

# コンクリート構造物の炭酸化進行における雨掛り等の環境条件の影響とその進行メカニズムの検討

伊代田 岳史\*1・本名 英理香\*2

**概要**：実構造物の炭酸化の進行は、使用するセメントや材料、配（調）合に代表される材料要因および立地環境である温度・湿度や炭酸ガス濃度と雨掛りなどの環境要因が大きく影響することは知られている。本研究では、特に高炉セメントを用いて建設され50年程度経過した構造物の中性化速度を促進中性化試験結果と比較して、環境の影響を整理した。加えて化学分析を使用して高炉コンクリートの炭酸化進行メカニズムについて検討を加えた。その結果、炭酸化の進行には雨掛りの影響が著しく大きいこと、pHと炭酸カルシウムの生成には関係が認められること、環境ごとに炭酸化の進行メカニズムが異なることなどが明らかとなった。

**キーワード**：高炉コンクリート、炭酸化進行、pH、Calcite、Vaterite、実環境と促進環境

## 1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物は中性化を考慮して設計する必要があり、コンクリート標準示方書〔設計編〕および〔維持管理編〕では中性化の進行予測式が提案されている。この進行予測では、対象となる構造物と同じ、あるいは類似した材料・配（調）合・環境を想定した推定式が存在しない場合に、土木学会フライアッシュ小委員会が提示した回帰式を用いてよいとしている。この回帰式では高炉スラグ微粉末やフライアッシュを置換したコンクリートに関しても、それぞれ混和材の種類によって定まる定数を乗ずることで適用可能としている。その混和材によって定まる定数は、高炉スラグ微粉末を置換した場合は0.7、フライアッシュは0となっており、普通セメントに比べると抵抗性が低いとされている。ただし、この式の導入には、促進中性化試験結果をベースとして考えられており、コンクリートの養生の影響や供用環境の影響が考慮されていないため、実環境下では中性化速度係数が異なる場合があることが想定される。

実環境下と促進環境下における普通セメント(N)と高炉セメント(BB)の比較では、促進環境においてNよりBBの中性化の進行が早い一方、実環境ではほとんど差がないという報告<sup>1),2)</sup>が挙げられている。その中でも松田ら<sup>1)</sup>によると、高炉セメントを使用したコンクリートの中性化深さは、実環境での調査では普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートとほとんど差がなかつ

たが、その採取コア供試体による促進中性化試験結果では、前者の方が大きい傾向がみられたとの報告がある。また、豊村ら<sup>2)</sup>は実環境と促進環境では異なるメカニズムにより炭酸化が進行すると報告している。つまり、促進試験では高炉セメントを用いた試験体は中性化の進行が著しく大きくなることを示している。これらのことから、実環境においては環境条件が中性化進行に大きく寄与していることが伺える。

中性化はコンクリート内のpHが低下することであり、この現象はコンクリート内の水和生成物と大気中の二酸化炭素が反応し炭酸カルシウムを生じることによって起こる。これらのことを踏まえると、高炉スラグ微粉末の混入やセメント種類が異なればセメント水和物の量や性質が異なること<sup>3)</sup>、また二酸化炭素濃度や湿度が異なる場合においても炭酸化進行メカニズムが異なることが予想される。そのため、これらの影響を受けた時のセメント内での炭酸化メカニズムの相違を明確にする必要があると考えられる。

そこで本研究では、BBを用いた実構造物コンクリートコアを用いて、雨掛りの有無や湿度などの環境条件が異なる箇所の中性化進行の比較を行い、さらにそのコアの未中性化部分を用いた促進中性化試験結果を用いてコンクリートのもつ中性化抵抗性のポテンシャルとの比較を行った。さらに実構造物から得たコンクリートコアを用いて、pHおよび含水率とフェノールフタレインの呈色領域についての検討を行った。さらに、コンクリートコ

\*1 芝浦工業大学教授 工学部土木工学科 博士(工学) (正会員) 〒135-8548 東京都江東区豊洲3-7-5

\*2 (一社)セメント協会 修士(工学) (正会員) 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町1丁目9番4号

アを用いて、深さ位置での生成物の相違が確認できるかを検証した。その結果を用いて、実環境で供用されたNとBBを用いたコンクリートの中性化の進行を比較した。このように実環境と促進環境での中性化比較を行うことは、混合セメントにおける中性化抵抗性を環境条件の違いにより表現でき、今後の混合セメントを用いた中性化進行の劣化予測に資するデータを得ることが可能となると想定できる。

## 2. 環境条件の違いによる実構造物コンクリートの中性化進行調査

### 2.1 試験概要

高炉セメントを用いた構造物より採取したコアを、様々な環境条件ごとに分類して、水分供給や周辺湿度の違いが中性化深さに与える影響について整理した。また、このコアを用いて一定環境条件下である促進中性化試験を行うことで、構造物に使用されているコンクリートのポテンシャル（材料・施工条件および部材による違いを考慮した材料自体が持つ炭酸化抵抗性）を評価した。まずは実環境と促進環境での炭酸化進行の違いを中性化深さを用いて環境ごとに比較した。

#### (1) コアサンプルの概要

対象とした構造物<sup>4)</sup>は、高炉セメントB種で建設された供用56年の競技場である。使用されたコンクリートの配（調）合は表-1に示した通りである。なおBBは当時の記録によると、高炉スラグ微粉末をセメントに質量で50%置換されたとある。圧縮強さは $380 \pm 15 \text{ kgf/cm}^2$ であったとの記録がある。採取したコアは表-2に示すように、採取場所により環境条件が異なるため、その条件ごとに屋外（雨掛りなし）、屋外（雨掛りあり）、高湿度環境の3つに分類した。なお、コンクリートは柱調合および一般調合である。各環境条件において、図-1に示すように1時間ごとの湿度変化の測定をしたところ、高湿度環境下では、常時湿度が90%程度であった。なお採取したコアは、ひび割れ等の損傷がない場所を選定している。

表-2に示した箇所より湿式にて $\phi 75 \text{ mm}$ のコアを採取し、側面に1%フェノールフタレインを噴霧し、中性化の程度を把握した。この結果を元に図-2のように未中性

化部にて切断を行い、実環境試料と促進用試料に分割した。実環境試料は割裂後、片方は中性化深さ測定に、もう片方は3章にある化学分析に用いた。中性化深さは1%フェノールフタレイン溶液を噴霧し、呈色域の変化が落ち着いた24時間後の測定結果を中性化深さとした。

#### (2) 中性化促進試験

試験はJIS A 1153に準じて行った。図-2に示すように促進用試料は湿式にて2等分に切断して用いた。前養生として、温度 $20^\circ\text{C}$ 、湿度60%RH環境下で恒量となるまで静置した。前養生終了後、切断面を除いた面をシーリ

表-1 コンクリートの調合表

	W/C (%)	水 (kg)	セメント (kg)	砂 (kg)	砂利 (kg)	AE剤 (cc)
柱調合 (SL 12cm)	53	199	316	874	937	126
一般調合 (SL 10~12cm)	59	177	300	858	983	120
水密調合 (SL 12cm)	59	198	360	818	949	120
P.S.調合 (SL 3cm)	38	180	475	661	1096	—

表-2 コアサンプル概要

コア種類	部材	仕上げ有無	仕上げ	Mortar	採取場所
屋外 雨掛り なし	① 梁	複層仕上げ	0.45	-	周廊G29
	② 柱	複層仕上げ	0.52	-	外周G20D
	③ 柱	複層仕上げ	0.97	-	4Fアリーナ
	④ 柱	複層仕上げ	0.90	-	外周G4D
	⑤ 柱	複層仕上げ	1.09	-	オリンピックそば
	⑥ 梁	複層仕上げ	0.42	-	4Fアリーナ
	⑦ 梁	複層仕上げ	0.74	-	4Fアリーナ
	⑧ 壁	複層仕上げ	1.46	-	5Fエレベータ壁
	⑨ 梁	複層仕上げ	0.33	-	周廊G14
屋外 雨掛り あり	① 手すり壁	複層モルタル	0.85	1.58	最下段G29
	② 柱	複層仕上げ	0.57	-	外周G20W
	③ 手すり壁	複層モルタル	0.90	34.34	ゲートG6
	④ 手すり壁	複層モルタル	0.73	24.49	ゲートG14
	⑤ 手すり壁	複層仕上げ	2.47	-	G14最下段
	⑥ 手すり壁	複層モルタル	1.05	24.34	ゲートG21
	⑦ 手すり壁	複層モルタル	0.75	35.89	ゲートG29
高湿度 環境	① 柱	なし	-	-	犬走
	② 梁	なし	-	-	犬走
	③ 壁	なし	-	-	犬走
	④ 壁	なし	-	-	犬走
	⑤ 壁	補修モルタル	-	3.04	犬走-壁
	⑥ 壁	モルタル	-	17.70	プールポンプ室
	⑦ 壁	モルタル	-	15.05	プールポンプ室

(mm) (mm)

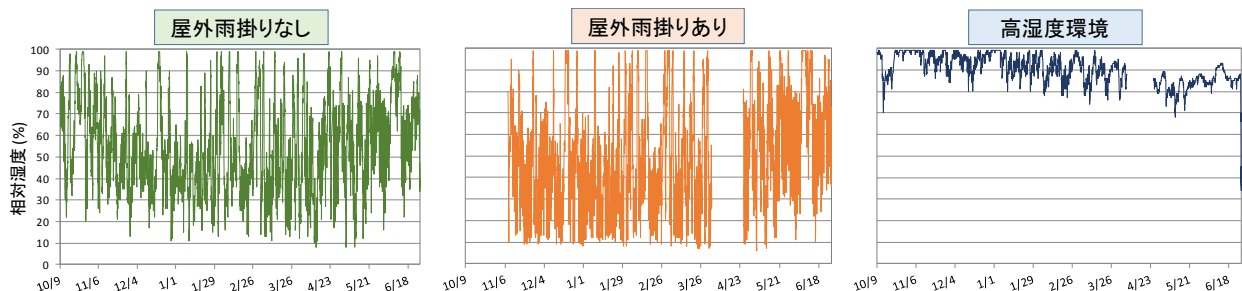


図-1 環境ごとの相対湿度変化測定結果

ングし、温度 20℃、湿度 60%、CO<sub>2</sub> 濃度 5.0% で、一面開放として促進中性化試験を行った。中性化深さの測定は促進開始日より 7、14、28、56 日後に行った。

## 2.2 環境条件による中性化深さ比較

図-3 の上段に環境条件ごとの中性化深さの測定結果を示す。屋外雨掛りなし、屋外雨掛りあり、高湿度環境の順に乾燥の程度が大きいほど中性化の進行が全体的に早く、中性化深さが大きくなっている。しかし、乾燥状態に近い屋外雨掛りなしの環境においてほとんど中性化進行が生じていない箇所、また湿潤状態である高湿度環境において中性化の進行が早い箇所も見受けられる。また、雨掛りのある場所では中性化のまったく進んでいない箇所が存在するが、表面にモルタル仕上げがなされている箇所であることが分かる。このように環境以外の影響も存在していると推測される。ここでは中性化の進行が著しく遅い箇所は、複層の仕上げモルタルが 25-35mm 施されているためであり、除外して考える。次に図-3 の下段に促進材齢 56 日における中性化深さを示す。多くのコアの中性化深さは 20mm 程度であったが、中性化進行が早いコアや遅いコアも存在した。このように、コンクリート自身のポテンシャルにおいても、施工や材料の影響で中性化進行に相違があることがわかる。当然のことながら、今回は構造物の内部のコンクリートを用いていることから、セメントの水和等の発熱の問題も含まれていると考えられる。

以上の結果を踏まえて、コンクリートのポテンシャルを考慮して実環境の中性化深さを表現するために、促進環境の中性化深さの結果から実環境での中性化深さとの関係を検討した。促進環境は促進材齢 7、14、28、56 日の中性化深さを元に促進環境(5%)における中性化速度係

数を算出後、魚本・高田式<sup>5)</sup>を用いて式(1)のように二酸化炭素濃度の換算を行い、実環境二酸化炭素濃度 (0.04%) における中性化速度係数に変換し、供用 56 年の換算中性化深さを求めた。

$$K^*_c = (2.804 - 0.847 \log C)\sqrt{t} \quad (1)$$

$$K_c = K^*_5 / K^*_{0.04}$$

$$\text{促進換算中性化深さ} = K^*_{0.04}\sqrt{t}$$

ただし、

$K^*_c$  : CO<sub>2</sub> 濃度が C のときの係数

C : CO<sub>2</sub> 濃度(%)

$K_c$  : 地上の CO<sub>2</sub> 濃度を 1 としたときの CO<sub>2</sub> 濃度による係数

t : 供用年数 (=56 年)

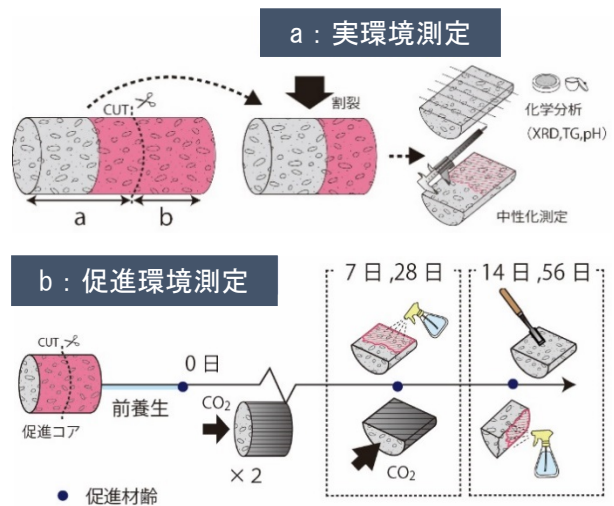


図-2 コアの利用と促進中性化試験方法

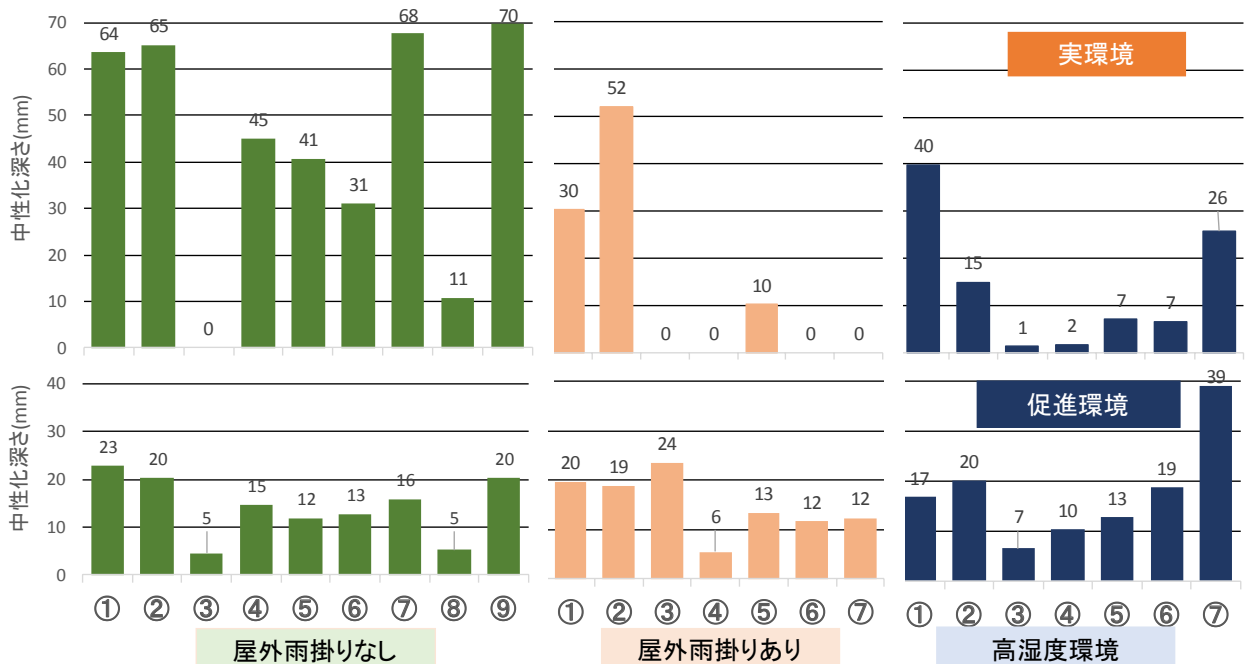


図-3 実環境および促進環境の中性化深さ

図-4 に式(1)を用いて求めた促進換算中性化深さと実環境の中性化深さの関係を記す。グラフ内の破線は実環境と促進環境における中性化深さが1:1、つまり換算中性化深さが実環境中性化深さと同じであることを表わしている。屋外雨掛りなしと高湿度環境ではコンクリートの促進環境において中性化しやすいものほど実環境でも中性化しており、また逆に中性化しにくいものは実環境でも中性化進行が遅かった。しかし屋外雨掛りありの環境では、実環境と促進環境の間に良い相関が見られなかった。これは前述のように複層の仕上げモルタルが大きい箇所では実環境中性化深さがゼロであること、雨掛りの程度に差があること、また気候により乾湿の程度が異なることが大きな原因であると考えられる。グラフの傾きを見ると、屋外雨掛りなしのほうが、高湿度環境よりも傾きが大きい。ここで傾きが大きい屋外雨掛りなしに着目すると、破線とほぼ同一であることがわかる。これは促進環境における中性化進行速度は、実環境において最も中性化が進行しやすい環境を表わしており、実環境においては雨掛りや高湿度といった水が影響する環境条件によって中性化は抑制されることが考えられる。

また、今回は56年を推測したことから、 $\sqrt{t}$ 則も鑑みて雨掛りなしにおいては、推定が可能となったが、短い期間においては、促進環境と実環境では中性化の進行速度は異なると考えられるため、今後も検討が必要である。

### 3. 実構造物コアの中性化分析方法の確立

#### 3.1 検討の概要

実環境コンクリートの中性化進行を評価するために、一般的には前章に用いたコアによるフェノールフタレイン溶液での中性化深さが用いられている。このフェノールフタレイン溶液を用いた評価方法が高炉セメントを用いたコンクリートでも普通セメントを用いたコンクリートと同様に適用可能であるかを検証すること、および中性化の進行による生成物を調査するために各種化学分析を試みた。対象とした構造物は、前章に用いた高炉セメントB種を用いて建設され56年経過した構造物で、雨掛りのない柱部材(表-2の②)とした。

##### (1) 構造物内部の含水率測定

コンクリートに含まれる水分量に対応し、電気的性質が変化することを利用して、電極間の抵抗を測定することで含水率を計測する方法を用いてコンクリート構造物内部の含水率を推測した。1箇所の測定のためにドリルにより3つ削孔を行い、2組の電気抵抗データを採取して平均値を測定した。測定は、一極の電極をコンクリート中に10mmずつ差込み、測定を行った。測定深さは、0-105mmとし表層のみ15mm、以深は10mm間隔とした。なお含水率は、装置に表示されるカウント値とあらかじめ求めておいた含水率との関係より推定している。

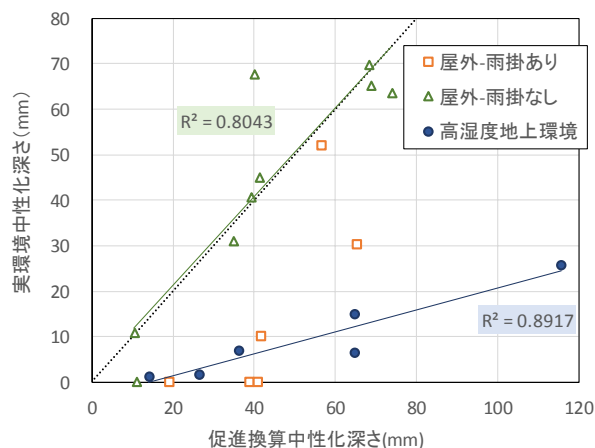


図-4 実環境と促進環境の中性化深さの関係

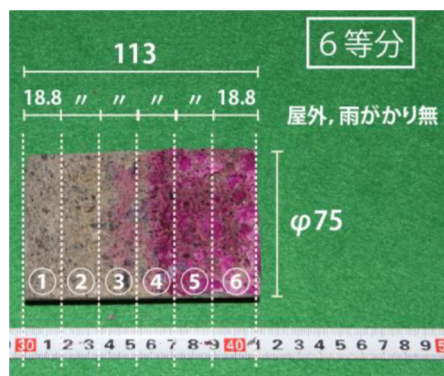


図-5 構造物からのコア中性化と切断位置

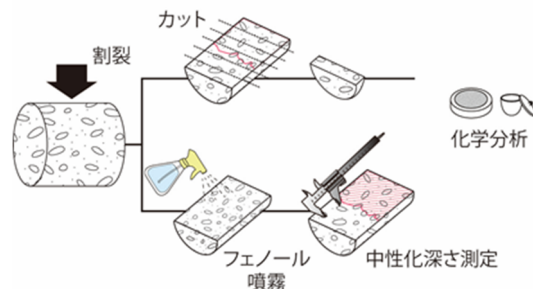


図-6 コアサンプルの試験の流れ

##### (2) 分析用サンプルの前処理

前章で用いたコンクリートコア試料(φ75mm)の側面に1%フェノールフタレインを噴霧したところ、図-5に見られるように完全に赤色に呈色したところ、および図の3層目に見られるように薄く呈色しているところが認められた。完全に赤く呈色したところまでの測定結果を中性化深さとすると65.2mmであった。その後、外気の影響を受けないようにラップでくみ保管した。図-6に試験に供したコアサンプルの試験の流れを示す。割裂後、片方は中性化深さ測定に、もう片方は化学分析用とした。化学分析に用いたサンプルは、図-5に示した位置で湿式カッターにて6分割とした。得られた試料はハンマーにて粗砕し、アセトンに浸漬し水和を停止させ、D-dryにて乾燥後、各試験に合わせて試料調整を行った。

### (3) 水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの定量

水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム量を算出するために、骨材を含む試料と骨材を除いた試料の2種類を用いて定量を行った。通常、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム量を測定する場合、示差熱分析(TG-DTA)を用いる。しかしTG-DTAでは、分析に必要な試料量が少ないため、骨材混入の多少により、ばらつきが大きくなる恐れがある。しかしながら、骨材を除いた場合は骨材周りの水酸化カルシウムも除去されると推測される。そこで骨材を含む試料に対しては、電気炉を用いて加熱を行い、その強熱減量より定量を行った。骨材を含む試料では、図-7に示すように、加熱した際の200℃、500℃、800℃における質量変化を計測した。200-500℃までの質量減量を水酸化カルシウムからの脱水量として水酸化カルシウム量を算出した。炭酸カルシウムは、500-800℃までの減量を脱炭酸量とし、同様に算出した。試料は1回につき骨材を含む1.5g前後とし、アセトン処理後の試料を遊星ミルにて微粉碎した。加熱は各温度30分を行い、その後、デシケーター内で30分自然冷却した後に質量を測った。この方法では、ばらつきを考慮して2検体の平均からそれぞれの量を算出した。

一方で骨材を含まない試料では、めのう乳鉢にて骨材に付着したペースト部をそぎ落とし、150μmふるい下の試料を採取し、振動ミルにて微粉碎した。TG-DTAを用いて炭酸カルシウム量と水酸化カルシウム量を測定した。なお、本検討では深さ位置での現象を解明することを目的としたため試料は1検体とした。

### (4) 炭酸化生成物の定性分析

深さ位置の生成物の変化を確認するために、X線回折装置を用いて、炭酸カルシウムのうちVateriteとCalciteの定性分析を行った。X線回折試験では試料に骨材が含まれると、骨材のピークが大きくなりすぎてしまい、他の重要な物質のピークがわかりにくくなってしまうため、TG-DTAと同様、試料は骨材をできる限り取り除いたものを使用した。各層ごとのVaterite、Calciteの各生成量を比較するために、内部標準試料としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を試料の10%置換した。

### (5) pHの測定

深さ位置でのpHとフェノールフタレイン溶液との呈色および水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの関係を得るために、pHを測定した。試料は骨材を含んだまま微粉碎したものを、微粉碎した粉末20gを50℃の精製水200mlで30分間振とうさせ、そのろ液をpH測定器で測定した。

### 3.2 含水率とpHの関係

深さ位置のpHと含水率の変化を図-8に示す。JIS K 8799では、フェノールフタレインの呈色はpHが7.8で無色、pHが8.2を超えると徐々に始まり、10を超えたところで完全に呈色するとされている。フェノールフ

タレインにより求めた中性化深さ位置である65.2mm位置でのpHは10.39であり、骨材を含むコンクリートコア試料によるpH測定の適用性が確認できた。深さごとの結果を見ると、pHは中性化フロントで変化が認められた。またこのときの含水率も、中性化フロント付近で増加傾向にあることがわかる。このように含水率およびpHは中性化フロントにおいて変化が認められ、大きく中性化域、未中性化域およびその中間の3つの領域に分かれることがわかる。

### 3.3 骨材の有無による水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの定量

図-9に骨材の有無で測定した水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量の測定結果の比較を示す。骨材の

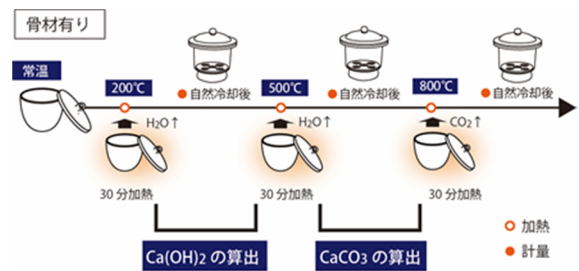


図-7 骨材を含んだ試験片の強熱減量方法

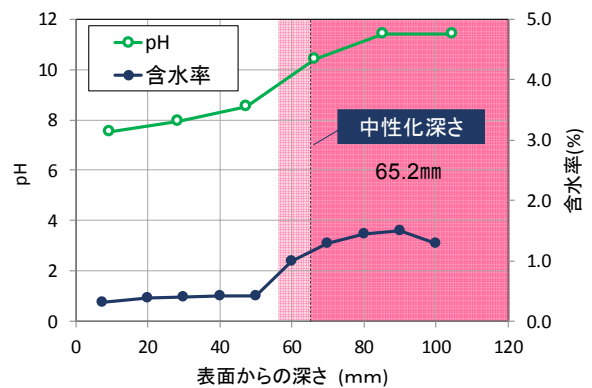


図-8 深さ位置におけるpHと含水率の変化

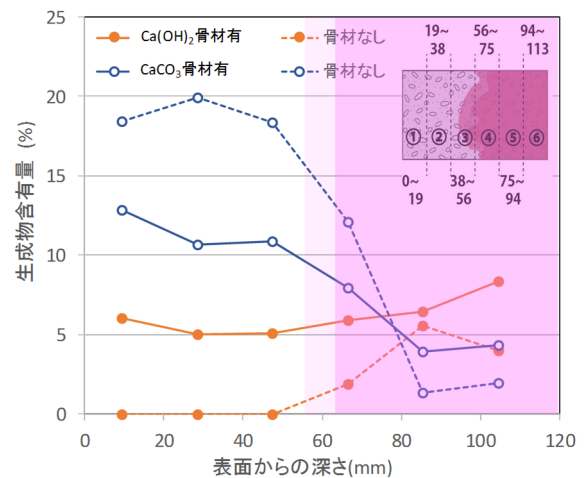


図-9 骨材有無の相違による深さ位置におけるCa(OH)<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>

有無によらず、③から⑤層目（表層から45-82mm）にかけて水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの含有量に変化が見られる。中性化深さ65.2mmよりも浅い位置から水酸化カルシウムは増加し、炭酸カルシウムは減少していることがわかる。骨材の有無にかかわらず、いずれの測定結果でも炭酸化領域である①から③層目では、炭酸カルシウム量に大きな変化が見られない。これはこの層での炭酸化がほぼ完了したか、炭酸化の限界に達したためと考えられる。つぎに骨材の有無で比較すると、骨材有りの場合、水酸化カルシウムの含有量は骨材なしに比べ多くなっており、一方で炭酸カルシウムの含有率は少なくなっている。これは水酸化カルシウムが脱水すると仮定した温度の下限値が200℃では低かったことが原因であると考察している。通常水酸化カルシウム中の脱水温度は450~500℃の間にあるとされている。そのため200~500℃の脱水では他の水和生成物からの脱水量も含まれた結果となっていることが考えられる。骨材を含む場合の測定においては、設定温度の下限値を上げるか、かなり困難ではあるが、TG-DTAを用いた測定で骨材を含めた試料での測定を検討する必要がある。

### 3.4 炭酸化による生成物の変化とpHの関係

図-10にpHと骨材を除いた試料のTG-DTAにより求めた炭酸カルシウム、水酸化カルシウムの重量含有量の深さごとの変化を示す。炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムのどちらも、中性化深さである65.2mm付近で含有量に大きな変化が認められた。中性化領域では水酸化カルシウムが炭酸化し炭酸カルシウムが多く生成していることが確認できる。一方、フェノールフタレイン法より求めた未中性化領域(>pH10.39)においても若干であるが、水酸化カルシウムが炭酸化し、炭酸カルシウムに変化していることがわかる。以上のことより、フェノールフタレイン法及びpHにより判断できる未中性化領域でも、実際は炭酸化が起こっていると考えられる。

### 3.5 炭酸化生成物の調査

図-11に粉末X線回折により求めたVateriteとCalcite、水酸化カルシウムの内部標準試料との積分強度比と、pHの変化を示す。示差熱分析の結果と同様に、中性化領域である①から③層目では水酸化カルシウムはほとんど存在が確認されなかった。Calciteについては、表層部で多く検出されたが、その他の中性化部である②および③層目では、大きな変化が見られなかった。これは、表層から炭酸化が進行することから、炭酸ガスの供給が多い表層ほどCalciteが生成したもので、もしくは、細孔溶液中の水酸化カルシウムが表層に溶出してきて、それが炭酸化したために表層部だけ突出してCalciteが検出されたと考えられる。本研究で用いたコアは、直接的な雨がかりはないが、屋外であるため長期にかけて間接的に少しずつ水分が浸入したことが推測される。Vateriteについては、高炉スラグ微粉末を用いたセメントペースト

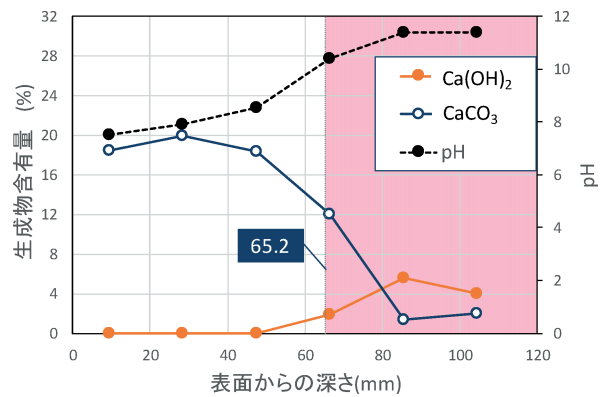


図-10 深さ位置におけるpHとCa(OH)<sub>2</sub>およびCaCO<sub>3</sub>量の関係

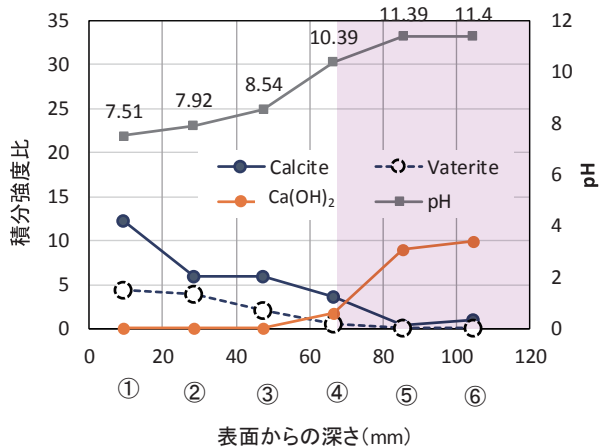


図-11 表面からの深さ位置でのCalciteおよびVateriteとpH

試験結果と同様<sup>2)</sup>に、Calciteと比べ生成量が少ないが、表層部に向けて微量であるが常に増加傾向にある。

以上により、実構造物による中性化の進行は、含水率とともにpHが起因することがわかり、ここで確認したようなコンクリートコアを用いた分析方法によりその進行を確認することが可能であることが分かった。

## 4. 炭酸化メカニズムの検討

### 4.1 セメント種類の相違による中性化進行比較

セメント種類が異なるコンクリートの実環境における炭酸化進行メカニズムを比較するために、いずれも構築されてから長い年月を経た高炉セメントB種(BB)および普通ポルトランドセメント(N)で建造された実構造物より採取したコアを用いて中性化域での生成物を比較することでセメント種類の相違を検討した。使用したコアサンプルは、セメント種類ごとに異なる実構造物より採取したコアを用いた。普通ポルトランドセメント(N)には供用88年の鉄道橋の柱部材、高炉セメント(BB)には前述の供用56年の柱部材より採取したコアを用いた。なお、NのコンクリートはW/Cは60%程度であると推測

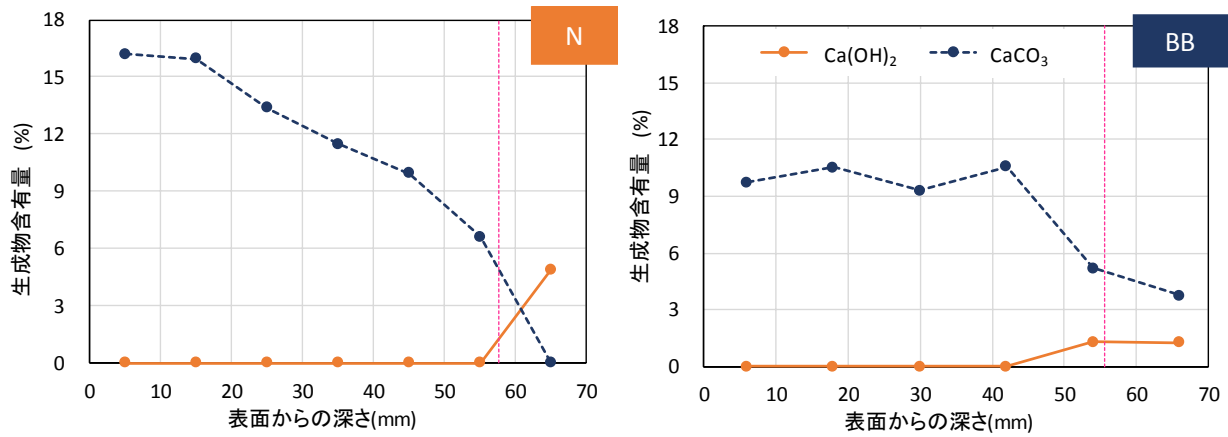


図-12 水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの含有量比較

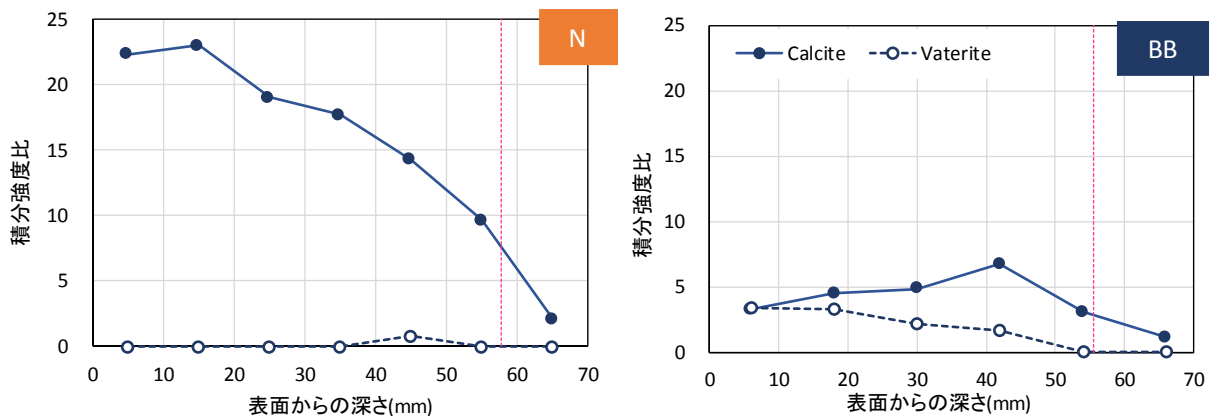


図-13 炭酸化生成物の積分強度比の比較

され、仕上げは施されておらず雨掛りが無い構造物であった。フェノールフタレイン溶液により判定される中性化深さはN、BBともに同程度のものを選出した。それぞれの構造部材よりφ75mmのコアを湿式にて採取して試験に供した。なお、化学分析においては、表面仕上げ部をやすりで除去し、Nは約10mm、BBは約12mm間隔で湿式にて深さ方向に7および6カットし、深さ方向に試料を分割した。なお分析には、3.3を参考に骨材を除外した方法を用いた。

(1) 水酸化カルシウム・炭酸カルシウムの生成量

図-12に示差熱分析測定による水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量を深さ位置との関係で示す。破線の縦線はフェノールフタレイン溶液により識別した中性化深さの位置を示している。水酸化カルシウムに着目すると、NとBBのどちらにおいても、中性化域では検出できないが、未中性化域であるNの7層目およびBBの6層目の生成量を質量比で比較するとNでは4.9%、BBでは1.3%の生成を確認できた。炭酸カルシウムにおいては、BBの中性化域では深さに関係なく10%程度であるのに対し、Nでは表層から奥の中性化域に行くほど生成量は減少している。また未中性化域においては、Nでは生成を検出できないのに対し、BBでは生成が確認された。これはNではCa(OH)<sub>2</sub>の炭酸化が卓越するのに対し、

BBではC-S-Hの炭酸化も同時に起こり空隙構造を変化させるためだと考える<sup>2)</sup>が、今後も検証が必要である。

(2) 炭酸化生成物の比較

図-13に粉末X線回折試験により求めた、深さ位置でのCalciteとVateriteの生成量を内部標準試料との積分強度比で示す。なお、NとBBは異なる構造体から採取しているため、深さ方向位置のみでの比較を行う。Nにおいては、Calciteの生成が表層に近いほど多く見られる。一方でVateriteはどの層においてもほとんど検出されなかった。BBにおいては、Calciteと同様にVateriteの生成を確認することができた。これは、豊村ら<sup>2)</sup>のセメントペーストを用いた結果と同様な傾向を示している。VateriteはCa/Si比の低いC-S-Hやモノサルフェートから生成される<sup>6)7)8)</sup>と報告されている。高炉スラグ微粉末を用いることで普通セメントと比べて、セメントから生成する水酸化カルシウム量が少ないため、水酸化カルシウムから生成するCalciteと同時に、C-S-Hなどの他の水和物も炭酸化が進行し、Vateriteの生成が確認できたと考えられる。

このように、NとBBを用いたコンクリートにおいては、炭酸化による生成物の違いが実環境においても認められ、NとBBを同一の評価をすることが適切ではないのではないかと考えられる。

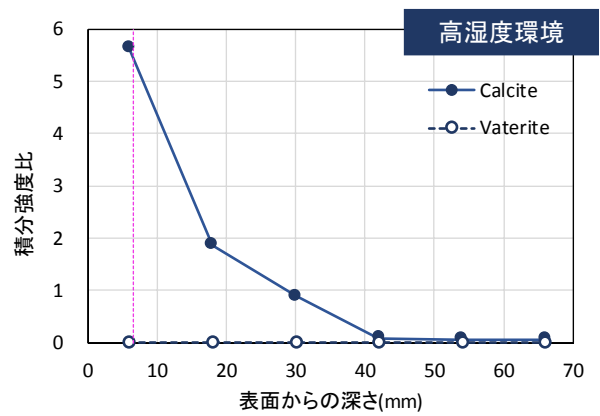
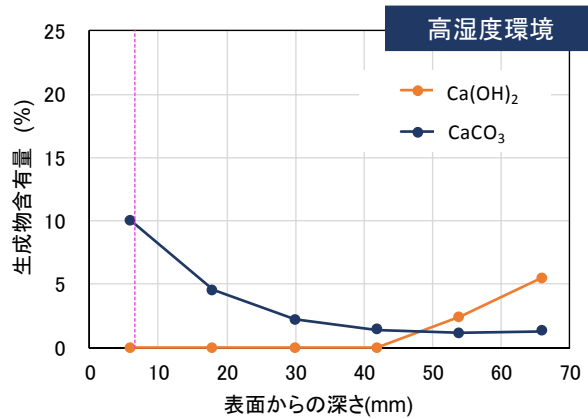
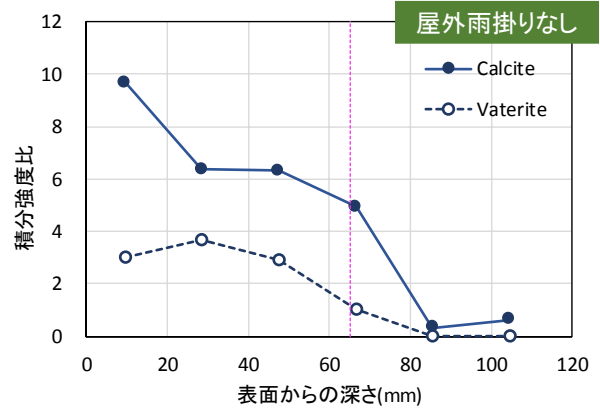
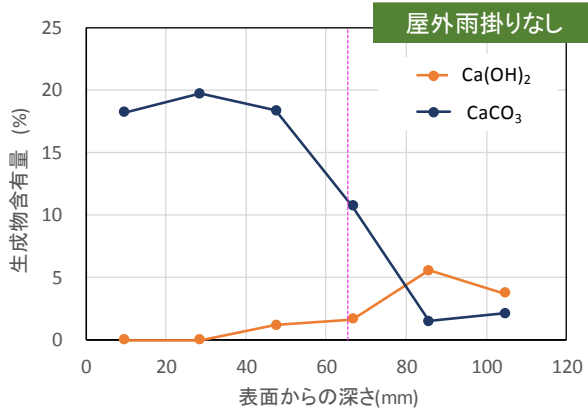
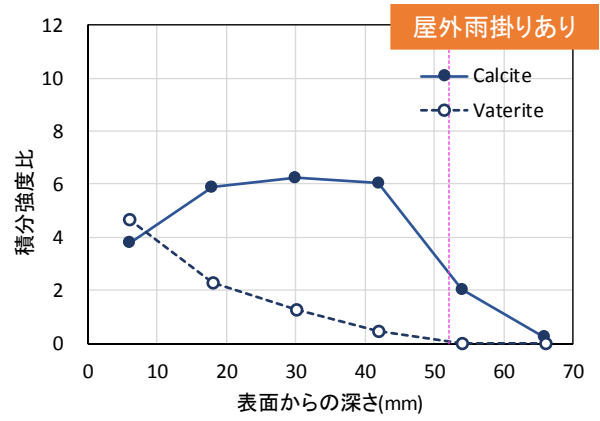
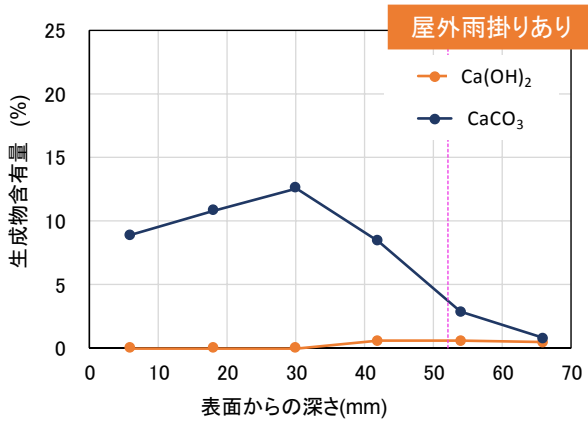


図-14 雨掛りの有無と高湿度環境での  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaCO}_3$

図-15 深さ位置での Calcite および Vaterite の変化

#### 4.2 実環境の水分状態の相違による炭酸化メカニズムの違い

次に雨掛り等の環境条件の違いによる炭酸化メカニズムを調査するために、2 で用いたコアサンプルの化学分析を実施した。図-14 に BB の構造物から同一柱部材の雨掛りがある面と、雨掛りがない面および高湿度環境の壁部材より採取したコアの示差熱分析より求めた水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量を示す。破線の縦線は中性化深さを表わしており、雨掛りがあるコアの中性化深さは 52.2mm、雨掛りのないコアの中性化深さは 65.2mm であった。また、高湿度環境では、7.0mm であった。水酸化カルシウムは、炭酸化の状況に応じて変化している。屋外では、未中性化部では少量であるが、水酸化カルシウムが検出された。また炭酸化位置までは微量

な水酸化カルシウムが検出されている。これは 4.1(1)でも記したが、BB の試料を分析したことによる C-S-H の炭酸化が卓越したものとする。一方、高湿度環境では未中性化位置でも水酸化カルシウムが検出できない領域があった。次に炭酸カルシウムは、雨掛りなしの環境のほうが雨掛りありの環境に比べ生成量が多い。また、高湿度環境では炭酸化進行がほとんど生じていないこともあり、屋外環境に比べて炭酸カルシウムは表層部においても少ない生成量であった。前述のように未中性化域においても炭酸カルシウムは検出された。雨掛りの有無での試験体でも表層から 3 層目(30mm)程度までは、炭酸カルシウム量がほとんど変化しないことも特徴である。次に X 線回折試験より求めた Calcite と Vaterite の積分強度比を図-15 に示す。雨掛りありの環境においては、Calcite は



中性化域ではほぼ一定の生成がみられ、Vaterite は表層に近いほど多く生成された。一方で雨掛りなしの環境においては、Calcite は表層に近いほど多く生成され、Vaterite は中性化域においてはほぼ同程度の生成が見られた。よって、雨掛りの有無により炭酸化生成物の量や性質が深さ方向で変わることが考えられる。さらに高湿度環境では、表層において Calcite の生成は見られたが、Vaterite の検出はされなかった。Vaterite は水分が存在する環境下では Calcite に転移することも知られていること、および高湿度環境であれば、水酸化カルシウムが多く生成し、その炭酸化により Calcite が生成したのではないかと考えている。また、中性化深さも大きくないことから、本研究では Vaterite を生成する C-S-H に代表される水和物の炭酸化にまで至っていないことも考えられる。

### 4.3 実環境と促進環境との違い

図-16 は実環境と促進環境における示差熱分析により求めた水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成物の比較をしたものである。中性化深さは、実環境では 63.5mm、促進環境では、コア長さの全長が中性化したため 35.2mm であった。実環境と促進環境を比較すると、中性化部では水酸化カルシウムは検出できず、すべてが炭酸化したことが考えられるが、いずれの深さでも同じであった。一方で、炭酸カルシウムは実環境において表層部で若干ではあるが、減少している。促進環境では、いずれの深さ位置でも同程度の炭酸カルシウムが検出された。このことは、実環境においては、雨水などの影響により炭酸カルシウムが一部洗い流されたか、施工上におけるその環境条件やブリーディング、養生などの影響により水酸化カルシウム量が減少している可能性があるが、正確な原因は不明ではある。また、フェノールフタレインの呈色位置が水酸化カルシウムの存在位置と重なっていることは前述のとおりであった。

以上のことから、図-14 も考慮すると、特に BB コンクリートにおいては、実環境ではゆっくりと二酸化炭素が浸透し、水酸化カルシウムをある程度炭酸化しながら奥へ浸透し中性化していくことに対し、促進中性化試験では、環境変化を伴わないことから、炭酸ガスが早期に奥へ浸透し、水酸化カルシウムを残した状態でも奥で炭酸化反応が生じること、さらに C-S-H などの水和物も炭酸化し Vaterite を生成することから空隙構造も変化している可能性が示唆できる。つまり BB コンクリートでは、Ca(OH)<sub>2</sub> の炭酸化と同時に C-S-H の炭酸化が N と比べて早期に起こり、空隙構造変化を伴いながら炭酸化が奥に進行していく恐れがあると考えられる。

## 5. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

1) 実環境において、乾燥の程度が大きい屋外雨掛りな

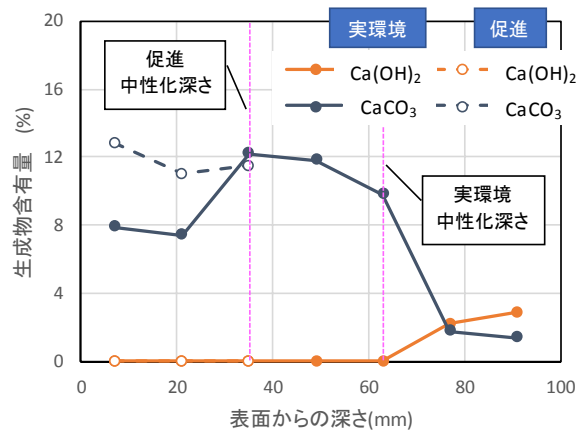


図-16 実環境と促進環境の違いによる Ca(OH)<sub>2</sub> および CaCO<sub>3</sub> の生成量比較

し、屋外雨掛りあり、高湿度環境の順に中性化進行が早かった。

- 2) 促進環境における中性化進行は、実環境における中性化深さに換算した結果、最も中性化の進行が早い屋外の雨掛りなしと同程度であった。このことから、高炉セメントにおいても、長期における推定においては、促進試験においても代用可能であるといえる。ただし、短期における混合セメントの中性化進行に関しては、今後も検討が必要である。
- 3) 中性化域において、N では Calcite が生成しており、Vaterite が検出できないが、BB では両者の生成が確認された。特に Vaterite の生成には特徴があると考えられる。
- 4) 雨掛りありの環境では雨掛りなしの環境に比べ、中性化が抑制されるとともに、炭酸化生成物の生成が抑制される。
- 5) 高湿度環境では混合セメントにおいても中性化がほとんど進行していないことも原因であるが、Vaterite の検出ができなかった。

謝辞：本研究は、(一社)日建築学会「国立霞ヶ丘競技場建築材料調査団」( 団長：野口貴文・東京大学教授 ) の調査一環として、(独)日本スポーツ振興センターおよび鉄鋼スラグ協会の協力のもと実施いたしました。また、科学研究費 基盤研究(C)15K06169 (研究代表：伊代田岳史) の一部として実施いたしました。また、2013 年度セメント協会研究奨励金の成果をもとに実構造物へ展開した成果であり、(一社)セメント協会に感謝いたします。さらに、取りまとめに際しては、後藤誠史山口大学名誉教授および浅賀喜与志帝京科学大学名誉教授のご助言をいただきました。ここに感謝の意を記します。

### 参考文献

- 1) 松田芳範, 上田洋, 石田哲也, 岸利治: 実構造物 調査に基づく炭

- 酸化に与えるセメントおよび水分の影響, コンクリート工学論文集, Vol.32, No.1, pp.629-634, 2010
- 2) 豊村恵理, 伊代田岳史: 異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.769-774, 2013
- 3) わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp108-109, 1993.3
- 4) 旧国立霞ヶ丘競技場の建築材料調査 (その 1~その 12), 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.417-440, 2015
- 5) 魚本健人, 高田良章: コンクリートの中性化速度に及ぼす要因, 土木学会論文集, No.451/V-17, pp.119-128, 1992
- 6) 太田利隆: 十勝大橋コンクリートの特性, 北見工業大学地域共同研究センター研究成果報告書第 7 号, 2000
- 7) 鈴木一孝, 西川直宏, 林知延: C/S 比の異なる C-S-H の炭酸化, セメント・コンクリート論文集 No.43, pp.18-23, 1999
- 8) 立松英信, 佐々木孝彦, 岩淵研吾: セメント水和物の炭酸化におけるフェーテライトの生成, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.14, No.1, pp.905-908, 1992
- 9) 小寺昇, 大熊録郎: 国立競技場建設に使用された 50:50 高炉セメントに就いて, セメント工業, 日本セメント(株), 1959.9

(原稿受理年月日: 2017 年 3 月 6 日)

---

## Effect for Environments Factors such as Supplying Water by Carbonation Mechanism on Real Concrete Structures

*By Takeshi Iyoda and Erika Honna*

---

Concrete Research and Technology, Vol.28, 2017

**Synopsis:** Progress of carbonation of actual structures is greatly affected by material factors such as kind of cement, water cement ratio, mix proportions and environmental factors such as temperature, humidity, carbon dioxide concentration and exposure to rainwater. In this study, we investigated carbonation depth in real concrete structures constructed using blast furnace cement about 50 years ago under various rainwater exposure conditions. In addition, the mechanism of carbonation progression in blast furnace concrete was examined using chemical analysis. The results of this investigation revealed that exposure to rainwater has a remarkable influence on the progress of carbonation, that there is a relationship between pH level and calcium carbonate production, and that the mechanism of carbonation progression thus differs according to the environment.

**Keywords:** Blast Furnace Slag Cement Concrete, Progress of Carbonation, pH, Calcite, Vaterite, Real and Accelerated Environments