

# コンクリートの炭酸化のメカニズム

Mechanism of Carbonation of Concrete

小 林 一 輔\*・宇 野 祐 一\*

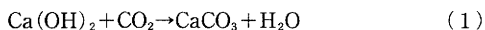
Kazusuke KOBAYASHI and Yuichi UNO

## 1. は し が き

コンクリートの炭酸化は、セメント水和物中のカルシウム化合物が炭酸ガスと反応して炭酸カルシウムに変化する現象である。従来、コンクリートの炭酸化がコンクリート工学の分野で研究の対象として取り上げられてきた最も大きい理由は、炭酸化の進行が鉄筋コンクリート構造物における鉄筋の腐食と密接に関連しているからであり、この課題についての研究の重要性は現在においても変わっていない。このために、コンクリートの炭酸化に関しては内外を通じて数多くの研究が公表されている。しかし、その多くは、それぞれの研究者らのコンクリートの炭酸化のメカニズムに関する認識の欠如のために、研究結果について誤った結論が下されたり、得られた現象について不適切な考察が加えられている。本文は、コンクリートの炭酸化の研究者を対象として、コンクリートの炭酸化のメカニズムとその評価方法に関する問題点を指摘したものである。

## 2. コンクリートの炭酸化に関する従来の概念と問題点

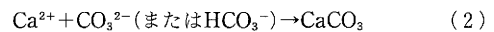
セメント水和物中において最も多量に存在するカルシウム化合物は水酸化カルシウムであるために、炭酸化の反応は式(1)によって説明されることが多い。



これまで、コンクリートの炭酸化が進行するメカニズムについては、“水酸化カルシウムはpH12~13の強アルカリ性を示し、これと炭酸ガスが反応すると炭酸カルシウムが生ずるが、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する。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”というものである。

しかし、以上の説明はピーカーに入れた水酸化カルシ

ウム粉末が水道水のもとで炭酸化する場合のものであって、コンクリートに生ずる炭酸化の説明ではないのである。これまで、コンクリートの炭酸化の概念については漠然とした解釈しか与えられていなかったが、その原因は正にこの点が混同されていたためである。それでは、ピーカー内における反応とコンクリート内部における反応はどの点が異なるのか?この点を明らかにするために、もう一度、式(1)に注目してみると、式(1)の左辺では反応にあずかる物質として水酸化カルシウムと炭酸ガスしか示されていないが、実際は何らかの形で水が関与しなければこの反応が起こらないことは自明の理である。すなわち、水酸化カルシウムが水に溶解して、式(2)に示すように $\text{Ca}^{2+}$ が存在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。ピーカー試験で用いる水はpHが7に近い中性の水である。すなわち、水酸化カルシウムや炭酸化の進行に大きい影響を与えるような物質が溶存していない水を考えているのである。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1350ppm(炭酸カルシウム1820ppmに相当)であり、この場合のpHは12.6である。一方、大気中における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。したがって、飽和水酸化カルシウム溶液が空気と平衡状態に達したときには、96%  $(100 \times (1820 - 63) / 1820)$  が炭酸カルシウムとして析出する。従来の炭酸化の説明は、以上のような考え方に立脚したものである。

## 3. コンクリートの細孔溶液の組成と炭酸化の進行過程

さて、コンクリート中において炭酸化が生ずる場合は毛細管孔隙中であって、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のほとんどは固体として存在していること、等は良く知られているところである。表-1は高圧抽出法で得られた

\*東京大学生産技術研究所 第5部

## 研 究 速 報

表-1 細孔溶液の組成 (開放供試体)<sup>2)</sup>

材 令 (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	0.0007	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

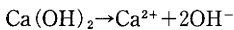
Na<sub>2</sub>O等価百分率：0.52%

水/セメント：0.50, 安山岩砂/セメント：2.25

供試体は40°C, 100%R.H.の雰囲気下にて所定材令保存したのち孔隙水の抽出を行った

コンクリートの細孔溶液の組成を示したものである。この表は細孔溶液のほとんどはNa<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>およびそれらと平衡状態にある水酸基イオンからなり、Ca<sup>2+</sup>がごくわずかしかな存在しないこと、ならびに細孔溶液のpHは炭酸化的影響を受けにくい環境下では、かなり長期にわたって高い値を保持し続けることを示している。

以上のことは、水酸化カルシウムが難溶性であること、および難溶性の水酸化カルシウムが式(3)に示す溶解度積の関係を持っているので、細孔溶液のpHが高いほどCa<sup>2+</sup>の濃度が減少し、水酸化カルシウムの溶解度が下がること、等から容易に理解できるであろう。



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = \text{const.} \quad (3)$$

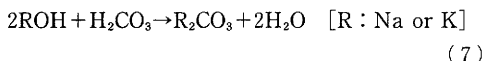
以上から明らかなことは、細孔溶液のpHはNa<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>の濃度に依存しているのであって、Ca<sup>2+</sup>に依存しているのではないということである。

さて、それでは表-1に示したような組成を持つ細孔溶液に炭酸ガスが到達した場合にどのようなことが起きるのであろうか。当然のことながら炭酸ガスは水に溶解して式(4)に従って炭酸となり、この炭酸はイオン解離して式(5)~(6)に示すように酸として働く。



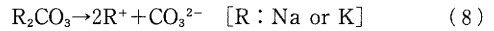
ここで炭酸は、溶液中のpHが高い場合には式(6)のように解離する。

この炭酸とまず反応するのは細孔溶液中に多量に存在する水酸化アルカリと考えられ、式(7)に従って炭酸アルカリと水を生成する。



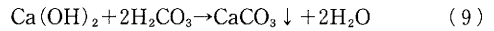
ところが、炭酸アルカリの溶解度はかなり高いので、生成した炭酸アルカリは完全に細孔溶液中に溶解して、

なおかつ式(8)に示すようにイオン解離する。



この系においては、乾燥等により細孔溶液中のイオン濃度が上昇し、炭酸アルカリが過飽和状態になって析出しない限り、見かけ上細孔溶液には何の変化も現れない。

ところが、細孔溶液中に微量にしか存在しない水酸化カルシウムと炭酸がいったん反応すると式(9)に従って水にほとんど溶解しない炭酸カルシウムを析出する。



この反応は沈殿を伴うために式(7)に比べて選択的に起こる反応であり、細孔壁面に炭酸カルシウムが沈積する。このCa<sup>2+</sup>の消失にともない細孔溶液中のCa<sup>2+</sup>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は進行していき、それにともない細孔内に炭酸カルシウムが成長していく。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はない。また、炭酸化が進行中であっても、細孔溶液のpHを決定しているのはやはりNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>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pHを保つための燃料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。これらの進行過程を模式的に示したものが図-1である。従来のフェノールフタレインの呈色の曖昧さはこの細孔溶液の概念が取り入れられていなかったことによるものであり、以上の考察からフェノールフタレインによって呈色する部分は水酸化カルシウムが残存している部分ということになる。

## 4. 熱分析の結果から見た炭酸化の進行過程

従来より、炭酸化の進行過程を表現する概念図として図-2に一例を示すような図が使用されている。

この図は、炭酸化の進行がコンクリート表層より逐次的に進行すること、ならびにフェノールフタレインの呈色界面が水酸化カルシウムと炭酸カルシウムが混在する領域に存在することを意味するものである。

そこで、実際に炭酸化を起こさせたモルタル供試体の熱分析、およびEPMAによる元素の分布状態を調べることにより、この概念図の妥当性の検証を行った。

図-3は促進炭酸化(温度20°C, 湿度60%, 炭酸ガス濃度10%)12週におけるモルタル供試体の熱重量測定の結果から水酸化カルシウムならびに炭酸カルシウムの分布状態をセメントペーストに対する百分率で示したものである。また、写真-1は同一の供試体の炭素の分布状態を

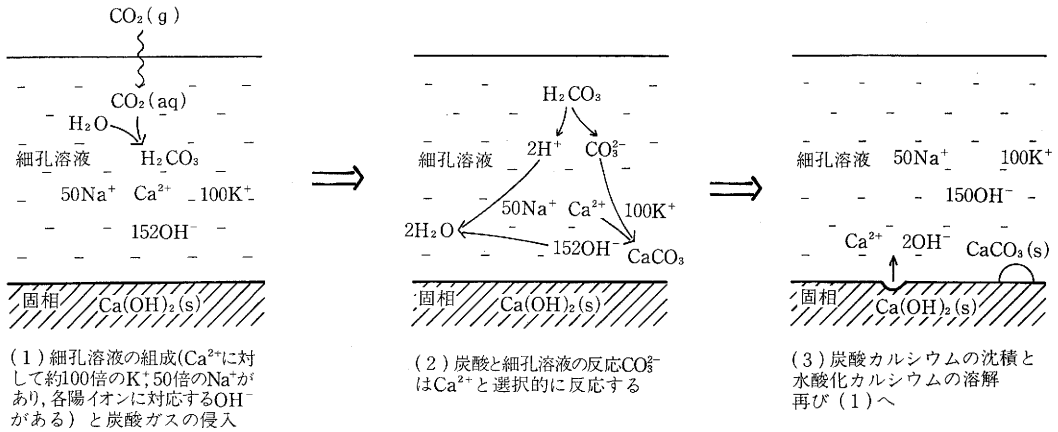


図-1 炭酸化の進行過程の模式図

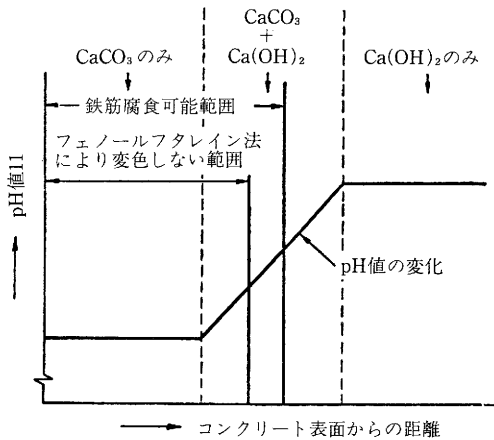


図-2 従来の炭酸化進行過程の概念図<sup>4)</sup>

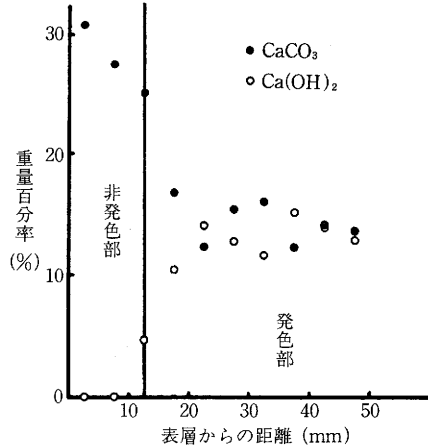


図-3 熱分析結果 (W/C=50%, セメント中のR<sub>2</sub>O:1.5%)

EPMAの面分析により調べたものである。図-3より、炭酸化は表層より確実に進行しているが、供試体中心部においても炭酸カルシウムが認められ、既に炭酸化が始まっていることがわかる。さらに、この進行の様子を写真-1を用いて分析すると、炭酸化は供試体内部において、主として細孔の周辺から局部的に開始していることがわかる。これらの結果より、炭酸化の進行過程は、表層より逐次的に進行するものではなく、適度な湿度環境下においては、侵入しやすい部分(たとえば、孔径の大きい毛管空隙)で急速に内部まで炭酸ガスが侵入し、内部からも炭酸化を開始させるdiscreteな進行過程であると考えられる。

また、図-3においてフェノールフタレインによる呈色の変色範囲について検討すると、完全に炭酸化が終結している部分(炭酸カルシウムだけの部分)は全く変色しないのは当然のこととして、水酸化カルシウムが少量で

も残存している部分では変色していることがわかる。このことは、フェノールフタレインが呈色を示すのに必要なpHの範囲である8.3~10は水酸基イオン濃度が10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup>mol/lという微量濃度であることから考えても理解できることであり、この点に関しては、岸谷が試薬を用いたピーカーテストによって確認している<sup>9)</sup>。いずれにしても、図-3の結果は本文中の3章において展開した内容を裏付けている。

図-3の結果および水酸化カルシウムが少量でも存在すると呈色反応を起こすという事実と重ね合わせると、図-2の概念図が誤っていることがわかる。

### 5. 炭酸化の進行過程と細孔構造の変化

炭酸化によって細孔中に炭酸カルシウムが析出すればコンクリートの細孔構造は小さくなる。このことは、既に、炭酸化部と非炭酸化部の細孔構造を比較することに

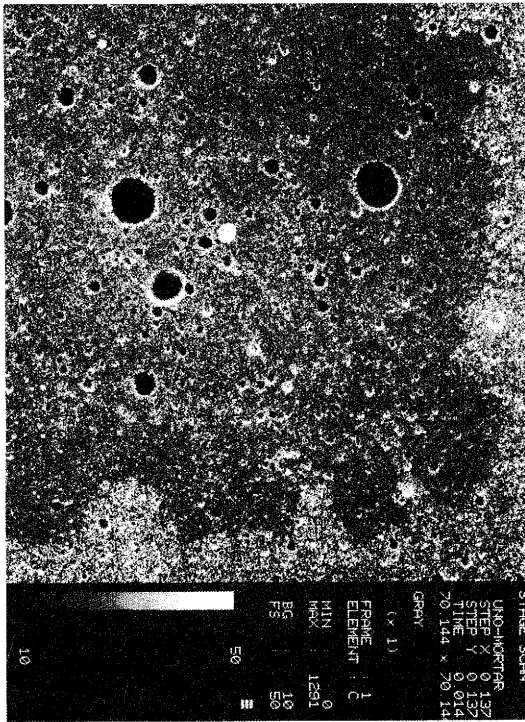


写真-1 EPMAの面分析結果 (W/C=50%, セメント中のR<sub>2</sub>O:1.5%)

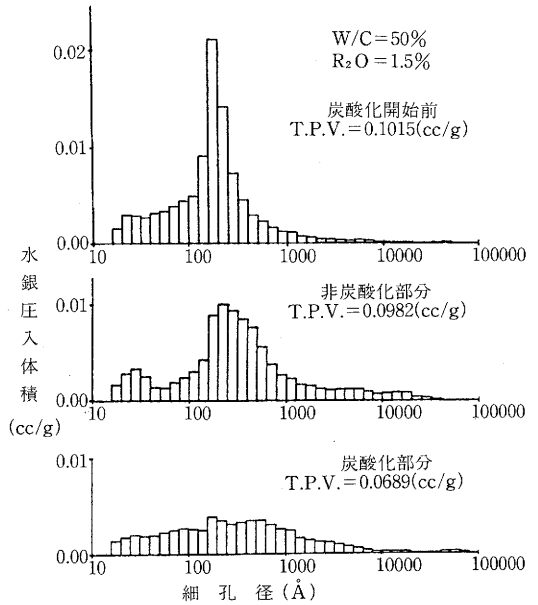


図-4 モルタルの細孔径分布

以上の結果より、炭酸化の進行過程は表層より一様に進行するものではなく、炭酸ガスが侵入しやすい経路を通して急速に内部まで到達し、3章で示したような化学的過程に基づいて進行するものであると考えられる。

6. おわりに

本報告は、コンクリートの細孔溶液の組成とその変化を通してコンクリートの炭酸化のメカニズムを明らかにしたものである。細孔溶液の組成とその変化は、アルカリ骨材反応や鉄筋の腐食機構とも密接に関連している共通の要因であり、これらの劣化は相互に関連しているのである。したがって、それぞれの劣化について、独立したものとして取り扱っても真実の姿は見えにくいことを銘記すべきである。 (1989年5月30日受理)

参考文献

- 1) 岸谷孝一・西澤紀昭ほか：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.
- 2) 小林一輔・瀬野康弘・河合研至・宇野祐一：生産研究, Vol. 40, No.6, pp. 43-46, 1988.
- 3) 岸谷孝一：日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 95-96, 1969.
- 4) 岸谷孝一・樫野紀元：日本建築学会論文報告集, 第283号, pp. 11-15, 1979.
- 5) Pihlajavaara, S.E.: Materials and Construction, Vol. 1, No. 6, pp. 521-526, 1968.

より実証されている<sup>5)</sup>。

この細孔構造の変化は、既に述べたフェノールフタレインでは呈色を示す中心部における局部炭酸化領域でも観察されると考えられる。

この事実を確認するために、炭酸化を起こさせる前のモルタル供試体(湿潤28日養生直後)、促進炭酸化(温度20°C, 湿度60%, 炭酸ガス濃度10%)16週後の炭酸化部(フェノールフタレイン呈色を示さない部分)、非炭酸化部(フェノールフタレインで完全に呈色を示す部分)の細孔径分布を水銀圧入式ポロシメータで測定した。図-4は、その細孔径分布および全細孔量の変化を示したものである。全細孔量は炭酸化によって大きく減少していることがわかる。ここで注目し値するのは、炭酸化開始前と非炭酸化部分の全細孔量の変化であり、非炭酸化部分でも全細孔量は減少する傾向が見られ、この結果は非炭酸化部でも局部的に炭酸化が進行中であることを示唆するものである。また、同様のことは細孔径分布の変化においても言える。すなわち、炭酸化によって細孔径分布は200~1000オングストロームの細孔が大きく減少しているが、その傾向は非炭酸化部分においても見られる。