

博士論文

セメント硬化体の炭酸化収縮メカニズムに関する研究

中田清史



# 目次

1. 序論 .....	1
1.1 研究の背景 .....	2
1.2 研究の目的 .....	2
1.3 研究の特色・位置付け .....	4
1.4 研究の構成 .....	5
参考文献.....	7
2. 炭酸化収縮に関する既往研究 .....	9
2.1 はじめに.....	10
2.2 炭酸化収縮 .....	10
2.3 収縮に関わる諸性質の変化.....	26
2.4 まとめ .....	45
参考文献.....	47
3. 炭酸化性状および炭酸化収縮性状 .....	53
3.1 はじめに.....	54
3.2 実験Ⅰ：炭酸化収縮に関わる要素の抽出 .....	54
3.3 実験Ⅱ：CO <sub>2</sub> 濃度・湿度依存性 .....	61
3.4 まとめ .....	75
参考文献.....	76
4. 炭酸化に伴う諸性質の変化.....	77
4.1 はじめに.....	78
4.2 実験概要.....	80
4.3 結果と考察Ⅰ：空隙率・密度 .....	81
4.4 結果と考察Ⅱ：比表面積・空隙構造 .....	96
4.5 まとめ .....	102
参考文献.....	103
5. 液水の関わる体積変化駆動力 .....	105
5.1 はじめに.....	106
5.2 理論的背景 .....	108
5.3 実験 .....	110
5.4 体積変化駆動力および再飽水時の寸法.....	117
5.5 まとめ .....	122
参考文献.....	123
6. 炭酸化収縮メカニズム .....	125

6.1	はじめに.....	126
6.2	炭酸化収縮メカニズム.....	126
6.3	炭酸化収縮の影響.....	129
6.4	まとめ.....	132
	参考文献.....	133
7.	結論.....	135
7.1	はじめに.....	136
7.2	結論.....	136

## 1. 序論

研究の背景  
研究の目的  
研究の特色・位置  
研究の構成  
参考文献

## 1.1 研究の背景

RC 構造物が要求される性能を発揮し、想定される共用期間に渡ってその性能を維持し得る耐久性を有しているかどうかは極めて重要な情報である。特に近年では、持続可能な社会実現という観点から RC 構造物の長寿命化が求められており、環境配慮型コンクリートを始めとした構造材料の多様化が進んでいる。長寿命化、多様化する使用材料の耐久性を一つ一つ検証していくことは莫大な時間と労力を要し、人口減少過程にある我が国においてそのような手法を執るべきであるかどうかは慎重に判断されるべきであろう。要求される耐久性を満足しつつ上記のような社会的要請に応えるには、コンクリートの劣化メカニズムを的確に把握した上で、適切な耐久性評価手法あるいは劣化予測手法を適用することにより、使用材料を選定していくことが望ましい。

コンクリートは内的あるいは外的な要因によりその性質が変化し、場合によっては RC 構造物の性能低下を引き起こす。様々なコンクリートの劣化現象のうち、炭酸化はセメント硬化体の pH 低下を引き起こし鉄筋腐食の原因となることが知られており<sup>1),2)</sup>、大気中の CO<sub>2</sub> が反応に関わるという性質上、多くの RC 構造物にとって共通する劣化現象と言える。一方で、炭酸化の過程で生成される炭酸カルシウムはセメント硬化体の空隙を閉塞し物質移動抵抗性<sup>3),4)</sup>や力学特性<sup>5),6)</sup>の向上をもたらすことが知られている。

炭酸化による物質移動抵抗性変化については、炭酸化自体の進行に関わるだけでなくその他の劣化因子の移動にも関わることから多くの研究がなされてきた<sup>3),7)</sup>。この研究の多くは炭酸化による物質移動抵抗性の向上（気体拡散係数、透水・透湿性の低下）を報告しており、この原因は上記のように炭酸カルシウムの析出に伴う空隙率の低下としている。一方、水セメント比の高いコンクリートやモルタル、近年利活用の進んでいる高炉スラグセメント硬化体等においては、炭酸化に伴う物質移動抵抗性の低下が指摘されている<sup>4)</sup>。つまり、pH 低下と鉄筋腐食という炭酸化に関する従来の劣化現象の他に、コンクリート自体の性能低下を引き起こすという劣化現象が炭酸化によって生じている可能性がある。

炭酸化後のコンクリートの物質移動特性は、主に空隙率や空隙構造の観点から評価がなされてきた。しかし、近年の研究において空隙構造の変化だけでなく炭酸化過程で生じる収縮ひび割れが物質移動抵抗性に影響を及ぼす可能性が示唆されている<sup>8),9)</sup>。コンクリートの物質移動抵抗性を考慮するうえで、収縮により生じる微細なひび割れは空隙構造の変化と並んで欠かせない影響因子である<sup>10)</sup>。しかし、空隙構造変化とは異なり、炭酸化収縮やこれに伴うひび割れに関してはこれまで十分に議論されてこなかった。

## 1.2 研究の目的

セメント硬化体は炭酸化の過程で収縮を起こすこと古くから知られている<sup>11)</sup>。しかし、炭酸化収縮性状やそのメカニズムについて十分に理解されておらず、コンクリートやモルタルが炭酸

化する際に、収縮ひび割れが生じているかを定量的に議論することは現状不可能である。これは、これまでの多くの研究において炭酸化フロント幅<sup>12)</sup>に対して比較的大きい試験体を用いており、特定の炭酸化度合いや乾燥度合いに対応する収縮量がどの程度であるかについてのデータが極めて少ないためである。また、炭酸化収縮現象は炭酸化に伴う固相の体積変化や空隙内液水に起因する体積変化駆動力など様々な要因が作用した結果として生じているものと考えられるが、そのような観点から炭酸化メカニズムを検討した研究も少ない<sup>13)</sup>。

以上の背景を踏まえ本研究では以下の目的を設定する。

#### 目的 1 異なる環境における炭酸化性状・炭酸化収縮性状の把握

炭酸化フロント幅に対して限りなく小さい試験体を用いて、炭酸化度合い、乾燥度合いに対する収縮量を取得し、炭酸化収縮性状を明らかにする。また、水和生成物の炭酸化は水セメント比や炭酸化時の環境に影響を受けるものと考えられ、結果として炭酸化収縮性状も異なると考えられる。そのため、異なる水セメント比、炭酸化環境において試験体を炭酸化させ、各水和生成物の炭酸化性状やセメント硬化体の炭酸化収縮性状への影響についても明らかにする。

#### 目的 2 炭酸化に伴う諸性質変化や体積変化駆動力の変化を明らかにする

炭酸化収縮メカニズムを明らかにするには、収縮に関わる諸性質や硬化体内で生じる体積変化駆動力が炭酸化に伴ってどのように変化していくか明らかにする必要がある。

セメント硬化体の固相では炭酸化の進行に伴って水和生成物が消費され代わりに炭酸カルシウムが生成するのに対し、液相・気相はこの炭酸カルシウムによって充填される。この相組成変化の過程でセメント硬化体の収縮に関わる諸性質（空隙率、空隙構造、力学特性）は変化していくと考えられる。そこで、炭酸化に伴う諸性質の変化を測定し、この変化と炭酸化度合いとの関係を明らかにすることを目的とする。

さらに、硬化体内には液水の関わる体積変化駆動力が存在する。これは硬化体の空隙表面と液水との相互作用により生じる力であるが、炭酸化に伴って変化する可能性がある。そこで、体積変化駆動力を実験的に求め、炭酸化の影響を明らかにする。

#### 目的 3 炭酸化収縮メカニズムの提案

目的 1、目的 2 で明らかにした各水和生成物の炭酸化性状や相組成と物理的特性等の関係性を整理し、炭酸化収縮メカニズムを提案する。また、提案したメカニズムに基づいて実環境における炭酸化収縮現象や炭酸化収縮現象が与える影響について考察する。

### 1.3 研究の特色・位置付け

#### (1) 炭酸化収縮の定義

セメント硬化体は水和反応や乾燥の過程で体積変化を示し、これらは自己収縮や乾燥収縮等として知られている。一方、炭酸化反応は水和反応や乾燥に対して同時または遅れて生じることから、炭酸化収縮もこれらの収縮に比べると遅れて生じるものと考えられる（図 1-1）。炭酸化反応と同時に水和反応や乾燥が生じる場合には、炭酸化収縮以外の収縮が生じるうえに各現象の相互作用による影響も考慮に入れる必要がある。従って理想的には水和反応や乾燥が収束した後炭酸化を開始しこの過程で生じる収縮を炭酸化収縮と定義することが望ましい。

しかし、現実問題として乾燥や水和反応の収束には極めて長い年月を要し、また、炭酸化の過程は反応によって生じる液水の影響で吸湿・乾燥プロセスを伴うと考えられる。このことから炭酸化過程に生じる収縮はこれらの影響（特に乾燥収縮）を含んでいるものと考えられる。そこで本研究では、図 1-1 左に示される「炭酸化開始後の収縮」を測定した上でこの収縮を、「炭酸化過程で硬化体自体の性質や液水との相互作用に変化が生じ、硬化体内の力の釣り合いが変化することで生じる収縮」として取り扱うこととした。

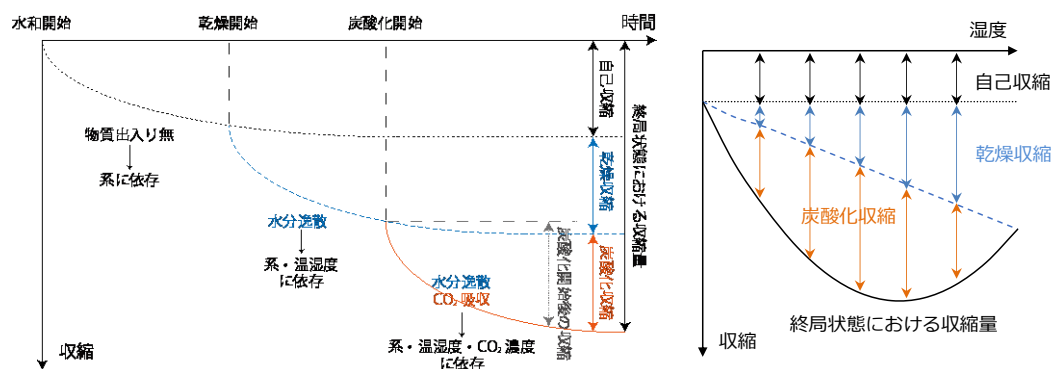


図 1-1 自己収縮，乾燥収縮に対する炭酸化収縮の位置づけ

#### (2) 炭酸化過程で生じる性質変化と要素の抽出

上記にも述べたとおり、セメント硬化体の炭酸化は乾燥の過程で生じるのが一般的である。従って、炭酸化に伴う収縮現象を取り扱う場合には炭酸化収縮だけでなく乾燥収縮の影響も考慮する必要がある。ここで、乾燥は内部水分の拡散現象としてモデル化できるのに対し、炭酸化は  $\text{CO}_2$  の拡散反応現象である。これは、炭酸化過程のセメント硬化体内に、炭酸化領域、未炭酸化領域、炭酸化過渡領域（炭酸化フロント）がそれぞれ存在することを意味し、表面から内部に渡って収縮量に大きな差が生じると考えられる。しかし、既往の研究では、炭酸化フロント幅に対して大きすぎる試験体を用いていたために炭酸化収縮量、炭酸化度合い、乾燥度合いの関係を直接取得することが困難であった。一方、本研究では上記の点を考慮し、円盤試験体（詳細は 3 章で述べる）を用いている。これによって収縮量の違いに起因する内部拘束応力やこれに伴うひび割れの影響を限りなく小さくし、理想的な条件で炭酸化収縮性状を議論できると考えられる。



また、セメント硬化体の収縮現象は内部水分状態や空隙構造、力学特性等により説明される。しかし、これまでの研究では、炭酸カルシウムの定量や CSH の Si 結合状態といった化学的側面と収縮性状を比較するのみであった。本研究では、水和生成物の炭酸化、相組成の変化、セメント硬化体としての諸物性変化、液水に関わる体積変化駆動力の変化等、炭酸化反応から収縮に至るまでの現象にそれぞれ着目した上でメカニズムの提案を行う。これにより、限られた実験条件だけでなく、任意の条件における炭酸化収縮現象の評価ができる可能性がある。

さらに、目的でも示のように、本研究では炭酸化収縮メカニズムを明らかにする過程で、空隙率や空隙構造についても取り扱う。コンクリートの物質移動抵抗性の評価と言う意味では、これまでの空隙構造の評価に加えて炭酸化過程における体積安定性を同時評価できる可能性がある。

## 1.4 研究の構成

以下に、各章の目的や研究方法について示す。

第 1 章「序章」では、研究の背景や問題点、解決方策をまとめると共に研究の目的や意義について明らかにする。

第 2 章「炭酸化収縮に関する既往研究」では、セメント硬化体の炭酸化現象に関する基本事項を確認すると共に、炭酸化収縮性状やそのメカニズムについて明らかにされている点と明らかになっていない点を明確化する。また、炭酸化収縮に関わる物性値（固相密度、空隙構造、物理的特性）や体積変化駆動力が炭酸化に伴ってどのように変化するかをまとめ、想定される炭酸化収縮メカニズムを示す。

第 3 章「炭酸化性状および炭酸化収縮性状」では、炭酸化フロント幅に対して限りなく小さい試験体を用いて炭酸化収縮量を測定する。これによりセメント硬化体の炭酸化収縮性状を取得すると共に、炭酸化収縮性状に与える水セメント比、炭酸化時の環境（湿度、CO<sub>2</sub>濃度）の影響を明らかにする。また、水和生成物の炭酸化性状に基づいて収縮速度の違いについて考察する。

第 4 章「炭酸化に伴う諸性質の変化」では、セメント硬化体の収縮現象に関わる物性値として空隙率、比表面積、かさ密度を取得し、これらの値が炭酸化の進行に伴ってどのように変化するか明らかにする。また、これらの値の変化を熱重量分析の結果に基づいて分析し、炭酸化度合いと諸性質変化との関係を明らかにする。

第 5 章「液水の関わる体積変化駆動力」では、液水の関わる体積変化駆動力を実験的に測定し、硬化体内で生じている体積変化駆動力が炭酸化に伴ってどのように変化しているかを明らかにする。また、この変化と炭酸化度合いとの関係性についても検討し両者の関係性を明らかにする。

第 6 章「炭酸化収縮メカニズム」では、前章までの実験から得られた知見を基に炭酸化収縮メカニズムを提案することを目的とする。また、このメカニズムに基づいて炭酸化収縮が与える影響について考察することを目的とする。

第 7 章「結論」では、本研究で得られた知見をまとめると共に、今後の展望を示す。

## セメント硬化体の炭酸化収縮メカニズムに関する研究

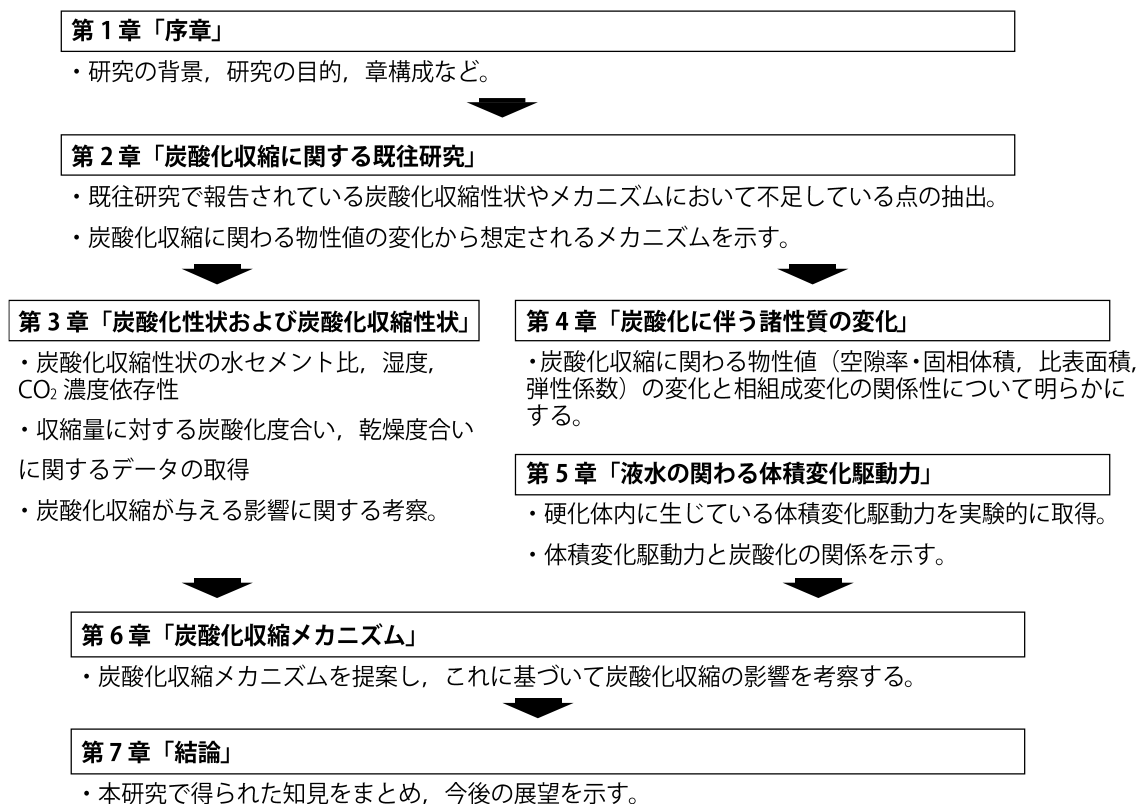


図 1-2 本研究の構成

## 参考文献

- 1) K. Tuutti, Corrosion of Steel in Concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982. 468.
- 2) 和泉意登志 and 押田文雄, “経年建築物におけるコンクリートの中性化と鉄筋の腐食,” 日本建築学会構造系論文報告集, vol. 406, pp. 1–12, 1989.
- 3) 例えば, Y. F. Houst and F. H. Wittmann, “Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1165–1176, 1994.
- 4) 例えば, 白川 敏夫, 島添 洋治九谷 和秀, “モルタルを用いた場合の気体拡散性状への炭酸化の影響,” 日本建築学会構造系論文集, vol. 74, no. 636, pp. 193–199, 2009.
- 5) I. Leber and F. A. Blakely, “Some Effects of Carbon Dioxide on Mortars and Concrete,” *J. Am. Concr. Inst.*, vol. 53, no. 9, pp. 295–308, 1956.
- 6) 佐伯竜彦, 紘一米山, and 長滝重義, “中性化によるモルタルの強度変化,” 土木学会論文集, vol. 451, pp. 69–78, 1992.
- 7) V. T. Ngala and C. L. Page, “Effects of Carbonation on Pore Structure and Diffusional Properties of Hydrated Cement Pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 7, pp. 995–1007, 1997.
- 8) P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, C. J. Lynsdale, and R. E. Streatfield, “Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 2, pp. 284–292, 2010.
- 9) M. Auroy *et al.*, “Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 44–58, 2015.
- 10) Z. Wu, H. S. Wong, and N. R. Buenfeld, “Influence of drying-induced microcracking and related size effects on mass transport properties of concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, pp. 35–48, 2015.
- 11) 例えば, Y. Yoshida, “Length Changes Of Cement Paste In Relation To Combined Water,” *J. Am. Concr. Inst.*, vol. 34, no. 9, pp. 25–41, 1937.
- 12) M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, and G. Platret, “Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 7, pp. 1047–1058, 2007.
- 13) Y. F. Houst, “Carbonation Shrinkage of Hydrated Cement Paste,” *4th CANMET/ACI Int. Conf. Durab. Concr.*, pp. 481–491, 1997.



## 2. 炭酸化収縮に関する既往研究

はじめに  
炭酸化収縮  
収縮に関わる諸性質の変化  
まとめ  
参考文献

## 2.1 はじめに

本章では、炭酸化収縮性状やそのメカニズムについて明らかにされている点と明らかになっていない点を明確化することを目的とする。また、炭酸化収縮に関わる物性値（固相密度、空隙構造、物理的特性）や体積変化駆動力が炭酸化に伴ってどのように変化するかをまとめ、想定される炭酸化収縮メカニズムを示すことを目的とする。

## 2.2 炭酸化収縮

本節では炭酸化収縮に関する既往研究において明らかになっている点とそうでない点を明確化することを目的として文献調査を行う。特に、炭酸化過程で生じるひび割れがセメント系材料に与える影響、炭酸化収縮性状、炭酸化収縮メカニズムに着目し文献の整理を行う。

### 2.2.1 炭酸化過程におけるひび割れの発生とその影響

#### 2.2.1.1 炭酸化過程におけるひび割れ発生

Han ら<sup>1)</sup>はセメント硬化体を炭酸化させ、炭酸化過程におけるひび割れの発生を X 線 CT により観察している。図 2-1 に示すとおり、未中性化域（青色部分）が試験体暴露面から徐々に狭まっているのに対し、ひび割れ（赤色部分）が表面から進展していく様子が窺える。セメント硬化体中にこのようなひび割れが生じた場合、物質移動特性や力学特性に影響を及ぼす可能性があると考えられる。炭酸化が与える影響について収縮ひび割れの観点から整理し、炭酸化収縮の影響について考察する。

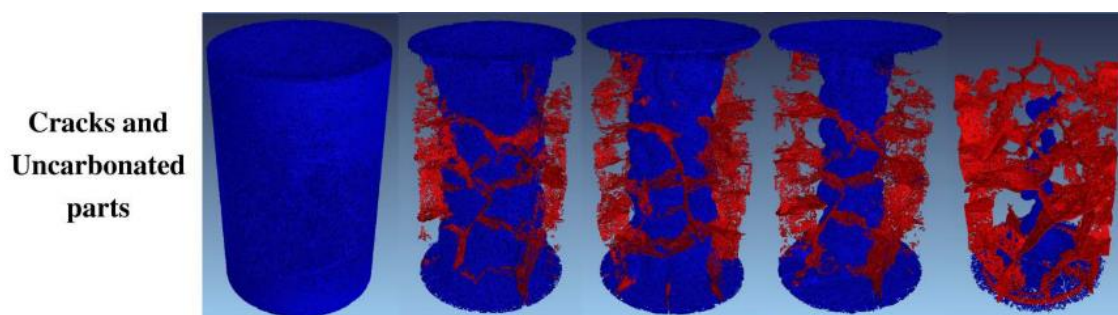


図 2-1 3D images of carbonation front progress and cracks spatial distribution with different carbonation times<sup>1)</sup>

## 2.2.1.2 物質移動特性への影響

一般的に、炭酸化はセメント硬化体の空隙率を低下させ物質移動抵抗性を向上させることが知られている<sup>2),3),4),5),6),7)</sup>。また、これらの実験的事実は中性化進行予測モデル<sup>3),8),9),10),11),12),13)</sup>にも応用されており、限られた条件ではあるが中性化深さの予測も可能となっている。

一方、炭酸化に伴って物質移動抵抗性が低下する現象も報告されている<sup>14),15),16),17)</sup>。このような報告では、炭酸化に伴って空隙率が低下するにもかかわらず、透気性や透水性等が上昇する場合があることが報告されている。この原因について一部では炭酸化収縮ひび割れである可能性を指摘されている<sup>14),15)</sup>。

Borges ら<sup>14)</sup>は、置換率 30~90%の高炉スラグセメント硬化体を CO<sub>2</sub> 濃度 5%で炭酸化させ、各調合の空隙率や密度、透気係数変化について実験を行っている。実験の結果、高炉スラグを含むセメント硬化体は全て収縮ひび割れを生じ、空隙率の減少や密度の上昇にもかかわらず、透気性は上昇してしまう可能性があることが指摘されている。図 2-2 は炭酸化後の試験体（高炉スラグ 9 割置換+Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>）の写真であり、いずれの試験体も半径方向にひび割れが走っていることが確認できる。

Auroy ら<sup>15)</sup>は普通セメントや高炉スラグ、フライアッシュ等を用いてセメント硬化体（水セメント比 0.4）を作製し、炭酸化前後における透水性の変化について検討を行っている（CO<sub>2</sub> 濃度 3%）。図 2-3 から、高炉スラグやフライアッシュを混和している調合（PIII, PV, PBP）では OPC のみの調合（PI）に比べ、多くのひび割れが発生していることが分かる。カップ法により測定された透水係数を比較すると、OPC では炭酸化により減少しているものの、他 3 つの調合では炭酸化により上昇する結果であったことが報告されている。Auroy らはこのような透水係数の変化について、空隙が炭酸カルシウムにより閉塞されることで生じる透水係数の低下とひび割れ発生による透水係数の上昇がそれぞれ作用した結果であるとしている。

白川ら<sup>17)</sup>は普通ポルトランドセメントや高炉スラグを用いて円盤試験体を作製し、炭酸化に

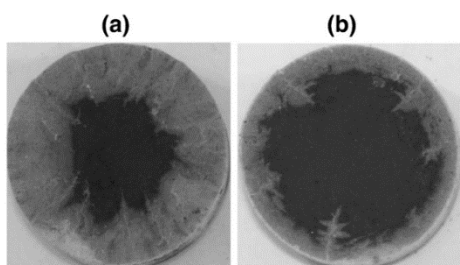


図 2-2 高炉スラグを混和したセメント硬化体を 7 日間炭酸化させた際のひび割れ。<sup>14)</sup>

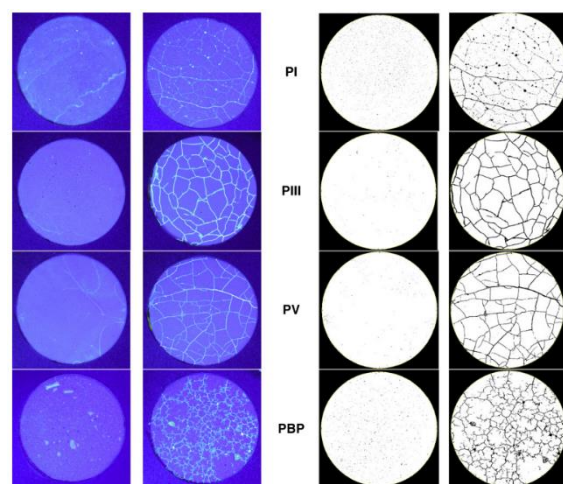


図 2-3 炭酸化前後の炭酸化ひび割れ性状の違い（左：ブラックライト，右：二値化画像）<sup>15)</sup>

## 第2章

伴う酸素拡散係数の変化を検討している。この研究では  $W/C=65\%$  の普通モルタルや一部の高炉モルタルで、空隙率の減少に反して酸素拡散係数の上昇が確認されている。また、Villain ら<sup>16)</sup> は高水セメント比 (84%) のコンクリートを炭酸化させた結果、水分拡散係数や透気性が炭酸化前より上昇したことを報告している。この実験結果においても空隙率は低下しており、普通ポルトランドセメントを用いた白川らの研究<sup>17)</sup>と同様の傾向が示されているものと考えられる。

なお、上記 2 つの研究ではひび割れの発生は報告されておらず、物質移動抵抗性低下の原因は空隙構造の粗大化とも考えられる。しかし、比較的高い  $CO_2$  濃度 (5%, 50%) で試験を行っていることから、ひび割れが発生している可能性は高い。炭酸化収縮ひび割れを含め、様々な観点から物質移動抵抗性劣化のメカニズムを考察することは、より適切な材料選定や調合設計につながると考えられる。

### 2.2.1.3 力学特性への影響

木村ら<sup>18)</sup>はセメント系材料の炭酸化処理の過程で生じる収縮やひび割れについて一連の研究を行っている。図 2-4 は水セメント比 59.7% の普通コンクリート試験体 (10cm/10cm/50cm) を 4 週間水中養生後、 $20^\circ C$ 、49%RH、 $CO_2$  濃度 4.8% で 91 日間炭酸化させた際のひび割れ発生状況である (中性化深さ 1.8cm)。ひび割れは炭酸化開始後 2~4 週程度で微細なひび割れが認められたことや試験体の断面寸法が 10cm×10cm 以上で顕著なひび割れの発生が確認されたことを報告している<sup>19)</sup>。

また、モルタル、コンクリートを用いた実験<sup>20)</sup>では、炭酸化後の試験体に探傷材を吸収させブラックライトによりひび割れの観察を行っている。この結果、炭酸化させた試験体ではブラックライトの照射により著しく発光したことが報告されており、この原因は硬化体中に多数の微細なひび割れが発生したことによるものとしている。また、硬化体中だけでなく硬化体と骨材の界面にも視認可能なひび割れが発生したことも報告されている。木村らはひび割れの目視観察に加えて動弾性係数の測定も行っており、モルタルの場合炭酸化によって動弾性係数が増加 (乾燥のみに比べ 1.05 倍) するもののコンクリートでは低下 (乾燥のみに比べ 0.82~0.96) する結果となっている。この結果は、炭酸化によって硬化体部分の空隙率が上昇し弾性係数が上昇するが、一方で硬化体中および硬化体と骨材の界面にひび割れが生じることで弾性係数が低下するという 2 つの相対する作用が働いたために生じているものと考えられる。

尼崎<sup>21)</sup> はコンクリートを炭酸化させ動弾性係数の経時変化を報告している。これによれば、 $CO_2$  濃度 20% で試験体を炭酸化させた場合、一般大気で乾燥させた試験体よりも動弾性係数が低下したことを報告している。この研究ではひび割れ性状に関する情報はないが、この動弾性係数の低下も炭酸化収縮に伴うひび割れが原因であると推察される。

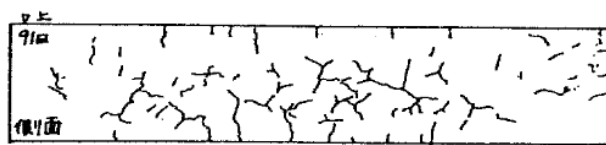


図 2-4 炭酸化させた試験体のひび割れ発生状況<sup>19)</sup>



## 2.2.2 収縮性状

### 2.2.2.1 Yoshida の研究

Yoshida<sup>25)</sup>は、材齢 7, 28 日のセメント硬化体をそれぞれ 50, 95%RH に調整した部屋および霧を発生させた部屋に 1 年間暴露し、硬化体内の結合水量と収縮量の関係や炭酸化収縮の影響について検討している。実験の結果から、最も炭酸化の進んでいる試験体で最も収縮量が大いことや炭酸化が乾燥過程における収縮に何らかの影響を与えることを指摘している。ただし、この報告では炭酸化と同時に乾燥や水和反応が生じていると考えられ、炭酸化収縮の影響のみを取り出して議論するまでには至っていない。

### 2.2.2.2 Leber らの研究

Leber ら<sup>26)</sup>はモルタルやコンクリートの角柱試験体を様々な材齢で炭酸化（大気中または 100%CO<sub>2</sub>）させ、強度変化や体積変化について検討を行っている。実験の結果から、炭酸化処理を開始する材齢によっては収縮を低減する可能性があるが処理の前に乾燥させるとさらに収縮が増加すること、生成した炭酸カルシウム量から CH 以外の成分も炭酸化している可能性があることを指摘している。

また、この一連の実験の中で、炭酸化の収縮への影響を明確にすることを目的として CO<sub>2</sub> を含む環境と含まない環境とで乾燥収縮量および質量変化を記録している（図 2-5）。図から炭酸化を伴う乾燥の方が収縮量が増加していることが分かるが、一方で質量減少量も大きくなっていくことが分かる。これは若材齢における炭酸化の影響で物質移動抵抗性が低下すること<sup>22)</sup>により、炭酸化無しの場合に比べて多くの水分が逸散したために生じているものと解釈できる。従って、この実験結果についても先の研究と同様に乾燥や水和反応が複合的に合わさった結果として収縮が生じているものと考えられる。

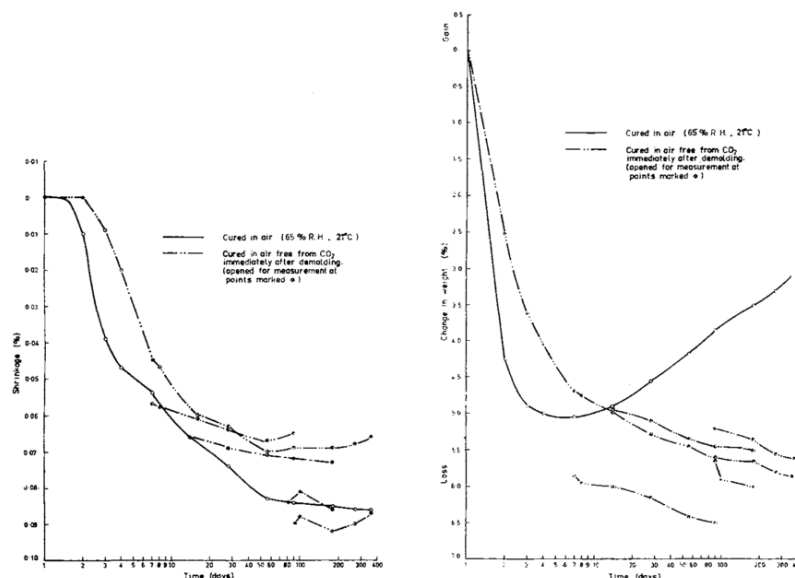


図 2-5 左：通常または CO<sub>2</sub> 除去環境における乾燥収縮の比較 右：同環境での質量変化

26)

2.2.2.3 Verbeck の研究

Verbeck<sup>27)</sup>は水セメント比 0.54 のモルタル試験体を作製し、7 日間の蒸気養生後乾燥させ乾燥収縮量および炭酸化収縮量を報告している。図 2-6 (左) の実線はそれぞれ 52 日間 CO<sub>2</sub> を除去した環境下で乾燥させた際の収縮量, 乾燥の後 60 日間大気圧 CO<sub>2</sub> 環境下で炭酸化させた際の収縮量を示している。図から炭酸化を開始して以降さらに収縮が増大しており, 特に炭酸化の進みやすい 50%RH では 0.09%以上の収縮を示していることが分かる。

また, この研究では試験体サイズの影響についても検討されており, 炭酸化収縮量に関しては低湿度領域ほど試験体サイズの影響が生じやすいことが指摘されている (図 2-7 下)。これは炭酸化の過程で硬化体空隙内に液水が生じ, 内部湿度が外部湿度よりも高い状態が保たれることで, 炭酸化が進行し収縮を生じたものと考えられる。

さらに CO<sub>2</sub> 濃度の影響を検討することを目的として, 異なる CO<sub>2</sub> 環境における炭酸化収縮量も報告している (図 2-6 右)。この結果から CO<sub>2</sub> 濃度が高い方が収縮の進行が速く, それぞれの濃度で異なる収縮率に収束していることが指摘されている。一方で比較的低い CO<sub>2</sub> 濃度においては図の測定期間内に完了していない可能性があり, 各 CO<sub>2</sub> 濃度における最終的な収縮率を得るためにはさらに測定時間をかけるか, 試験体の厚さを薄くする必要があるものと考えられる。

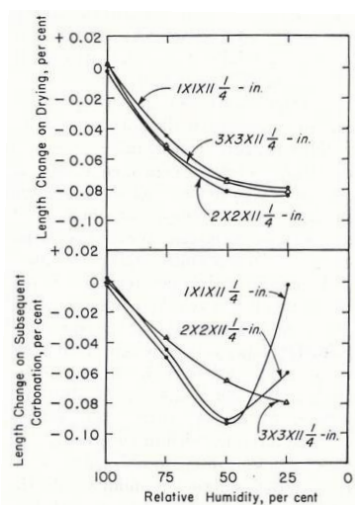
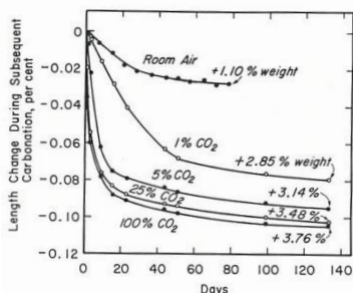
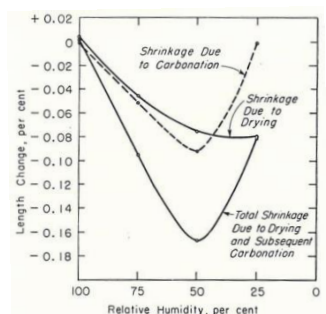


図 2-6 左 : Effect of relative humidity on water-loss and carbonation shrinkage. 右 : Effect of concentration of carbon dioxide gas on carbonation shrinkage and weight gain, 50% relative humidity <sup>27)</sup>

図 2-7 Effect of specimen size on water loss and carbonation shrinkage at different relative humidity.<sup>27)</sup>

2.2.2.4 Alexander らの研究

Alexander ら<sup>28)</sup>は低アルカリ普通セメントにより作製したセメント硬化体角柱（断面約80mm<sup>2</sup>）を用いて炭酸化収縮性状やメカニズムについて考察を行っている。試験体は材齢7日または28日水中養生を行い、その後各環境に9ヶ月間静置し収縮率を測定している。図2-8は水中養生後9ヶ月間乾燥させた際の収縮率を比較したものであるが、乾燥前に28日間水中養生した試験体（右図）では30%RHにおいて炭酸化の影響が最も大きくなっていることが分かる。炭酸化収縮の影響が最も大きくなる湿度領域は図2-6とは異なるが、これは使用材料や水セメント比、試験体寸法の違いによるものと考えられる。また、Alexander らは最終的な炭酸化収縮量を得ることを目的として、9ヶ月乾燥後の試験体をさらに100%CO<sub>2</sub>環境において炭酸化させている。その結果、炭酸化の影響による収縮率は乾燥のみの収縮率と同程度であることを指摘している。さらに炭酸化度合いと炭酸化収縮率を比較した結果（図2-9）、本実験の範囲内では両者に線形関係があることを指摘している。

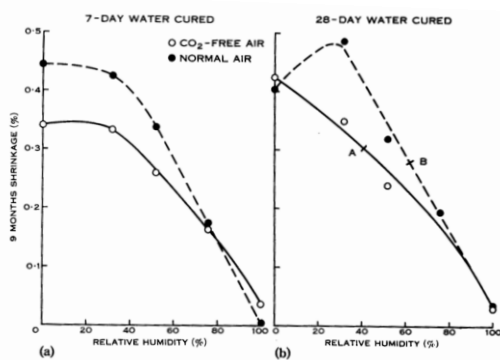


図 2-8 Dependence of shrinkage on relative humidity for 7- and 28-day water-cured pastes subsequently stored for 9 months in either CO<sub>2</sub>-free air, or air with its normal content of CO<sub>2</sub><sup>28)</sup>

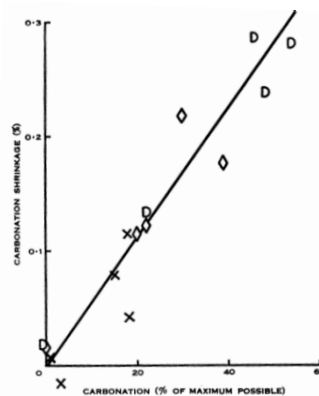


図 2-9 Correlation between carbonation shrinkage and degree of carbonation.<sup>28)</sup>

D : 28 日水中養生→9 ヶ月乾燥 (CO<sub>2</sub> 除去)  
 →100%CO<sub>2</sub>炭酸化, ◇ : 28 日水中養生→9 ヶ月大気乾燥→100%CO<sub>2</sub>炭酸化, × : 7 または 28 日水中養生→9 ヶ月大気乾燥

2.2.2.5 Kamimura らの実験

Kamimura ら<sup>29)</sup>は水セメント比 0.40 ~ 1.03 のモルタルを 28 日間養生した後、厚さ 6mm または 12mm の小片試験体を切り出し乾燥・炭酸化収縮量を測定している。図 2-10 左は CO<sub>2</sub> を除去した環境で乾燥させた試験体、同じ環境で乾燥後 100%CO<sub>2</sub> 環境で炭酸化させた試験体、乾燥せずに 100%CO<sub>2</sub> 環境で炭酸化させた試験体が、それぞれの湿度で平衡状態に達した際の収縮率を示している。この結果から、50%RH 環境下で乾燥させた後に炭酸化させた試験体（図中曲線 B）の収縮率が最も大きい炭酸化収縮を示していることが分かる。一方、乾燥と同時に炭酸化させた試験体（曲線 C）では、CO<sub>2</sub> 吸収量は概ね前者を上回っているにもかかわらず（図 2-10 右）前者の最大収縮量よりも収縮量が小さい値となっている。このことから Kamimura らは炭酸化は特定の湿度において収縮を引き起こす可能性を指摘している。

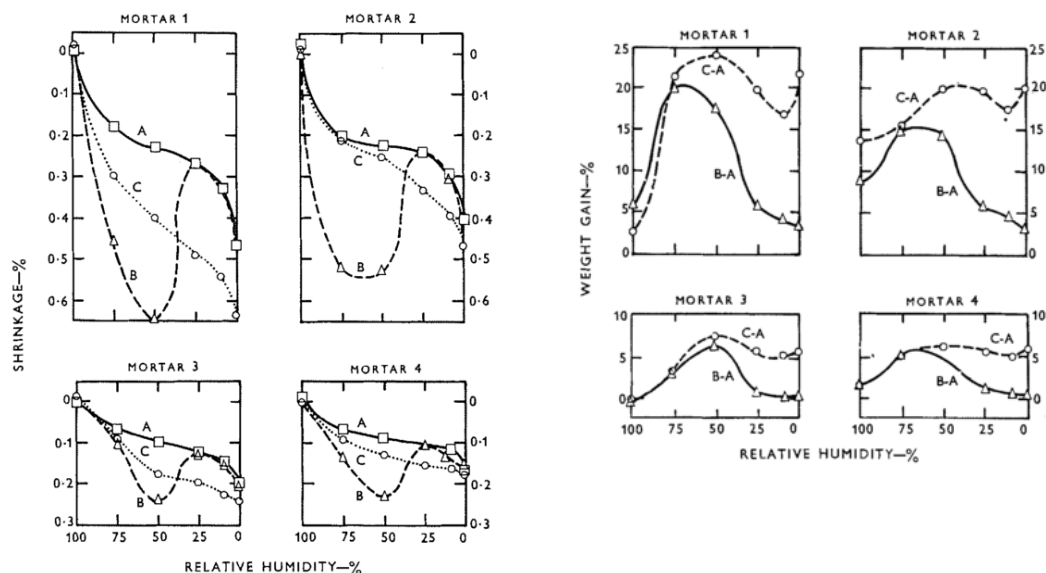
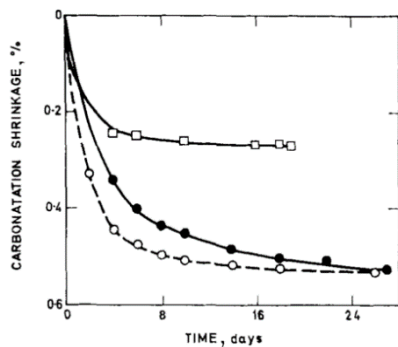


図 2-10 左 : Relation between equilibrium shrinkage and relative humidity for mortars. A=drying in CO<sub>2</sub>-free; B=drying with subsequent carbonation; C=drying with simultaneous carbonation. 右 : Equilibrium shrinkage and weight gain due to carbonation only. B-A= after drying; C-A= simultaneous with drying.<sup>29)</sup>

2.2.2.6 Swenson らの実験

Swenson ら<sup>30)</sup>は水和したセメント粉末や CH 粉末を圧縮成形することで円盤試験体を作製し、セメント硬化体の炭酸化収縮について考察を行っている。図 2-11 はそれぞれの試験体を炭酸化させた際の収縮量の経時変化である。この結果から、セメント硬化体で作製した円盤試験体と圧縮成形試験体とで収縮性状には本質的な違いが見られないことを指摘している。また、CH を圧縮成形した試験体においても炭酸化収縮が生じていることから、セメント硬化体の炭酸化収縮に CH の炭酸化も寄与している可能性を指摘している。

また、図 2-12 に示すように炭酸化収縮の湿度依存性についても検討されており、50%RH 付近に収縮のピークが見られること、炭酸化収縮率と CO<sub>2</sub> 吸収率は必ずしも正の相関を示さないことを指摘している。この結果は、炭酸化が特定の湿度において収縮を生じる可能性を指摘した Kamimura らの結果<sup>29)</sup>と符合するものである。一方、Swenson らはさらに、CH の圧縮成形試験体のエージングメカニズム<sup>23)</sup>と関連付けて CH を含む系の炭酸化収縮メカニズムについて仮説と提唱している（詳細は後述）。



○ bottle-hydrated cement compacted at 70,000 lb ● Cement paste, water/cement ratio 0.45 □ Calcium hydroxide compacted at 50,000 lb

図 2-11 Carbonatation shrinkage of cement paste and compacts of hydrated cement and lime (Approximately equal porosity, 100% CO<sub>2</sub> at 50% R.H.)<sup>30)</sup>

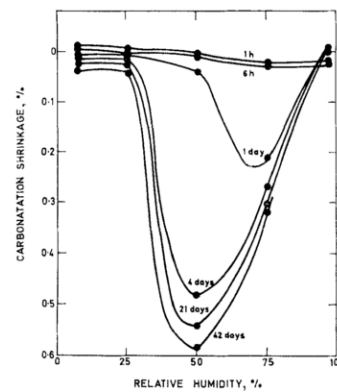


図 2-12 Carbonatation shrinkage of bottle-hydrated cement compacts preconditioned at various relative humidities Compaction load 60,000 lb 100% CO<sub>2</sub><sup>30)</sup>

2.2.2.7 Houst の実験

Houst<sup>31)</sup>は、異なる水セメント比のセメント硬化体から角柱試験体 (3mm×3mm×9mm) を切り出しこれらの炭酸化収縮率を測定することで、セメント硬化体の炭酸化収縮性状について検討を行っている。図 2-13 は各湿度で調湿させた後炭酸化させた際の収縮性状を示している。この結果から、100 日間の測定で最も大きな収縮を示したのは水セメント比 0.5 の試験体であり、その湿度は 76%RH であった。これまでの多くの研究<sup>27,29,30</sup>では 50%RH において最も大きな収縮を示すと報告されてきたが、本研究では異なる結果となっている。これについては、この実験では CO<sub>2</sub> 濃度 2%と比較的低い濃度で炭酸化させていたことが原因として考えられる。これに加えて、炭酸化時の温度が異なることで硬化体内の水分保持量が異なることが原因として考えられたが、先の研究では温度が示されておらず本研究との比較はできなかった。

また、Houst は Automatic Carbon Analyser を用いて炭酸化終了後の試験体の CO<sub>2</sub> 含有量を定量している。その結果、CO<sub>2</sub> 吸収量は 48~76%付近で最も多く、このピークは水セメント比が高いほど湿度が高い側にシフトすることを指摘している。また、Alexander ら<sup>28</sup>が示した CO<sub>2</sub> 含有量と炭酸化収縮量の関係は見出せなかったことを報告している。この違いは、Alexander らは大気環境、100%CO<sub>2</sub> 環境それぞれで炭酸化させた結果を一つの図に示しているのに対し (図 2-9)、この研究では CO<sub>2</sub> 濃度 2%での炭酸化の結果のみを比較しているために生じているものと考えられる。

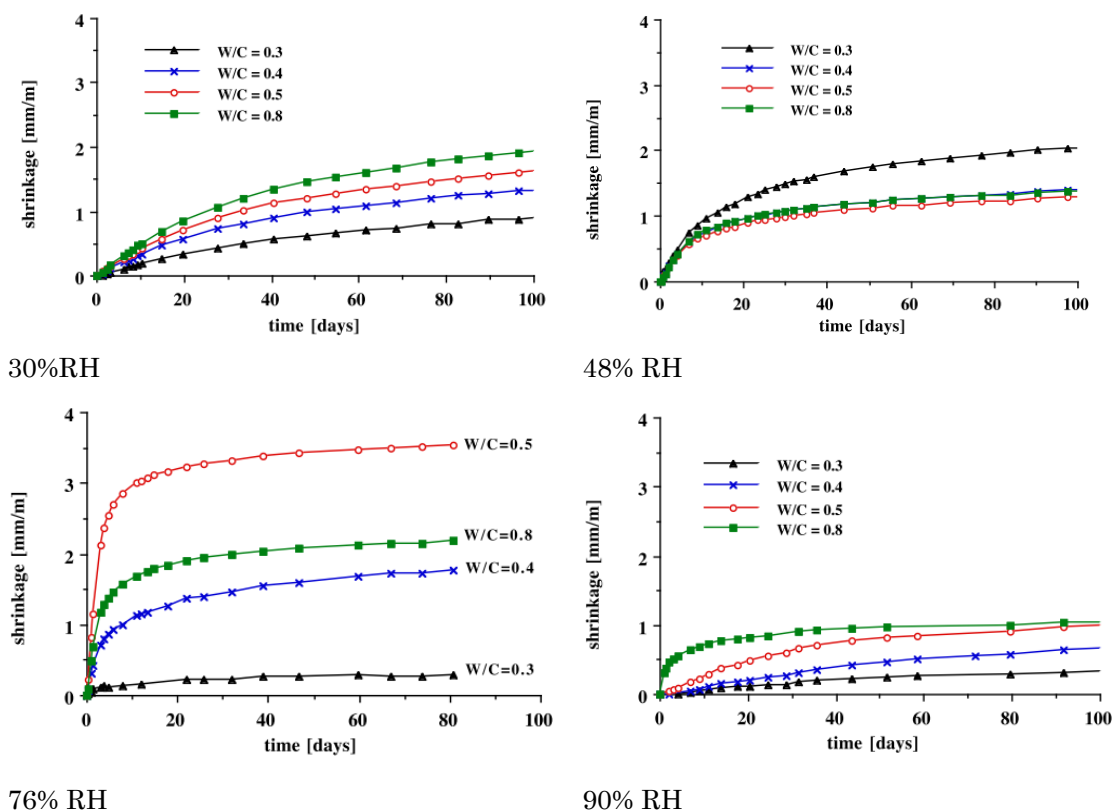


図 2-13 Carbonation shrinkage of HCP exposed to 2% CO<sub>2</sub> at 30 °C<sup>31)</sup>

## 2.2.2.8 Matsushita らの実験

Matsushita ら<sup>32),33)</sup>は、オートクレーブ養生軽量気泡コンクリート (ALC) を  $\text{CO}_2$  濃度 0.3 および 3% (20°C90%RH) で炭酸化させ炭酸化収縮性状や炭酸化収縮メカニズムについて検討している。図 2-14 は各環境で炭酸化させた際の炭酸化度合いと寸法変化の関係である。この結果から、両者の関係は炭酸化時の  $\text{CO}_2$  濃度に関わらず同一曲線上に分布し最終的な収縮率が 0.25% であることが分かる。また収縮は炭酸化度 20% から生じ始め炭酸化度 50~60% で 0.1% の収縮を生じている。Matsushita らは ALC のこのような炭酸化収縮性状について  $^{29}\text{Si}$ -NMR により測定したトバモライトの分解過程と関連付けて説明を試みている (詳細は後述)。

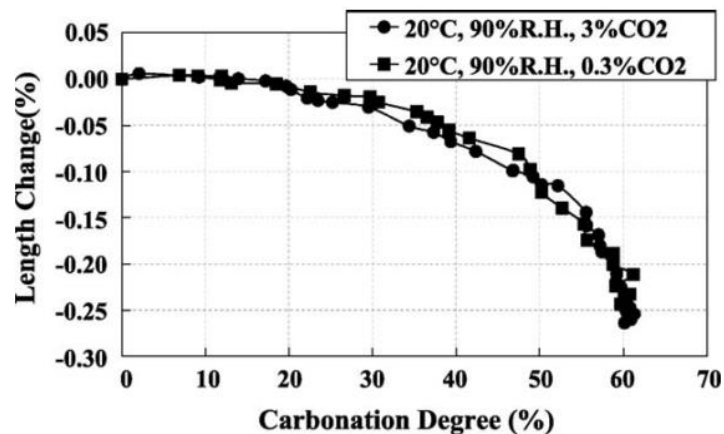


図 2-14 Length change during laboratory carbonation as a function of degree of carbonation

## 2.2.2.9 Matttieu らの実験

Matthieu ら<sup>34)</sup>は普通ポルトランドセメントや高炉スラグを用いて作製したモルタル試験体を炭酸化させ収縮性状の比較を行っている (図 2-15)。この結果から、乾燥収縮率だけでなく促進炭酸化環境 ( $\text{CO}_2$  濃度 10%) における炭酸化収縮率も高炉スラグを混和したモルタルの方が大きいことを報告している。しかしながら、高炉スラグ等の混和材を用いたセメント系材料の炭酸化収縮性状に関しては十分に研究が行われておらず、不明な点が多いのが現状と言える。

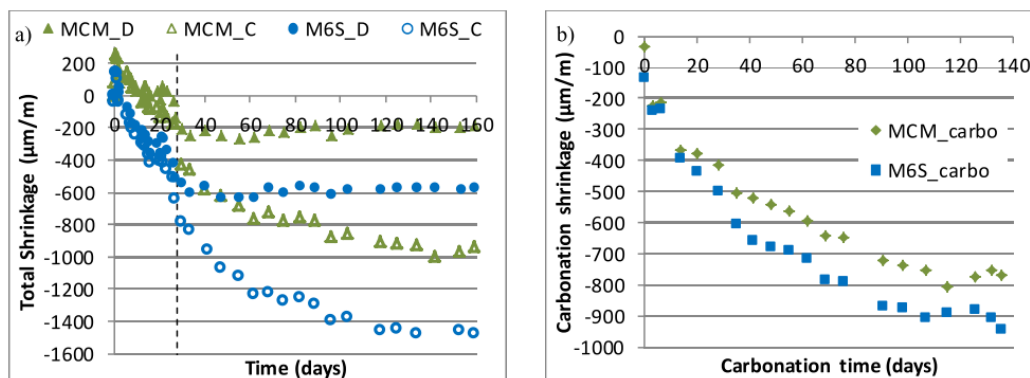


図 2-15 Evolution of total shrinkage (a) and carbonation shrinkage (b) versus time for MCM and M6S. D: T=20C, RH=65%,  $[\text{CO}_2]=0\%$  - C: T=20C, RH=65%,  $[\text{CO}_2]=10\%$



## 2.2.2.10 Hailong らの実験

Hailong ら<sup>35)</sup>はアルカリ活性材料やセメント置換材料に含まれるアルカリ分が普通ポルトランドセメントモルタルの乾燥・炭酸化収縮性状に与える影響を明らかにするため、種々のアルカリ性溶液を用いてセメント硬化体を作製し、CO<sub>2</sub>を含む環境および含まない環境でそれぞれ乾燥させその収縮性状を比較している。図 2-16 は質量変化に対する乾燥収縮率であるが、この結果から Hailong らは、アルカリ性溶液を混和した場合普通ポルトランドセメントのみの系に比べ乾燥収縮量は増大するものの、炭酸化によってその収縮が軽減される調合も見られることを指摘している。

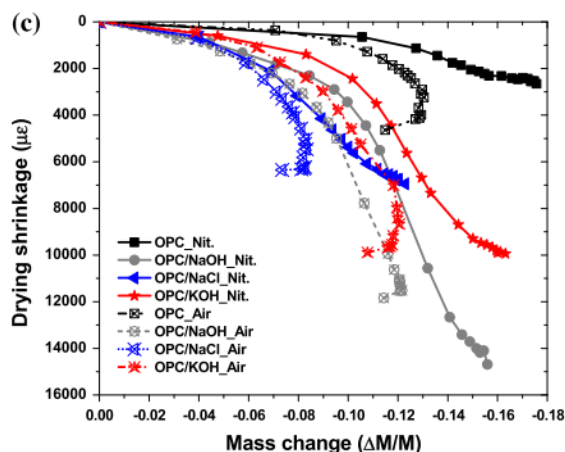


図 2-16 Correlation of shrinkage and mass change

## 2.2.2.11 炭酸化収縮性状に関する既往文献

以上に示してきたように炭酸化収縮に関する研究は古くから行われてきた。これによれば、炭酸化収縮には、材齢初期から炭酸化を開始する場合と、十分に水和や乾燥を進行させた上で炭酸化させる方法が見られる。前者では乾燥による水分逸散、炭酸化を原因とする水和阻害等、様々な要因が複合的に影響しあうことで収縮現象が起きているものと考えられる。

また、表 2-1 はこれらの研究をまとめたものであるが、セメント硬化体やモルタル等を用いて、様々な調合、環境（湿度、CO<sub>2</sub>）において収縮性状が報告されてきたことが分かる。ここで、セメント硬化体の炭酸化は大気中に曝されている表面部から進行する。また、CO<sub>2</sub>の反応拡散現象であることから、厚みのある試験体を用いた場合には炭酸化領域、未炭酸化領域、過渡的領域という 3 つの領域が試験体内に混在することになる。この過渡的領域は炭酸化フロントとして知られており、その幅は炭酸化する環境等により異なるものの、20 mm前後であると考えられる<sup>24)</sup>。表 2-1 で示した研究の多くは様々な環境における炭酸化収縮性状を明らかにしているものの、試験体の大きさが 10 mm以上のものが多く、上記の炭酸化フロント幅に対して十分小さいとは言えない。炭酸化収縮現象の理解には、炭酸化フロント幅に対し十分寸法の小さい試験体を用いて、特定の炭酸化収縮量に対する炭酸化度合いを直接的に取得する方が好ましい。このことから、新たに試験体を作製し炭酸化収縮性状を明らかにする実験が必要と考えられる。



表 2-1 炭酸化収縮性状に関する既往研究の一覧 (OPC：普通ポルトランドセメント, HCP：セメントペースト硬化体)

発表者 (発表年)	使用 材料	試験体 (W/B)	試験体寸法	温度・湿度 CO <sub>2</sub> 濃度	収縮性状
Yoshida (1937) <sup>25)</sup>	OPC	HCP モルタル他 (0.4, 0.56)	13/13/152mm 角柱 他	50, 95, 100%RH 大気	<ul style="list-style-type: none"> <li>炭酸化の進んだセメント硬化体が最も大きな収縮を示したが、炭酸化が収縮に直接影響を与えるかは不明。</li> </ul>
Leber ら (1956) <sup>26)</sup>	OPC	モルタル他 (0.6)	50/50/286mm 角柱	21°C・0.65, 99%RH 大気, 0, 100%	<ul style="list-style-type: none"> <li>炭酸化処理を開始する時期によって収縮の増加あるいは低減が生じる。</li> <li>炭酸化の過程でCH以外の成分が炭酸化している。</li> </ul>
Verbeck (1956) <sup>27)</sup>	OPC (Type-I)	モルタル (0.54)	25/25/286mm 角柱 他	25, 50, 75%RH 大気, 1, 5, 25, 100%	<ul style="list-style-type: none"> <li>炭酸化収縮量は、湿度, CO<sub>2</sub>濃度, 乾燥と炭酸化の順序, 試験体寸法に影響を受ける。</li> </ul>
Alexander ら (1959) <sup>28)</sup>	低アルカリ OPC	HCP (0.30)	81mm <sup>2</sup> ×50mm 角柱	22°C・32, 52, 76%RH 0%, 大気	<ul style="list-style-type: none"> <li>試験体が完全に炭酸化した際の収縮は長期間の乾燥収縮と同程度である。</li> <li>炭酸化収縮量は炭酸化度合いと線形関係にある。</li> </ul>
Kamimura et al. (1965) <sup>29)</sup>	OPC	HCP (0.50) モルタル (0.40 ~1.03)	13/6/127mm 角柱	真空, 25, 50, 75, 100%RH 100%	<ul style="list-style-type: none"> <li>乾燥と同時に炭酸化させるよりも乾燥の後に炭酸化させる方が大きな収縮を待たれる。</li> <li>炭酸化は特定の湿度で収縮を引き起こす可能性がある。</li> </ul>
Swenson ら (1968) 30)	OPC, Ca(OH)	HCP (0.45) 圧縮成形	直径 32mm 円盤	25, 50, 75%RH 100%	<ul style="list-style-type: none"> <li>セメント硬化体と圧縮成形試験体は基本的に同様の炭酸化性状や炭酸化収縮性状を示す。</li> <li>CHの圧縮成形試験体でも炭酸化収縮を生じる。</li> </ul>
Houst (1997) 31)	OPC	HCP (0.3~0.8)	3/3/90mm 角柱	30, 48, 76, 90%RH 2%	<ul style="list-style-type: none"> <li>W/C=0.5のHCPでは70~80%RHで0.3~0.4%の収縮を示した。</li> <li>Alexanderが示した炭酸化収縮量と炭酸化度合いの関係は見出せず。</li> </ul>
Matsushita ら. (2004, 2005) 32), 33)	—	ALC	40/40/160mm 角柱	20°C・90%RH 0.3, 3%	<ul style="list-style-type: none"> <li>炭酸化時のCO<sub>2</sub>濃度によらず最終的な炭酸化率は60%, 収縮率は0.25%であった。</li> <li>炭酸化度20%以降収縮が生じ始め50~60%では0.1%の収縮を生じる。</li> </ul>
Matthieu ら (2017) <sup>34)</sup>	OPC GGBS	モルタル(0.80, 0.88)	40/40/160mm 角柱	20°C, 65%RH 3%	<ul style="list-style-type: none"> <li>高炉スラグを混和したモルタルは普通モルタルに比べ、乾燥収縮量および炭酸化収縮量が大きい。</li> </ul>
Hailong ら (2017) <sup>35)</sup>	OPC アルカリ溶液	HCP(0.41)	12.7/12.7/140mm 角柱	23°C・50%RH 0, 400ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>アルカリ溶液の混入により、硬化体の乾燥収縮は増加するが、炭酸化収縮によりこの一部が低減された。</li> </ul>

## 2.2.3 メカニズム

### 2.2.3.1 CH の寄与

Powers<sup>36)</sup>はセメント硬化体が炭酸化の過程で収縮する原因について、結晶圧を受けていた CH が溶解することで生じると説明している。また、ここでは、CH 以外の水和生成物は溶解せず、そのためこれらの水和生成物は炭酸化収縮には関与しないとの見解を示している。後に Swenson らが CH の圧縮成型試験体を用いて示したように、確かに CH の炭酸化もセメント硬化体の炭酸化収縮に寄与していると考えられる<sup>33)</sup>。しかし、実際にはその他の相、特に CSH の炭酸化も収縮現象に寄与しており、その後の研究においては CSH を中心として炭酸化収縮メカニズムが議論されていく。

### 2.2.3.2 CSH の寄与

Lea<sup>37)</sup>は炭酸化収縮に関する既往研究を整理しそのメカニズムについて考察している。CH のみが炭酸化すると仮定した場合、理論上は固相体積が増加する。それにもかかわらず実際のセメント系材料の炭酸化は収縮を引き起こす点を指摘し、CSH の炭酸化の収縮への関与を示唆している。

Swenson ら<sup>30)</sup>は、圧縮成型試験体を用いた炭酸化収縮試験の結果から、CH およびセメント硬化体の炭酸化収縮メカニズムについてそれぞれ考察を行っている。まず、CH の圧縮成型試験体については、炭酸化により液水が生成しこれが乾燥によって逸散するという一連の乾湿繰り返しによって収縮が生じると説明しており、図 2-17 に示すような CH 圧縮試験体のエージング現象（乾湿繰り返しにより収縮が生じる現象）と類似のメカニズムであると指摘している。すなわち、CH 粒子間の接触部分が溶解し、van der Waals 力や毛管張力等やこれらの組み合わせにより収縮するという粒子の凝集メカニズムが作用するとしている。さらに、セメント硬化体の炭酸化収縮メカニズムについては上記の CH の炭酸化収縮メカニズムに加えて、CSH の炭酸化も原因の一つとして指摘している。図 2-18 は CaO/SiO<sub>2</sub> 比を調整<sup>3)</sup>したセメント硬化体の炭酸化収縮量であり、この結果から CaO/SiO<sub>2</sub> 比が低いほど CO<sub>2</sub> 吸収率や収縮率大きくなっていることが分かる。Swenson らは、当時支持されていた「CH の炭酸化のみが炭酸化収縮の直接の原因である」とする考えではこの結果を説明することはできないと指摘している。さらに、既往の実験的事実から炭酸化収縮の原因の一端は CSH の脱水と縮合にあるとしている。

Matsushita ら<sup>32),33)</sup>はオートクレーブ養生軽量気泡コンクリート (ALC) の炭酸化収縮メカニズムについて 1.1nm バモライトの結晶構造を <sup>29</sup>Si MAS NMR により測定し考察を行っている。前節でも述べたとおり、ALC の炭酸化収縮は炭酸化度 20%程度から生じ始め、炭酸化度 50~60% で特に大きな収縮を生じる。まず炭酸化度 20%程度までは、相間 Ca<sup>2+</sup>が H<sup>+</sup>と交換されるのみでシリケートイオン 2 重鎖構造と Ca-O 層は維持されるため収縮が生じないと考えられる。一方、炭酸化度 20%以降ではシリケートイオン 2 重鎖構造が 3 次元不規則網目構造へと縮重合し Ca-O シートから Ca<sup>2+</sup>が溶脱し始めることで顕著な収縮を生じると考えられる (表 2-2, 図 2-19)。

<sup>3)</sup>十分な液水の中で水和させ、析出した粗大な水酸化カルシウムをフレイにより除去する。

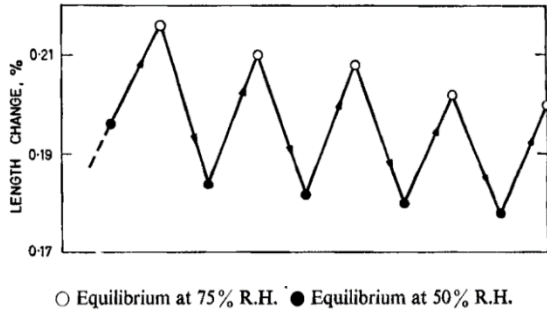


図 2-17 Dimensional changes of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  compacts (20,000 lb compaction) alternated between 50% R.H. and 75% R.H. equilibrium at each point<sup>23)</sup>

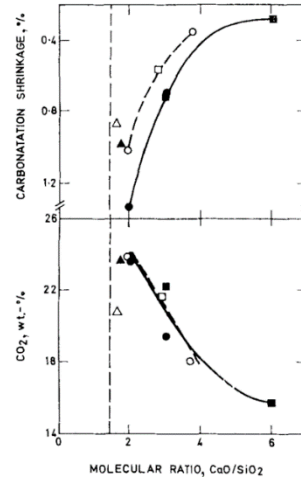


図 2-18 Effect of the change in lime content of bottle-hydrated cement on carbonatation and shrinkage (20,000 lb compacts pre-conditioned at 50%)<sup>30)</sup>

表 2-2 1.1nm トバモライトの結晶構造変化と炭酸化収縮の進行の関係<sup>33)</sup>

炭酸化度	0%	20%	50%	60%	
炭酸化収縮	収縮せず	徐々に収縮	0.1%	顕著な収縮	0.25%
結晶構造変化	Si シリケートイオン 2重鎖構造	2重鎖構造維持 層間にSi-OH出現	徐々に構造変化 2重鎖→3次元網目(シリカゲル)構造 縮重合	顕著な構造変化	
	Ca Ca-Oシート(80%) 層間Caイオン(20%)	Ca-Oシート維持 層間 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{H}^+$	Ca-OシートからのCaイオン溶脱		

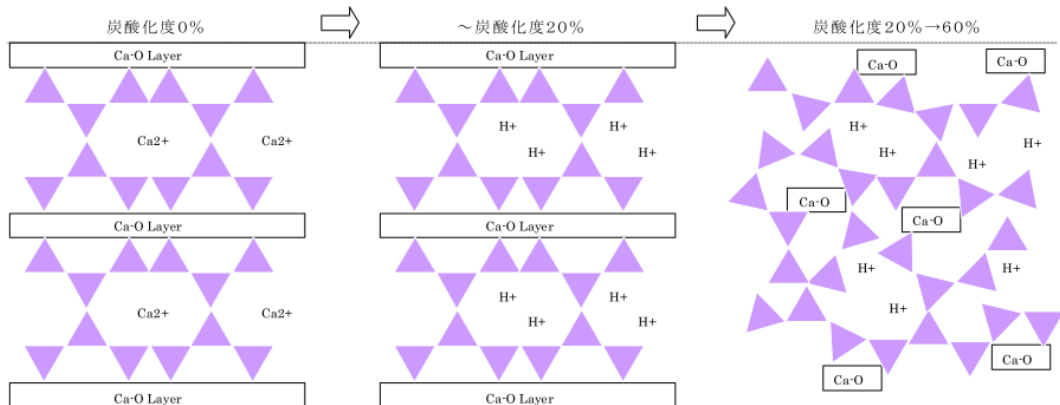


図 2-19 結晶構造及び細孔構造の変化の模式図 (nm レベルでの結晶構造変化)<sup>33)</sup>

Chen ら<sup>38)</sup>は溶脱収縮メカニズムに関して <sup>29</sup>Si の結合状態に基づいて考察し、さらに炭酸化収縮メカニズムとの類似性について指摘している。まず、図 2-20 から溶脱収縮は Ca/Si 比 1.2 および 0.66 付近を境に収縮変化率が異なることが分かる。このような溶脱収縮性状に関して、CSH からの溶脱初期 (Ca/Si 比 0.66~1.2 の領域) においては CSH の相間 Ca<sup>2+</sup>が先行して溶脱することで隣接する CSH 間にシロキサン結合が形成され収縮が生じる。CSH はこの構造再配置に伴いシート状のより密度の高い形態へと変化していくとされている。一方、溶脱がさらに進んだ (Ca/Si 比 0.66 よりも小さい) 領域では、CSH の Ca-O シートの崩壊によって顕著な収縮やシリカゲルの縮重合が生じるとされている。

炭酸化収縮に関しては、CSH の構造変化という観点から溶脱収縮と類似点があるとしている。すなわち、炭酸化によっても CSH の Ca/Si 比の低下とシリケート鎖長さの増大が確認でき<sup>39)</sup>、さらにこの Ca/Si 比と平均シリケート鎖長さとの関係が図 2-20 の関係と一致することを指摘している。このことから炭酸化時においても溶脱時と同様の CSH の構造変化が生じていると考えられ、炭酸化収縮は溶脱収縮の特殊な例であると結論付けている。

ただし、炭酸化の場合は溶脱とは異なり炭酸カルシウムの析出を伴う。特に CSH 周辺に析出する炭酸カルシウムの微細結晶は CSH 表面部の針状部分 (LD CSH) と混ざり合い埋め込まれたような形態で析出することが Groves<sup>40)</sup>らによって報告されている。この際、Ca<sup>2+</sup>は CSH 全体から失われていくものの CSH 外縁の針状部分の形態は保持されることから (図 2-21)、炭酸化収縮は CSH 内部 (HDCSH) で生じている可能性が指摘されている。Chen ら<sup>38)</sup>はさらに、炭酸化によって HD CSH が広範囲にわたって Ca<sup>2+</sup>を失うこと<sup>39)</sup>や構造的に大きな変化を生じないことから、炭酸化収縮は CSH の縮重合に起因する溶脱収縮であるとしている。

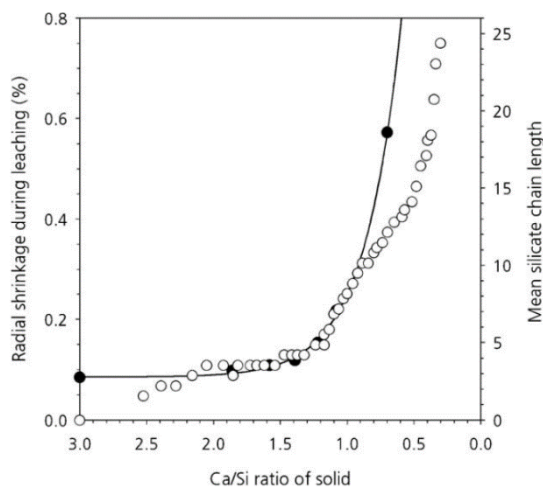


図 2-20 Changes in radial shrinkage (○) and mean silicate chain length (●) during decalcification of a C<sub>3</sub>S paste in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.<sup>38)</sup>

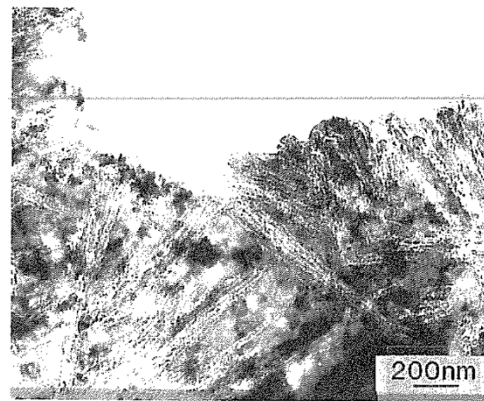


図 2-21 Outer product region of C<sub>3</sub>S paste carbonated in pure CO<sub>2</sub> for three days<sup>40)</sup>

## 2.2.3.3 液水の関わる体積変化駆動力

以上で見てきた既往文献では、セメント硬化体の相組成や CSH の構造等、化学的側面に着目して炭酸化収縮メカニズムを議論してきた。一方、Houst<sup>3D)</sup>は炭酸化収縮メカニズムについて、空隙率、等温吸着線、比表面積等のセメント硬化体の物性値<sup>2)</sup>に基づいて考察している。これによれば、炭酸化は硬化体内に空隙構造の変化や毛管張力、分離圧の変化をもたらす(表 2-3, 図 2-22)、これらの現象が炭酸化収縮の要因として働くとしている。また、これらの要因のうち最も影響が大きいのが平衡含水率の低下であるとしているが、炭酸化に伴う固相やバルクの物性変化については考察されておらず、具体的な収縮駆動力の算出はなされていない。

表 2-3 Porosity, bulk density and BET specific surface area. <sup>6)</sup>

W/C	porosity [%]				bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]		BET specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	
	(Hg porosimetry)		(water saturation)		(Hg porosimetry)			
	non carb.	carb.	non carb.	carb.	non carb.	carb.	non carb.	carb.
0.3	19.05	-	23.2	-	1828	-	107	(75,7)
0.4	24.05	13.4	31.7	21.0	1595	2026	130	57,4
0.5	32.3	23.0	36.7	27.1	1448	1805	134	60,0
0.8	48.0	42.3	-	46.8	1092	1364	143	62,4

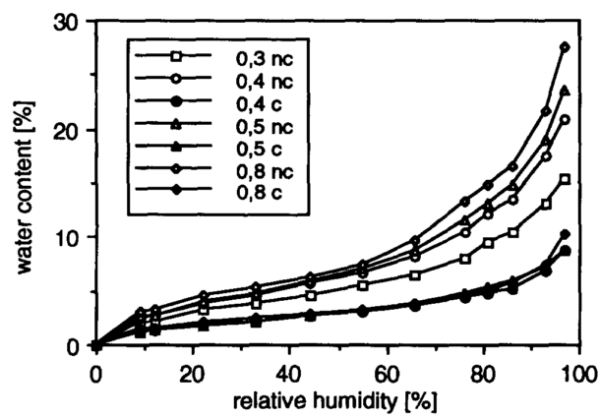


図 2-22 Water vapor adsorption isotherms (18°C) of non carbonated (nc) and carbonated (c) hcp. The W/C ratio was chosen to be 0.3, 0.4, 0.5, and 0.8. Water content is given in mass %.<sup>6)</sup>

## 2.3 収縮に関わる諸性質の変化

前節までの文献調査の結果、既往文献で示されている炭酸化収縮メカニズムでは、 $CC\bar{C}$ の生成量、 $CSH$ の構造や $Si$ の結合状態といった、一部の側面にのみ着目したものがほとんどであった。しかし、実際には炭酸化反応→相組成変化→含水率や体積変化駆動力等の変化→みかけの収縮というように、一連の化学的・物理的性質変化の結果として炭酸化収縮が生じているものと考えられる。本節では、炭酸化収縮においてセメント硬化体内で生じていると考えられる現象の一つ一つを文献調査を通して明らかにし、炭酸化収縮メカニズムを改めて明示することを目的とする。

### 2.3.1 水和生成物の炭酸化

#### 2.3.1.1 CHの炭酸化

CHはセメント硬化体中の主要な水和生成物の一つである。また、水に溶解することで強アルカリ性 ( $pH=12\sim 13$ ) を示し、この性質によりRC構造物中の鉄筋を腐食から守る役割を果たしている。フェノールフタレインにより判定される中性化は、CHが大気中の $CO_2$ と反応し消費されることで、細孔溶液の $pH$ が低下する現象と考えられる。

金ら<sup>41)</sup>はCHの炭酸化性状を明らかにすることを目的として、異なる湿度 ( $CO_2$ 濃度 10%) においてCH試薬を炭酸化させる実験を行っている。この実験の結果 (図 2-23) から、吸収速度は30%RHにおいて最も遅く、70時間経過時点で他の湿度の1/6程度の吸収量となっている。一方、60、80%RHでは初期の20時間で速やかに $CO_2$ の吸収が進み、それ以降は急激に減速していることが分かる。また、質量増加率に換算すると (図 2-24)、60%RHも80%RHも $CO_2$ の吸収が減速して以降質量増加しておらず、12%程度で停滞していることが分かる。CH、炭酸カルシウムそれぞれの分子量が74、100として、全てのCHが炭酸化した場合を考えると、質量増加率は35%となる。このことから、この実験では半分以上のCHが炭酸化せずに残っていると考えられる。

Galanら<sup>42)</sup>はCHの炭酸化反応速度について、CH表面に析出する炭酸カルシウム結晶が被覆となり、CHの細孔溶液への溶出が阻害されるという観点から検討を行っている (図 2-25)。実験の結果から $Ca^{2+}$ イオンの見かけ拡散係数は炭酸化によって低下しており、またその値は炭酸化した湿度ごとに異なることが分かる。このような炭酸カルシウム析出によるCHの溶出の阻害が、図 2-23、図 2-24 で示されたような炭酸化性状と関係が深いと考えられる。

Lopez-Arceら<sup>43)</sup>は、CHの炭酸化速度の湿度依存性について、析出する炭酸カルシウムの結晶の大きさや結晶度の観点から考察を行っている。実験の結果、高湿度域 (75-90%RH) では、炭酸化速度が速く、析出する炭酸カルシウムの結晶の大きさが大きく ( $2\pm 0.5\mu m$ )、その結晶度は高いという特徴が報告されている。一方、低湿度 (33-54%RH) では、その逆の傾向が現れていることが報告されている。炭酸化速度の湿度依存性に関しては、金らの結果と矛盾しない結果と言える。一方、この実験では高湿度においては全てのCHが炭酸化し残存していないこと

が報告されているが、これは実験に使った粒子のサイズが極めて小さかった (<100nm) ことに起因すると考えられる。

以上から、CHの炭酸化については以下3点のようにまとめられる。

- CHの炭酸化は高湿度ほど速く進行すると考えられる。
- 炭酸化の進行速度は析出する炭酸カルシウム結晶の大きさに依存する可能性が高く、結晶の大きさは炭酸化時の環境に影響を受ける。
- CH表面を炭酸カルシウム結晶の皮膜が覆い炭酸化の進行は徐々に停滞していく。CHの結晶が大きい、あるいは湿度が低い場合、CHは炭酸化せず残存することがある。

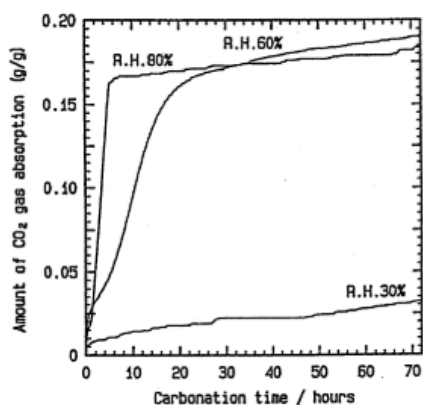


図 2-23 各湿度における CH の CO<sub>2</sub> 吸収量<sup>41)</sup>

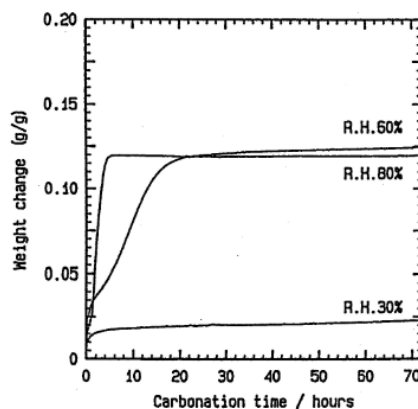


図 2-24 各湿度における CH 重量変化<sup>41)</sup>

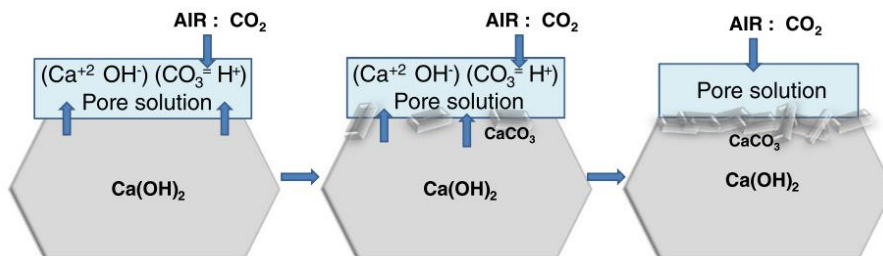


図 2-25 初期の CH が炭酸化し CH 上に CC 皮膜が形成されるまで<sup>42)</sup>

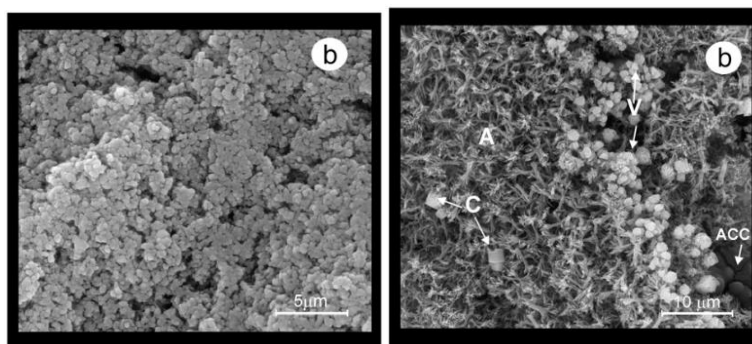


図 2-26 ESEM 像 (左 : 54%RH で 28 日間炭酸化, 右 : 90%RH で 14 日間炭酸化)。54%RH の粒子は板状 Ca(OH)<sub>2</sub> の凝集体であり CaCO<sub>3</sub> は非晶質や CaCO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O として存在。C : カルサイト, V : バテライト, A : アラゴナイト, ACC : 非晶質炭酸カルシウム<sup>43)</sup>。

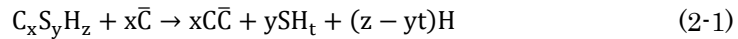


2.3.1.2 CSH の炭酸化

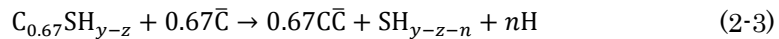
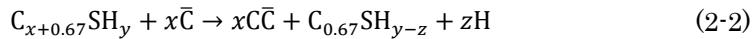
CSH は CH と並んでセメント硬化体中の主要な水和生成物であり、セメント硬化体の諸物性に深く関係している。CSH の炭酸化性状を把握することは、セメント硬化体の炭酸化収縮や収縮に関わる物性値の変化を検討する上で不可欠であると考えられる。

(1) 炭酸化反応式

まず、CSH の炭酸化反応についてこれまで提案されてきた反応式をまとめる。CSH の炭酸化反応は、CSH の脱灰、縮重合の結果として生じる非晶質シリカゲルと炭酸カルシウムの生成で特徴付けられ<sup>44),45),46),47)</sup>、一般的には式(2-1)で示すことができる。



一方、Sevelstedt ら<sup>48)</sup>は異なる Ca/Si 比の合成 CSH を <sup>29</sup>Si NMR 用いて測定した結果から、CSH の炭酸化は 2 段階に分けられることを指摘している。すなわち、①比較的 Ca/Si 比の高い CSH において層間 Ca<sup>2+</sup>が失われ低 Ca/Si 比 (=0.67) の CSH へと変化する段階と②Ca/Si 比 =0.67 の CSH がさらに Ca<sup>2+</sup>を失い分解する段階であり、それぞれ化学反応式で示せば式(2-2)、(2-3)のようになる。



ここで、CSH の炭酸化過程で液水が生じるかについては十分に研究がなされておらず、上式で示される水の係数については不明な点が多い。Morandea ら<sup>49)</sup>はガンマ線減衰法や熱重量分析の測定から、CSH の炭酸化によって生じる液水量 (105°C 乾燥基準) について検討している。CH の炭酸化によって発生した液水量を差し引いた結果 (図 2-27)、CSH が炭酸化する場合には液水が生成しない可能性を指摘し以下の反応式を提案している。

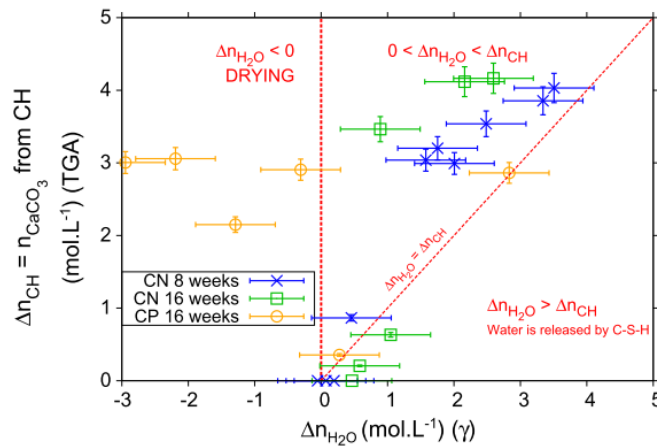
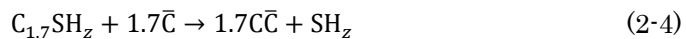


図 2-27 Molar content of water released along the profile (GRAM) after 56 and 112 days of carbonation has been extracted, and is linked to the carbonated amount of CH determined by TGA.<sup>49)</sup>



(2) CO<sub>2</sub> 濃度・湿度依存性

Groves ら<sup>39)</sup>は CO<sub>2</sub>100%環境および大気環境下でそれぞれ C<sub>3</sub>S ペーストを炭酸化させ、TEM や <sup>29</sup>Si NMR により水和生成物の構造変化について分析している。図 2-29 は TEM により内部 CSH (Inner Product) を分析した結果である。分析の結果、CSH 内部の Ca/Si 比は炭酸化によって当初の値 (≒1.7) から低下しており、100%CO<sub>2</sub> 環境では 1.19±0.17, 自然環境では 1.02±0.12 であった。また、100%CO<sub>2</sub> 環境では Ca/Si 比の分布が自然環境に比べ広がっている上、シリカ含有率の高い非晶質物質が生成していることが分かる。ここで、NMR により得られた Q1~4 のピーク強度比を図 2-28 に示す。100%CO<sub>2</sub> 環境では Q3, 4 ピーク強度が徐々に増加しており、上記の非晶質物質がカルシウムを含むシリカゲルであることを示唆していると考えられる。一方、自然環境においては Q3,4 ピークが見られずシリカゲルが生成していないものと考えられる。以上から、自然環境における炭酸化では CSH は Ca/Si 比が低下していくのみで、その構造は保たれると考えられる。

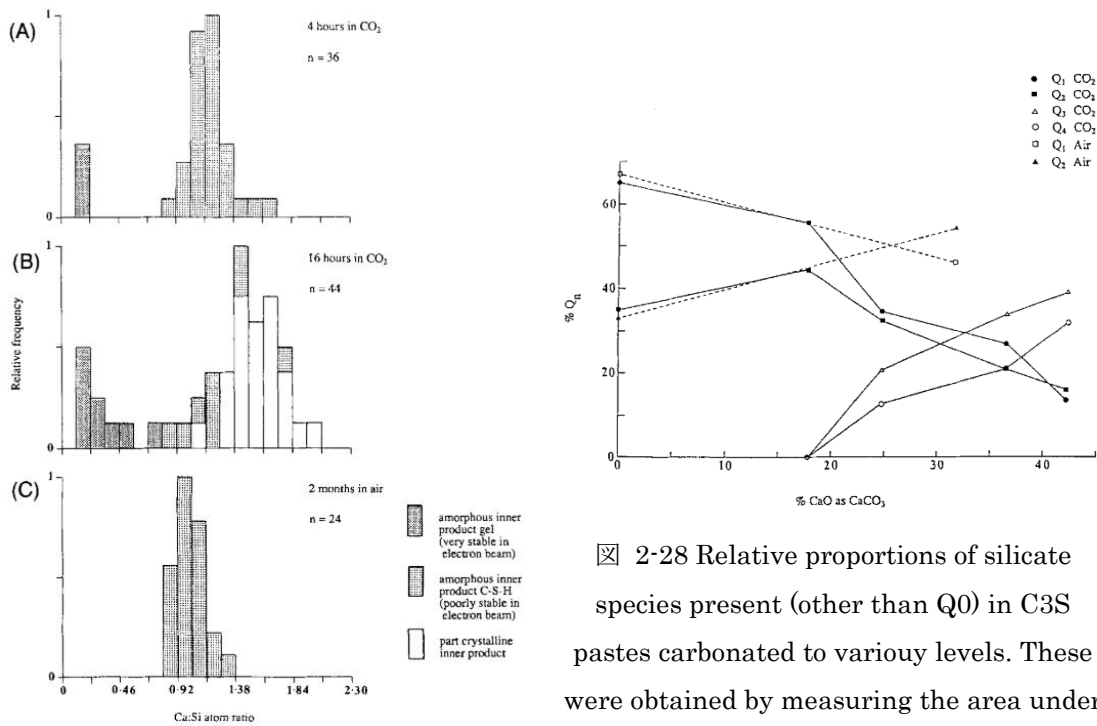


図 2-29 Distributions of Ca:Si ratios found in areas of C3S paste inner product microanalyzed in the TEM: (A) after 4 h in CO<sub>2</sub>, (B) after 16 h in CO<sub>2</sub>, and (C) after 2 months in air.<sup>39)</sup>

図 2-28 Relative proportions of silicate species present (other than Q0) in C3S pastes carbonated to various levels. These were obtained by measuring the area under each peak in the spectrum, since the line shapes are not simple functions. The estimated errors are 25% for Q1 and Q2 and ~10% for Q4.<sup>39)</sup>

## 第 2 章

一方, Castellote ら<sup>50)</sup>は CO<sub>2</sub> 濃度 0.03 (大気中), 3, 10, 100%の環境下でセメント硬化体を十分に炭酸化させ, CSH の炭酸化と分解に与える CO<sub>2</sub> 濃度の影響について検討している。図 2-30 は <sup>29</sup>Si NMR の測定により得られた CSH およびシリカゲルの Ca/Si 比である。この結果から, CO<sub>2</sub> 濃度=10, 100%では CSH が完全に分解しシリカゲルが生成しているのに対し, 大気環境中 (炭酸化部分) や CO<sub>2</sub> 濃度 3%では CSH が残存していることが分かる。また, 残存している CSH の Ca/Si 比はいずれも同等の値 (1.2 前後) となっている。Castellote らは以上のことから, CO<sub>2</sub> 濃度 3%でセメント硬化体を炭酸化させた場合, 大気環境下で炭酸化させた場合と同様な空隙構造となる可能性を指摘している。

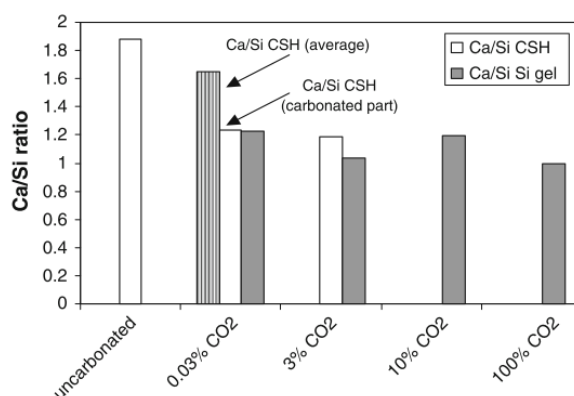


図 2-30 Ca/Si of the CSH and Ca-modified-silica gels for the different conditions of carbonation<sup>50)</sup>

同様に, 石田ら<sup>51)</sup>は合成 CSH を CH 水溶液中で炭酸化させ (CO<sub>2</sub> 濃度=0.05, 0.5, 5%), CSH 炭酸化の CO<sub>2</sub> 依存性について検討している。その結果, いずれの CO<sub>2</sub> 濃度においても CSH は速やかに分解するが, CO<sub>2</sub> 濃度が 0.05%の場合には残存量が多いことを報告している。この結果は, 上記の Castellote らが示した CO<sub>2</sub> 濃度 (3%) よりも低い値であるが, この原因については ①水中で炭酸化させたこと, ②合成 CSH を用いたことが原因として挙げられる。特に①については, 水中で試験体を炭酸化させたことにより本来 CSH の外側に析出するはずの炭酸カルシウムの微細結晶 (図 2-21) が十分に形成されなかったと考えられる。これにより Ca<sup>2+</sup>の溶出が進んだために比較的低濃度 (0.5%) においても CSH が分解したものと考えられる。また, 2.3.1.1 と同様に考えると, 湿度が異なる場合には析出する炭酸カルシウムの結晶特性が異なる可能性がある。同じ湿度においても Ca<sup>2+</sup>が透過しやすい炭酸カルシウム膜が形成された場合には, Castellote らと同じ CO<sub>2</sub> 濃度であっても CSH の分解が生じる可能性があるものと考えられる。

CSH は実環境においても炭酸化するものと考えられる<sup>52),53),54)</sup>。実環境のように CO<sub>2</sub> 濃度が低い場合には CSH は分解せず低 Ca/Si 比の CSH が生成されるのみであるのに対し, CO<sub>2</sub> 濃度が高い場合には CSH は分解しシリカゲルを生成すると考えられる。両者の境界線は CO<sub>2</sub> 濃度 3%程度であると考えられるが, この値は湿度により変動する可能性がある。

CSH 炭酸化の湿度依存性についての研究は  $\text{CO}_2$  濃度の場合に比べると多くはない。金ら<sup>41)</sup>は異なる Ca/Si 比の合成 CSH を炭酸化 ( $\text{CO}_2$  濃度 10%) させ検討している (図 2-31)。Ca/Si 比=1.23 の CSH を炭酸化させた場合、80%RH では比較的速やかに炭酸化が進行し炭酸化開始 20 時間程度で重量変化が収束していることが分かる。また、60%RH では試験時間内に重量増加の収束は見られず、最終的には RH80%よりも質量増加が進んでいることが分かる。一方、Ca/Si 比=0.40 の場合、比較的高湿度 (60, 80%RH) において炭酸化開始とともに急激に質量が増加しその後質量減少に転じている様子が窺える。これは CSH の炭酸化の過程で液水が生成されているために生じているものと考えられ、Morandea ら<sup>49)</sup>が提案した式(2-4)と矛盾する結果となっている。また、60%RH が最も質量増加が少ない結果となっており、Ca/Si 比=1.23 の場合とは異なる結果と言える。上記のように CSH の炭酸化は湿度に強く影響を受け、またその影響の大きさは初期の Ca/Si 比に依存しているものと考えられる。なお、本実験においては生成する炭酸カルシウムの湿度依存性に明確な差は見られなかった。

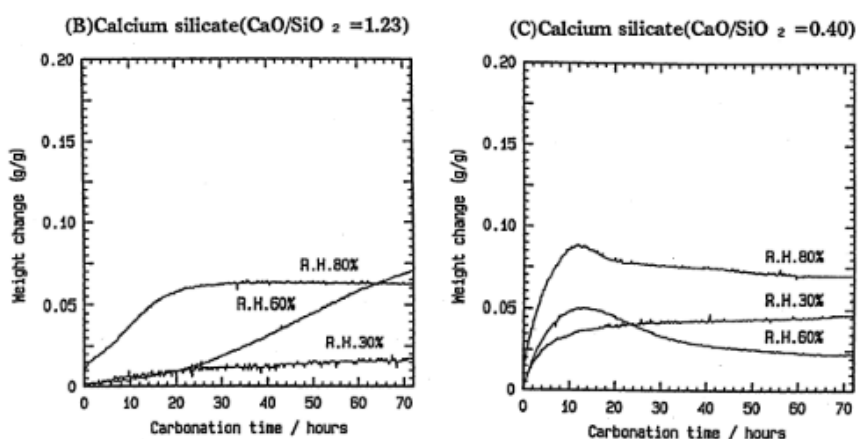


図 2-31 The weight changes of calcium hydroxide and calcium silicate hydrates by carbonation under 30, 60 and 80% relative humidity.<sup>41)</sup>

### (3) 初期 Ca/Si 比依存性および Ca/Si 比の変化

鈴木らは Ca/Si=0.61 および 1.15 の CSH を  $\text{CO}_2$  濃度 5% で炭酸化させ IR 測定等を通して分析を行っている。この結果から、高 Ca/Si 比の CSH は反応が比較的遅く炭酸化されても構造が保持されるのに対し、低 Ca/Si 比の CSH では反応は早く進行し構造上の変化に伴ってシリカゲルを生じると報告している。同様の結果は Sevelstedt ら<sup>48)</sup>により報告されている。この研究では、異なる Ca/Si 比を持つ CSH を大気環境化 (100%RH) で炭酸化させ NMR による分析を行っている。図 2-32 に示すように CSH に関わる NMR スペクトル強度比は、Ca/Si 比が低いほど速やかに低下しており CSH の分解が進行しやすいことが示唆されている。

一方、石田ら<sup>55)</sup>は水中で合成 CSH を炭酸化させ ( $\text{CO}_2$  濃度=0.5, 5%), 初期 Ca/Si 比が低い方が最終的な CSH 残存量がやや多いという結果を報告している。

また、Black らの XPS やラマン分光法を用いた一連の研究によれば<sup>46),56)</sup>, 大気環境下で炭酸

化させた場合は、高 Ca/Si 比の CSH ほど表面部で脱灰が進行しやすく Ca/Si 比=1.33 や 1.50 ではシリカゲルを生成することが報告されている。これに対し Ca/Si 比=0.67, 0.75 では、炭酸化やこれに伴う構造変化に対して最も強い耐性を示している (図 2-33)。

以上のように、合成 CSH はその初期 Ca/Si によりそれぞれ炭酸化性状が異なると考えられる。セメント硬化体中の CSH と合成 CSH の炭酸化性状が同等であるとすれば、本研究が対象とする系 (普通ポルトランドセメント, 初期 Ca/Si 比は 1.7-1.8 程度<sup>57)</sup>) においては下記のようなことが言える。

- CSH 全体としては比較的炭酸化の速度は遅く、特に炭酸化初期では CSH の構造は保持され次第に CSH の分解が進んでいく。
- CSH 表面部においては最も脱灰が進みやすく十分に炭酸化させた場合にはシリカゲルが生成する可能性がある。
- CSH の最終的な残存量は低 Ca/Si 比の CSH よりも多いと考えられる。ただし、この結果は実験条件により異なると考えられ、水中で炭酸化させた場合は低 Ca/Si 比の CSH よりもやや少なくなる可能性がある。

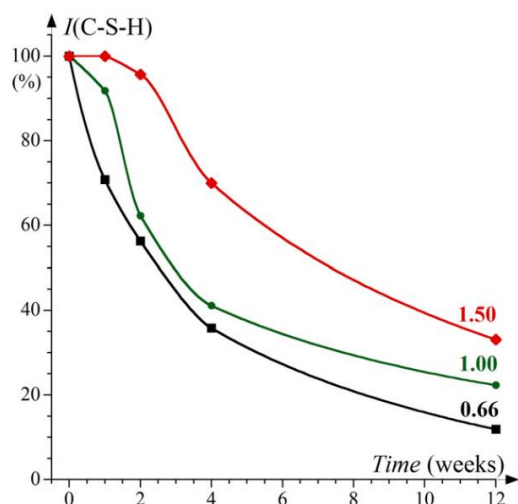


図 2-32 Relative <sup>29</sup>Si NMR intensity for the C-S-H phases as a function of the CO<sub>2</sub> exposure time, reflecting the fraction of C-S-H which has decomposed into the hydrous silica phase by carbonation reactions.<sup>48)</sup>

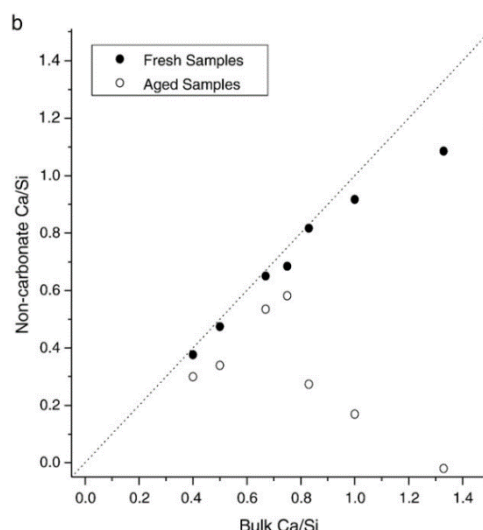


図 2-33 Plots of surface Ca/Si, as measured by XPS, versus bulk Ca/Si for the fresh and aged C-S-H samples. b) Ca/Si ratio within the C-S-H phases versus bulk Ca/Si ratio, i.e. after correcting surface<sup>56)</sup>

## (4) CH 炭酸化との相互作用

CH は CSH に比べると溶解度が高いため<sup>58)</sup>、セメント硬化体中においては CH が先に炭酸化し、その後 CSH が炭酸化すると考えられる。実際に、熱重量分析の結果から初期の炭酸化においては CH の炭酸化が卓越するとの報告もある<sup>24)</sup>。しかし、炭酸化する環境によっては、CH の炭酸化が早い段階で収束し、CH が残存しているにもかかわらず CSH の炭酸化が進行する場合も見られる(図 2-34)。また、CH と CSH の炭酸化は同時に進行するとの報告も見られ<sup>40),49),50),59)60)</sup>、溶解度のみでは両者が共存する系における炭酸化性状は説明できない。

Thierry ら<sup>24)</sup>はこの原因について炭酸カルシウムの析出の観点から説明している。前章でも述べたとおり、CH および CSH は大気中で炭酸化させる場合、いずれもその表面に炭酸カルシウムの結晶が析出する。炭酸カルシウムが CH 上に析出することで CH の溶出が制限され<sup>42)</sup>細孔溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が低下する。これにより CH が完全に失われる前に CSH からも  $\text{Ca}^{2+}$ が供給されるようになり CSH の炭酸化が進むと考えられる。

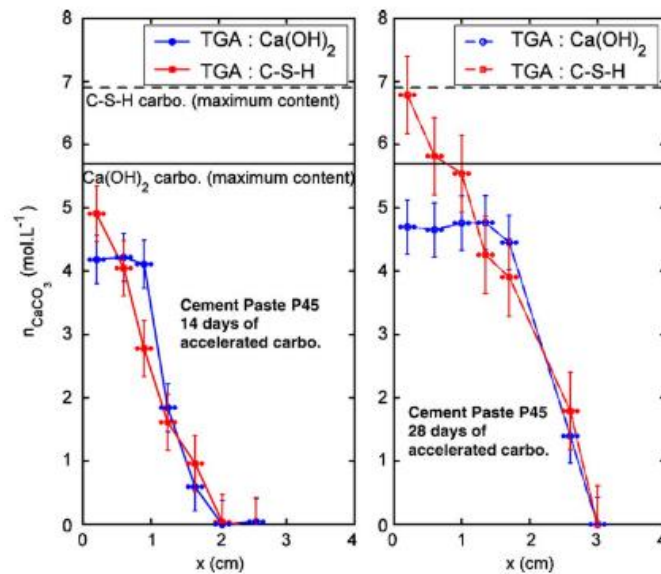
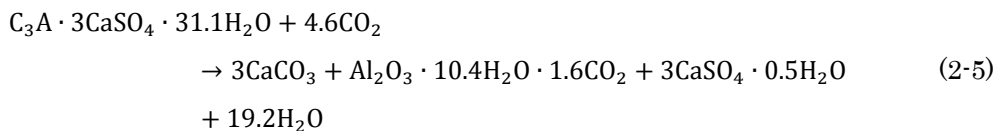


図 2-34  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and C-S-H carbonation profiles after a 14-day and a 28-day accelerated carbonation test of the cement paste P45<sup>24)</sup>

### 2.3.1.3 その他の水和生成物の炭酸化

普通ポルトランドセメントのみの系においては、前項までに示した CH や CSH の他にエトリンガイトやモノサルフェートが知られている。これらの水和生成物については金ら<sup>61)</sup>がエトリンガイトの炭酸化について、鈴木ら<sup>62)</sup>がモノサルフェートの炭酸化についてそれぞれ研究している。上記の研究では、例えば下式のように炭酸化によって炭酸カルシウム、二水セッコウ、アルミナゲル、液水を生成することが報告されている。



※RH60%の場合のエトリンガイトの炭酸化反応式

また、吉良ら<sup>63)</sup>はエトリンガイトの炭酸化によって CO<sub>2</sub> を含む非晶質が生成されることを報告している。

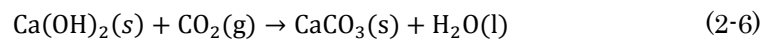
ただし、普通ポルトランドセメントのみの系においては、全体に占めるエトリンガイト、モノサルフェートの割合は比較的少ないと考えられる。従って、これらの水和生成物の炭酸化が硬化体全体に与える影響は、CH や CSH に比べると小さいものと考えられる。

## 2.3.2 空隙構造

### 2.3.2.1 空隙率および固相体積の変化

炭酸化に伴ってセメント硬化体の空隙率が低下することは 2.2.1.2 でも述べたとおりである。本項では、この空隙率の低下に関して、相組成ならびに固相体積の変化という観点から文献を整理する。なお、本研究で対象とする系では CH および CSH が主要な水和生成物であると考えられ、本項で扱う相組成の変化は CH および CSH の炭酸化のみとする。

まず、CH の炭酸化については前節でも示したように下式で表される。



この反応式について反応前、反応後の固相はそれぞれ CH および炭酸カルシウムのみである。従って、CH 1 モルが炭酸化した際の固相体積変化は、それぞれのモル体積の差により表現できるものと考えられる。CH および炭酸カルシウムのモル体積は、それぞれ 33.1cm<sup>3</sup>/mol、36.9cm<sup>3</sup>/mol (カルサイト)、37.8 cm<sup>3</sup>/mol (バテライト)、34.0 cm<sup>3</sup>/mol (アラゴナイト) であり<sup>64)</sup>、固相の体積は理論上以下のように変化する。

表 2-4 CH 炭酸化による固相体積変化

反応前		反応後		体積増加率
反応物名	モル体積 (cm <sup>3</sup> /mol)	生成物名	モル体積 (cm <sup>3</sup> /mol)	
水酸化カルシウム	33.1	カルサイト	36.9	11.5%
		バテライト	37.8	14.2%
		アラゴナイト	34.0	2.80%

## 第 2 章

次に CSH の炭酸化について検討する。前節式(2-1)~(2-4)に示すとおり、CSH は炭酸化に伴って炭酸カルシウム、シリカゲル（または、低 Ca/Si の CSH）、液水を生じると考えられる。CH の場合と同様に CSH 炭酸化に伴う固相体積の変化を理論計算するには、炭酸化前後の CSH やシリカゲルのモル体積（あるいは密度）を知る必要がある。しかし、炭酸化前の CSH<sup>(65), (66), (67)</sup>はもとより炭酸化後の CSH のモル体積については不明な点が多い。

この問題に関して Morandeu ら<sup>49)</sup>はガンマ線減衰法や熱重量分析等の結果から、CH 以外の相の炭酸化と空隙率の変化を関連付け検討している。その結果、CH 炭酸化の空隙率変化への寄与は比較的小さく、そのほとんどが CSH の炭酸化によるものであることが示されている（図 2-35）。Morandeu らはさらに、図 2-36 の関係から CSH の炭酸化による体積変化分が CSH の Ca/Si 比に対して線形であると仮定して以下の式(2-7)~(2-9)を提案している。

$$V_{\text{CSH}}(t_0) - V_{\text{CSH}}(t) = \beta \left( 1 - \frac{C}{S}(t) / \frac{C}{S}(t_0) \right) \quad (2-7)$$

$$0.02 < \beta < 0.04 \text{ (L/mol)} \quad (2-8)$$

$$\frac{C}{S}(t_0) = 1.7 \quad (2-9)$$

ここに、 $V_{\text{CSH}}(t_0) - V_{\text{CSH}}(t)$ : 初期 $t_0$ から任意の時間 $t$ までの CSH のモル体積変化、 $\frac{C}{S}(t)$ ,  $\frac{C}{S}(t_0)$ : 初期および任意の時間 $t$ における CSH の Ca/Si 比、 $\beta$ : 係数。

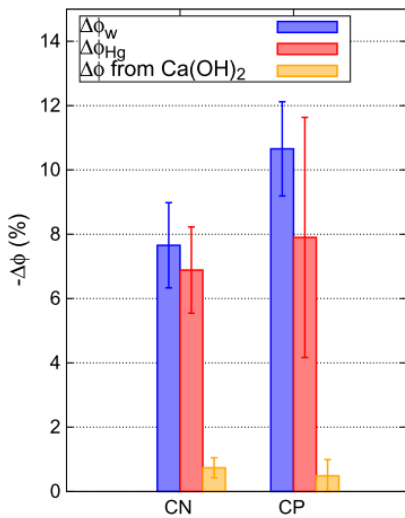


図 2-35 represents the variation of porosity between a non-carbonated state and a totally carbonated state for both MIP and GRAM. While the porosity is different, the porosity variation is equivalent. It is also presented the porosity variation only due to CH carbonation<sup>49)</sup>

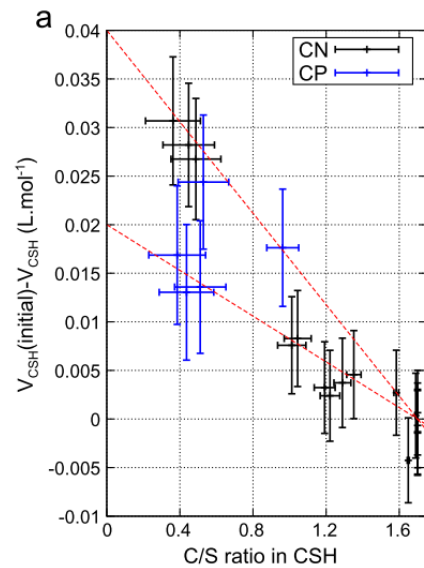


図 2-36 C-S-H molar volume variation as a function of C/S for both CN and CP.<sup>49)</sup>



一方、坂井ら<sup>68)</sup>は CSH の炭酸化によって生成したシリカゲルの密度を推定するため図 2-37 を示している。この図はシリカを主成分とするゲルの比重と含水率の関係<sup>69)</sup>に基づいて作成されており、CSH 様化合物である Truscottite や Nekoite もこの直線上に位置していることが分かる。このことから、坂井らはゲルに含まれる結合水量とこの関係から得られた回帰式によりシリカゲルの密度を推定している。

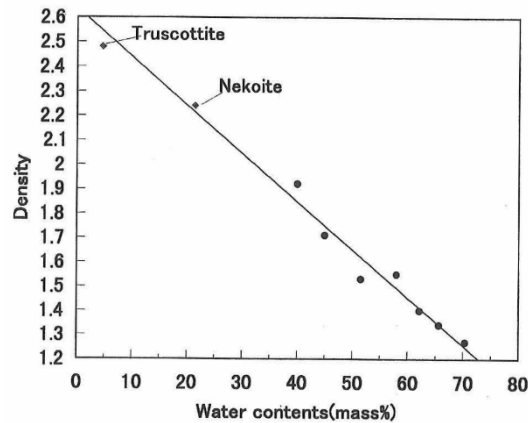


図 2-37 Relationship between water contents and density of gel containing  $\text{SiO}_2$ <sup>68)</sup>

なお、この関係式から得られるシリカゲルの密度 $D_{\text{SiO}_2}$ は以下の式(2-10)で表される<sup>ii</sup>。炭酸化後のシリカゲルの組成を $\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq z \leq 2$ ) と仮定すると $\text{H}_2\text{O}$ の質量割合は0~23%となり、密度としては2.2~2.7 $\text{g/cm}^3$ の範囲であることが分かる。

$$D_{\text{SiO}_2} = -0.020 * w + 2.7 \quad (2-10)$$

ここに、 $D_{\text{SiO}_2}$  : シリカゲルの密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、 $w$  : 水の質量割合(mass%)。

この式を用いて図 2-36 について検証を行う。上記で得られたシリカゲルの密度と組成から、そのモル体積は22~43 $\text{cm}^3/\text{Si mol}$ となる。次に炭酸化前のCSHの組成を $\text{C}_{1.7}\text{SH}_{1.8}$ 、密度を2.6 $\text{g/cm}^3$ を仮定すると<sup>65)</sup>そのモル体積は72 $\text{cm}^3/\text{Si mol}$ である。従って、CSHが完全に炭酸化した際に生じる体積変化は29~50 $\text{cm}^3/\text{Si mol}$ となる。また、CSH中に含まれる水が炭酸化によって脱離しないと仮定すれば、31 $\text{cm}^3/\text{Si mol}$ であり、図 2-36 の y 切片 (20~40 $\text{cm}^3/\text{Si mol}$ ) と概ね一致すると考えられる。

<sup>ii</sup>  $w=2.5$  のとき $D_{\text{SiO}_2}=2.6$ 、 $w=72.5$  のとき $D_{\text{SiO}_2}=1.2$  を過程して係数を算出。

2.3.2.2 空隙径分布

炭酸化に伴う空隙径分布の変化については、水銀圧入法を用いた評価が多く研究者によってなされてきており<sup>2),3),4),70)</sup>、この手法は近年においても用いられる<sup>15),49)</sup>。水銀圧入法により空隙径分布の測定を行った代表例を図 2-38、図 2-39 に示す。このように、水銀圧入法の測定によりどの空隙径領域の空隙量がどの程度減少したのかを定量的に示すことが可能となる。研究者によっては水銀圧入法の結果から、空隙の小径化<sup>70),71)</sup>あるいは粗大化<sup>15)</sup>が指摘されている。

ただし、水銀圧入法には複数の問題が指摘されている。すなわち、小径側の空隙量を測定する際には極めて高い圧力を試験体にかけることになり、試験体の空隙構造が変化する可能性ある<sup>72)</sup>。また、空隙のインクボトル関係に起因する毛管空隙の過大評価の問題も指摘されており<sup>72)</sup>、水銀圧入法は相対的な比較に用いる程度が一般的である<sup>73)</sup>。

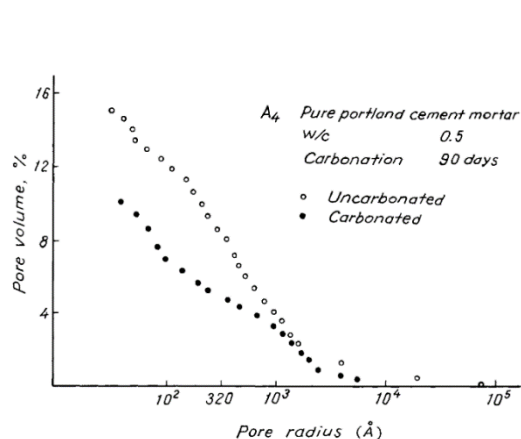


図 2-38 Integral curves of pore size distribution<sup>2)</sup>

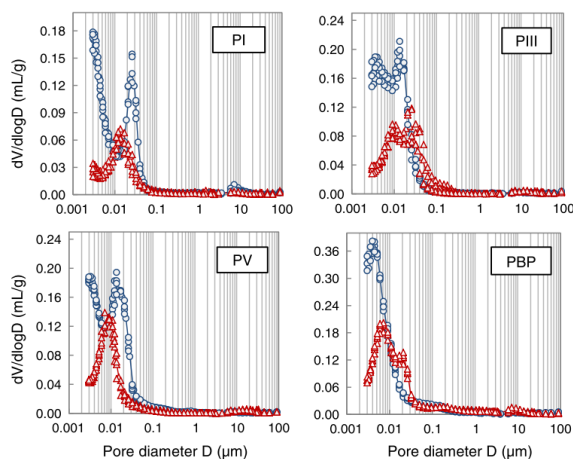


図 2-39 Impact of carbonation on the pore size distribution (characterized by MIP two samples per formulation).<sup>15)</sup>

2.3.2.3 水分保持特性

セメント硬化体の蒸気吸着量や含水率は空隙構造の変化に付随して変化するものと考えられる。Pihlajavaara<sup>70)</sup>は炭酸化に伴う空隙構造の変化を評価することを目的として蒸気吸脱着等温線を比較している。その結果、十分に炭酸化させた際の平衡吸脱着量は炭酸化前のそれに比べ低下していることが示されている。同様の結果は後の研究者によっても報告されており、Houst<sup>31)</sup>は炭酸化後の吸着等温線が水セメント比によらず同様の曲線をとること(図 2-22)、Auroy<sup>15)</sup>は相対含水率の変化の傾向が使用材料によって異なることを示している(図 2-41)。

一方、Ngala<sup>7)</sup>は空隙の種類という観点から水分保持特性の比較を行っている。実験の結果、全空隙量(飽水)は炭酸化によって低下しているにもかかわらず、全空隙に占める毛管空隙量(飽水~90.7%RH)の割合が上昇していることが示されている(図 2-40)。Ngala<sup>7)</sup>はこの現象を CSH の分解とシリカゲル生成による空隙の粗大化と関係付けている。

以上のように、セメント硬化体の炭酸化は含水率吸脱着量の低下を引き起こす。これは一種の

脱水とも考えられ、Houst<sup>31)</sup>が指摘している通り硬化体内の体積変化駆動力影響を与える可能性がある。ただし、それぞれの駆動力と関連の深い各種の空隙（毛管空隙、ゲル空隙、層間空間）が、どのように炭酸化の影響を受けるかについては研究が少なく不明な点が多いと言える。また、使用材料として OPC を用いた場合の炭酸化後の水分保持特性には一定の傾向があると考えられるが（図 2-22, 図 2-41）、炭酸化度合いと水分保持特性との関係性を明確に示した研究は見られない。

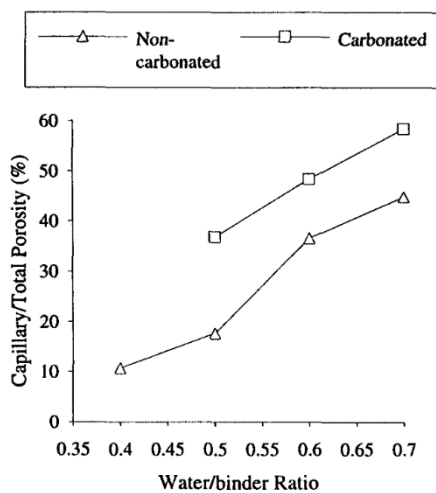


図 2-40 OPC 硬化体が炭酸化した際の毛管空隙比率の変化（吸水法）<sup>7)</sup>

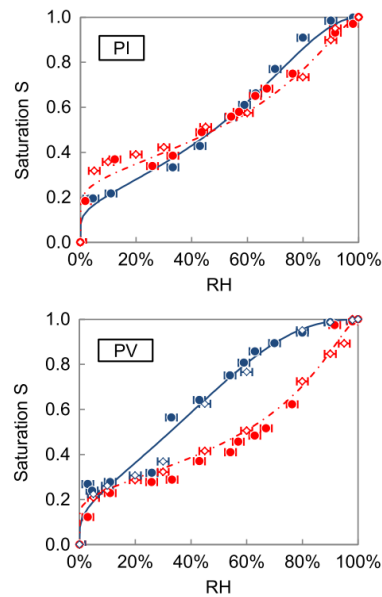


図 2-41 炭酸化前後の飽和度等温線（脱着）の変化。曲線は van Genuchten model<sup>15)</sup>

#### 2.3.2.4 比表面積

セメント硬化体の空隙構造を評価する手法として、窒素吸着や蒸気吸着等の方法も知られている。それぞれ特定の分圧に対して平衡吸着量や平衡脱着量を測定することで空隙径や比表面積を取得する手法である。以下では炭酸化に伴う比表面積の変化および水分保持特性変化の観点から文献を整理する。

金ら<sup>41),61)</sup>は単味の合成水和生成物（CH, CSH, エトリンガイト）を炭酸化させ、それぞれの窒素比表面積の変化について報告している。この結果からいずれの水和生成物も炭酸化に伴って比表面積が増加していることが報告されている。また、同様の結果は低熱ポルトランドセメントを用いた坂井らの実験<sup>68)</sup>においても報告されている。

一方、Thomas ら<sup>74)</sup>はセメント硬化体の炭酸化がその窒素比表面積に与える影響について検討し、上記とは逆の結果を報告している。この実験ではホワイトセメントが用いられており、炭酸化が進むほど比表面積が低下することが示されている（図 2-42）。また、蒸気吸脱着により比表面積を測定した実験においては、炭酸化によって当初の半分あるいはそれ以下の値になることが報告されている<sup>15), 70)</sup>。さらに Houst ら<sup>6)</sup>は十分に炭酸化させた場合、蒸気比表面積は低下し

## 第2章

水セメント比によらず同程度になることを報告している。

上記のように炭酸化が比表面積に与える影響については異なる報告がなされている。水銀圧入法による測定が正しいとすれば、空隙径は小径化していると考えられ比表面積も増加するものと考えられる。また、図 2-43 に示すようにセメント硬化体は CSH の脱灰に伴って比表面積が増加していくことが知られており<sup>75)</sup>、このことから炭酸化に伴って比表面積は増加するようと思われる。しかしながら、先にも述べたとおり水銀圧入法にはいくつかの問題点があり、また溶脱現象においては乾燥や炭酸カルシウムの析出を伴わない。

セメント硬化体が炭酸化する際、CSH の周辺を覆うようにして微細な炭酸カルシウム結晶が生成し CSH の形態は保たれる<sup>40)</sup>。比較的比表面積の大きい CSH 周辺に微細な炭酸カルシウム結晶が形成されることで、水分子や窒素分子がアクセスできなくなり比表面積が低下するものと考えられる。特に OPC 系や蒸気比表面積ではこのメカニズムが強く作用し比表面積が低下するものと考えられる。

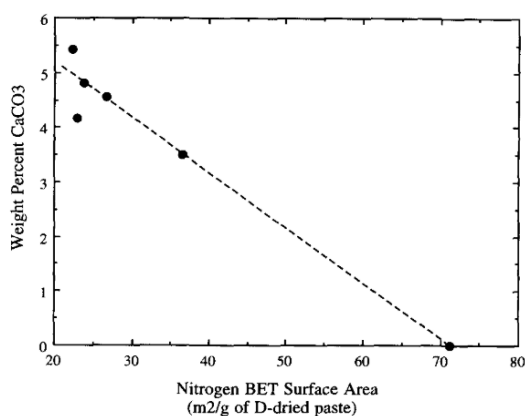


図 2-42 炭酸化させたセメント硬化体の CaCO<sub>3</sub> 量と N<sub>2</sub> 比表面積の関係。<sup>74)</sup>

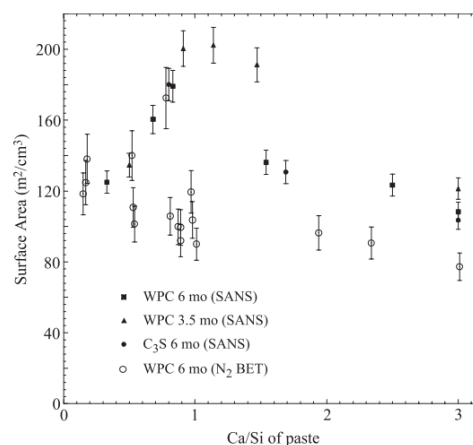


図 2-43 溶脱した際の比表面積変化 (N<sub>2</sub> 吸着および SANS による測定)。<sup>75)</sup>

### 2.3.3 力学特性

セメント硬化体は炭酸化に伴って空隙率が低下し、これにより圧縮強度やヤング率は増加する<sup>76)</sup>。このことは、モルタルやコンクリートを用いた多くの実験<sup>例えば、21),26),77)</sup>からも裏付けられる。佐伯ら<sup>77)</sup>は炭酸化させたモルタルの強度変化について、水銀圧入法により取得した細孔量をパラメータとして評価し式(2-11)を得ている。

$$F = 1820.1 \exp(-7.654P) \quad (2-11)$$

ここで、 $F$ : 圧縮強度(kgf/cm<sup>2</sup>)、 $P$ : 75~75000 Å の細孔量(cc/cc)である。

一方、セメント硬化体の力学特性と空隙構造の関係については Powers のゲル/スペース比に基づいて評価する手法<sup>76)</sup>も知られている。特に水和反応過程のセメント硬化体を対象とした場合、式(2-12)、(2-13)を用いることで圧縮強度<sup>78),79)</sup>やポアソン比<sup>80)</sup>の経時変化を評価できることが報告されている。

$$X = \frac{V_{\text{hyd}}}{V_{\text{hyd}} + V_{\text{pore}}} \quad (2-12)$$

$$\sigma = \sigma_0 X^N \quad (2-13)$$

ここで、 $X$ : ゲル/スペース比(vol./vol.)、 $V_{\text{hyd}}$ : 各水和生成物量の総和(cm<sup>3</sup>)、 $V_{\text{pore}}$ : 総空隙量(cm<sup>3</sup>)、 $\sigma$ : 強度(MPa)、 $\sigma_0$ : 終局強度(MPa)、 $N$ : 材料定数。

また、五十嵐ら<sup>81)</sup>はゲル/スペース比を応用してヤング率  $E$ 、せん断弾性率  $G$ 、体積弾性率  $K$  の評価式 (式(2-14)~(2-16)) を提案している。

$$E = E_0 \rho \left( X + \frac{X_e}{\rho} \right) \quad (2-14)$$

$$G = G_0 \rho \left( X + \frac{X_g}{\rho} \right) \quad (2-15)$$

$$K = K_0 \rho (X^\alpha + X_k) \quad (2-16)$$

ここで、 $E_0$ (km<sup>2</sup>/sec.<sup>2</sup>)、 $X_e$ (g/cm<sup>3</sup>)、 $G_0$ (km<sup>2</sup>/sec.<sup>2</sup>)、 $X_g$ (g/cm<sup>3</sup>)、 $K_0$ (km<sup>2</sup>/sec.<sup>2</sup>)、 $X_k$ (-)、 $\alpha$ (-): 材料定数である。

なお、上記に示したゲル/スペース比に基づく力学特性の評価は、いずれも乾燥を受けていないセメント硬化体を対象としている。乾燥を受け、また炭酸化によって相組成に変化を生じたセメント硬化体については式(2-14)~(2-16)で示したような関係を示さない可能性がある。

## 2.3.4 液水の関わる体積変化駆動力

### 2.3.4.1 液水の関わる体積変化駆動力

セメント硬化体は空隙内の液水を失うことで収縮を生じる。この現象は乾燥収縮（あるいは自己収縮）として知られており、そのメカニズムについて多くの研究がなされてきた<sup>例えば、82),83),84),85),86),87)</sup>。これらの研究では、毛細管張力説、分離圧説、表面エネルギー説、あるいはこれらの組み合わせによって水分の関わる体積変化駆動力を説明しており、その後の乾燥収縮、自己収縮予測モデルに応用されている<sup>88),89),90),91),92)</sup>。

一方、炭酸化収縮においても液水の関わる体積変化駆動力を考慮する必要があると考えられる。これは、①炭酸化が一般的に乾燥過程で進行すること、②水和生成物の炭酸化により細孔内に液水を生じること、③空隙構造の変化に伴って水分保持特性が変化することから、硬化体内に生じる体積変化駆動力が変化し収縮に寄与していると考えられるためである。しかし、これまでの研究ではそのような考察はほとんど行われていない<sup>31)</sup>。以下では体積変化駆動力としての毛細管張、分離圧、表面エネルギーを概説し、炭酸化過程における液水の関わる体積変化駆動力を以下に扱うべきかについて考察する。

### 2.3.4.2 毛細管張力

毛細管張力は、微小な割れ目や空隙に凝集した液水と気相との界面に Laplace 圧が作用することで生じる。Laplace 圧によって気液界面に生じる圧力差 $P_l$ は、空隙を半径  $r$  の円筒形と仮定すると式(2-17)のように表される (Laplace 式)。一方、平衡状態にある気液界面には圧力差が生じ、Gibbs の自由エネルギーが等しいことから式(2-18)が得られる。両者の圧力差が等しいとすると、Kelvin 半径を表す式(2-19)が得られる。上記のように平衡状態にある空隙における湿度－空隙径－圧力という三者を関連付けて体積変化駆動力をモデル化することが可能となる。

$$P_l = \frac{2\gamma}{r} \quad (2-17)$$

$$P_l = \frac{\rho_w RT}{M_w} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2-18)$$

$$r = \frac{2\gamma M_w}{\rho_w RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (2-19)$$

ここで、 $\gamma$ ：液水の表面張力 (N/m)、 $M_w$ ：水の分子量 (g/mol)、 $\rho_w$ ：液水の密度 (g/m<sup>3</sup>)、 $R$ ：気体定数 (J/mol/K)、 $T$ ：絶対温度 (K)、 $p$ ：水蒸気分圧 (Pa)、 $p_{vap}$ ：水蒸気の飽和水蒸気圧 (Pa) である。

下村ら<sup>88)</sup>は毛細管張力に基づいて収縮駆動力をモデル化し、乾燥収縮予測手法（式(2-20)、(2-21)）を提案している。ここでは、毛細管張力の作用面積を表す係数 $A_s$ として体積含水率 $V_L$ が採用されており、一次乾燥であれば精度良く収縮予測が可能である。

$$\sigma_s = A_s \frac{2\gamma}{r} \quad (2-20)$$

$$A_s = V_L \quad (2-21)$$

ここで、本モデルは比較的簡易である上精度よく乾燥収縮が可能であるが、平衡移動の過程は完全に可逆であると仮定している。このことから、再吸着過程の体積変化を予測するには不向きであることが指摘されている<sup>89)</sup>。セメント硬化体が炭酸化する場合、CH等から生成する液水により炭酸化フロントの含水率が一時的に上昇することが知られている<sup>49)</sup>。すなわち、炭酸化過程においては再吸着が生じることが想定され、精度の良い収縮予測にはより高度な空隙構造モデルの適用やその他の体積変化駆動力の併用が求められる。

#### 2.3.4.3 表面エネルギー

固相の表面エネルギーは表面に水分子が吸着することで低下する。この表面エネルギーの変化はGibbs式を用いて式(2-22)のように表現される。Banghamら<sup>93),94)</sup>は表面エネルギー変化と木炭の吸湿による寸法変化を関連付け、式(2-23)のような関係があることを示している。

$$\Delta\gamma = \frac{1}{RT} \int_0^p \Gamma \, d \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (2-22)$$

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta\gamma \quad (2-23)$$

ここで、 $\Delta\gamma$ ：表面エネルギーの変化、 $\Gamma$ ：吸着した水分子の量、 $\Delta l/l$ ：試験体の寸法変化。なお、 $\lambda$ は当初定数とされていたが、後に $E = \Sigma\rho/3\lambda$ という関係があることが指摘されている。 $E$ ：弾性係数、 $\Sigma$ ：多孔質材料内部の面積、 $\rho$ ：固相密度である。

セメント硬化体の乾燥収縮においては40~50%RH以下の比較的低湿度領域において作用するとされている<sup>85),95)</sup>。従って表面エネルギーのみで全湿度領域における体積変化駆動力を算定するのは困難であり毛細管張力説<sup>91),96)</sup>や分離圧説<sup>85)</sup>等と併用されることが多い。

#### 2.3.4.4 分離圧

分離圧は2つの近接する界面間に生じる相互作用力である。一般的にファンデルワールス力や電気二重層斥力等の合算によって表現され、薄膜の安定性やコロイド粒子の分散性に深いが深い。セメント硬化体の体積変化においては、吸着層の重なりが生じ吸着が阻害されるような領域で分離圧が生じるとされている<sup>83)</sup>。

Ferrarisら<sup>85)</sup>はセメント硬化体の収縮・膨潤現象において、低湿度領域(RH<40%)では表面エネルギーが高湿度領域(40~100%RH)では分離圧が働くことを指摘し分離圧が測定できる可能性を指摘している。その後の研究で、Beltzungら<sup>95)</sup>は、細孔壁面に吸着している水分子や溶液中の陽イオンを取り囲む水分子は、吸着や陽イオンの影響下でない水分子(バルク水)とは異なることを指摘し、バルク水の凝集が生じるのは少なくとも90%RH以上と考えられることを指摘している。さらに、石英小球を用いた実験を通して50%RH以上の高湿度領域におけるセメント硬化体の体積変化は分離圧が支配的であると結論付けている。

一方、丸山ら<sup>89),90)</sup>はDerjaguinの示した分離圧の概念<sup>97)</sup>を整理したうえで、セメント硬化体内に生じている分離圧を実験的に求める手法を提案している。さらに、式(2-24)~(2-27)を用いて分離圧と統計的吸着厚さとの関係を示している。

$$w \cdot \Pi(e) + K \cdot \Delta V/V = 0 \quad (2-24)$$

$$P(e) = P_0 \exp(-2e/\lambda_0) \quad (2-25)$$

$$e = m_w/(\rho_w \cdot S) \quad (2-26)$$

$$\Pi(e) = -\frac{\partial P}{\partial e} + \Pi_0 \quad (2-27)$$

ここで、 $w$ ：体積含水率， $\Pi(e)$ ：水とセメント硬化体表面の相互作用によって生じる分離圧， $e$ ：セメント硬化体に吸着する水分の平均吸着厚さ(m)， $K$ ：体積弾性率， $\Delta V/V$ ：特定の状態を基準とした体積ひずみ(m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)， $m_w$ ：質量含水率(g/g)， $\rho_w$ ：水の密度(g/cm<sup>3</sup>)， $S$ ：セメント硬化体の比表面積(m<sup>2</sup>/g)， $P(e)$ ：セメント硬化体表面と水分の相互作用ポテンシャル(J/m<sup>2</sup>)， $P_0$ ：各物質のエネルギー(J/m<sup>2</sup>)， $\lambda_0$ ：減衰定数(m)， $\Pi_0$ ：105°C乾燥を基準とした場合の化学反応による体積変化を分離圧の形で評価した定数(MPa)である。

上記のモデルの特徴として、全湿度領域に渡る体積変化駆動力が、吸着・脱着を問わず単一の分離圧曲線により表現される点が挙げられる。従って、下村らのモデルで予測が困難であった吸着過程や Setzer らの実験 (図 2-44) で報告されているような再吸着、2次乾燥における寸法変化を適切に予測できる可能性がある。先にも述べたとおり、炭酸化は反応の過程で液水を生じ細孔内の含水率は一時的に上昇すると考えられる。上記のような特徴は炭酸化過程で変化する体積変化駆動力を評価する上で有効であると考えられる。

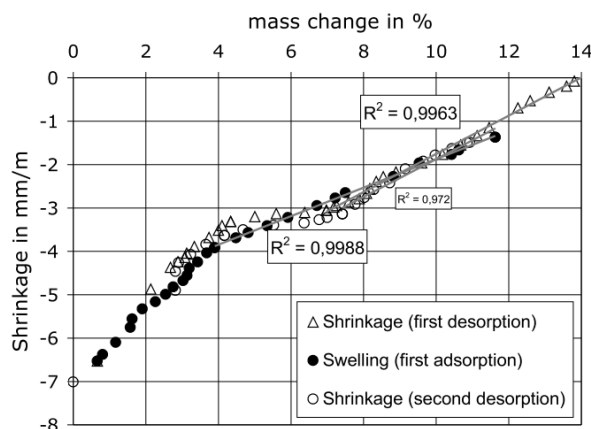


図 2-44 Shrinkage and swelling of hcp as function of mass change<sup>98)</sup>

### 2.3.4.5 乾燥収縮との違い

本節では、液水の関わる体積変化駆動力について文献を整理したが、これらの文献は乾燥収縮を主な研究対象としている。従って、上記で示したモデルをそのまま炭酸化収縮に援用するのは問題が生じる可能性がある。すなわち、炭酸化過程において水和生成物表面の組成が変化し、細孔溶液中の Ca<sup>2+</sup>濃度が低下することで、各相で生じる相互作用（表面張力、分離圧等）が変化すると考えられる。実際に上記のモデルを援用する場合は、炭酸化過程で生じる現象を考慮し適切にモデルを修正する必要があると考えられる。



## 2.4 まとめ

本章では、以下 2 点を目的として炭酸化収縮に関する既往文献調査を行った。

- ① セメント硬化体の炭酸化現象に関する基本事項を確認すると共に、炭酸化収縮性状やそのメカニズムについて明らかにされている点と明らかになっていない点を明確化すること
- ② 炭酸化収縮に関わる物性値（固相密度、空隙構造、物理的特性）や体積変化駆動力が炭酸化に伴ってどのように変化するかをまとめ、想定される炭酸化収縮メカニズムを示すこと  
文献調査の結果を以下に示す。

### ①-1 炭酸化収縮性状

◆ 炭酸化過程における収縮ひび割れは、基本的に促進環境での実験で報告されている。この影響としては物質移動抵抗性の低下が指摘されており、高水セメント比の調合や混和セメント硬化体でこの影響が出やすいものと考えられる。このほかコンクリートの弾性係数が炭酸化収縮ひび割れによって低下することも報告されている。

◆ 炭酸化収縮には、材齢初期から炭酸化を開始する場合と、十分に水和や乾燥を進行させた上で炭酸化させる方法が見られる。前者では乾燥による水分逸散、炭酸化を原因とする水和阻害等、様々な要因が複合的に影響しあうことで収縮現象が起きているものと考えられる。一方、後者においては乾燥を十分に行えば炭酸化収縮の影響をより明確にできるものと考えられる。

◆ 炭酸化収縮性状に関するこれまでの研究では炭酸化フロント幅に対して大きい試験体を用いているために、特定の炭酸化度合いに対する収縮量を取得することは難しい。炭酸化収縮現象の理解には、炭酸化フロント幅に対して十分に小さい試験体を用いてそれぞれの炭酸化度合いに対する炭酸化収縮性状を明らかにする必要がある。

### ①-2 既往の炭酸化収縮メカニズム

◆ 炭酸化収縮は CH および CSH それぞれが炭酸化することで生じる。CH の炭酸化では、粒子間結晶圧の減少あるいは毛細管張力による粒子凝集が原因として挙げられている。一方、後者では CSH が  $\text{Ca}^{2+}$  を失うことで縮重合を生じると説明されている。一般的に CH の炭酸化よりも CSH の炭酸化の方が収縮に与える影響が大きい。

◆ 多孔質材料の収縮現象として炭酸化収縮を考えた場合、炭酸化に伴ってセメント硬化体中の液水が逸散していき、硬化体内に生じる毛管張力や分離圧等の体積変化駆動力が変化することで収縮が生じると説明できる。

◆ 既往の研究における炭酸化収縮メカニズムは、炭酸化収縮現象の一部分に着目し説明がなされている。しかし、実際には、炭酸化反応→相組成の変化→固相体積、空隙構造、力学特性の変化→体積変化駆動力の変化→見掛けの収縮というように、セメント硬化体内で生じる一連の変化の結果として見かけの収縮が生じていると考えられる。従って、一側面のみで炭酸化収縮は説明できないと考えられるが、これを一貫して説明した研究は見られない。また、炭酸化に伴って

収縮に関わる諸性質がどのように変化するかについても知見が少ないのが現状である。様々な環境における炭酸化収縮の影響を定量的に議論するには、上記のような変化と水和生成物の炭酸化の関係性を明らかにする必要がある。

② 想定される炭酸化収縮メカニズム

炭酸化収縮に関わる諸性質の変化について文献調査を行った。CH や CSH を始めとした水和生成物は炭酸化によって、固相体積の増加や固相密度の変化をもたらすと考えられる。硬化体としての力学特性や水分保持特性、空隙構造はこのような相組成の変化に伴って変化していくものと考えられる。また、硬化体内に生じる体積変化駆動力については、炭酸化反応の過程で液水を生じることから、分離圧説に基づく評価手法を採用することとした。以上を踏まえ、本研究における炭酸化収縮メカニズムの骨格を図 2-45 に示す。次章以降では、図に示されたそれぞれの現象に着目し水和生成物の炭酸化度合いと言う観点から諸性質の評価を試みる。

ここで、同図では炭酸化の過程で生じる収縮現象について 4 つの段階に分けて示してある。すなわち、水和生成物の炭酸化、セメント硬化体に生じる性質変化、セメント硬化体内の力の釣り合いの変化、そしてセメント硬化体の炭酸化収縮である。3 章では、炭酸化収縮減少においてインプットおよびアウトプットとなる水和生成物の炭酸化とセメント硬化体の炭酸化収縮性状を取り扱う。4 章では、3 章で得た炭酸化度合いに対してセメント硬化体の性質がどのように変化するかを取り扱う。5 章では、セメント硬化体の性質変化によって力の釣り合いがどのように変化するかを取り扱う。なお、各現象で明らかにすべき点については各章冒頭で詳しく説明する。

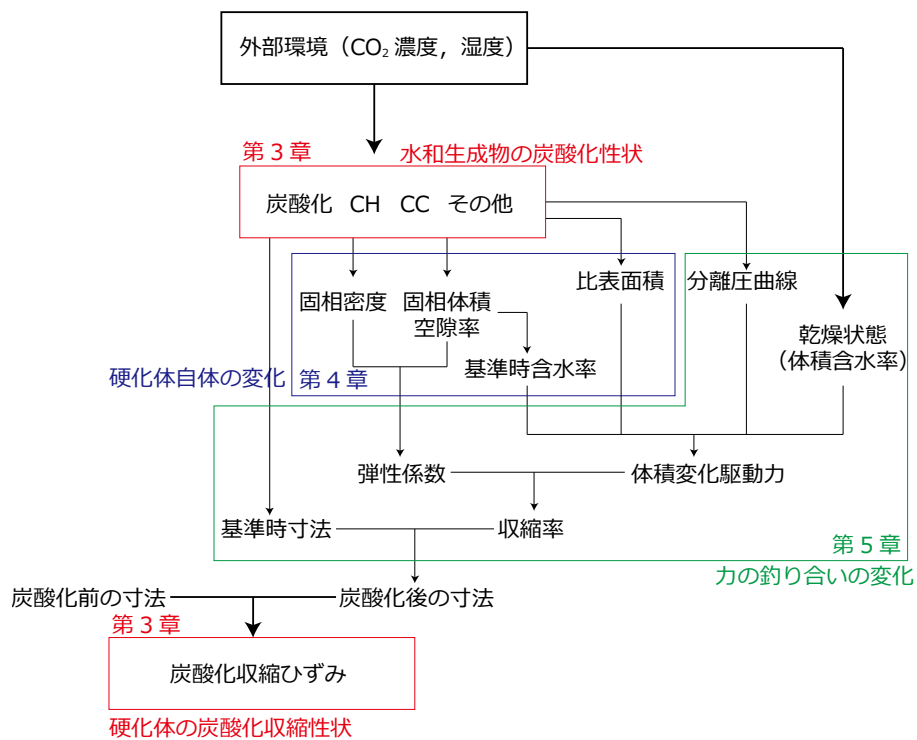


図 2-45 想定される炭酸化収縮メカニズム

## 参考文献

- 1) W. C. Jiande Han, Wei Sun, Ganghua Pan, "Monitoring the Evolution of Accelerated Carbonation of Hardened Cement Pastes by X-Ray Computed Tomography," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 25, no. 2, pp. 345–354, 2013.
- 2) L. Ying-Yu and W. Qui-Dong, "The mechanism of carbonation of mortars and the dependence of carbonation on pore structure," *Concr. Durab. ACI SP-100*, pp. 1915–1943, 1987.
- 3) V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis, "A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation," *AICHE J.*, vol. 35, no. 10, pp. 1639–1650, 1989.
- 4) 佐伯 竜彦, 大賀 宏行, 長瀧 重義, "コンクリートの中性化の機構解明と進行予測," 土木学会論文集, vol. 414, p. 99, 1990.
- 5) V. Papadakis, C. Vayenas, and M. Fardis, "Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete," *ACI Mater. J.*, vol. 8, no. 88, pp. 186–196, 1991.
- 6) Y. F. Houst and F. H. Wittmann, "Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1165–1176, 1994.
- 7) V. T. Ngala and C. L. Page, "Effects of Carbonation on Pore Structure and Diffusional Properties of Hydrated Cement Pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 7, pp. 995–1007, 1997.
- 8) V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis, "Experimental Investigation and Mathematical-Modeling of the Concrete Carbonation Problem," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 5–6, pp. 1333–1338, 1991.
- 9) T. ISHIDA and K. MAEKAWA, "Modeling of pH Profile in Pore Water Based on Mass Transport and Chemical Equilibrium Theory.," *Doboku Gakkai Ronbunshu*, no. 648, pp. 203–215, Aug. 2000.
- 10) B. Bary and A. Sellier, "Coupled moisture - Carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 10, pp. 1859–1872, 2004.
- 11) T. ISHIDA and C.-H. LI, "Modeling of Carbonation Based on Thermo-Hygro Physics With Strong Coupling of Mass Transport and Equilibrium in Micro-Pore Structure of Concrete," *Doboku Gakkai Ronbunshuu E*, vol. 63, no. 2, pp. 274–286, 2007.
- 12) N. Hyvert, A. Sellier, F. Duprat, P. Rougeau, and P. Francisco, "Dependency of C-S-H carbonation rate on CO<sub>2</sub> pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 11, pp. 1582–1589, 2010.
- 13) Q. T. Phung, N. Maes, D. Jacques, G. De Schutter, G. Ye, and J. Perko, "Modelling the carbonation of cement pastes under a CO<sub>2</sub> pressure gradient considering both diffusive and convective transport," *Constr. Build. Mater.*, vol. 114, pp. 333–351, 2016.
- 14) P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, C. J. Lynsdale, and R. E. Streatfield, "Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 2, pp. 284–292, 2010.
- 15) M. Auroy *et al.*, "Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 44–58, 2015.
- 16) G. Villain and M. Thiery, "Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete," *Durab. Build. Mater.*, no. April, 2005.
- 17) 白川 敏夫, 島添 洋治, 九谷 和秀, "モルタルを用いた場合の気体拡散性状への炭酸化の影響," 日本建築学会構造系論文集, vol. 74, no. 636, pp. 193–199, 2009.
- 18) 木村 蔵司, 西山 光昭, "セメント製品の炭酸化処理に関する実験的研究 : 炭酸化処理がモルタルの諸性質に及ぼす影響について," 学術講演梗概集. 構造系 Vol. 54, 13-14, 1979
- 19) 木村 蔵司, 西山 光昭, "セメント製品の炭酸化処理に関する実験的研究 : その 5. コンクリートの収縮における供試体の形状寸法の影響について," 学術講演梗概集. 構造系 Vol. 58, pp. 129-130, 1983

- 20) 木村 蔵司, 西山 光昭, “セメント製品の炭酸化処理に関する実験的研究(その 7. ひび割れ性状について),” 学術講演梗概集 A, 材料・施工, 防火, 海洋, 電算利用, Vol. 60, 339-340, 1985
- 21) 尼崎省二, “コンクリートの諸物性に及ぼす炭酸化の影響に関する研究,” コンクリート工学年次論文集, vol. 6, pp. 197-200, 1984.
- 22) 李 春鶴, 半井 健一郎, 石井 祐輔横塚 清規, “材齢初期からの炭酸化がセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に与える影響に関する 2, 3 の考察,” セメント・コンクリート論文集, no. 63, pp. 99-106, 2009.
- 23) G. Swenson and J. Sereda, “Some ageing characteristics of lime,” *J. Appl. Chem.*, vol. 17, pp. 198-202, 1967.
- 24) M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, and G. Platret, “Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 7, pp. 1047-1058, 2007.
- 25) Y. Yoshida, “Length Changes Of Cement Paste In Relation To Combined Water,” *J. Am. Concr. Inst.*, vol. 34, no. 9, pp. 25-41, 1937.
- 26) I. Leber and F. A. Blakely, “Some Effects of Carbon Dioxide on Mortars and Concrete,” *J. Am. Concr. Inst.*, vol. 53, no. 9, pp. 295-308, 1956.
- 27) G. J. Verbeck, “Carbonation of Hydrated Portland Cement,” *ASTM Special Technical Publication*, vol. 205, no. 205, pp. 17-36, 1958.
- 28) K. M. Alexander and J. Wardlaw, “A possible mechanism for carbonation shrinkage and crazing, based on the study of thin layers of hydrated cement,” *Australian Journal of Applied Science*, vol. 10, pp. 470-483, 1959.
- 29) K. Kamimura, P. J. Sereda, and E. G. Swenson, “Changes in weight and dimensions in the drying and carbonation of Portland cement mortars,” *Mag. Concr. Res.*, vol. 17, no. 50, pp. 5-14, 1965.
- 30) E. G. Swenson and P. J. Sereda, “Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement,” *J. Appl. Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 111-117, 1968.
- 31) Y. F. Houst, “Carbonation Shrinkage of Hydrated Cement Paste,” *4th CANMET/ACI Int. Conf. Durab. Concr.*, pp. 481-491, 1997.
- 32) F. Matsushita, Y. Aono, and S. Shibata, “Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of a tobermorite-based material,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 7, pp. 1251-1257, 2004.
- 33) 松下 文明, 青野 義道柴田 純夫 M A S, “オートクレーブ養生軽量気泡コンクリートの炭酸化収縮,” コンクリート工学年次論文集, vol. 27, no. 1, pp. 463-468, 2005.
- 34) B. Matthieu, O. M. Othman, B. Véronique, O. Koura, and B. Issa, “Impact of drying and carbonation on microstructure and dimensional changes for supplementary cementitious materials (SCMs),” in *International Conference on Durability of Building Materials and Components*, 2017, pp. 235-244.
- 35) H. Ye, A. Radlińska, and J. Neves, “Drying and carbonation shrinkage of cement paste containing alkalis,” *Mater. Struct.*, vol. 50, no. 2, p. 132, 2017.
- 36) Powers, T.C. “A Hypothesis on Carbonation Shrinkage”, *Journal of the Portland Cement Association Research & Development Laboratories*, May 1962, pp. 40-50.
- 37) F. M. Lea, “Crazing and Carbonation Shrinkage,” in *The Chemistry of Cement and Concrete 2nd edition*, 1956, pp. 473-477.
- 38) J. J. Chen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, “Decalcification shrinkage of cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 801-809, 2006.
- 39) G. W. Groves, A. Brough, I. G. Richardson, and C. M. Dobsont, “Progressive Changes in the Structure of Hardened C3S Cement Pastes due to Carbonation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, pp. 2891-2896, 1991.
- 40) G. W. Groves, D. I. Rodway, I. G. Richardson, “The carbonation of hardened cement pastes,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 5, no. 18, pp. 81-86, 1993.
- 41) 金 尚奎, 田口 尚, 大場 陽子, 鶴見 敬章, 坂井 悦郎, 大門 正機, “水酸化カルシウムおよびケイ酸カルシウム水和物の炭酸化反応,” 無機マテリアル, vol. 2, no. 254, pp. 18-25, 1995.
- 42) I. Galan, F. P. Glasser, D. Baza, and C. Andrade, “Assessment of the protective effect of

- carbonation on portlandite crystals,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 68–77, 2015.
- <sup>43)</sup> P. López-Arce, L. S. Gómez-Villalba, S. Martínez-Ramírez, M. Álvarez de Buergo, and R. Fort, “Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs,” *Powder Technol.*, vol. 205, no. 1–3, pp. 263–269, 2011.
- <sup>44)</sup> Z. Šauman, “Carbonization of porous concrete and its main binding components,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 1, no. 6, pp. 645–662, 1971.
- <sup>45)</sup> K. Suzuki, T. Nishikawa, and S. Ito, “Formation and carbonation of C-S-H in water,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 213–224, 1985.
- <sup>46)</sup> L. Black, C. Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, and B. Gasharova, “Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part II: Carbonated phases,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 3, pp. 908–917, 2007.
- <sup>47)</sup> 船戸已知雄, 橋本匡史, 倉持章一: セメント水和物の炭酸化によって生成するシリカゲルの定量方法, セメント・コンクリート論文集, No. 44, pp. 252-257, 1991.
- <sup>48)</sup> T. F. Sevelsted and J. Skibsted, “Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy,” *Cement and Concrete Research*, vol. 71, pp. 56–65, 2015.
- <sup>49)</sup> A. Morandea, M. Thierry, and P. Dangla, “Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 153–170, 2014.
- <sup>50)</sup> M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, and C. Alonso, “Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations,” *Mater. Struct.*, vol. 42, no. 4, pp. 515–525, 2009.
- <sup>51)</sup> 石田 剛朗, 市場 大伍, 河合 研至, “C-S-H の炭酸化に及ぼす二酸化炭素ガス濃度の影響,” セメント・コンクリート論文集, vol. 63, No. 1, 2009
- <sup>52)</sup> L. J. Parrott and D. C. Killoh, “Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, no. 4, pp. 649–656, 1989.
- <sup>53)</sup> 高市 大輔, 須藤 俊幸, 斎藤 豪佐伯 竜彦, “長期暴露したコンクリートにおけるセメント水和物の化学分析と炭酸化機構に関する検討,” セメント・コンクリート論文集, Vol. 69, No. 1, pp. 257–263, 2015.
- <sup>54)</sup> T. Sagawa, Y. Ueki, T. Matsushita, T. Kanda, T. Yonezawa, and E. Sakai, “Investigation of the Durability of 52 Year Aged RC Structures Constructed of Portland Blast-furnace Slag Cement Type-C,” *Concr. Res. Technol.*, vol. 28, pp. 47–59, 2017.
- <sup>55)</sup> 石田剛朗, 伊藤優平河合研至, “Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化性状,” *Cem. Sci. Concr. Technol.*, vol. 67, pp. 487–494, 2014.
- <sup>56)</sup> L. Black, K. Garbev, and I. Gee, “Surface carbonation of synthetic C-S-H samples: A comparison between fresh and aged C-S-H using X-ray photoelectron spectroscopy,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 745–750, 2008.
- <sup>57)</sup> J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. W. Taylor, and H. M. Jennings, “Solubility and structure of calcium silicate hydrate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1499–1519, 2004.
- <sup>58)</sup> U. R. Berner, “Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment,” *Waste Manag.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 201–219, 1992.
- <sup>59)</sup> G. Villain, M. Thierry, and G. Platret, “Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 8, pp. 1182–1192, 2007.
- <sup>60)</sup> 松里広昭, 船戸已知雄, 山崎之典: 炭酸化したセメント硬化体の強度と微細構造, セメント・コンクリート論文集, No. 46, pp. 592-597, 1992.
- <sup>61)</sup> 金 尚奎, 鶴見 敬章, 大門 正機, “エトリンタイトの炭酸化反応,” 石膏と石灰, vol. 1992, no. 237, pp. 85–91, 1992.
- <sup>62)</sup> 鈴木 英介, 横田 修, 菅野 雅史町長 治, “モノサルフェートの熱分解と炭酸化,” *J. Soc. Inorg. Mater.*, vol. 8, no. 290, pp. 17–25, 2001.
- <sup>63)</sup> 吉良 欣一, 間木野 義雄山本 博一, “エトリンタイトの炭酸化,” 石膏と石灰, vol. 1979, no.

159, pp. 48–53, 1979.

64) 近沢 正敏, 藤 正督, “石灰に見るナノの世界,” *J. Soc. Inorg. Mater.*, vol. 514, pp. 507–514, 2001.

65) A. J. Allen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, “Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 311–316, 2007.

66) 須田 裕哉, 田中 洋介, 佐伯 竜彦, “C-S-H の組成と物理的性質に関する基礎的研究,” *土木学会論文集 e*, vol. 66, no. 4, pp. 528–544, 2010.

67) 田中 洋介, 佐伯 竜彦, 佐々木 謙二, 須田 裕哉, “C-S-H の密度に関する基礎的検討,” *セメント・コンクリート論文集*, vol. 63, no. 63, pp. 70–76, 2009.

68) 坂井 悦郎, 盛岡 実, 山本 耕三, 張 璽, 大場 陽子, 大門 正機, “低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応,” *日本セラミックス協会学術論文誌*, vol. 107, no. 1246, pp. 561–566, 1999.

69) ヘルマン・マイヤー 著, 奥田進 訳, “水ガラス : 性質・製造と応用,” コロナ社, 1950.

70) S. E. Pihlajavaara, “Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste,” *Matériaux Constr.*, vol. 1, no. 6, pp. 521–527, 1968.

71) 佐伯 竜彦, 大賀 宏行, 長滝 重義, “中性化によるコンクリートの微細組織の変化,” *土木学会論文集*, vol. 420, no. 3, pp. 33–42, 1990.

72) S. Diamond, “Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based material,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 10, pp. 1517–1525, 2000.

73) 吉田 亮, 岸利治, “水銀の漸次繰返し圧入による空隙の連続性抽出と有効圧力範囲に関する研究,” *生産研究*, vol. 60, no. 5, pp. 516–519, 2008.

74) J. J. Thomas, J. Hsieh, and H. M. Jennings, “Effect of carbonation on the nitrogen BET surface area of hardened Portland cement paste,” *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 76–80, 1996.

75) J. J. Thomas, J. J. Chen, A. J. Allen, and H. M. Jennings, “Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 12, pp. 2297–2307, 2004.

76) T. C. Powers, “Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–6, 1958.

77) 佐伯竜彦, 紘一米山, and 長滝重義, “中性化によるモルタルの強度変化,” *土木学会論文集*, vol. 451, pp. 69–78, 1992.

78) 五十嵐豪, 丸山一平, 高松伸之, and 山田一夫, “高温履歴を受けるセメント硬化体中の普通ポルトランドセメントの水和反応と硬化体の物性,” *コンクリート工学年次論文集*, vol. 31, no. 1, pp. 715–720, 2009.

79) 須田裕哉, 斎藤豪, and 佐伯竜彦, “各種セメント硬化体の相組成と圧縮強度に関する研究,” *Cem. Sci. Concr. Technol.*, vol. 66, pp. 159–166, 2012.

80) 五十嵐 豪, 丸山 一平, 寺本 篤史, 堀口 直也, “セメント硬化体の若材齢時におけるポアソン比の経時変化,” *コンクリート工学年次論文集*, vol. 32, no. 1, pp. 1–6, 2010.

81) 五十嵐豪 and 丸山一平, “普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係,” *日本建築学会構造系論文集*, vol. 76, no. 660, pp. 213–222, 2011.

82) F. Wittmann, “Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste,” *Matériaux Constr.*, vol. 1, no. 6, pp. 547–552, 1968.

83) T. C. Powers, “The thermodynamics of volume change and creep,” *Materiaux Constr.*, vol. 1, no. 6, pp. 487–507, 1968.

84) R. F. Feldman, “Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated portland cement,” *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem.*, vol. 3, pp. 53–66, 1968.

85) C. F. Ferraris and F. H. Wittmann, “Shrinkage mechanisms of hardened cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 453–464, 1987.

86) E. Tazawa and S. Miyazawa, “Experimental study on mechanism of autogenous shrinkage of concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 1633–1638, 1995.

87) P. Lura, O. Mejlhede, and K. Van Breugel, “Autogenous shrinkage in high-performance cement paste : An evaluation of basic mechanisms,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 223–232, 2003.

- 88) 下村匠 and 前川宏一, “微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル,” 土木学会論文集, vol. No.520 V28, pp. 35–45, 1995.
- 89) I. Maruyama and N. Kishi, “Theory of Shrinkage of Hardened Cement Paste,” *J. Struct. Constr. Eng. (Transactions AIJ)*, vol. 74, no. 642, pp. 1395–1403, 2009.
- 90) I. Maruyama, “Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure,” *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 187–200, 2010.
- 91) 朱 銀邦, 石田 哲也, 前川 宏一, “細孔内水分の熱力学的状態量に基づく コンクリートの複合構成モデル,” 土木学会論文集, vol. 2004, no. 760, pp. 241–260, 2004.
- 92) 石田哲也 and Y. Luan, “水和収縮と細孔内水分の形態に立脚した収縮駆動モデルの再構築,” 土木学会論文集 E2, vol. 68, no. 4, pp. 422–436, 2012.
- 93) D. H. Bangham and N. Fakhoury, “The swelling of charcoal. Part I.—Preliminary experiments with water vapour, carbon dioxide, ammonia, and sulphur dioxide,” *Proc. R. Soc. A*, vol. 130, no. 812, pp. 81–89, 1930.
- 94) D. H. Bangham, N. Fakhoury, and A. F. Mohammed, “The Swelling of Charcoal. Part II. - Some Factors Controlling the Expansion Caused by Water, Benzene and Pyridine Vapours,” *Proc. R. Soc. A*, vol. 138, no. 834, pp. 162–183, 1932.
- 95) F. Beltzung and F. H. Wittmann, “Role of disjoining pressure in cement based materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 2364–2370, 2005.
- 96) M. B. Pinson *et al.*, “Hysteresis from multiscale porosity: Modeling water sorption and shrinkage in cement paste,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, no. 6, pp. 1–17, 2015.
- 97) B. V. Derjaguin and N. V. Churaev, “Structural component of disjoining pressure,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 249–255, 1974.
- 98) M. J. Setzer, C. Duckheim, A. Liebrecht, and J. Kruschwitz, “The solid-liquid gel-system of hardened cement paste,” in *2nd Intenational Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering*, 2006, no. September, pp. 1–16.





### 3. 炭酸化性状および炭酸化収縮性状

はじめに

実験Ⅰ：炭酸化収縮に関わる要素の

実験Ⅱ：CO<sub>2</sub>濃度・湿度

まとめ

参考文献

### 3.1 はじめに

これまでの既往研究で報告されている炭酸化収縮性状は、炭酸化フロント幅に対して大きすぎる寸法の試験体を用いていた。そのため、これらの試験体内では試験体表面から内部に渡って炭酸化度合いに偏りが生じていると考えられ、炭酸化度合いと収縮量の関係を直接抽出することは困難である（図 3-1）。炭酸化収縮メカニズムを理解するには、特定の炭酸化度合いに対する収縮量やその他の物性値を取得する必要があると考えられ、そのためにはまず試験体内に生じる炭酸化度合いが表面から内部に渡って一様とみなせるような試験体により収縮量等の測定をする必要がある。

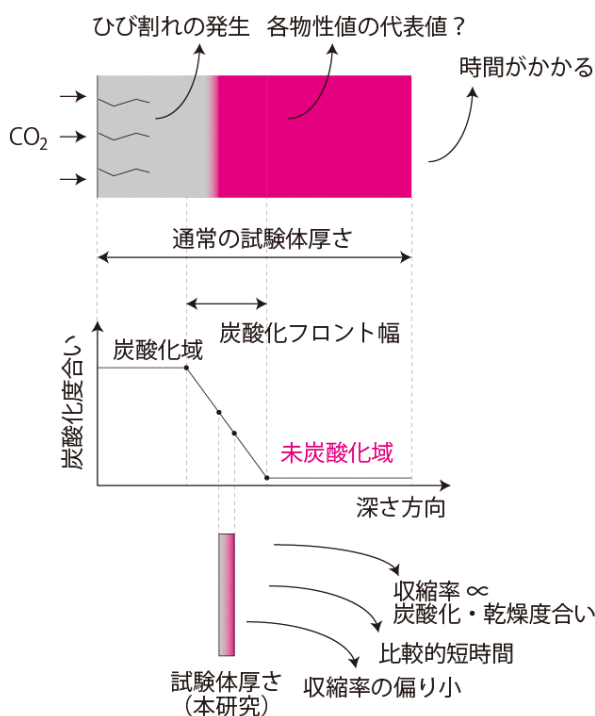


図 3-1 炭酸化収縮性状の測定方法

## 3.2 実験 I : 炭酸化収縮に関わる要素の抽出

### 3.2.1 実験の目的

試験体内の炭酸化度合いが一様と見なせるような試験体を用いて各炭酸化度合い・乾燥度合いにおける収縮量を取得することを目的とする。また、炭酸化収縮性状と炭酸化反応、水分の逸散の関係を明らかにし、これと併せて、水セメント比が異なる場合に炭酸化収縮性状に変化が見られるかについても検討する。

## 3.2.2 実験概要

### 3.2.2.1 使用材料・試験体作製

普通ポルトランドセメントを用いて水セメント比 45, 55, 65%のセメントペーストを作製した。それぞれのペーストはブリージングがなくなるまで練り返しを行った後、 $\phi 50\text{mm} \times 100\text{mm}$  のプラスチック製型枠に打設した。

打設から 24 時間後に脱型し、91 日まで  $20^\circ\text{C}$  水中において養生を行った。養生を終えた円柱試験体は、打ち込み方向に生じる品質の違いを考慮して、上面・底面から高さ 15mm の部分を取り除き、残りの部分を用いて厚さ 1mm 程度の円盤状の試験体を作製した (図 3-2)。試験体は砥石切断機を用いて湿式にて切断を行っており、予備試験での試験体の厚さは  $1.24 \pm 0.31\text{mm}$  であった。このような薄い試験体を用いることで、試験体内で生じる含水率・炭酸化度合いの偏りを限りなく小さくし任意の状態における収縮量を直接的かつ短時間に取得できると考えられる。

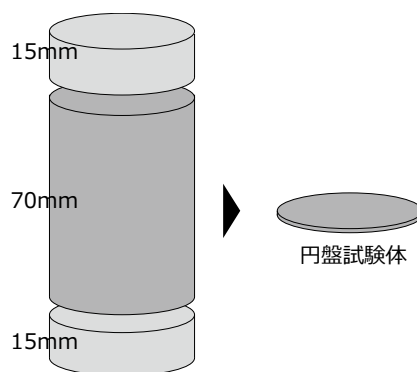


図 3-2 試験体作成法方法

### 3.2.2.2 前処理・炭酸化

炭酸化過程における試験体内の含水率変化を小さくすることを目的として、炭酸化の前に  $20^\circ\text{C}/60\%\text{RH}$  のデシケーターで 14 日間調湿を行った。その後、一部の試験体は乾燥を継続させ、残りの試験体は  $20^\circ\text{C}/60\%\text{RH}$ 、二酸化炭素濃度 5% の中性化促進装置にて炭酸化させた。なお、乾燥を行ったデシケーターは飽和塩法 (臭化ナトリウム、目標湿度 59.1%) により調湿を行っており、乾燥過程での炭酸化を防ぐため二酸化炭素吸収剤 (主成分：水酸化カルシウム<sup>iii)</sup>) により二酸化炭素を除去している。

炭酸化させた試験体は寸法・質量測定用および分析用それぞれ用意し、前者に関しては継続して測定を行い後者に関しては所定の日数炭酸化させた後、アセトンに 48 時間浸漬し真空デシケーターで 24 時間以上乾燥させた。また、分析用の試験体は乾燥後も真空デシケーター内で保存した。本研究では、乾燥のみを行った試験体は試験体名の末尾に nc、炭酸化させた試験体は試験体名の末尾に c と表記する (表 3-1)。

<sup>iii)</sup> 以降、水酸化カルシウムを「CH」と表記する。

表 3-1 試験体の表記

	W/C=45%	W/C=55%	W/C=65%
乾燥のみ	N45_nc	N55_nc	N65_nc
乾燥→炭酸化	N45_c	N55_c	N65_c

## 3.2.2.3 測定項目

## (1) 寸法・質量変化

円盤試験体の直径を分解能 0.01mm のデジタルノギスにより測定し、乾燥開始時または炭酸化開始時を基準とした変形量からひずみを算出した。また、試験体の質量は分解能 0.1mg の電子てんびんを用いて測定し、寸法変化と同様の基準で質量変化率を算出した。

測定には寸法・質量測定用の試験体を用い、6 試験体 (N65\_nc のみ 4 試験体) の平均値を代表値とした。また、寸法の測定位置は予めマーキングした 1 か所とした。

## (2) 熱重量分析

試験体の炭酸化度合いを評価することを目的として、TG-DTA による測定を行った。測定は分析用試験体を用いて行い、測定温度範囲は室温から 1100°C まで、昇温速度は 10°C/min. とした。また、400~550°C、550~800°C 付近における TG 曲線の変曲点をそれぞれ CH、炭酸カルシウム<sup>iv)</sup>の分解によるものと仮定し定量を行った。

$$n_{i, \text{C}\bar{\text{C}}}^{\text{CH}} = n_{0, \text{CH}} - n_{i, \text{CH}} \quad (3-1)$$

$$n_{i, \text{C}\bar{\text{C}}}^{\text{other}} = m_{i, \text{C}\bar{\text{C}}} - n_{0, \text{C}\bar{\text{C}}} - n_{i, \text{C}\bar{\text{C}}}^{\text{CH}} \quad (3-2)$$

ここで、 $n_{i, \text{CH}}$  : i 日間炭酸化後の CH 量 (mmol/g)、 $n_{0, \text{CH}}$  : 炭酸化直前 (14 日間乾燥後) の CH 量 (mmol/g)、 $n_{i, \text{C}\bar{\text{C}}}$  : i 日間炭酸化後の C $\bar{\text{C}}$  量 (mmol/g)、 $n_{0, \text{C}\bar{\text{C}}}$  : 炭酸化直前 (14 日間乾燥後) の C $\bar{\text{C}}$  量 (mmol/g) である。なお、これらの値は炭酸化 0 日において試験体は炭酸化しておらず、炭酸化開始以降、水和反応によって生成する CH 量は無視できるものと仮定して算出している。

<sup>iv)</sup> 炭酸カルシウムを「C $\bar{\text{C}}$ 」と表記する。

### 3.2.3 結果と考察

#### 3.2.3.1 寸法・質量変化

図 3-3 に試験体整形直後を基準とした質量変化率の経時変化を示す。炭酸化させた試験体はいずれも、0 日（炭酸化開始）以降において質量が増加していることが分かる。また、N45\_c や N55\_c では 90 日時点においても質量増加が見られ炭酸化反応がこの後も進むと考えられる。一方、乾燥のみの試験体では炭酸化開始以降の質量変化は限定的であり、炭酸化開始前 14 日間の乾燥によって各試験体とも平衡状態に近い質量になっているものと考えられる。

図 3-4 に試験体整形直後を基準とした収縮率の経時変化を示す。炭酸化させた試験体の収縮量は炭酸化開始と同時に急激に増加し、90 日の時点でいずれの試験体も収縮率が 1.2% を超える値となっている。また、同時点での乾燥のみの試験体の収縮量は 0.49~0.64% 程度であり、炭酸化により乾燥収縮と同程度かそれ以上の収縮を生じることが確認された。なお、上記のように 20℃/60%RH における乾燥収縮量と CO<sub>2</sub> 濃度 5% における収縮量を比較することで、比較的短期間のうちに各濃度における最終的な収縮量の近似的な値を比較できると考えられる。

次に、質量変化率と収縮率の関係を図 3-5 に示す。乾燥のみの試験体は質量減少と共に収縮量が増加する傾向があり、それぞれの傾きは水セメント比が高いほどなだらかであることが分かる。一方炭酸化させた試験体は、炭酸化開始以降質量増加とともに収縮量が増加していき、その傾きは調合によらず同程度となった。

ここで、セメント硬化体の炭酸化反応は、特に CH の炭酸化によって、C<sub>2</sub>S を析出すると同時に細孔内に液水を生じ、反応が起こっている部位では含水率が一時的に上昇すると考えられる<sup>1)</sup>。図 3-4、図 3-5 に示される炭酸化させた試験体の収縮は、炭酸化反応に伴って CSH 相の脱灰に伴う縮重合によって生じている収縮と、炭酸化反応を通して生じ一時的に細孔内の含水率を上昇させていた液水が乾燥や水分保持特性変化によって逸散することで生じる収縮が同時に作用した結果と考えられる。

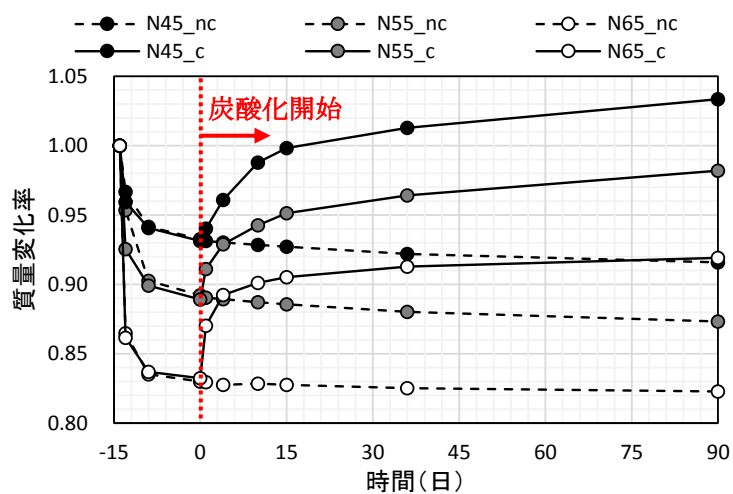


図 3-3 試験体質量の経時変化

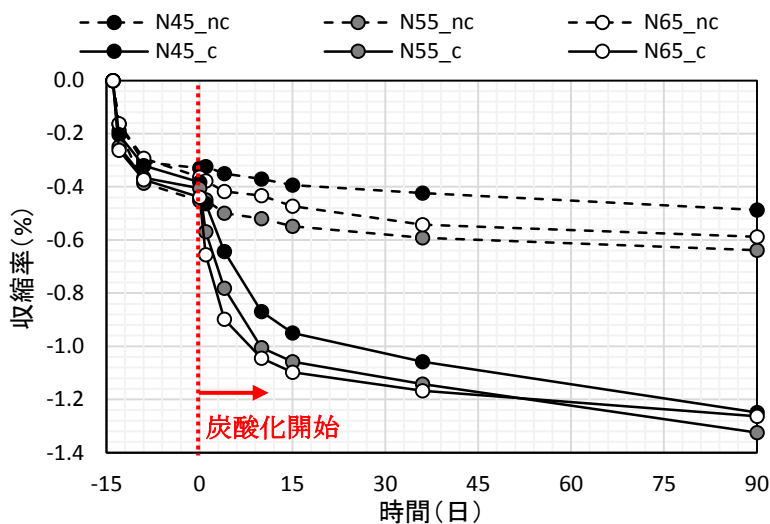


図 3-4 試験体収縮率の経過

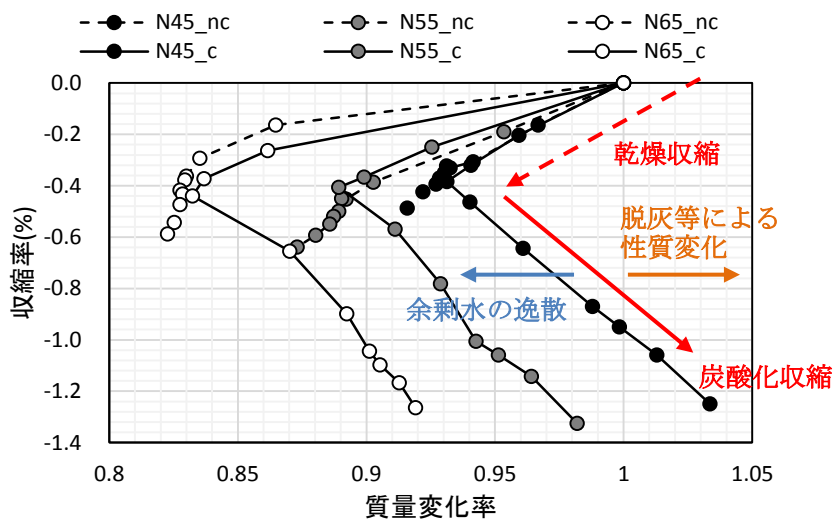


図 3-5 質量変化に対する収縮率

## 3.2.3.2 熱重量分析

熱重量分析により定量した CH 量および CC 量を図 3-6 に示す。この結果から、いずれの調査においても CH の炭酸化は 5 日時点でほぼ収束し、そのほとんどが炭酸化せずに残存していることが分かる。一方、CC 量は 5 日以降も増加しており、CH 以外の相の炭酸化により析出した CC 量は CH の炭酸化量を上回る結果となった。このことから本実験では、特に炭酸化開始 5 日以降において、炭酸化の過程で CH 以外の水和生成物（主に CSH）が炭酸化しているものと考えられる。

ここで、上記の実験結果は、炭酸化初期では CH の炭酸化はその他の相の炭酸化よりも速いか同程度であるが、ある程度時間が経過すると CH の反応速度は低下していき、CH の炭酸化が収束した後もその他の相の炭酸化が継続する、という既往文献<sup>1,2)</sup>の傾向と符合する。一方、CH の残存量に関しては 5~7 割程度となっており、既往研究の結果（3 割程度未満）<sup>1,2)</sup>よりも多くの CH が残存していることが分かる。CH の炭酸化に関しては、金らが CH 粉末を二酸化炭素濃度 10% で気中炭酸化させた実験を報告しており、これによれば 60%RH では CH の反応は短時間で収束しモル量で 6~7 割程度が炭酸化せずに残存する<sup>3)</sup>。本実験では、試験体が 1mm 程度と薄い上に 14 日間乾燥させたことで、通常の厚みのある試験体（例えば、 $\phi 68\text{mm} \times 60\text{mm}^1$  や  $\phi 11\text{cm} \times 22\text{cm}^2$ ）よりも乾燥した状態であったと考えられる。このために各水和生成物の炭酸化が粉末に近い乾燥状態で進行し、その結果 CH の 5~7 割が残存したと考えられる。

本実験のように厚さ 1mm 程度の薄い試験体を炭酸化させる場合、比較的短時間のうちに反応を進めることができるものの、 $20^\circ\text{C}/60\%\text{RH}$  では乾燥が進みやすく各水和生成物の炭酸化が硬化体としての炭酸化とは異なる性状を示す可能性がある。また、既に指摘されている通り<sup>4)</sup>、 $\text{CO}_2$  濃度によっても水和生成物（特に CSH）の炭酸化性状が異なると考えられる。今後は、厚みのある一般的な試験体の炭酸化性状に近づけるため、炭酸化前の乾燥期間や炭酸化時の湿度、 $\text{CO}_2$  濃度等を検討する必要があるものと考えられる。

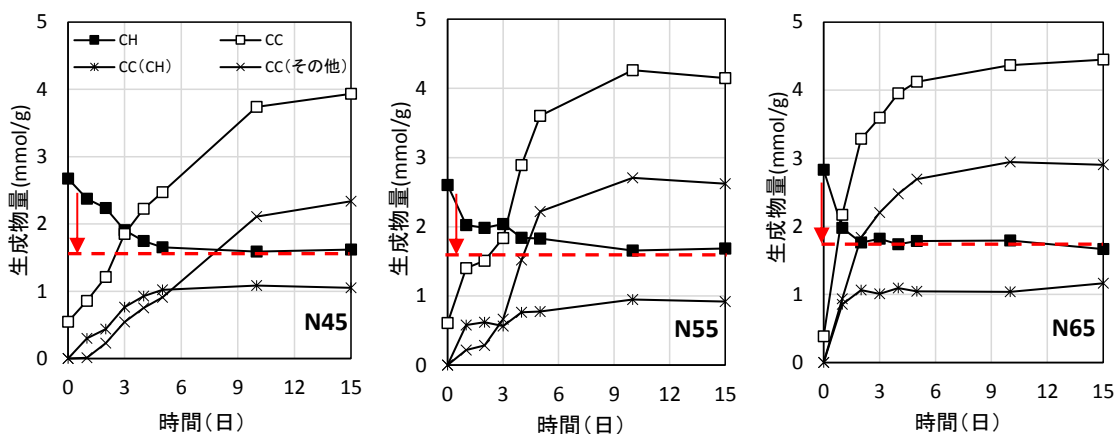


図 3-6 生成物量の経時変化

次に、 $\text{CC}$ の生成量（炭酸化開始時を基準とした $\text{CC}$ の増加量）と炭酸化開始時を基準とした収縮率の関係を図 3-7 に示す。この結果から $\text{CC}$ の生成量が増加するほど収縮率は増加していることが分かる。また、ある程度炭酸化が進むと $\text{CSH}$ の層間 $\text{Ca}^{2+}$ が失われ縮重合が進むことで、 $\text{CC}$ 単位生成量あたりの収縮量が増加するものと考えられる<sup>5)</sup>。本研究の実験結果ではN45, 55ではややばらついているものの、N65においては、 $3\text{mmol/g}$ 付近以降でそのような傾向が確認された。また、この傾きの変化については炭酸化している水和生成物が図 3-7 の前半部と後半部で異なるためとも考えられる。このことについては実験Ⅱの結果に基づいて詳しく考察する。

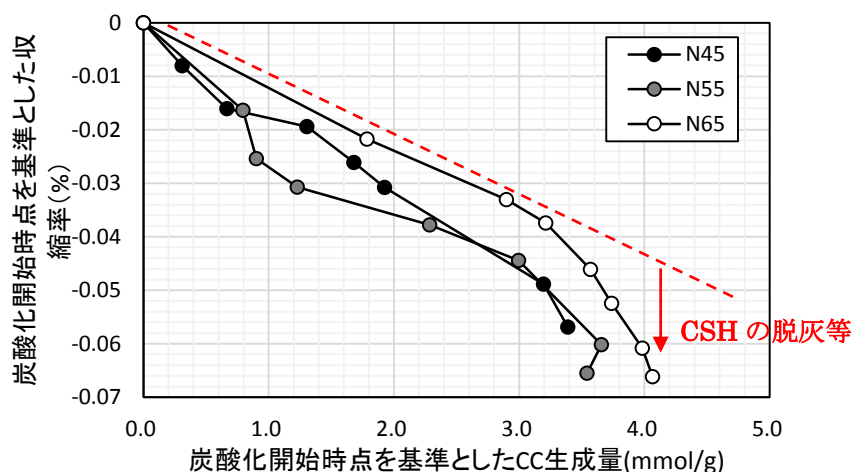


図 3-7 炭酸化開始時点を基準とした収縮量と炭酸カルシウム増加量

### 3.2.4 実験Ⅰのまとめ

異なる水セメント比を持つセメント硬化体の炭酸化収縮性状を明らかにし、そのメカニズム等を考察することを目的として実験を行い、以下の知見を得た。

1. 円盤試験体を  $20^{\circ}\text{C}/60\%\text{RH}$ 、二酸化炭素濃度  $5\%$  で炭酸化させると、いずれの水セメント比においても炭酸化開始後  $0.6\%$  以上の収縮を示した。
2.  $1\text{mm}$  程度の薄い試験体を炭酸化させる場合、厚みのある一般的な試験体とは水和生成物の炭酸化性状が異なる可能性がある。
3. 炭酸化過程で生じる収縮は  $\text{CC}$  の生成に伴って増加していき  $3\text{mmol/g}$  以降で急激に収縮量が増加した。また、両者の関係は水セメント比によらず同様の曲線上に分布する。
4.  $\text{CSH}$  相の脱灰に伴う縮重合によって生じている収縮と、炭酸化反応を通して生じ一時的に細孔内の含水率を上昇させていた液水が乾燥や水分保持特性変化によって逸散することで生じる収縮が同時に作用していると考えられる。



### 3.3 実験Ⅱ：CO<sub>2</sub>濃度・湿度依存性

#### 3.3.1 実験の目的

実験Ⅰでは円盤試験体を用いてそれぞれの炭酸化度合いに対する収縮量を取得すると共に、炭酸化収縮性状やそのメカニズムについて考察した。しかし、この実験では20℃/60%RH, CO<sub>2</sub>濃度5%でしか試験を行っておらず、炭酸化収縮の環境依存性については明らかにできていない。そこで本節では異なる湿度, CO<sub>2</sub>濃度において炭酸化収縮の測定を行い、炭酸化環境が収縮に与える影響を明らかにする。

#### 3.3.2 実験概要

##### 3.3.2.1 使用材料・試験体作製

試験体は実験Ⅰと同バッチのものを用いた。各調合の試験体材齢は表3-2に示すとおりである。試験体は水中から取り出した後、実験Ⅰと同様の方法で切断し円盤試験体とした。

表 3-2 促進炭酸化環境と測定に用いた試験体の材齢

促進環境	N45	N55	N65
60%RH, CO <sub>2</sub> =1,5%	409 日	412 日	413 日
85%RH, CO <sub>2</sub> =5%	382 日	370 日	376 日

##### 3.3.2.2 調湿・炭酸化

円盤試験体は加工後, N<sub>2</sub>パージによりCO<sub>2</sub>を除去したデシケーター内でそれぞれ乾燥させた。湿度は飽和塩水溶液(目標20℃/59.1%RH: NaBr, 85.1%RH: KCl)により調湿し, 乾燥期間は14日間とした。調湿終了後, それぞれの環境に設定した促進中性化装置で炭酸化させた。所定の炭酸化日数が経過した時点で中性化促進装置から試験体を取り出し, 各種測定に供した。

##### 3.3.2.3 測定項目

###### (1) 寸法・質量変化

炭酸化収縮の経時変化を把握することを目的として, 寸法・質量の測定を行った。測定方法は実験Ⅰと同様である。なお, 寸法測定の際には円盤試験体の直径を測定することとし, 直行する2点に予めマーキングした上でこの点を毎回測定することとした。また, 寸法, 質量ともに6試験体の平均を代表値としている。

###### (2) 熱重量分析

炭酸化過程における水和生成物の炭酸化性状を把握することを目的として, 熱重量分析を行った。各試験体中のCH, C $\bar{C}$ 量等の定量方法は実験Ⅰと同様とした。分析に用いた試験体は所定の炭酸化日数が経過した時点で48時間アセトンに浸漬した。その後, 真空脱気下で乾燥させた後, 11%RHに調湿したデシケーター内で保存した。

### 3.3.3 結果と考察 (CO<sub>2</sub> 濃度の影響)

#### 3.3.3.1 寸法・質量変化

図 3-8 に試験体質量の経時変化を示す。まず、N45 では CO<sub>2</sub> 濃度が低い方が質量増加率が低いのにに対し、N55 や N65 では CO<sub>2</sub> 濃度が低い方が質量増加率が高くなっていることが分かる。一般的に CO<sub>2</sub> 濃度が高い方が炭酸化の進行が速くなると考えられ、本実験においても CO<sub>2</sub> 濃度が高い方が質量増加率が高いと考えられたが<sup>6)</sup>、上記のように N55, N65 では想定とは逆の結果となった。この原因については、各水和生成物の炭酸化性状が CO<sub>2</sub> 濃度により異なることが考えられるが、詳細については後述する。

次に、図 3-9 に炭酸化開始後の収縮率を示す。質量増加の結果 (図 3-8) と併せてみると、収縮率と質量増加率は基本的に連動して増加していることが分かる。実際、図 3-10 に示すように質量増加に対して収縮率が増加していることが確認できる。実験 I でも指摘したとおり、両者の関係は CO<sub>2</sub> 濃度が同じであれば水セメント比によらず同様の曲線上に分布するが、異なる CO<sub>2</sub> 濃度で比較した場合には曲線の分布が大きく異なる。また、それぞれの分布には変曲点が存在し、この点の前後で分布の傾きが大きくなっていることが分かる。この原因については実験 I で指摘した CSH の縮重合とも関連付けられるが、その他にも水和生成物の炭酸化性状と関連付けられる可能性がある。この詳細については次項で説明を加える。

なお、図 3-9 の CO<sub>2</sub> 濃度=1%において炭酸化初期で収縮率が低下し、N45 や N55 では一時的にマイナス (膨張) 側に転じていることが分かる。このような特徴についても水和生成物の炭酸化と関連付けられると考えられこの点に関しても次項目で熱重量分析の結果と共に考察する。

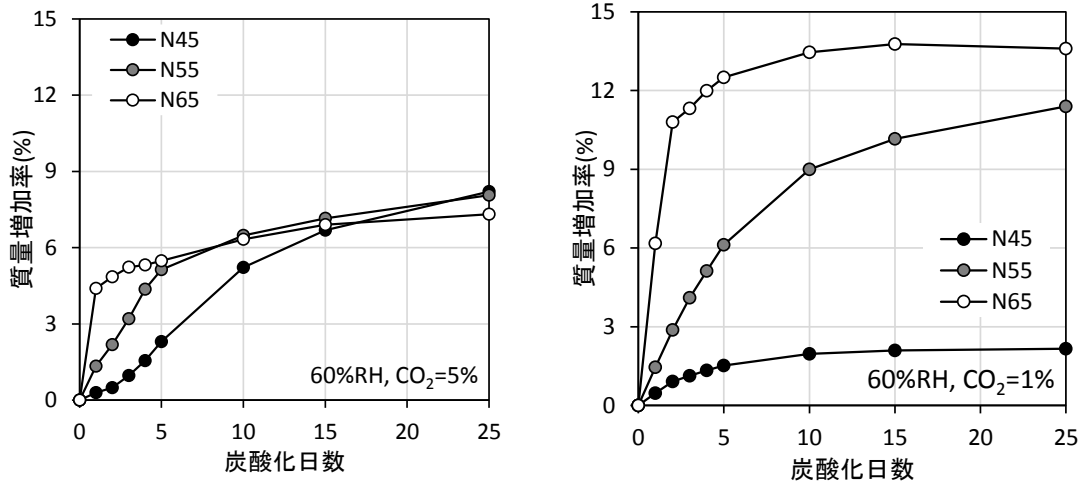


図 3-8 炭酸化開始時点を基準とした質量増加率

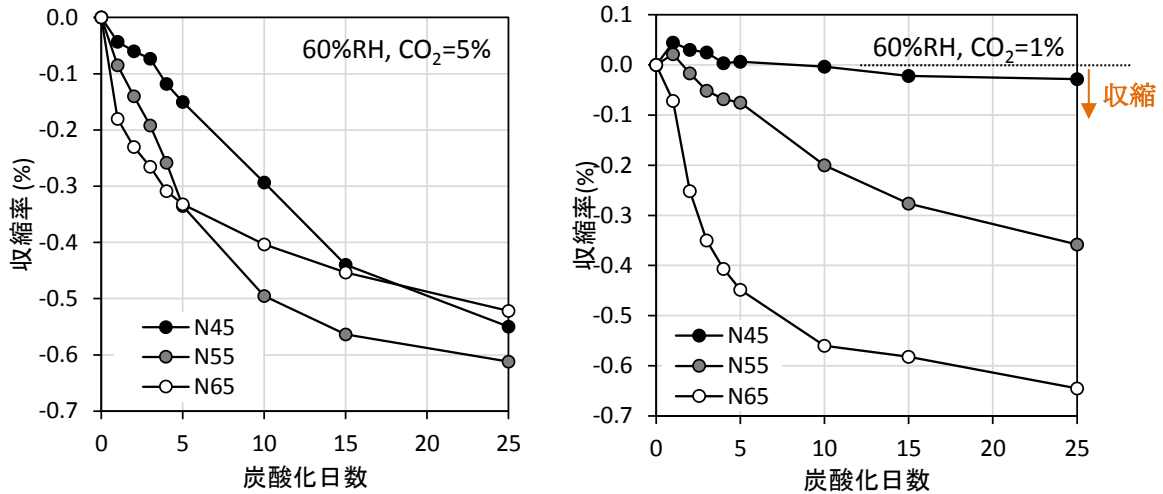


図 3-9 炭酸化開始時点を基準とした収縮率

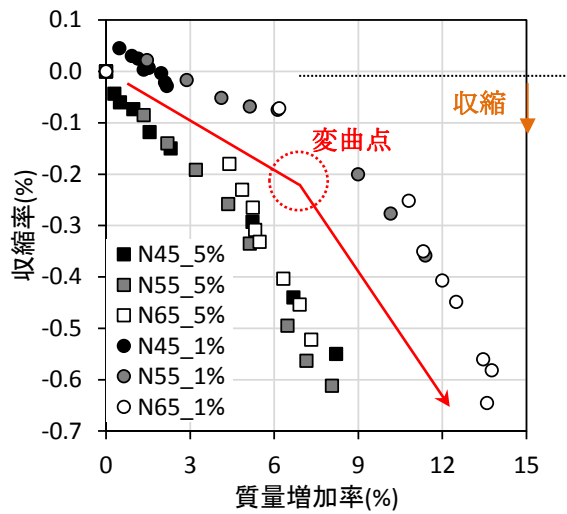


図 3-10 質量増加率に対する収縮率

3.3.3.2 熱重量分析

図 3-11, 図 3-12 に熱重量分析の結果を示す。まず, CO<sub>2</sub> 濃度 5% の場合は CH が 3 割程度しか炭酸化せずに残存している。また CC 量を由来別に比較すると, その多くがその他の相由来であることが分かる。この結果は実験 I の結果と概ね一致しているものと考えられる。一方, CO<sub>2</sub> 濃度 1% では重量増加率の少なかった N45 を除くと, CH の 6 割程度が炭酸化していることが分かる。また, CC 量の割合ではその他の相由来が多いものの CH の割合は CO<sub>2</sub> 濃度 5% の場合よりも大きくなっていることが分かる。なお, 各調合とも炭酸化前の試験体の CH 量が同様の値 (3mmol/g 程度) になっているのは, 本研究で用いた試験体が十分に水和が進み水セメント比によらず水和度が同程度の試験体であること (表 3-3), 熱重量分析の前に RH11% で乾燥を行っているためと考えられる。上記のような試験体を用いた場合, 未反応のセメント, 水和生成物, 吸着水の質量割合は水セメント比によらず同程度であると考えられる<sup>7)</sup>。

表 3-3 nc 試験体の結合水量 (105~1050°C までの質量減少率, g/g of 11%RHdry)

N45	N55	N65
0.221	0.223	0.234

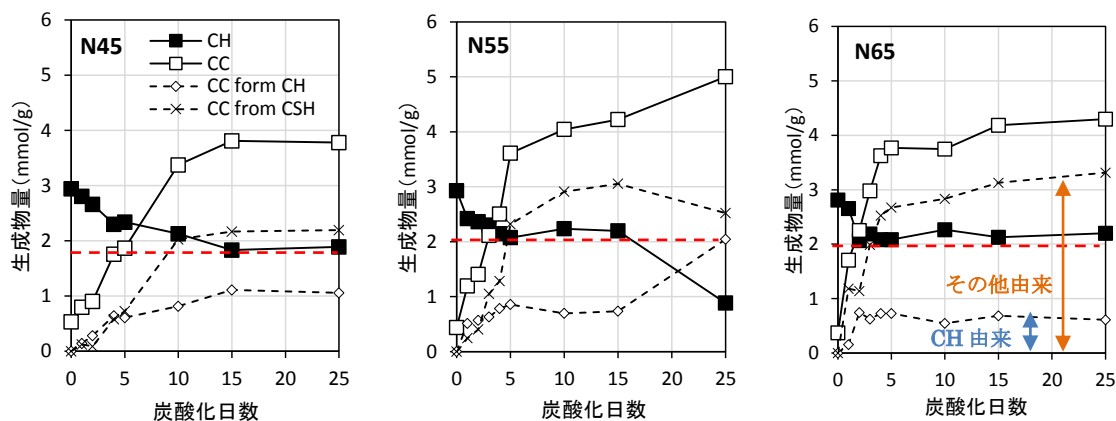


図 3-11 生成物の経時変化 (CO<sub>2</sub>濃度=5%の場合)

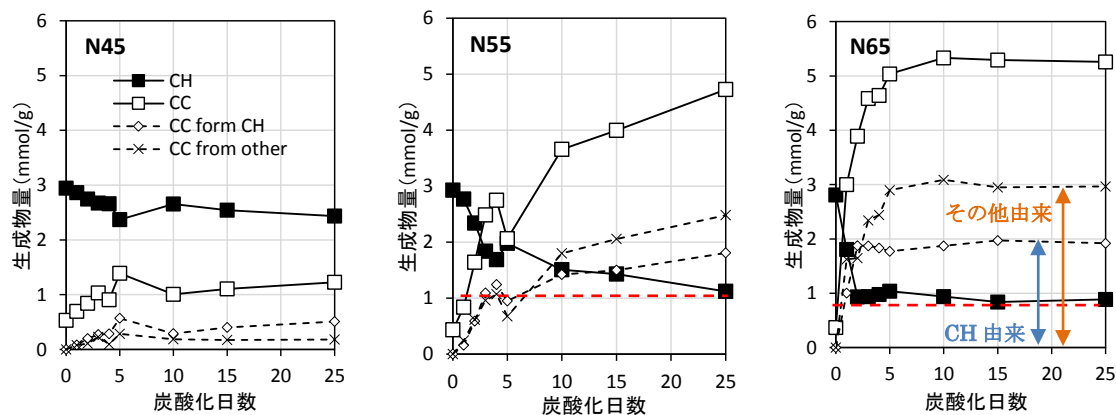


図 3-12 生成物の経時変化 (CO<sub>2</sub>濃度=1%の場合)

次に、CH およびその他の相の炭酸化性状を比較することを目的として、CH 相由来の  $\text{CC}$  量に対するその他の相由来の  $\text{CC}$  量の関係を図 3-13 に示す。図から  $\text{CO}_2$  濃度が異なることで両者の関係が大きく異なることが分かる。 $\text{CO}_2$  濃度=5%の場合には CH 由来の  $\text{CC}$  量は  $1\text{mmol/g}$  程度で頭打ちとなり、その後はその他の相のみから  $\text{CC}$  が生成する。一方、 $\text{CO}_2$  濃度=1%の場合、CH は  $2\text{mmol/g}$  まで炭酸化する。以上のような水和生成物の炭酸化性状の違いは、CH 表面に析出する  $\text{CC}$  がどの程度 CH の溶解を阻害するかと関係が深いと考えられ<sup>8),9)</sup>、 $\text{CO}_2$  濃度が高い場合にはより CH が溶解しづらい  $\text{CC}$  皮膜が形成されるため比較的早い段階で CH の炭酸化が収束するものと考えられる。また、CH とその他の相の炭酸化は同時に進行するとの報告もあるが<sup>4),10)</sup>、本研究の結果を見る限り炭酸化初期では CH の方が炭酸化の進行が速いと考えられる。

なお、 $\text{CO}_2$  濃度 1%では N45 の炭酸化が進まなかったことは、本実験で用いた試験体において  $\text{CO}_2$  の拡散が影響していることを示唆していると考えられる。すなわち、図 3-12 の N45 において CH の炭酸化が収束しているのは、単に  $\text{CC}$  析出によって CH の溶解が抑制されただけでなく、供給される  $\text{CO}_2$  が少ない ( $\text{CO}_2$  濃度が低い) ことにも起因しているものと考えられる。本研究では実験計画上 25 日間までしか炭酸化を行っていないものの、より長い期間炭酸化を継続していれば、いずれ N45 においても N65 や N55 と同様の点で CH の炭酸化が頭打ちとなっていたものと考えられる。

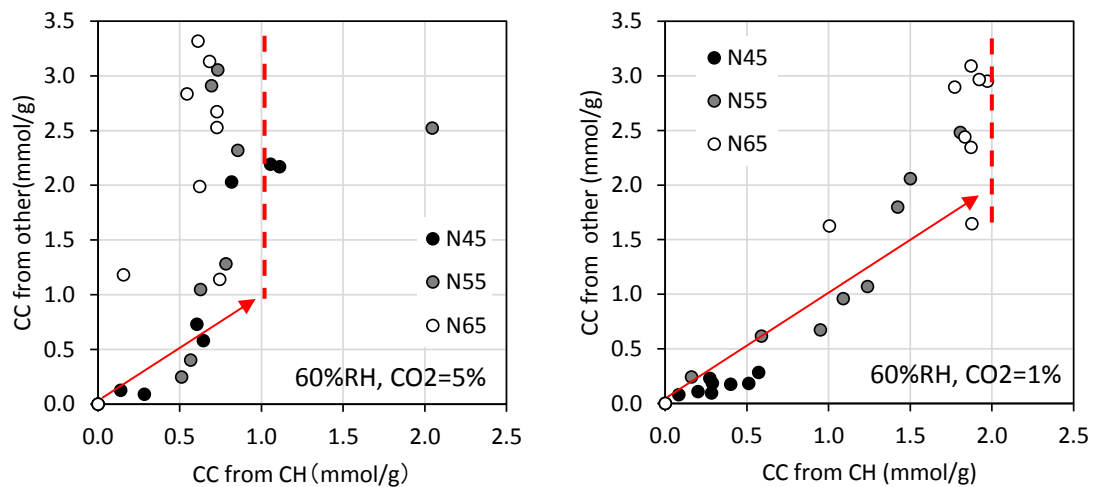


図 3-13 CH およびその他の水和生成物の炭酸化速度の比較

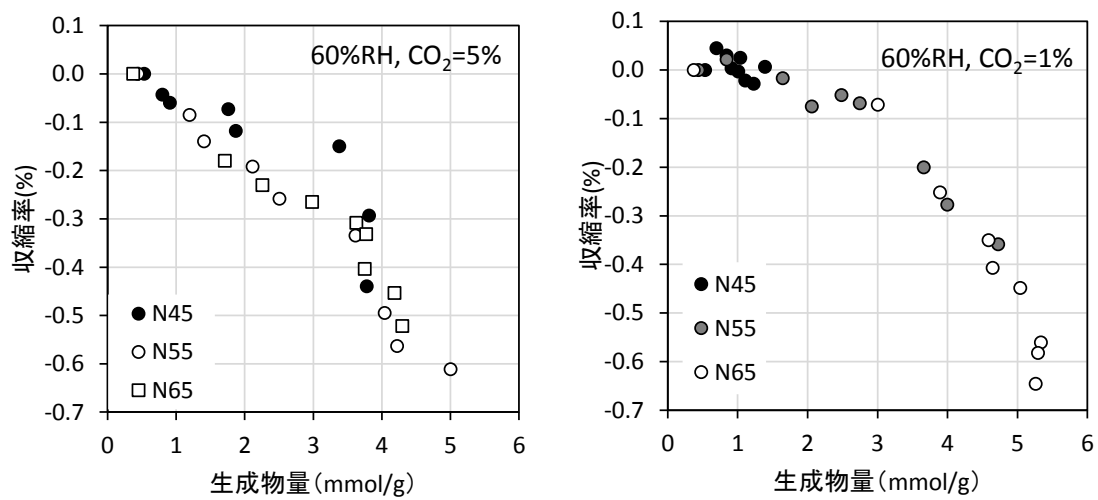


図 3-14 CO<sub>2</sub>量に対する収縮率の関係 (CO<sub>2</sub>濃度間での比較)

図 3-14 に  $\bar{C}C$ 量に対する炭酸化収縮率を示す。いずれの炭酸化濃度においても炭酸化が進行し  $\bar{C}C$ が析出するほど収縮率が大きくなっており、この結果は実験 I と同様の傾向と言える。ただし、 $CH$  が炭酸化しやすいと考えられる  $CO_2$ 濃度=1%では炭酸化初期で傾きが比較的小さく一部ではマイナスに転じている。炭酸化初期で一時的に膨張する点に関しては図 3-9 で指摘したとおりであるが、この原因については  $CH$  の炭酸化に伴って液水が生成し一次的に硬化体内の含水率が上昇したためと考えられる。 $CO_2$ 濃度=5%で膨張が生じない原因については  $CH$  の炭酸化量が比較的小さく、また  $CSH$  の炭酸化によって液水が生じない<sup>1</sup>ために含水率の上昇が比較的緩やかであったためと考えられる。

ここで、前項図 3-8 で  $CO_2$ 濃度が低い方が質量増加率が大きくなった結果について考察を加える。まず、N65 では  $CO_2$ 濃度=1%でより多くの  $\bar{C}C$ が析出しているためと考えられる。しかし、N55 では  $\bar{C}C$ 量に大きな違いは見られず熱重量分析の結果のみでは原因を突き止めるには至らなかった。

### 3.3.4 結果と考察（湿度の影響）

#### 3.3.4.1 寸法・質量変化

図 3-15 に質量増加率の経時変化を示す。この結果から、N65 では炭酸化開始後急激に質量増加し、その後は徐々に質量減少が進んでいることが分かる。これは、炭酸化 3 日目までに  $CH$  を始めとした水和生成物が急激に炭酸化されたことで、一時的に空隙内の液水が急増しその後徐々に乾燥が進んでいく過程と解釈できる。一方、質量増加を示しているのは N65 のみであり、N45、N55 では極わずかに質量増加しているのみであることが分かる。この結果は、N45 や N55 では 85%RH という高湿度において多くの空隙が液水で満たされ気体  $CO_2$ が内部にまで拡散できず、バルク表面のみが炭酸化されたために生じているものと考えられる。

図 3-16 に収縮率の経時変化を示す。図から分かるように収縮を示しているのは炭酸化が進行したと考えられる N65 のみであるが、その大きさは 0.35%前後であり RH60%の場合よりも収縮量は小さい。また、N65 では炭酸化収束後（3 日以降）も収縮が進んでいることが分かる。炭酸化 3 日以降では質量減少が起きていることからこの収縮は乾燥収縮によるものと考えられる。このことは、図 3-17 で分布の傾きが途中から変わっていることから確認できる。一方、N45 や N55 ではわずかであるものの膨潤を示している。これはバルク表面の  $CH$  が急速に炭酸化し液水を放出することで硬化体内部まで含水率が上昇したため、あるいは、促進炭酸化に用いた促進中性化槽内の湿度が調湿時の湿度（目標：85.1%RH）よりも高く吸湿が進んだためと考えられる。いずれにしてもこの膨潤の大きさは 0.04%前後であり、環境ごとの収縮量の比較において影響を与えるものではないと考えられる。

以上から本実験においては、N65 の収縮は初期に急激な炭酸化収縮が生じ、その後遅れて乾燥収縮が生じていると考えられる。一方、N45 や N55 では炭酸化が進行せずその結果として収縮はほとんど生じなかったと考えられる。なお、N45 や N55 で炭酸化が生じなかった原因は、

85%RH ではほとんどの空隙が液水に充填され、気体  $\text{CO}_2$  が内部にまで拡散できなかったためである。一方、N65 では試験体中に比較的大きい空隙が存在したため、気体  $\text{CO}_2$  が内部にまで拡散できたと考えられる。また、CH や CSH は高湿度環境下の方が急激に炭酸化しやすいと考えられるため<sup>3)</sup>、N65 では60%RH よりも急激に炭酸化が進行したものと考えられる。

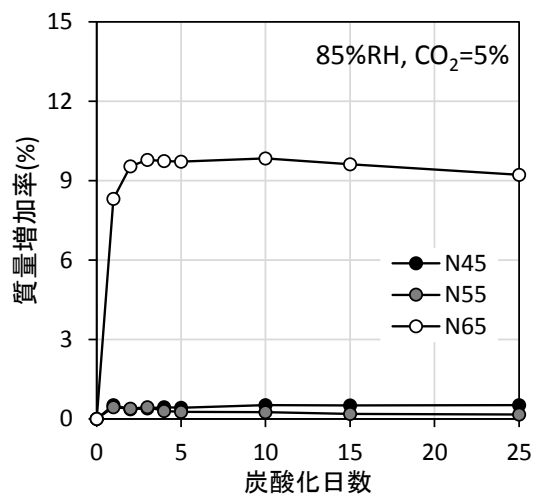


図 3-15 炭酸化開始時点を基準とした質量増加率

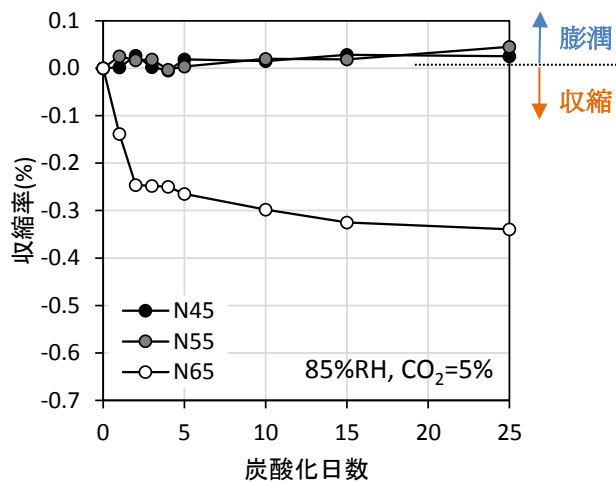


図 3-16 炭酸化開始時点を基準とした収縮率



3.3.4.2 熱重量分析

図 3-18 に熱重量分析の結果を示す。図から CH は炭酸化開始 1 日で急激に減少し、その残存量は RH60% の場合よりも少ないことが分かる。先にも述べたが、これは空隙内の湿度が高かったために生じているものと考えられる<sup>3)</sup>。一方、CC量は CH と同様に炭酸化 1 日で急激に増加するが、その後も少しずつ増加していることが分かる。CCを由来別に見た場合 (図 3-19)、CH の炭酸化が収束して以降もその他の相の炭酸化が進行しており、炭酸化開始後 3 日以降は主にその他の相の炭酸化が進んでいるものと考えられる。ここで、N65 の炭酸化後期では乾燥収縮が進んでいると説明したが、乾燥収縮に加えてその他の相の炭酸化による炭酸化収縮も生じているものと考えられる。

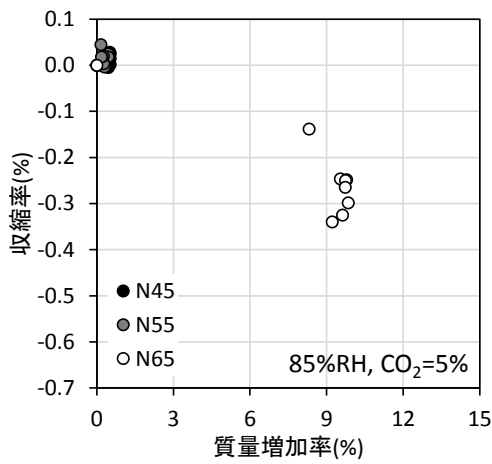


図 3-17 質量増加率と収縮率の関係

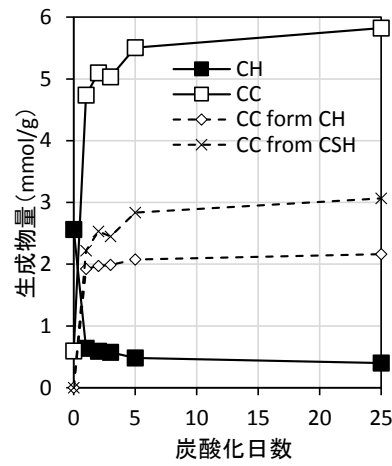


図 3-18 生成物の経時変化 (N65)

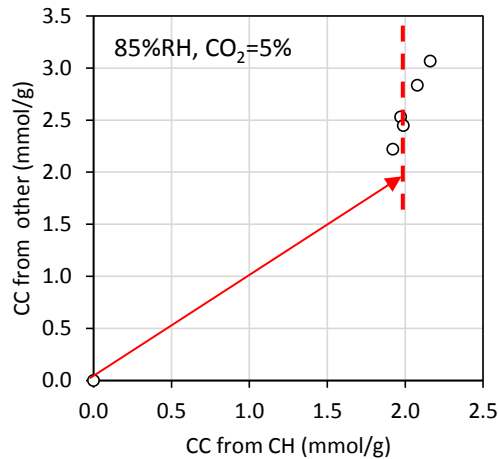


図 3-19 CC の由来別生成速度の比較 (N65 のみ)

### 3.3.5 水和生成物の炭酸化性状と炭酸化収縮との関係

#### 3.3.5.1 水和生成物の炭酸化性状

以上の実験結果を踏まえて、水和生成物の炭酸化性状や炭酸化収縮との関係性について考察を加える。まず、水和生成物の炭酸化性状については、図 3-13 や図 3-19 の結果から図 3-20 に示すような炭酸化反応の3つの段階が想定される。まず、炭酸化初期の段階では、CHの炭酸化速度の方がその他の相よりも速いために空隙内のCO<sub>2</sub>の多くがCHに吸収されていくものと考えられる(図 3-20 (a))。一方、炭酸化が進むとCH表面上に析出したCCがCHの炭酸化を抑制し始める。これによりCHに吸収されるCO<sub>2</sub>量は減少しその他へもCO<sub>2</sub>が供給され始めCSH等の炭酸化も進んでいく。そして、CH表面上のCC析出がさらに進みCHの炭酸化が収束すると、細孔内のその他の相の炭酸化に消費されCSHの脱灰がさらに進む(図 3-20 (b))。

以上の水和生成物の炭酸化性状は、CHの炭酸化がCSHを含むその他の相の炭酸化を律速しているとも言い換えられる。これはCHの炭酸化が収束せず持続するほどCSHの炭酸化を遅らせることができることを意味し、本研究の実験結果に基づけばCO<sub>2</sub>濃度が低いほど湿度が高いほどCSHの炭酸化は遅いものと考えられる(図 2-30 (b))。

ここで、水和生成物の炭酸化性状が水セメント比ごとに違いが見られない原因について考察する。既往研究で報告されている水銀圧入法の結果によれば<sup>11)</sup>、セメント硬化体の空隙構造は水セメント比ごとに異なり、この違いが水和生成物の炭酸化に影響を与える可能性も十分に考えられる。一方、N<sub>2</sub>吸着による測定<sup>12)</sup>によれば、物質の反応性に影響が大きいと考えられるマイクロ~メソスケールの空隙構造(比表面積)においては水セメント比による違いは明確ではなく水和度が支配的な因子となると考えられる。本研究では、試験体を炭酸化前に十分水中養生した結果、水和度は水セメント比によらず同程度であった(表 3-3)。このことから、これらの試験体はナノ~ミクロスケールにおいて概ね同様の空隙構造を有していたものと考えられる。本研究において水和生成物の炭酸化性状が水セメント比に依存しなかった原因には、上記のように十分に水和が進んだ試験体を用いたことも関連しているものと考えられる。なお、以上の考察が正しいければ、水和度が違えば水セメント比が同じでも水和生成物の炭酸化性状が異なる可能性があ

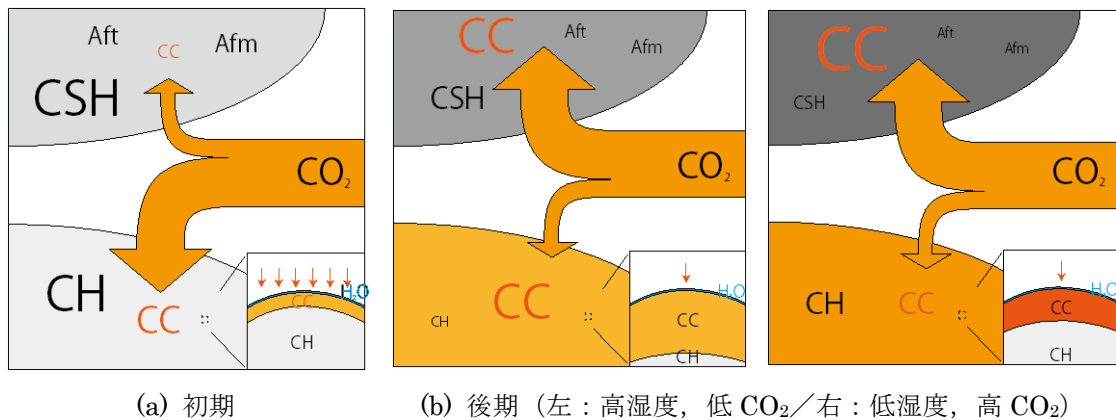


図 3-20 段階別を示した水和生成物の炭酸化性状

るとも考えられ、この点については今後明らかにしていく必要がある。

### 3.3.5.2 湿度・CO<sub>2</sub>濃度の影響

CHの炭酸化が頭打ちになる点が環境ごとに異なる原因について改めて考察する。まず、CHの炭酸化が収束するのは、析出した $\text{CC}$ がCHを覆うことでCHの炭酸化を抑制することに起因しているものと考えられる。従って、析出した $\text{CC}$ が同じでもその性質（結晶の形状や大きさ等に起因するバリア性）が異なればCHの溶解の仕方は異なると考えられる（図3-20）。炭酸化時の湿度が低い場合、CHは炭酸化せずに残存しやすいことが報告されているが<sup>3)</sup>、これは湿度が低いほどバリア性の高い $\text{CC}$ が析出するためと考えられる<sup>8),9)</sup>。さらに一部の研究によれば、CHの炭酸化の収束はバテライトの生成と関連付けられる<sup>8)</sup>。バテライトの生成は溶液中のpHが低く $\text{CO}_3^{2-}$ イオンが高い方が析出しやすいことが知られており<sup>13)</sup>、これはCO<sub>2</sub>濃度が高い場合にもバテライトが生成しやすくCH炭酸化が収束しやすい可能性を示唆するものと考えられる。本研究において、湿度が低い場合はもちろん、CO<sub>2</sub>濃度が高い場合にもCHの炭酸化が収束しやすいと考えられるのは、上記のように炭酸化環境により生成する $\text{CC}$ が異なるためと推測される。

なお、既往の研究では湿度が低い方がCHが残存しやすいことは報告されているのに対し<sup>3),14)</sup>、CO<sub>2</sub>濃度についてはCH炭酸化の収束値にそれほど影響しないことが報告されている<sup>14)</sup>。本研究の結果は、前者の報告とは符合するものの後者の報告とは異なるものと考えられる。これは、本研究では粉碎等せずにセメント硬化体として炭酸化させたことや促進中性化槽の環境調整に誤差が見られたため等の理由が考えられる。しかし、各水和生成物が水セメント比によらず同様の炭酸化性状を示すことやこの挙動が環境に依存することは明らかであり、この知見とCHの炭酸化進行予測を組み合わせれば任意の環境における水和生成物の炭酸化反応予測が可能になるものと考えられる。今後は水和生成物の炭酸化が環境ごとにどのような挙動を示すかについて更なる研究が必要である。

### 3.3.5.3 試験体寸法の影響

試験体寸法の影響について考察する。本研究では、炭酸化フロント幅に対して可能な限り小さい試験体を炭酸化させることで、任意の炭酸化度合いにおける収縮量や諸性質変化の取得を目指した。試験体厚さは1mm厚程度であり、また炭酸化させる前に調湿を行っていることから、炭酸化時の空隙内の湿度は外気に近い値であると考えられる。しかし、水和生成物の炭酸化は空隙内に液水を生成するため、この影響により空隙内の湿度は外気湿度よりも高くなっているものと考えられる<sup>2)</sup>。本研究で用いた試験体は通常の試験体よりも薄いことから上記の影響は小さいものと考えられるが、それでも外気湿度よりも空隙内湿度の方が高いものと考えられる。従って、本研究で明らかになった炭酸化性状は試験時の湿度よりもやや高い湿度における炭酸化性状であることと考えられる。

また、炭酸化過程で生成した液水は、硬化体の含水率を上昇させCO<sub>2</sub>の拡散係数は低下すると考えられる<sup>15)</sup>。この液水が硬化体外部に逸散しづらい場合、CO<sub>2</sub>が内部まで拡散せず空隙内のCO<sub>2</sub>濃度は外気よりも低くなる可能性がある。本研究の場合は、試験体が比較的薄いためこの影響は小さいと考えられたが、実際には比較的水セメント比の低いN45やN55では炭酸化の進行

### 第3章

が抑制されていたものと考えられる(図 3-12)。一方、より大きな寸法の試験体(例えばφ68mm×60mm<sup>2)</sup>)を炭酸化させる場合には、本研究で用いた試験体よりも液水の逸散が遅くなるものと考えられ炭酸化フロントにおけるCO<sub>2</sub>濃度は円盤試験体の場合よりもさらに低くなる可能性があると考えられる。炭酸化性状に与える試験体寸法等の影響について上記の関係をまとめると表 3-4 のようになる。本研究の結果からは、円盤試験体においては想定されるほど炭酸化性状に違いは見出せないが(図 3-13)、さらに試験体寸法が大きくなった場合にはこの影響が現れる可能性が合う。本研究では、CO<sub>2</sub>濃度 1%と 5%環境のみしか試験を行っていないが、試験体内部の炭酸化性状をより詳細に明らかにするには、1%よりも低いCO<sub>2</sub>濃度で試験を行う必要があると考えられる。

なお、水和生成物の炭酸化性状と外部環境依存性を明らかにするという意味では、粉末試験体を用いる手法も考えられる。しかし、粉末試験体を炭酸化させる場合とセメント硬化体を炭酸化させる場合では炭酸化に伴う性質変化(比表面積の変化)が異なる可能性がある<sup>3)</sup>。

表 3-4 炭酸化性状の試験体寸法・水セメント比依存性

	円盤試験体(本研究)		通常寸法の試験体	
	低 W/C	高 W/C	低 W/C	高 W/C
空隙内湿度	影響あり	影響小さい	高い	高い
CO <sub>2</sub> の拡散	影響あり	影響小さい	低い	低い
炭酸化フロントでの炭酸化性状	外気より高湿度, 低 CO <sub>2</sub> 濃度 <sup>(※)</sup>	外気に近い	外気よりも高湿度, 低 CO <sub>2</sub> 濃度	外気よりも高湿度, 低 CO <sub>2</sub> 濃度

(※) 実際には高水セメント比の炭酸化性状と大きな違いは見られず。

## 3.3.5.4 炭酸化性状と収縮性状の関係

最後に、上記で示した水和生成物の炭酸化性状は炭酸化収縮性状とも関連付けることができる。図 3-10 に示したように、質量増加率と収縮率の関係には変曲点が存在し変曲点以降では分布の傾きが大きくなる。この変曲点の位置は CH の炭酸化が進みやすい環境の方が右側に移動しており、同じ CO<sub>2</sub> 吸収量に対してもこのような環境の方が収縮を生じにくいことを意味している。これは CH の炭酸化の方が収縮に与える影響が小さい<sup>16</sup>ためと考えられ、図 3-21 に示す変曲点より前の段階は図 3-20 に示した「炭酸化初期」の段階であると考えられる。以上の考察に基づくと、本研究で行った実験の範囲内では、CO<sub>2</sub> 濃度が低く湿度が高い方が CH 炭酸化が継続しやすく炭酸化収縮の発生が抑制されるものと考えられる。

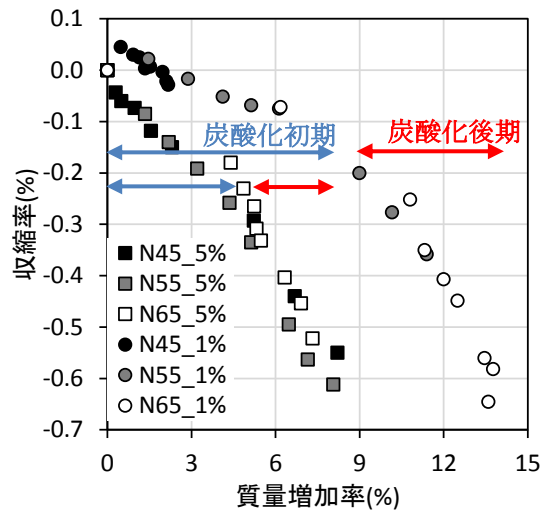


図 3-21 質量増加率に対する収縮率（再掲）

### 3.3.6 実験Ⅱのまとめ

実験Ⅱでは、炭酸化収縮性状に与える湿度・CO<sub>2</sub>濃度の影響を明らかにすることを目的とした。実験の結果、以下の知見が得られた。

#### 【CO<sub>2</sub>濃度の影響】

1. N65では、CO<sub>2</sub>濃度が低い方が質量増加が進む傾向が見られた。この原因の一部は水和生成物の炭酸化性状がCO<sub>2</sub>濃度により異なるためと考えられる。
2. 炭酸化が進行しCCの生成量が増加するほど収縮率は増加するが、CO<sub>2</sub>濃度が異なる場合には生成量と収縮率の関係は異なる。
3. CO<sub>2</sub>濃度はCHの炭酸化進行度合いに影響を与え、CO<sub>2</sub>濃度が高い場合にはCHの炭酸化は早い段階で収束し、その後はその他の相のみ炭酸化が進行する。また、本実験の範囲内においては炭酸化初期ではCHの炭酸化が先行する。

#### 【湿度の影響】

1. RH85%ではN65のみ炭酸化が進み、N45、N55では炭酸化は生じなかったと考えられる。
2. 湿度が高い場合、硬化体中のCHは速やかに炭酸化し液水を空隙内に放出すると考えられる。CHの急激な炭酸化が収束して以降は、この液水が逸散していくことで生じる乾燥収縮とその他の相の炭酸化によって生じる炭酸化収縮が同時に作用しているものと考えられる。

#### 【水和生成物の炭酸化と炭酸化収縮との関係】

1. CHの炭酸化がその他の相の炭酸化を律速していると考えられる(図3-22)。炭酸化初期ではCHの炭酸化が先行するがいずれ頭打ちとなり、その後はその他の相の炭酸化が進行する。頭打ちとなる点は炭酸化時の環境に依存する。
2. 環境依存性の原因としては、CH上に生成するCC結晶の大きさや形状等により説明できる可能性がある。
3. 炭酸化時の環境が異なる場合質量増加と収縮率の関係は異なるが、これは水和生成物の炭酸化性状と関連付けられる。
4. CO<sub>2</sub>濃度が低いor湿度が高い場合には、炭酸化収縮の発生は抑制される可能性がある。

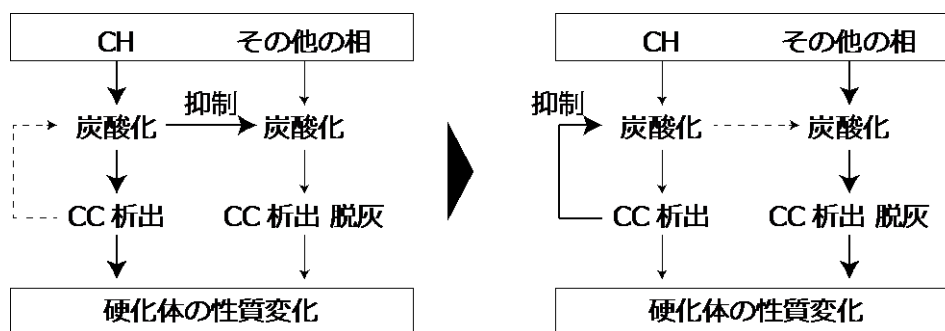


図 3-22 本章の実験結果に基づく水和生成物の炭酸化性状変化

### 3.4 まとめ

本章では、試験体内に生じる炭酸化度合いの偏りを小さくし、各炭酸化度合いに対する収縮率を直接取得することを目的として、円盤試験体を用いた実験を行った。この結果に基づいて炭酸化収縮性状への水セメント比の影響を明らかにし、炭酸化収縮メカニズムについても定性的に議論した。また、同形の試験体を用いて炭酸化収縮性状の環境（CO<sub>2</sub>濃度、湿度）依存性についても明らかにした。

以上の実験の結果から、水和生成物の炭酸化性状が外部環境に大きく影響を受け、炭酸化が進行する環境であれば収縮も生じることが示された。また、炭酸化収縮はC $\bar{C}$ の生成が進むにつれて増加していき、C $\bar{C}$ 生成量に対する収縮率の関係は炭酸化する環境が同じであれば、水セメント比に関わらず同程度であることが示された。また、この関係には変曲点が見られ、その前後で水和生成物の炭酸化性状が異なると考えられる。特に、前半では、CHの炭酸化が先行しておりこの領域が持続する環境（高湿度、低CO<sub>2</sub>）ほど収縮の発生が抑制されると考えられる。

一方、炭酸化収縮に関わる物性値、すなわち固相体積、空隙構造、水分保持特性、弾性係数等が炭酸化による相組成の変化とどのように関連付けられるかは議論できていない。次章ではこの点についてより詳細に議論していく。

## 参考文献

- 1) Morandea, A., Thierry, M. and Dangla, P.: Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 56, pp. 153–170, 2014.
- 2) Thiery, M., Villain, G., Dangla, D. and Platret, G.: Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 37, No. 7, pp. 1047–1058, 2007.
- 3) 金尚奎, 田口尚, 大場陽子, 鶴見敬章, 坂井悦郎, 大門正機: 水酸化カルシウムおよびケイ酸カルシウム水和物の炭酸化反応, *無機マテリアル*, Vol. 2, No. 254, pp. 18–25, 1995
- 4) Castellote, M. et al.: Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations, *Mater. Struct.*, Vol. 42, No. 4, pp. 515–525, 2009
- 5) Chen, J., Thomas, J. and Jennings, H.: Decalcification shrinkage of cement paste, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 36, No. 5, pp. 801–809, 2006.
- 6) 魚本健人 and 高田良章, “コンクリートの中酸化速度に及ぼす要因,” *土木学会論文集*, vol. 17, no. 451, pp. 119–128, 1992.
- 7) P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, and V. Baroghel-Bouny, “Predicting Ca(OH)<sub>2</sub> content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 255–265, 2004.
- 8) I. Galan, F. P. Glasser, D. Baza, and C. Andrade, “Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 68–77, 2015.
- 9) P. López-Arce, L. S. Gómez-Villalba, S. Martínez-Ramírez, M. Álvarez de Buergo, and R. Fort, “Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs,” *Powder Technol.*, vol. 205, no. 1–3, pp. 263–269, 2011.
- 10) G. Villain, M. Thiery, and G. Platret, “Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 8, pp. 1182–1192, 2007.
- 11) D. Windslow and S. Diamond, “A Mercury Porosimetry Study of the Evolution of Porosity in Portland Cement: Technical Publication,” *Joint Highway Research Project*, 1969.
- 12) M. C. Garci Juenger and H. M. Jennings, “The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 6, pp. 883–892, 2001.
- 13) T. Ogino, T. Suzuki, and K. Sawada, “THE RATE AND MECHANISM OF POLYMORPHIC TRANSFORMATION OF CALCIUM CARBONATE IN WATER,” *J. Cryst. Growth*, vol. 100, pp. 159–167, 1990.
- 14) R. M. Dheilly, J. Tudo, Y. Sebaibi, and M. Quéneudec, “Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)<sub>2</sub>,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 155–161, 2002.
- 15) Y. F. Houst and F. H. Wittmann, “Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1165–1176, 1994.
- 16) E. G. Swenson and P. J. Sereda, “Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement,” *J. Appl. Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 111–117, 1968.



## 4. 炭酸化に伴う諸性質の変化

はじめに

実験概要

結果と考察Ⅰ：空隙率・密度

結果と考察Ⅱ：比表面積・空隙構造

まとめ

参考文献

## 4.1 はじめに

### 4.1.1 本章の目的

セメント硬化体は炭酸化によってその相組成が変化する。これに伴って密度，空隙率，空隙構造等に変化が生じ，硬化体の弾性係数や体積変化駆動力が変化する事で，セメント硬化体全体として収縮が生じているものと考えられる。本章では特に硬化体自体の性質変化に着目し，これを熱重量分析の結果に基づいて分析することで炭酸化との関係性を明らかにすることを目的とする。

ここで，本章で対象とするのは図に示す現象のうち枠線で囲まれた部分であり，上でも述べた通り硬化体自体に生じる性質変化である。その後生じる硬化体内での力の釣り合いの変化については次章で取り扱う。また，硬化体自体に生じる性質変化のうち収縮現象に関わるものとしては，空隙率，空隙構造，力学特性が考えられるが，本研究ではそれぞれ含水率，比表面積，密度によってこれら进行评估することとする。

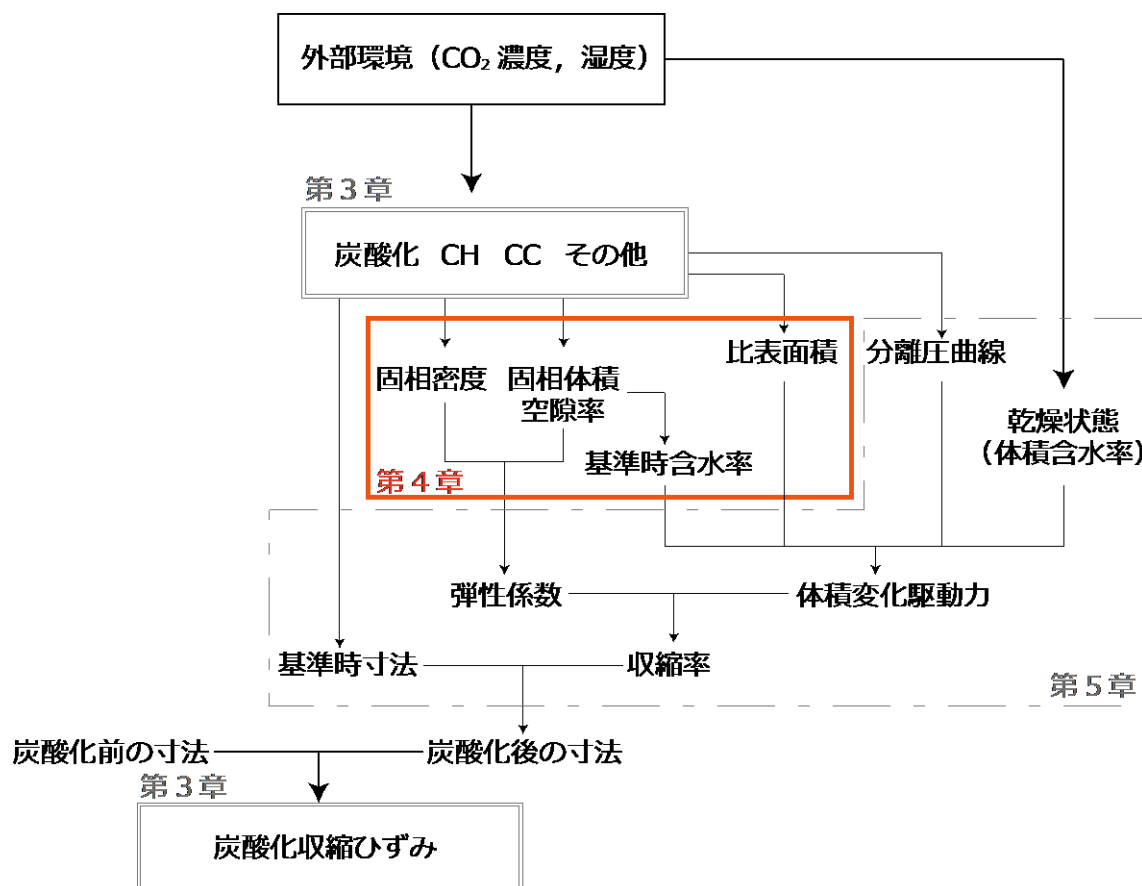


図 4-1 本章で取り扱う現象

## 4.1.2 諸性質変化の評価方法

### 4.1.2.1 空隙率

空隙率の変化については CH の炭酸化による空隙率変化は理論的に算出できるものの<sup>1),2)</sup> (詳細は後述), その他の相, 特に CSH の炭酸化による空隙率変化を算出するのは現状困難である。これは, 炭酸化反応前後で CSH の固相体積がどのように変化するかについての知見が極めて少ないためである<sup>3)</sup>。また, CSH の炭酸化はセメント硬化体の空隙率に影響を与え, その影響は CH のそれよりも大きいことが知られているが, この影響が硬化体の水セメント比や炭酸化時の環境ごとにどのように変化するかについても不明である。そこで, 本章ではこれらの点について体積含水率等の測定を通して明らかにする。

### 4.1.2.2 力学特性

弾性係数等の力学特性は炭酸化の進行に伴って増加することが知られている<sup>4),5)</sup>。これは新たに生成した C $\bar{C}$ が空隙を埋め応力を負担することや応力を負担する固相の弾性係数自体が変化することに起因していると考えられる。しかしこれまでのところ, セメント硬化体の力学特性が炭酸化に伴ってどのように変化するかを取り扱った研究は少ない。

ここで, 五十嵐ら<sup>6)</sup>により水和過程のセメント硬化体の弾性係数  $E$  は, かさ密度  $\rho$  やゲルスペース比  $X$  (未水和セメント以外の体積のうち水和生成物が占める体積の割合) を用いて以下の式で表現されることが報告されている。水和過程とは異なり炭酸化過程の場合はゲルスペース比  $X$  を定義が困難であり, この式の形式をそのまま炭酸化に伴う力学特性の評価に用いることはできないと考えられる。しかし, 炭酸化に伴う相組成の変化から弾性係数の変化を評価できる可能性を示すものであり, 本研究ではまずかさ密度の評価をすることとした。ゲルスペース比の定義や実際の弾性係数変化の評価については, より詳細な分析が必要であり今後の課題としたい。

$$E = E_0 \rho \left( X + \frac{X_e}{\rho} \right) \quad (4-1)$$

ここで,  $E_0$ (km<sup>2</sup>/sec.<sup>2</sup>),  $X_e$ (g/cm<sup>3</sup>): 材料定数である。

### 4.1.2.3 空隙構造

空隙構造の変化については本研究では水蒸気吸着による BET 比表面積を用いて評価することとした。この比表面積は次章で扱う体積変化駆動力の算出に必要な指標であり<sup>7),8)</sup>, 炭酸化に伴ってどのように変化するかを明らかにする必要がある。ただし, 空隙構造の評価として H<sub>2</sub>O 比表面積を用いることには注意が必要である。すなわち, 吸着質となる水分子は吸着媒表面の親水基と水素結合を形成する。従って, 一般的に空隙構造評価に用いられる N<sub>2</sub> 吸着や水銀圧入法等とは測定結果の持つ意味合いが異なると考えられる。しかし, 先にも述べたとおり, セメント硬化体の体積変化を評価する上で H<sub>2</sub>O 比表面積の測定は有効な手段の一つであり, また, セメント硬化体に特有の微小な空間 (N<sub>2</sub> ではアクセスできない<sup>9)</sup>) を含めて評価することが可能である。さらに, 体積変化だけでなく物質移動抵抗性 (拡散経路超) とも関係があることが指摘されている<sup>10),11)</sup>。以上の理由から空隙構造変化の評価手法として H<sub>2</sub>O 比表面積を用いることとした。

## 4.2 実験概要

### 4.2.1 試験体

3.3節で用いた試験体のうち、60%RHで炭酸化させたものを用いた(CO<sub>2</sub>濃度=1,5%)。材齢は表3-2に再掲する通りであり、3.3節と同様の手順で調湿、炭酸化させた。

表 4-1 測定に用いた試験体の材齢

N45	N55	N65
409日	412日	413日

### 4.2.2 測定方法

#### 4.2.2.1 密度・含水率

炭酸化に伴うセメント硬化体の固相や空隙率の変化を評価することを目的として、密度および含水率を測定した。かさ密度 $d_{ap}$ 、固相密度 $d_{sol}$ 、質量含水率 $w_{mass}$ 、体積含水率 $w_{vol}$ はそれぞれ以下の式を(4-2)~(4-5)用いて算出した。なお、飽水時の質量は試験体を脱気下で液水に4時間浸し、その後表面の水分をよく拭き取った後測定した質量である。水中質量は飽水質量を測定したすぐ後に測定した。絶乾質量はこれらの手順の後、105°Cに調整した電気炉で24時間乾燥させた後の質量とした。

$$d_{ap} = \frac{m_{sat}}{\rho_w(m_{sat} - m_w)} \quad (4-2)$$

$$d_{sol} = \frac{m_{dry}}{\rho_w(m_{dry} - m_w)} \quad (4-3)$$

$$w_{mass} = \frac{m_{sat} - m_{dry}}{m_{dry}} \quad (4-4)$$

$$w_{vol} = \frac{m_{sat} - m_{dry}}{m_{sat} - m_w} \quad (4-5)$$

ここで、 $m_{sat}$ ：飽水時の質量(g)、 $m_w$ ：水中質量(g)、 $m_{dry}$ ：絶乾質量、 $\rho_w$ ：20°Cにおける水の密度(=0.998g/cm<sup>3</sup>)である。

#### 4.2.2.2 BET 比表面積

蒸気吸着試験により BET 比表面積を測定した。測定には分析用の試料を用い、メノウ乳鉢で粉碎後 105°C 乾燥炉において 3 時間乾燥させ絶乾質量を測定した。その後、11.3, 23.1, 33.1%RH に調湿したデシケーター内でそれぞれ 7 日間静置し、各湿度における質量と絶乾質量から吸着量を算出した。これらの吸着量から BET 多点法により BET 比表面積を算出した。なお、ここで用いたデシケーターは吸着過程での試験体の炭酸化を防ぐため N<sub>2</sub> パージを行っており、調湿は飽和塩法 (LiCl, CH<sub>3</sub>COOK, MgCl<sub>2</sub>) により行った。

## 4.3 結果と考察 I : 空隙率・密度

### 4.3.1 測定結果の概要

式(4-2), (4-3)を用いてかさ密度および固相密度を算出した。まず, かさ密度の経時間変化を図 4-2 に示す。各試験体のかさ密度は炭酸化の進行に伴って増加していることが分かる。これは水和生成物の炭酸化によって生成した  $\text{CC}$  が空隙と置き換わることや固相自体の密度が変化したことにより生じているものと考えられる。

次に, 固相密度の経時変化を図 4-3 に示す。図から炭酸化後の固相密度は基本的に増加していることが分かる。これ硬化体内の水和生成物が炭酸化され比較的密度の大きい  $\text{CC}$  に置き換わることで生じていると考えられ, かさ密度の増加にも一定の影響があるものと考えられる。一方,  $\text{CO}_2=5\%$  の場合, N55, N65 では一時的に固相密度が増加した後 5 日付近を境に低下し始めていることが分かる。この原因については,  $\text{CSH}$  の脱灰が進行し分解されたことでシリカゲルが生成したためと考えられる。

図 4-4 に再飽水時の体積含水率の経時変化を示す。図からいずれの試験体においても炭酸化の進行に伴って含水率は低下していることが分かる。これは, セメント硬化体内の空隙が  $\text{CC}$  の析出によって減少したためと考えられ, この傾向はかさ密度の増加傾向と対応しているものと考えられる。

以上で見てきたように, 炭酸化に伴って固相の密度が変化し空隙中の液水が減少すると考えられる。炭酸化過程で生じる収縮を以上の物性値の変化に基づいて考察すると, 体積変化駆動力を受ける骨格自体が炭酸化に伴って収縮すると同時に, 硬化体内の液水が逸散することで生じる体積変化駆動力の変化によって見かけの収縮が生じているものと考えられる。

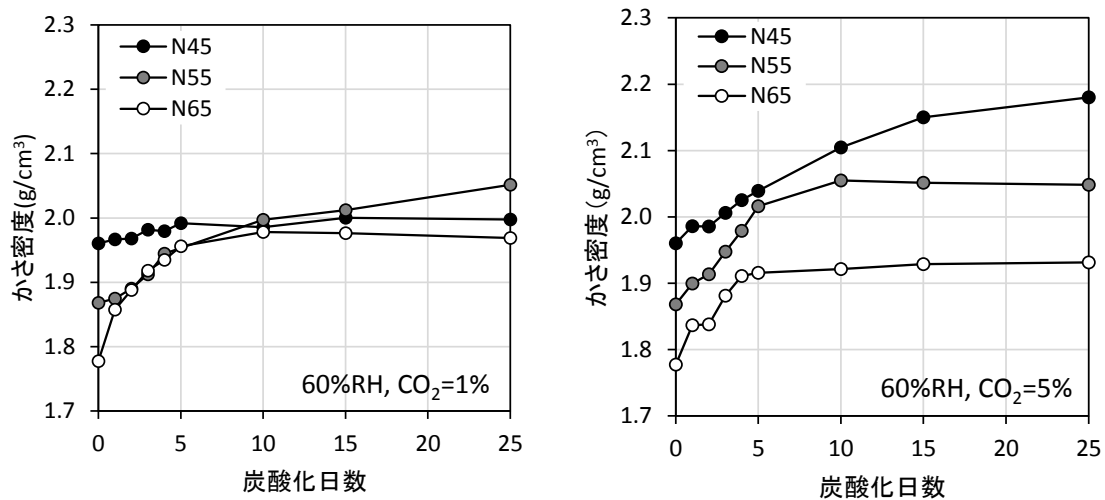


図 4-2 かさ密度の経時変化

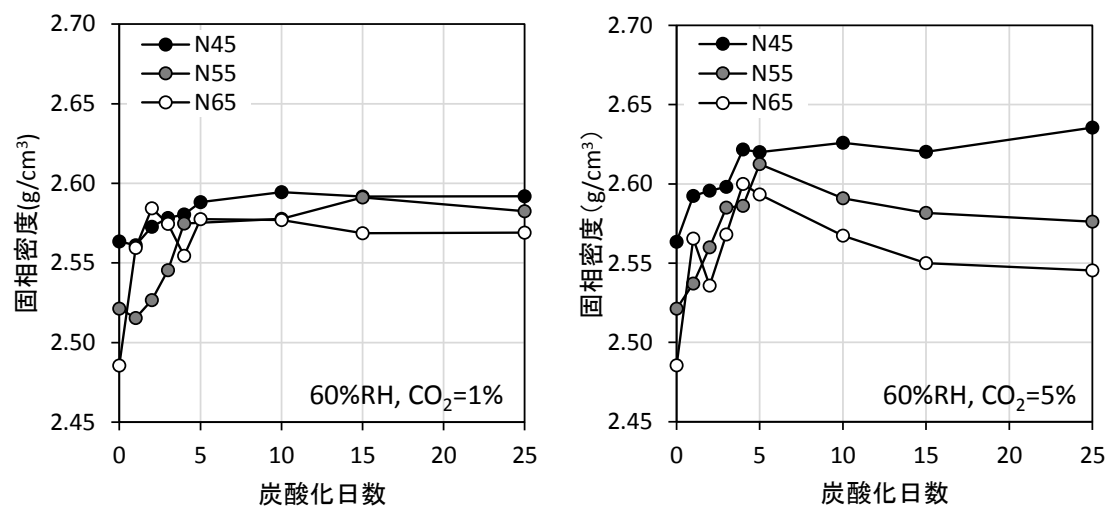


図 4-3 固相密度の経時変化

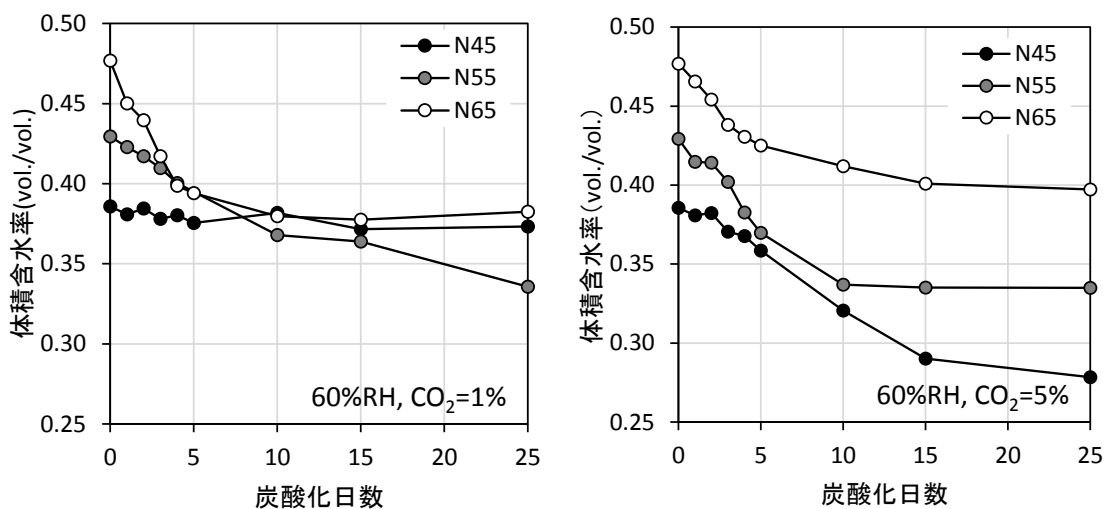


図 4-4 体積含水率の経時変化 (再飽水時)

### 4.3.2 空隙率

炭酸化による空隙構造の変化に伴ってセメント硬化体内の液水は減少していくと考えられる。液水量の減少は、硬化体内で作用する体積変化駆動力に変化をもたらすと考えられ、炭酸化収縮メカニズムを明らかにする第一歩として評価する必要がある。本節では、前章で示した熱重量分析の結果と体積含水率（飽水時）、密度等のデータに基づいて、炭酸化による相組成の変化と硬化体中の液水との関係について検討する。なお、本項では、体積含水率を空隙率として扱うこととする。

#### 4.3.2.1 炭酸化に伴う固相・液相の体積割合

図 4-5 に炭酸化後に再飽水させたセメント硬化体における CH 相、 $\text{C}\bar{\text{C}}$ 相、その他の相および液相の体積割合の経時変化を示す。なお、ここで示す各相の割合の合計は全ての炭酸化日数において 1.0 と仮定している。また、CH 相および $\text{C}\bar{\text{C}}$ 相の固相中の体積モル濃度は、熱重量分析における 105°C 時点の質量と 105°C 24 時間乾燥後の質量が同じ乾燥状態であると仮定して、以下の式により求めている。CH および $\text{C}\bar{\text{C}}$ のモル体積はそれぞれ表 4-2 の値を用いた（ $\text{C}\bar{\text{C}}$ は全てカルサイトと仮定）。

$$\bar{n}_i = \dot{n}_i \cdot d_s \cdot (1 - \phi_{\text{carb}}) \quad (4-6)$$

ここで、 $\bar{n}_i$ ：バルク体積中に含まれる生成物の体積モル濃度(mol/L)、 $\dot{n}_i$ ：105°C 時点の質量を基準とした場合の固相中に含まれる生成物の質量モル濃度(mol/kg)、 $d_s$ ：105°C 24 時間乾燥を基準に測定した固相密度(kg/L)、 $i$ ：CH または $\text{C}\bar{\text{C}}$ 、 $(1 - \phi_{\text{carb}})$ ：固相体積割合(vol./vol.)である。

図から炭酸化の進行に伴って固相（CH、 $\text{C}\bar{\text{C}}$ およびその他の相）の割合が増加していき液水の体積割合が低下していることが確認できる。また固相内の割合を見ると、CH やその他の相の体積が減少していくのに対し、 $\text{C}\bar{\text{C}}$ の割合が増加していく様子も確認できる。これは、硬化体中の水和生成物は溶解あるいは脱灰することで体積が減少するのに対し、 $\text{C}\bar{\text{C}}$ が新たに生成し体積が増加していることを表しているものと考えられる。次章では上記のような固相体積変化と空隙率の減少に関して、各水和生成物の空隙率減少への寄与という観点から検討を加える。

表 4-2 各生成物のモル体積(cm<sup>3</sup>/mol) <sup>1)</sup>

水酸化カルシウム	炭酸カルシウム		
	カルサイト	バテライト	アラゴナイト
33.1	36.9	37.8	34.0

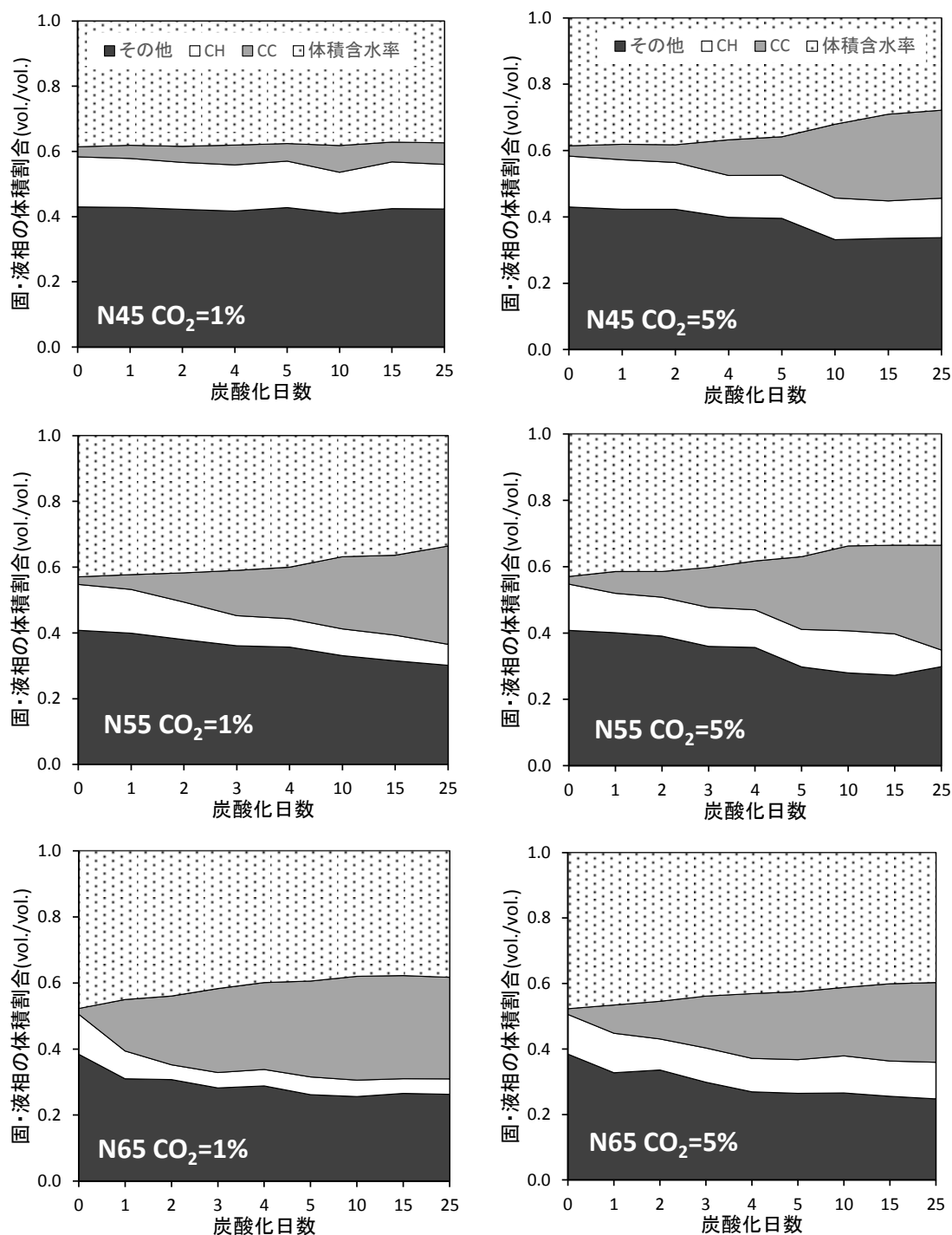


図 4-5 液相・固相の体積割合の経時変化



## 4.3.2.2 各水和生成物の炭酸化と空隙率変化への寄与

セメント硬化体中の水和生成物は炭酸化によって消費され代わりに $\text{C}\bar{\text{C}}$ を生成する。この過程は例えば式(4-7), (4-8)のように表すことができ、反応後の固相体積の方が反応前よりも大きい場合には空隙が充填され空隙率は低下していくものと考えられる。



$\text{s}$  : 反応前の固相,  $\text{s}$  : 反応後の固相。

今、セメント硬化体全体の体積は変化せず固相の体積変化が全て空隙率の変化に寄与すると仮定すると (図 4-6), 空隙率の変化は各水和生成物の炭酸化による寄与の合算した式(4-9)で表せる。本研究の場合, CH およびその他の相の炭酸化を扱っているので式(4-9)は式(4-10)のように書ける。

$$\phi_0 - \phi_{\text{carb}} = \Delta\phi = \sum \Delta\phi_i \quad (4-9)$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{CH}} + \Delta\phi_{\text{others}} \quad (4-10)$$

ここで,  $\phi_0$  : 20°C, 60%RH で乾燥させた後再吸水させて測定した空隙率(vol./vol.),  $\phi_{\text{carb}}$  : 20°C, 60%RH で炭酸化させた後再吸水させて測定した空隙率(vol./vol.),  $\Delta\phi$  : 空隙率の変化(vol./vol.),  $\Delta\phi_i$  : 水和生成物 i の炭酸化による空隙率変化への寄与(vol./vol.),  $\Delta\phi_{\text{CH}}$  : CH 炭酸化の空隙率変化への寄与(vol./vol.),  $\Delta\phi_{\text{others}}$  : CH 以外の相の炭酸化の空隙率変化への寄与(vol./vol.)である。

まず, CH の炭酸化によって変化する空隙率について検討する。CH が炭酸化する場合, 消費された CH と同モルの $\text{C}\bar{\text{C}}$ に置き換わることから, CH の炭酸化による空隙率の変化 $\Delta\phi_{\text{CH}}$ は CH および $\text{C}\bar{\text{C}}$ のモル体積を用いて式(4-11)のように表せる。

$$\Delta\phi_{\text{CH}} = (\bar{m}_{\text{C}\bar{\text{C}}} - \bar{m}_{\text{CH}}) \cdot \bar{n}_{\text{C}\bar{\text{C}}}^{\text{CH}} \quad (4-11)$$

ここで,  $\bar{n}_{\text{C}\bar{\text{C}}}^{\text{CH}}$  : 固相中に含まれる CH 由来の $\text{C}\bar{\text{C}}$  の体積モル濃度(mol/L app.),  $m_{\text{C}\bar{\text{C}}}$ ,  $m_{\text{CH}}$  :  $\text{C}\bar{\text{C}}$ , CH のモル体積(L/mol),  $\bar{m}_{\text{CH}}$ および $\bar{m}_{\text{C}\bar{\text{C}}}$  : CH および $\text{C}\bar{\text{C}}$ のモル体積(L/mol)である。

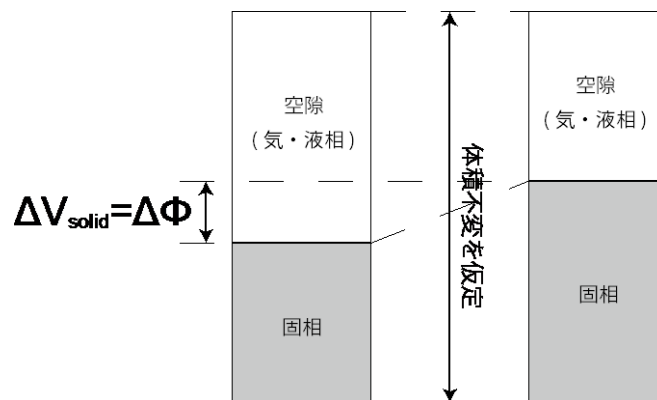


図 4-6 固相の体積変化 $\Delta V_{\text{solid}}$ と空隙率変化 $\Delta\phi$

## 第 4 章

次に、その他の相の空隙率変化に対する寄与であるが、これについては直接算出することは困難である。これは、本研究ではその他の相の組成が不明であること、その他の相の大部分を占めると考えられる CSH の炭酸化後のモル体積等のデータが不十分であることが原因である。そこで、本項ではまず、その他の相の空隙率変化への寄与を全空隙率変化から CH の寄与を差し引くこととした。

$$\Delta\phi_{\text{others}} = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{CH}} \quad (4-12)$$

以上の式を用いることで空隙率の変化への CH およびその他の相の寄与をそれぞれ求めることが可能となる。生成した  $\text{C}\bar{\text{C}}$  は全てカルサイトであることを仮定し、生成物のモル体積として表 4-2 の値を用いると、図 4-7 のように相ごとに見た空隙率変化への寄与の経時変化を得る。図から炭酸化の進行に伴って各試験体の空隙率が減少していることが分かる。また、空隙率の全変化分に対する CH 炭酸化の寄与は、極めて小さいことが分かる。これは単位モル当たりの CH 炭酸化の寄与が比較的小さい上<sup>2)</sup>、本研究では多くの CH が炭酸化せずに残存していたことによるものと考えられる。次項では図で得られた空隙率寄与のうち、CH 以外の相の炭酸化の寄与について分析を行う。

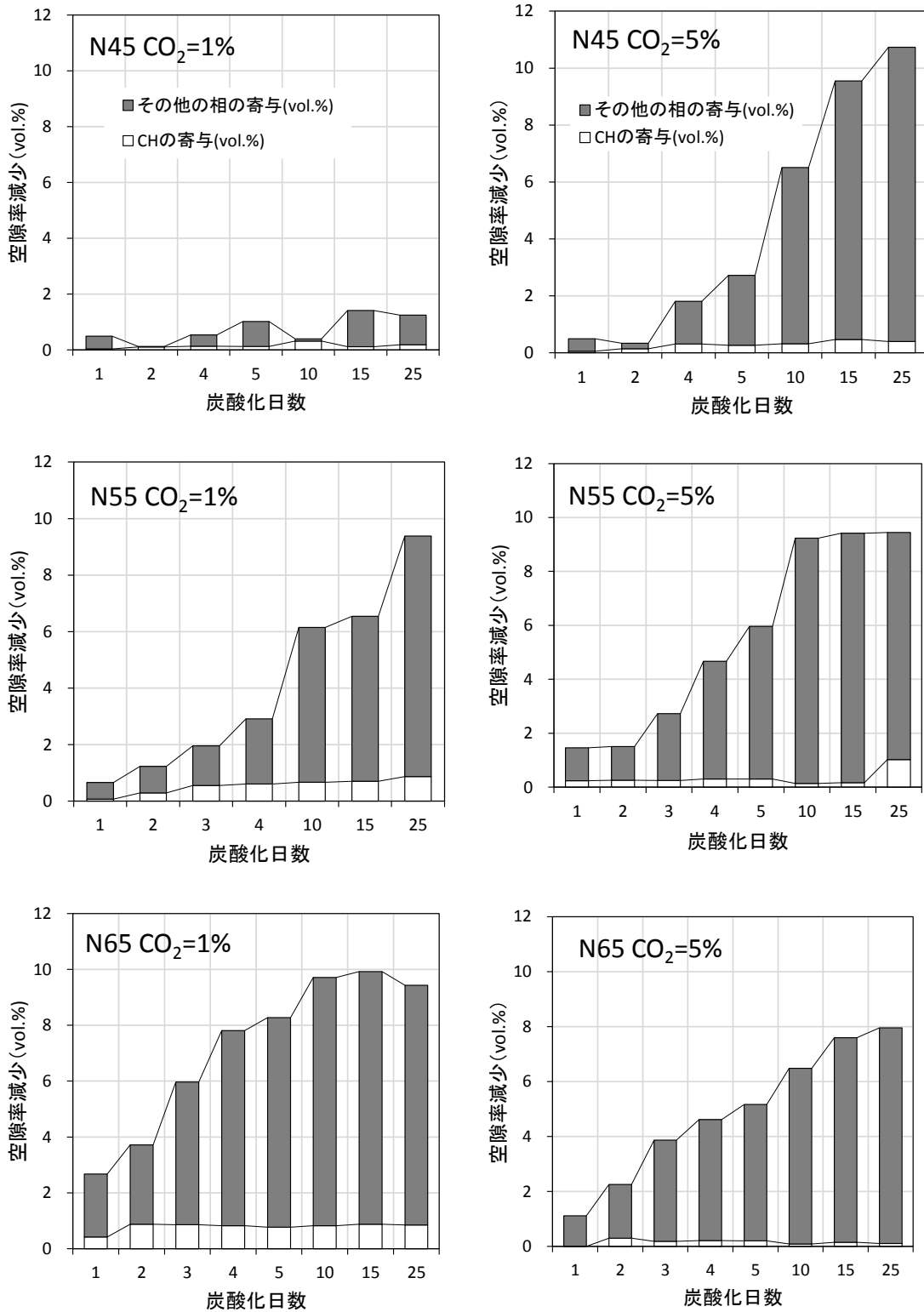


図 4-7 空隙率の変化と水和生成物炭酸化の寄与

## 4.3.2.3 その他の相の炭酸化の寄与

図 4-7 から得られた CH 以外の相の炭酸化の空隙率への寄与と  $\bar{C}\bar{C}$  量との関係を図 4-8 に示す。図からその他の相の炭酸化が進行し  $\bar{C}\bar{C}$  の生成量が増加するほどその他の層の空隙率への寄与が増加していることが分かる。これは、その他の相の炭酸化が進行するほど、溶脱・脱灰によりその他の相自体から体積が失われるのに対し、新たに生成した  $\bar{C}\bar{C}$  が空隙を充填したことで生じると考えられる。このことから、その他の相の空隙率寄与  $\Delta\phi_{\text{others}}$  は、新たに生成した  $\bar{C}\bar{C}$  の体積と溶脱・脱灰に伴うその他の相の体積減少 ( $V_0 - V_{\text{carb.}}$ ) を用いて式(4-13)のように表現できる。

$$\Delta\phi_{\text{others}} = \bar{m}_{\bar{C}\bar{C}} \cdot \bar{n}_{\bar{C}\bar{C}}^{\text{others}} - (V_0 - V_{\text{decal}}) \quad (4-13)$$

ここで、 $\bar{n}_{\bar{C}\bar{C}}^{\text{others}}$  : その他の相由来の  $\bar{C}\bar{C}$  の体積モル濃度 (mol/L), ( $V_0 - V_{\text{decal}}$ ) : その他の相が炭酸化によって失う体積割合 (vol./vol.) である。

まず、式(4-13)を基づいてその他の相の体積減少 ( $V_0 - V_{\text{decal}}$ ) を求める。 $(V_0 - V_{\text{decal}})$  は、図 4-8 に示した  $\Delta\phi_{\text{others}}$  (縦軸の値) と  $\bar{C}\bar{C}$  生成による体積増加との差として求めることができる。実際に  $(V_0 - V_{\text{decal}})$  を求めた結果を図 4-9 に示す。ここでは、単位体積当たりから失われる  $\text{Ca}^{2+}$  量と比較することを目的として、図の横軸はその他の相由来の  $\bar{C}\bar{C}$  量としている。この結果から、両者の関係は調合によらず同様の直線上に分布していることが分かる。また、異なる  $\text{CO}_2$  濃度においても直線の傾きは大きく変化しないことが分かる。従って、その他の相が炭酸化することで減少する空隙率は、その他の相の単位体積当たりの  $\text{Ca}^{2+}$  量と線形関係にあり、この関係は調合や炭酸化する際の  $\text{CO}_2$  濃度によらず概ね同様であると考えられる。

また、図 4-9 では、その他の相の体積割合減少と併せて、CH が溶解することで失われる固相体積についても示してある。その他の相の分布と CH の理論直線とを比較するとその他の相の分布の傾きの方が CH の傾きよりも小さいことが分かる。このことは、それぞれの相の炭酸化が空隙率の変化に与える影響が異なることを示しており、その他の相の炭酸化の方が元の体積減少率が小さい分、単位  $\text{Ca}^{2+}$  当たりの空隙率減少への寄与が大きいものと考えられる。この傾向は既往研究でも指摘されている通りであり<sup>2)</sup>、本研究の分析ではこの傾向を再確認する結果となった。ただし、その他の相の分布の傾きは、本研究と既往研究とでやや異なっており、本研究の結果は傾きが大きい (空隙率減少への寄与は小さい)。この違いについては、試験体の使用材料、空隙率や  $\bar{C}\bar{C}$  生成量の測定方法が異なることに起因しているものと考えられる<sup>12)</sup>。いずれにしても、本研究の実験条件における空隙率の変化について以下のことが確認できたと言える。

- ① CH その他の相とで炭酸化による空隙率への寄与は異なり、その他の相の方が単位  $\text{Ca}^{2+}$  当たりの空隙率寄与が大きい。
- ② 単位  $\text{Ca}^{2+}$  当たりの空隙率寄与水セメント比や  $\text{CO}_2$  濃度が異なる場合でも概ね同様である。

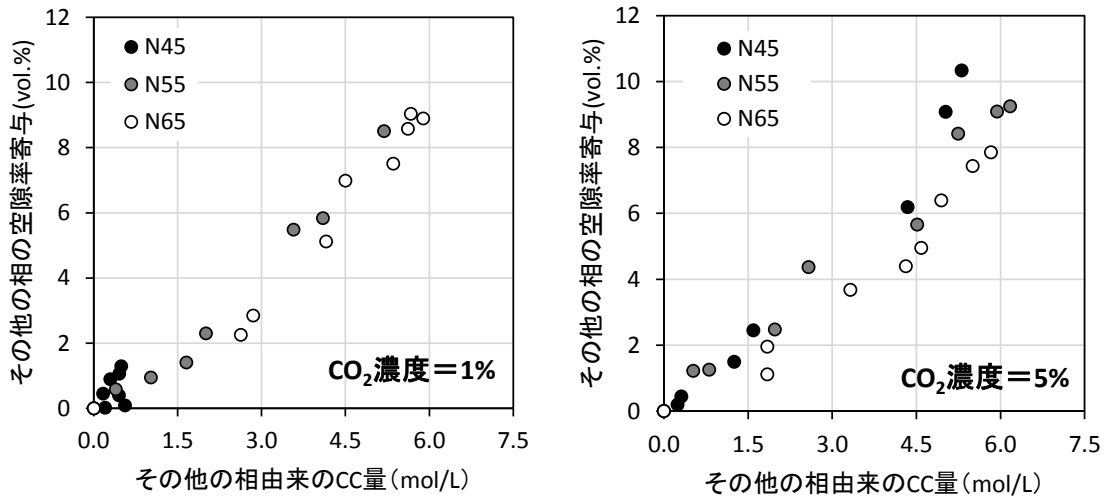


図 4-8 単位体積モル濃度当たりの空隙率減少

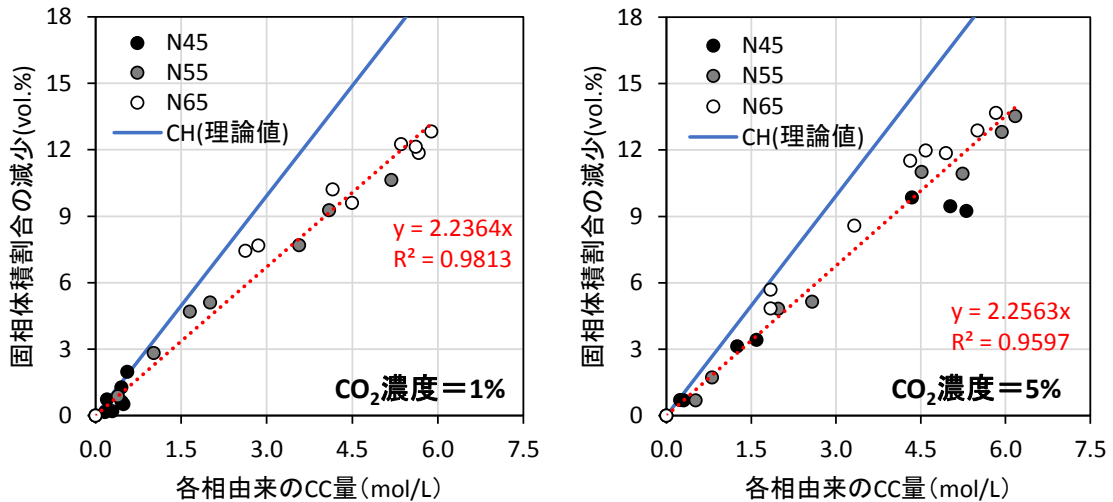


図 4-9 その他の相の炭酸化による空隙率変化から  $\bar{C}\bar{C}$ 分を差し引いた際の固相体積変化

#### 4.3.2.4 空隙率・固相密度の評価手法

次に、水和生成物の炭酸化と空隙率変化の関係を評価する手法について検討する。前項で示した関係はすべて  $\bar{C}\bar{C}$  の体積モル濃度に基づいて評価を行っていた。しかし、その算出には空隙率が既知でなければならず (式(4-6)参照) 任意の炭酸化度合いに対する空隙率変化を予測することはできない。そこで、本稿では前項までで用いた体積モル濃度に代えて、バルク中の全 CaO 量に対する炭酸化率として  $\bar{C}\bar{C}$  量を表現し、固相体積変化 (空隙率変化) を評価することとした。

式(4-10)でも示した通り、本研究では空隙率の変化を CH の寄与およびその他の相の寄与に分類して評価した。まず、CH の寄与を表す式(4-11)は、炭酸化前のバルク中に含まれる CaO 量  $\bar{m}_{total}$  が既知とすると以下のように変形できる。

$$\Delta\phi_{CH} = (\bar{m}_{\bar{C}\bar{C}} - \bar{m}_{CH}) \cdot R_{\bar{C}\bar{C}}^{CH} \cdot \bar{m}_{total} \quad (4-14)$$

ここで、 $R_{\bar{C}\bar{C}}^{CH}$  : バルク中の全 CaO 量に対する CH 由来  $\bar{C}\bar{C}$  量 (mol/mol) である。この値は、熱重

量分析の結果ならびに使用セメントの組成から求められるものと考えられる。また、 $\bar{m}_{total}$ は炭酸化前の熱重量分析や空隙率，固相密度の測定結果から式(4-15)のように算出できると考えられ，バルク体積が全炭酸化材齢に渡って一定と仮定すれば不変と考えられる。

$$\bar{m}_{total} = (1 - \Delta\phi_0) \cdot d_{sol} \cdot (1 - \dot{m}_{105-1050}) \cdot M_{total} \quad (4-15)$$

ここで， $\dot{m}_{105-1050}$ ：熱重量分析により求めた強熱後の固相の質量減少率(g/g)， $M_{total}$ ：使用セメント中に含まれる CaO 量(mol/g)である。

次に，その他の相の寄与について検討する。まず，式(4-13)の第1項， $\bar{C}\bar{C}$ 生成に関わる空隙閉塞分は CH の場合と同様に变形して下のように表せる。

$$\Delta\phi_{others} = \bar{m}_{\bar{C}\bar{C}} \cdot R_{\bar{C}\bar{C}}^{others} \cdot \bar{m}_{total} - (V_0 - V_{decal}) \quad (4-16)$$

ここで， $R_{\bar{C}\bar{C}}^{others}$ ：バルク中の全 CaO 量に対するその他の相由来 $\bar{C}\bar{C}$ 量(mol/mol)である。

一方， $(V_0 - V_{decal})$ について以下に考察する。前項では CH の寄与や既往研究の結果との比較のため， $(V_0 - V_{decal})$ に対して各相由来の $\bar{C}\bar{C}$ 量との関係について検討を行った。本項では，空隙率変化の予測を念頭において全 CaO 量に対する $\bar{C}\bar{C}$ 量を用いて $(V_0 - V_{carb.})$ の評価を行う。

図 4-10 に CaO 量換算した $\bar{C}\bar{C}$ 量に対するその他の相の体積変化の関係を示す。先の図 4-9 での比較と同様に，両者の関係は調合や炭酸化時の  $\text{CO}_2$  濃度によらず概ね同様の分布を示していると考えられる。このことから，以下の式(4-17)に基づいて両者の関係を線形近似するとその傾き $\alpha$ は 0.267 となる( $R^2=0.985$ )。なお，この値は試験体作製時の使用材料や炭酸化する際の環境により変動するものと考えられる。また，水和反応等による空隙構造の変化が無視できない材齢・期間においては，そもそも式(4-17)で示した線形関係が成り立たないものと考えられる。しかし適切な条件下であれば，式(4-14)，(4-15)，(4-17)や $\alpha$ ，熱重量分析等の結果から炭酸化後の空隙率変化を評価できるものと考えられる。

$$(V_0 - V_{decal}) = \alpha \cdot R_{\bar{C}\bar{C}}^{others} \quad (4-17)$$

$$\alpha = 0.267 \quad (4-18)$$

ここで， $R_{\bar{C}\bar{C}}^{others}$ ：全 CaO 量に対するその他の相由来の $\bar{C}\bar{C}$ 量(mol %)である。

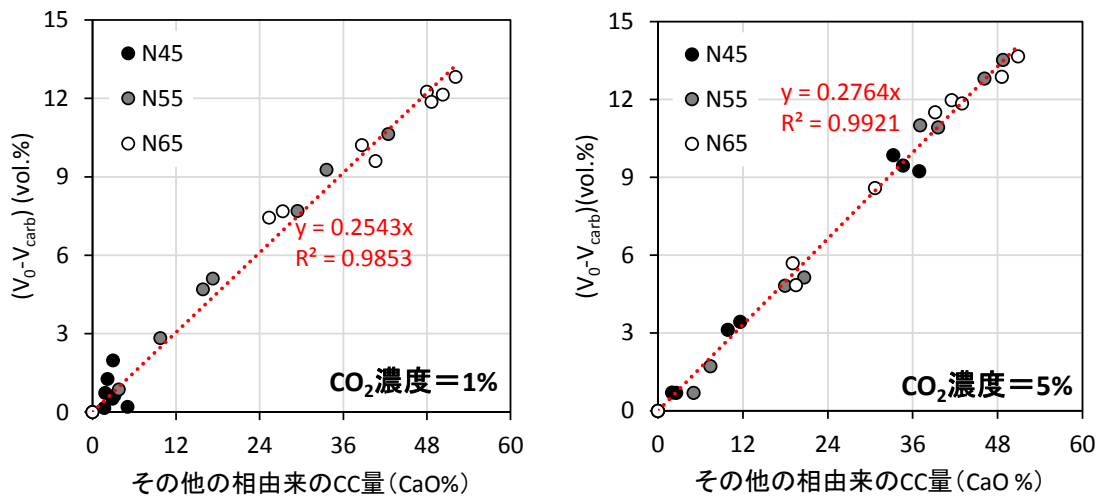


図 4-10 CH およびその他の相が炭酸化することで失われる固相の体積

### 4.3.3 密度

セメント硬化体のかさ密度はその力学的性質と深く関わっており、炭酸化に伴ってかさ密度が上昇することで弾性係数も上昇していくものと考えられる。本項では炭酸化過程における弾性係数の変化を評価する前段として、図 4-2 で示したかさ密度の変化を炭酸化に伴う相組成と関連付けて分析する。

#### 4.3.3.1 かさ密度および固相密度・空隙率

セメント硬化体のかさ密度は、空隙率 $\phi$ や固相密度 $d_s$ 等を用いて式(4-21)のように表せる。前項までで炭酸化に伴う空隙率変化について考察し、炭酸化前のセメント硬化体の物性値と炭酸化後の熱重量分析の結果によって空隙率変化を評価できることを示した。固相密度 $d_s$ についても熱重量分析等の結果を用いて評価ができれば、かさ密度を得られる可能性がある。

$$d_{ap} = \frac{\phi \cdot d_w + (1 - \phi) \cdot d_s}{\phi + (1 - \phi)} \quad (4-19)$$

ここで $d_w$ ：液水の密度(=0.998g/cm<sup>3</sup>)である。

以上のことから本項目 4.3.3.1 では炭酸化に伴う固相密度の変化について、固相組成の観点から検討を加える。まず、本研究で測定した固相密度については先にも述べた通りであり(図 4-3, 図 4-11)、炭酸化に伴って基本的に増加する。これは各水和生成物に対して比較的密度の大きい $CC\bar{C}$ が生成することで固相全体の密度が押し上げられた結果と言える。しかし、中には10日以上炭酸化で密度の低下を示す調合も見られた。 $CH$ の密度は不変であり、生成する $CC\bar{C}$ はいずれの多形であっても密度が上昇する方向に作用することを考えると、炭酸化に伴う固相密度の低下はその他の相の密度が影響しているものと考えられる。

ここで、本研究でその他の相として扱う相には、 $CSH$ やエトリンガイト、モノサルフェート等が含まれているものと考えられる。エトリンガイトやモノサルフェートに関しては、既往研究で示された化学反応式<sup>13,14,15</sup>や炭酸化前後の固相密度<sup>16,17</sup>から密度の変化を推定することも可能である。しかし、本研究ではこれらの水和生成物の定量を行っていない。また、その他の相の大半を占めると考えられる $CSH$ に関しては、定量を行っていないだけでなく、炭酸化反応や反応後の密度について不明な点が多い。そこで本研究では、固相全体から $CH$ および $CC\bar{C}$ の密度を差し引くことでその他の相の密度を算出し、この値が炭酸化の進行に伴ってどのように変化するかを検討することとした。

表 4-3 各相の密度(g/cm<sup>3</sup>)

水酸化カルシウム <sup>1</sup>	炭酸カルシウム <sup>1</sup>			その他(105℃)		
	カルサイト	バテライト	アラゴナイト	$CSH$ <sup>18,19</sup>	$AFm$ <sup>16,17</sup>	$Aft$ <sup>16,17</sup>
2.24	2.71	2.65	2.94	2.60	2.38	2.40

その他の相の密度を算出するにあたり、単位質量の固相について考察する。単位質量の固相に含まれるその他の相の質量・体積は、CH、 $\bar{C}\bar{C}$ の質量・体積をそれぞれ固相全体から差し引くことで得られる。従ってその他の相の密度は、式(4-20)のように表現できる。

$$d_{\text{others}} = \frac{1 - \sum m_i \cdot n_i}{1/d_s - \sum m_i \cdot n_i/d_i} \quad (4-20)$$

ここで、 $m_i$  : 物質 i の分子量(CH : 74.1g/mol,  $\bar{C}\bar{C}$  : 100g/mol)である。

図 4-12 に式(4-20)を用いて算出した $d_{\text{others}}$ の経時変化を示す。まず、炭酸化前の値については 2.60g/cm<sup>3</sup>前後の値であり、また水セメント比が高いほどその値が大きいことが分かる。既往文献で報告されている CSH の密度を参照すると (表 4-3), 本研究で算出されたその他の相の密度と大きく乖離することはないと考えられる。また、その他の相の密度が水セメント比ごとに異なる点についても、水セメント比ごとに LD CSH (比較的密度の低い CSH) 量の違いを示した既往研究の報告と符合するものである<sup>17)</sup>。

次に炭酸化過程での密度の経時変化に着目すると、調合ごとに異なる傾向を示していることが分かる。まず、N45 については、炭酸化がほとんど進行しなかった CO<sub>2</sub> 濃度 1% 条件では密度はわずかに上昇するのみであるのに対し、CO<sub>2</sub> 濃度 5% 条件では上昇し多くの場合 2.70g/cm<sup>3</sup> よりも大きい値となっている。一方、N55 や N65 では密度が低下しているものも見られ、また、低下の傾向は CO<sub>2</sub> 濃度ごとに異なる。CO<sub>2</sub> 濃度 1% 条件では、炭酸化開始とともに低下し一時的に上昇に転じる期間もあるが最終的には炭酸化前の密度よりも低い値に収束する。CO<sub>2</sub> 濃度 5% 条件では、炭酸化開始後 5 日までは密度が上昇しそれ以降は密度が低下する。上記のように、その他の相の密度変化は試験体の水セメント比や炭酸化する環境によって大きく異なる挙動を示すことが分かる。

このような密度の変化について、炭酸化度合いとの関係性をより明確にすることを目的としてその他の相由来の $\bar{C}\bar{C}$ 量との比較を行う。図 4-13 に比較の結果を示す。N45 では炭酸化初期において密度が上昇しその後収束する傾向がみられるものの、N55 や N65 では明確な傾向は得られなかった。その他の相では各水和生成物の炭酸化が同時あるいは順番に生じており、最終的な炭酸化度合いも異なると考えられる。また、各水和生成物の炭酸化性状は水セメント比や CO<sub>2</sub> 濃度によっても異なると考えられ、その他の相由来の $\bar{C}\bar{C}$ 量という単一の指標のみではその他の相の密度変化を評価しきれなかったものと考えられる。その他の相の密度をより正確に評価するには、各種水和生成物や未反応セメントをそれぞれ定量し、炭酸化する相に関してはその炭酸化度合いに基づいて固相の密度変化を推定する必要があると考えられる。本研究においてはこれらの評価は今後の課題とし、かさ密度の評価に関しては次項目に示す方法により行うこととした。



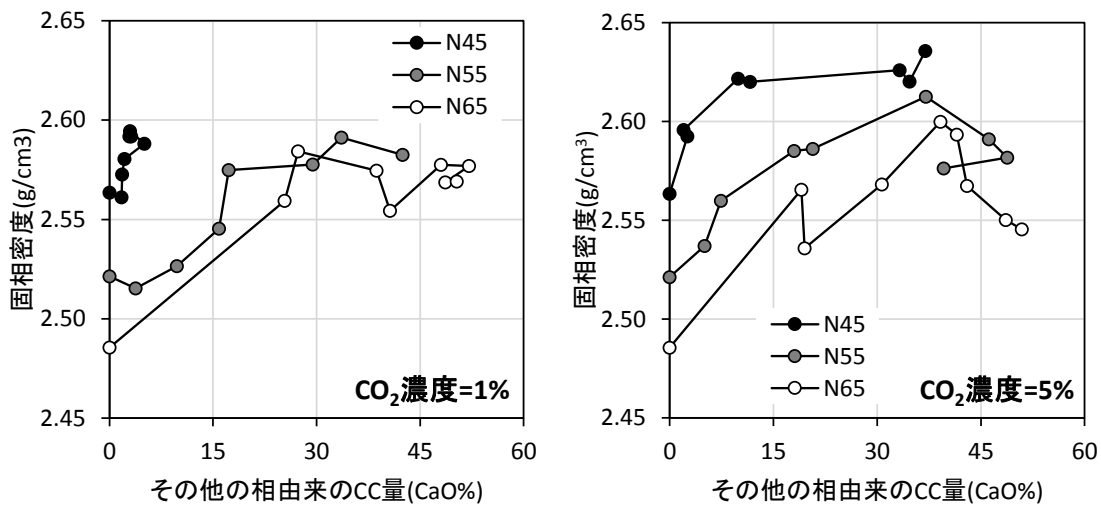


図 4-11 固相密度と炭酸化度合いの関係

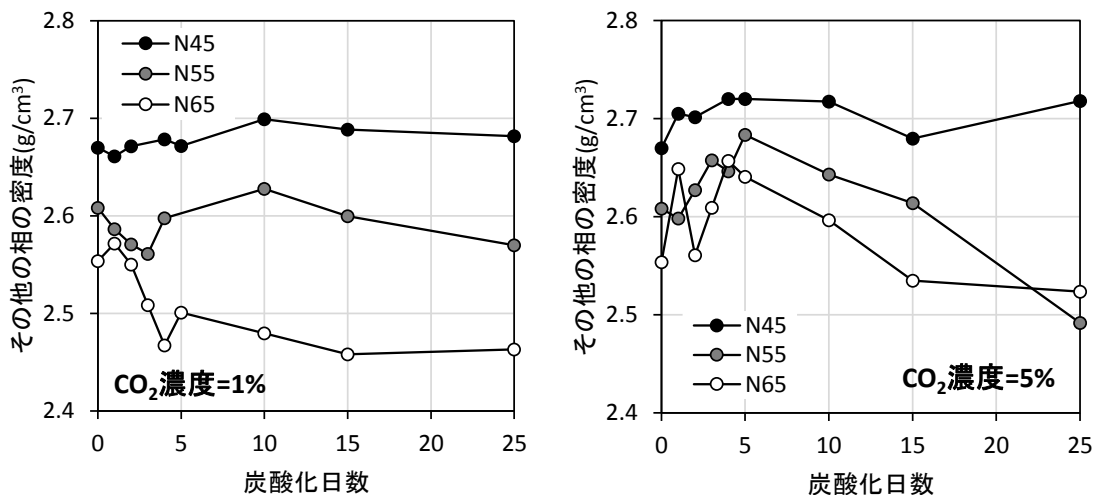


図 4-12 その他の相の密度変化

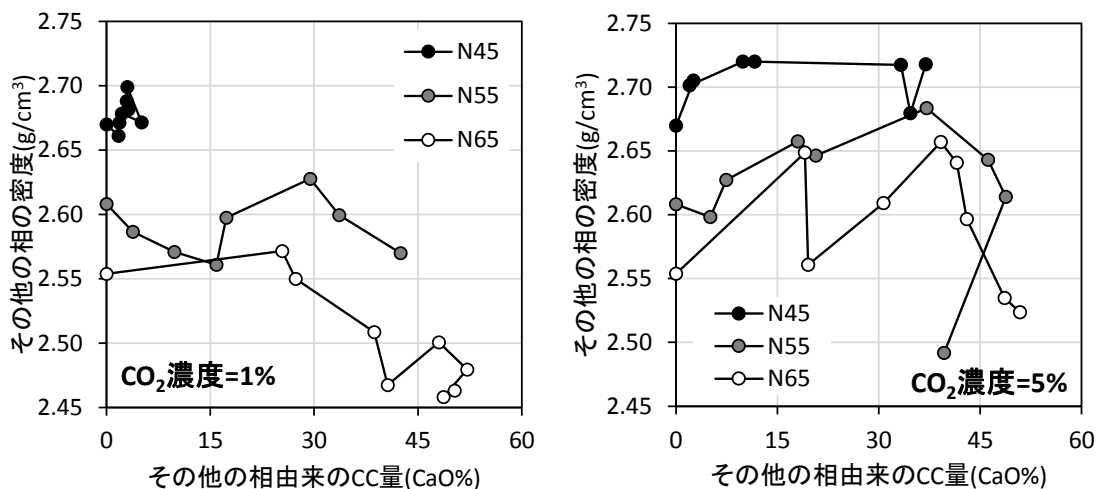


図 4-13 その他の相の炭酸化度合いと密度の関係

4.3.3.2 かさ密度の評価

ここでは、前項目までの考察を踏まえてかさ密度について評価を行う。先にも述べた通り、セメント硬化体のかさ密度はその空隙率と固相密度により求めることができる。炭酸化後の空隙率変化に関しては熱重量分析等の結果を用いれば一定の評価できるが、固相密度の変化に関してはより詳細は分析が必要であると考えられる。そこで、本研究では第一近似として空隙率のみによりかさ密度を評価することとした。これは、液水（密度=0.998）で満たされていた空隙の一部が新たに生成したCC（密度=2.71）に置き換わることで上昇するかさ密度変化の影響が最も大きいと考えられるためである。

図 4-14 に空隙率とかさ密度の関係を示す。比較の結果から、両者の関係は調合によらず概ね同様の直線上に分布しており、また、炭酸化する際の CO<sub>2</sub> 濃度が異なる場合でも分布は大きく変わらないと考えられる。

ここで、式(4-20)に関して、かさ密度 $d_{ap}$ を空隙率 $\phi$ の関数とみなして変形すると式(4-21)のようになる。この式から図 4-14 に示した線形近似の傾きおよび y 切片はそれぞれ液水-固相密度の差および固相密度の平均的な値を示しているものと考えられる。このことを考慮すると、実際に測定された固相密度は 2.50~2.65 程度であり算出された y 切片はこれらの値よりも大きい。これは、固相密度が比較的小さく空隙率の大きい N65 と固相密度が比較的大きく空隙率の小さい N45 を全てまとめて近似した結果生じているものと考えられる。しかし、前項目 4.3.3.1 でも議論した通り本研究で行った測定の範囲では固相密度の変化を正確に評価することは難しく、近似の結果も良好であることから、本研究ではかさ密度と空隙率は調合や CO<sub>2</sub> 濃度によらず同様の直線で表せると仮定し、式(4-22)により評価することとした。なお、近似の結果  $a=1.91$ ,  $b=2.71$  であり決定係数は  $R^2=0.975$  である。

$$d_{ap} = (d_w - d_s) \cdot \phi + d_s \tag{4-21}$$

$$d_{ap} = a \cdot \phi + b \tag{4-22}$$

ここで、 $a$ ,  $b$  : かさ密度評価に関する実験定数。

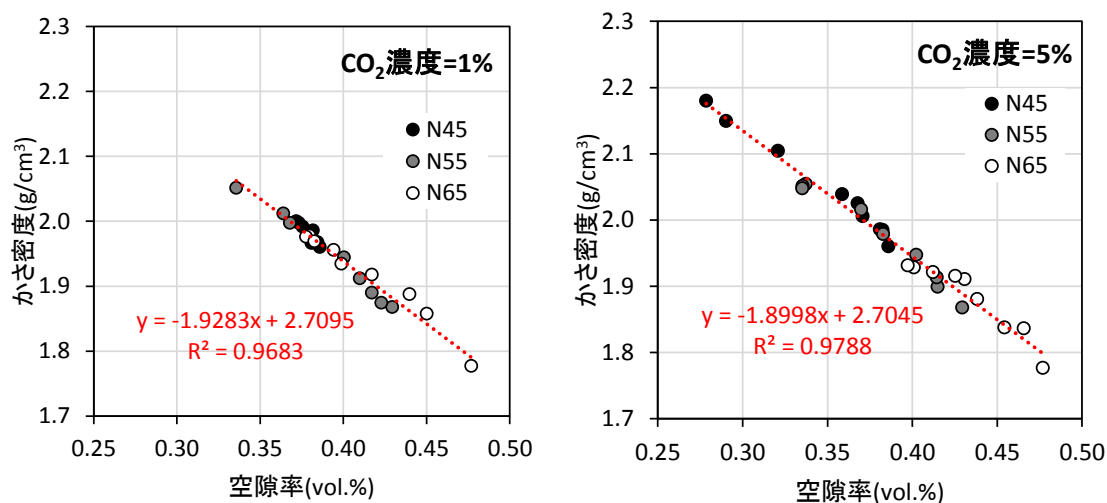


図 4-14 空隙率に対するかさ密度

#### 4.3.3.3 力学特性との関係

セメント系材料の力学特性は炭酸化の進行に伴って変化する<sup>4),5),20)</sup>。これは、炭酸化と共に空隙率が低下あるいは、かさ密度が上昇するために生じているものと考えられる。既往の研究結果から、炭酸化に伴う圧縮強度や弾性係数の変化に関しては概ね空隙率（≒かさ密度）により評価できるものと考えられ<sup>20)</sup>、本研究で用いた試験体に関しても同様に圧縮強度や弾性係数が増加しているものと考えられる。

一方、体積弾性率やポアソン比が炭酸化に伴ってどのように変化するかを扱った研究は少ない。これらの物性値をゲルスペース比やかさ密度を用いて評価した研究も見られるが<sup>21)</sup>、その適用には様々な前提条件が必要であると考えられる。本研究では、試験体を乾燥させている上、炭酸化による固相の相組成変化を生じていることから、まったく同じ手法を適用することはできないと考えられる。

しかし、十分に水和の進んだセメント硬化体のポアソン比は概ね 0.25 程度の値に収束することが示されている<sup>21)</sup>。上記のように弾性係数はかさ密度によって概ね評価できる可能性があり、また、体積弾性率は下式から求められることを考えると、体積弾性率に関してもかさ密度によって評価できる可能性がある。

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (4-23)$$

ここで、 $K$ ：体積弾性率， $E$ ：弾性係数， $\nu$ ：ポアソン比である。

## 4.4 結果と考察Ⅱ：比表面積・空隙構造

### 4.4.1 測定結果の概要

図 4-15 に比表面積の経時変化を示す。図から、炭酸化がほとんど進行しなかった N45(CO<sub>2</sub> 濃度 1%)を除けば、いずれの調合においても炭酸化日数を経るごとに比表面積が低下していることが分かる。また、25 日時点での比表面積を比較するといずれの調合も 100~120m<sup>2</sup>/g 程度の値に収束しており、これは各調合の初期値に対して 5~6 割程度の値である。セメント硬化体の比表面積に与える炭酸化の影響についてはこれまでも報告されており、比表面積は炭酸化に伴って低下し<sup>22),23)</sup>、その収束値は初期値に対して 5 割程度であり調合によらず同程度になることが知られている<sup>24)</sup>。図 4-15 に示す結果はこれらの既往研究と符合する結果と言える。

ここで、炭酸化に伴って比表面積が低下する原因について考察する。まず、セメント硬化体の比表面積を蒸気吸着試験により測定した場合、N<sub>2</sub> 吸着試験により測定した場合よりも大きい値が得られることが知られている。これはセメント硬化体の主要生成物である CSH の親水基に起因しているものと考えられ、水和反応の進行に伴って硬化体中の CSH は増加し H<sub>2</sub>O 比表面積は増加していく。Powers らはセメント硬化体の比表面積を結合水量と関連付け両者に相関が認められることを示している<sup>25),26)</sup>。しかし、セメント硬化体が炭酸化する場合、各水和生成物の炭酸化反応により硬化体中の結合水量は減少していくものと考えられる。特に CSH の場合は、層間 Ca<sup>2+</sup>が失われることで脱灰・縮重合が生じ<sup>27),28)</sup>、その後環境によっては Ca-O レイヤーが分解され Ca を含むシリカゲルが生成する<sup>29),30)</sup>。この過程は式(4-24)、(4-25)に示す反応式で表され<sup>31)</sup>それぞれで結合水を放出すると考えられる。



なお、CSH が Ca<sup>2+</sup>を失うという観点では溶脱も類似の現象と言えるが、溶脱の場合はその進行に伴ってセメント硬化体の比表面積は増加していく<sup>32)</sup>。この違いは CSH が Ca<sup>2+</sup>を失う際にその周辺に十分な液水が存在するかが影響しているものと考えられる。また、炭酸化の場合は外側に生成した CSH と混ざり合うようにして微細な C $\bar{C}$ が生成する点<sup>33)</sup>も影響している可能性がある。

次に、今回の実験結果を空隙構造という観点から考察する。一般的に比表面積の低下は空隙径の粗大化を意味する。従って今回の実験結果に基づくとセメント硬化体の空隙は炭酸化に伴って粗大化すると結論付けられる。しかし、この結論はこれまでの研究における一般的な指摘とは異なると考えられる。すなわち、これまでの研究ではセメント硬化体の空隙構造は炭酸化に伴って小径化し<sup>20),34)</sup>、これに伴い気体拡散係数も低下すると考えられてきた<sup>35)</sup>。上記のように空隙構造に関して本研究と既往研究で乖離が生じる原因は、空隙構造の評価手法が異なるためであると考えられる。本研究では、水蒸気により測定した比表面積を空隙構造の評価に用いているのに対し、既往の研究では多くの場合水銀圧入法を用いている。この評価手法の違いは対象とする

空隙サイズが異なることを意味しており、前者に関しては  $10^{-10}\sim 10^{-9}\text{nm}$  オーダーの微小な空間のみ、後者に関しては数  $10^{-3}\sim 10^{-9}\text{m}$  程度が対象となる。従って、本研究ではより小さい空隙、空間を対象を絞って評価しており、この空隙径領域においては空隙径が粗大化していると結論付けられると解釈できる。ここで、この空隙径領域は、主に CSH の層間空間やゲルポアが関与する領域である<sup>36)</sup>。先にも述べた通り炭酸化の進行に伴って CSH は脱灰（層間  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出）や分解（Ca-O レイヤーの崩壊）を生じると考えられる<sup>29,30,31)</sup>。これにより、CSH が関与する微細な空隙・空間が失われ空隙径の粗大化が生じているとも考えられる。

また、気体拡散係数への影響という観点から考察すると、比表面積の測定に用いられるのは極低湿度（10~35%RH）領域のみである。一般湿度環境下においてはこれらの空隙は液水で満たされているため気体拡散の経路とはならず、この空隙径における空隙の粗大化は影響が小さいものと考えられる。しかし、炭酸化に伴って拡散経路が単純化する可能性が指摘されており<sup>10)</sup>、低湿度における気体拡散係数やイオン拡散係数においてその影響が顕在化する可能性がある<sup>11)</sup>。水分の移動においても影響を与える可能性があるが<sup>23)</sup>、この分野に関する研究は少なくさらなる研究が必要であると考えられる。

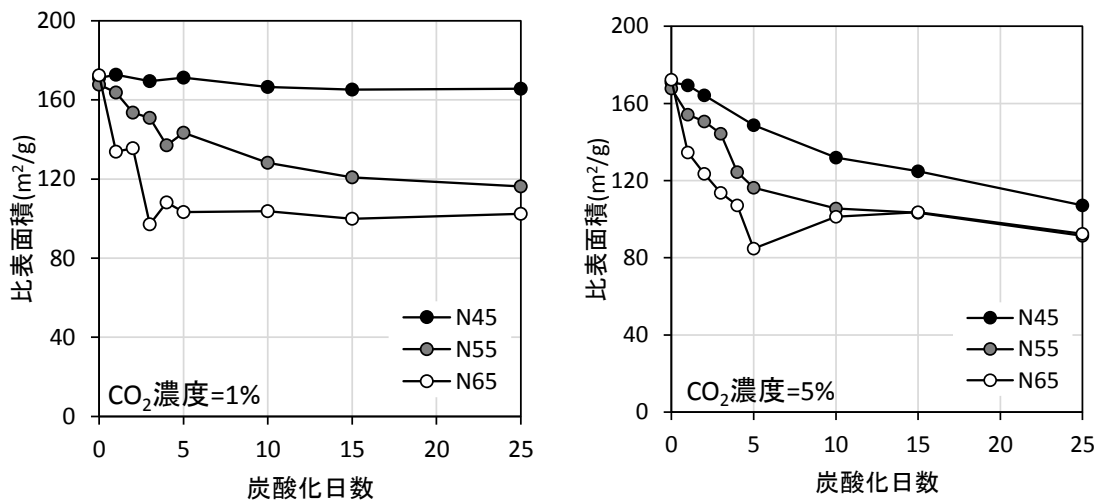


図 4-15 比表面積の経時変化

### 4.4.2 体積変化駆動力への影響

炭酸化に伴う比表面積の変化が体積変化駆動力に与える影響について考察する。本研究では液水の関わる体積変化駆動力を Maruyama らの乾燥収縮モデル<sup>7,8)</sup>に基づいて検討することとしている。このモデルでは体積変化駆動力を実験的に求めており、求められた値を式(4-26)で表される平均吸着厚さ  $e$  により評価している。これによれば体積変化駆動力は平均吸着厚さに対して単調減少であり、本章では式(4-26)と実験結果を用いて平均吸着厚さを算出しそれぞれの変化から体積変化駆動力がどのように変化しているか定性的に議論することとする。なお、体積変化駆動力に関する詳細な検討は5章で行う。

$$e = m_w / (\rho_w \cdot S) \quad (4-26)$$

ここで、 $e$ : セメント硬化体に吸着する水分の平均吸着厚さ(m),  $m_w$ : 質量含水率(g/g),  $\rho_w$ : 水の密度(g/m<sup>3</sup>),  $S$ : セメント硬化体の比表面積(m<sup>2</sup>/g)である。

図 4-16 に平均吸着厚さの経時変化を示す。なお、この図は式(4-26)に従い再飽水時の質量含水率を図 4-15 の比表面積ならびに水の密度で除したものである。図 4-16 の結果からそれぞれの平均吸着厚さの経時変化はやや異なる傾向を示していることが分かる。まず、CO<sub>2</sub>濃度 1%の場合、N45 や N55 では平均吸着厚さは大きく変化しないのに対し、N65 では最終的に初期値よりもやや大きい値に収束していることが分かる。一方、CO<sub>2</sub>濃度 5%の場合、N45 では低下、N55 では一時的に低下した後やや増加していることが分かる。また、N65 では比表面積の測定誤差に起因すると思われるばらつきがあるものの、比較的大きく増加していることが分かる。ここで、平均吸着厚さが基準値に対して小さくなる場合には収縮力が働き、逆に平均吸着厚さが大きくなれば膨張力として働くものと考えられる。上記で示したような平均吸着厚さの変化により、再飽水時の寸法の減少あるいは増加を生じる可能性があると考えられる。

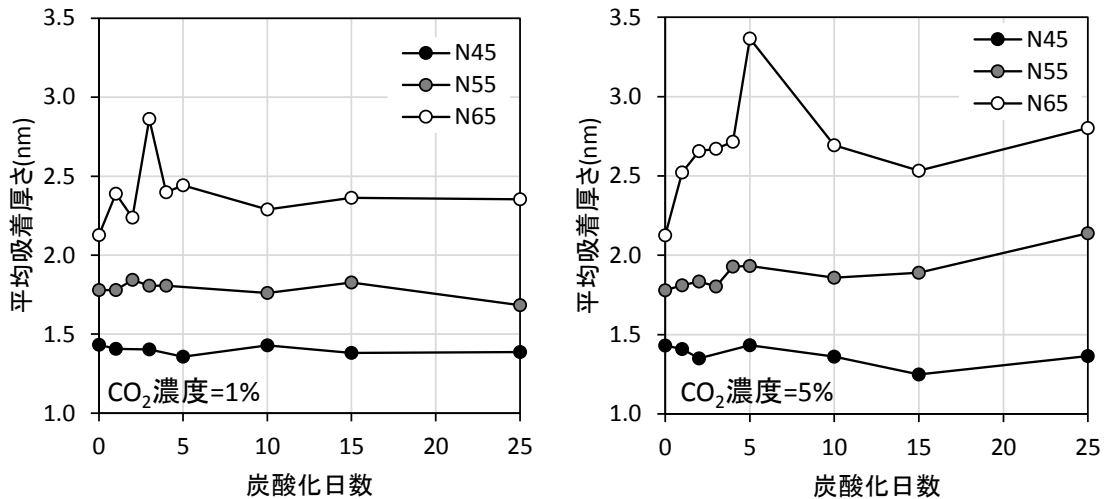


図 4-16 再飽水時の平均吸着厚さの経時変化

### 4.4.3 比表面積の評価

#### 4.4.3.1 残存結合水量による評価

蒸気吸着試験から得られた比表面積は結合水量と良い相関を示すことが知られており、材齢や調合の異なるセメント硬化体の比表面積変化を結合水量により一括して評価できることが報告されている<sup>37)</sup>。しかし、炭酸化によって硬化体内の結合水量が減少しこれに伴って比表面積が低下しているものと考えられる。そこで本項では炭酸化前後の比表面積を残存結合水量による評価を試みる。これにより、炭酸化前後の比表面積を調合に関係なく評価できるものと考えられる。なお、残存結合水量は熱重量分析において測定された重量減少のうち、105~1050°Cまでの重量減少からCO<sub>2</sub>の脱離分(550~800°C付近)の重量減少を差し引いた値と定義した。

残存結合水量と比表面積の関係を図4-17に示す。CO<sub>2</sub>濃度1%の場合、残存結合水量の低下に対して比表面積も低下しており、両者に一定の相関が認められる。一方、CO<sub>2</sub>濃度5%の場合、残存結合水量の低下に対して比表面積も低下する傾向が認められるものの、初期において残存結合水量が変化していないにもかかわらず比表面積のみ低下していることが分かる。また、この傾向は水セメント比が高いほど顕著に見られる。このことは、特にCO<sub>2</sub>濃度が高い場合に、結合水量とは異なる因子が比表面積の低下に影響を及ぼし、またその影響が水セメント比ごとに異なることを示唆していると考えられる。先にも述べた通り、炭酸化は結合水量の逸散だけでなく微細なCC<sub>2</sub>の生成を伴う。炭酸化したセメント硬化体の比表面積は、結合水量だけでなくこの影響も含めて評価する必要があるものと考えられる。

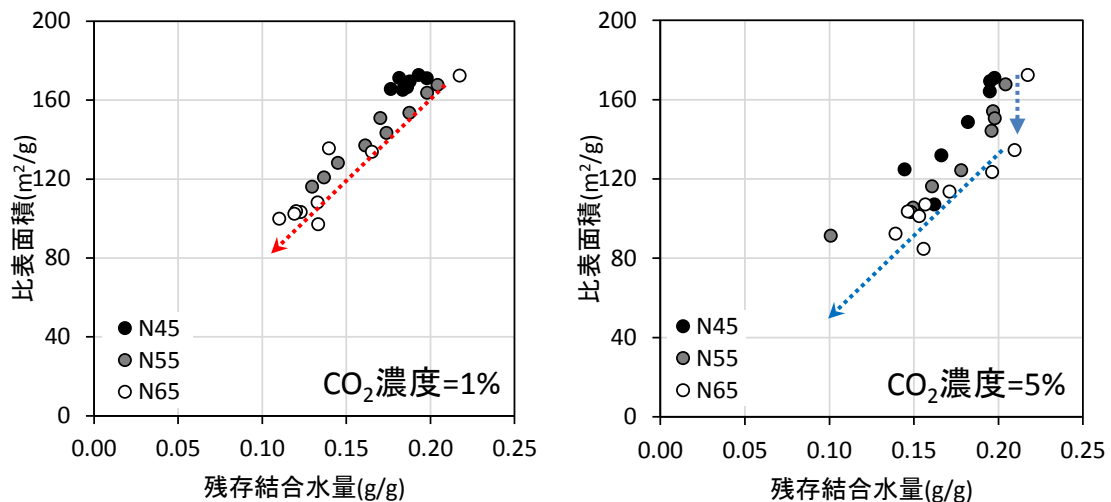


図 4-17 残存結合水量に対する比表面積

## 4.4.3.2 炭酸カルシウム生成量による評価

前項目での議論を踏まえ、 $C\bar{C}$ の生成という観点も含めて比表面積の評価を行う。ここでは、CSHの炭酸化と比表面積の低下を関連付ける目的で、その他の相由来の $C\bar{C}$ 量と比表面積の比較を行った。図4-18に比較の結果を示す。この結果から、比表面積はその他の相由来の $C\bar{C}$ 量が増加するほど低下していき、両者の関係は概ね線形関係にあることが分かる。結合水量との比較において $CO_2=5\%$ で認められたような比表面積のみの低下は今回の比較では確認できない。また、この関係は調合や $CO_2$ 濃度によらず概ね同様の分布を示していると考えられる。

図4-17と図4-18を併せて考えると、炭酸化に伴うセメント硬化体の比表面積の低下は炭酸化による結合水の逸散だけでなく、CSH周辺に生成する微細な $C\bar{C}$ 結晶が影響を及ぼしているものと考えられる。ここで、Grovesら<sup>38)</sup>のTEM観察によれば、 $C_3S$ ペースト硬化体を $CO_2$ 濃度100%において炭酸化させた場合、CSH表面だけでなく内部にまで微細なバテライト結晶が形成されることが報告されている。図4-17に示されているように結合水量が減少せずに比表面積のみ低下するのは、このような微細な $C\bar{C}$ 結晶がCSHを覆うことで水分子がアクセスできなくなったためと推察される。また、CSHには異なる密度を持つ領域(LD CSHとHD CSH)領域が存在し、その割合は水セメント比ごとに異なること<sup>39),40)</sup>が知られている。仮にこの二つの領域が異なる炭酸化性状を持っているとすれば、比表面積の低下の傾向が水セメント比ごとに異なる理由を説明できる可能性がある。ただし、上記は現段階では仮説に過ぎず今後より詳細な分析によりその妥当性を検証する必要があると考えられる。

最後に、本研究では第一近似として比表面積の変化率とその他の相由来の $C\bar{C}$ 量(CaO換算)が線形関係にあると仮定して近似を行った。図4-19は近似の結果であり、全ての調合・ $CO_2$ 濃度におけるデータを対象とした結果、以下の結果を得た。決定係数は0.9212であった。

$$(S_{carb} - S_0)/S_0 = a \cdot R_{C\bar{C}}^{others} \quad (4-27)$$

ここで、 $S_0$ ,  $S_{carb}$  : 炭酸化前後の比表面積,  $a$  : 実験定数 (0.0089) である。



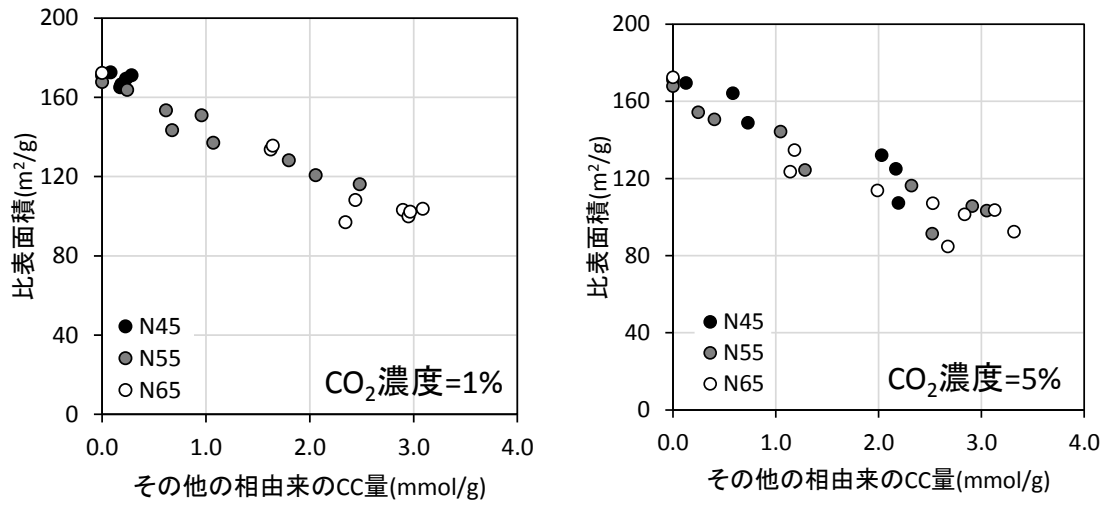


図 4-18 その他の相由来の CC 量に対する比表面積

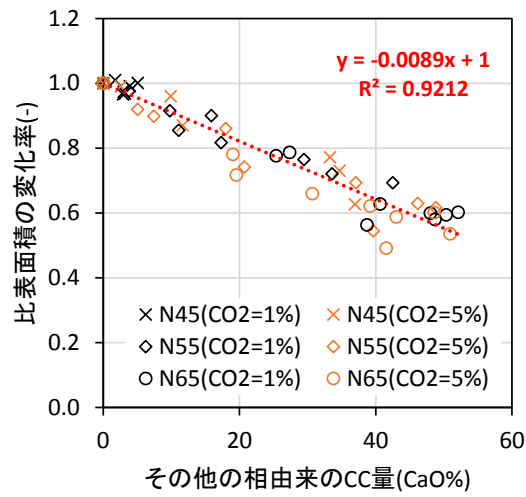


図 4-19 その他の相由来の CC 量に対する比表面積の変化率

## 4.5 まとめ

セメント硬化体の収縮に関わる物性値は炭酸化に伴って変化すると考えられる。本章では熱重量分析の結果に基づいてこれらの物性値の変化を評価し、その関係性を明らかにすることを目的として各種の検討を行った。その結果得られた知見を以下に示す。

- 炭酸化前後の空隙率、固相密度、かさ密度等を測定し、これらの値が炭酸化に伴ってどのように変化していくか明らかにした。また、本研究では  $\text{CO}_2$  濃度=1%および 5%で試験体を炭酸化させており、炭酸化する際の外部  $\text{CO}_2$  濃度がこれらの物性値の変化に与える影響を明らかにした。
- セメント硬化体のバルク体積が不変と仮定することで、CH およびその他の相それぞれの炭酸化度合いに基づいた空隙率変化の評価が可能となった。CH 炭酸化による空隙率の寄与よりもその他の相の炭酸化による空隙率寄与の方が大きく、本研究における測定結果においても空隙率変化のほとんどがその他の相の炭酸化によるものであった。また、その他の相が  $\text{Ca}^{2+}$  を失うことで減少する体積割合は全 CaO 量に対して概ね線形関係にあり、本実験においては以下の式で表せる。

$$(V_0 - V_{\text{decal}}) = \alpha \cdot R_{\text{CC}}^{\text{others}} \quad (4-17)$$

$$\alpha = 0.267 \quad (4-18)$$

ここで、 $R_{\text{CC}}^{\text{others}}$  : 全 CaO 量に対するその他の相由来の  $\text{CC}$  量 (mol %),  $\alpha$  : 実験定数である。

- 炭酸化に伴うかさ密度変化は空隙率を用いて以下のように表現できる。なお、この式では、本来考慮すべき固相密度変化の影響を考慮していない。これは、本研究で行った測定の範囲では固相密度の評価が困難であると考えられるためである。この点については本研究で「その他の相」として扱った相に含まれる各種水和生成物の定量等を行うことで改善されるものと考えられる。

$$d_{\text{ap}} = a \cdot \phi + b \quad (4-22)$$

ここで、 $a$ ,  $b$  : かさ密度評価に関する実験定数。

- 上記の評価にあたりその他の相の密度を算出し、炭酸化に伴う変化を明らかにした。その結果として、水セメント比が 45%の試験体では炭酸化に伴って密度が増加したのに対して、55%以上の試験体では密度が減少する傾向を示した。
- 比表面積は炭酸化に伴って低下し最終的には初期値に対して 50%程度の値となる。この低下は炭酸化に伴う結合水量の逸散だけでなく、CSH 周辺に生成した  $\text{CC}$  が影響を及ぼしている可能性がある。本研究では比表面積の低下とその他の相由来の  $\text{CC}$  量に線形関係があると仮定して近時を行い、以下の式を得た。

$$(S_{\text{carb}} - S_0)/S_0 = a \cdot R_{\text{CC}}^{\text{others}} \quad (4-27)$$

ここで、 $S_0$ ,  $S_{\text{carb}}$  : 炭酸化前後の比表面積,  $a$  : 実験定数 (0.0089) である。

## 参考文献

- 1) 近沢 正敏, 藤 正督, “石灰に見るナノの世界,” *J. Soc. Inorg. Mater.*, vol. 514, pp. 507–514, 2001.
- 2) A. Morandeu, M. Thierry, and P. Dangla, “Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 153–170, 2014.
- 3) T. ISHIDA and C.-H. LI, “Modeling of Carbonation Based on Thermo-Hygro Physics With Strong Coupling of Mass Transport and Equilibrium in Micro-Pore Structure of Concrete,” *Doboku Gakkai Ronbunshuu E*, vol. 63, no. 2, pp. 274–286, 2007.
- 4) 尼崎省二, “コンクリートの諸物性に及ぼす炭酸化の影響に関する研究,” *コンクリート工学年次論文集*, vol. 6, pp. 197–200, 1984.
- 5) I. Leber and F. A. Blakely, “Some Effects of Carbon Dioxide on Mortars and Concrete,” *J. Am. Concr. Inst.*, vol. 53, no. 9, pp. 295–308, 1956.
- 6) 五十嵐豪, 丸山一平, 高松伸之, and 山田一夫, “高温履歴を受けるセメント硬化体中の普通ポルトランドセメントの水和反応と硬化体の物性,” *コンクリート工学年次論文集*, vol. 31, no. 1, pp. 715–720, 2009.
- 7) I. Maruyama, “Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure,” *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 187–200, 2010.
- 8) I. Maruyama and N. Kishi, “Theory of Shrinkage of Hardened Cement Paste,” *J. Struct. Constr. Eng. (Transactions AIJ)*, vol. 74, no. 642, pp. 1395–1403, 2009.
- 9) R. F. Feldman and P. J. Sereda, “A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties,” *Matériaux Constr.*, vol. 1, no. 6, pp. 509–520, 1968.
- 10) 小島彩, 吉田泰崇, 佐伯竜彦, and 斎藤豪, “CSHの炭酸化が物質移動性状に及ぼす影響の評価,” *セメント・コンクリート論文集*, vol. 71, no. 1, pp. 133–139, 2017.
- 11) 菊地道生, 須田裕哉, and 佐伯竜彦, “酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価,” *セメント・コンクリート論文集*, vol. 64, no. 1, pp. 346–353, 2010.
- 12) G. Villain, M. Thiery, and G. Platret, “Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 8, pp. 1182–1192, 2007.
- 13) 金尚奎, 鶴見敬章, and 大門正機, “エトリングタイトの炭酸化反応,” *石膏と石灰*, vol. 1992, no. 237, pp. 85–91, 1992.
- 14) 吉良欣一, 間木野義雄, and 山本博一, “エトリングタイトの炭酸化,” *石膏と石灰*, vol. 1979, no. 159, pp. 48–53, 1979.
- 15) 鈴木英介, 横田修, 菅野雅史, and 町長治, “モノサルフェートの熱分解と炭酸化,” *J. Soc. Inorg. Mater.*, vol. 8, no. 290, pp. 17–25, 2001.
- 16) Q. Zhou and F. P. Glasser, “Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <math>120^{\circ}\text{C}</math>,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 9, pp. 1333–1339, 2001.
- 17) P. D. Tennis and H. M. Jennings, “A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 6, pp. 855–863, 2000.
- 18) H. M. Jennings, “Model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–116, 2000.
- 19) H. F. w. Taylor, “Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, no. 6, pp. 464–467, 1986.
- 20) 佐伯 竜彦, 大賀 宏行長滝 重義, “中性化 によるコンクリートの微細組織の変化,” *土木学会論文集*, vol. 420, no. 3, pp. 33–42, 1990.
- 21) 五十嵐豪, 丸山一平, 寺本篤史, and 堀口直也, “セメント硬化体の若材齢時におけるポアソン比の経時変化,” *コンクリート工学年次論文集*, vol. 32, no. 1, pp. 1–6, 2010.

- <sup>22)</sup> S. E. Pihlajavaara, “Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste,” *Matériaux Constr.*, vol. 1, no. 6, pp. 521–527, 1968.
- <sup>23)</sup> M. Auroy *et al.*, “Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 44–58, 2015.
- <sup>24)</sup> Y. F. Houst and F. H. Wittmann, “Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1165–1176, 1994.
- <sup>25)</sup> T. C. Powers and B. T. L., “Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part 2. Studies of Water Fixation Contents,” *ACI J. Proc.*, vol. 43, no. 9, pp. 249–263, 1946.
- <sup>26)</sup> T. C. Powers and B. T. L., “Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part 3. Theoretical Interpretation of Adsorption Data,” *ACI J. Proc.*, vol. 43, no. 9, pp. 469–495, 1946.
- <sup>27)</sup> J. J. Chen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, “Decalcification shrinkage of cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 801–809, 2006.
- <sup>28)</sup> L. Black, K. Garbev, and I. Gee, “Surface carbonation of synthetic C-S-H samples: A comparison between fresh and aged C-S-H using X-ray photoelectron spectroscopy,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 745–750, 2008.
- <sup>29)</sup> M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, and C. Alonso, “Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations,” *Mater. Struct.*, vol. 42, no. 4, pp. 515–525, 2009.
- <sup>30)</sup> F. Matsushita, Y. Aono, and S. Shibata, “Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of a tobermorite-based material,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 7, pp. 1251–1257, 2004.
- <sup>31)</sup> T. F. Sevelsted and J. Skibsted, “Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy,” *Cement and Concrete Research*, vol. 71, pp. 56–65, 2015.
- <sup>32)</sup> J. J. Thomas, J. J. Chen, A. J. Allen, and H. M. Jennings, “Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 12, pp. 2297–2307, 2004.
- <sup>33)</sup> G. W. Groves, D. I. Rodway, I. G. Richardson, “The carbonation of hardened cement pastes,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 5, no. 18, pp. 81–86, 1993.
- <sup>34)</sup> 依田彰彦, 横室隆: 各種セメントを用いたコンクリートの中性化深さ, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.9, No.1, pp.327-332, 1987.
- <sup>35)</sup> T. ISHIDA and C.-H. LI, “Modeling of Carbonation Based on Thermo-Hygro Physics With Strong Coupling of Mass Transport and Equilibrium in Micro-Pore Structure of Concrete,” *Doboku Gakkai Ronbunshuu E*, vol. 63, no. 2, pp. 274–286, 2007.
- <sup>36)</sup> M. B. Pinson *et al.*, “Hysteresis from multiscale porosity: Modeling water sorption and shrinkage in cement paste,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, no. 6, pp. 1–17, 2015.
- <sup>37)</sup> 丸山一平 and 五十嵐豪, “ポルトランドセメントの水和反応と水蒸気吸着試験による硬化体の比表面積,” 日本建築学会構造系論文集, vol. 76, no. 663, pp. 865–873, 2011.
- <sup>38)</sup> G. W. Groves, A. Brough, I. G. Richardson, and C. M. Dobsont, “Progressive Changes in the Structure of Hardened C<sub>3</sub>S Cement Pastes due to Carbonation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, pp. 2891–2896, 1991.
- <sup>39)</sup> H. M. Jennings and P. D. Tennis, “Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 12, pp. 3161–3172, 1994.
- <sup>40)</sup> P. D. Tennis and H. M. Jennings, “A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 6, pp. 855–863, 2000.

## 5. 液水の関わる体積変化駆動力

はじめに

理論的背景

実験

体積変化駆動力および再飽水時の寸法

まとめ

参考文献

## 5.1 はじめに

セメント硬化体の炭酸化収縮は、空隙率や空隙構造、弾性係数等、セメント硬化体の諸性質が炭酸化に伴って変化した結果として生じるものと考えられる。前章まではセメント硬化体の体積変化に関わる諸性質変化について熱重量分析の結果等に基づいて評価してきた。しかし、これらの諸物性変化を評価しただけでは炭酸化収縮メカニズムを説明することはできない。これはセメント硬化体の炭酸化が乾燥過程で進行する現象であり、また、炭酸化に伴って硬化体内に保持される液水量は減少していくと考えられるためである。これらの過程で液水の関わる体積変化駆動力は変化し、炭酸化収縮の一因として作用していると考えられる。従って、炭酸化収縮メカニズムを明らかにするには、液水の関わる体積変化駆動力の評価も必要となる。

そこで本章では、硬化体内で生じる液水の関わる体積変化駆動力が炭酸化に伴ってどのように変化していくか実験的に明らかにし、炭酸化度合いと体積変化駆動力との関係性について示すことを目的とする。この目的を達成するため、本章では図 5-1 に示す性質のうち、分離圧曲線および基準時の寸法について炭酸化の影響を評価することとした。

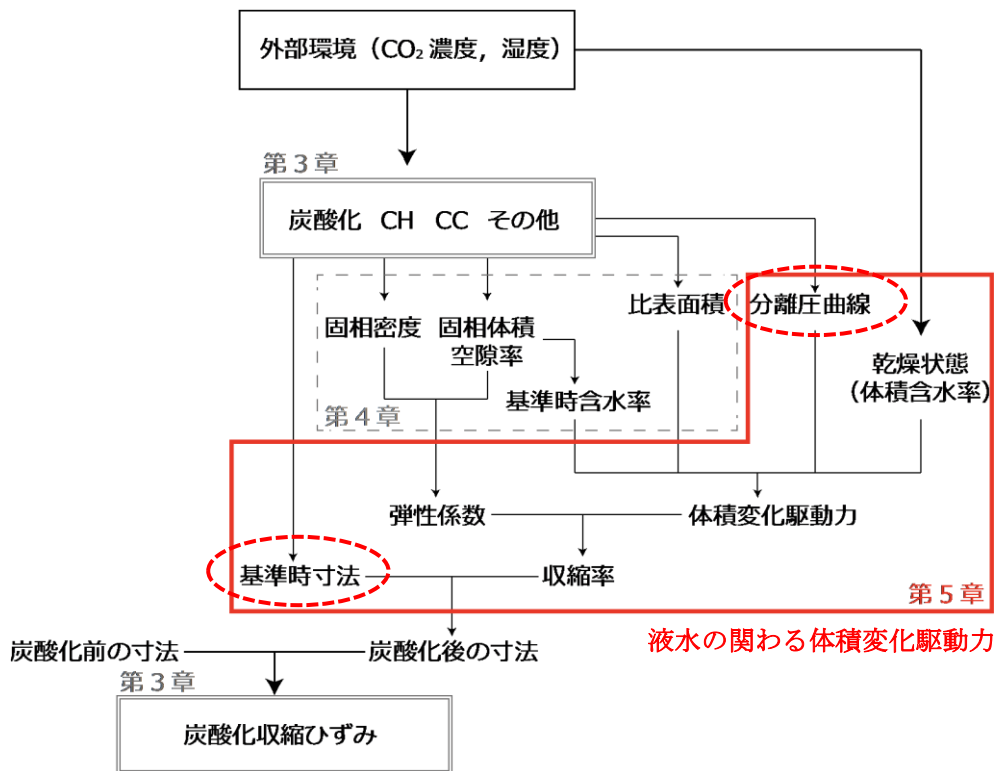


図 5-1 本章で対象とする現象

ここで、体積変化駆動力はある状態を基準とすることで定義されるものである（駆動力の算出方法については後述する）。従って体積変化駆動力を算出するには、各炭酸化度合いにおいて適切な基準を設ける必要がある。そこで本研究では再飽水時を基準とすることとした。これは、前章までの結果から、再飽水時の諸性質の変化を熱重量分析の結果のみから評価可能と考えられるためである。以上から、本章では図に示すような部分の寸法変化率を算出し、上記で示した目的に従って体積変化駆動力を比較する。また、基準時の寸法変化についても併せて分析し炭酸化の影響等について考察を加える。

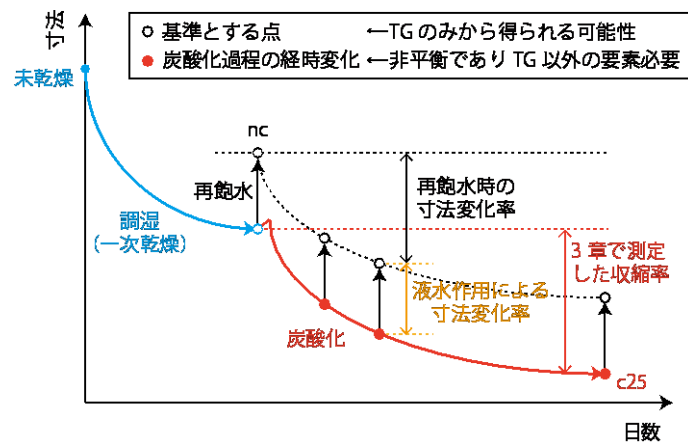


図 5-2 炭酸化過程における寸法の経時変化と基準点の移動のイメージ

## 5.2 理論的背景

2章の文献研究や3章の実験結果でも議論したように、セメント硬化体の炭酸化は乾燥過程で生じるのが一般的であるが、同時に水和生成物の炭酸化によって細孔内に液水を生じる。すなわち、炭酸化が体積変化に与える影響という意味では、乾燥や空隙構造の変化だけでなく自己吸水とも言うべき現象が同時に生じるものと考えられる。セメント硬化体の含水率・体積変化はその状態に至るまでの経路に依存する。従って炭酸化過程における体積変化駆動力を適切に評価するにはこのような経路依存性に影響を受けない手法が望ましい。

Maruyama ら<sup>1),2)</sup>はセメント硬化体の乾燥・吸湿に伴う体積変化について、体積含水率や吸着水の平均的な厚さに基づいて評価を行っている。これにより、体積変化駆動力を湿度によらず評価し、吸脱着過程で生じる経路依存性に関係なくセメント硬化体の体積変化が評価できる可能性を示している(図 5-3)。前段落で述べたような炭酸化の特徴を考慮し、本研究では Maruyama らの手法に基づいて液水の関わる体積変化駆動力を評価することとした。以下にこの手法の理論的背景を簡単に説明する。

まず、上記のモデルではセメント硬化体の体積変化について分離圧説に基づいている。分離圧とは極近距離間に置かれた界面間に生じる相互作用(膜の薄化に抵抗する斥力)であり、van der Waals 力や電気二重層斥力等により構成される<sup>3)</sup>。分離圧が作用することで生じる現象には薄膜の安定等が知られており、セメント硬化体の体積変化についてもその作用が指摘されてきた<sup>4)</sup>。

セメント硬化体の体積変化を分離圧説に基づいて説明する場合、液水に満たされた2つの平行な面を想定しこの平面で力の釣り合いが生じていると考える。平面に影響を及ぼしている力の起源は、一方は極近距離に置かれた親水性表面が液水で満たされた際に生じる斥力(分離圧)でありもう一方は骨格から受ける応力である。これらの力の釣り合いがセメント硬化体内で生じていると考えると、液水の関わる体積変化は関係式(5-1)のように表せる。

$$w \cdot \Delta\Pi + K \cdot \Delta V/V = 0 \quad (5-1)$$

ここで、 $w$ : 体積含水率( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )、 $\Delta\Pi$ : 基準とする状態に対する分離圧の差( $\text{N}/\text{mm}^2$ )、 $K$ : 体積弾性率( $\text{N}/\text{mm}^2$ )、 $\Delta V/V$ : 基準とする状態に対する体積変化率( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )である。

式(5-1)に基づくと、状態1から状態2までの分離圧の差は式(5-2)のように表せる。

$$\Delta\Pi_{21} = -\left(\frac{K}{w_2} \cdot \frac{\Delta V_{21}}{V_1}\right) \quad (5-2)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (5-3)$$

$$\frac{\Delta V_{21}}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta l_{21}}{l} \quad (5-4)$$

ここで、 $w_2$ : 状態2における体積含水率、 $\Delta V_{21}/V_1$ : 状態1を基準とした状態1から2前での体積変化率、 $K$ : 体積弾性率、 $E$ : 弾性係数、 $\nu$ : ポアソン比、 $\Delta l_{21}/l_1$ : 状態1を基準とした状態1から2前での寸法変化率である。



また, Maruyama らはセメント硬化体内に生じる分離圧の起源として水和斥力<sup>1)</sup>に着目し, 水和斥力を一般的に表現する以下の形式により体積変化駆動力 $\Pi(e)$ を評価している。

$$\Pi(e) = \Pi_0 \exp(-h/\lambda_0) \quad (5-5)$$

ここで,  $\lambda_0$ : 減衰長さ(nm),  $h$ : 表面間距離または2層分の吸着層厚さ(nm),  $\Pi_0$ : 表面の水和に依存する係数(MPa),  $e$ : 吸着層厚さ(nm)である。

式(5-5)中の吸着厚さ  $e$  に関しては, セメント硬化体中の液水量を比表面積で除すことで硬化体中の平均的な吸着層厚さとして定義している。

$$e = m_w/(\rho_w \cdot S) \quad (5-6)$$

ここで,  $m_w$ : 質量含水率,  $\rho_w$ : 水の密度,  $S$ : セメント硬化体の比表面積である。

本研究では以上の関係式を用いて体積変化駆動力ならびに平均吸着厚さを求め, 両者の関係が炭酸化に伴ってどのように変化するかを検討する。

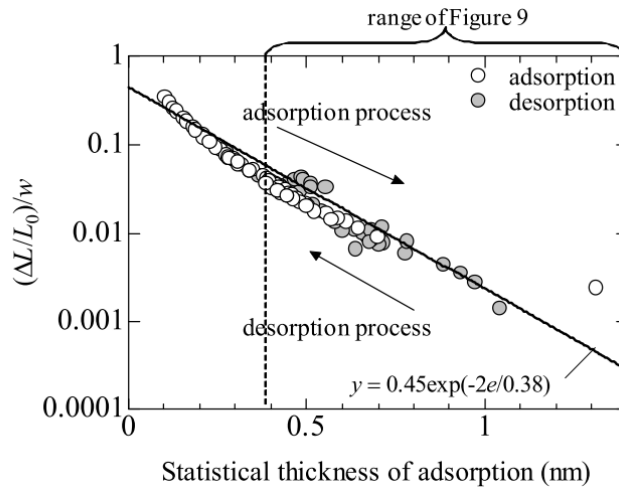


図 5-3 Feldman<sup>5)</sup>のデータ (80°C真空乾燥を始点として吸脱着を行ったデータ) および式(5-5)(5-6)を用いた分析結果<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 水和斥力: アルカリ金属イオンを含む水溶液に満たされた親水性表面どうしが数 nm 程度まで近づいた際に生じる相互作用力。分離圧の一種と考えられるが van der Waals 力や電気二重層斥力では説明できない力として特徴づけられる。なお, ここで言う「水和」は溶液中のアルカリ金属イオンに極性を持つ水分子が配向する現象を指している。

## 5.3 実験

### 5.3.1 目的

セメント硬化体中に生じる体積変化駆動力を実験的に取得し、炭酸化の過程で体積変化駆動力がどのように変化するかを明らかにすることを目的とする。

### 5.3.2 実験概要

#### 5.3.2.1 使用材料・試験体作製

本章で用いた試験体の概要を表 5-1 に示す。試験体は 3, 4 章で用いた試験体と同バッチの試験体であり、材齢 421~422 日時点で水中から取り出し 3, 4 章と同じ方法により円盤試験体を作製した。なお、本章では水セメント比=55%の試験体のみを対象とした。

表 5-1 本章で用いた試験体の概要

使用材料	水セメント比	材齢
OPC	0.55	421~422 日

#### 5.3.2.2 試験体測定までの流れ

本実験における試験体の処理・測定手順を図 5-4 に示す。本実験においては、試験体加工・調湿後の手順は 3 つに分かれる。1 つ目は乾燥のみ、2 つ目は乾燥・炭酸化のみ、3 つ目はこれらに加えて 28 日間乾燥を行っている。以下では試験体測定までの手順について詳細を説明する。

##### (1) 調湿・炭酸化

すべての試験体は炭酸化の前に 20°C/60%RH において 14 日間乾燥させた。これは乾燥収縮の影響を限りなく小さくすることを目的としており、乾燥には NaBr 飽和水溶液（目標湿度：59%RH）で調湿したデシケーターを用いた。なお、このデシケーターは N<sub>2</sub> パージにより CO<sub>2</sub> を除去している。

乾燥終了後、試験体をデシケーターから取り出し促進中性化装置（20°C/60%RH, CO<sub>2</sub> 濃度=1%）にて試験体を炭酸化させた。本実験では寸法質量測定用、分析用の試験体をそれぞれ用意し、所定の炭酸化日数が経過した時点で促進装置から取り出した。また、炭酸化日数は 0, 1, 2, 3, 5, 10, 25 日とし、それぞれ nc, c1, c2, c3, c5, c10, c25 と表記することとした。ここで、CO<sub>2</sub> 濃度を 1%とした理由は、CO<sub>2</sub> 濃度 1%でも比較的短期間のうちに硬化体全体の炭酸化が収束に向かう上、CO<sub>2</sub> 濃度 5%よりも 1%の方が CH の炭酸化が進むと考えられたためである（3 章の実験結果に基づく）。

##### (2) 試験体の測定手順

前章までの実験では、寸法・質量等の経時変化を測定していた。しかし、液水の関わる体積変化駆動力を実験的に取得するには、炭酸化過程における寸法の経時変化だけでなく、飽水時や各湿度における寸法も測定する必要がある。そこで、本章では炭酸化前後の試験体を再吸水あるいは

は 105℃乾燥させ、それぞれの寸法や含水率変化についても測定した。また、ある炭酸化度合いにおける体積変化駆動力を様々な含水率において取得するため、炭酸化前後のセメント硬化体における湿度—含水率—ひずみの関係も併せて測定した。測定を行った湿度は、11, 33, 43, 59, 76, 95%RH とし、それぞれ飽和塩法（表 5-2）により湿度調整を行ったデシケーター内に再飽水後 28 日間静置し測定を行った。なお、ひずみ・含水率の測定点は表 5-3 に示すとおりである。

また、先にも述べた通り、本実験においても寸法・質量測定用の試験体および分析用の試験体をそれぞれ用意した。まず、寸法質量測定用試験体に関しては各状態（炭酸化前、炭酸化直後、再飽水後、105℃乾燥後）における寸法、質量等を測定し、それぞれから収縮率や密度、含水率を算出した。この測定にはそれぞれ 5 試験体を用いており、その平均値を代表値とした。また、分析用試験体に関しては熱重量分析、弾性係数、比表面積の測定に用いた。

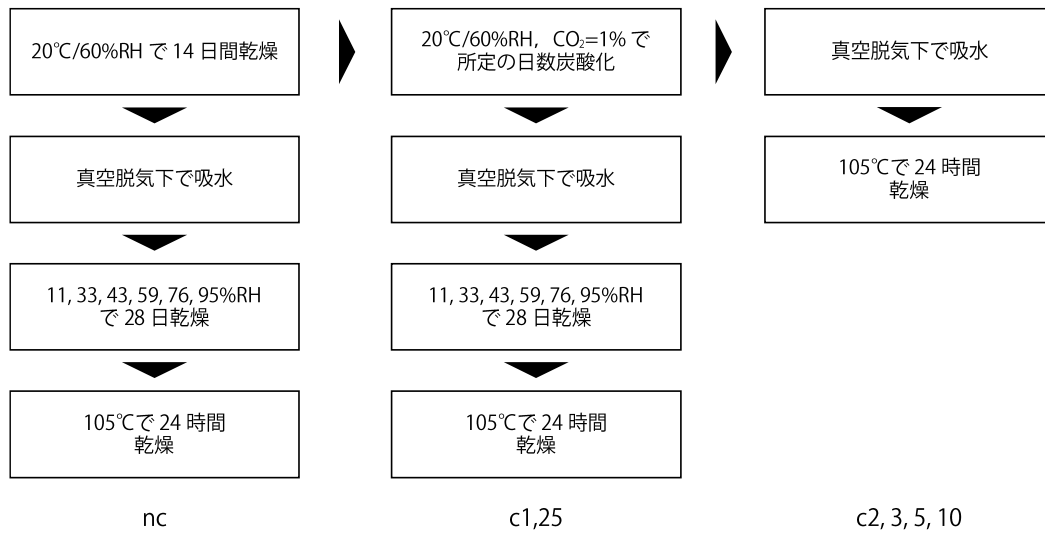


図 5-4 各試験体の処理手順

表 5-2 飽和塩法による調湿と目標湿度

飽和塩	LiCl	MgCl <sub>2</sub>	KCO <sub>3</sub>	NaBr	NaCl	KNO <sub>3</sub>
目標湿度(%)	11.3	33.1	43.2	59.1	75.5	94.6

表 5-3 寸法・含水率の測定点

	炭酸化日数						
	nc	c1	c2	c3	c5	c10	c25
調湿, 炭酸化終了時	□	□	□	□	□	□	□
飽水 (, 95~11%RH)	◎	◎	○	○	○	○	◎
絶乾	○	○	○	○	○	○	○

○：寸法・含水率の測定，□：測定および分析用試験体の取り出し，◎：95~11%RH でも測定。

## 5.3.2.3 測定項目

## (1) 質量・寸法変化

試験体の寸法及び質量はそれぞれデジタルノギス，電子天秤を用いて行った。測定は3章実験Ⅱの方法に準じて行った。

## (2) 熱重量分析

分析用の試験体は一部を炭酸化終了後アセトンに浸漬した。48時間経過後，真空デシケータにてアセトンを揮発させ11%RHに調湿したデシケータ内で保存した。熱重量分析における定量対象はCH， $\text{C}\bar{\text{C}}$ であり，またこれらの定量結果を用いてCH由来 $\text{C}\bar{\text{C}}$ およびその他の相由来 $\text{C}\bar{\text{C}}$ それぞれについて算出している。

## (3) 密度・含水率・比表面積

分析用の試験体を用いて密度および含水率の測定を行った。それぞれの算出は4章と同様の式を用いて行った。また，比表面積についても4章と同様の方法により測定した。

## (4) 弾性係数

分析用の試験体を用いて弾性係数を測定した。弾性係数の測定は超音波伝播速度に基づいて行い，縦波伝播速度および横波伝播速度の結果と式(5-7)，(5-8)を用いて算出した。なお，それぞれの伝播速度の測定には，超音波厚さ計を用いており円盤の厚さ方向に超音波を伝播させ反射法により伝播時間を測定した。その後，予めデジタルノギスにより測定しておいた円盤の厚さから伝播距離を求め，これを伝播時間で除して伝播速度とした。なお，弾性係数の測定には2試験体を用いておりその平均を代表値としている。また，測定は試験体を再飽水させた直後に行った。

$$E = V_p^2 d_s \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (5-7)$$

$$\nu = \frac{1 - 2(V_s/V_p)^2}{2 - 2(V_s/V_p)^2} \quad (5-8)$$

ここで，E：弾性係数(GPa)， $\nu$ ：ポアソン比(-)， $V_p$ ：縦波伝播速度(km/s)， $V_s$ ：横波伝播速度(m/s)， $d_s$ ：かさ密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )である。

### 5.3.3 結果と考察

#### 5.3.3.1 寸法・質量変化

図 5-5 に炭酸化直後および再飽水後の試験体寸法を示す。炭酸化過程の寸法は、一時的に膨潤を示すがその後収縮が進んでいく。炭酸化開始後一時的に膨潤することは 3 章の実験でも示された通りであり、CH を始めとしたセメント硬化体中の水和生成物が炭酸化したことで液水を生じ硬化体の含水率が一時的に上昇したためと考えられる。含水率については図 5-6 に示す通りであり、炭酸化日数 1~2 日にかけては炭酸化前の含水率よりも高いことが確認できる。

本章ではさらに炭酸化後飽水させた際の寸法についても測定している。結果は図 5-5 に示す通りであり炭酸化の進行に伴って飽水時の寸法も収縮を示していることが分かる。この収縮は図 5-6 の体積含水率（飽水時）の低下と並行して生じており、炭酸化収縮が炭酸化に伴う脱水

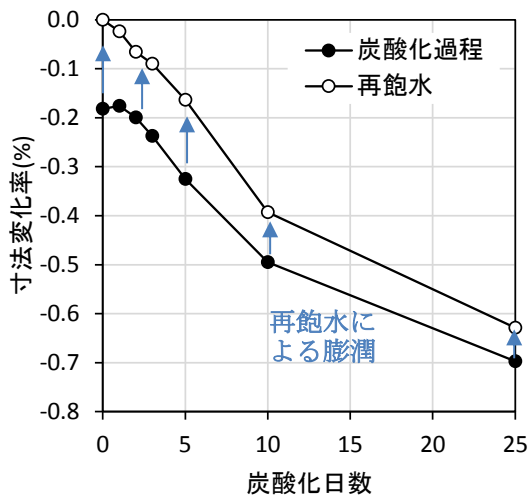


図 5-5 炭酸化開始時を基準とした収縮率

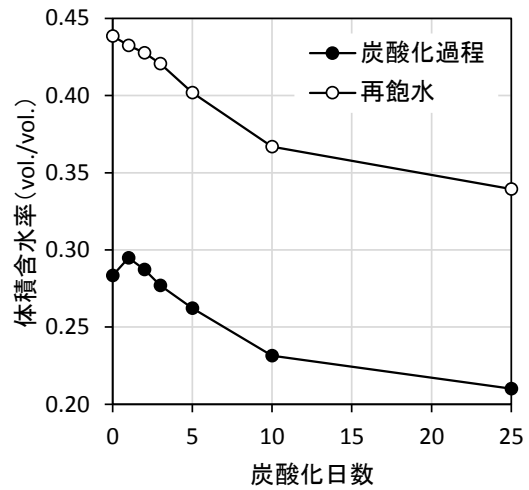


図 5-6 体積含水率の変化

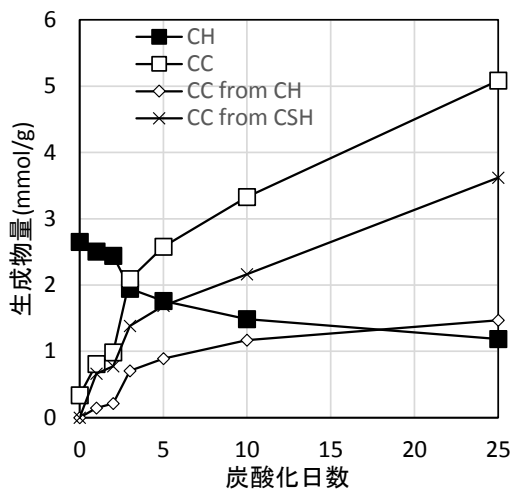


図 5-7 生成物量の経時変化

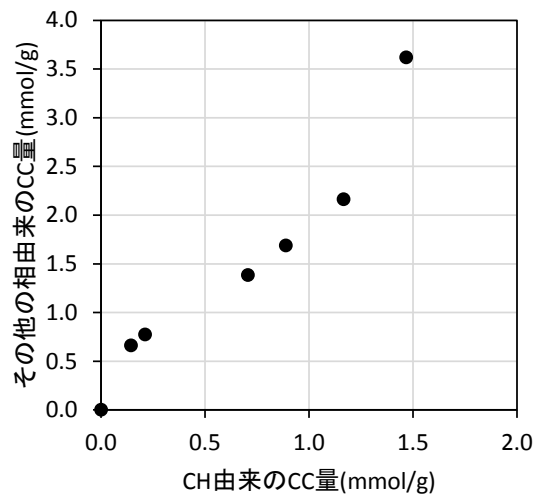


図 5-8 由来別CC生成量の比較

の過程で生じていることを示唆しているものと考えられる<sup>6)</sup>。また、体積含水率の減少に関しては4章で空隙率減少として評価した通り、新たに生成したCCによって空隙が充填されたことで低下しているものと考えられる。

### 5.3.3.2 熱重量分析

図5-7に熱重量分析の結果を示す。図から炭酸化の進行に伴ってCHの減少とCCの増加が生じており、炭酸化の進行は比較的遅いものの、その傾向はこれまでの実験と大きく変わることはない。また、由来別の生成量を比較すると(図5-8)、CHとその他の相は炭酸化初期では同程度に炭酸化が進んでいるのに対し、CHの炭酸化は徐々に停滞していることが分かる。この傾向についても3章で確認した通りである。

### 5.3.3.3 諸物性の変化

表5-4に諸物性の経時変化を示す。この結果から、炭酸化前(nc)の密度や比表面積は概ねこれまでの実験結果と同様の値であり、既往の研究と大きく乖離しない結果と言える。炭酸化過程におけるこれらの値の変化に関しても、これまでの実験と同様の傾向を示しているものと考えられる。また、弾性係数に関しても炭酸化の進行に伴って増加しておりこれまでの研究と同様の傾向を示しているものと考えられる<sup>7)</sup>。

一方、ポアソン比はnc試験体で0.328であり、その後徐々に低下していったことが分かる。弾性波を用いてポアソン比を測定した既往の研究によれば、セメント硬化体やコンクリートのポアソン比は水和反応の進行に伴って低下していき<sup>8)</sup>、十分に水和が進行した場合には0.25程度の値に収束することが報告されている<sup>9)</sup>。これに対し本研究のnc試験体では十分な養生期間を経たにもかかわらず、nc試験体ではやや大きい値となっていることが分かる。この原因としては試験体を切断する際に生じる振動によって試験体の微細構造に変化が生じたためと考えられ、試験体の収縮性状に影響を及ぼしている可能性がある。しかし、本節で検討を進める体積変化駆動力はセメント硬化体内の液水とセメント硬化体表面の相互作用として生じ、硬化体自体の力学特性が異なる場合においても平均吸着厚さとの関係性は大きく変化することはないと考えられる。このことから炭酸化過程における体積変化駆動力を評価するという観点では、この試験体の測定結果を用いることができると考えられる。

表 5-4 諸物性の経時変化

	nc	c1	c2	c3	c5	c10	c25
かさ密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.85	1.87	1.89	1.91	1.94	2.00	2.06
固相密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.52	2.53	2.55	2.57	2.58	2.58	2.60
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	171	169	165	161	152	136	112
ポアソン比	0.328	0.331	0.294	0.278	0.264	0.279	0.270
弾性係数(GPa)	13.1	13.9	16.1	16.4	17.4	17.7	19.3
体積弾性率(GPa)	12.6	13.7	13.0	12.3	12.3	13.3	14.0

#### 5.3.3.4 脱着過程における湿度 - 含水率 - ひずみの関係

図 5-9, 図 5-10 に湿度-含水率の関係を, 図 5-12, 図 5-11 に湿度-寸法変化の関係を示す。これらの図では 28 日間各湿度で乾燥させた際の値と併せて飽水状態における値も 100%RH として示している。また, 寸法変化については nc 試験体の再飽水時の寸法を基準としており, 100%RH 軸上の値が図 5-5, 図 5-6 の再飽水時の測定値と対応している。

まず, 含水率についてはいずれの条件においても再飽水時 (RH100%) が最も含水率が高く, その後の乾燥時の湿度が低いほど含水率が低いことが分かる。また, 各湿度における含水率は炭酸化が進行するほど低下すると考えられ<sup>6</sup>, 本実験においてもこの傾向が確認されたと言える。ここで, 炭酸化の十分進んでいると考えられる c25 では各湿度における含水率が大きく低下しているのに対し, 炭酸化日数の短い c1 ではやや低下を示しているものの nc とは大きな差は見られなかった。

これを踏まえて寸法変化について検討を加える。図 5-11, 図 5-12 から, nc および c1 試験体において再飽水時から 95%RH への乾燥によって膨潤を示す傾向があることが分かる。先の含水率の結果 (図 5-9, 図 5-10) と併せて考えると, 乾燥が進み硬化体内の液水が逸散しているにも拘らず寸法は増加していることになる。通常は飽水状態から乾燥が進んでいった場合毛管張力の発生や分離圧の減少等の理由により収縮が生じると考えられ, 本研究の結果はこれに反する。この原因については, 本実験の再吸水の過程で試験体が飽和状態に至っておらず, その後の高湿度における乾燥で徐々に飽和状態の寸法に近づいたためと考えられる。

ここで, 一度乾燥させたセメント硬化体を飽水近くまで吸湿させ再度乾燥させる実験はこれまでも報告されており<sup>10</sup>, ここでも再吸湿から脱着の過程で一時的な膨潤現象が確認できる。このことは, 再吸水あるいは吸湿過程においては, 含水率は比較的早い段階で回復するのに対し, 寸法の回復にはより長い時間を要することを意味していると考えられる。特に寸法変化に関わる微細な空隙・空間においては, 乾燥後水分が戻るには時間がかかると考えられる。図 5-12, 図 5-11 において nc や c1 では膨潤を生じているのに対し, 炭酸化し空隙の粗大化 (比表面積の減少) が進んだ c25 では膨潤が生じていないことは上記を裏付ける結果と考えられる。

以上のことから次節で行う体積変化駆動力の算定には, 95%RH を基準とする選択肢も考えられた。しかし, 11~76%RH の試験体では基準として再飽水時の寸法のみしか測定しておらず, 95%RH を基準とするには再飽水時~95%RH までの寸法変化率を仮定する必要がある。また, 全段落で説明した原因は仮説であり本研究で行った測定の範囲では実証できない。以上の理由に加え, 本研究ではより広い範囲の平均吸着厚さにおいて分離圧の変化を検討する目的で, 再飽水時の寸法を基準として各湿度における駆動力の算出を行うこととした。なお, 仮に再飽水状態において平衡に達していなかったとすると, 特に nc, c1 では駆動力を過小評価していることになるため, この後の検討においては留意する必要があると考えられる。

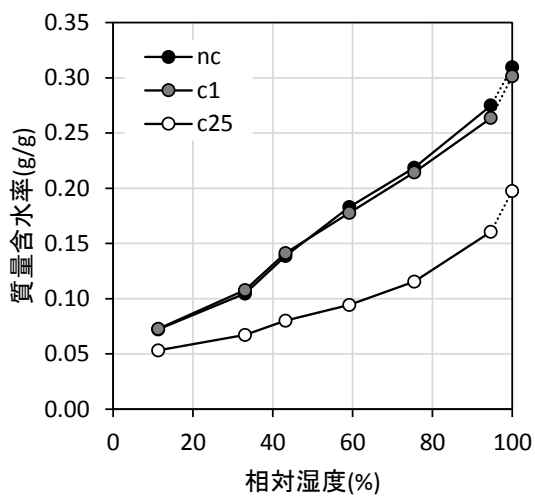


図 5-9 各試験体の質量含水率

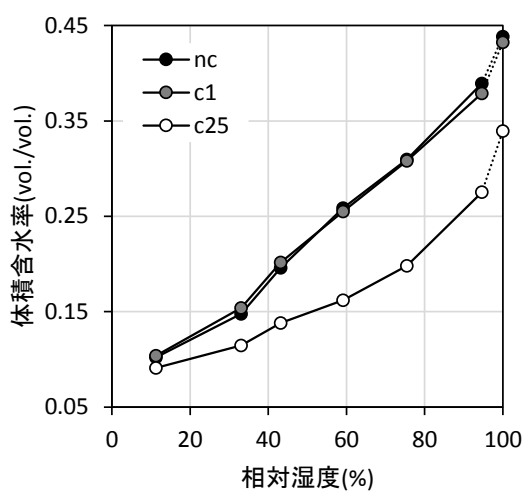


図 5-10 各試験体の体積含水率

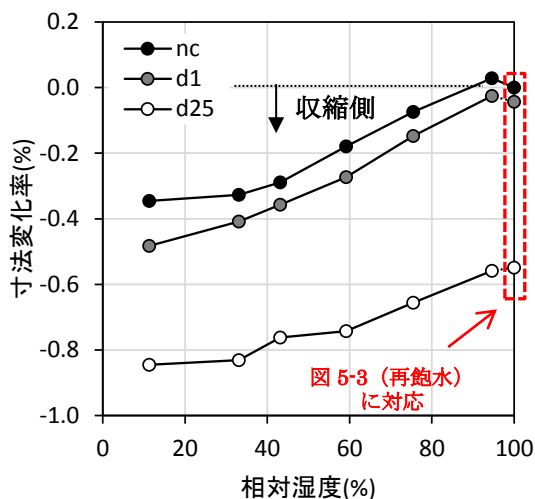


図 5-11 nc 再飽水時を基準とした寸法変化

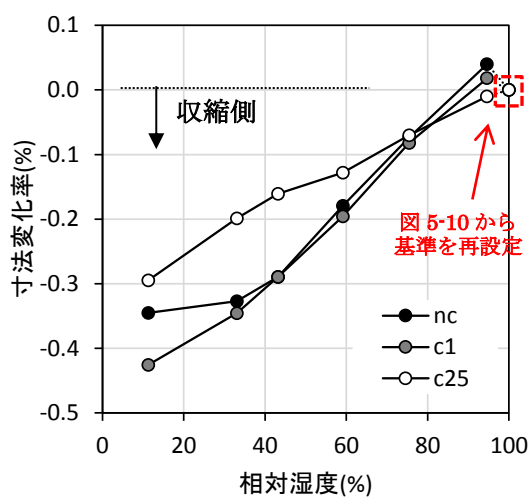


図 5-12 飽水状態を基準とした寸法変化



## 5.4 体積変化駆動力および再飽水時の寸法

本節では、これまでに得られた実験データに基づいて液水のかかわる体積変化駆動力の評価を行う。またこれと併せて基準となる再飽水時寸法の変化についても検討を加える。

### 5.4.1 分離圧曲線

前節の実験で得られた  $nc, c1, c25$  の測定結果と式(5-2), (5-3), (5-4), (5-6)から得られた分離圧および平均吸着厚さの関係を図 5-13 に示す。なお、この図では使用材料（各種ポルトランドセメント）や水セメント比（0.40, 0.50）の異なるセメント硬化体から得られた以下の実験式<sup>1</sup>も参考のため示している。

$$\Pi(e) = 4500 \cdot \exp(-2e/0.95) \quad (5-9)$$

図から  $nc$  や  $c1$  の実験結果は概ね既往の研究と同様の傾向を示しており、本研究で得られた分離圧と平均吸着厚さについても式(5-5)と同様の形式で評価できるものと考えられる。ここで、本実験で得られた結果は式(5-9)で表される関係よりも下側に分布しているが、これは本実験と既往文献とで基準状態が異なること（本実験：再飽和時，既往文献：未乾燥時）や比表面積の測定方法が異なるために生じているものと考えられる。一方、 $c25$  では上記 2つの分布とは傾向が異なっており、その勾配が急になっていることが分かる。分離圧曲線の勾配は平均吸着厚さの薄化（乾燥の進行）に対してどの程度斥力が失われるか（=収縮力が増大するか）を表していると考えられ、勾配が急な場合は失われる斥力が大きいことを意味する。従って、図 5-13 の結果は炭酸化に伴って表面間に生じている斥力が増大するを示していると考えられる。以下では、このような傾向を示す原因について分離圧説に基づき考察する。

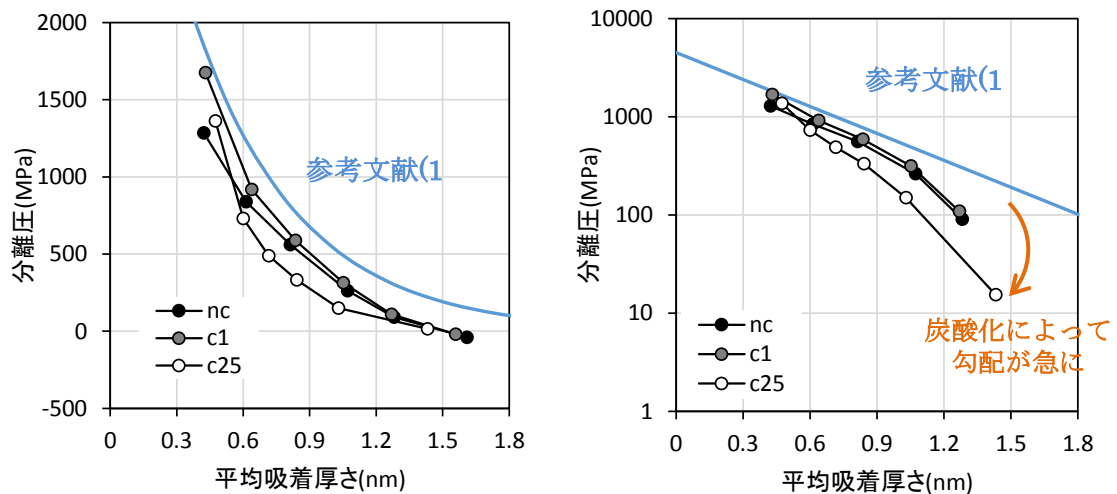


図 5-13 平均吸着厚さと分離圧の関係（左：通常目盛り，右：対数目盛り）

注) 両図は同じデータだが、対数目盛りでは  $nc$  および  $c1$  の 95%RH のデータは表示されていない。

Beltzung ら<sup>4)</sup>は石英小球を用いた実験によって、親水性表面とアルカリ金属イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) を含む溶液との間に斥力が生じることやこの斥力が湿度に依存することを示し、セメント硬化体の体積変化メカニズムと関連付けている。また、Maruyama ら<sup>1)</sup>は式(5-9)の係数が既往の水和斥力の値と乖離しないこと等からセメント硬化体の体積変化駆動力の起源が水和斥力である可能性を指摘している。上記の研究はいずれも、セメント硬化体のシリカを含む親水性表面とアルカリ金属を含む細孔溶液との相互作用が体積変化駆動力(斥力)に影響を及ぼしていることを示唆している。セメント硬化体が炭酸化する場合、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が低下していくと考えられるが、一方で斥力の主な原因と考えられる CSH は  $\text{Ca}^{2+}$ を失い組成内の Si 比が上昇する。図 5-13 の分離圧曲線の傾向は上記二つの要因が影響した結果として生じているものと考えられる<sup>11)</sup>。

## 5.4.2 再飽水時における体積変化

### 5.4.2.1 平均吸着厚さとの関係

図 5-5 に示したように再飽水時の寸法は炭酸化に伴って収縮していく。炭酸化後、再飽水させた際の試験体の寸法を評価できれば、前節の体積変化駆動力と併せて任意の炭酸化度合い・乾燥度合いの試験体の寸法を予測できる可能性がある。本項では炭酸化後再飽水させた試験体の寸法が減少していることについて、平均吸着厚さおよび体積変化駆動力の観点から検討する。

図 5-14 に平均吸着厚さ（再飽水時）の経時変化を示す。この図では前章の実験結果も併せて示している。前章の実験で得られた平均吸着厚さは一時的に大きくなりその後炭酸化日数を経るごとに低下していることが確認できる。一方、本章の実験では炭酸化開始と共に平均吸着厚さは小さくなっていくが、その後増加し最終的には初期の値よりもやや小さい値となっている。以上のような結果からは明確な傾向は見出せないものの、25 日間の炭酸化の過程で平均吸着厚さは 1.65~1.85nm の範囲を推移していると考えられる。

仮に、炭酸化に伴って平均吸着厚さが減少していくとすれば、硬化体内で生じる体積変化駆動力は上昇していき硬化体全体として収縮を生じる可能性がある。しかし、上でも述べたとおり平均吸着厚さの変化には明確な傾向は見られない。また、1.65~1.85nm という平均吸着厚さの範囲では 1%程度の収縮（図 5-5 参照）を生み出すほどの圧力差は生まれない<sup>v)</sup>。従って、再飽水時の体積減少に関してはその他の要因を考慮する必要があると考えられる。

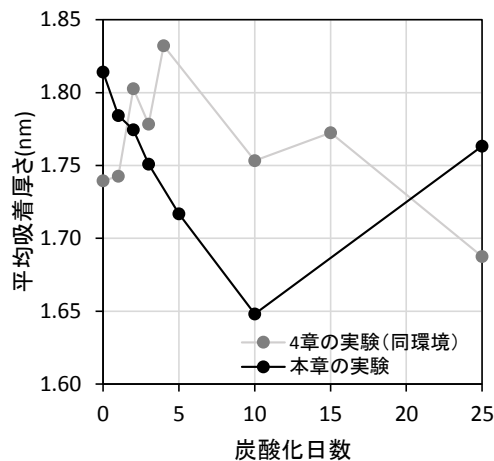


図 5-14 平均吸着厚さの経時変化（再飽水時）

<sup>v)</sup>平均吸着厚さ 1.65~1.85nm の範囲で生じる圧力差を式(5-9)に基づいて試算すると 48MPa となる。この圧力差は  $n_c$  の体積弾性率 (11.3GPa) を仮定した場合、0.14%の収縮となる。

5.4.2.2 体積含水率との関係

次に、体積含水率に基づいて再飽水時の体積減少を検討する。式(5-1)左辺に示されるようにセメント硬化体中に生じる体積変化駆動力は体積含水率  $w$  と分離圧  $\Pi_0$  の積によって表現される。これは、硬化体中の液水の多寡により体積変化に与える影響が異なり、たとえ分離圧が同じであっても含水率が低い場合には、液水が体積変化に与える影響も小さくなることを意味する。前項でも述べた通り、再飽水状態においては炭酸化に伴う平均吸着厚さ（分離圧）変化の影響は大きくない。これに対し体積含水率は炭酸化に伴って 0.45 から 0.35 程度まで低下するため、この変化が再飽水時の体積減少に影響している可能性がある。実際に体積含水率に対する再飽水時の体積の関係を示すと図 5-17 のようになり、両者は極めて良い相関を示していることが分かる。以下ではこの結果について考察する。

前節のように飽水状態を基準として分離圧を評価する場合には、体積含水率が低下することは収縮駆動力が低減されることを意味する。しかし、これはあくまで飽水状態の寸法を基準として分離圧を評価したために想定される現象である。本来の分離圧は水和生成物粒子間に働く斥力であり飽水状態はこの斥力（セメント硬化体にとっては膨張力）が最も大きくなった状態と考えられる。膨張力としての分離圧は体積含水率が低下することでその影響度は下がっていく。含水率の低下と再飽水時の体積減少が高い相関を示すのは、体積含水率の低下によって硬化体内での液水の影響力が小さくなり、その結果として液水の関わる体積変化駆動力（式(5-1)左辺）が低下したためと考えられる。（なお、このことは、式(5-1)や体積含水率に基づかなくとも、図 5-15 に示すように比表面積の低下によって界面間の相互作用面積が減少したためとも解釈できる。これは図 5-16 に示すような乾燥の場合における微小領域内の斥力減少とは異なる。）

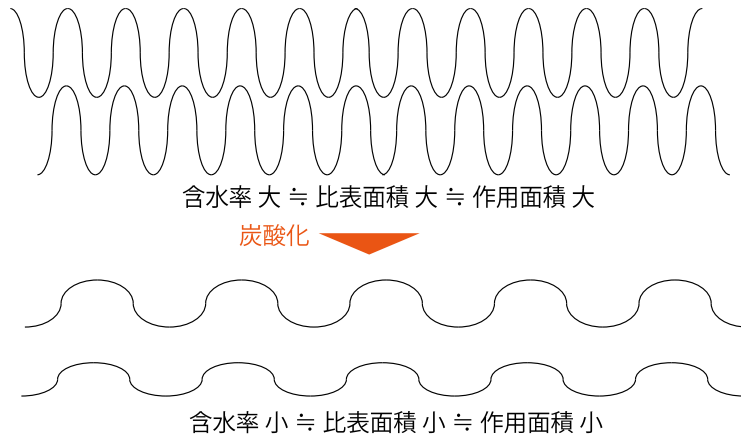


図 5-15 斥力作用面積減少のイメージ（炭酸化の場合）

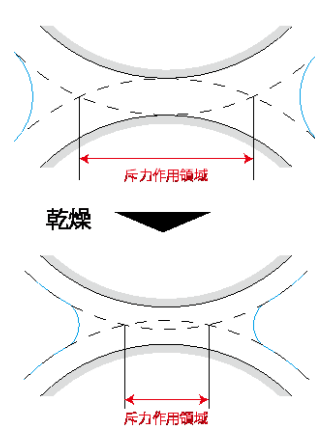


図 5-16 微小領域内における斥力の減少（乾燥の場合）

また、セメント硬化体の体積変化を上記のようにとらえることで、これまで報告されてきた炭酸化収縮性状を合理的に説明できる。セメント硬化体の炭酸化収縮<sup>12)</sup>は、①CH と CSH の両方が寄与していることが知られており、②CSH の方が炭酸化収縮に与える影響が大きいことが報告されている<sup>13)</sup>。まず、①については CH, CSH いずれの炭酸化も空隙率の減少に寄与する。空隙率が減少することで硬化体内に保持される液水が減少し硬化体内の膨張力が失われるため、

どちらの水和生成物が炭酸化しても収縮が生じると考えられる。さらに、CHとCSHでは空隙率変化への寄与率が異なり、4章や既往文献<sup>14)</sup>の結果からCSHの方が寄与が大きい。これはそれぞれの炭酸化によって失われる液水量が異なることを意味しており、これが②の傾向の原因と考えられる。

図 5-17 では、体積含水率と収縮率の関係と線形関係と仮定した近似直線を示している。この関係が成立するのは、先にも述べたような脱水による膨張力損失に加えて、体積弾性率が空隙率変化に比例して大きくなっているからとも考えられる。当然、この近似結果は極めて限られた条件下でしか適用できず、調合や炭酸化環境の条件が異なる場合にはその都度近似結果が異なると考えられる。しかし、適切な湿度を基準とし膨張力の損失を算出できれば、実験条件に関わらず再飽水時の寸法変化を評価できる可能性がある。

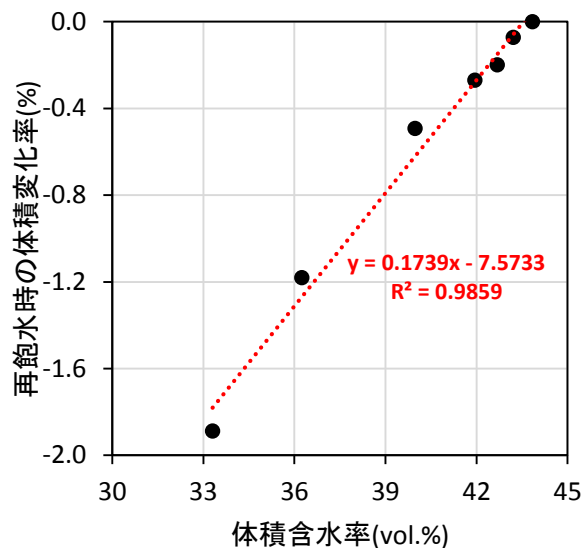


図 5-17 液相体積に対する再飽水時のバルク体積変化

#### 5.4.2.3 固相体積変化との関係

セメント硬化体の固相体積の変化とバルク体積の変化との関係性について検討する。セメント硬化体の固相は炭酸化の進行に伴って体積変化を示す。特にその他の相は、炭酸化前の固相の大部分を占めるゲルであることに加え  $\text{Ca}^{2+}$  を失うことでその体積が減少する。再飽水時の体積が炭酸化に伴って減少することは、上記のようなゲルの体積変化と関連付けられる可能性がある。ここで、4章の実験結果からその他の相の収缩量は固相全体に対して 10%程度であるのに対し、再飽水時の体積減少は図 5-17 でも示したとおり 2%程度である。両者はオーダーこそ同程度であるものの、その値にはやや乖離があると考えられる。その他の相の体積減少率に対して固相全体の体積減少が小さいことは、CSH 等の周辺に生成した  $\text{CC}^{15)}$  がゲルの収縮を抑制した結果とも考えられる。本研究では、CH、 $\text{CC}$  以外の相をまとめてその他の相と定義したが、この中には未反応のセメントクリンカーやエトリンガイト、モノサルフェート等が含まれており、上記で示した 10%程度と言う体積減少はこれらの炭酸化による体積変化も含まれている。炭酸化に伴

うゲルの体積変化と硬化体全体の体積変化の関係を評価するには、より詳細は定量分析に基づいてゲルの体積変化を正確に把握する必要があると考えられる。

なお、炭酸化に伴うゲル部の体積減少と体積含水率（あるいは比表面積）の低下は同時に生じると考えられる<sup>16)</sup>。従って、再飽水時の体積減少とその他の層の体積減少を関連付けることは、前項で行った体積含水率あるいは比表面積と関連付けることと概ね同じであると考えられる。

また、固相体積の変化が硬化体全体の体積変化に影響を及ぼす現象は、極弱材齢における水和収縮が知られているのみである。これはセメント硬化体の骨格が形成される以前であれば固相の収縮が全体の収縮に影響を及ぼし得ることを示唆するものと考えられる。本実験の場合は十分材齢が経過しセメント硬化体の骨格が形成された後の収縮を扱っている。このことから本実験における固相の体積変化はセメント硬化体の空隙率には寄与するものの、極若材齢時における水和収縮ほど全体の収縮に影響を及ぼさないとも考えられる。

最後に、4章での検討は炭酸化が進行しても再飽水時の体積は不変との仮定に基づいて行われていた。しかし、本章で示したように再飽水時の体積は炭酸化に伴う液水損失によって収縮していくと考えられる。この収縮が大きい場合には分析結果に影響が現れる可能性があるが、実際には2%前後であり影響は小さいものと考えられる。

### 5.5 まとめ

本章では、硬化体内で生じる液水の関わる体積変化駆動力が炭酸化に伴ってどのように変化していくか実験的に明らかにし、炭酸化度合いと体積変化駆動力との関係性について示すことを目的とした。実験や実験結果を用いた分析から以下の知見が得られた。

- 炭酸化前後の湿度－含水率－ひずみの関係を取得した。各湿度に対する含水率は炭酸化に伴って低下し、各湿度に対するひずみは炭酸化に伴って増加していく。
- 上記の測定で得られた関係について分離圧説に基づいた評価を行った。その結果、25日間炭酸化させた試験体ではその他の試験体とは異なる分離圧の分布を示した。この原因として炭酸化に伴う細孔溶液の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の低下や CSH 組成内の Si 比が増加することを挙げた。
- 試験体を乾燥あるいは炭酸化させた後に再飽水させた結果、炭酸化させた試験体の寸法・含水率は炭酸化させていない試験体のそれよりも低下した。再飽水時における平均吸着厚さ変化の影響は小さいと考えられることから、この寸法変化は硬化体内の液水が失われたことによる膨張力の損失（あるいは、比表面積低下による作用面積の減少）が原因であると結論付けた。また、その他の相の固相体積減少とも関連付けられる可能性を指摘した。

## 参考文献

- 1) I. Maruyama, "Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure," *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 187–200, 2010.
- 2) I. Maruyama and N. Kishi, "Theory of Shrinkage of Hardened Cement Paste," *J. Struct. Constr. Eng. (Transactions AIJ)*, vol. 74, no. 642, pp. 1395–1403, 2009.
- 3) T. Seimiya, "分離圧：液体膜の薄化に逆らう力," *J. Japan Oil Chem. Soc.*, vol. 42, no. 10, pp. 719–727, 1993.
- 4) F. Beltzung and F. H. Wittmann, "Role of disjoining pressure in cement based materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 2364–2370, 2005.
- 5) R. F. Feldman, "Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated portland cement," *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem.*, vol. 3, pp. 53–66, 1968.
- 6) Y. F. Houst and F. H. Wittmann, "Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1165–1176, 1994.
- 7) 佐伯竜彦, 絺一米山, and 長滝重義, "中性化によるモルタルの強度変化," 土木学会論文集, vol. 451, pp. 69–78, 1992.
- 8) K. Van Den Abeele, W. Desadeleer, G. De Schutter, and M. Wevers, "Active and passive monitoring of the early hydration process in concrete using linear and nonlinear acoustics," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 426–432, 2009.
- 9) 五十嵐豪, 丸山一平, 寺本篤史, and 堀口直也, "セメント硬化体の若材齢時におけるポアソン比の経時変化," コンクリート工学年次論文集, vol. 32, no. 1, pp. 1–6, 2010.
- 10) R. F. Feldman, "Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated portland cement," *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem.*, vol. 3, pp. 53–66, 1968.
- 11) B. V. Derjaguin and N. V. Churaev, *Properties of water layers adjacent to interfaces*. 1986.
- 12) E. G. Swenson and P. J. Sereda, "Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement," *J. Appl. Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 111–117, 1968.
- 13) F. M. Lea, "Crazing and Carbonation Shrinkage," in *The Chemistry of Cement and Concrete 2nd edition*, 1956, pp. 473–477.
- 14) A. Morandea, M. Thierry, and P. Dangla, "Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties," *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 153–170, 2014.
- 15) G. W. Groves, A. Brough, I. G. Richardson, and C. M. Dobsont, "Progressive Changes in the Structure of Hardened C3S Cement Pastes due to Carbonation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, pp. 2891–2896, 1991.
- 16) P. Mounanga, V. Baroghel-Bouny, A. Loukili, and A. Khelidj, "Autogenous deformations of cement pastes: Part I. Temperature effects at early age and micro-macro correlations," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 1, pp. 110–122, 2006.





## 6. 炭酸化収縮メカニズム

研究の背景  
炭酸化収縮メカニズム  
炭酸化収縮の影響  
まとめ

## 6.1 はじめに

炭酸化過程における収縮は、水和生成物の炭酸化、セメント硬化体の相組成変化そしてセメント硬化体の諸性質の変化という一連の現象の結果として生じる。3~5章では普通ポルトランドセメントのみの系を対象として、これらの現象1つ1つに着目しそれぞれの関係性について実験的に明らかにしてきた。本章ではこれらの実験から得られた知見を基に炭酸化収縮メカニズムを提案することを目的とする。また、このメカニズムに基づいて炭酸化収縮が与える影響について考察することを目的とする。

## 6.2 炭酸化収縮メカニズム

### 6.2.1 炭酸化収縮で生じる一連の現象

セメント硬化体（普通ポルトランドのみの系）の炭酸化収縮において生じる一連の現象について、水和生成物の炭酸化、相組成の変化、空隙構造の変化、体積変化駆動力の変化の順に本研究の実験で得られた知見をそれぞれ整理する。

#### ① 水和生成物の炭酸化

未炭酸化のセメント硬化体に対して、炭酸化過程のセメント硬化体は2つの段階に分けられる（図6-1）。1つ目はCHの炭酸化が先行しCSHを含むその他の相の炭酸化が抑制されている段階であり、2つ目はCH表面に析出したCCがCHの溶解（炭酸化）を阻害することでCO<sub>2</sub>吸収速度が低下しCSHがさらに炭酸化している状態である。このことは、CHの炭酸化がその他の相の炭酸化を律速していると言い換えられ、CHの炭酸化が持続するほど収縮は生じにくいと考えられる。また、本研究の実験結果から、炭酸化時のCO<sub>2</sub>濃度が低いほど、湿度が高いほどCHの炭酸化は持続しやすく収縮も生じにくい結果であった。CHの炭酸化が持続するか否かはCH上に析出するCCの性質により決まると考えられ、上記のような環境ほどCHは炭酸化し残りにくいと考えられる。

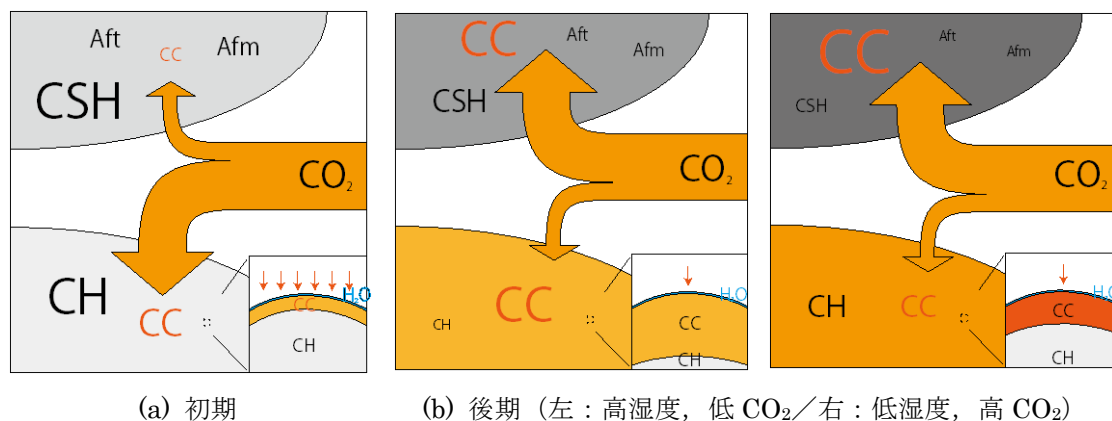


図 6-1 段階別を示した水和生成物の炭酸化性状（再掲）

## ② 相組成の変化

水和生成物の炭酸化が進行すると、反応前後の固相のモル体積の違いから固相体積は増加していく。十分に水和が進行し骨格が形成された後のセメント硬化体を対象とした場合、この体積増加は空隙率の減少に寄与すると考えられる。セメント硬化体中に含まれる主要生成物には CH や CSH 等が知られているが、単位  $\text{Ca}^{2+}$ あたりの空隙率変化は CH よりも CSH を含むその他の相の方が大きいと考えられる。また、変化率は本研究の実験条件の範囲内では、水セメント比や炭酸化時の環境によらず同様である。

炭酸化に伴って生じる相組成の変化は、空隙率の減少のみならず固相密度の変化をもたらす。これにより硬化体全体の見かけ密度は変化していくが、本研究の範囲内では固相密度変化の影響は限定的であり、かさ密度は空隙率の減少に伴って増加していく。なお、かさ密度の増加と同時に硬化体の弾性係数も増加していくと考えられ、より詳細な空隙構造に関する情報と併せることで弾性係数の変化も評価できる可能性がある。

## ③ 空隙構造の変化

CSH を含むその他の相の炭酸化が進行すると、蒸気吸着により測定した BET 比表面積は低下していく。これは、炭酸化に伴って水分子の吸着サイトの減少し、空隙の粗大化が起きていると解釈できる。なお、比表面積低下の傾向は水セメント比や炭酸化時の環境によらず同様である。

再飽水時における平均吸着厚さは炭酸化の進行により変化していくが本研究の範囲内ではこの変化に明確な傾向は認められなかった。ただし、この変化は体積変化駆動力として換算しても大きな影響はなく、後述する再飽水時の寸法変化に与える影響は限定的であると考えられる。

## ④ 体積変化駆動力の変化

硬化体内の空隙が減少することでそれまで硬化体内に保持されていた液水は失われていく。これは硬化体内で生じる液水の関わる体積変化駆動力の影響力が低下することを意味し、再飽水時の寸法や各湿度における寸法変化に影響を及ぼす。特に、再飽水時の寸法は炭酸化に伴って低下していくが、これはそれまで膨張力として働いていた体積変化駆動力が脱水によって失われたために生じると解釈できる。

分離圧曲線は長期間炭酸化させた場合、その分布が変化していく。これは、細孔溶液内の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度や CSH 相の Si 比の増加に起因しているものと考えられ、分離圧を収縮力とみた場合には炭酸化によって減少すると言える。

以上の各現象をまとめて図示すると図 6-2 のようになる。この図でも示している通り、本研究で行った検討において、基本的に全ての現象が水和生成物の炭酸化からスタートしている。従って、炭酸化前のセメント硬化体の諸性質が与えられれば、任意の炭酸化度合いにおける諸性質の変化を推定し、任意の乾燥度合いにおける炭酸化収縮量を導き出せる可能性がある。



## 6.2.2 既往研究との比較

炭酸化収縮メカニズムに関してはこれまで多くの研究者によって研究され提案されてきた<sup>1),2),3),4),5)</sup>。これらの研究では CH や CSH の炭酸化がそれぞれ異なるメカニズムによって炭酸化収縮に寄与すると説明されている。しかし、これらの研究では CC 生成量や CSH の Si 結合状態等と炭酸化収縮量を関連付けるのみであり、収縮に関わる物性値の変化までは測定していない。この結果、これらの研究で得られた関係性は、使用材料や実験条件により大きく異なると考えられる。一方、本研究では炭酸化収縮に関わるセメント硬化体の諸性質変化を水和生成物の炭酸化という観点から検討し、それぞれの関係性について明らかにしてきた。これによって各水和生成物の炭酸化に伴う諸性質の変化ならびに炭酸化収縮性状を予測できる可能性を示した。

ただし、CH の炭酸化収縮に関しては、微細な  $CC\bar{C}$  が CH と置き換わり乾燥の過程で凝集し（毛細管張力により）収縮する可能性も指摘されている<sup>2)</sup>。本研究ではこの現象がセメント硬化体内で生じているか検証できていない。しかし、この現象は CH 単味の圧縮成型試験体を用いた実験で報告されものである。比較的大きい CH 粒子が微細な  $CC\bar{C}$  に置き換わり<sup>6)</sup>乾燥によって凝集が生じる可能性もあるが<sup>7)</sup>、セメント硬化体中の骨格のほとんどが CH 以外で形成されていることを考慮するとこの現象の影響は限定的であると考えられる。

また、本研究では液水の関わる体積駆動力の評価を分離圧説<sup>8)</sup>に基づいて行った。これにより炭酸化に特有と考えられる経路依存性の影響（水和生成物の炭酸化による液水の生成）に関係なく体積変化駆動力の変化を評価できたものと考えられる。ここで、液水の関わる体積駆動力を評価するには毛管張力説も有力な方法である<sup>9),10),11)</sup>。しかし、炭酸化収縮を扱う場合、特に再飽水時の寸法減少を扱う場合には毛細管張力説のみでは説明が難しい。また、本研究において用いた試験体は水和が十分に進行し骨格が形成されたセメント硬化体であると考えられ、再飽水時の寸法減少を化学収縮として扱うことも難しい。セメント硬化体中の液水が失われたことで生じる膨張力の損失がこの寸法減少に起因するとすれば、適切な基準状態を設けることでこれを評価できる可能性がある。

## 6.3 炭酸化収縮の影響

本節では 6.2 節で示した炭酸化収縮メカニズムを踏まえて、実環境における炭酸化性状や炭酸化収縮が与える影響などについて考察を加える。

### 6.3.1 実環境における炭酸化収縮

まず、実環境における炭酸化収縮について考察する。実環境における  $CO_2$  濃度は本研究で実験を行った  $CO_2$  濃度よりも極めて低く、CSH の炭酸化やこれに伴う諸性質の変化は生じにくいと考えられる<sup>12)</sup>。また、実環境における炭酸化は進行が極めて遅いことから、第 3 章の実験で示したほどの収縮は実環境においては生じない可能性がある。しかし、程度の差はあるものの、実

環境においても CH, CSH はともに炭酸化し、これにより含水率、比表面積の低下、分離圧曲線の変化を生じ体積変化を生じると考えられる。実環境における炭酸化収縮量を正確に評価するには、より低い CO<sub>2</sub> 濃度において炭酸化収縮性状を明らかにするとともに、実環境における各水和生成物の炭酸化性状についても知見を深める必要があると考えられる。

特に、本研究で得られた知見や既往文献<sup>13)</sup>の結果に基づくと、極低湿度では CH の炭酸化が極めて早い段階で収束しその他の相の炭酸化のみが進行していくものと考えられる。また、極低湿度においてはセメント硬化体内の含水率は低下し結果として CO<sub>2</sub> 拡散係数が大きくなると考えられ<sup>14),15)</sup>、その他の相の炭酸化が部材の内部にまで進行しやすくなると考えられる。しかし、この場合 CH の多くは炭酸化せずに残存していることからフェノールフタレイン溶液による中性化の判定がなされないまま収縮が進行するというシナリオも考えられる。低湿度におけるセメント硬化体の“炭酸化”についてはこれまで多くは研究されておらず、今後は RH60%以下の湿度においても炭酸化収縮現象を明らかにしていく必要があると考えられる。

ここで、実環境炭酸化によるコンクリートの諸性質変化については一部で報告されている。以下では、これらの研究で報告されている諸性質変化に基づいて実環境における炭酸化収縮についてさらに考察する。まず、実構造物からコンクリートを採取し炭酸化部の蒸気吸脱着等温線を測定した結果によれば<sup>16)</sup>、炭酸化した際の吸着量はいずれの湿度においても低下することが示されている。この点は、本研究の実験結果と符合すると考えられ、炭酸化収縮も起き得ると考えられる。一方、高市ら<sup>17)</sup>は低 C<sub>3</sub>S、高 C<sub>2</sub>S のセメントが用いられたと考えられる構造物において、コンクリートを採取しペースト部分の蒸気吸脱着線や比表面積の測定を行っている。これによれば、炭酸化したペースト部分の比表面積や蒸気吸着量が炭酸化は未炭酸化部分より一時的に大きくなることが報告されている。この結果は促進環境により普通ポルトランドセメント硬化体を炭酸化させた本実験とは異なる。この研究の測定結果を信じるとすれば、異なるセメント種類の硬化体を実環境で炭酸化させた場合、本実験とは炭酸化収縮性状が異なる可能性を示唆しているものと考えられる。以上のように、炭酸化収縮に関する諸性質が実環境炭酸化に伴ってどのように変化するかという知見は報告されているものの、十分な傾向を見出せるほど蓄積されているとは言えない。このような基礎データは炭酸化収縮のみならず物質の移動特性に深く関わると考えられ今後さらなる研究が望まれる。

### 6.3.2 炭酸化収縮が与える影響

本節では、炭酸化収縮が与える影響について考察する。上記のように促進環境だけでなく実環境においても炭酸化収縮が生じ得るとすれば、セメント系材料の耐久性にさまざまな影響を与えると考えられる。特に長期的なひび割れの発生予測を目指す場合、比較的短時間の乾燥収縮データのみに基づいた予測では、炭酸化収縮を十分に考慮できない可能性がある。乾燥収縮自体の予測に関しても、炭酸化収縮と乾燥収縮をそれぞれ分離して予測できれば、収縮量予測の高精度化を期待できるものと考えられる。

また、促進炭酸化によって物質移動抵抗性が低下する現象<sup>6),18)</sup>についても本研究で扱った空隙構造変化や炭酸化収縮により説明できる可能性がある。一般的にセメント系材料は炭酸化によって空隙が閉塞され、物質移動抵抗性が向上すると考えられる。しかし、促進環境のように急速に炭酸化収縮が生じる場合、ペースト自体やペーストと骨材との境界に微細なひび割れを生じ物質移動抵抗性が著しく低下する可能性がある<sup>19)</sup>。このことは、促進環境と実環境の炭酸化進行速度の違いについて説明する際に重要な役割を果たす<sup>20),21)</sup>。すなわち外部 CO<sub>2</sub> 濃度が異なることで各水和生成物の炭酸化性状やこれに伴う収縮発現の速度に差が生じる。これが変動因子として働くことでそれぞれの調合・使用材料において微細ひび割れ特性、ひいては炭酸化進行度合いに影響を与えたと考えられる。

特に普通ポルトランドセメントのみの系の場合、水セメント比の高いモルタルやコンクリートで炭酸化に伴う物質移動抵抗性の低下が指摘されている<sup>6),18)</sup>。本研究の実験結果から普通ポルトランドセメントを用いて作製したセメント硬化体は炭酸化に伴って空隙率は低下し、この低下の傾向は水セメント比や炭酸化時の環境によらないと考えられる。しかし、水セメント比が高いセメント硬化体を促進環境で炭酸化させた場合、急激に収縮が進行しひび割れを生じる可能性が十分に考えられる。高水セメント比のモルタル・コンクリートにのみ物質移動抵抗性の低下が生じたのは、上記のような収縮ひび割れ性状が関わっているものと考えられる。

次に、力学特性への影響について考察する。一般的にセメント硬化体の炭酸化は、新たに析出する C $\bar{C}$  が応力を負担するため力学特性は向上すると考えられる。しかし、促進環境で高水セメント比の試験体を炭酸化させた場合、急速に収縮を生じひび割れが発生することで力学特性が低下する可能性が考えられる<sup>22)</sup>。また、屋外に強期間暴露した場合でも圧縮強度が低下することが指摘されている<sup>23)</sup>。このことは、ひび割れだけでなく、CSH の分解がセメント硬化体の強度を低下させる作用を持っている可能性<sup>24)</sup>も考慮に入れる必要があることを示唆している。いずれにしても、炭酸化に伴うセメント硬化体やコンクリートの力学特性変化については十分な知見が少なく今後知見の蓄積が望まれる。

### 6.3.3 使用材料が異なる場合の炭酸化収縮

普通ポルトランドセメント以外を用いた場合の炭酸化収縮について考察を加える。まず、3章等で述べた通りセメント硬化体を炭酸化させた場合は、CH の炭酸化が先行しこれが収束して以降その他の相の炭酸化がさらに進行すると考えられる。CH の炭酸化に比べその他の相の炭酸化は収縮に与える影響が大きいため、炭酸化初期よりも炭酸化後期の方が収縮が生じやすい。

一方、高炉スラグ等の混和セメント硬化体の場合、CH の含有量が少ないと考えられ普通ポルトランドセメントのみの系よりも早い段階で収縮が生じると考えられる。水セメント比の高い普通コンクリートだけでなく、混和セメント硬化体においても炭酸化に伴う物質移動抵抗性の低下が生じている<sup>20),21)</sup>のは上記のような収縮性状と関連付けることができる可能性がある。ただし、混和セメント硬化体の場合、炭酸化に伴う空隙構造の変化性状が普通ポルトランドセメントのみの系とは異なる可能性もあり<sup>18),20)</sup>、物質移動抵抗性の変化を検討する際は上記の点にも

留意する必要がある。

なお、本研究で示した炭酸化収縮に関わる相関図（図 6-2）は、使用材料が異なる場合においても適用できるものと考えられる。しかし、具体的に空隙率や空隙構造、収縮性状を評価していく場合には、本研究で得られた関係式の実験定数は適用できない可能性が高く、使用材料ごとに実験定数を取得する必要があると考えられる。本研究においては普通ポルトランドセメントのみの系を対象としたが、様々な種類のコンクリートにおいて炭酸化後の劣化・耐久性向上メカニズムを明らかにするという観点から、異なる種類のセメント硬化体においても同様な分析をしていく必要があるものと考えられる。

### 6.4 まとめ

本章では、前章までの実験から得られた知見を基に炭酸化収縮メカニズムを考察するとともに、このメカニズムに基づいて炭酸化収縮が与える影響について検討することを目的とした。炭酸化収縮メカニズムについては、これまでの実験結果から炭酸化収縮過程で生じる一連の現象を図示し、その上でこれまでの研究との違いについて明らかにした。

また、炭酸化収縮の影響については、実環境における炭酸化収縮について既往研究で示されたデータに基づいて考察を行い、実環境においても炭酸化収縮が起き得ることを指摘した。また、乾燥収縮との関連や促進中性化試験で炭酸化収縮が与える影響について指摘した。



## 参考文献

- 1) F. M. Lea, "Crazing and Carbonation Shrinkage," in *The Chemistry of Cement and Concrete 2nd edition*, 1956, pp. 473–477.
- 2) E. G. Swenson and P. J. Sereda, "Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement," *J. Appl. Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 111–117, 1968.
- 3) Powers, T.C. "A Hypothesis on Carbonation Shrinkage", Journal of the Portland Cement Association Research & Development Laboratories, May 1962, pp. 40-50.
- 4) J. J. Chen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings, "Decalcification shrinkage of cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 801–809, 2006.
- 5) Y. F. Houst, "Carbonation Shrinkage of Hydrated Cement Paste," *4th CANMET/ACI Int. Conf. Durab. Concr.*, pp. 481–491, 1997.
- 6) G. Villain and M. Thiery, "Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete," *Durab. Build. Mater.*, no. April, 2005.
- 7) G. Swenson and J. Sereda, "Some ageing characteristics of lime," *J. Appl. Chem.*, vol. 17, pp. 198–202, 1967.
- 8) I. Maruyama, "Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure," *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 187–200, 2010.
- 9) T. C. Powers, "The thermodynamics of volume change and creep," *Materiaux Constr.*, vol. 1, no. 6, pp. 487–507, 1968
- 10) Z. P. Bařnt and W. J. Raftshol, "Effect of cracking in drying and shrinkage specimens," *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 209–226, 1982.
- 11) 下村匠 and 前川宏一, "微視的機構に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル," 土木学会論文集, vol. No.520 V28, pp. 35–45, 1995.
- 12) M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, and C. Alonso, "Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations," *Mater. Struct.*, vol. 42, no. 4, pp. 515–525, 2009.
- 13) 金 尚奎, 田口 尚, 大場 陽子, 鶴見 敬章, 坂井 悦郎, 大門 正機, "水酸化カルシウムおよびケイ酸カルシウム水和物の炭酸化反応," 無機マテリアル, vol. 2, no. 254, pp. 18–25, 1995.
- 14) V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis, "Experimental Investigation and Mathematical-Modeling of the Concrete Carbonation Problem," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 5–6, pp. 1333–1338, 1991.
- 15) Y. F. Houst and F. H. Wittmann, "Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1165–1176, 1994.
- 16) 白石 聖, 兼松 学, 内田 貢, 今本 啓一, "実構造物調査に基づく部位別の乾燥条件と中性化の関係," 日本建築学会関東支部研究報告集, vol. 84, no. 1, pp. 105–108, 2014.
- 17) 高市大輔, 須藤俊幸, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 長期暴露したコンクリートにおけるセメント水和物の化学分析と炭酸化機構に関する検討, セメント・コンクリート論文集, Vol. 69, No. 1, pp. 257–263, 2015
- 18) 白川敏夫, 島添洋治, 九谷和秀: モルタルを用いた場合の気体拡散性状への炭酸化の影響, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 74, No. 636, pp. 193–199, 2009
- 19) Z. Wu, H. S. Wong, and N. R. Buenfeld, "Transport properties of concrete after drying-wetting regimes to elucidate the effects of moisture content, hysteresis and microcracking," *Cem. Concr. Res.*, vol. 98, no. April, pp. 136–154, 2017.
- 20) M. Auroy *et al.*, "Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 44–58, 2015.
- 21) P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, C. J. Lynsdale, and R. E. Streatfield, "Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 2, pp. 284–292, 2010.
- 22) 尼崎省二, "コンクリートの諸物性に及ぼす炭酸化の影響に関する研究," コンクリート工学

## 第6章

年次論文集, vol. 6, pp. 197–200, 1984.

<sup>23)</sup> 土木学会, “フライアッシュを混和したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する長期研究 (最終報告),” コンクリートライブラリー, No.64, 1988, pp. 54-56.

<sup>24)</sup> 佐伯竜彦, 紘一米山, and 長滝重義, “中性化によるモルタルの強度変化,” 土木学会論文集, vol. 451, pp. 69–78, 1992.

## 7. 結論

はじめに  
結論

## 7.1 はじめに

本研究では、普通ポルトランドセメント系を対象として以下 3 点を目的として炭酸化収縮に関わる各種実験を行ってきた。本章ではこれらの実験の結果得られた知見をまとめる。

- 目的 1 異なる環境における炭酸化性状・炭酸化収縮性状を把握すること
- 目的 2 相組成・物理的性質，相組成・体積変化駆動力の関係を把握すること
- 目的 3 炭酸化収縮メカニズムの提案すること

## 7.2 結論

### 目的 1 異なる環境における炭酸化性状・炭酸化収縮性状の把握

セメント硬化体が炭酸化した際の収縮量，炭酸化度合い，乾燥度合いを併せて測定し，炭酸化度合いと収縮量の関係について明らかにすることを目的とした。また，これと同時に各水和生成物の炭酸化性状やセメント硬化体の炭酸化収縮性状の水セメント比や炭酸化環境依存性について明らかにすることを目的とした。

ここで，通常の寸法の試験体を用いた場合，試験体内に炭酸化度合いや乾燥度合いに偏りが生じるため，ある収縮量に対する炭酸化度合い・乾燥度合いの関係を得ることは難しくなる。そこで本研究では，炭酸化フロント幅に対して十分に薄い円盤試験体を用いることとした。実験では異なる水セメント比の円盤試験体を十分に養生した後，異なる湿度， $\text{CO}_2$ 濃度（温度一定： $20^\circ\text{C}$ ）において炭酸化させ，CH およびその他の相の炭酸化性状や硬化体としての炭酸化収縮性状を比較検討した。その結果，として以下の知見を得た。

#### 1-1. セメント硬化体の炭酸化収縮性状

炭酸化過程における収縮は質量増加（または $\text{C}\bar{\text{C}}$ 生成量の増加）に伴って生じる。これは，炭酸化の過程で  $\text{CO}_2$  を吸収し質量増加していくと同時に，空隙構造の変化や炭酸化反応によって発生した余剰な液水が硬化体外部へと逸散していく過程で収縮が生じていくことを表しているものと考えられる。質量と寸法変化の関係は，炭酸化する環境が同じであれば調合によらず同様の曲線上に分布する。また，この曲線には変曲点がみられ，これは水和生成物の炭酸化性状と関係が深いと考えられる。

#### 1-2. 水和生成物の炭酸化性状

異なる環境（ $\text{CO}_2$ 濃度，湿度）で水和生成物の炭酸化性状を比較した結果，CH とその他の相の炭酸化度合いの関係は水セメント比が異なる場合でも環境が同じであれば同様の傾向を示すことが明らかになった。特に CH の炭酸化性状は炭酸化時の環境により大きく異なり， $\text{CO}_2$ 濃度が低い場合あるいは湿度が高い場合には，CH の炭酸化が進行しやすい。上記のような水和生成物の炭酸化性状の違いは生成する $\text{C}\bar{\text{C}}$ 結晶の大きさや形状に依存しているものと考えられる。

また、CHはその他の相の炭酸化を律速していると考えられ、CHの炭酸化が持続しているうちはその他の相の炭酸化が抑制され収縮も発生しにくいと考えられる。

## 目的 2 炭酸化に伴う諸性質変化や体積変化駆動力の変化を明らかにする

炭酸化収縮メカニズムを明らかにするには、収縮に関わる諸性質や硬化体内で生じる体積変化駆動力が炭酸化に伴ってどのように変化していくか明らかにする必要がある。まず、セメント硬化体の固相では炭酸化の進行に伴って水和生成物が消費され代わりに炭酸カルシウムが生成するのに対し、液相・気相はこの炭酸カルシウムによって充填される。この相組成変化の過程でセメント硬化体の収縮に関わる諸性質（空隙率、空隙構造、力学特性）は変化していくと考えられる。そこで、炭酸化に伴う諸性質の変化を測定し、この変化と炭酸化度合いとの関係を明らかにすることを目的とした。また、硬化体内には液水の関わる体積変化駆動力が存在する。これは硬化体の空隙表面と液水との相互作用により生じる力であるが、炭酸化に伴って変化する可能性がある。そこで、体積変化駆動力を実験的に求め、炭酸化の影響を明らかにすることを目的とした。

実験では、セメント硬化体の相組成と空隙率・密度等との関係を明らかにするため、目的 1 と同様の円盤試験体（60%RH, CO<sub>2</sub>濃度 1, 5%）を用いて空隙率や密度を測定するとともに熱重量分析の結果と比較検討した。その結果得られた知見を以下に示す。

### 2-1. 空隙率の変化

セメント硬化体の炭酸化が進行するほど空隙率は減少する。これは、各水和生成物の炭酸化反応において反応前後の固相体積が異なるために生じると考えられ、本研究では CH およびその他の相の炭酸化が空隙率変化に与える影響をそれぞれ分析した。分析の結果、空隙率減少に与える影響は CH の炭酸化よりもその他の相の炭酸化の方が寄与が大きいことが明らかになった。また、その他の相は Ca<sup>2+</sup>を失うことで体積が減少するが、これは以下の式(7-1)により表現できる。さらにこの関係は炭酸化時の環境や水セメント比によらず一律に評価が可能である。

$$(V_0 - V_{\text{decal}}) = \alpha \cdot R_{\text{CC}}^{\text{others}} \quad (7-1)$$

ここで、 $(V_0 - V_{\text{decal}})$ ：炭酸化によって Ca<sup>2+</sup>を失う前と後の体積割合の差、 $R_{\text{CC}}^{\text{others}}$ ：硬化体全 CaO 量に対するその他の相由来の CC 量(mol%)、 $\alpha$ ：実験定数である。なお、生成した CC 分の体積を加えればその他の相が炭酸化することで減少する空隙率が算出される。

### 2-2. 密度の変化

空隙率および固相密度の変化に基づいてかさ密度を評価した。その結果、炭酸化後のかさ密度は調合や炭酸化時の CO<sub>2</sub>濃度によらず、その空隙率を用いて式(7-2)により概ね評価できることが確認された。なお、式中の係数 a, b はそれぞれ液水と固相密度の差、固相密度を表していると考えられる。固相密度に関しては本研究では明確な傾向を確認するには至らなかったものの、固相組成の定量分析や Ca/Si 比の測定等によりさらに正確な評価が可能になるものと考えられ

る。

$$d_{ap} = a \cdot \phi + b \quad (7-2)$$

ここで、 $a$ 、 $b$ ：かさ密度評価に関する実験定数である。なお、密度と力学特性の関係をより明確にするには今後さらなる研究が必要であると考えられる。

### 2-3. 比表面積の変化

炭酸化が進行することでセメント硬化体の比表面積は低下し、最終的には初期値の半分程度の値に収束する。この低下の原因は炭酸化の仮定で水和生成物から結合水が失われるだけでなく、生成する $CC$ にも影響を受ける可能性が示唆された。また、比表面積の低下率とその他の相由来の $CC$ 生成量は調合や炭酸化した環境によらず概ね同様の傾向を示し、その関係は以下の式で表せる。なお、空隙率変化と同様、この関係式も炭酸化時の環境や水セメント比の影響を受けない。

$$(S_{carb} - S_0)/S_0 = a \cdot R_{CC}^{others} \quad (7-3)$$

ここで、 $S_0$ 、 $S_{carb}$ ：炭酸化前後の比表面積、 $a$ ：実験定数である。

### 2-4. 液水の関わる体積変化駆動力

液水の関わる体積変化駆動力が炭酸化の過程でどのように変化していくかを明らかにするため上記とは別に実験を行った。この実験では、乾燥・炭酸化後の試験体を再度飽水させ、その後各湿度において乾燥させた。それぞれの状態における寸法変化や含水率、弾性係数測定し、硬化体内に生じている体積変化駆動力を分離圧説に基づいて実験的に算出した。

その結果、短い期間の炭酸化であれば分離圧曲線に影響は見られないが、長期間にわたって炭酸化させた場合分離圧曲線の分布に変化が確認された。この変化は長期間試験体を炭酸化させることで斥力としては増加していくと解釈でき、この原因について硬化体表面と細孔溶液の性質変化の観点から考察した。

また、再飽水させた際の試験体寸法は炭酸化が進行するほど収縮していく。この収縮は固相の体積変化（化学収縮）や毛管張力等では説明できない。本研究ではこの収縮について、硬化体が炭酸化の過程で脱水し硬化体内で作用していた膨張力が失われたため、あるいは比表面積の低下により界面間の相互作用面積が減少したために生じていると結論付けた。

## 目的3 炭酸化収縮メカニズムの提案

最後に、目的1、目的2で明らかにした各水和生成物の炭酸化性状や相組成と物理的特性等の関係性を整理し、炭酸化収縮メカニズムを提案する。また、提案したメカニズムに基づいて実環境における炭酸化収縮現象や炭酸化収縮現象が与える影響について考察する。

まず、水和生成物の炭酸化からセメント硬化体の収縮が生じるまでの一連の現象を整理して図7-1に示す。ここに図示した現象はすべて本研究で扱った現象であり、基本的に各水和生成物の炭酸化とこれに伴う諸性質の変化として関連付けられている。これは炭酸化前のセメント

硬化体の諸物性が所与であれば、任意の炭酸化度合い、乾燥度合いにおける収縮量を予測できる可能性を示すものと考えられる。

次に、実環境における炭酸化収縮現象については、本研究の実験結果と符合する報告と符合しない報告があり、特に異なるセメント種類を用いた場合には本実験とは異なる炭酸化収縮性状が生じる可能性がある。また、炭酸化収縮現象がコンクリート構造物の耐久性に与える影響についても考察し、乾燥収縮や中性化抵抗性評価への影響について指摘した。

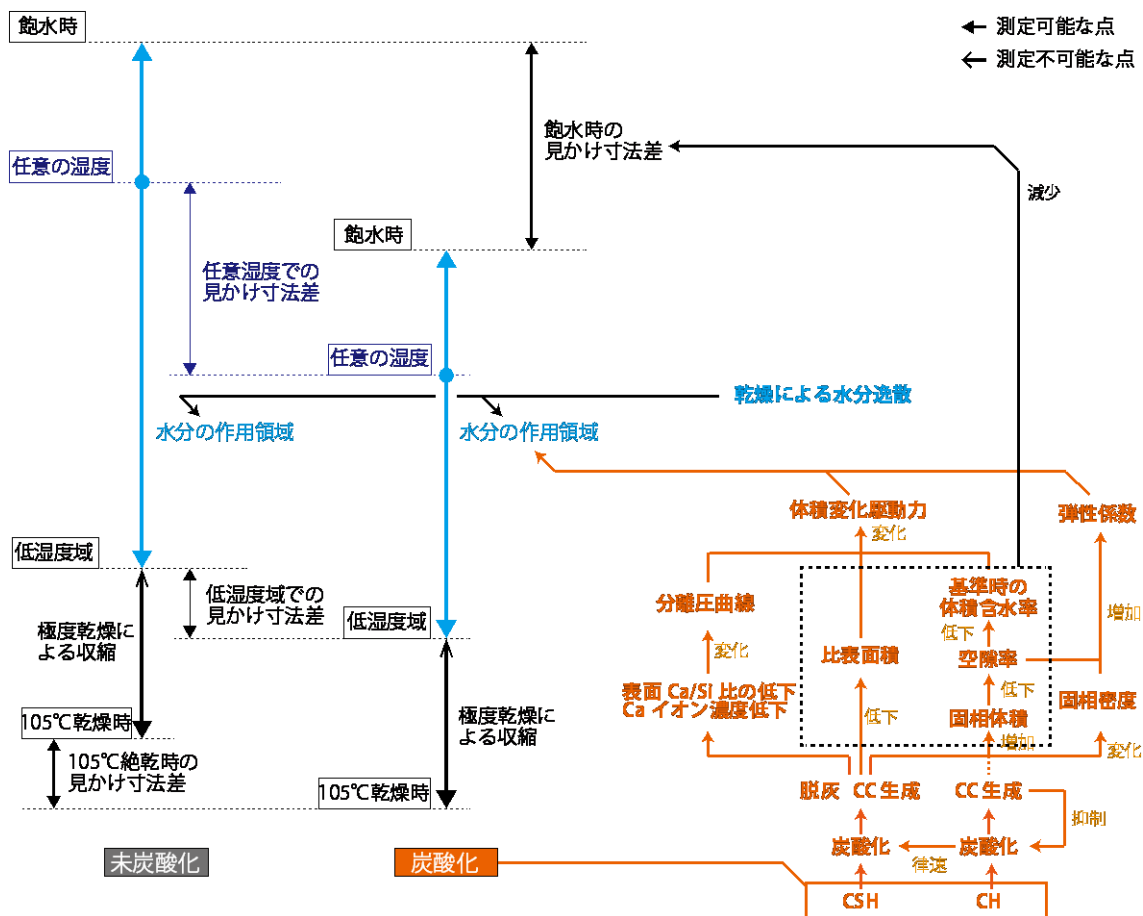


図 7-1 水和生成物の炭酸化から収縮に至るまでの各現象の相関図

