

退官記念講演

UDC 666.9.019 : 691.32 : 546.264-31 : 620.193.4



コンクリートに対する二酸化炭素の作用

Effects of Carbon Dioxide on Concrete

小林 一輔*

Kazusuke KOBAYASHI

二酸化炭素が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になる。二酸化炭素は毛管孔隙を通じて表面からコンクリート内部に侵入し、コンクリート中に存在する塩化物や硫黄化合物の移動と濃縮を引き起こすのみならず、コンクリートを固めているセメント硬化体の基本組織であるC-S-Hを分解して、コンクリートを崩壊させる場合もある。このような二酸化炭素による影響は、セメント中のアルカリ量が多くなる程著しくなる。

1. はじめに

図-1に示すように、コンクリートには表面から内部に通じる毛管孔隙が存在し、ここから二酸化炭素が侵入してコンクリートを変質させる。二酸化炭素が空气中に占める割合は0.035%という微量であるが、この微量の二酸化炭素がコンクリート構造物を劣化させる引金になるのである。本論に入る前に、セメントと炭酸カルシウムと二酸化炭素との関係について触れることにする。図-2に示すように、1 tonのセメントは、1.2tonの石灰石と0.3tonの粘土(主として Al_2O_3 と SiO_2)を焼成してつくられる。

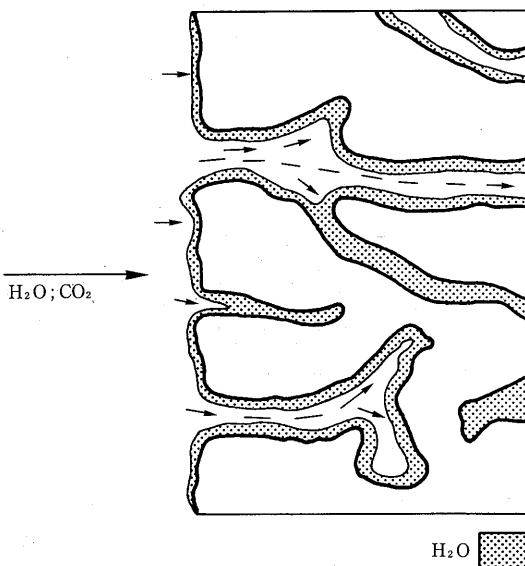
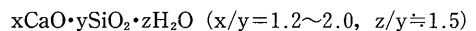


図-1 コンクリートの毛管孔隙と二酸化炭素の侵入

この場合、石灰石は約800°Cの高温下で二酸化炭素を放出し、いったん酸化物であるCaOとなり、焼成により粘土の構成成分と結合して図-3に示すような各種のセメント鉱物を形成する。これらは水と反応して以下のようなセメント水和物を生成する。

1) 珪酸カルシウム水和物:



一般にC-S-Hと総称される。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する。

2) 水酸化カルシウム: $Ca(OH)_2$

水和生成物の約25%を占める。

3) エトリンジャイト: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$

コンクリート中の硫酸イオンを取り込んでこのような複塩を形成する。

4) フリーデル氏塩: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$

コンクリート中の塩化物イオンを取り込んでこのような複塩を形成する。

これらのセメント水和物は、空气中の二酸化炭素と反

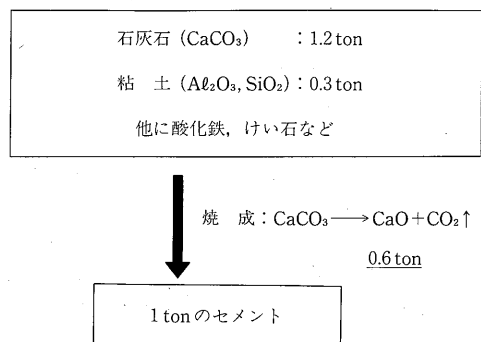
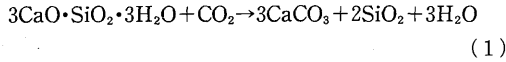


図-2 セメントの製造における $CaCO_3$ と CO_2

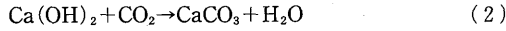
*東京大学名誉教授

応すると以下のように分解して、炭酸カルシウム(CaCO₃)と他の物質に分解する。この現象を広い意味の炭酸化(Carbonation)と呼んでいる。

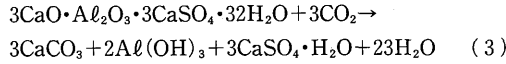
1) 珪酸カルシウム水和物：代表的な組成として3CaO・SiO₂・3H₂Oの場合について示す。



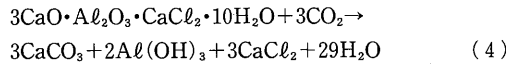
2) 水酸化カルシウム



3) エトリンジャイト



4) フリーデル氏塩



要するに、以上の反応のうち、(2)式の反応が実際に確認されていた反応であって、コンクリートの中性化と呼ばれていた反応である。また、(1)式、(3)式および(4)式はいずれも理論的には起こることが指摘されていた反応であるが実際のコンクリート構造物ではもちろんのこと、実験室的にもほとんど確認されていなかった反応である。

そこで、本日は、最近のコンクリート構造物において、(1)式の反応が急速に進行していることを示すと同時に、その原因について説明する。次に、(3)式および(4)式によって示される反応によって塩化物イオンや硫酸イオンがコンクリート内部において移動することを実験室におけるシミュレーション実験の結果によって示すとともに、実際のコンクリート構造物においても同様なことが起こっていることを明らかにする。最後に、(1)式の反応が実際のコンクリート構造物に生じていることを確認した例を示す。

2. コンクリートの炭酸化を促進する新しい要因

——(2)式で表される炭酸化——

2.1 概要

コンクリート構造物の炭酸化が急速に進行しているこ

| | |
|---|------------|
| 3CaO・SiO ₂ | } (70~80%) |
| 2CaO・SiO ₂ | |
| 3CaO・Al ₂ O ₃ | (8~9%) |
| 4CaO・Al ₂ O ₃ ・Fe ₂ O ₃ | (8~9%) |

全体のCaO=60~65%

図-3 セメントの主要化合物

とにはじめて気が付いたのは、狭山台団地の鉄筋コンクリート建物の劣化調査であった。この団地は1973年から1974年にわたって建設された日本住宅都市整備公団の分譲住宅であるが、写真-1は1983年に建物基礎のコンクリートからコア試料を採取した際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に達していたのである。一方、図-4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であるが、これまで比較的良好に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、(1)式の示す内容について検討を行った。

2.2 コンクリートの炭酸化のメカニズムに関する従来の概念と問題点

これまで一般的に受け入れられてきたコンクリートの炭酸化の進行過程は、“水酸化カルシウムはpH12~13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、炭酸カルシウムとなった部分のpHは8.5~10程度になる。これを中性化(炭酸化)と呼んでいる。中性化によってpHが11より低くなると鉄筋は発錆しやすくなる。フェノールフタレイン1%エタノール溶液は、pH8.2~10以上で赤色を示すので中性化深さを判定できる。”というものであった。さて、ここで(1)式にもう一度注目すると、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。

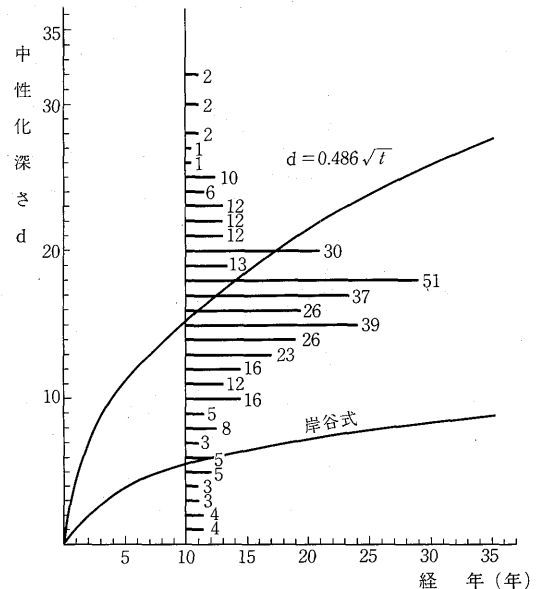
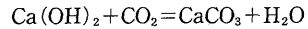


図-4 建設後10年を経過したコンクリート構造物の中性化速度

表-1 細孔溶液の化学分析結果 (密封供試体)

| 材 令 (日) | 濃 度 (当量/ℓ) | | | | |
|------------|------------------|-----------------|----------------|---------------------------------|-----------------|
| | Ca ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ +K ⁺ | OH ⁻ |
| 1 | 0.008 | 0.13 | 0.32 | 0.45 | 0.43 |
| 3 | 0.008 | 0.25 | 0.41 | 0.65 | 0.58 |
| 7 | 0.006 | 0.27 | 0.45 | 0.72 | 0.64 |
| 28 | 0.006 | 0.27 | 0.45 | 0.71 | 0.64 |
| 72 | 0.004 | 0.20 | 0.45 | 0.66 | 0.59 |

普通ポルトランドセメント (R₂O=0.78%), W/C=0.4

すなわち、水酸化カルシウムならびに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。

Ca²⁺+CO₃²⁻(または2HCO₃⁻)→CaCO₃ または Ca(HCO₃)₂
 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。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1,350ppm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63ppmであり、この場合のpHは8.5である。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、水道水を想定していたことを意味する。

2.3 コンクリートの細孔溶液の組成と炭酸化のメカニズム

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中であって、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等はよく知られている。表-1は高压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Na⁺とK⁺およびそれ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水であり、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-1においてCa²⁺がごくわずかしかな存在しないこと、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Ca²⁺の濃度が減少し、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。それでは、表-1に示したような組成を持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であろうか？

まず、二酸化炭素は水に溶解して(5)式に従って炭酸となり、この炭酸は(6)式に示すようにイオン解離して炭酸イオンを生成する。

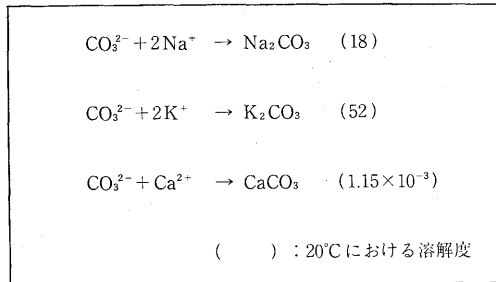


図-5 各種の炭酸塩の溶解度

この炭酸イオンとまず反応するのは細孔溶液の大部分を占める水酸化アルカリと考えられるが、その結果生成する炭酸アルカリは図-5に示すように溶解度が非常に高いため、イオン解離し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。ところが、細孔溶液中に微量にしか存在しないCa²⁺と炭酸イオンがいったん反応すると(7)式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、細孔壁面に炭酸カルシウムが沈積する。この反応によりCa²⁺が消失すると細孔溶液中のCa²⁺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し、細孔内部に炭酸カルシウムが成長する。言い換えれば、細孔近傍の水酸化カルシウムが消失するまで細孔溶液中の各イオンの濃度は大きく変化することなく、また、炭酸化がある程度進行しても、細孔溶液のpHを決定しているのはNa⁺とK⁺と平衡状態にある水酸基イオンである。この観点に立てば、固相の水酸化カルシウムは細孔溶液の高いpHを保つための燃料の役割を果していることになり、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はじまることになる。これらの進行過程を模式的に示したものが図-6である。

2.4 炭酸化に及ぼす細孔溶液のpHの影響

これまでに展開したコンクリートの炭酸化の機構を要約すると、“細孔溶液のpHが高い状態にあるコンクリート程、炭酸化の速度が大きい”という推論が成り立つ。この推論を実験によって確かめる第一段階として、高アルカリのセメントを使用して細孔溶液のpHを高めたモルタルおよびコンクリート供試体を作製し、その炭酸化試験を実施した。図-7は実験結果を示したものであるが、水セメント比が一定の場合には、炭酸化深さは明らかにセメント中のアルカリ量の増加とともに増大している。しかし、セメント中のアルカリが多くなると、セメント硬化体の基本構造であるC-S-Hの組織が不均質に

なるため、粒子間に毛管孔隙が残り、セメント硬化体中の粗大な細孔の割合が増すことが指摘されている。このために、アルカリ量の多いセメントを用いて実験を行った結果、炭酸化速度が大きくなったことが確認されても、果してこれが細孔溶液中のアルカリの影響、すなわち、化学的な要因によるものなのか、それとも大きい細孔の増大によるものであるのかが判然としなくなる恐れが生じる。そこで、炭酸化に及ぼすアルカリの影響を、細孔構造の変化の影響を受けることなく調べる方法について検討を行い、その結果、十分に硬化させたモルタルまたはコンクリート供試体に炭酸化の期間中に絶えず外部から高アルカリ溶液を送り込む方法を採用した(図-8)。

図-9はpH=13のアルカリ溶液を供給した状態で促進炭酸化試験(CO₂濃度:10%, 60%RH, 20°C)を実施した結果である。この図は使用するセメントが高アルカリのものである程、炭酸化は促進されることを示している、すなわち、細孔溶液のpHが高い程、炭酸化が促進されることが立証されたのである。それでは、このことと、昭和40年代から50年代に建設されたコンクリート構造物の炭酸化速度が異常に大きいという事実を結び付けるものは一体何であろうか?

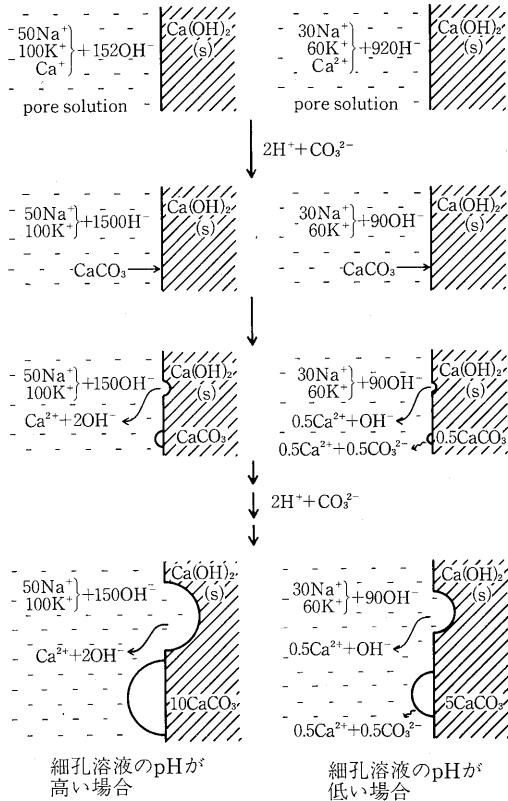


図-6 コンクリートの炭酸化の化学的進行過程の模式図

2.5 コンクリート構造物の炭酸化を促進させた社会的背景

コンクリートの細孔溶液のpHは、基本的には使用するセメントのアルカリ量によって決まる。我が国においてセメントの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法からSPキルンを用いる乾式法に転換した昭和40年代以降である(図-10)。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、また大気汚染の面でも好ましい製造方法とされているが、一方において“熱を封じ込めた結果、アルカリの濃縮を招く”ことになったのである。すなわち、高アルカリセメントという品質欠陥と引き換えに、“省エネルギー”と“量産”と“大気汚染防止対策”が図られる結果となったのである。

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を高める元凶がもう一つある。それは海砂中の塩化

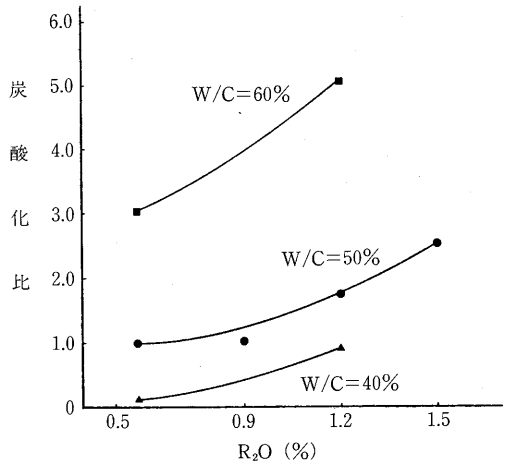


図-7 セメント中のアルカリと炭酸化深さとの関係

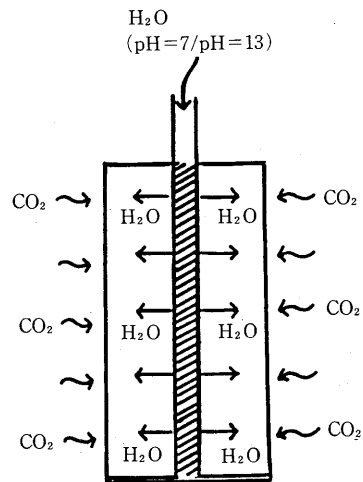


図-8 孔隙水の移動をシミュレートした供試体

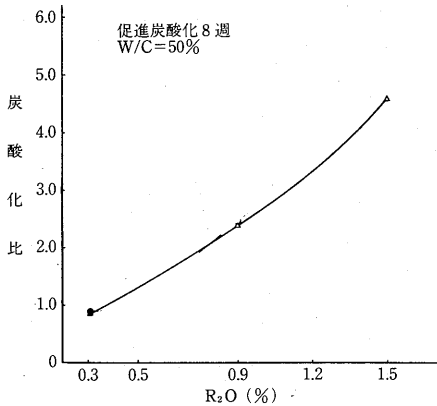


図-9 アルカリ量と炭酸化深さ (アルカリ供給供試体)

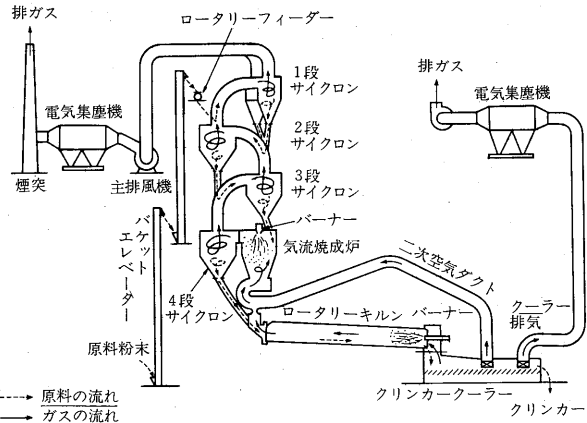


図-10 SPキルンによるセメントの製造

ナトリウムである。図-11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、塩化ナトリウムの添加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。この理由については次のように考えることが出来る。塩化ナトリウムはイオン結晶であるので水の存在下では Na^+ と Cl^- にイオン解離するが、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 Cl^- と結合して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となり、固相に存在する水酸化カルシウムが溶出する。このために前記のアルミン酸3石灰の塩化物イオンの固定化能力の限度内では、塩化ナトリウム量の増加とともに水酸基イオン濃度が上昇するのである。図-12はモルタル供試体を用いて、塩化ナトリウム量を多く含むもの程炭酸化深さが大きくなることを確認した結果である。

3. 炭酸化による物質移動と鉄筋の腐食

—(3)式および(4)式によって表される炭酸化—

3.1 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。セメント硬化体組織に存在する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(3)式および(4)式に示すように二酸化炭素と反応して分解し、炭酸カルシウムを生成すると同時に水溶性の塩化物と硫酸化合物を遊離する。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。しかし、炭酸化にともなう(3)式および(4)式の反応によるこれらのイオンの生成を検証した報告はこれまで行われていない。ここでは、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二酸化炭

素の侵入に伴ってコンクリート内部を移動し、濃縮を起こしていることを室内実験と実際の構造物の調査によって確認するとともに、これらの現象が鉄筋の腐食に及ぼす影響について論じることとする。

3.2 炭酸化によって引き起こされる塩化物の移動と濃縮

室内実験は、あらかじめ塩化物を添加したモルタル供試体を作製し、炭酸化促進試験を実施して十分に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ものである。図-13~15は、それぞれ炭酸化開始前、促進炭酸化2週および促進炭酸化16週の時点におけるEPMAによる塩素の面分析結果である。青色色調の部分は塩素濃度が低い部分であり、白色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-14~15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インの呈色反応による炭酸化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-15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、炭酸化部分における塩素の濃度は極めて低くなり、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唆している。図-16は促進炭酸化8週の時点におけるEPMAによる塩素の面分析結果であるが、このデータを画像解析によって処理し、塩素の濃縮度を等濃度線で表した結果が図-17である。この図によれば、非炭酸化領域では塩化物の濃度が当初混入した塩化物の濃度の約2.5倍に濃縮されてい

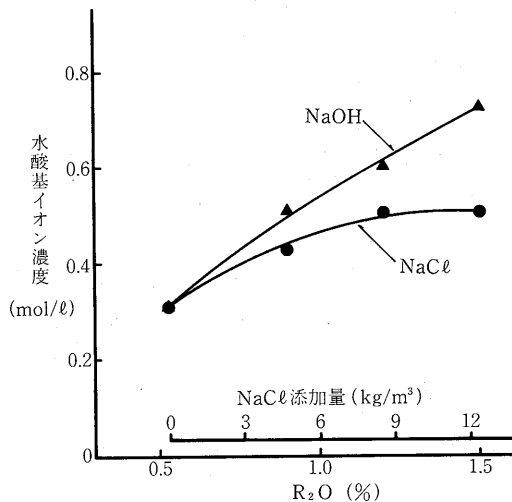


図-11 塩化ナトリウムの添加が細孔溶液の水酸基イオン濃度に及ぼす影響

ることがわかる。室内実験に基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するために、西日本の道路橋橋脚から採取したコアについてEPMAによる面分析を行った。

図-18は塩素の分析結果であるが、この図を見ると、コアの表面（すなわち、コンクリート構造物の表面）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とがわかる。フェノールフタレインによる呈色反応は、図-18における塩素濃度が特に低い部分が炭酸化領域であることを示している。これらの結果は室内実験によって明らかにされた現象が実際の構造物においても生じていることを示している。

以上のような炭酸化に伴う塩素の移動と濃縮はどのようにして生じるのであろうか？要約すれば、“フリーデル氏塩として固定されていた塩化物が炭酸化によって(3)式に示すように分解し、イオンに解離する。これが濃度拡散によって内部に移動し、再びフリーデル氏塩として固定されたために濃縮を起こす”ということになる。

3.3 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

図-19は炭酸化16週の時点におけるEPMAによる硫黄の面分析結果である。図-19から、中心部の黄色に表示されている部分に硫黄が濃縮し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、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かめられた。室内実験に基いて明らかにした図-19に示す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するために、東京近郊の鉄筋コンクリート建物の基礎コンクリートから採取したコアについてEPMAによる面分析を行った。図-20は分析結果を示したものであって、表

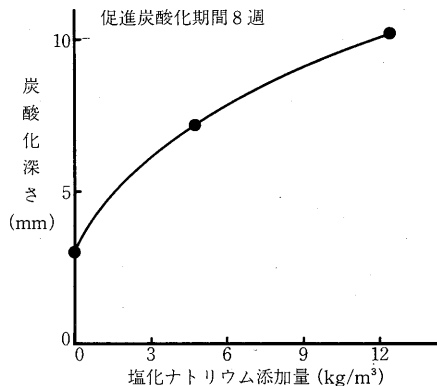


図-12 塩化ナトリウムの添加量と炭酸化深さ

面から約20mmの部分には硫黄は極めて少ないが、その内部では濃縮を生じていることがわかる。フェノールフタレインによる呈色反応は、表層の硫黄の濃度が低い部分が炭酸化領域と一致していることを示している。すなわち、図-19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ことが確かめられた。さて、ここに示した供試体やコアを採取したコンクリート構造物は特別に硫酸塩を添加したものではなく、セメントに含まれているアルカリ硫酸塩や原料中の石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) によって生じたものである。以上のような炭酸化に伴う硫黄の移動と濃縮がおこるメカニズムについても、塩化物の場合と全く同様に説明することができる。すなわち、セメント中の硫酸塩は水和時にアルミン酸3石灰 (C_3A) と反応し、エトリンジャイトを生成する。これが炭酸化により、(3)式に従って分解して硫酸イオンが細孔溶液中に溶出し、濃度拡散によって内部に移動する。非炭酸化領域に達すると再び C_3A と反応してエトリンジャイトを生成する。

3.4 炭酸化による塩化物の濃縮と鉄筋の腐食

以上、3.2～3.3に示した結果は、海砂などの使用により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極めて重要な側面を明らかにしたものである。海砂の使用を例にとれば、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中の細孔溶液のpHを高めるが、このことは取りも直さずコンクリートの炭酸化を著しく促進させることになる。特に、セメントの製造方法がSPキルンに転換した昭和40年代以降に作られた構造物ではセメント中のアルカリも非常に高いものが多く、このことはさらに炭酸化を加速させる結果となった。昭和40年代に作られ、海砂を使用したことが判明しているコンクリート構造物の劣化調査では、炭酸化が数cmにまで達している例が明らかにされており、10年間で炭酸化が2～3cmに達している構造物は一般的なケースと言える。これらの構造物の劣化調査に關

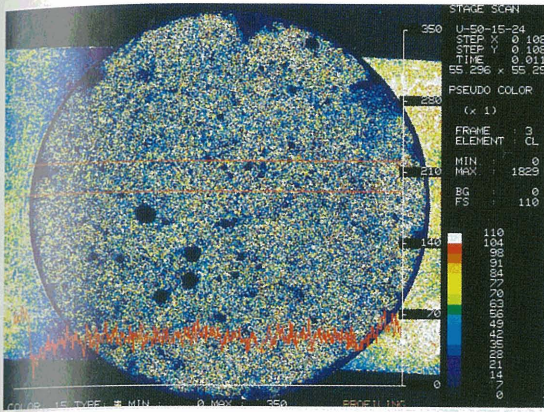


図-13 促進炭酸化開始前の塩素の面分析結果

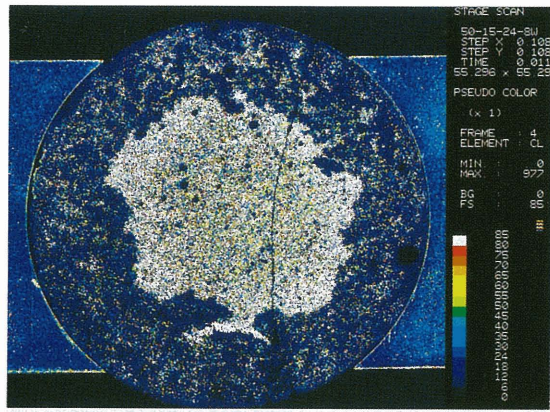


図-16 塩素の面分析結果

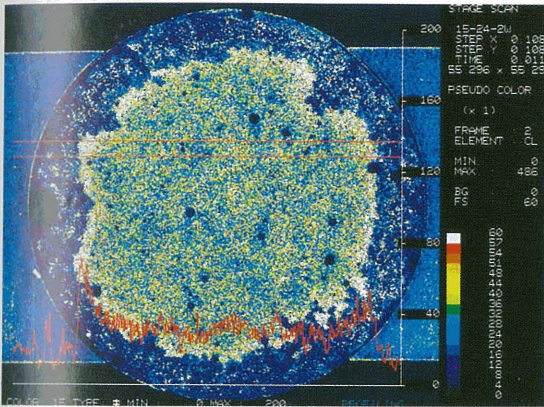


図-14 促進炭酸化 2 週の塩素の面分析結果

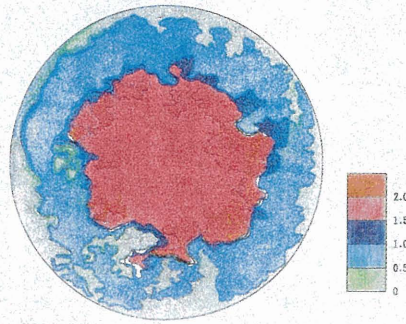


図-17 塩化物イオンの濃度分布
(図-5を画像処理, 断面内平均強度を1としている)

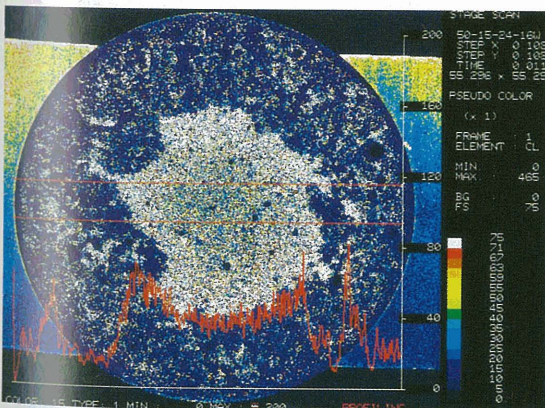


図-15 促進炭酸化16週の塩素の面分析結果

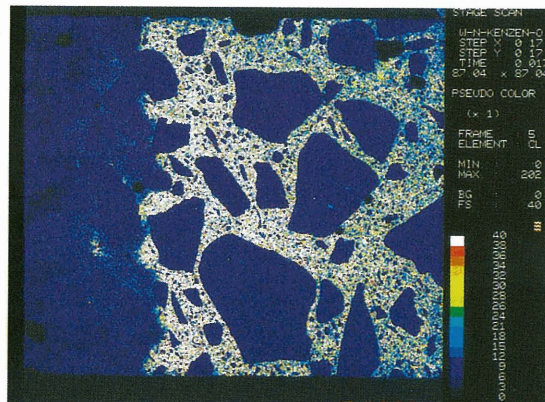


図-18 橋脚より採取したコアの塩素の面分析結果

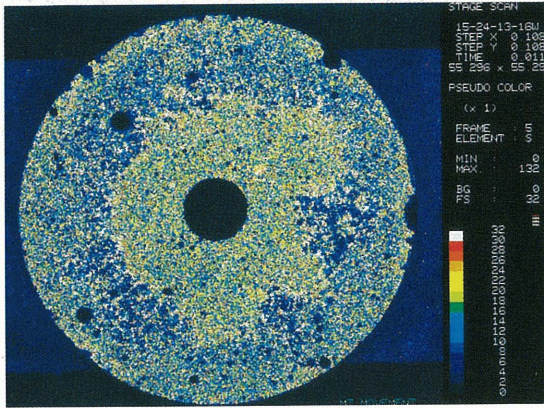


図-19 硫黄の面分析結果

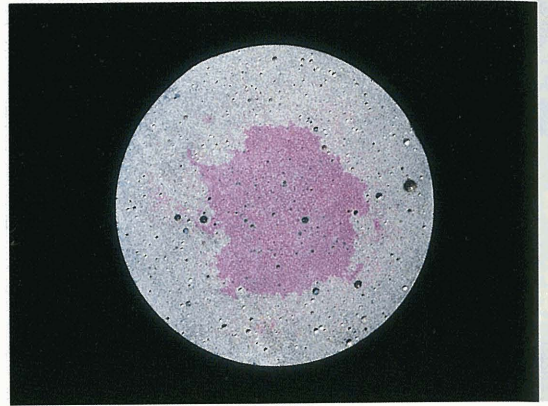


写真-2 フェノールフタレインによる呈色反応の結果

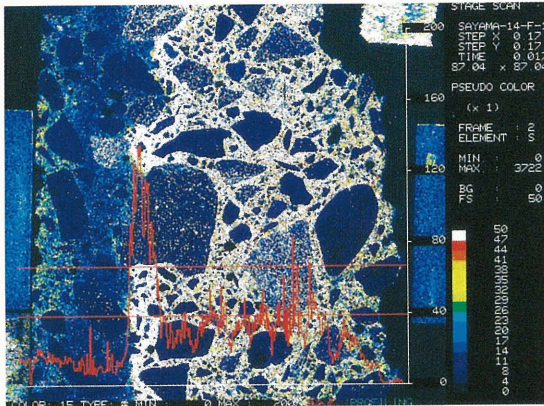


図-20 建物基礎より採取したコア試験体の硫黄の面分析結果

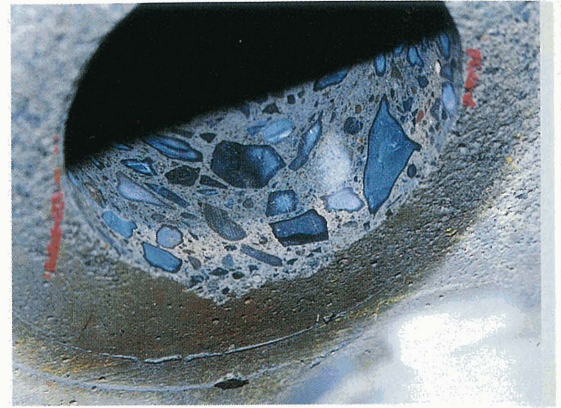


写真-3 建物基礎のコンクリートにおける変色現象

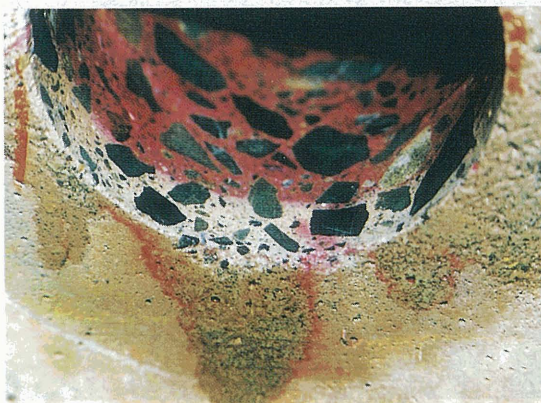


写真-1 建物基礎のコンクリートにおける炭酸化の進行

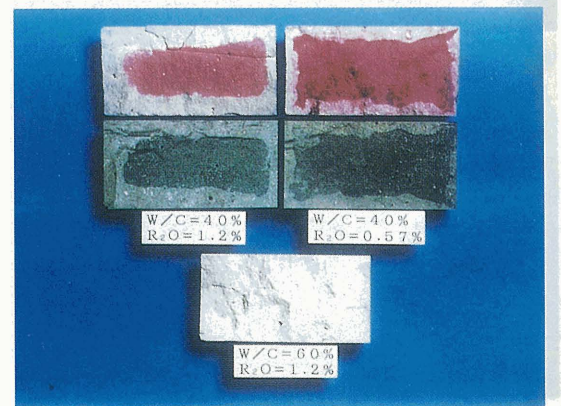


写真-4 促進炭酸化によってC-S-Hが分解して生じた変色現象

して、これまで経験的に明らかにされてきた事実は、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、そのすぐ内部では含有量が多いこと、②相当内部の鉄筋が腐食しているケースがあること、③コンクリートの炭酸化の進行が異常に速いこと、の3点である。①の原因については従来から図-21のような塩分の濃縮勾配が提案されている。炭酸化が塩分の濃度勾配を形成させることを立証した以上の研究結果に基づいた塩分の濃度勾配のモデルを示せば図-22のようになる。②の原因については炭酸化のフロントの前面の非炭酸化領域に塩分の濃縮が生じること、塩分以外に炭酸化のフロント付近に硫酸イオンの濃縮が生じること、の2点によって説明することができる。以上のようなメカニズムによって鉄筋の腐食が著しく進行しているコンクリート構造物が山陽新幹線の高架橋である。特に構造的に厳しい条件に置かれているのは列車荷重を直接支える鉄筋コンクリート床版であるが、この部材の下端筋の腐食が進行して断面積が1/2になったとき、安全率は1になる。

4. 炭酸化によるコンクリート組織の崩壊
——(1)式で表される炭酸化——

4.1 概要

コンクリートに対する二酸化炭素の作用のうち、最終的な段階の作用と考えられるが、(1)式で示した反応によるものである。このような反応が生じる可能性があることは、例えば、チェルニンの著書『建設技術者のためのセメントコンクリート化学』の中で紹介されている。(1)式の反応によってC-S-Hが崩壊する現象については名古屋工業大学の鈴木一孝教授によって基礎研究が行われている。ここでは、実際のコンクリート構造物において、このような炭酸化が進行していることを、鈴木教授の協力によって明らかにすることができたのでその結果を示す。

4.2 建物の鉄筋コンクリート基礎に生じていた変状

前記の狭山台団地の建物の劣化調査において、(2)式によって表される炭酸化が建物の鉄筋コンクリート基礎

において異常な速度で進行していることを発見したが、その際にもう1つの異常な現象を見いだした。すなわち、こ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の表面から20mmの部分が、写真-3に示すようにあたかも漂白されたような色を呈していたのである。このようなコンクリートの変色部分は、(2)式による反応が生じている部分と一致することをフェノールフタレインによる呈色反応によって確認するとともに、図-23に示すように変色部分と非変色部分から採取した試料について熱分析試験を行い、Ca(OH)₂とCaCO₃の定量を行った。表-2はその結果を示したものであるが、この表において注目すべき点は、変色部分におけるCaCO₃の量が試料全重量の34~37%に達することである。非変色部分におけるCa(OH)₂がすべてCaCO₃に変化したと仮定した場合、CaCO₃の重量百分率はいずれも20%前後となるので、試料全重量の14~17%に相当するCaCO₃はセメントの水和生成物であるCa(OH)₂以外の部分から供給されたことになる。このような多量のCaCO₃の供給源としてはC-S-H以外には考えられず、恐らく(1)式の反応によってC-S-Hが分解したためであろうと推定し、試料を名古屋工業大学の鈴木教授に送付して、その確認を依頼した。鈴木教授は重液分離を用いる分析手法によって表-3に示すような分析結果を得たのである。この表によれば、表面層(変色部分)ではセメント水和物組織はすべて炭酸化しており、C-S-Hは完全に分解消失し、炭酸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。一方、非変色部分ではC-S-H組織も十分に残っており、しかもそのCa/Si比は1.04というかなり高い比率を保っている。以上の結果は、コンクリートの表層部に生じている漂白されたような変色部分は、コンクリートの基本組織であるC-S-Hが完全に崩壊しており、骨材と炭酸カルシウムとシリカの混合体から成る未知の土石材料に変質していることを示している。すなわち、コンクリートに特有の弾塑性の性質は全く期待できず、極めて脆弱な組織になっているものと考えられる。

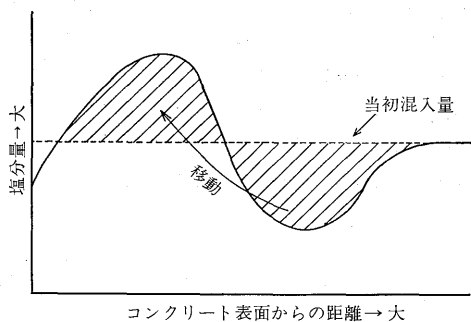


図-21 既往の塩分濃度勾配モデル

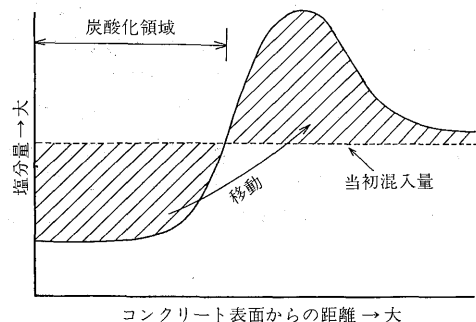


図-22 新しい塩分濃度勾配モデル

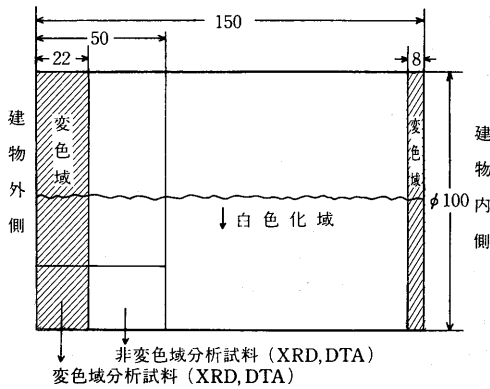


図-23 熱分析試料の採取位置

表-2 熱分析試験結果 (単位 wt%)

| 分析試料 | | Ca(OH) ₂ | CaCO ₃ |
|------|------|---------------------|-------------------|
| 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 |

4.3 C-S-Hの崩壊を伴う炭酸化の原因

上記のような炭酸化がどのような条件下で起こるのか、その機構についてはいまだ明らかではない。しかし、アルカリ量の異なるセメントを使用して作ったモルタル供試体の促進炭酸化試験を行うと、変色部分が再現され、その程度は写真-4に示すように明らかにアルカリ量の多いセメント程著しいこと、また(2)式による炭酸化が著しく進行しているコンクリート構造物から採取した多くのコアに、変色現象が認められることなどを総合すると、セメント中のアルカリまたは海砂を通じて導入された塩化ナトリウムに起因するコンクリート中のアルカリ分が引金になっている可能性が高いと考えられる。

5. 結 び

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によって結合してつくった材料である。工業製品であるセメントは石灰石(CaCO₃)と粘土を主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(CO₂)を放出していったん酸化物である生石灰(CaO)となり、焼成により粘土の構成成分と結合して前記のような各種のセメント鉱物を形成する。これらのセメント

表-3 分析結果

| 分析内容 | 表面層 | | 内 部 | | |
|------------------|--------------------------------|---------|---|------------------------------|---|
| | float | sink | float | sink | |
| 熱分析 (wt%) | Ca(OH) ₂ | 0.0 | 0.0 | 3.5 | 1.1 |
| | CaCO ₃ | 22.2 | 38.6 | 17.9 | 15.8 |
| | H ₂ O | 15.0 | 5.3 | 18.8 | 8.4 |
| 化学分析 (wt%) | Al ₂ O ₃ | 7.6 | | 6.7 | |
| | Fe ₂ O ₃ | 2.9 | | 2.7 | |
| | CaO* | 4.0 | | 18.1 | |
| | SiO ₂ * | 41.0 | | 18.8 | |
| | Others** | 7.3 | | 13.5 | |
| Ca/Si (C-S-H) | 0.10 | | 1.04 | | |
| X線回析 | 固定鉱物 | Calcite | Calcite Quartz Cristobalite Feldspar | C-S-H Ca(OH) ₂ | Quartz Calcite Feldspar 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_mまたはAF_sおよびその炭酸化により分解したGypsumの概略値。

ただし、分解生成したCaCO₃、Al(OH)₃等はTG、化学分析の一部として含まれる。

鉱物は水和反応により前記のような水和生成物をつくることになるが、これらが大気中の二酸化炭素(CO₂)によって容易に分解して再び石灰石と同じ化学組成の炭酸カルシウム(CaCO₃)と他の成分に変化する現象が炭酸化である。

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が、一方において、建設後数十年を経過しコンクリート構造物の炭酸化があまり進行していないという結果も報告されている。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構造物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。

現在の耐久性問題一般がそうであるように、炭酸化がコンクリート構造物の寿命を縮めているとすれば、それは上記の条件が満足されない状態の下でコンクリート構造物がつけられていたからである。

(1990年7月25日受理)