

コンクリートの炭酸化に影響を及ぼす要因

Factors Influencing the Carbonation of Concrete

小 林 一 輔*

Kazusuke KOBAYASHI

1. は し が き

コンクリートの炭酸化 (中性化)¹⁾とは、セメントの水和生成物と二酸化炭素が反応し、炭酸化物に変化する反応のことを言うが、通常はコンクリート中の水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) が空気中の二酸化炭素 (CO₂) と化合して炭酸カルシウム (CaCO₃) に変化することを言う。コンクリートの炭酸化は二酸化炭素の拡散によって進行し、これが鉄筋の部分にまで達すると鉄筋を腐食させることが指摘されているので、その進行の速度はコンクリート構造物の耐久性を左右することになる。

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、CO₂濃度などの環境要因と、セメントの種類、混和剤、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ものになる。さらにわが国では中性化速度の推定式として下記の岸谷式²⁾と白山式³⁾が与えられており、とくに岸谷式が一般的に用いられている。

[岸谷式]

$$Y = \frac{0.3(1.15 + 3Z)}{R^2(Z - 0.25)^2} C^2 (Z \geq 0.6) \quad \begin{matrix} Y: \text{経過年数} \\ Z: \text{水セメント比}^{(2)} \\ C: \text{炭酸化深さ} \end{matrix}$$

$$Y = \frac{7.2}{R^2(4.6Z - 1.76)^2} C^2 (Z \leq 0.6) \quad R: \text{中性化比率}$$

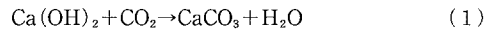
ここに、中性化比率Rは骨材、表面活性剤およびセメントの種類によって決まる定数

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も数多く公表されているが、これらの中には最近、現実の構造物のコンクリートの炭酸化速度が、上記の岸谷式による推定値に比べて異常に速いことを指摘しているものが目立っている²⁾⁻⁵⁾。この原因として各報告は施工不良等による

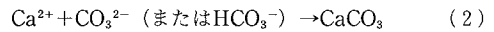
ものであろうとしているが、本文は、この原因がこれまでコンクリートの炭酸化のメカニズムに関する検討が十分に行われていなかったために、コンクリートの炭酸化速度を支配する重要な要因が見落とされていたことに基づくものであることを明らかにしたものである。

2. コンクリートの炭酸化と孔隙水の挙動

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。



ここで“水の存在のもとに”ということは、常温で水に溶けているCa(OH)₂と、CO₂が反応してCaCO₃を生成するということである。これを式で表すと以下のようになる。



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より明らかなように、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0.004~0.008M程度に過ぎない。このような成分からなる孔隙水の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。炭酸カルシウムはpHの高い溶液にはほとんど溶解しないので(図-1)、(2)式によって生成するCaCO₃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、水合生成物としての固体のCa(OH)₂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が進行するが、その速度は孔隙水のpHに依存する。すなわち、孔隙水のpHが低い場合にはCaCO₃の溶解量が増加し、Caイオンが系から除かれ

注1) わが国では“中性化”という用語が一般に使用されているが、ここでは国外において一般的に用いられている“炭酸化”の用語を用いることにした。

注2) AE剤やAE減水剤を用いることにより増加する空気量に対応する強度低下を見込んだ補正を行った後の強度上の水セメント比。

*東京大学生産技術研究所 第5部

研究速報

表-1 モルタルの孔隙水の組成^{a)}

材令 (日)	濃 度 (当量/l)				
	Ca ⁺⁺	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

*セメント：普通ポルトランドセメント
 Na₂O等価百分率：0.78%
 水/セメント：0.40, 標準砂/セメント：0.75

ることが少ないので炭酸化の進行は抑制される。

孔隙水のpHを左右しているのはNaイオンとKイオンであってCaイオンではないことは表-1より明らかである。要するに、“コンクリートに含まれる水溶性のアルカリが多いほど、孔隙水のpHは大きな値を示し、炭酸化の速度も大きい”ということであるが、炭酸化を促進させる条件としては、以上のみでは不十分であって、正確には“コンクリートのアルカリ量が多く、構造物の内部を通じて、周期的に孔隙水の移動が行われる場合に、炭酸化は著しく進行する”ということである。

コンクリート中のアルカリ量は、セメントのアルカリ分や海砂中の塩分が多いほど高くなり、孔隙水の移動はコンクリートのporosityや構造物の接している環境によって左右される。コンクリート中のアルカリ量が多い場合でも、細孔径が小さいものが卓越している場合にはCaCO₃が細孔壁に析出して孔径が一層狭くなるので、CO₂の拡散が抑制され、炭酸化の速度は小さくなる。水セメント比の小さいコンクリートがこのケースにあてはまる。コンクリート中のアルカリ量がそれほど多くない場合でも、孔隙水の移動が活発に行われ、しかも孔隙水の移動の経路が長い場合、すなわち、構造物が大きい場合には、大気に接するコンクリート表面に向かってアルカリの濃縮を生じ、この部分の炭酸化が促進される。

3. コンクリート中のアルカリと炭酸化深さ

コンクリート中のアルカリ分が多いと実際に炭酸化が促進されるのであろうか？これを確かめるために、簡単な促進試験を実施した。試験体は直径5cm高さ10cmのモルタルで、砂は大井川産の川砂(砂岩)を使用した。

モルタル中のアルカリ量を変えるために、使用した普通ポルトランドセメント中のNa₂O換算量を0.57%, 1.0%および1.5%に変え、温度20°Cの噴霧養生室で1週間、湿潤養生を行ったのち、炭酸化促進試験槽(朝日科学：ルネイヤー)を用いてCO₂濃度10%, 温度20°C, 湿度60%R.

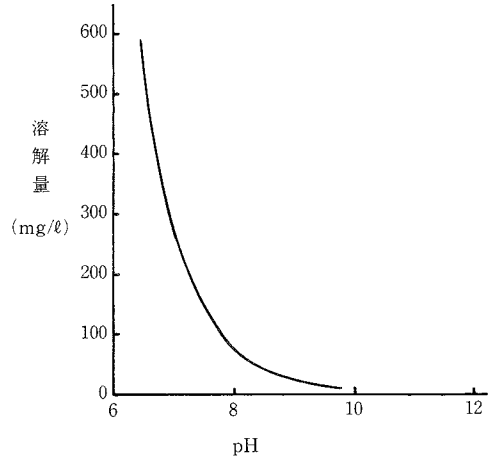


図-1 CaCO₃の水に対する溶解度とpHとの関係

H.の条件下に28日間保存したのち、呈色反応(フェノールフタレイン1%エタノール溶液使用)によって炭酸化深さを測定した。なお、この場合、同時に偏光顕微鏡観察用の薄片を作成し、炭酸化域のチェックを行った。

図-2は実験結果を示したもので、図中の点線は試験体の中心部に直径8mmの中空部分を設け、そこに水を封入して孔隙水の移動を促進する条件を付与した試験体による結果である。図-1の結果は明らかにセメント中のアルカリ分の多い場合ほど炭酸化が促進されることを示しており、前節の論旨を立証している。

4. コンクリート構造物と炭酸化

以上の結果を通じて、実際の構造物の炭酸化速度が、いわゆる岸谷式による値に比べてはるかに大きい値を示す理由が明らかになったが、さらに、同一の構造物でもその部位や方角によって炭酸化深さが異なる理由、アルカリ骨材反応をおこしている構造物の炭酸化速度が異常に大きい理由、昭和35年代から50年代にかけてつくられたコンクリート構造物の炭酸化速度がとくに大きい理由、などの説明も可能になる。

2節において、明らかにした炭酸化の促進条件を満足する個所としては、建物基礎の地表面に露出しているかまたはこれに近い場所、橋脚の地表面近くの部分、橋床版の下面などが考えられる。要するに部材内部を通じて土壌水や雨水の移動が行われやすい個所の炭酸化がとくに進行しやすいことになる。この場合、構造物が大きいほど孔隙水中のpHは高い状態で保持されやすいので、炭酸化深さも大きくなる。孔隙水のpHが低下してくると次式の反応によって、炭酸カルシウムが溶解し、構造物表面に析出していわゆる、エフロレッセンスを形成する。

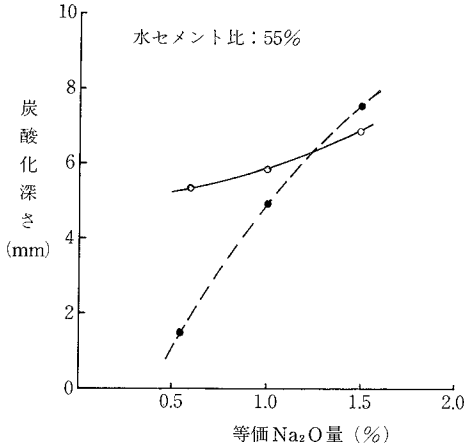
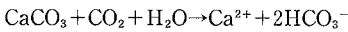


図-2 モルタルの炭酸化とアルカリ量との関係



この量は当然のことながら、アルカリの多いセメントを用いた場合ほど多くなり⁸⁾鍾乳洞における鍾乳石のような状態を呈するが、このような状態になった場合、コンクリート中のセメント硬化体組織は多孔質になることは避けられない。

5. 従来の炭酸化速度式の位置付けについて

本文において展開したコンクリートの炭酸化機構に対して、岸谷式に代表される従来の炭酸化に対する考え方はどのように位置付けられるであろうか？まず、コンクリートを炭酸化させるために必要な水がどこから供給されるかという点であるが、本文で説明した炭酸化機構ではコンクリートの組成が関与する孔隙水を重視しているのに対し、従来の考え方は大気中に含まれている水分を主な供給源とみなしている。その理由は、後者の場合、飽和溶液のpHが12.5である強アルカリ性のCa(OH)₂が、炭酸化によって飽和溶液のpHが8.5のCaCO₃に変化してアルカリ性が減ずると考えているからである。この考え方には孔隙水の移動というdynamicな視点が全く欠けている。そうかと言って、従来の考え方に基づく炭酸化速度式である岸谷式の適用性が失われたわけではない。孔隙水の移動をほとんど考慮しなくてもよい対象には適用が可能な場合があると思われる。

6. 炭酸化とアルカリ骨材反応

2節において示したコンクリートの炭酸化を促進する

注3) アルカリの多いセメントは炭酸化を促進させるのみでなく、多量のCa(OH)₂を生成するので⁷⁾、析出するCaCO₃の量も多くなる。

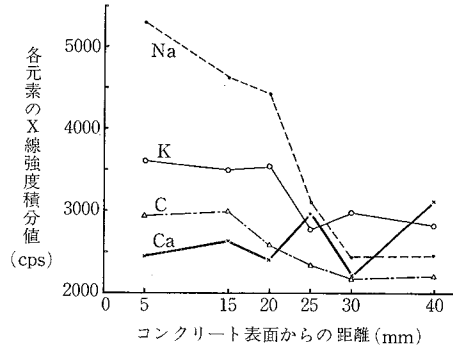


図-3 建物基礎のコンクリートにおけるアルカリの濃縮現象⁹⁾

条件は、同時にアルカリ骨材反応を促進する条件でもある。とくに孔隙水の移動によって炭酸化が急速に進んでいる個所は同時にアルカリ分の濃縮も進行しているのもし反応性岩石が存在すればアルカリ骨材反応を生じやすいことになる。図-3は建築後約10年で炭酸化が20mmにも達したある大規模集合住宅の基礎のコンクリートにおけるアルカリの濃縮現象を示したもので、NaとKのX線強度が表面に近づくに従って高くなっている。同時にCのX線強度も表面付近が高くなっているのは炭酸化のためである。この建物基礎のコンクリートは砂岩や粘板岩中に多量の反応性鉱物(潜晶質石英)を含んでおり、建築後10年を経過してから水平方向のひびわれを生じはじめ、アルカリシリカ反応による劣化が進行しているものであって、Na₂CO₃を主成分とする白華を周期的に生ずるので、セメント中のアルカリ分はNa₂O換算で1%をこえると推定される⁹⁾。アルカリの濃縮現象は上記のケースの場合、土壌中の水分がコンクリート中の毛管孔隙中を溶解成分をともなった孔隙水として移動したために生じたものと考えられる。

アルカリ骨材反応を生じているコンクリート構造物に炭酸化が進行しているケースが多いことは千葉大学の飯山敏道教授も、全国から蒐集したコアの検鏡結果に基づいて指摘している¹⁰⁾。

以上を要約すると、“孔隙水の移動によるアルカリの濃縮現象は炭酸化とアルカリ骨材反応を同時に促進させる”ということである。

7. 炭酸化と鉄筋の腐食

一般にコンクリートの炭酸化(中性化)は鉄筋の腐食と結びつけて取り扱われている。たとえば“中性化が鉄筋表面にまで進行すると鉄筋は腐食する傾向が大となる”と言われていたが、このこと自体は決して間違いではなく、建物などの調査結果によって裏付けられている。

研 究 速 報

しかし、常に上記の表現が正しいか否かが問題であって、本文の結論に従えば“鉄筋の周辺がすべて炭酸化（中性化）しても鉄筋の腐食を生じないケースがある”ということになる。

鉄筋の腐食傾向はこれに接する電解質溶液のpHによって支配されることはよく知られており、pHが11.5以上であればCl⁻イオンを含まない限り腐食しないと言われている¹¹⁾。この場合のpHとは、コンクリートの場合には孔隙水のpHのことである。2節に示したコンクリートの炭酸化を促進する条件を満足するような環境におかれているコンクリート中の孔隙水のpHは12~13の間にあると考えられ、これ以下になることはないと思てよい。

このような条件下では、コンクリートの炭酸化は著しく進行するが、周辺が全部炭酸化しても鉄筋の腐食は生じないはずである。

一般にコンクリート構造物内部を孔隙水が移動しやすい環境は土木構造物に多いと考えられるので、上記のようなケースは土木構造物（とくに昭和30年代後半から50年代に建設されたもの）の調査を通じて立証されるものと思われる。もちろん、建築物でも基礎は上記のケースに当てはまる場合がある。

ただし、ここで断っておく必要があるのは実際の構造物における孔隙水の移動は気象条件や季節と密接に関連していることであるため、孔隙壁へのCaCO₃の沈積による緻密化は定常的ではなく間欠的に起こっていると考えられる。このために、溶存物質の系外への析出とこれによる組織の多孔化等をともなうことがあり、これらの程度に応じて構造物に生ずる現象はケースごとに異なることを銘記しておく必要がある。

8. む す び

本文は、コンクリートの炭酸化速度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¹²⁾、孔隙水の移動のしやすさはコンクリートのporosity、たとえば水セメント比や養生条件などによって左右される。なお、コンクリート中のアルカリ、水セメント比、孔隙水の移動および塩化物の混入と炭酸化との関係を体系化するための実験結果については次回以降に、数回にわたって報告する予定である。

9. あ と が き

コンクリートの炭酸化は、これまで鉄筋の腐食のみに関係する劣化要因として位置づけられてきたが、最近の

研究は、炭酸化はコンクリートの構造材料としての基本組織であるセメント硬化体を分解させることが指摘されており¹³⁾¹⁴⁾、しかも、このような分解がすでに実際の構造物の炭酸化部分に生じていることが報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾。炭酸化が構造物のごく表層部に留まっていれば上記の分解は特に問題とするに足りないが、現実には炭酸化が著しく進行している構造物が多い状況を考慮すると、この「コンクリート組織の変質現象」を放置しておくことはできない。今後、基礎研究と併せて、構造物の追跡調査を実施する必要があるだろう。 (1988年1月14日受理)

参 考 文 献

- 1) 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（1963.2）
- 2) 小林明夫・栗原啓之：RC桁における鉄筋の腐食調査，構造物設計資料，No. 75（1983-9）
- 3) 嵩 英雄，和泉意登志，友沢史紀，福士 勲：経年RC構造物におけるコンクリートの中性化と鉄筋の腐食，第6回コンクリート工学年次講演会論文集（1984）
- 4) 谷内田昌照，石橋忠良，佐藤 勉：鉄筋コンクリート橋梁のひびわれと鉄筋腐食に関する調査・研究，土木学会論文集，No. 378/V-6（1987.2）
- 5) 石橋忠良，北後征雄：鉄筋コンクリート床版下面に施工した各種補修工法の効果，コンクリート工学年次論文報告集，9-1（1987）
- 6) 川村満紀：アルカリ骨材反応に関するシンポジウムテキスト，pp. 3~28（1985.7）
- 7) 小林一輔・小倉盛衛：セメント中のアルカリ硫酸塩がコンクリートの諸性状に及ぼす影響，土木学会論文集，No. 378/V-6（1987.2）
- 8) 小林一輔，白木亮司，星野富夫：アルカリ骨材反応によって早期劣化を生じた大規模集合住宅の調査研究（VI）—白華現象とアルカリ分の移動—，生産研究，Vol. 39. No. 11（1987）
- 9) 斉藤・石井：セメント製品の白華について，小野田研究報告，Vol. 19, No-70（1967）
- 10) アルカリ骨材反応対策委員会・劣化機構分科会報告書，日本コンクリート工学協会（1986）
- 11) Gouda, V.K., British Corrosion Journal, Vol. 5, pp. 198~204（1970）
- 12) たとえばDiamond S: Proc. 6th Int. Conf. Alkalies in Concrete, Copenhagen, pp. 155~165（1983）
- 13) Šauman, Cement and Concrete Res. Vol. 1, No.6, pp. 645-662（1971）
- 14) Suzuki, K. et al., Cement and Concrete Res. Vol. 15, No.2, pp. 213-224（1985）
- 15) 鈴木一孝，西川直宏：第14回セメントコンクリート研究討論会講演要旨集（1987）
- 16) 小林・白木・星野：アルカリ骨材反応によって早期劣化を生じて大規模集合住宅の調査研究（VII）—炭酸化による劣化—，生産研究，Vol. 39, No.12（1987）