が増大したことを確認しているが、その理由については全く言及していない。Thophilus ら<sup>19)</sup> は“塩化物を含んでいるコンクリートが炭酸化すると、結合していた塩化物が解放されてコンクリート内部に拡散し、炭酸化フロントの前面に塩化物の濃度の高い部分が波状に形成されるはずである”ということ拡散理論から推定しているが、この検証は行っていない。以上から明らかなように、これらの報告はいずれも断片的なものに過ぎず、式 (3) ならびに式 (4) の反応によって何がもたらされるか、すなわち、これらの反応のコンクリート工学的な意味を明らかにしたものではない。本章では、フリーデル氏塩とエトリンジャイトが二酸化炭素によって分解して生じた塩化物イオンと硫酸イオンがコンクリート内部に向かって移動し、濃縮を生じていることを室内実験と実際の建造物の調査を通じて確認した著者の研究結果ならびにこのような濃縮現象が鉄筋の腐食に及ぼす影響について述べることにする。

#### (2) 炭酸化によって引き起こされる塩化物の移動と濃縮<sup>20)</sup>

##### a) EPMA による炭酸化供試体の面分析結果



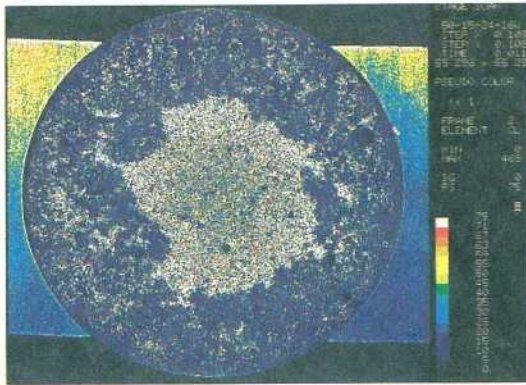


図-10 促進炭酸化 16 週の塩素の面分析結果

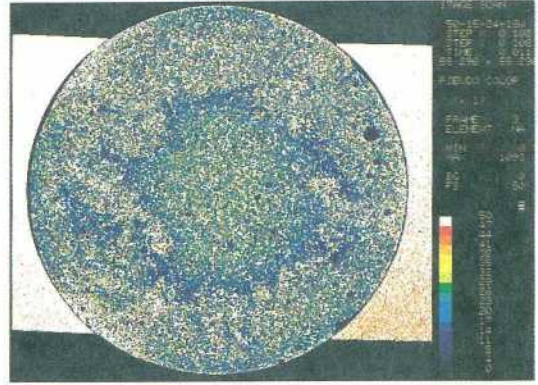


図-11 促進炭酸化 16 週のナトリウムの面分析結果

表-2 フリーデル氏塩の分析結果

|       |        | X線ピーク強さ (cps) |     | 補正係数の平均値<br>溶出前/後 | 溶出後<br>Cl (%) | フリーデル氏塩 |        |
|-------|--------|---------------|-----|-------------------|---------------|---------|--------|
|       |        | 溶出前           | 溶出後 |                   |               | F/S(%)  | F/P(%) |
| モルタルA | 炭酸化開始前 | 129           | 125 | 1.03              | 0.130         | 1.06    | 1.4    |
|       | 非炭酸化部  | 129           | 121 |                   | 0.150         | 1.22    | 1.7    |
|       | 炭酸化部   | 24            | 19  |                   | 0.048         | 0.39    | 0.6    |
| モルタルB | 炭酸化開始前 | 162           | 175 |                   | 0.198         | 1.61    | 2.0    |
|       | 非炭酸化部  | 161           | 149 |                   | 0.210         | 1.71    | 2.2    |
|       | 炭酸化部   | 43            | 48  |                   | 0.071         | 0.58    | 0.9    |

注) 補正係数：溶出操作の前後における粉末試料のX線ピーク比を計算により求めた値で、溶出操作の際のフリーデル氏塩の溶出を補正するためのものであり、全結果を平均した値を本試験の系における補正係数とした。

F：フリーデル氏塩 S：試料 P：ペースト

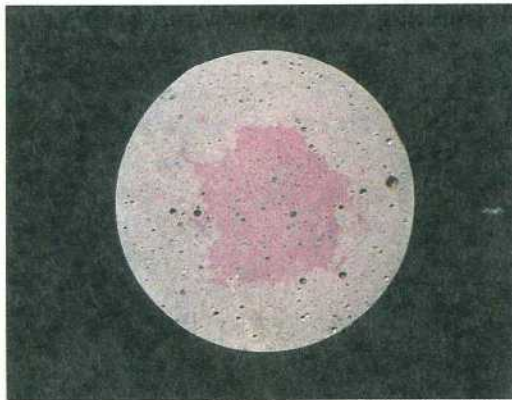


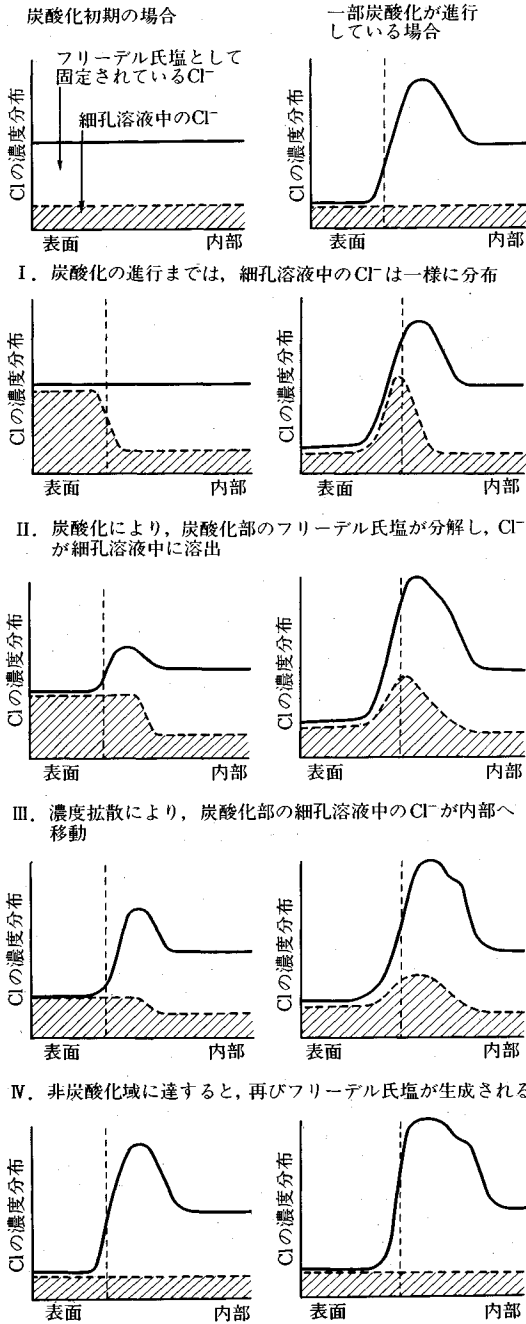
写真-2 フェノールフタレンによる呈色反応の結果

あらかじめ塩化物を添加したモルタル供試体を作製し、炭酸化促進試験 (CO<sub>2</sub> 濃度 10%, 温度 20°C, 湿度 60% R. H.) を実施して炭酸化を進行させた後、供試体断面について EPMA による面分析を行い、塩素、硫黄、アルカリ金属元素などの濃度分布を調べた。図-8~10 は、それぞれ炭酸化開始前、促進炭酸化 2 週および 16 週の時点における EPMA による塩素の面分析結果であ

る。暗色の部分は塩素濃度が低い部分であり、白い部分は塩素濃度が高い部分である。炭酸化を生じている供試体の分析結果である図-9 および 10 より明らかなように断面内部において塩素の濃度差が生じており、しかもその境界が画然としていることが注目される。すなわち、境界の外側の塩素濃度が低く、逆に内部は濃縮されているのである。写真-2 はフェノールフタレン溶液による呈色反応の結果であって炭酸化 16 週の時点における炭酸化部分を示したものであるが、この写真と図-10 を対比してみると、以上の境界は炭酸化領域と非炭酸化領域との境界にほぼ一致することがわかる。このことは、炭酸化開始前には供試体断面にほぼ一様に分布していた塩素が、炭酸化の進行に伴って炭酸化部分から非炭酸化部分に移動し、その結果、炭酸化部分の塩素濃度はきわめて低くなり、逆に非炭酸化部分において塩素の濃縮を生じたことを示している。促進炭酸化 8 週の時点における塩素の分析結果に基づいて調べたところ、非炭酸化領域では塩化物の濃度が当初混入した塩化物濃度の約 2.5 倍に濃縮されていることが確かめられた。

一方、図-11 は図-8~10 と同一の試料について同時に分析した促進炭酸化 16 週におけるナトリウムのマッ





図—12 塩化物イオンの濃縮現象の概念図

ピング像である。この図を図—10と対比してみると、塩素とナトリウムがほぼ完全に置き換わっていることがわかる。このことは、炭酸化の進行に伴って塩素とナトリウムがお互いに反対方向に移動し、それぞれの占める場所を交替したことを意味する。このような対向拡散現象はカリウムの場合にも生じている。すなわち、塩化物

を含んでいるコンクリート構造物に炭酸化が進行すると、塩分は内部に濃縮され、逆にアルカリ化合物は表層部分に集まることが明らかになったのである。

b) 炭酸化による塩化物の移動と濃縮のメカニズム

コンクリートの炭酸化に伴う以上のような塩化物の移動と濃縮は、フリーデル氏塩の二酸化炭素による分解に伴って生じると仮定して話を進めてきたが、これを次のような方法によって検証することにした<sup>4)</sup>。

① 塩化物イオンをセメント重量の0.4%前後含んでいる供試体を対象として、炭酸化開始前の供試体について、塩素がフリーデル氏塩として固定されているか否かを調べる。

② 炭酸化を生じさせた供試体について、炭酸化部分ではフリーデル氏塩がほとんど消失していることを確かめるとともに、非炭酸化部分においては炭酸化開始前のものに比べてフリーデル氏塩が増加しているか否かを調べる。

試験はセメント重量に対して塩素イオンを0.38%含むモルタル供試体Aと0.53%含むモルタル供試体Bの2種類について行った。表—2はそれぞれの供試体Aおよび供試体Bについて、炭酸化開始前、炭酸化部分および非炭酸化部分のセメント硬化体部分から採取した試料のX線回折試験ならびに化学分析結果を示したものである。

この結果から明らかなように、炭酸化開始前の試料に比べて、炭酸化部分におけるフリーデル氏塩の量はきわめて少なくなっており、逆に非炭酸化部分においては多くなっている。この結果は、炭酸化開始前にフリーデル氏塩として断面に一樣に分布していた塩素が、二酸化炭素によるフリーデル氏塩の分解によって水溶性の塩化物イオンとなり、濃度勾配によって非炭酸化部分に移動し、そこで再びフリーデル氏塩として固定されることを示している。このように濃度拡散によって非炭酸化領域に移動してきた塩化物イオンが、この部分で再びフリーデル氏塩として固定されるとすれば必然的に図—12に示したようなメカニズムにより塩素濃度が高くなるはずである。これを示したものが図—9のマッピング像であって、炭酸化のフロントの縁辺部において塩素濃度が特に高くなっている様子が観察される。

c) EPMAによるコア供試体の面分析結果

室内実験に基づいて明らかにした以上のような現象が実際のコンクリート構造物において生じていることを確認した結果が図—13および図—14である。すなわち、西日本の道路橋橋脚から採取したコアについてEPMAによる面分析を行い、それぞれ塩素およびナトリウムの橋脚表面から内部への分布状態を示したものである。図—13をみると、表面から約2.5cmの部分には塩素がほとんど存在せず、それより内部に濃縮を生じている。こ

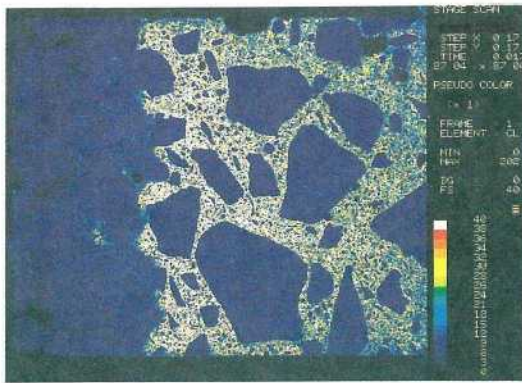


図-13 橋脚より採取したコアによる塩素の面分析結果

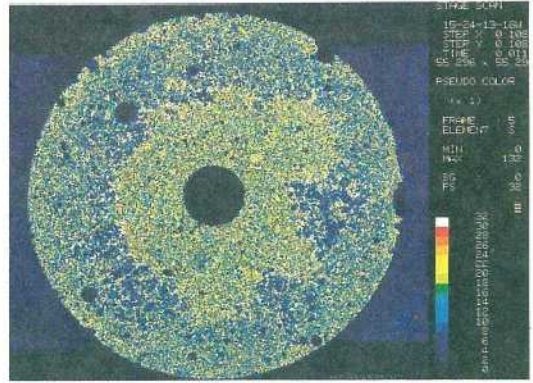


図-15 硫黄の面分析結果

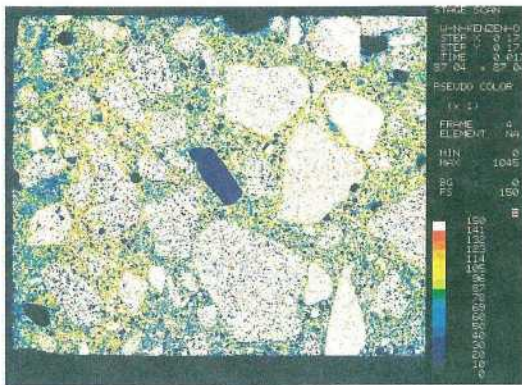


図-14 橋脚より採取したコアによるナトリウムの面分析結果

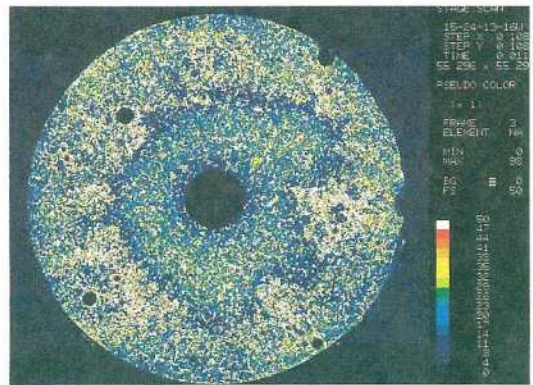


図-16 ナトリウムの面分析結果

の境界はフェノールフタレインによる呈色反応によって確認された炭酸化のフロントと一致する。また、塩素濃度がこの境界の縁辺部において高くなっている。すなわち、炭酸化に伴う塩化物の移動と濃縮という室内実験において見出された現象と全く同じ現象が実際のコンクリート構造物においても生じているのである。一方、図-14は、この炭酸化領域にナトリウムが濃縮していることを示している。この現象も室内実験によって得られた図-11が示す現象と同じである。

(3) 炭酸化によって引き起こされる硫黄化合物の移動と濃縮<sup>20)</sup>

a) EPMAによる炭酸化供試体の面分析結果

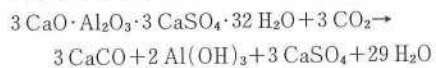
図-15および16はそれぞれ、(2)に示した塩素の面分析に用いたと同様な配合のモルタル供試体について、同様な条件で硫黄ならびにナトリウムの面分析を行った結果である。図-15から、中心部の濃色部分に硫黄が濃縮していることがわかる。また、図-16から、ナトリウムは硫黄とは逆に周辺に移動し、濃縮を生じていることがわかる。フェノールフタレインの呈色反応からナトリウムの濃縮部分は炭酸化領域に、硫黄の濃縮部分は非炭酸化領域に対応していることが確認されてい

る。

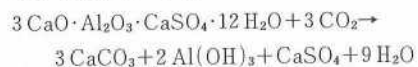
b) 炭酸化による硫黄化合物の移動と濃縮のメカニズム

図-15に示された硫黄は、セメントにもともとアルカリ硫酸塩や原料中の石こう ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )として存在していたものであるから、当初は一樣に分散していたものである。これが炭酸化によって移動・濃縮を生じるメカニズムについては次のように考えられる。すなわち、セメント中の硫酸塩は水和時にアルミン酸三酸化カルシウム ( $\text{C}_3\text{A}$ )と反応し、エトリンジャイトまたはモノサルフェートを生成する。これらの複塩は炭酸イオンと反応して次式に示すように、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ に分解し、 $\text{SO}_4^{2-}$ が細孔溶液中に溶出する。

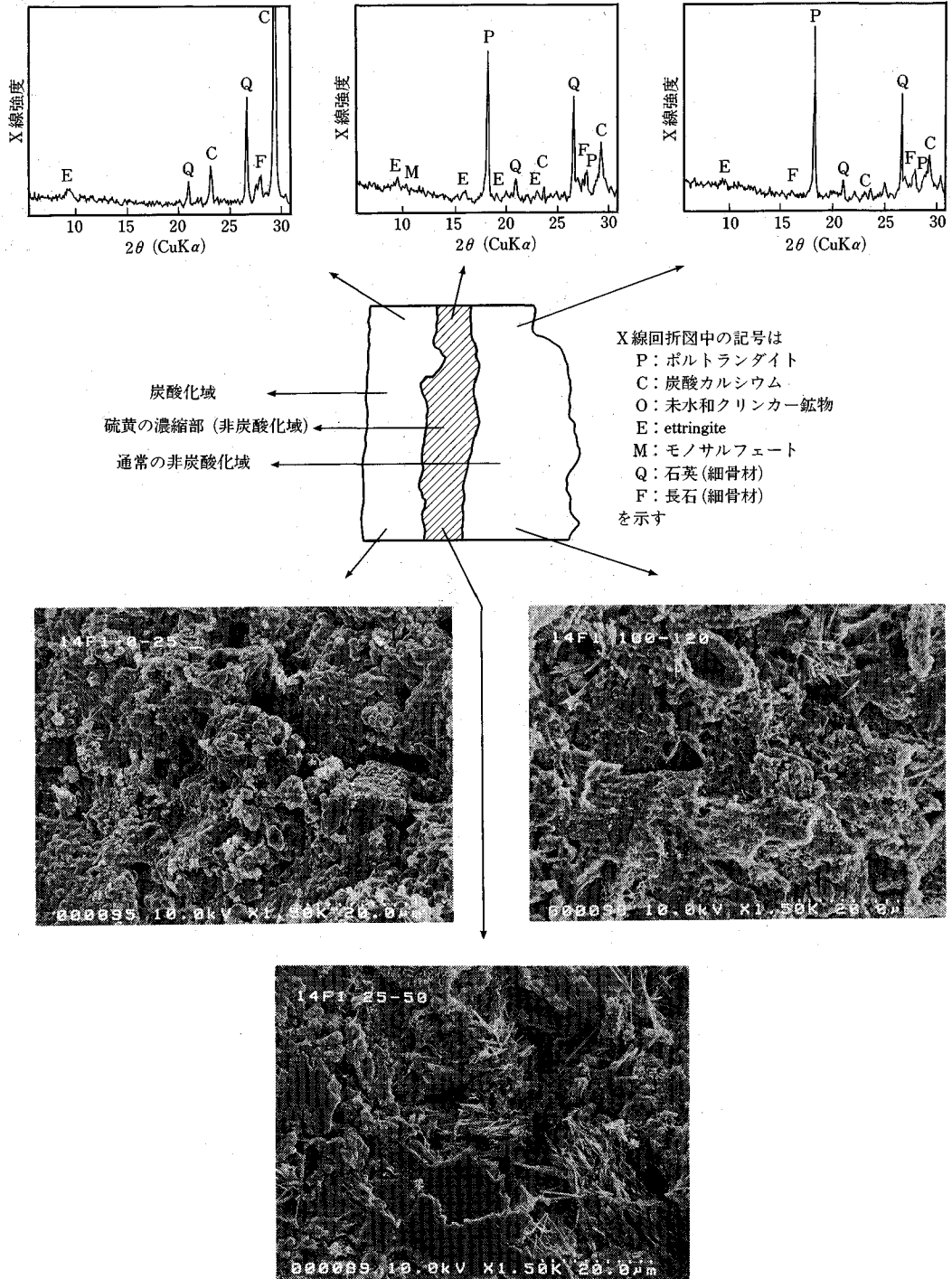
エトリンジャイト：



モノサルフェート：



溶出した硫酸イオンは濃度拡散により内部に移動し、非炭酸化領域に達すると再び  $\text{C}_3\text{A}$  と反応してエトリン



図一七 建物基礎より採取したコア試験体の硫黄の濃度分布と各部の X 線回折図および電子顕微鏡写真



ジャイトまたはモノサルフェートを生成する。これらの鉱物の生成分解の反応は細孔溶液中の硫酸イオンの濃度が均一になるまで繰り返され、また、炭酸化領域に存在した硫酸イオンが非炭酸化領域に達するや否や生じるために、非炭酸化領域の最外部で一層硫黄の濃度が高くなる。炭酸化に伴うこのような硫黄の移動と濃縮のメカニズムは、炭酸化に伴う塩化物のそれと類似のものである。すなわち、コンクリート中の硫酸塩濃度の経時変化は、図-12中の縦軸を「硫黄の濃度分布」と読み替えることにより、そのまま硫黄の濃縮現象に適用することが可能である。この濃縮機構によれば、エトリンジャイトやモノサルフェートは炭酸化領域にはほとんど存在せず、硫黄の濃縮域に最も多く、次に中心部の非炭酸化領域に存在することになる。図-17は、このことを確認するために、コアの①炭酸化域、②非炭酸化域における硫黄の濃縮域および③通常の非炭酸化域からセメント硬化体組織を取り出し、粉末X線回折試験および走査電子顕微鏡による観察を行った結果である。粉末X線回折の結果によれば、炭酸化部ではエトリンジャイトの最強回折ピーク ( $2\theta=9^\circ$ ) もモノサルフェートの最強回折ピーク ( $2\theta=10^\circ$ ) も認められない。また、ボルトランタイトのピークも認められず、代わりに炭酸カルシウムの強い回折ピークがみられる。一方、硫黄の濃縮部ではエトリンジャイトのシャープな最強ピークのほか、第2、第3ピークおよびモノサルフェートの最強ピークも読み取れる。非炭酸化域の中心部ではエトリンジャイトの最強、第2ピークが認められる。さらに、両者の回折パターンにはボルトランタイトのピークがはっきりと認められる。

一方、図-17の下段に示した電子顕微鏡写真によれば、炭酸化部にはエトリンジャイトの柱状結晶はほとんど認められず、また、セメント硬化体は炭酸化特有の塊状の形態を示している。逆に、硫黄の濃縮部ではいたるところにエトリンジャイトの結晶がみられる。非炭酸化部の中心にもエトリンジャイトが認められるものの、硫黄の濃縮部に比べてその量ははるかに少ない。これらの結果はすでに述べた硫黄の濃縮機構を裏付けるものである。

#### c) EPMA によるコア試験体の分析

室内試験に基づいて明らかにした以上のような現象が実際の構造物においても生じていることを確認した結果が図-18および19である。すなわち、東京近郊の鉄筋コンクリート建物の基礎から採取したコアについてEPMAによる面分析を行い、それぞれ硫黄とナトリウムの表面から内部への分布状態を示したものである。図-18から明らかなように、表面から約20mmの部分には硫黄はきわめて少ないが、その内部では濃縮を生じている。また、境界の縁辺部では特に硫黄の濃度が低い部

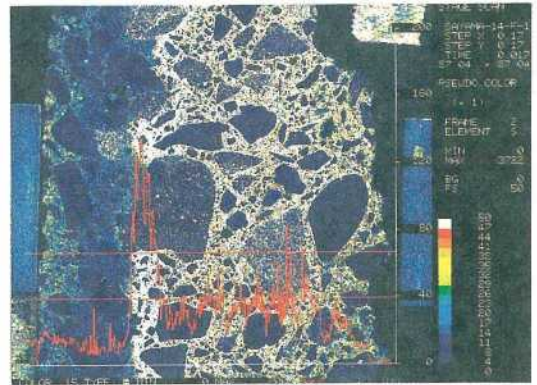


図-18 建物基礎より採取したコアによる硫黄の面分析結果

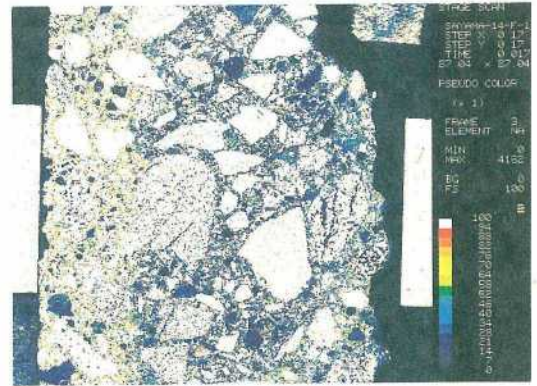


図-19 建物基礎より採取したコアによるナトリウムの面分析結果

分が炭酸化領域と一致していることを示している。これらは、いずれも図-15および16に示した室内実験の供試体によって得られた現象と一致している。

#### (4) 炭酸化による塩化物の濃縮と鉄筋の腐食

(2)および(3)に示した結果は、海砂などの使用によって練り混ぜの段階から塩化物を含んでいるコンクリート構造物の劣化機構に関してきわめて重要な側面を明らかにしたものである。海砂の場合を例にとれば、これを通じて導入される塩化ナトリウムはコンクリートの細孔溶液のpHを高めるが、このことはとりもなおさずコンクリートの炭酸化を著しく促進させる。昭和40年代に建設され、海砂を使用したことが明らかになっているコンクリート構造物の劣化度に関する調査結果には、炭酸化深さが数cmに達している例があり、一般的には10年間における炭酸化深さが2~3cmに達しているものとみなしてよい。以上で明らかにしたように、炭酸化の進行に伴って炭酸化域に存在していた塩化物や硫酸化合物は非炭酸化領域に移動する結果、この領域においてはこれらの化合物は濃縮され、特に炭酸化フロント近傍における濃度が高くなる。一般の鉄筋コンクリート部材

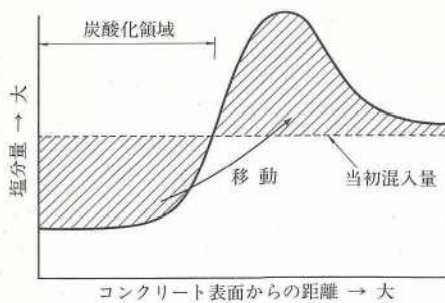


図-20 既往の塩分濃度勾配モデル

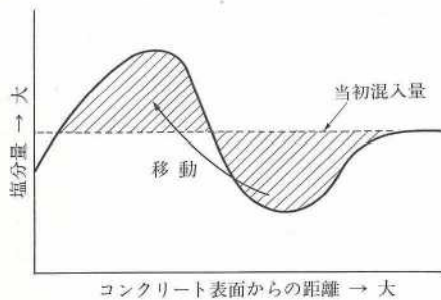


図-21 本研究による塩分濃度勾配モデル<sup>21)</sup>

ではかぶり方が3~4cmのものが多いが、炭酸化深さが2~3cmまで進行した状態では鉄筋が存在する位置で塩化物や硫酸化合物などの腐食因子が濃縮されていることになる。このことはコンクリート中に含まれている平均的な塩化物量が許容値に達していない場合でも、濃縮度が2倍を超えることを考慮すると鉄筋を腐食させる可能性が高いことを意味する。以上のことは、前述の構造物の劣化調査を通じて明らかにされてきた以下のような事実、すなわち、①コンクリートの表面付近では塩化物の含有量が少なく、内部において含有量が多い、②かなり内部の鉄筋が腐食していたケースがある、③コンクリートの炭酸化が異常に速く進行している、などの結果に対する裏付けを与えたものといえる。

さて、①の原因に関しては、すでに、図-20に示すような濃度勾配モデルが提案されている。しかし、これまでに明らかにしてきた塩化物の移動と濃縮機構に基づけば、少なくとも陸上大気中に露出されている構造物に関して一般的に適用できる塩化物の濃度勾配モデルは、図-21に示すようなものであって、図-20に示すような濃度勾配モデルが適用できるのはきわめて特殊な環境に存在する構造物に限定されたと考えてよい。



写真-3 建物基礎のコンクリートにおける変色現象

表-3 熱分析試験結果(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              |

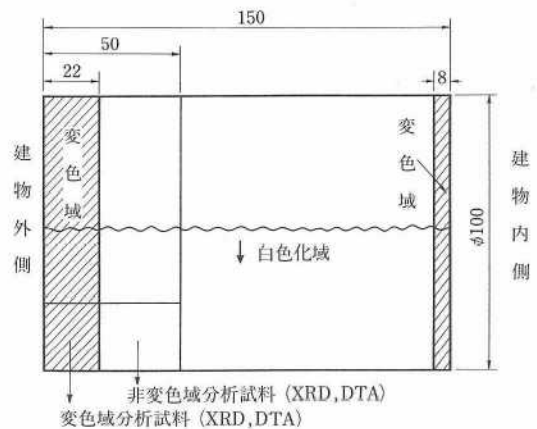


図-22 熱分析試料の採取位置

## 6. 炭酸化によるコンクリート組織の崩壊 一式(2)で表される炭酸化

### (1) 概要

式(2)で表される反応、すなわち、C-S-Hが炭酸化によって炭酸カルシウムと水和シリカに分解する反応は、セメント硬化体を構成する主要な組織を変質させるものであるため、炭酸化がコンクリート構造物に及ぼす影響の中ではきわめて重要な位置を占める。前記のように、この種の炭酸化が実際のコンクリート構造物に生じていることを初めて発見したのは埼玉県下の鉄筋コンクリート建物の基礎コンクリートであった。その後、近畿、中国、沖縄など西日本各地の橋梁や建物などから相次いで発見され、ほどなくこの炭酸化を生じているコンク



表-4 分析結果

| 分析内容 | 表面積                            |         | 内部  |                              |   |
|------|--------------------------------|---------|---|------------------------------|---|
|      | float                          | sink    | float   | sink                         |   |
| 熱分析  | Ca(OH) <sub>2</sub>            | 0.0     | 0.0   | 3.5                          | 1.1   |
|      | CaCO <sub>3</sub>              | 22.2    | 38.6  | 17.9                         | 15.8  |
|      | H <sub>2</sub> O<br>(wt%)      | 15.0    | 5.3   | 18.8                         | 8.4   |
| 化学分析 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.6     |   | 6.7                          |   |
|      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.9     |   | 2.7                          |   |
|      | CaO*                           | 4.0     |   | 18.1                         |   |
|      | SiO <sub>2</sub> *             | 41.0    |   | 18.8                         |   |
|      | Others**<br>(wt%)              | 7.3     |   | 13.5                         |   |
|      | Ca/Si<br>(C-S-H)               | 0.10    |   | 1.04                         |   |
| X線回折 | 固定鉱物                           | Calcite | Calcite<br>Quartz<br>Cristobalite<br>Feldspar | C-S-H<br>Ca(OH) <sub>2</sub> | Quartz<br>Calcite<br>Feldspar<br>Cristobarite |

\* C-S-H中の値、C-S-HとしてのCaOは溶媒抽出から求めた値。

\*\* AF<sub>m</sub>またはAFおよびその炭酸化により分解したGyp-sunの概略値。  
ただし、分解生成したCaCO<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>等はTG、化学分析の一部として含まれる。

リート構造物が全国的に存在する可能性がきわめて高いことが明らかになったのである。

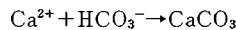
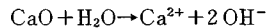
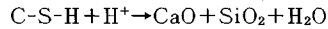
## (2) 埼玉県下の建物基礎に生じていた現象<sup>3), 21)</sup>

埼玉県下のケースでは、建物の鉄筋コンクリート基礎の地上に露出している部分から採取したコアに生じていたものである。すなわち、大気に接していた面から内部に向かって約20mmの部分があたかも漂白されたような色調を示していたのである(写真-3)。このような変色部分はフェノールフタレンによる呈色反応によって発色しない部分と一致していた。表-3は、図-22に示すように変色部分と非変色部分から採取した2か所の試料について熱分析試験を行った結果である。この表で、非変色部分における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>の重量百分率はいずれも20%前後になるはずであるが、実際には変色部分におけるCaCO<sub>3</sub>の量は試料全重量の34~37%に達しており、この部分には計算値より14~17%も多くのCaCO<sub>3</sub>が分析されている。このことは(2)による炭酸化が生じていたことを示唆するものであり、これを重液分離によって確認した結果が表-4である。この表から、内部(非変色部分)ではCa/Si比は1.04という高い値を保っており、C-S-H組織が十分に残っていることを示しているが、表層(変色部分)ではこの値が0.1となっている。このことは、この部分におけるセメント水和物組織がすべて炭酸化してC-S-Hは完全に分解消失し、炭酸化カ

ルシウムとシリカゲルになっていることを示している。すなわち、上記の変色現象はC-S-Hの分解を示す一つのシグナルとみてよい。

## (3) 式(2)による炭酸化が生じる条件

式(2)による炭酸化がどのような条件において生じるのかはまだ明確ではないが、Steinour<sup>22)</sup>は式(1)による炭酸化の進行との相互関係について、“二酸化炭素はまず水酸化カルシウムをattackするが、細孔溶液のpHが飽和水酸化カルシウム溶液のpHに相当する12.4になるまでは他の水和物のattackは行われまいであろう”と述べている。すなわち、細孔溶液のpHがある限界値以下になるとC-S-Hの炭酸化が生じるというものである。一方、後藤<sup>23)</sup>はpHが10より低い溶液に接するとセメントおよびC-S-Hを含むセメント硬化体は溶解することを明らかにしている。細孔溶液のpHは水酸化カルシウムではなくナトリウムイオンおよびカリウムイオンの量によって決まることを考慮するとSteinourの12.4という値には根拠が薄く、もし、pHによってC-S-Hの分解が支配されるとするならば、後藤によるpHが10という限界値の方がより妥当であると思われる。この場合、pHの低下は二酸化炭素の溶解によって生じる炭酸(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)によってもたらされることになる。後藤の示す機構に従えば、以下のような過程を経て炭酸化が行われることになる。



いずれにしても、pHの低下がC-S-Hの分解を招くとすれば、pHが低下する速度が問題になる。この意味では、水セメント比の大きい低品質のコンクリートの使用ならびに本文の4.(3)において展開した炭酸化促進のメカニズム、すなわち、細孔溶液のpHが高いと水酸化カルシウムが急速に消費され、したがって比較的早い時点でpHの急激な低下を生じるという考え方に則れば、コンクリートの細孔溶液のpHを高めている要因、たとえば、高アルカリセメントや多量の塩化ナトリウムを含む海砂の使用などがC-S-Hを分解させる引金になっていると考えられる。

## 7. 結 論

コンクリートは天然の岩石から成る骨材を、セメントと水との水和反応によって生成したセメント硬化体で固めた材料である。工業製品であるセメントは石灰石(CaCO<sub>3</sub>)と粘土を原料としてつくられるが、その大部分を占める石灰石は高温下で二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を放出していったん生石灰(CaO)となり、焼成により粘土の構成成分と結合して各種のセメント鉱物をつくる。これらが水と反応して生成した前記のようなセメント水



和物は必ずしも安定ではなく、大気中の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) と結合して再び石灰石と同じ化学組成の炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) と他の成分に変化する。これが炭酸化である。このことは、コンクリートという材料が大気中では不変の材料ではないことを意味する。しかし、工学的にみた場合、問題は炭酸化の速度である。前述のように、建設後 10 年で 20 mm も炭酸化が進行した例がある一方で、同様な環境において建設後数十年を経過しても炭酸化がほとんど進行していなかった例も報告されている。これは、コンクリート構造物の耐用年数という観点に立った場合、健全な品質の素材を使用し、管理の行き届いた施工が行われる限りにおいては、炭酸化はコンクリートの寿命を短縮するような影響を与えないことを意味する。問題なのは、コンクリート技術とは無関係の要因が、これらの条件を満足させることを困難にしていることである。

いずれにせよ、コンクリートの炭酸化の研究は前述の“コンクリート化学的な研究”が基礎になり、初めて前進する性格のものであるが、この分野の研究はようやく緒に就いた段階である。既設構造物の耐久性診断の見地からも今後一層の研究の推進が望まれる。

#### 参 考 文 献

- 1) たとえば, Czernin, W.: *Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers*, Bauverlag GMBH, pp.101~102, 1980.
- 2) Suzuki, K., Nishikawa, T. and Ito, S.: *Cement & Concrete Research*, 15, pp.213~224, 1985.
- 3) 小林・鈴木・白木・星野: 生産研究, Vol. 41, No. 12, pp. 49~51, 1989.
- 4) 小林・船戸・白木・宇野・河合: 生産研究, Vol. 41, No. 12, pp. 42~44, 1989.
- 5) 小林・白木・河合・星野: 生産研究, Vol. 41, No. 12,

- pp. 52~55, 1989.
- 6) 佐野利器: 震災予防調査報告, 第 74 号, 1911.
- 7) 内田・浜田・建築雑誌, 第 516 号, 1928.
- 8) 浜田 稔: セメント・コンクリート, No. 272, pp. 2~18, 1969.
- 9) 岸谷孝一: 鉄筋コンクリートの耐久性, 鹿島建設技術研究所出版部, 1963.
- 10) たとえば, 石橋・北後: コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 9-2, pp. 429~434, 1987.
- 11) たとえば, 岸谷・西沢ほか編: コンクリート構造物の耐久性シリーズ「中性化」, 技報堂出版, pp. 1~7, 1986.
- 12) 永島・飛内: セメント・コンクリート, No. 465, pp. 213~224, 1985; 27~33, 1985.
- 13) 小林・宇野: コンクリート工学論文集, Vol. 1, No. 1, pp. 37~49, 1990.
- 14) 小林・瀬野・河合・宇野: 生産研究, Vol. 40, No. 6, pp. 43~46, 1986.
- 15) Trudgill, S.: *Limestone Geomorphology*, Longman Group Ltd., pp. 13~20, 1985.
- 16) 宇野・小林: コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 12, No. 1, pp. 465~470, 1990.
- 17) 小林・白木・宇野・河合: 生産研究, Vol. 42, No. 3, pp. 71~74, 1990.
- 18) Kayyali, O.A. *et al.*: *Cement & Concrete Research*, 18, pp. 636~648, 1988.
- 19) Theophilus, J.P. *et al.*: *Proc. 3rd. Int. Conf. on Durability of Building Materials and Components*, pp. 209~238, 1984.
- 20) 小林・白木・河合: コンクリート工学論文集, Vol. 1, No. 2, pp. 69~82, 1990.
- 21) 小林・白木・星野: 生産研究, Vol. 39, No. 12, 1987.
- 22) Steinour, H.H.: *PCA Research Department Bulletin*, No. 168, pp. 1~14, 1965.
- 23) 後藤誠史: セメント・コンクリート, No. 527, pp. 49~50, 1981.

(1991. 7. 3 受付)