

博士論文

ケイ酸塩系補修材を用いたセメント硬化体の
物性変化に関する研究

金 志 訓

ケイ酸塩系補修材を用いたセメント 硬化体の物性変化に関する研究

A Study of the Property Changes of Cement Paste with
Silicate-based Surface Penetrants

金 志 訓

Jihoon, KIM

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	3
1.2 研究の目的	4
1.3 論文の構成	6
1.4 参考文献	7
第 2 章 既往研究調査	9
2.1 ケイ酸塩系表面含浸材について	11
2.1.1 概要	11
2.1.2 ケイ酸塩系表面含浸材の補修原理および種類	12
2.1.3 性能評価	15
2.2 Calcium Silicate Hydroxide	26
2.2.1 概要	26
2.2.2 C-S-H の基本的な構造	27
2.2.3 C-S-H での Al 置換	28
2.2.4 C-S-H の炭酸化	30
2.3 Nuclear Magnetic Resonance	31
2.3.1 概要	31

2.3.2 セメントでの NMR.....	32
2.4 参考文献.....	39
第 3 章 ケイ酸塩系表面含浸材によるセメント硬化体の化学的変化に関する検討.....	45
3.1 はじめに.....	47
3.2 実験概要.....	48
3.2.1 試験体の作製.....	48
3.2.2 補修反応の条件.....	48
3.2.3 測定方法.....	49
3.3 実験結果.....	51
3.3.1 pH の変化.....	51
3.3.2 TG-DTA.....	51
3.3.3 XRD.....	54
3.3.4 NMR.....	56
3.3.5 FT-IR.....	67
3.3.6 Raman Spectroscopy.....	67
3.4 考察.....	70
3.4.1 C-S-H での Al/Si.....	70
3.4.2 ²⁹ Si NMR からの Mean chain length.....	74
3.4.3 ²⁹ Si NMR からの None bridging Oxygen.....	75
3.5 まとめ.....	77
3.6 参考文献.....	81
第 4 章 ケイ酸塩系表面含浸材との反応が炭酸化に与える影響の検討.....	85
4.1 はじめに.....	87
4.2 実験概要.....	88

4.2.1	試験体	88
4.2.2	促進炭酸化の条件	88
4.2.3	測定方法	88
4.3	実験結果	91
4.3.1	pH の変化	91
4.3.2	XRD	92
4.3.3	NMR	95
4.3.4	FT-IR	115
4.3.5	Raman Spectroscopy	117
4.4	考察	120
4.4.1	Ca-modified SiO ₂ での Al/Si および Na/Al	120
4.4.2	²⁹ Si NMR からの None bridging oxygen	122
4.5	まとめ	124
4.6	参考文献	127
第 5 章 合成水和物を用いた補修メカニズムおよび炭酸化挙動の検討 ...		133
5.1	はじめに	135
5.2	実験概要	135
5.2.1	水和物の合成	135
5.2.2	試験体と反応条件	136
5.2.3	促進炭酸化の条件	136
5.2.4	測定方法	137
5.3	実験結果	138
5.3.1	各水和物とケイ酸塩系表面含浸材との反応について	138
5.3.2	反応させた各水和物の促進炭酸化	148
5.4	考察	162

5.4.1 ^{29}Si NMR からの Mean chain length	162
5.4.2 ^{27}Al NMR および ^{29}Si NMR からの Ca-modified SiO_2 での Al/Si	163
5.4.3 ^{29}Si NMR からの None bridging oxygen.....	165
5.5 まとめ.....	166
5.6 参考文献.....	168
第 6 章 ケイ酸塩系表面含浸材を施工したコンクリート構造物の表面部に関する考察.....	171
6.1 はじめに.....	173
6.2 現場採取サンプルの分析	173
6.2.1 実験概要	173
6.2.2 実験結果	174
6.2.3 まとめ.....	177
6.3 アルカリ成分の移動および溶出について.....	178
6.3.1 実験概要	178
6.3.2 実験結果	178
6.3.3 まとめ.....	183
6.4 水蒸気拡散係数による物質移動抵抗性の確認.....	183
6.4.1 実験概要	183
6.4.2 実験結果	185
6.4.3 まとめ.....	187
6.5 まとめおよび考察.....	188
6.6 参考文献.....	189
第 7 章 結論	191
7.1 各章の結論.....	193
7.2 研究の総論および今後の課題	197

論文の内容の要旨

論文題目 ケイ酸塩系補修材を用いたセメント硬化体の
物性変化に関する研究

氏 名 金 志訓

本研究は建築産業での環境負荷を減らすために構造物を長期寿命化する「表面補修材」に着目している。コンクリート構造物の表面耐久性を向上されることは長期寿命化のための重要な要素の一つであり、耐久性向上とその評価方法について多く研究されている。そのうち、コンクリート建築物の表面含浸材としてケイ酸塩系補修材は他の補修材に対して施工が簡単で外観の変化も少なく、目視による点検が可能である等の優れた点が多く、土木学会からの「けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案)、2012」などの規準が出ている。基本的な補修原理はコンクリート中の水酸化カルシウムと含浸材が反応して、カルシウムシリケート水和物に近い物質が生成され表面を緻密化する原理として、劣化が生じたコンクリート構造物の事後維持管理および新しい建築物の予防維持管理を目的として使われている。しかし、実際に起こられる補修メカニズムに関する定量的な検討は少ない。

また、ケイ酸塩系表面含浸材の炭酸化挙動に対する性能評価の結果、補修直後においては効果があるが、長期間暴露した供試体は初期の高い補修効果が薄れてしまい、炭酸化深さに対する優位性が見いだせなかったことが報告されている。また、塩化物浸透抵抗性や炭酸化による鉄筋の腐食に対しても他の含浸材や補修してない場合よりも悪くなる結果を報告されており、補修された表面がその後の劣化挙動に与える影響について綿密な検討が必要であると考えられる。このような性能評価に関する問題点とともに、コンクリートの主材料であるセメントの研究分野で、セメントの水和反応および水和生成物の形成、変化メカニズムは、最も重要な未解決問題の一つである。ケイ酸塩系表面含浸材は外部からの劣化要素を物理的に抑制する方法ではなく、コンクリートそのものの水和物と含浸材との化学反応から表面を緻密化させ劣化要素の浸透を抑制する方法であることから、各水和物の変化を化学的に把握し、補修後の劣化挙動および再補修などを予測することが非常に重要だと考えられる。

そこで本研究では、ケイ酸塩系表面含浸材による水和物の変化が化学的な耐久性に与える影響および水和物のミクロな構造・組成変化を把握することに着目する。ケイ酸塩系表面含浸材を用いた場合の水和物の変化および劣化挙動を微視的に検討するため、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメント硬化体との反応実験を行い、反応による水和物の変化を観測し、観測から得られた水和物の変化が実際に劣化に及ぼす影響を

検討するため、炭酸化促進装置を用いて炭酸化された試験体から炭酸化挙動を観測する。また、検討した結果の再現およびケイ酸塩系表面含浸材が各水和物に直接的に及ぼす影響を検討するため、本研究では各水和物の合成から始め、合成水和物を用いた水和物への直接的な影響および実際のセメントに近い環境まで反応実験を行い、水和物の変化および炭酸化挙動を観測する。実験室で得られた結果は実際にケイ酸塩系表面含浸材が適用された現場から採取した試験体の微視的な観測からの比較を通じて、含浸材の反応メカニズムおよび炭酸化メカニズムを提案することを目的とする。

本論文は全7章で構成され、各章の概要及び主な内容を下記のようにまとめる。

第1章では、本研究の背景、目的および論文の構成を整理する。

第2章では、既往研究に関する文献調査を行う。ケイ酸塩系表面含浸材の適用現況および耐久性に関する既往文献の調査から、ケイ酸塩系含浸材の補修効果を整理する。また、補修に使われる添加材の種類および添加目的について整理する。補修された表面はアルカリ成分の投入により、C-S-H および水和物の構造や化学的变化が予想される。また、ケイ酸塩によって新たに生成される水和物も C-S-H に近い特性を現すことから、各水和物の構造、形成および変化メカニズムについて詳しく調べる必要があると考えられる。そこで、水和物の生成および劣化による変化に対する近年の研究動向について調査を行う。また、本研究で使った NMR は、材料の構造と定量、不純物の同定などに対する情報を得られる強力な測定方法として化学分析分野で広く使われている。さらに固体 NMR は結晶だけでなく非結晶物質も直接的に測定できる大きな特長と成っている。セメント系物質では ^{29}Si 、 ^{27}Al などを核子にする固体 NMR がよく使われている。そこで NMR の測定原理およびセメント系に活用されている NMR 測定に対して文献調査を行う。

第3章では、ケイ酸塩系表面含浸材の塗布によって表面で発生する化学的な変化を模擬するために、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメント硬化体との反応実験を行う。反応させた粉末サンプルを用いて反応による pH の変化から、TG-DTA を活用した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少確認および XRD を用いた結晶質の変化を観察する。また、固体 ^{29}Si 、 ^{27}Al NMR を用いて C-S-H および Aluminat 系水和物の変化を観察する。さらに、ケイ酸塩系表面含浸材に浸漬させたプレートサンプルの FT-IR および Raman Spectroscopy の分析から、ケイ酸塩系表面含浸材を塗布した表面の変化を観察する。得られた結果によりケイ酸塩系表面含浸材の補修反応による変化および反応メカニズムを検討する。

第4章では、第3章から得られた結果に基づいて、ケイ酸塩系表面含浸材との反応によ

って改質されたセメント硬化体の炭酸化特性を把握するために促進炭酸化実験を行い、ケイ酸塩表面含浸材が炭酸化に与える影響について検討する。ケイ酸塩系表面含浸材は予防維持管理のために新築構造物・建築物にも活用されるが、すでに劣化された表面の事後維持管理にも活用されていることから、炭酸化された表面での適用まで観察するために促進炭酸化させる区間をケイ酸塩系表面含浸材との反応前後に区別して実験を行う。各粉末サンプルの炭酸化による pH の変化から、XRD を活用して CaCO_3 の生成を観察し、NMR を通じた C-S-H および Aluminat 系水和物の炭酸化による変化を観察する。また、炭酸化させたプレートサンプルを用いた FT-IR および Raman 分析から炭酸化による表面の変化を観察する。得られた結果により、改質された表面の炭酸化抑制に悪影響を与える可能性がある要因について検討を行う。

第 5 章では、セメント硬化体を活用した第 3 章および第 4 章で得られた結果の検証および水和物の組成による影響を確かめるために、合成水和物を用いた反応および促進炭酸化実験を行い、補修メカニズムおよび炭酸化に関する検討を行う。C-S-H および Aluminat 系水和物の合成から出発し、各合成水和物とケイ酸塩系表面含浸材の単独反応およびセメントの環境と似ている条件まで組成を変えて反応による変化およびケイ酸塩系表面含浸材の有無による炭酸化挙動などを把握し、第 3 章および第 4 章の結果を裏付ける。

第 6 章では、第 3 章から第 5 章で得られた結果に基づいて、本研究で使ったケイ酸塩表面含浸材のアルカリ成分である Na の炭酸化による変化および外部水分による溶出可能性について検討し、また、プレートサンプルを用いた炭酸化による耐久性低下について検討する。ケイ酸塩表面含浸材の適用現場から採取した試験体の XRD、EPMA 測定から塗布表面からの距離による観察を行う。Na 成分の外部水分による溶出および炭酸化による溶出を確認するために Na 溶出実験を行い、炭酸化による溶出 Na 濃度および ^{23}Na 3QMAS NMR を用いた Na の変化を観察する。最後に、耐久性の性能評価の指標として各種の表面含浸材を塗布したプレートサンプルの含水率経時変化および水蒸気拡散係数を算出することから物質移動抵抗性を把握する。

第 7 章では、まとめとして本研究の成果および今後の課題について総括して述べる。

第 1 章

序論

- 1.1 研究の背景
- 1.2 研究の目的
- 1.3 論文の構成
- 1.4 参考文献

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

地球温暖化として代弁される世界の環境問題から、各産業でのエネルギー排出の減少が求められている¹。建築産業は人々の快適な生活のための重要なものの一つであるが、このような環境負荷に大きな影響を与えて原因でもある。快適な生活とともに環境負荷の低下も実現することは、建築材料分野を研究している僕らの研究者たちの役割だと思ふ。本研究は建築産業での環境負荷を減らすために構造物を長期寿命化する「表面補修材」に着目している。コンクリート構造物の表面耐久性を向上されることは長期寿命化のための重要な要素の一つであり、耐久性向上とその評価方法について多く研究されている。そのうち、コンクリート建築物の表面含浸材としてケイ酸塩系補修材は他の補修材に対して施工が簡単で外観の変化も少なく、目視による点検が可能である等の優れた点が多く、土木学会からの「けい酸塩系表面含浸 工法の設計施工指針(案)、2012」²などの規準が出ている。基本的な補修原理はコンクリート中の水酸化カルシウムと含浸材が反応して、カルシウムシリケート水和物に近い物質が生成され表面を緻密化する原理として、劣化が生じたコンクリート構造物の事後維持管理および新しい建築物の予防維持管理を目的として使われている。しかし、実際に起こられる補修メカニズムに関する定量的な検討は少ない。

また、ケイ酸塩系表面含浸材の炭酸化挙動に対して、宮島らは³、3種類のケイ酸塩系含浸材を用いて供試体を作成し、何も補修を施していない供試体との炭酸化進行に対する暴露実験を行った。性能評価の結果、補修直後においては効果があるが、13年間屋外に暴露した供試体は初期の高い補修効果が薄れてしまい、炭酸化深さに対する優位性が見いだせなかったことを報告している。また、Jian-Guo Daiらは⁴、塩化物浸透抵抗性や炭酸化による鉄筋の腐食に対しても他の含浸材や補修しない場合よりも悪くなる結果を報告しており、補修された表面がその後の劣化挙動に与える影響について綿密な検討が必要であると考えられる。

このような性能評価に関する問題点とともに、コンクリートの主材料であるセメントの研究分野で、セメントの水和反応および水和生成物の形成、変化メカニズムは、最も重要な未解決問題の一つである^{5, 6}。コンクリートは外部からの環境条件によって容易に変形を受ける物質で、ケイ酸塩系表面含浸材は外部からの劣化要素を物理的に抑制する方法ではなく、コンクリートそのものの水和物と含浸材との化

学反応から表面を緻密化させ劣化要素の浸透を抑制する方法であることから、各水和物の変化を化学的に把握し、補修後の劣化挙動および再補修などを予測することが非常に重要だと考えられる。

1.2 研究の目的

コンクリートの水和反応は各物質の複雑な相互作用によって発現され、反応が始まることから材齢によって絶え間無く進行してゆく⁷。コンクリート表面に形成された水和物質の急激な変化は外部劣化要素からの化学的な耐久性だけではなく、収縮・膨張によるひび割れなどの問題を起こられる可能性もある。ケイ酸塩系表面含浸材の基本的な補修原理はコンクリートの水和物のうち一番重要な水和物であるカルシウムシリケート水和物を生成することに基づいており、これは表面にもともと存在していたカルシウムシリケート水和物にも影響を与える可能性が予想される。このようなことから、ケイ酸塩系表面含浸材による反応から発生する水和物の変化を正確に把握し、各現象に対する相互作用を考慮した予測および評価が必要である。

そこで本研究では、ケイ酸塩系表面含浸材による水和物の変化が化学的な耐久性に与える影響および水和物のミクロな構造・組成変化を把握することに着目する。ケイ酸塩系表面含浸材を用いた場合の水和物の変化および劣化挙動を微視的に検討するため、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメント硬化体との反応実験を行い、反応による水和物の変化を観測し、観測から得られた水和物の変化が実際に劣化に及ぼす影響を検討するため、炭酸化促進装置を用いて炭酸化された試験体から炭酸化挙動を観測する。また、検討した結果の再現およびケイ酸塩系表面含浸材が各水和物に直接的に及ぼす影響を検討するため、本研究では各水和物の合成から始め、合成水和物を用いた水和物への直接的な影響および実際のセメントに近い環境まで反応実験を行い、水和物の変化および炭酸化挙動を観測する。本研究では炭酸化実験に対して実験室での促進炭酸化実験を行い、化学的なメカニズムを考察する。得られた結果は実際にケイ酸塩系表面含浸材が適用された現場から採取した試験体の微視的な観測からの比較を通じて、含浸材の基礎的な反応メカニズムおよび炭酸化メカニズムを提案することを目的とする。ここで、実験室での促進炭酸化は実現象の炭酸化とは反応速度や反応経路が異なる可能性が指摘されるため、あくまで促進炭酸化において生じる現象であると限定して考察した。

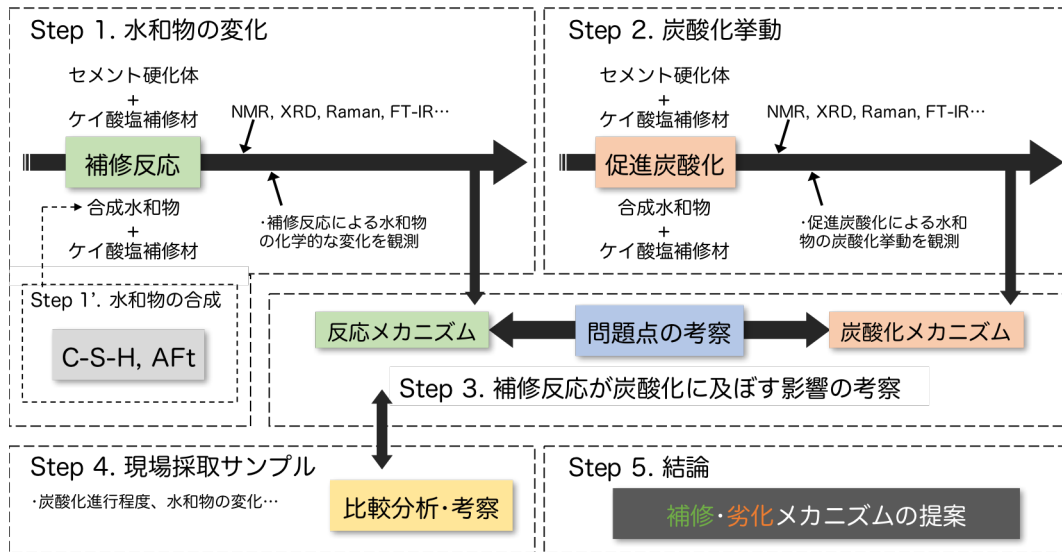


Fig1.1 Research flow

ちなみに、このようなセメント・コンクリート系の微視的な分析のためには現在、様々な測定方法が使われている。一般的にセメント水和物の結晶分析のためにX線回折分析(X-ray diffraction、以下 XRD)がよく使われており、以外にも多くの分析方法が使われている。本研究では、XRD を用いたセメントペースト粉末サンプルの測定からケイ酸塩系含浸材との反応による結晶性水和物の変化を観測し、また、示差熱・熱重量測定(Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis、以下 TG-DTA)を用いた測定からケイ酸塩系含浸材との反応による水酸化カルシウムの変化および反応による結合水の変化を観測する。また、フーリエ変換型赤外分光(Fourier-transform infrared spectroscopy、以下 FT-IR)およびラマン分光法(Raman spectroscopy、以下 Raman)は、塗布される表面部での物質の生成および変化を確認するために、ケイ酸塩系含浸材に浸漬させたプレートサンプルを用いて測定を行う。最後に、本研究で使った主要な測定方法である高分解能核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance、以下 NMR)は化学分析分野で化合物の反応過程の確認、構造決定と定量などに対して、威力的な測定方法であり、さらに固体 NMR では結晶だけでなく非結晶物質も直接的に測定できることが NMR 測定の特長となっていることから、セメント物質の重要な非晶質水和物であるカルシウムシリケート水和物の変化を観測するために活用する⁸。しかしながら、このような強力なそれぞれの分析技術もメリットとデメリットが存在し、単独の測定からセメント・コンクリート系の明確な分析

は困難である。そこで本研究では、XRD を用いた結晶分析から、粉末サンプルの一つの分析方法に集中することではなく、各測定方法のメリットとデメリットを組み合わせて分析結果を導き出すことを目的にする。

1.3 論文の構成

本論文は全7章で構成され、各章の概要及び主な内容を下記のようにまとめる。

第1章では、本研究の背景、目的および論文の構成を整理する。

第2章では、既往研究に関する文献調査を行う。ケイ酸塩系表面含浸材の適用現況および耐久性に関する既往文献の調査から、ケイ酸塩系含浸材の補修効果を整理する。また、補修に使われる添加材の種類および添加目的について整理する。補修された表面はアルカリ成分の投入により、C-S-H および水和物の構造や化学的变化が予想される。また、ケイ酸塩によって新たに生成される水和物も C-S-H に近い特性を現すことから、各水和物の構造、形成および変化メカニズムについて詳しく調べる必要があると考えられる。そこで、水和物の生成および劣化による変化に対する近年の研究動向について調査を行う。また、本研究で使った NMR は、材料の構造と定量、不純物の同定などに対する情報を得られる強力な測定方法として化学分析分野で広く使われている。さらに固体 NMR は結晶だけでなく非結晶物質も直接的に測定できる大きな特長と成っている。セメント系物質では ^{29}Si 、 ^{27}Al などを核子にする固体 NMR がよく使われている。そこで NMR の測定原理およびセメント系に活用されている NMR 測定に対して文献調査を行う。

第3章では、ケイ酸塩系表面含浸材を用いた補修反応によるセメント硬化体の化学的变化に関する検討を行う。ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメントペーストとの反応実験を行い、TG-DTA、XRD、NMR 測定により各水和物の化学的变化を観測する。粉末のサンプル以外にプレートサンプルを用いたケイ酸塩系表面含浸材の浸漬実験を行い、FT-IR および Raman spectroscopy の測定により補修された表面の化学的な変化を観測し、得られた結果によりケイ酸塩系表面含浸材の補修反応による変化および反応メカニズムを検討する。

第4章では、ケイ酸塩系表面含浸材が炭酸化に与える影響について検討する。第3章で活用したセメントペーストサンプルおよびプレートサンプルを、炭酸化促進装置を通じて促進炭酸化させ、炭酸化による変化およびケイ酸塩系表面含浸材の影響を XRD、個体 NMR、FT-IR および Raman spectroscopy の測定により分析する。得られた結果により、補修された表面の炭酸化抑制に悪影響を与える可能性がある要因について検討を行う。

第5章では、合成カルシウムシリケート水和物および合成アルミネート水和物を

用いて補修メカニズムおよび炭酸化に関する検討を行う。第3章および第4章でセメントペーストを用いた研究結果に基づいて、各合成水和物とケイ酸塩系表面含浸材の単独反応から、実際のセメントペーストと似ている環境の組成まで、各サンプルの条件による実験を行い、含浸材が各水和物に与える影響に対してよりミクロな検討を行う。また、各条件のサンプルを促進炭酸化させ、炭酸化による各水和物の変化および含浸材の影響を観察し、第3章および第4章の結果を裏付ける。

第6章では、第3章から第5章で得られた結果に基づいて、本研究で使ったケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分である Na の炭酸化による変化および外部水分による溶出可能性について検討し、また、プレートサンプルを用いた炭酸化による耐久性低下について検討する。ケイ酸塩系表面含浸材の適用現場から採取した試験体の XRD、EPMA 測定から塗布表面からの距離による観察を行う。Na 成分の外部水分による溶出および炭酸化による溶出を確認するために Na 溶出実験を行い、炭酸化による溶出 Na 濃度および ^{23}Na 3QMAS NMR を用いた Na の変化を観察する。最後に、耐久性の性能評価の指標として各種の表面含浸材を塗布したプレートサンプルの含水率経時変化および水蒸気拡散係数を算出することから物質移動抵抗性を把握する。

第7章では、まとめとして本研究の成果および今後の課題について総括して述べる。

1.4 参考文献

- [1] 山邊 友一郎, 谷 明勲, 河村 廣, リカレント建築ネットワークに基づく循環型社会シュミレーションシステムの構築, 日本建築学会環境系論文集, Vol.73, No. 624, pp.253-260, 2008
- [2] けい酸塩表面含浸工法の設計施工指針(案)、コンクリートライブラリ-137、土木学会、2012
- [3] 宮島 英樹, 近藤 拓也, 佃 洋一, 宮里 心一, 13年暴露したケイ酸塩系表面含浸材の性能に関する一考察, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.15, pp.7-12, 2015
- [4] Jian-Guo Dai, Y. Akira, F.H. Wittmann, H. Yokota, Peng Zhang, Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks, Cement and Concrete Composites, Vol. 32, No.2, pp.101-109, 2010
- [5] H.M. Jennings, J.W. Bullard, J.J. Thomas, Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.6, No.1 pp.5-29, 2008

- [6] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, No.12, pp.1208-1223, 2011
- [7] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd ed, Thomas Telford, London, 1997
- [8] 中井 利仁、ガラス材料の微視的サイト評価に向けた固体 ^{29}Si NMR: 多核 NMR, 最大効率測定, 定量測定, 先進的測定、JEOL RESONANCE 特集, 2013

第 2 章

既往研究調査

- 2.1 ケイ酸塩系表面含浸材について
- 2.2 Calcium Silicate Hydrate
- 2.3 Nuclear Magnetic Resonance
- 2.4 参考文献

第 2 章 既往研究調査

2.1 ケイ酸塩系表面含浸材について

2.1.1 概要

コンクリート構造物の長期寿命化のためには構造物の補修や補強は必須的である。適切な維持管理のために、補修・補強を適材適所に適用することが重要であり、そのためには用いられる補修材料および補強工法に対する正確な理解と評価が必要と考えられる。

ケイ酸塩系表面含浸材は、北ヨーロッパ、北アメリカおよびオーストラリアなどの国々で、土木・建築コンクリート構造物の防水材として1920年代からすでに使われていたことが報告されている¹。防水材として日本では、1966年に欧米から日本に紹介されて以来開発が進められコンクリート構造物の地下防水工法として多く使われており²、1993年には日本建築学会の「建築工事標準仕様書・同解説 JASS8 防水工事」³に制定され、2013年には改定された「公共建築工事標準仕様書(建築工事編)平成25年版」⁴に規定されて公共建築協会から発行されている。2000年代からはコンクリート構造物の耐久性を高める方法として利用が検討されてきた。そして、2005年に土木学会で「表面保護工法 設計施工指針(案)」⁵が制定され、その内で表面含浸工法としてケイ酸塩系表面含浸材が評価され始めた。また、2006年に土木学会の「コンクリートの表面被覆および表面改質技術研究小委員会」⁶でケイ酸塩系表面含浸材の技術の現状について報告されたが、ケイ酸塩系表面含浸材の性能の特徴および適用範囲などに関する具体的な記述は少なかったことから、2012年の「けい酸塩系表面含浸 工法の設計施工指針(案)」¹が制定し、ケイ酸塩系表面含浸材の適用について詳しく記述していた。

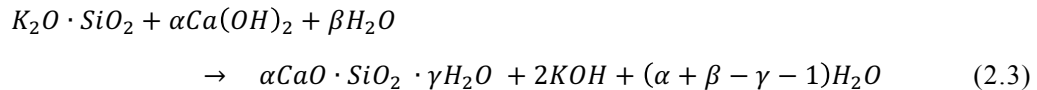
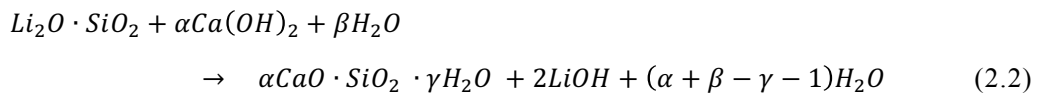
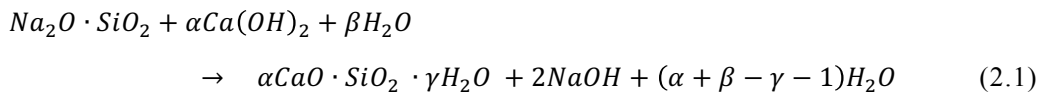


Fig2.1 Construction of Silicate-based surface penetrants

2.1.2 ケイ酸塩系表面含浸材の補修原理および種類

ケイ酸系表面含浸材は、ケイ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸リチウム($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$)およびケイ酸カリウム($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$)を単独あるいはこれらを主成分として混合したもの、並びにこれらの主成分に副成分を複合した材料であり、コンクリート構造物の外見の変化がなく、表面の耐久性能を高めることが可能な特徴がある¹。日本ではトンネル、ダム、橋などのコンクリート構造物や建築物のコンクリートの改質・強化・止水・ひび割れ防止などを目的に土木・建築分野で広く使われている⁷。

ケイ酸系表面含浸材は、無機質の水系材料で、その補修原理として **Fig2.1** のようにコンクリート表面に塗布することで、各主成分のケイ酸系表面含浸材が式(2.1)から式(2.3)のようにコンクリート中の水酸化カルシウムと反応してセメント水和物に近い組成の C-S-H を形成し、**Fig2.2** のように表面を緻密化する原理である。



ここで、ケイ酸系表面含浸材の種類について、土木学会からの指針¹では反応から生成される固形分の溶解の有無によつての **Fig2.3** ように固化形および反応形ケイ酸系表面含浸材と区別している。このうち、固化形は希釈による性能低下が予想されるため、適用する時、希釈してはならない。反応形であるケイ酸ナトリウムは、

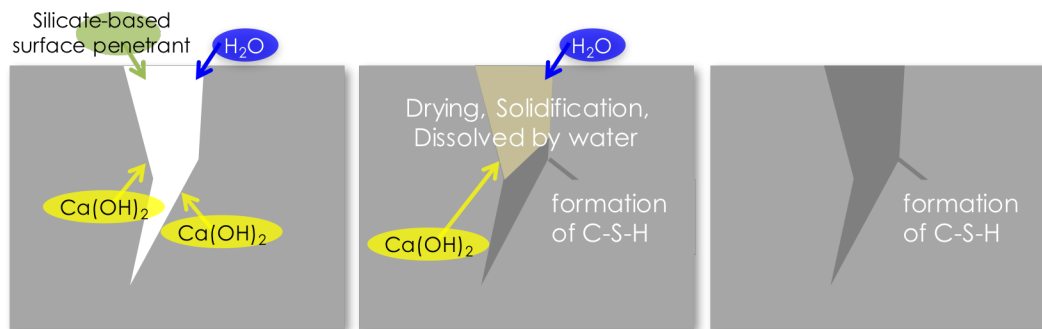
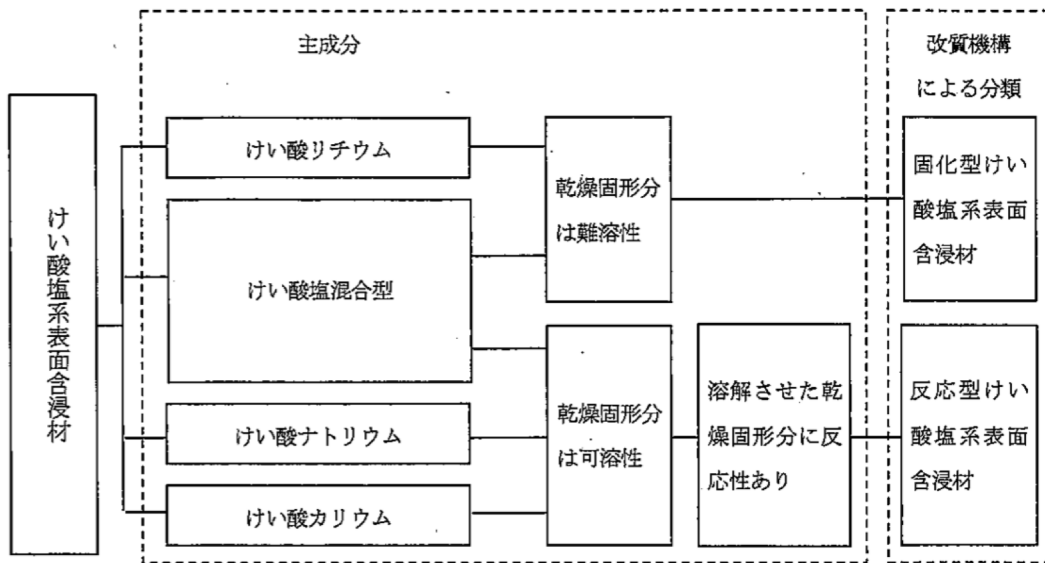


Fig2.2 Fundamental concept of Silicate-based surface penetrants(reaction type)



解説 図 2.3.1 主成分と改質機構の関連

解説 表 2.3.1 けい酸塩系表面含浸材の種類と特徴

種類	特徴
固化型けい酸塩系表面含浸材	<ul style="list-style-type: none"> 材料自体の乾燥により固化が進行し、その固化物によってコンクリート中の空げきを充てんする。材料が乾燥した後の固化物は難溶性である。ただし、含浸の初期段階である溶液時には、反応型けい酸塩系表面含浸材と同様に、コンクリート中の水酸化カルシウムとの反応により C-S-H ゲルを生成する。 改質効果を発現させるためには、乾燥固化物の生成を促す必要があり、養生期間中はコンクリートを乾燥状態に保つことを必要とする。 主成分として、けい酸リチウムが高い質量割合で混合されている。
反応型けい酸塩系表面含浸材	<ul style="list-style-type: none"> コンクリート中の水酸化カルシウムとの反応により C-S-H ゲルを生成して、コンクリート中の空げきを充てんする。未反応のまま残存している主成分が乾燥により析出しても、水分が供給されると再度溶解し、水酸化カルシウムとの反応性を有する。 改質効果を発現させるためには、材料を溶解状態にしておく必要があり、養生期間中はコンクリートを湿润状態に保つことを必要とする。 主成分として、けい酸ナトリウムまたはけい酸カリウムの単体、もしくはその両者が高い質量割合で混合されている。

Fig2.3 Types and characteristics of Silicate-based surface penetrants¹

規準¹で適用事例として報告されている 19ヶ所の現場のうち 15ヶ所で使われており、ケイ酸ナトリウムを用いた関連研究も一番多い。その他、Fig2.4 に示したようにケイ酸系表面含浸材の性能向上を目的として添加剤や副成分を加えて利用される

解説 表 1.1.1 けい酸塩系表面含浸材の主成分と、副成分の有無による区分

主成分のみで構成されているもの	主成分と副成分により構成されているもの (副成分複合型けい酸塩系表面含浸材)
けい酸リチウム (+添加剤)	けい酸リチウム+副成分 (+添加剤)
けい酸ナトリウム (+添加剤)	けい酸ナトリウム+副成分 (+添加剤)
けい酸カリウム (+添加剤)	けい酸カリウム+副成分 (+添加剤)
けい酸塩混合 (+添加剤)	けい酸塩混合+副成分 (+添加剤)

解説 表 1.1.2 添加剤により付与される特性と成分の例

特性		属名	成分	
機能向上	含浸性向上	表面張力低下	低級アルコール	エタノール等
			界面活性剤	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド等
		イミダゾリン系両性界面活性剤等		
		ポリオキシエチレンドデシルエーテル等		
	ゲル化速度を調節	反応遅延剤	ホウ素等	
			水酸化ナトリウム等	
	酸化劣化抑制による含浸性向上		還元剤	チオ尿酸等 チオ硫酸ナトリウム等
	反応促進	反応促進剤	塩化アンモニウム等	
			フッ化アンモニウム等	
			塩素イオン等	
クエン酸等				
材料の凍結防止 (-10℃)	凍結抵抗剤	炭酸カリウム等		
材料分散性向上	分散剤	ポリアクリル酸等		
機能付加	耐水性・耐酸性向上	金属イオン封鎖剤	ヘキサメタリン酸ナトリウム等	
	耐摩耗性向上	強化剤	ケイフッ化マグネシウム等	
	エフロレッセンス防止	水酸化カルシウム固化剤	トリエタノールアミンのアルコール溶液等	
	鉄筋防せい	防せい剤	ジアンミン銀イオン等	

解説 表 1.1.3 副成分複合型けい酸塩系表面含浸材の副成分の例

機能	属名	成分
はっ水性付与	はっ水基	アルキルアルコキシシラン, ポリオルガノシロキサン等
充てん率向上	超微粒子固化物	コロイダルシリカ等
塗膜養生強化	ポリマーエマルジョン	酢酸ビニル類, アクリル共重合体等

Fig2.4 Ingredient of Silicate-based surface penetrants and addition agent¹

こともある。

ケイ酸塩系表面含浸材の活用目的として、劣化が生じたコンクリート構造物の事

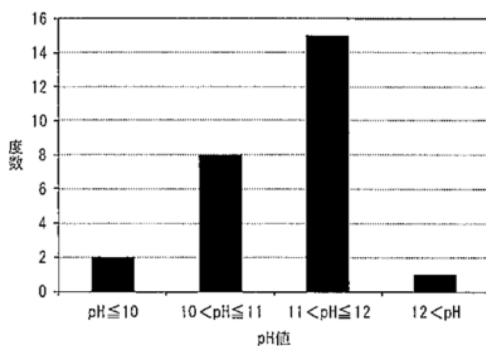
後維持管理のためには、炭酸化抑制、塩害抑制などのコンクリートの耐久性を回復されることを目的にする。また、予防維持管理のためにはコンクリート表面部を改質して劣化要因の浸透を抑制し、コンクリートの耐久性を長期間に渡って確保することが目的となる。

2.1.3 性能評価

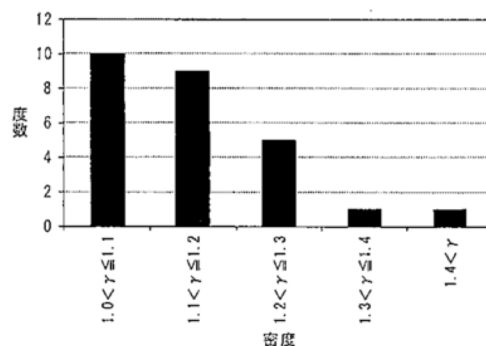
ケイ酸系表面含浸材およびケイ酸系表面含浸材を適用した表面部の性能評価について、「けい酸塩系表面含浸材の実験方法(案)」⁸(JSCE-K 572-2012)が存在し、炭酸化(中性化)速度および深さ、塩化物イオン拡散速度、スケーリングの量、化学的侵食速度、ひび割れ部の透水量、水の浸透深さ、吸水率およびコンクリートのアルカリ性などについて実験方法を提案しており、様々な研究からその性能に関する報告をしている。ここでは、その性能評価のうち、ケイ酸系表面含浸材の pH および密度や含浸深さ、炭酸化特徴、塩化物イオン拡散速度および吸水率について文献調査を行い、ケイ酸系表面含浸材の性能評価結果を紹介する。

2.1.3.1 ケイ酸系表面含浸材の pH と密度および含浸深さ

Fig2.5 に土木学会で、25 社、26 銘柄に対して行ったケイ酸塩系表面含浸材の pH および密度のアンケートの結果を示す¹。pH 値は 10 以上、12 以下となる材料がほとんどであり、pH が 10 以下の中性に近いものや 12 以上の強アルカリ生に近いものは少ない。また、密度は 1.0 以上、1.3 以下がほとんどであり、1.3 以上のものは少ない。比較的に密度が高いものは、希釈して用いられることが多いことが予想される。

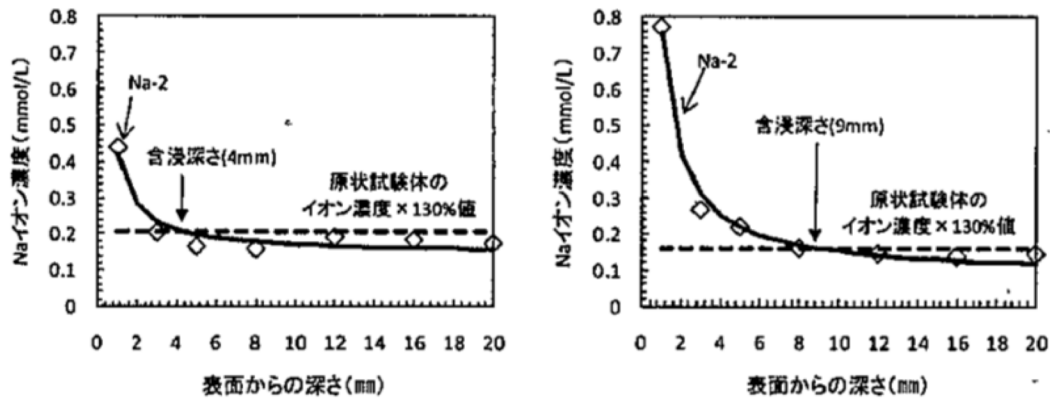


資料 図-1.3.5 pH 値の度数分布図



資料 図-1.3.6 密度の度数分布図

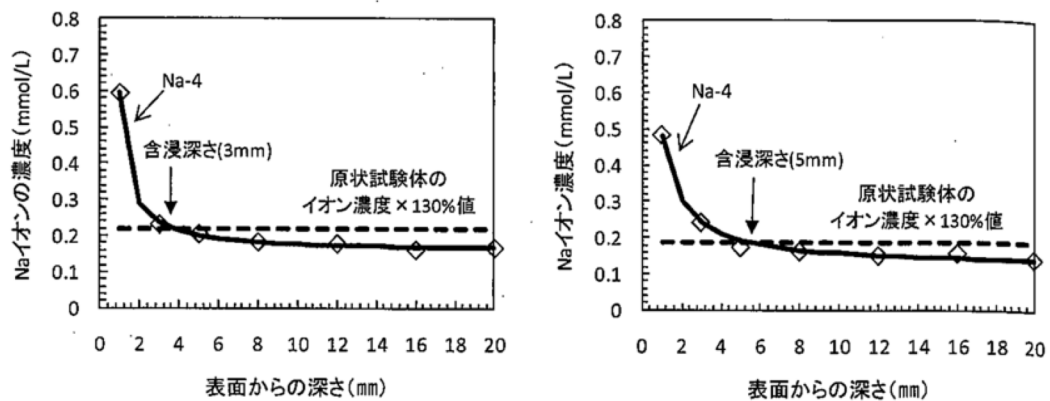
Fig2.5 pH and density of Silicate-based surface penetrants¹



(a) 水セメント比50%モルタルに塗布

(h) 水セメント比70%モルタルに塗布

資料 図-2.5.1 けい酸ナトリウムを主成分としたけい酸塩系表面含浸材 Na-2 の含浸深さ



(a) 水セメント比50%モルタルに塗布

(b) 水セメント比70%モルタルに塗布

資料 図-2.5.2 けい酸ナトリウムを主成分としたけい酸塩系表面含浸材 Na-4 の含浸深さ

Fig2.6 Impregnation depth of Silicate-based surface penetrants¹

また、ケイ酸塩系表面含浸材は、上記したようにコンクリート中の水酸化カルシウムとの反応によってコンクリート表面を改質するため、カルシウムが減少した範囲が実際に改質される範囲と考えられるが、コンクリート中のカルシウムは多量であり、さらに、もともと存在した C-S-H や他の水和物に対するカルシウムの減少を考えると、減少範囲の明確な判断は困難である。したがって、ケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分であるナトリウム、リチウムおよびカリウムの濃度からケイ酸塩系表面含浸材の含浸深さを評価する。実験方法としては、24 時間含浸させた試験体を表面から 2mm 深さごとの試料を採取し、試料 $0.300 \pm 0.001\text{g}$ に対して $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の水 $30.000 \pm 0.002\text{g}$ をマグネチックスターラで 10 分間の攪拌を行い、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の室内で 24 時間静置したものを混合溶液とする。得た溶液を吸引ろ過し、イオンク

ロマトグラフにより各イオン濃度を測定し、式(2.4)⁸ からアルカリイオン濃度を計算する。

$$R = \frac{A}{a} + \frac{B}{b} + \frac{C}{c} \quad (2.4)$$

ここで、R: アルカリ金属イオン濃度(mmol/L)、A: 測定されたリチウムイオン量(mg/L)、a: リチウムの原子量(g/mol)、 B: 測定されたナトリウムイオン量(mg/L)、b: ナトリウムの原子量(g/mol)、 C: 測定されたカリウムイオン量(mg/L)、c: カリウムの原子量(g/mol)である。

Fig2.6 にモルタルを用いた水セメント比による含浸材の含浸深さの結果を示す。ケイ酸ナトリウムを主成分にした Na-2 および Na-4 という材料の結果である。無塗布サンプル中に含まれるナトリウムイオン濃度を 30% 割り増やした量も比較している。実験の結果水セメント比 50% の場合 Na-2 で 4mm、Na-4 では 3mm と判定され、水セメント比 70% では Na-2 で 9mm、Na-4 で 7mm の含浸深さが確認されている。

2.1.3.2 炭酸化(中性化)特徴

一般的なコンクリートの炭酸化について式(2.5)⁹ のような予測モデルで表すことができる。

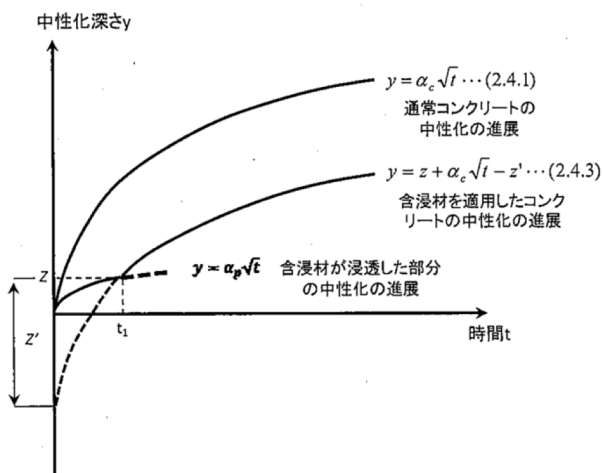
$$y = \alpha\sqrt{t} \quad (2.5)$$

ここで、y: 炭酸化深さ(mm)、 α : コンクリートの炭酸化速度係数(mm/ $\sqrt{\text{year}}$)、t: 経過時間(year)である。

その一方、ケイ酸塩系表面含浸材を塗布した場合は、表面含浸材が含浸した部分のコンクリートと、さらに奥の含浸材が含浸してない部分のコンクリートの炭酸化速度係数は異なる。そこで、表面含浸材を塗布したコンクリートの含浸深さを z (mm)、含浸した部分の炭酸化速度係数を α_p (mm/ $\sqrt{\text{year}}$)、含浸してない部分の炭酸化速度係数を α_c (mm/ $\sqrt{\text{year}}$) とおくと、深さ z の含浸範囲が全て炭酸化するまでに必要な時間 t_i (year) は式(2.6) のようになる。

$$t_i = (z/\alpha_p)^2 \quad (2.6)$$

また、同じ時間でケイ酸塩系表面含浸材を塗布してないコンクリートの炭酸化深



資料 図-2.4.1 中性化進行予測モデル

Fig2.7 Prediction model of carbonation progress¹

さ z' (mm)は式(2.7)¹となる。

$$z' = \alpha_c \sqrt{t_i} = \alpha_c \sqrt{(z/\alpha_p)^2} = (\alpha_c/\alpha_p)z \tag{2.7}$$

以上により、ケイ酸塩系表面含浸材の塗布後の炭酸化深さ y_s (mm)を式(2.8)として表すことができ、その炭酸化予測モデルの概要を Fig2.7 に示す。

$$y_s = z + \alpha_c \sqrt{t_s} - z' = z + \alpha_c (\sqrt{t_s} - z/\alpha_p) \tag{2.8}$$

ここで、 t_s : ケイ酸塩系表面含浸材の施工完了後からの経過年数(year)である。

また、土木学会の施工指針^{1, 10}では、Fig2.8 に示したように各表面含浸材の主成分による炭酸化実験を行い、式(2.8)から炭酸化速度係数および炭酸化深さ 20mm までに到達する予測年数を計算している。結果を見ると、ケイ酸塩系表面含浸材を塗布した全てのサンプルが無塗布サンプルより炭酸化深さに対する優位性をもち、式(2.8)からの炭酸化速度係数の結果でも、12 以上になっている無塗布に比べて、すべてのサンプルで3~6 範囲の炭酸化速度係数が現れている。炭酸化深さ 20mm に到達する予測年数についても、Na-1 が80年近くになり、他の表面含浸材も60年近くになって40年以下の無塗布に比べて炭酸化深さに対して優位性を持つことが確認されている。また、小川ら¹¹の、モルタル試験体を用いたシラン系およびケイ酸塩系表面含浸材の耐久性を検討した研究でも(図なし)、20°C、RH60%、CO₂濃度5%の環境で28日間促進炭酸化させた試験体で無塗布の試験体より58~85%ぐらい炭酸

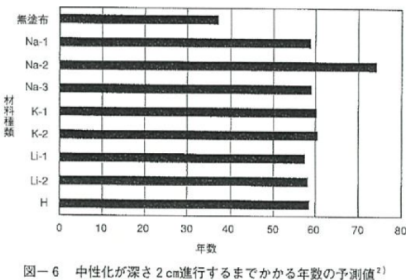
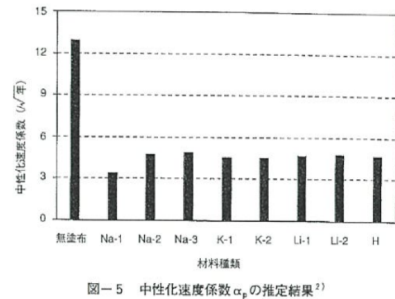
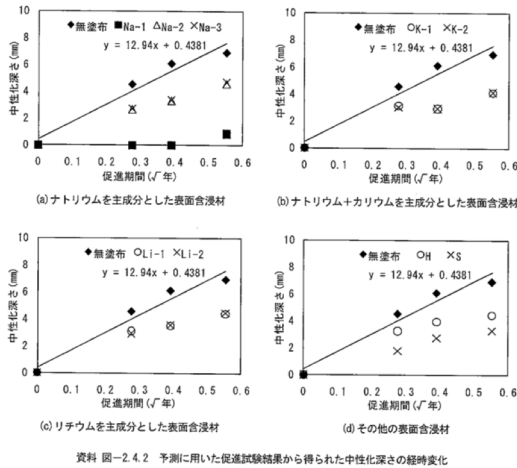


Fig2.8 Results of carbonation depth and prediction model^{1, 10}

化速度が遅くなり、表面含浸材の塗布によって炭酸化に対する抵抗性が向上することが報告されている。

ここで、**Fig2.9** に示すモルタルサンプルを用いて 20°C、RH60%、CO₂ 濃度 5% の環境で 91 日まで促進炭酸化させた染谷ら¹²の研究では、普通ポルトランドセメント (**Fig2.9** の図-13、N)では、ケイ酸ナトリウムおよびケイ酸リチウムを使った両方の試験体で促進炭酸化 28 日までは炭酸化深さに優位性があるが、56 日ではその差が減っており、91 日ではほぼ同じ程度の炭酸化深さを表している。また、フライアッシュを用いた(**Fig2.9** の図-14、FA)場合は、表面含浸材の主成分に関わらず、促進炭酸化 28 日でも炭酸化に対する抵抗性に優位性が見出せないことが確認される。この結果から、染谷らは 56 日の付近で、炭酸化深さが改質層を超えていると議論している。

さらに、宮島ら¹³は 13 年間屋外に暴露したコンクリート供試体を用いて表面含浸材の耐久性について検討を行っている。**Fig2.10** に示す 3 種類のケイ酸塩系表面含浸材を用いて炭酸化速度および炭酸化深さの測定結果、No.1(ケイ酸ナトリウム)と No.2(二酸化ケイ素を主成分にした無機系材料)は無塗布(ブランク)試験体の炭酸化深さ平均値に対して 91.6%および 97.2%まで進行され、特に炭酸化抵抗性に優位性が確認されないし、炭酸化速度に対しても、初期からブランクに比べて悪くなる結果が確認される。その一方、No.3(ケイ酸質系成分のコロイダルシリカ)は炭酸化深

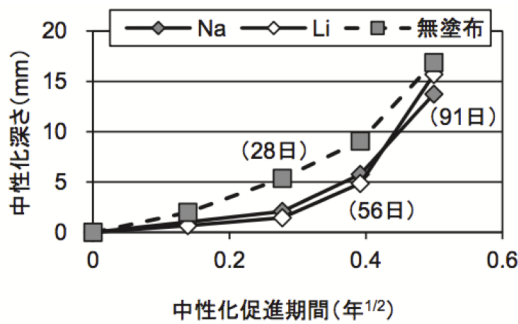


図-13 N-55 の中性化深さの経時変化

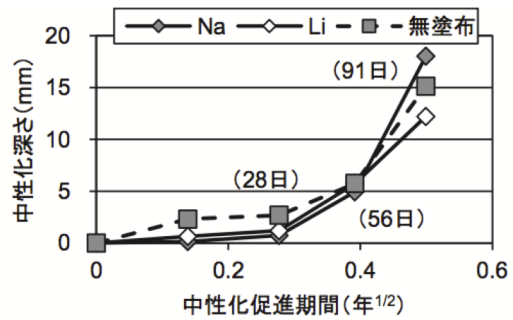


図-14 FA-55 の中性化深さの経時変化

Fig2.9 Carbonation depth of each samples exposed to CO₂ 5% for 28, 56, 91 days¹²

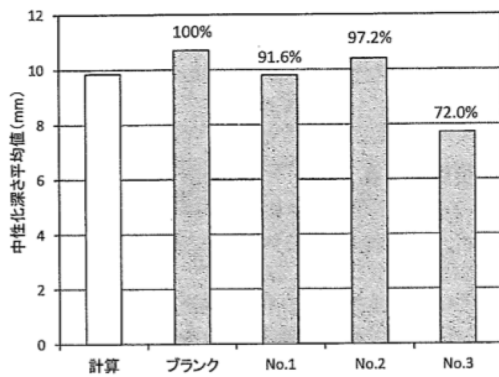


図-3 中性化深さ（平均値）測定結果（13年暴露）

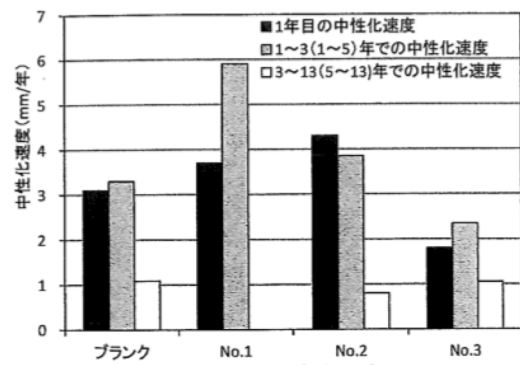


図-5 中性化速度の変化

Fig2.10 Carbonation depth and speed of each samples exposed to outdoor for 1, 3, 13 year¹³

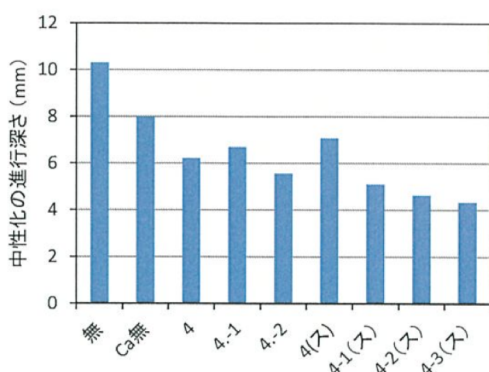


図-7 各種カルシウム溶液と中性化進行深さの関係

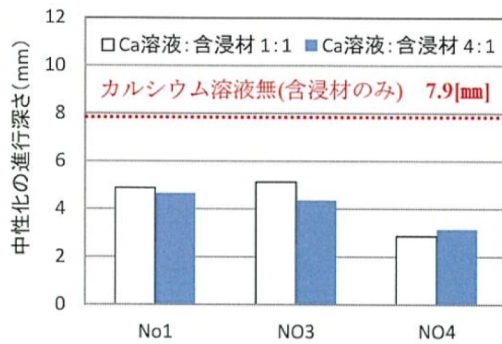


図-2 OPCにおける中性化深さ 2.6mmからの促進中性化深さ

Fig2.11 Carbonation depth of each samples applied Ca ion¹⁴

さの平均値は無塗布の72%ぐらいで、ある程度の抵抗性が確認されるが、各区間による炭酸化深さを確認してみると3年までは他試験体より遅くなるが、3年以上では他の試験体とほぼ同じ速度になっている。この結果から、炭酸化1~3年までは含

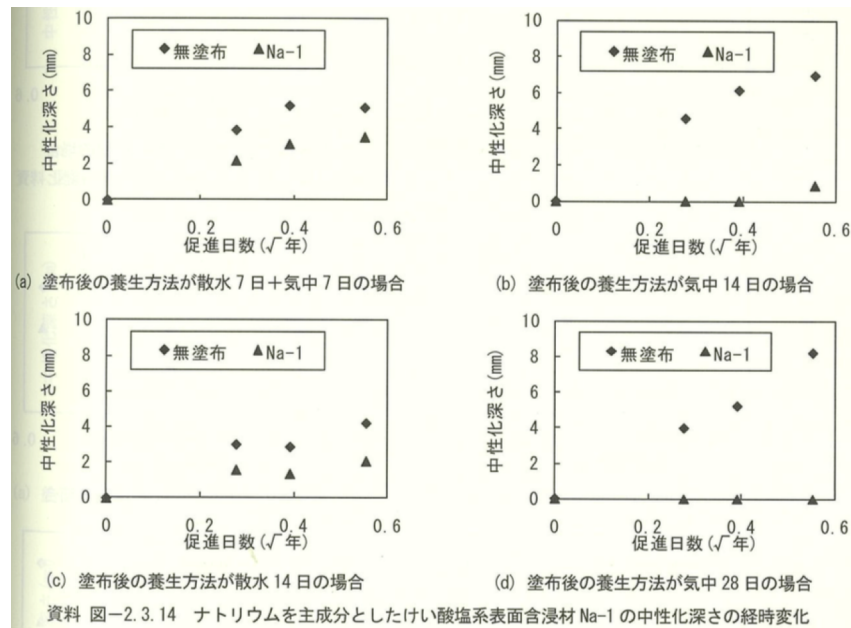


Fig.2.12 Carbonation depth by curing method (after applied)¹

浸層が炭酸化進行を抑制しているが、経年によってその効果が薄れ、13年ではブランクと同等の速度になることを報告している。最後に、ケイ酸塩系表面含浸材の添加剤としてカルシウム溶液を用いた場合の炭酸化深さに関する結果を Fig.2.11 に示す¹⁴。91日間促進炭酸化させたサンプルでも無塗布やカルシウム添加ないサンプルより優秀な炭酸化抵抗性が確認されているが、カルシウム溶液と含浸材の濃度による(Ca:含浸材=1:1、4:1)差は特に確認されていない。

このように、中性化に対する規準での結果と引用した文献での結果の傾向性が異なることについて、まず規準では Fig.2.12 に示したように塗布後からの養生方法による中性化深さの結果を示している。そのうち散水養生を用いた場合は気中養生とは異なる傾向性が確認されているが、Fig.2.8 のモデルからの予測結果は、一番良い気中養生の結果だけを利用してその後の中性化深さに対する予測結果を示している。また、式(2.8)と Fig.2.8 の予測結果を用いて、各サンプルの含浸深さを考えてみると精密な結果値の算出はできないが、ほとんど4mm~5mmの含浸深さを示しており、含浸部以上での中性化速度に対して無塗布部と同じ速度という仮定から、含浸部の中性化速度係数を示している。しかし、引用した他の文献は含浸深さを超えた長期で、中性化が早くなっていることを報告しており、その部分での中性化進行の逆転が起こっている可能性や、含浸部の中性化による化学的な変化、内部構造変化が発生している可能性が考えられる。

2.1.3.3 塩化物イオン拡散速度

一般的なコンクリート中に浸透および拡散する塩化物イオンの拡散係数は式(2.9)¹⁵のように示すことができる。

$$C(x, t_{cl}) = C_0(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c \cdot t_{cl}}}) \quad (2.9)$$

ここで、 $C(x, t_{cl})$: コンクリート表面からの深さ x (mm)および試験時間 t_{cl} (year)における塩化物イオン濃度(kg/m³)、 x : コンクリート表面からの深さ(mm) t_{cl} : 試験時間(year)、 C_0 : コンクリート表面の塩化物イオン濃度(kg/m³) erf : 誤差係数、 D_c : ケイ酸塩系表面含浸材非含浸部コンクリートの塩化物イオンの見掛けの拡散係数(mm²/year)である。

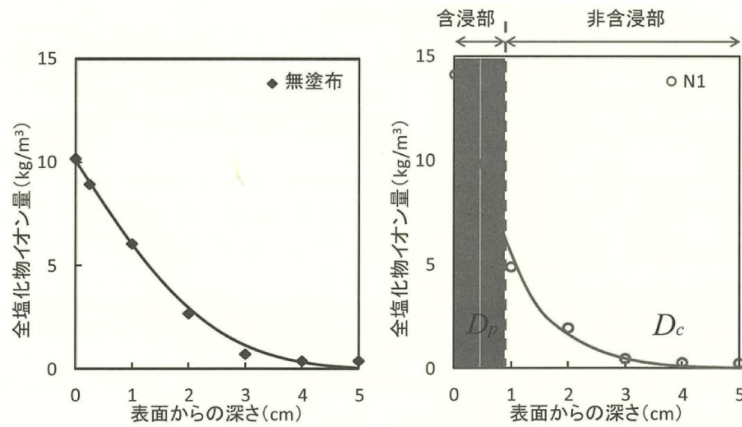
また、表面含浸材を塗布した場合は含浸部を考慮して式(2.10)¹のようになる。

$$C(x, t_{cl}) = C_0(1 - \operatorname{erf} (\frac{1}{2\sqrt{t_{cl}}} (\frac{x-z}{\sqrt{D_c}} + \frac{z}{\sqrt{D_p}})) \quad (2.10)$$

ここで、 D_p : ケイ酸塩系表面含浸材含浸部コンクリートの塩化物イオンの見掛けの拡散係数(mm²/year)である。

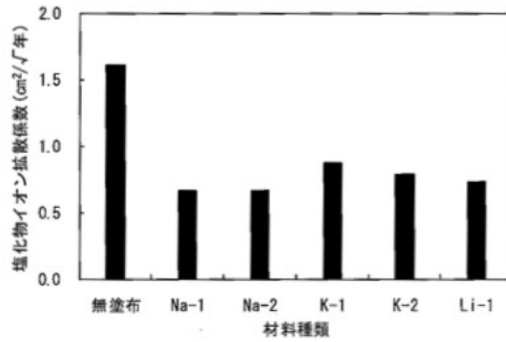
また、土木学会の施工指針では、JSCE-K572⁸「6.9 塩化物イオン浸透に対する抵抗性試験」に基づき、1年間暴露した無塗布コンクリート試験体およびケイ酸塩系表面含浸材塗布コンクリート試験体中の塩化物イオン濃度分布を **Fig2.13** および **Fig2.14** のように測定しており、得られた結果と式(2.10)から塩化物イオン拡散係数および鉄筋かぶり 30mm 位置における腐食開始までの予測日数を算出している¹。結果を見ると無塗布では 1.5 以上になる塩化物イオン拡散係数は、ケイ酸塩系表面含浸材を適用した場合、主成分に関係なく 0.5~1.0 範囲で分布されており、塩化物浸透抵抗性の向上が期待される。また、鉄筋かぶり 30mm 位置における腐食開始までの予測日数の結果においても、無塗布が 400 日付近になる一方、ケイ酸塩系表面含浸材を適用した場合は 500 日以上から 700 日以上まで、約 1.3~1.7 倍に延ばすことができると考えられる。

しかし、Jian-Guo Dai ら¹⁶が行った 1 年間暴露させたコンクリート供試体を用いた塩化物イオンの浸透および鉄筋の腐食に関する研究では上記したような塩化物イオン浸透に対する優位性は確認されていない。**Fig2.15** の Fig.9 示す塩化物イオン浸透の結果で、N.T は無塗布、A から D はシラン系、E はケイ酸ナトリウムおよび F はアクリルケイ酸ナトリウムの表面含浸材を適用したサンプルであるが、実験の結果、E と F は N.T とほぼ同じあるいは、むしろ高い塩化物イオン濃度が確認されて

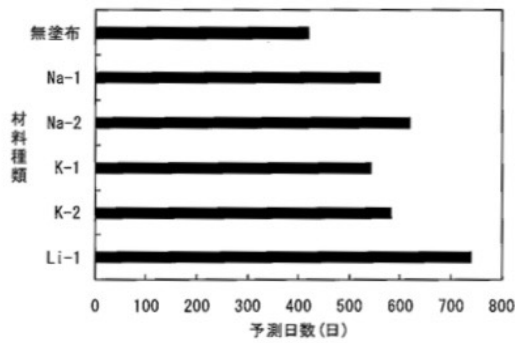


資料 図-2.4.5 塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算出モデル

Fig2.13 Results of chloride penetration¹



資料 図-2.4.6 無塗布および各種表面含浸材の塩化物イオンの見掛けの拡散係数



資料 図-2.4.7 各種含浸材塗布コンクリートの鉄筋かぶり30mm位置における腐食開始までの予測日数

Fig2.14 Chloride penetration coefficient and corrosion of internal steel (30mm)¹

いる。また、Fig2.15 の Fig.12 に示す鉄筋腐食の結果でも N.T より特に優位性は見いだせない。さらに、Fig2.16 に示す小川ら¹¹ のモルタルを用いた塩化物イオン浸透に対する抵抗性の結果でも、30日、60日 NaCl 水溶液に浸漬させた場合、シラン

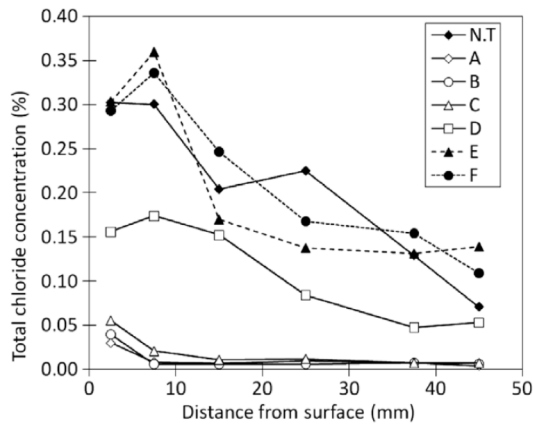


Fig. 9. Chloride penetration profiles in concrete cylinders.

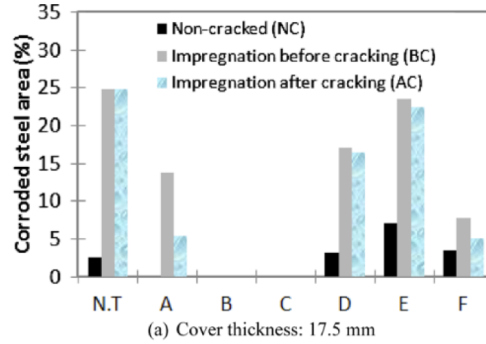


Fig. 12. Influence of surface impregnation on the corrosion of internal steel reinforcement.
(a) Cover thickness: 17.5 mm

Fig2.15 Chloride penetration profiles in concrete cylinders(left) and Influence of surface impregnation on the corrosion of internal steel reinforcement(right)¹⁶

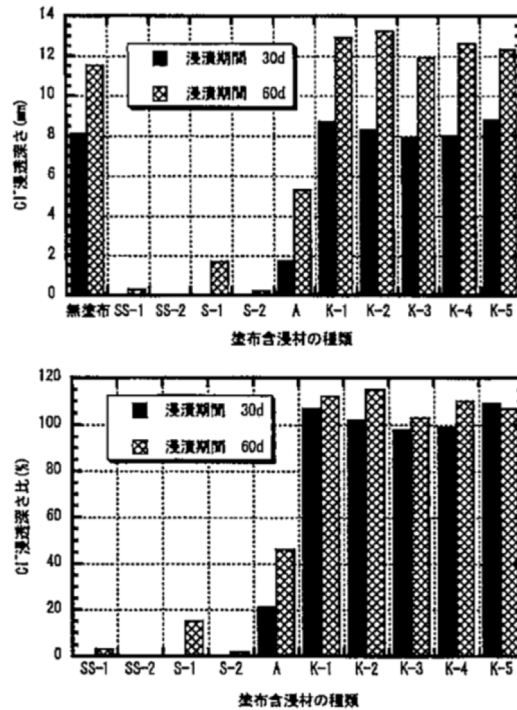
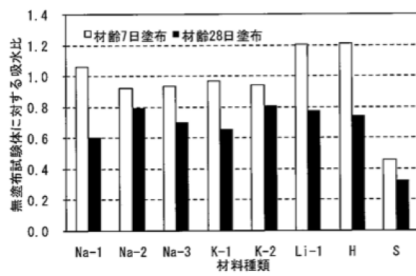


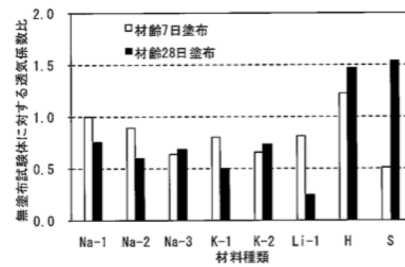
図2 各種塗布含浸材を塗布したモルタルの Cl⁻ 浸透深さおよび Cl⁻ 浸透深さ比

Fig2.16 Chloride penetration of mortar samples¹¹

系含浸材が無塗布に比べて高い抵抗性を見せる一方、ケイ酸塩系表面含浸材の場合、無塗布とほとんど変わらないかむしろ大きくなり、塩化物イオン浸透に対する補修効果が特に確認されない。



資料 図-2.2.11 無塗布試験体に対する種々の表面含浸材を塗布した試験体の吸水率比



資料 図-2.2.12 各種表面含浸材の無塗布試験体に対する透気係数比

Fig2.17 Water absorption and Permeability¹

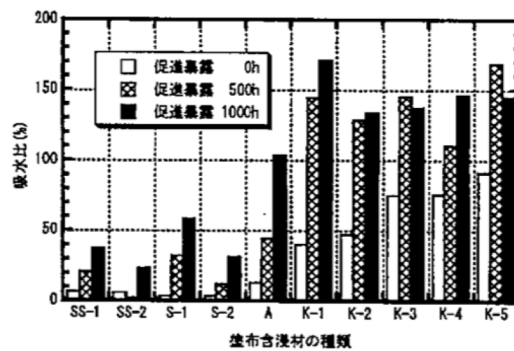


図5 各種塗布含浸材を塗布したモルタルの促進耐候性試験前後の吸水率及び吸水比

Fig2.18 Water absorption results of exposure samples¹¹

2.1.3.4 吸水率および透水性

Fig2.17 に土木学会の施工指針からのケイ酸塩系表面含浸材を塗布した時期による試験体の吸水率および透水性の結果を示す¹。実験は JSCE-K572⁸「6.6 透水性試験」および「6.7 吸水率実験」に基づいて行われている。まず吸水率の結果では、材齢7日塗布では無塗布に比べて Na-1 が 1.05 倍、Li-1 が 1.2 倍程度増えているが、他のサンプルは全て無塗布より吸水率が低くなっている。また、材齢28日塗布の場合は、全ての試験体が無塗布に比べて 0.6~0.8 倍ぐらいに減っており、吸水率が低くなっている。透水性の結果でも Na-1 が材齢7日塗布で無塗布に比べてほぼ同じ透水性が確認されるが、以外のサンプルでは無塗布より浸透率が低くなっており、表面の緻密化が予想される。

しかし、Fig2.18¹¹ および Fig2.19¹⁶ に示す他の研究での吸水率や浸透率の結果では、シラン系や無塗布に比べて特に優位性が見出せない。Fig2.18 の 0h、500h およ

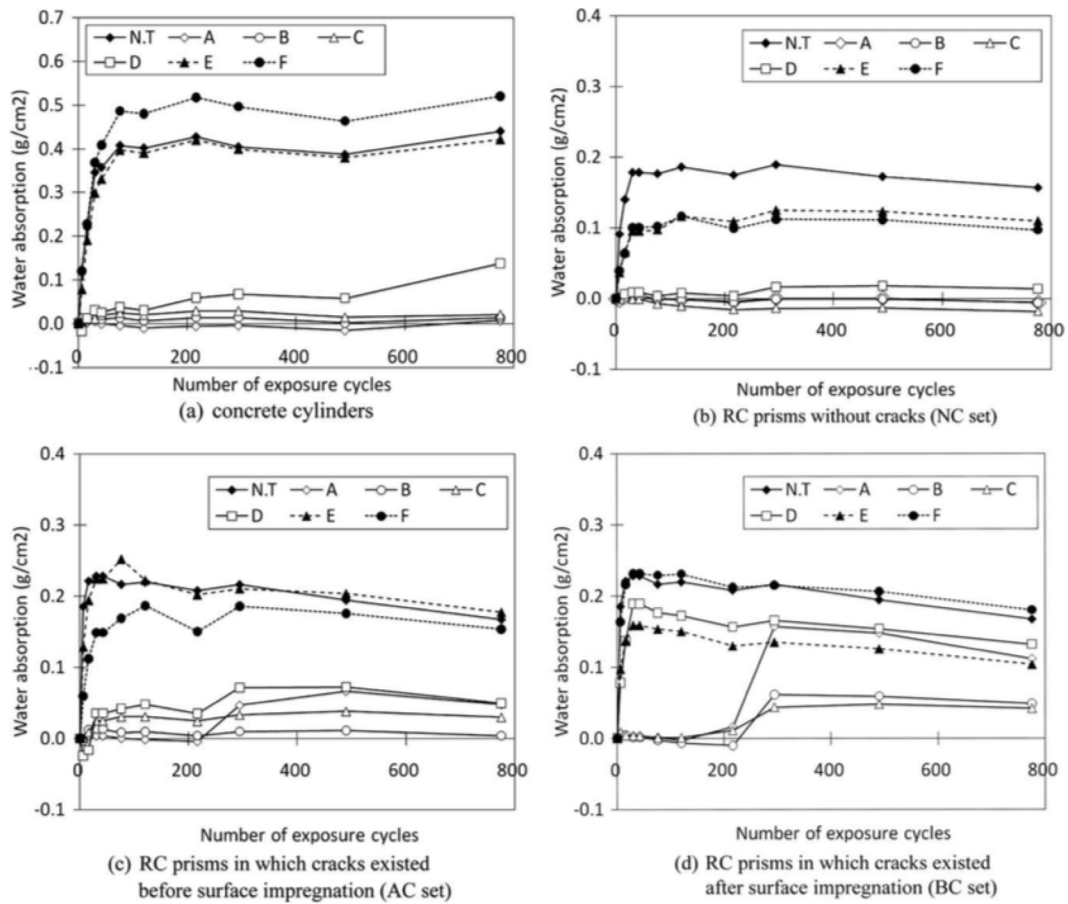


Fig. 8. Water absorption of RC prisms impregnated with different materials.

Fig2.19 Water absorption of RC prisms impregnated with different materials¹⁶

び 1000h 促進暴露したモルタルサンプルの吸水率の結果では、SS-series および S-series(シラン系)では無塗布より吸水率が低くなっているが、K-1 から K-5 試験体では無塗布より吸水率が高くなっている。Fig2.19 の結果でも供試体の条件に関係なく、ケイ酸塩系表面含浸材の場合(E と F)、無塗布とほぼ同じあるいは大きくなる結果が確認される。松田ら¹⁷の撥水・浸透系防水材料の暴露実験に関する研究の結果でも、ケイ酸塩系材料を用いた場合の撥水性について 1 年~3 年までは効果があるが、その後は効果がほとんどない結果を報告している。

2.2 Calcium Silicate Hydroxide

2.2.1 概要

普通ポルトランドセメントペースト(Ordinary portland cement、以下 OPC)は水と

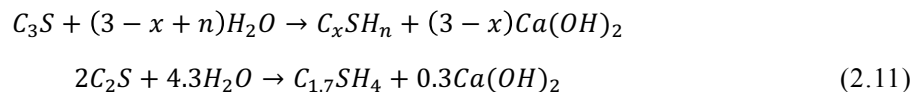
の反応によって、エーライト (Alite、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、以下 C_3S) およびビーライト (Belite、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、以下 C_2S) の水和反応から水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) およびカルシウムシリケートハイドレート (Calcium silicate hydrate、 $(\text{CaO})_x\cdot(\text{SiO}_2)_y\cdot(\text{H}_2\text{O})_z$ 、以下 C-S-H) が生成される¹⁸。そのうち C-S-H は、全体水和物の 70% 以上を占める重要な水和物であり¹⁹、コンクリートの強度や耐久性に対して非常に多く影響を及ぼす。このことから、セメント工学分野の重要なメインテーマとして過去から多くの研究が行われているが、その微細構造や組成などについてまだまだ足りないところが多い²⁰。

さらに、最近の建築産業の環境負荷および消費されるエネルギーの問題から、セメント代替材およびセメント混和材 (Supplementary cementitious material、以下 SCM) としてフライアッシュ (Fly ash、以下 FA) や高炉スラグ (Ground granulated blast furnace slag、以下 GBFS) などの活量が多くなっており^{21, 22, 23}、関連研究も広く行われている。SCM の活用に対して、OPC とはその成分や組成が異なることから、生成される水和物についても違いがあり、さらに反応を促進されるために利用されるアルカリ刺激剤の影響もあることから、SCM から生成される C-S-H に対しても多くの研究が行われている。

また、本研究のケイ酸塩系表面含浸材の基本的な補修原理も C-S-H と密接な関係がある。ケイ酸塩系表面含浸材と水酸化カルシウムの化学的な反応によって、C-S-H 系水和物を生成させ、表面を緻密化し、耐久性を向上されることであり、含浸されるコンクリート表面の表面含浸材による化学的な変化および補修効果を評価するためには C-S-H に関する理解は必須である。このことから、ここでは C-S-H の基本的な構造から、組成による違いおよび炭酸化に対して調査を行う。

2.2.2 C-S-H の基本的な構造

C_3S および C_2S の水和反応による C-S-H の生成は式(2.11)のように示すことができる²⁴。



C-S-H の分子構造および組成について、1952 年の J.D. Bernal らの研究をし始めて多くの研究が行われてきた^{18, 25, 26}。H.F.W. Taylor¹⁸ は、OPC から生成される C-S-H の構造や組成について **Fig2.20** のように C-S-H (I) および C-S-H (II) を提案しており、C-S-H (I) は $1.4\text{nm tobermorite}(5(\text{CaO})\cdot 6(\text{SiO}_2)\cdot 9(\text{H}_2\text{O}))$ と、C-S-H (II) は Jennit

Table 5.3 Crystal data for 1.4 nm tobermorite, jennite and related phases

Phase	1.4 nm tobermorite	C-S-H(I)	Jennite	C-S-H(II)
<i>Molar ratios</i>				
CaO	5	5	9	9
SiO ₂	5.5	5	6	5
H ₂ O	9	6	11	11
<i>Pseudocell parameters</i>				
<i>a</i> (nm)	0.5624	0.560	0.996	0.993
<i>b</i> (nm)	0.3670	0.364	0.364	0.364
<i>c</i> (nm)	2.797	2.5	2.136	2.036
<i>α</i>	90.0°	90.0°	91.8°	90.0°
<i>β</i>	90.0°	90.0°	101.8°	106.1°
<i>γ</i>	90.0°	90.0°	89.6°	90.0°
Lattice type	I	I	A	A
<i>Z</i>	1	1	1	1
<i>D_x</i> (kg m ⁻³)	2224	2250	2332	2350
Reference	F21,T5	T5,T22	G49,T5	G50,T5

All data are for the pseudocells and compositions stated. The true cells have doubled values of *b* and can be in varying degrees disordered; *a* and *c* must often be differently defined. The structure of C-S-H(I) has little more than two-dimensional order, and that of C-S-H(II) has less than full three-dimensional order.

Fig2.20 Crystal data for 1.4nm tobermorite, jennite and related phases¹⁸

e(9(CaO)•6(SiO₂)•11(H₂O))と構造的に似ていることを報告した。しかし、非晶質であるセメントペーストの C-S-H ゲルは、X 線回折分析(X-ray diffraction、以下 XRD)を通じた分析に難しさがあった。²⁹Si MAS NMR を通じて^{27, 28, 29}、現在は一般的に話されている **Fig2.21** のような³⁰Ca-O 層を重心にシリケート dreierketten chain が paired tetrahedral および bridging tetrahedral として結合している構造が証明され、その構造に基づいて天然の tobermorite および jennite の構造に関する多くの研究が行われてきている。また、1.4nm tobermorite 以外にその chain length や interlayer の水分子の量が異なる 1.1nm tobermorite 構造についても多く研究されているが^{31, 32, 33}、本研究では 1.4nm tobermorite の構造に基づいて分析を行う。

2.2.3 C-S-H での Al 置換

OPC での酸化アルミニウムは(Al₂O₃)、全体重量の~6%の範囲でカルシウムアルミネート(C₃A)やカルシウムアルミニウムフェライト(C₄AF)として存在する¹⁸。OPC

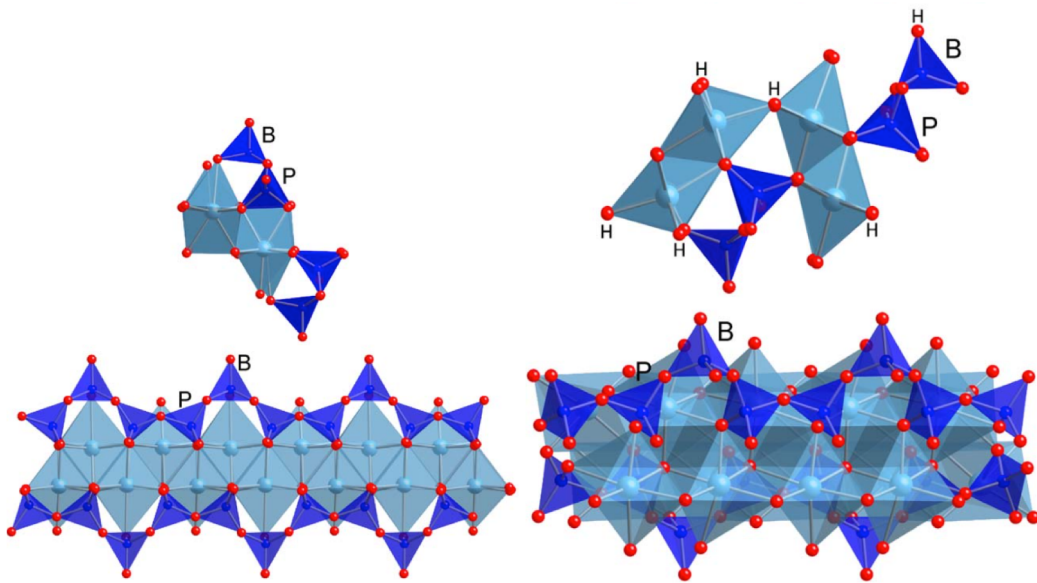
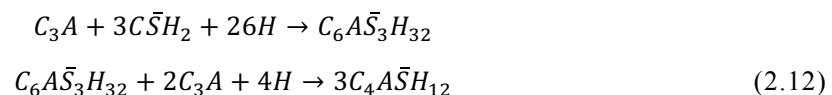


Fig2.21 Schematic diagrams showing dreierketten chains present in 1.4nm tobermorite(left bottom, which in theory are of infinite length) projected along [010] (left top) and dreierketten chains present in structure of jennite(right bottom, which in theory are of infinite length) projected along [010] (left top, hydroxyl groups are indicated by ‘H’)³⁰

の水和反応から、石膏(CaSO₄)の存在に式(2.12)のように ettringite(Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃•26H₂O)および monosulfate(Ca₄[Al(OH)₆]₂SO₄•6H₂O)になる²⁴。



ettringite や monosulfate 以外に、セメントペーストでの Al は四面体として(AlO₄) C-S-H に入り込み、Silicate tetrahedral chain での SiO₄ と置換されることが Kalousek³⁴ から初めて報告されてから、現在まで多く研究されている^{35, 36}。Kormarneni^{37, 38, 39}らは、Al が tobermorite の構造でのように bridging tetrahedral や interlayer に入り込むことを報告している。また、Kirkpatrick⁴⁰らは水和された OPC やホワイトポルトランドセメント(White portland cement、以下 wPC)で六面体(ettringite および monosulfate)および四面体の Al が存在することを報告しており、Lognotら⁴¹および Pardalら⁴²は tobermorite 構造の bridging tetrahedral だけではなく、paired tetrahedral での置換も議論しており、その置換において Na の影響を話している。このような C-S-H での AlO₄/SiO₄ の置換は、Al₂O₃ の含有量が高い GBFS を用いたセメントでもっ

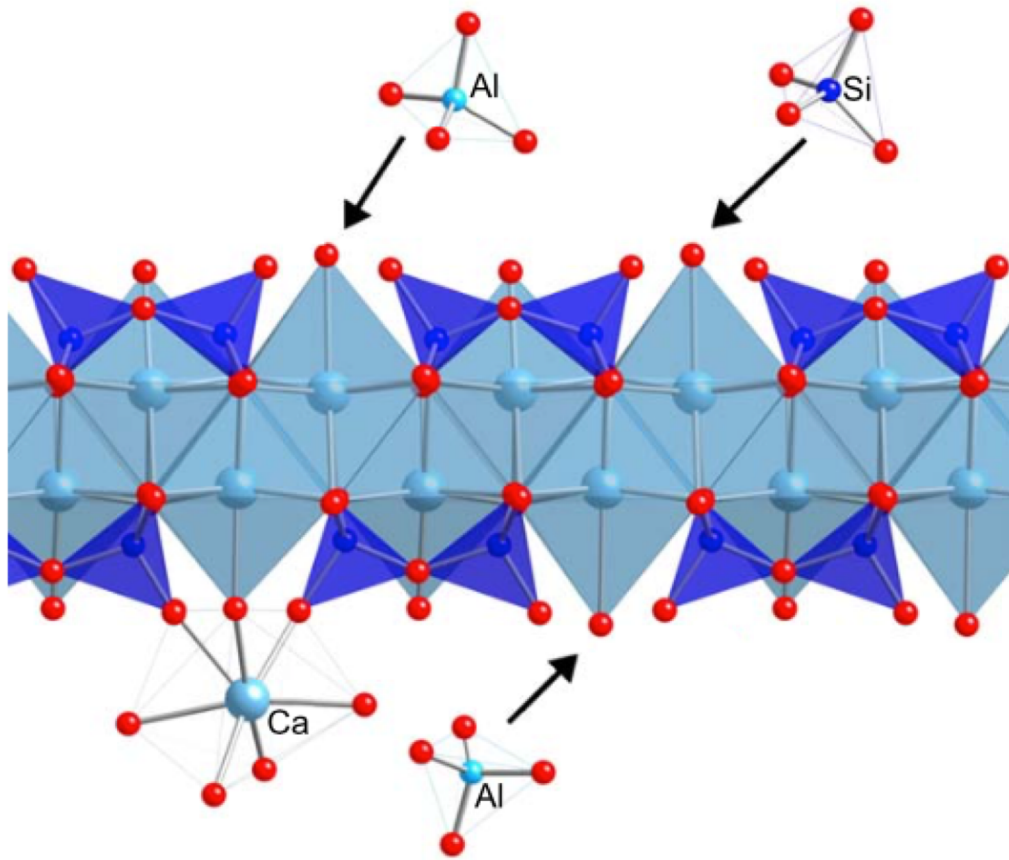


Fig2.22 Schematic diagrams illustrating the polymerization of tobermorite based dimer by the insertion of both silicate and aluminate monomers at bridging site³⁰

と多くなることが報告されており^{21, 43}、さらに GBFS を用いた場合は刺激剤として Na 成分のケイ酸ナトリウムや水酸化ナトリウムを使うことから、置換反応が促進され、生成される C-S-H を Al が置換された C-A-S-H として議論している^{44, 45, 46}。Al が置換された C-A-S-H になることによって、C-S-H での chain length が影響を受け、C-S-H で 3~5 の tetrahedral chain length は C-A-S-H で~13 の範囲まで長くなることが報告されており⁴³、置換による内部構造にも影響があることが考えられる。C-S-H での Al 置換は 2.3 Nuclear Magnetic Resonance でもっと詳しく紹介する。

2.2.4 C-S-H の炭酸化

セメントおよびコンクリートでの炭酸化は、大気中の CO₂ がコンクリートのクリンカーや水和物と反応し、表面が中性化され pH が低くなり CaCO₃ が生成されるこ

とを意味する⁴⁷。コンクリート表面での炭酸化は pH の低下による鉄筋の腐食を起こし、表面のひび割れや耐久性低下の原因となる。

OPCでの炭酸化は、CO₂の浸透によってコンクリート中に溶解されていたCa²⁺やOH⁻が反応し、CaCO₃が生成される。その後、Ca(OH)₂のCaCO₃化が進行され、Ca(OH)₂が消費されるとC-S-HでのdecalcificationによってC-S-Hが炭酸化することが知られている⁴⁸。炭酸化されたC-S-Hは、C/Sの低下とともに、多孔性が高くなりCa²⁺の溶出からSi-Oの重合が起こる。

また、SCMを用いた場合は、OPCより炭酸化速度やCO₂の浸透速度が早くなることが知られており、その原因として置換されたAlやアルカリ刺激剤の影響が報告されている。Deja⁴⁹およびPalaciosら⁵⁰は、GBFSを用いた場合の炭酸化による力学的な特性の低下を議論しており、またPuertasら⁵¹はケイ酸ナトリウムやNaOHを刺激剤として使った場合、炭酸化深さが早くなることを報告している。

I.G. Lodeiroら⁵²は、合成C-S-HがNaOH溶液と混合された時、Calcite(CaCO₃)が生成されたことを議論しており、C-S-Hでの重合によってchain lengthが長くなっていることも話している。さらに、NaOHの濃度が高くなるほどC-S-Hでの重合度が高くなることも議論しており⁵³、アルカリ刺激剤が炭酸化に及ぼす影響が予想され、耐久性の低下の原因になる可能性が考えられる。C-S-Hでの炭酸化についても、Nuclear Magnetic Resonanceでもっと詳しい説明を加える。

2.3 Nuclear Magnetic Resonance

2.3.1 概要

高分解能核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance、以下 NMR)は測定の対象になる各核子のスピンと外部静磁場の相互作用から、材料原子の構造や化合物の変化および定量などの環境に関する情報を得られる威力的な測定方法であり、化学分析分野で広く使われている^{54, 55}。さらに、固体NMR(Solid State Nuclear Magnetic Resonance)の測定では、結晶性の物質だけではなく、非結晶性物質の測定もできることが特長となっており、セメント分野の非結晶性物質の分析にも活用されている^{56, 57}。また、固体NMRでは、測定される化学シフト(Chemical shift)の異方性や双極子-双極子相互作用を除去するため、**Fig2.23**のように54.7°の角度で傾けた試料管を高速回転させるMagic Angle Spinning(MAS)NMR方法を利用する。それ以外に、各核子の核スピン数 I や天然存在比などによって測定されるスペクトルの広さや感

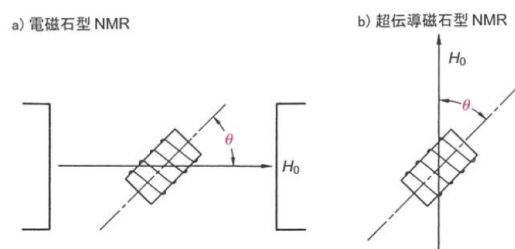


図 2-23 マジック角回転
サンプル管とコイルの状況

Fig2.23 Magic Angle Spinning⁵⁴

度(Signal/Noise、S/N)が変わり、良い感度の測定結果を得るために緩和時間や積算回数などを調節が必要になる⁵⁶。また、NMRの測定方法として1次元の測定だけではなく、3QMAS(Triple Quantum MAS)やMQMAS(Multiple Quantum MAS)などの多次元測定方法も開発されて活用されている。ここでは、セメント系のNMR測定について紹介する。

2.3.2 セメントでのNMR

セメント工学でのNMRの活用は、主に²⁹Si NMRを用いたC-S-H構造の観測および²⁷Al NMRを用いたアルミネート系水和物の観測がよく使われている⁵⁸。特に、セメント水和物でのC-S-Hは結晶性がよくない非晶質であり、XRDを用いた分析には難しさがあるが、²⁹Si NMRを用いて構造を分析することができる。ここでは、²⁹Si NMRおよび²⁷Al NMRのセメントやC-S-Hでの適用について紹介する。

2.3.2.1 ²⁹Si NMR

核スピン数 $I=1/2$ および天然存在比 4.69% をもつ ²⁹Si を核子にする ²⁹Si MAS NMR は、ガラス系物質やセメントペーストの測定でよく使われている。C-S-H での Si は、四面体構造として存在し、²⁹Si NMR から得られる化学シフトは Fig2.24 に示したように $Q_n(n=0\sim4)$ でよく表現する⁵⁶。 Q_n というのは一つの Si 四面体の O に結合している物質の Si の数 n を意味する。²⁹Si NMR の化学シフトで、 Q_n として現れる範囲は Fig2.25 に示したように -70ppm から -120ppm であり⁵⁵、 Fig2.26 に示すある程度水和されたセメントペーストの ²⁹Si NMR の結果と 1.4nm tobermorite の構造を比較では、まず $C_3S(-66ppm\sim-78ppm)$ や $C_2S(-71.3ppm)$ のクリンカーのピークは Q_0 の範囲で検出され、またクリンカーの水和反応から C-S-H になると $Q_1(-78ppm)$ 、 $Q_2(-85ppm)$ ピークになる⁵⁹。

X.D. Cong と R.J. Kirkpatrick²⁰ は、 tobermorite や jennite 構造に近い C-S-H を、目

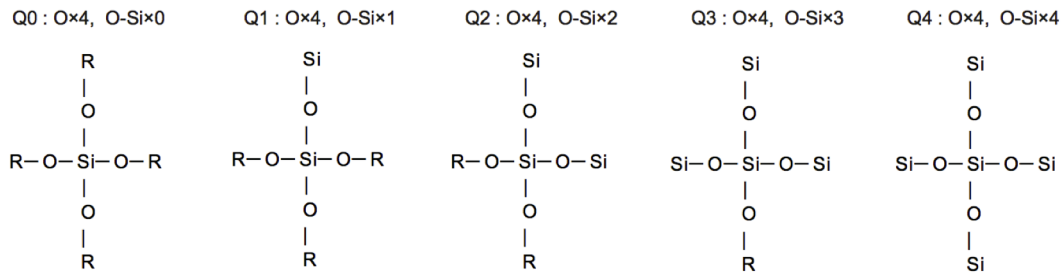


図3 Si (IV) サイトの Annotation

Fig2.24 Annotation of Si(IV)⁵⁶

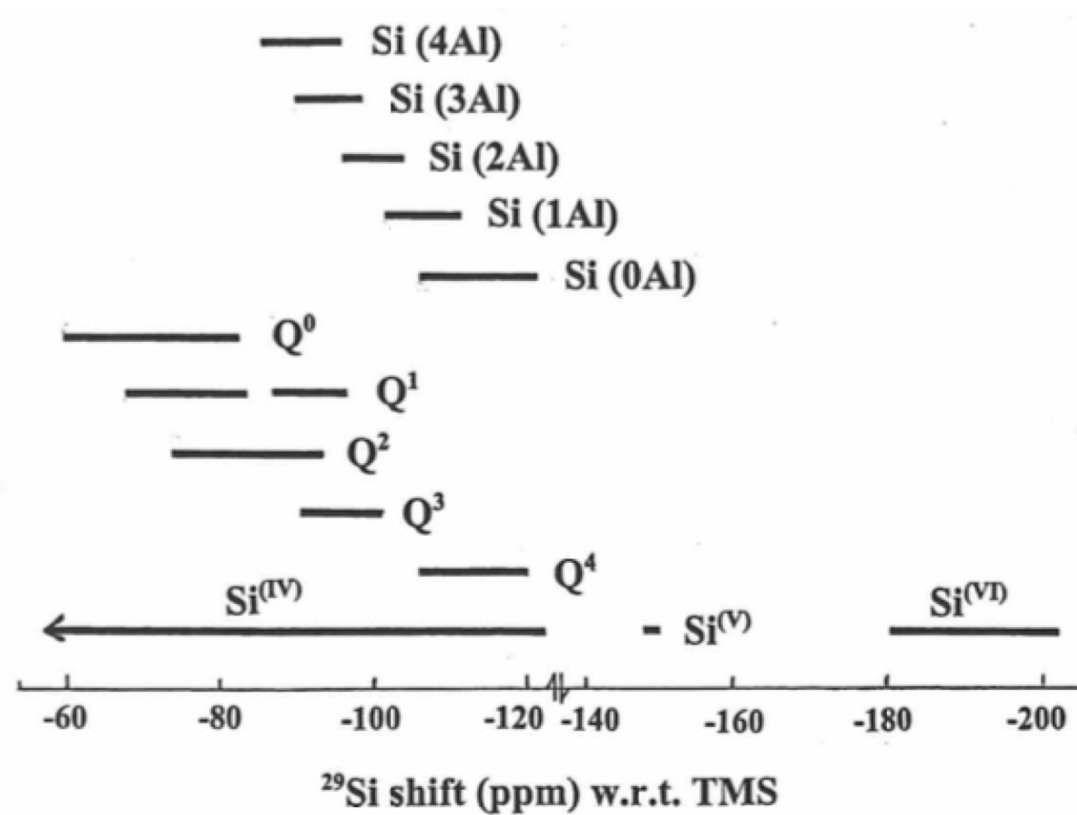


Fig2.25 Schematic representation of the range of ²⁹Si chemical shifts⁵⁵

標 C/S=2.0~0.4 の範囲で合成し、その C-S-H の ²⁹Si MAS NMR 測定結果を示している。Fig2.27 をみると各構造に関係なく C/S が低くなるほど(Fig2.27 の下の方が C/S が低い)Q₁ が減って Q₂ の相対的な量が増えている。また、この結果から C/S が高くなるほど Q₁/ΣQ_nが増加していることを話しており、C/S による Ca-OH および Si-O H 量の定量まで分析を行なっている。また、²⁹Si NMR から得た Q₁ および Q₂ の相対比率によって、式(2.13)³⁰のように C-S-H の Mean chain length(MCL)や bridging t

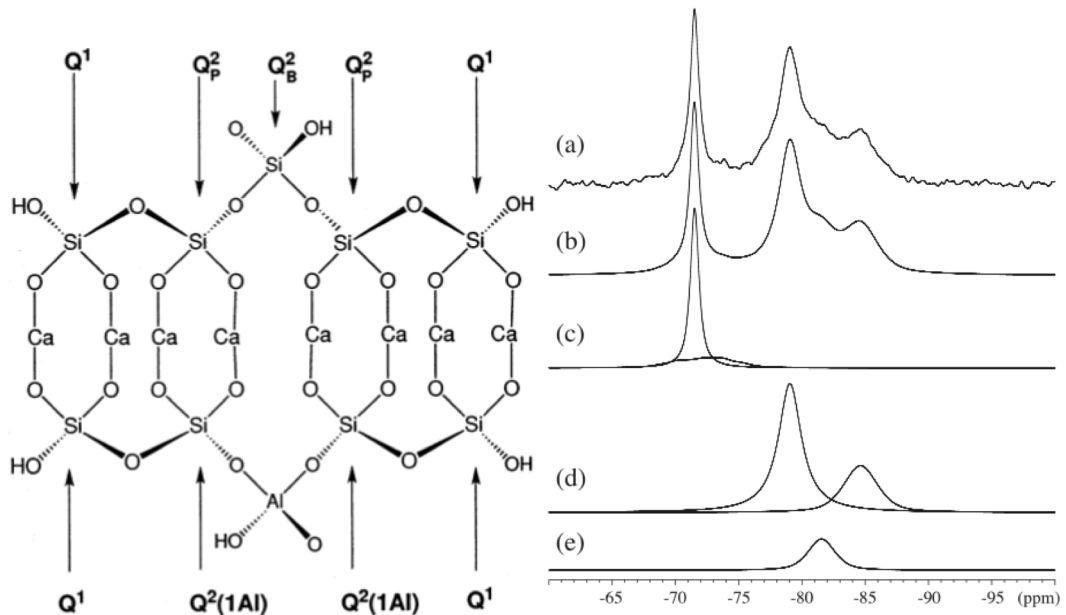


Fig2.26 Schematic representation of a Single layer in the crystal structure for a 1.4nm tobermorite(left) and ^{29}Si MAS NMR spectrum of wPC(right) here, (c) C_3S and C_2S (d) Q_1 and Q_2 (e) $\text{Q}_2(1\text{Al})$ ⁵⁹

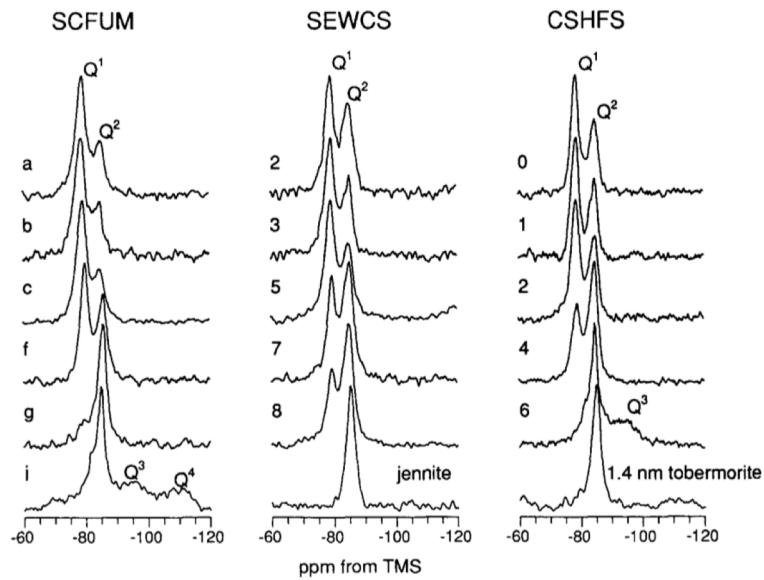


Fig2.27 Selected ^{29}Si MAS NMR spectra of C-S-H samples of the three samples series²⁰

etrahedral および paired tetrahedral の比率を計算することもできる。

$$\begin{aligned}
 MCL &= (3n - 1) = \frac{2(Q_1 + Q_2)}{Q_1} \\
 \text{Fraction of bridging tetrahedral} &= \frac{Q_2}{3(Q_1 + Q_2)} \\
 \text{Fraction of paired tetrahedral} &= Q_1 + 2/3Q_1Q_2 + Q_2 \\
 \text{Ratio of bridging to paired tetrahedra} &= \frac{Q_2}{3Q_1 + 2Q_2} \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

また、**Fig2.26** の tobermorite 構造および ^{29}Si NMR のピークでも出ているが、 ^{29}Si NMR から C-S-H での Al 四面体と Si 四面体の置換に関する $Q_2(1Al)$ ピークの検出が確認される。まず、Komarneni ら³⁷ は、合成 tobermorite を用いた Al の濃度による実験を行い、 ^{29}Si NMR の測定から -82ppm の $Q_2(1Al)$ および -92ppm の $Q_3(1Al)$ を議論している。**Fig2.26** の構造に基づいて、Al が置換された $Q_2(1Al)$ まで考慮した Mean alumino silicate chain length を示すと式(2.14)³⁰ になる。一般的に、Al が関与している $Q_2(1Al)$ のピークが増えると MCL が長くなることが知られている⁵⁹。

$$\begin{aligned}
 MCL &= \frac{2}{\left(\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2(0Al) + 3/2 Q_2(1Al)} \right)} \\
 Al/Si \text{ atom ratio} &= \frac{1/2 Q_2(1Al)}{Q_1 + Q_2(0Al) + Q_2(1Al)} \quad (2.14)
 \end{aligned}$$

C-S-H の炭酸化について、C-S-H での Ca^{2+} の溶出(decalcification)によって Si 四面体が重合し、**Fig2.28** に示した M. Castellote ら⁴⁸ および T.F. Sevelstedt ら⁴⁷ の研究のように ^{29}Si NMR の Q_1 および Q_2 のピークが Q_3 や Q_4 になり、Ca-modified SiO_2 になることから、 ^{29}Si NMR の測定を通じて C-S-H での炭酸化を観測することができる。**Fig2.28** の左に示した M. Castellote らの研究では wPC を用いた CO_2 濃度ごとの炭酸化させたサンプルの ^{29}Si NMR 測定を行っており、さらに TG-DTA、XRD の結果を用いて Ca-modified SiO_2 での C/S を算出することを研究している。T.F. Sevelstedt らは、C/S が異なる合成 C-S-H を用いて促進炭酸化実験を行い、炭酸化期間によって、 ^{29}Si NMR で検出される Q_3 、 Q_4 の形成比率から MCL や Ca-modified SiO_2 での Ca/Si 比などを検討しており、炭酸化期間が長くなるほど MCL が長くなることも話している。また、M. Palacios らおよび S. A. Bernal ら⁶⁰ は、GBFS を用いたサンプルの C-S-H での炭酸化について、入れたアルカリ刺激剤や別の混合材が炭酸

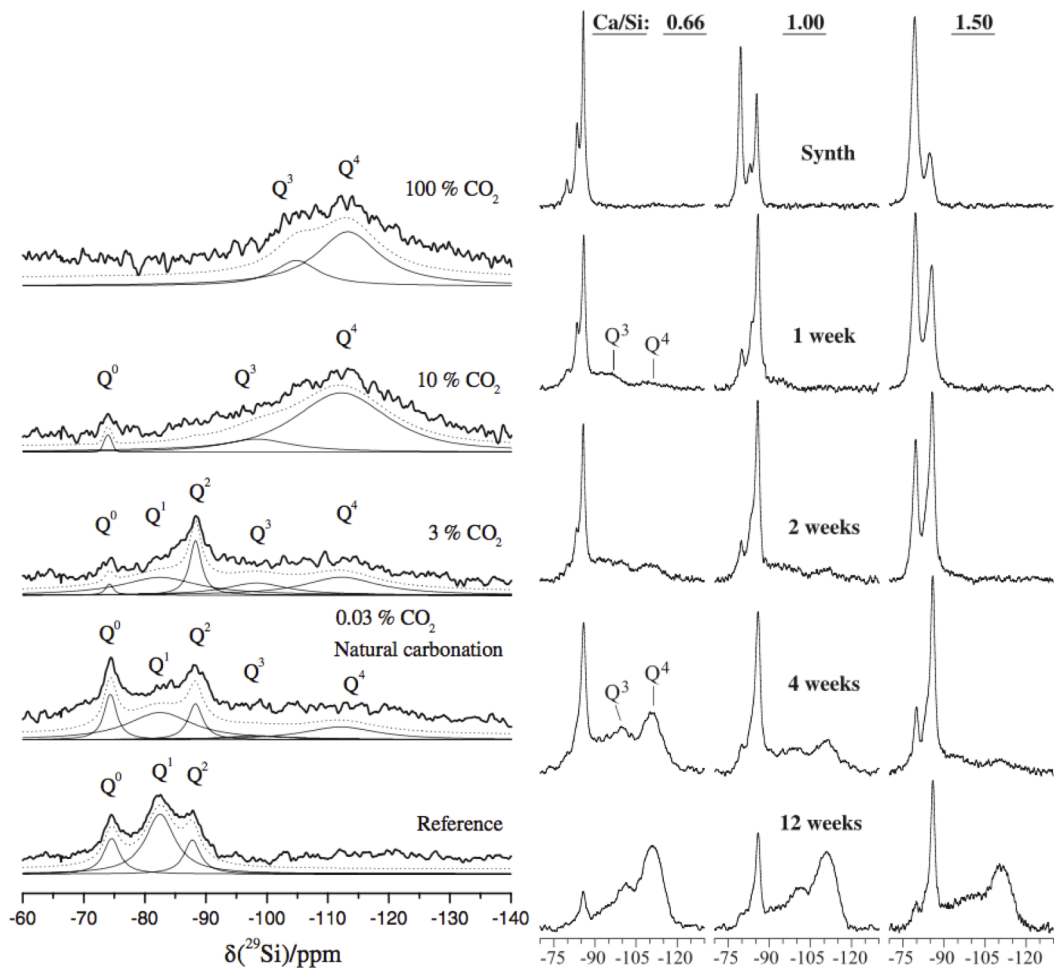


Fig2.28 ^{29}Si MAS NMR spectra for CO_2 Concentrations (left) and ^{29}Si NMR spectra of the synthesized C-S-H samples with C/S=0.66, 1.00, 1.50 exposed to atmospheric CO_2 under humid conditions for 1, 2, 4 and 12 weeks(right)^{48, 47}

化に与える影響を ^{29}Si NMR 測定を用いて研究を行なっている。

2.3.2.2 ^{27}Al NMR

核スピン数 $I=2/5$ および天然存在比 100%をもつ ^{27}Al を核子にする ^{27}Al MAS NMR は、検出される化学シフトの範囲から Al 核子の配位を把握することができる⁵⁵。 ^{27}Al NMR はアルミノシリケート物質やセメントなどの Si と Al が関係している材料に対して ^{29}Si NMR 測定との比較を通じて物質の構造を把握することがよく使われている。一般的にセメントペーストのサンプルで検出される ^{27}Al NMR のピークは、Fig2.30 に示したように 6 配位(Octahedral、Al[6])の範囲(-10~15ppm)の Aft お

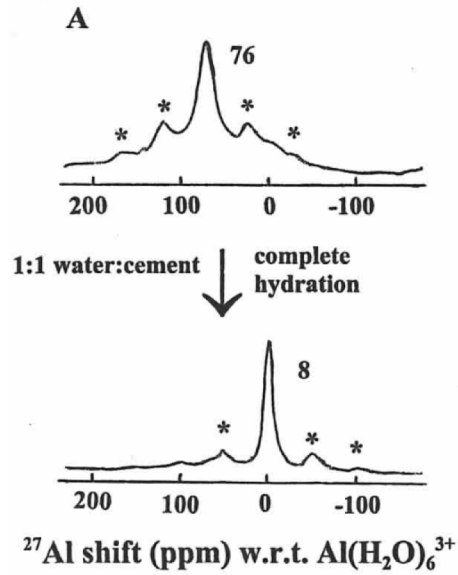


Fig2.29 ^{27}Al NMR spectra of unhydrated C3A and product of full hydration with water at cement⁵⁵

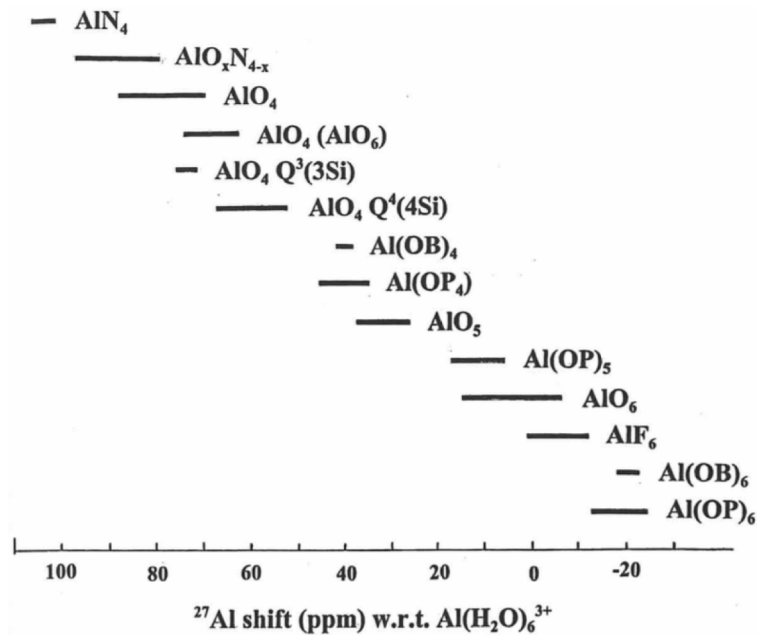


Fig2.30 Range of ^{27}Al chemical shifts in various Al compounds⁵⁵

よび AFm、5 配位(Pentahedral、 $\text{Al}[5]$)では(30~40ppm)C-S-H の interlayer の AlO_5 および 4 配位(tetrahedral、 $\text{Al}[4]$)の範囲(50~80ppm)では C_3A や四面体として C-S-H に

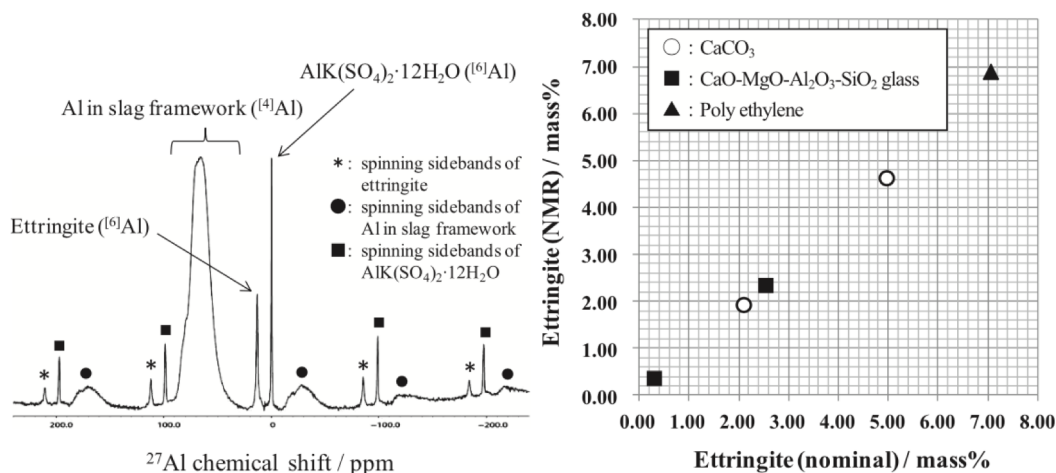


Fig2.31 ^{27}Al NMR spectra for sample and $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (left) and Relationship between nominal and measured concentration of ettringite in a variety of matrix(right)⁶¹

置換されているものが検出される。**Fig2.29** に示したように水和反応前に Al[4]で検出された C_3A は水和反応から AFt や AFm になり、Al[6]として検出される。

Al[6]の範囲で検出される AFm や AFt に対して、金橋ら⁶¹は、内部標準物質として $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用い、式(2.15)⁶¹のように AFm および AFt の定量方法を提案している。

$$\text{Ettringite}(\text{mass}\%) = 50 \times (W_{\text{ref}}/W_{\text{sample}}) \times (M_{\text{ett}}/M_{\text{ref}}) \times (S_{\text{ett}}/S_{\text{ref}}) \quad (2.15)$$

ここで、 W_{ref} : mass of $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (g)、 W_{sample} : mass of sample (g)、 M_{ett} : molecular weight of ettringite (g/mol)、 M_{ref} : molecular weight of $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (g/mol)、 S_{ett} : intensities of ettringite、 S_{ref} : intensities of $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ とする。

定量結果の検証のために、ettringite を含まないマトリクスに規定濃度の ettringite 試薬を添加して、定量を行なった結果(**Fig2.31** の右)、傾き 1 の直線上にほぼ位置していることから、信頼性の高い定量値が得られることが確認できた。

また、C-S-H に置換される Al 四面体に対して、 ^{27}Al NMR を用いた研究も多く報告されている。P. Faucon ら⁶²は、NaOH の濃度および Al の比率による合成 C-S-H の ^{27}Al 3QMAS NMR の測定から、tobermorite 構造での Al 置換について議論している。**Fig2.32** の左に示す C-S-H(AIII)の ^{27}Al NMR 結果で Al[4]範囲の 2 個のピークについて、 ^{27}Al 3QMAS NMR 測定を行い、tobermorite 構造において NaOH の存在に

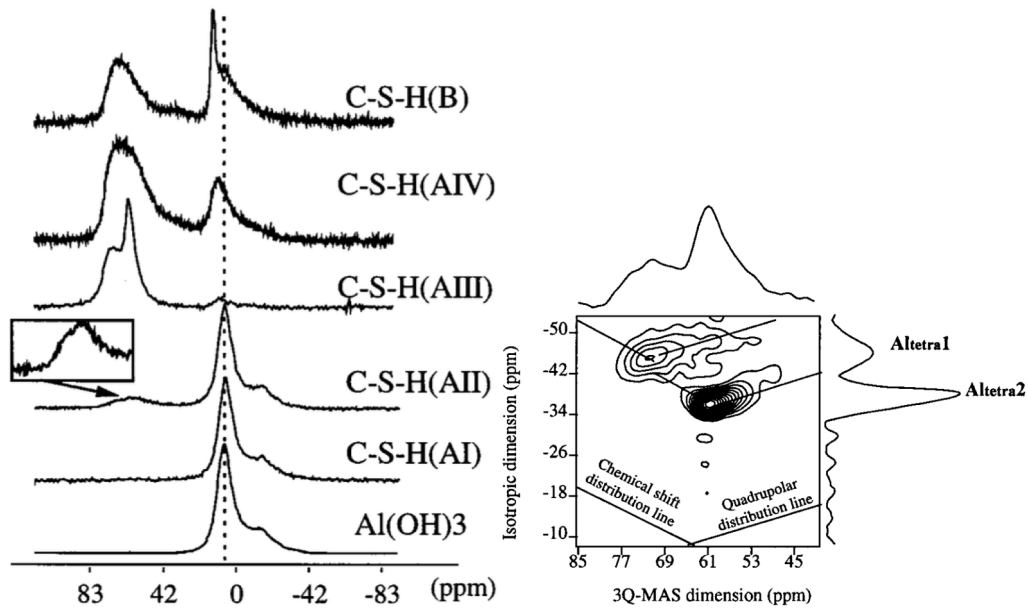


Fig2.32 ^{27}Al MAS NMR spectra of the samples(left) and ^{27}Al 3QMAS NMR spectra of the C-S-H(AIII)(right)⁶²

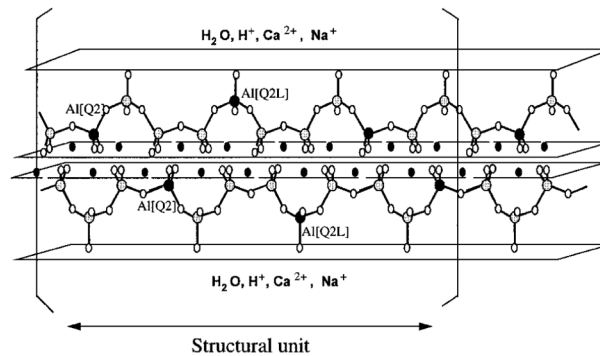


Fig2.33 Schematic structure of the C-S-H in the C-S-H(AIII) sample⁶²

よって Al が置換される場所が bridging tetrahedral だけではなく、paired tetrahedral での置換が起きていることを報告しており (Fig2.33)、その結果について他の研究でも議論されている^{35, 42}。

2.4 参考文献

- [1] けい酸塩表面含浸工法の設計施工指針(案)、コンクリートライブラリ-137、土木学会、2012
- [2] ケイ酸質系塗布防水材協議会、<http://keisanshitsu.com/index.html>
- [3] 建築工事標準仕様書・同解説 JASS8 防水工事、日本建築学会、1993

- [4] 公共建築工事標準仕様書（建築工事編）平成28年版、国土交通省、2013
- [5] 表面保護工法 設計施工指針(案)、コンクリートライブラリ-119、土木学会、2005
- [6] 土木学会コンクリート委員会、コンクリートの表面被覆および表面改質技術研究小委員会報告、コンクリート技術シリーズ、No.68、土木学会、2006
- [7] Best Insulation Remake Concrete Supply、2017、<http://bircs-kankyo.com/screatup/>
- [8] コンクリート委員会、規準関連小委員会、土木学会規準「けい酸塩系表面含浸材の試験方法(案) JSCE-K 572-2012」の制定、土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)、土木学会、Vol.68、No.4、pp.366-384、2012
- [9] コンクリート診断技術'06、日本コンクリート工学協会、2006
- [10] 武若 耕司、けい酸塩系表面含浸材のコンクリート改質効果、塗布含浸材の効果検証、防水ジャーナル、2015.2
- [11] 小川 晴果、叶 健児、三村 俊幸、永井 香織、白井 篤、大濱 嘉彦、コンクリート用途布含浸材の耐久性、2007 年大会学術講演会研究発表論文集、日本建築仕上学会、pp.267-270、2007
- [12] 染谷 望、加藤 佳孝、けい酸塩系表面含浸材の浸透機構および改質効果に関する基礎的検討、Concrete Research and Technology、Vol.25、pp.181-189、2014
- [13] 宮島 英樹、近藤 拓也、佃 洋一、宮里 心一、13 年暴露したケイ酸塩系表面含浸材の性能に関する一考察、コンクリート構造物の補修、補強、アップグレード論文報告集、Vol.15、pp.7-12、2015
- [14] 金堀 雄伍、櫛原 弘貴、添田 政司、西嶋 大貴、けい酸塩系表面含浸材とカルシウム溶液を併用したコンクリートの品質改善に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、日本コンクリート工学協会、Vol.37、No.1、pp.1657-1662、2015
- [15] コンクリート委員会、規準関連小委員会、土木学会規準「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案) JSCE-G 572-2003」の制定、土木学会論文集、土木学会、Vol.64、No.767、pp.11-16、2003
- [16] Jian-Guo Dai, Y. Akira, F.H. Wittmann, H. Yokota, Peng Zhang, Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks, Cement and Concrete Composites, Vol. 32, No.2, pp.101-109, 2010
- [17] 佐々木崇人、松田芳範、撥水・浸透系防水材の暴露試験による耐久性の評価について、コンクリート工学年次論文集、日本コンクリート工学協会、Vol.37、No.1、pp.1609-1614、2015
- [18] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, 2nd ed, Thomas Telford, London, 1997

- [19] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.9, pp.1499-1519, 2004
- [20] X.D. Cong, R.J. Kirkpatrick, ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, Vol.3, No.3-4, pp.144-156, 1996
- [21] Z. Dai, T.T. Tran, J. Skibsted, Aluminum Incorporation in the C-S-H Phase of White Portland Cement-Metakaolin Blends Studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.97, No. 8, pp.2662-2671, 2014
- [22] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, No.7, pp.750-763, 2011
- [23] K.L. Scrivener, P. Juilland, P.J.M. Monteiro, Advances in understanding hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.78, Part.A, pp.38-56, 2015
- [24] J. Bensted, P. Barnes, *Structure and Performance of Cement*, Second Edition, CRC Press, London and New York, 2002
- [25] J.D. Bernal, J.W. Jeffery, H.F.W. Taylor, Crystallographic research on the hydration of Portland cement. A first report on investigations in progress, *Magazine of Concrete Research*, Vol.4 No.11, pp.49-54, 1952
- [26] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.2, pp.137-158, 2008
- [27] E. Lippmaa, M. Mägi, M. Tarmak, A high resolution ^{29}Si NMR study of the hydration of tricalciumsilicate, *Cement and Concrete Research*, Vol.12, No.5 pp.597-602, 1982
- [28] W. Wieker, A.-R. Grimmer, A. Winkler, Solid-state high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of synthetic 14 Å, 11 Å and 9 Å tobermorites, *Cement and Concrete Research*, Vol.12, No.5, pp.333-339, 1982
- [29] I. Klur, B. Pollet, J. Virlet, A. Nonat, C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR, In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*; P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer: Berlin, Germany, pp.191-141, 1998
- [30] I.G. Richardson, Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.9, pp.1733-1777, 2004
- [31] H.D. Megaw, C.H. Kelsey, Crystal Structure of Tobermorite, *Nature*, Vol.177, pp.390-391, 1956

- [32] S.A. Hamid, The crystal structure of the 11Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol.154, pp.189-198, 1981
- [33] X.D. Cong, R.J. Kirkpatrick, ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates, *Advanced Cement Based Materials*, Vo.3, No.3-4, pp.133-143, 1996
- [34] G.L. Kalousek, Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I. Substitution of aluminum in lattice of tobermorite, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.40, pp.74-80, 1957
- [35] G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick, The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.1, pp.18-29, 2006
- [36] W. Nocuń-Wczelik, Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No.11, pp.1759-1767, 1999
- [37] S. Komarneni, R. Roy, D. Roy, C. Fyfe, G. Kennedy, A. Bothner-By, J. Dadok, A. Chesnick, ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites, *Journal of Materials Science*, Vol.20, pp.4209-4214, 1985
- [38] S. Komarneni, D.M. Roy, C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, Naturally occurring 1.4 nm tobermorite and synthetic jennite: characterization by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy and cation exchange properties, *Cement and Concrete Research*, Vo.17, No.6, pp.891 -895, 1987
- [39] S. Komarneni, M. Tsuji, Selective cation exchange in substituted tobermorite, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.72, No.9, pp.1668-1674, 1989
- [40] R.J. Kirkpatrick, X.D. Cong, An introduction to ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of cements and concretes, In *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*: P. Colombet, A.-R. Grimmer, Gordon and Breach, Amsterdam, pp.55-77, 1994
- [41] I. Lognot, I. Klur, A. Nonat, NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al substituted C-S-H synthesized in alkaline solution, In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*; P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer: Berlin, Germany, pp.189-196, 1998.
- [42] X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate, *Inorganic Chemistry*, Vol.51, No.3, pp.1827-1836, 2012
- [43] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J.S. Dolado, A. Rico, J. Rodríguez, A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements, *Journal of the European Ceramic*

- Society, Vol.31, No.12, pp.2043-2056, 2011
- [44] A.R. Brough, A. Atkinson, Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, No.6, pp.865-879, 2002
- [45] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline activated slag. Influence of the type of alkaline activator, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.86, No.3, pp.1389-1394, 2003
- [46] I. Lecomte, C. Henrist, M. Lীগeois, F. Maseri, A. Rulmont, R. Cloots, (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.26, No.16, pp.3789-97, 2006
- [47] T.F. Sevelsted, J. Skibsted, Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *Cement and Concrete Research*. Vol.71, pp.56-65, 2015
- [48] M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, C. Alonso, Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO_2 , *Material and Structure*, Vol.42, No.4, pp.515-525, 2009
- [49] J. Deja, Carbonation aspects of alkali activated slag mortars and concretes. *Silicates Industriels*, Vol.67, No.3-4, pp.37-42, 2002
- [50] M. Palacios, F. Puertas, Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste, *Journal of American Society*, Vol.89, No.10, pp.3211-3221, 2006
- [51] F. Puertas, M. Palacios, T. Vázquez, Carbonation Process of Alkali-Activated Slag Mortars, *Journal of Materials Science*. Vol.41, No.10, pp.3071-3082, 2006
- [52] I.G. Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, D.E. Macphee, I. Sobrados, J. Sanz, A. Palomo, Stability of synthetic calcium silicate hydrate gels in presence of alkalis, aluminum, and soluble silica, *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, Vol.2142, pp.52-57, 2010
- [53] I.G. Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jimenez, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, No. 3, pp.147-153, 2009
- [54] 北川 進、水野 元博、前川 雅彦、多核種の溶液および固体 NMR、三共出版株式会社、2008
- [55] K.J.D MacKenzie, M.E. Smith, *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, Oxford: Pergamon, 2002
- [56] 中井 利仁、ガラス材料の微視的サイト評価に向けた固体 ^{29}Si NMR: 多核 NMR, 最大効率測定, 定量測定, 先進的測定、JEOL RESONANCE 特集, 2013

- [57] J.F. Stebbins, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicates and Oxides in Geochemistry and Geophysics, American Geophysical Union, pp.303-331, 1995
- [58] P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, Springer: Berlin, Germany, 1998
- [59] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.5, pp.857-868, 2004
- [60] S.A. Bernal, J.L. Provis, B. Walkley, R.S. Nicolas, J.D. Gehman, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, R. Duxson, J.S.J. van Deventer, Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.53, Part.C, pp.127-144, 2013
- [61] 金橋 康二、相本 道宏、固体 ^{27}Al NMR によるエトリンガイトの新規定量方法、Cement Science and Concrete Technology、Vol.66、No.1、pp.266-272、2012
- [62] P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit, Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates, Journal of the American Chemical Society, Vol.120, No.46, pp.12075-12082, 1998

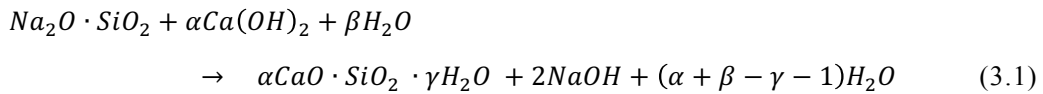
第3章

ケイ酸塩系表面含浸材による セメント硬化体の化学的変化に関する検討

- 3.1 はじめに
- 3.2 実験概要
- 3.3 実験結果
- 3.4 考察
- 3.5 まとめ
- 3.6 参考文献

3.1 はじめに

土木学会からの「けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案)、2012」¹で議論しているケイ酸塩系表面含浸材の基本的な原理は、式(3.1)のように表面に存在している水酸化カルシウム(以下 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)と補修材の反応からカルシウムシリケート水和物(Calcium Silicate Hydrates、以下 C-S-H)に近い新しい水和物を生成させて表面を緻密化し、外部劣化要因の浸透を抑制することである。



しかしながら、セメント・コンクリートの水和反応は非常に複雑な相互作用によって起こられており、補修材による水和物の変化を一つの式として説明するのは無理がある。さらに、このような強制的なC-S-Hの生成促進による内部微細構造変化および水和物の組成変化に関する考察は行われていない。本章では補修材による化学反応が水和物に与える影響に対して、各測定方法から分析を行う。

実験ではセメントペーストを用いて補修材との反応実験を行い、反応前後の変化を観測する。基本的な pH の変化から、示差熱・熱重量測定(Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis、以下 TG-DTA)を用いて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応量の確認および水和物結合水量に関する分析を行う。X線回折分析(X-ray diffraction、以下 XRD)からの結晶相の変化および ^{29}Si 、 ^{27}Al 高分解能核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance、以下 NMR)を用いて直接的なシリケート、アルミネート系水和物の変化を観測する。 ^{29}Si NMR の各ピークから C-S-H の Mean Chain Length(以下 MCL)および None bridging Oxygen(以下 NBO)などの分析を通じて、生成および変化される C-S-H の構造や組成の変化を定量的に検討する。また、フーリエ変換型赤外分光(Fourier-transform infrared spectroscopy、以下 FT-IR)およびラマン分光法(Raman spectroscopy、以下 Raman)からも変化を観測する。最終的に全ての測定方法から得た結果から実際の補修反応による水和物の変化に対する考察を通じ、補修メカニズムを新たに提案する。

本章で用いた試験体および得られた結果は第5章の炭酸化挙動の実験にも活用する。

3.2 実験概要

3.2.1 試験体の作製

セメントペーストの作製には NMR において他の磁性を除去するため Fe 分を含まないホワイトセメントを用いた。Table3.1 に X 線蛍光分析(X-Ray Fluorescence、以下 XRF)を用いて測定したホワイトセメントの化学組成を示す。セメントペーストは水セメント比 60%で練り混ぜた後、ブリージング水が無くなるまで練返しを行った。60°Cで7日間封かん養生の上、粉末サンプルを用意するために、試験体をハンマーで粗破碎してアセトンに浸漬して水和反応を止めた後、ボールミルで微粉碎した粉末をアセトンに浸漬した後、吸引濾過し、真空デシケータにて存置した。FT-IR と Raman の測定には、同一の方法で養生した Fig3.1 のようなサイズのプレートサンプルを用いた。

3.2.2 補修反応の条件

ケイ酸塩系補修材によって生じる組成の変化を測定するためにセメントペーストと、ケイ酸塩系補修材としてケイ酸ナトリウムを用い補修反応を行った。実験に使われたケイ酸ナトリウムの成分を Table3.2 に示す。まず、粉末サンプルの反応の際の調合は、セメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を TG-DTA から測定し、この Ca の量に対するケイ酸ナトリウム中の Si の量を、mol 比にして Table3.3 のような条件で反応させた。ここで CP_series はセメントペーストとケイ酸ナトリウムの反応で、CH_series は試薬の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とケイ酸ナトリウムの反応である。また、CP_NH サン

Table3.1 Chemical composition of White cement (%)

Sample	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
White cement	64.87	22.82	4.55	1.13	2.87	0.06	0.19

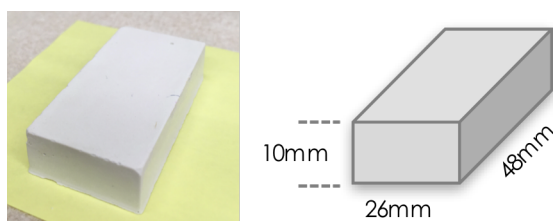


Fig3.1 Plate sample

Table3.2 Sodium Silicate Solution

Na ₂ O•SiO ₂ •xH ₂ O	
Assay	52.0~57.0 %
SiO ₂ /Na ₂ O	2.06~2.31

Table3.3 Material proportions_powder

Sample	Cement paste	Sodium silicate	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca/Si (mol)	Ca/Na (mol)
None	○	-	-	-	-	-
CP_2.0	○	○	-	-	2.0	0.45
CP_1.5	○	○	-	-	1.5	0.60
CP_1.0	○	○	-	-	1.0	0.90
CH_2.0	-	○	○	-	2.0	0.45
CH_1.5	-	○	○	-	1.5	0.60
CH_1.0	-	○	○	-	1.0	0.90
CP_NH	○	-	-	○	-	0.90

Table3.4 Material proportions_plate

Sample	Water	Sodium silicate
PL_W	○	0%
PL_No.1	○	23%
PL_No.2	○	30%

プルは、セメントペーストの Ca(OH)₂ とケイ酸ナトリウムが反応すると、式(3.1)のように NaOH が生成されると議論されており、この NaOH の影響を比較するための試験体である。また全粉末試験体の水の量は質量比にして Water/Ca(OH)₂=5 として実験した。反応させる際には N₂ 雰囲気中においてマグネティックスターラーを用いて攪拌させ、24 時間経過するまで存置した。24 時間経過する前に硬化し、攪拌できなくなったものは、そのまま 24 時間経過するまで N₂ 雰囲気中で存置した。このようにして得られた試験体を再び粉砕し、アセトンに含浸した後吸引ろ過を行い真空デシケータにて存置した粉末状のものを試験体として実験を行った。

プレートサンプルの反応はプレートサンプルを補修材に含浸させ、24 時間反応させた後、表面をよく拭いて 20℃、RH60%の条件で存置したものを測定した。各条件のサンプルを **Table3.4** に示す。ここで、2 水準の補修材濃度以外に、ただの水の影響による水和反応の進行も考えられることから、比較のサンプルは同じ条件で水に含浸させた。

3.2.3 測定方法

3.2.3.1 TG-DTA 測定

TG-DTA 測定によって、試験体中の Ca(OH)₂ の定量分析を行った。TG-DTA2000S A を用い、N₂ 雰囲気中で、10℃/min、ダイナミックモードで 1000℃まで上昇させた。

3.2.3.2 XRD 測定

XRD 測定により各鉱物および水和物の生成調整を確認した。XRD の測定は内標準物質として α アルミナ (α - Al_2O_3) を内割で 5wt% 添加して行った。XRD 測定には、Rigaku の Smart Lab X 線装置を用い、X 線源 $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧 40kV、管電流 30mA、走査範囲 $3\sim 90^\circ/2\theta$ 、連結スキャンモード、スキャンスピード $1^\circ/\text{min}$ 、サンプリング間隔 $0.02^\circ/\text{step}$ の条件で測定した。

3.2.3.3 NMR 測定

^{29}Si MAS NMR の測定には JEOL の ECA-500(11.75T) を使用し、観測周波数 99.4 MHz で行った。4mm ϕ の試料管を用い、Spinning speed 10kHz、Pulse width 3.6 μs 、relaxation delay 30s、scans 2048 回で行い、NMR スペクトルを得た。

^{27}Al MAS NMR の測定には JEOL の ECA-800(18.8T) を使用し、観測周波数 208.6 MHz で行った。3.8mm ϕ の試料管を用い、Spinning speed 20kHz、Pulse width 0.9 μs 、relaxation delay 0.5s、scans 1280 回で行い、NMR スペクトルを得た。

すべての NMR データは JEOL 製の Delta Software を使用して Lorentz 関数から deconvolution およびピーク面積の積算を行った。

3.2.3.4 FT-IR 測定

FT-IR 測定には、JASCO FT/IR-6100 の装置を用い、測定には ATR モードを使用した。測定範囲は $7800\sim 400\text{cm}^{-1}$ 、分解能は 4.0cm^{-1} 、積算回数は信号の標準偏差が収束するまで繰り返す自動設定とした。また、分析前にブランクで測定し、分析後各試験体のスペクトルからブランク時のスペクトルをバックグラウンド処理した。

3.2.3.5 Raman 測定

Raman 測定には Nanophoton 社の RAMAN-11 のレーザーラマン顕微鏡を使用した。励起波長は 532.07nm、測定範囲は $100\sim 4100\text{cm}^{-1}$ とし、いずれの予備試験において、試料の繰り返し測定により蛍光の影響が収束することを確認して得たスペクトルを分析結果として用いた。

3.3 実験結果

3.3.1 pH の変化

補修による pH の変化を **Table3.5** に示す。None では pH 12.64 になっているが、補修を行なったサンプルでは pH が全般的に減っていることが確認された。これは、補修材として入れたケイ酸ナトリウムの pH が 11.83 になっていることとともに、補修材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が反応して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減っていることが原因だと考えられる。

Table3.5 pH

Sample	pH
None	12.64
CP_2.0	12.35
CP_1.5	12.11
CP_1.0	12.23
Sodium silicate	11.83

3.3.2 TG-DTA

3.3.2.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量化

Table3.6 に各サンプルの水量減少量と式(3.2)による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量結果を示す。ここで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量は 440°C から 500°C までの重量減少から計算された。また、Fig3.4 に得た各サンプル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量として、ケイ酸ナトリウムと反応させていないサンプルである None 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量を 100% と置いたときの各サンプルの残存量を示す。

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{weight loss (\%)} \times \frac{\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{mol [g/mol]}}{\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{mol [g/mol]}} \quad (3.2)$$

まず、CP_series および CH_series の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減っていることから、ケイ酸ナトリウムと反応していることが確認される。**Fig3.2** を見ると CP_NH の場合、反応前より約 10%程度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が増加している傾向を表しているが、これは Na^+ によってセメントペースト中の C-S-H やアルミネート系水和物から Ca^{2+} イオンが溶出されているものと考えられる²。CP_series および CH_series の場合、ケイ酸ナトリウムの混入量が多いほど反応し消費される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が増加している傾向を表しているが、CP_series サンプルが約 38%~52%、CH_series サンプルが約 69%~100%

Table3.6 Quantification of Ca(OH)₂

Sample	440°C~500°C	Quantification of	Quantification of
	weight loss(%)	Ca(OH) ₂ (%)	Ca(OH) ₂ (g)
None	4.45	18.29	9.14
CP_2.0	2.74	11.26	6.29
CP_1.5	2.51	10.32	5.96
CP_1.0	1.90	7.81	4.82
CH_2.0	5.86	24.08	3.82
CH_1.5	2.37	9.74	1.73
CH_1.0	0.00	0.00	0.00
CP_NH	5.40	20.18	10.09

と、その消費量に違いが現れた。これは CP_series サンプルにおいては、セメントペースト中の Ca(OH)₂ とケイ酸ナトリウムが単に反応しているだけではなく、それ以外の物質もケイ酸ナトリウムとの反応に関与している可能性が推測される。また、CP_series の場合、ケイ酸ナトリウムの投入によって新しく C-S-H が生成される際に、補修材から Na⁺ が生成されてしまう影響により、CP_NH のようにすでにある水和物から Ca²⁺ イオンの溶出が促される可能性もある。CP_series と CH_series の Ca(OH)₂ 消費量の比較から単純に考えてみると、Fig3.2 のグラフに示したように(estimate of released Ca)セメントペーストの各物質から Ca²⁺ が溶出されており、その溶出量は補修材の濃度が高いほど多くなりことが確認される。以上の結果を Fig3.2 の下に模式図として示し、実際にケイ酸ナトリウムとの反応に係る Ca²⁺ が反応前 TG-DTA から得た Ca(OH)₂ 含有量に比べて増加していることが考えられる。

3.3.2.2 結合水と Na 濃度の関係

補修材の濃度による Na の影響について、Fig3.3 に化学結合水[mg/g]当りの Binder (セメントペースト or Ca(OH)₂+ケイ酸ナトリウム)の比率を示す。ここでは、TG 曲線で 100°C から 1000°C までの減少水量を化学結合水として、Ca(OH)₂ 分の減少水量は除いた。Fig3.4 では、Fig3.2 に示した CP_series と CH_series の比較から得た溶出 Ca²⁺ 当りの投入 Na⁺ の比率と化学結合水当りの Binder との関係を示す。

まず、Fig3.3 で CP と CH_series の化学結合水当り Binder 比は None に比べて減っていることが確認される。CP_1.5 で少し増加していることが確認されるが、Fig3.4 の溶出 Ca²⁺ あたりの投入 Na⁺ 比との関係を見ると、分析したサンプル数は少ないが、一定に比例していることが確認される。これは、Na⁺ の影響でセメントペーストの

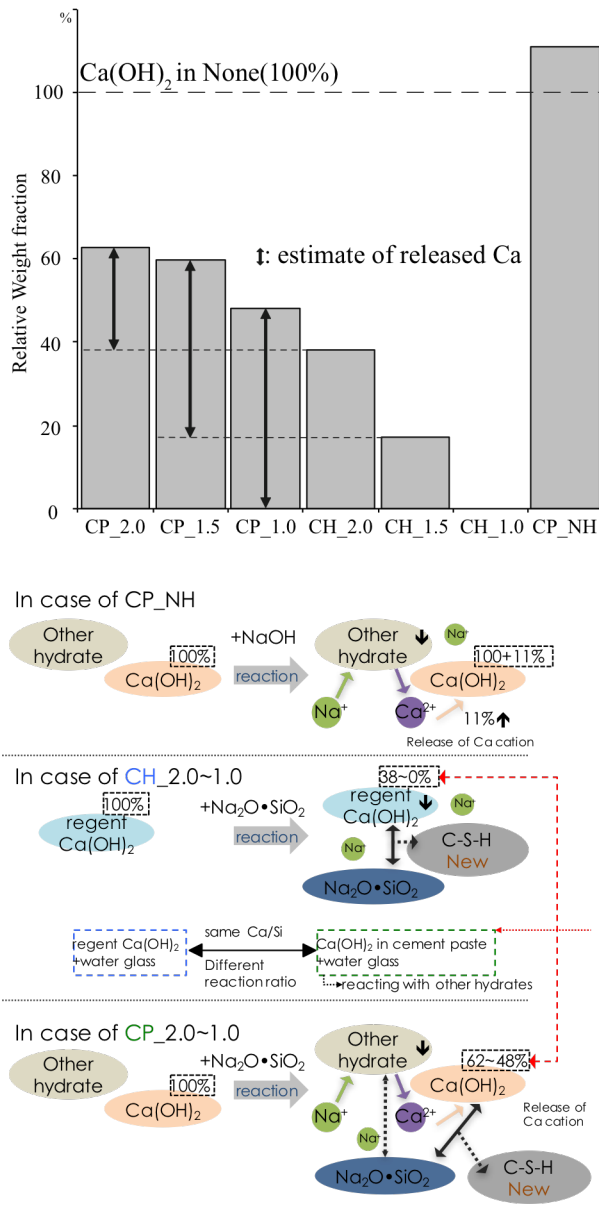


Fig3.2 Quantification of Ca(OH)₂² and Schematic of repair reaction_TG-DTA

各水和物から Ca²⁺が溶出され、溶出された Ca²⁺がケイ酸ナトリウムと反応して比較的低い結合水量の新しい水和物が生成されている可能性が考えられる。また、I. G. Lodeiro³および Nocuń-Wczelik⁴は Na の投入による N-A-S-H および Na-C-S-H の構造的な変化に議論している。ここで議論している過程では結合水の減少が考慮されることができ、ケイ酸ナトリウムによる水和物の場合は TG-DTA からの分析だけでは説明が足りなく、追加研究および分析が必要と考えられる。

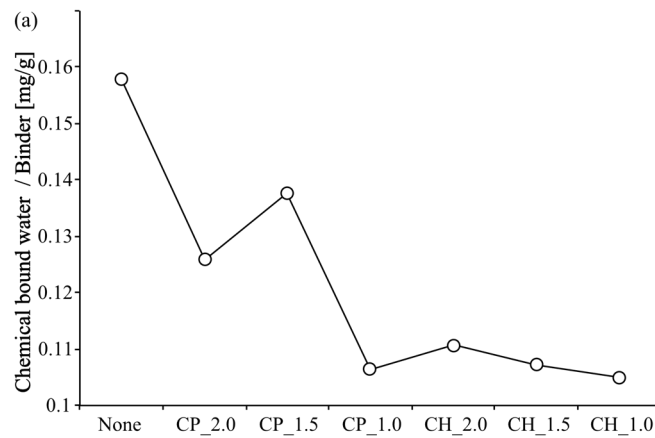


Fig3.3 Chemical bound water of samples

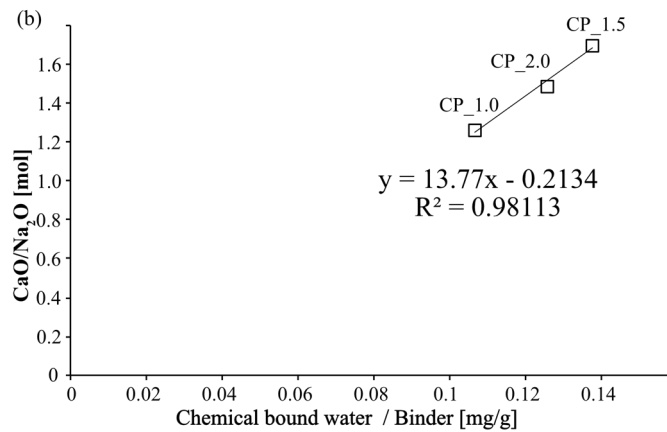


Fig3.4 Relationship between chemical bound water and CaO/Na₂O

3.3.3 XRD

XRD の測定結果を Fig3.5 および Fig3.6 に示す。

まず、CP と CH_series の結果において、Portlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2θ deg 18° , 28° , 34° , 47° , 50.7° , 54.5°) のピークが減少しているが、CP_NH では増加して、TG-DTA の結果と同一な傾向性が確認された。また、他の文献でも議論されている合成 C-S-H や Tobermorite として現れる結晶性の高いカルシウムシリケート水和物のピーク^{2, 4, 5}が検出されている(2θ deg, 6.6° , 29.3° , 49.7°)。このことから、基本的に補修材が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して C-S-H を生成することが考えられる。しかし、C-S-H の生成以外に CP_1.0~2.0 および CP_NH の場合、ケイ酸ナトリウムおよび NaOH の混入による AFm 相($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2θ deg, 9.8° , 30.9°) のピークが減少していることが確認される。Na⁺ による AFm の減少については、Copeland

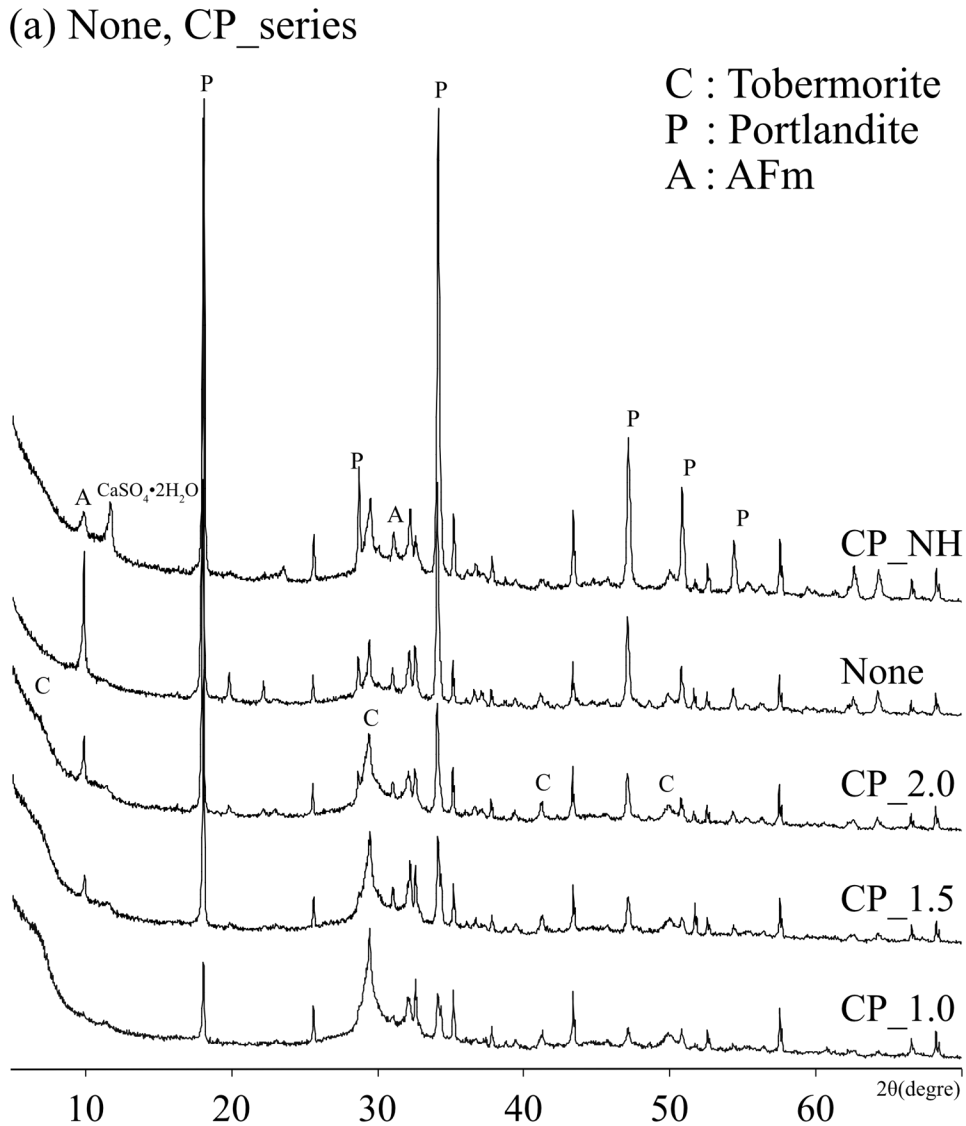


Fig3.5 XRD patterns_None、CP_series

^{6,7}などによって以前からよく議論されてきており、Naの投入によってAl系物質の構造が変化するが、本研究でもその傾向性が確認されたと考えられる。しかし、減ったAFmのAlがどのような構造や状態に変化しているかは、XRDの結果だけでは説明が困難である。また、CP_NHではCaSO₄·2H₂Oのピークが少し検出されているが、他のCP_seriesでは検出されないことから、AFmの構造変化によってCaSO₄が関与している非晶質の生成が予想されるが、既往の文献から生成される物質についての考察はNMRの結果を踏まえて次の3.3.4.1で説明する。

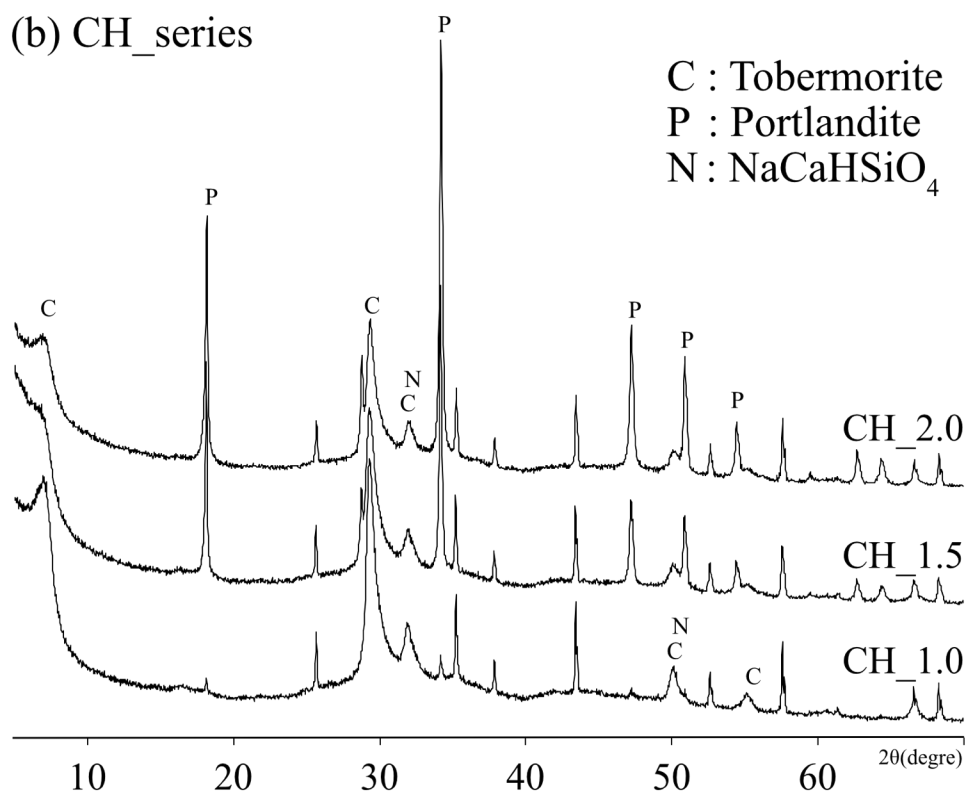


Fig3.6 XRD patterns_CH_Series

また、W. Nocuń-Wczelik⁴によると、Na⁺が存在している環境で、Na⁺が C-S-H に入り込み構造的変化をもたらす可能性が報告されている。ここで、CH_series の XRD 結果では、NaCaHSiO₄(2θ deg, 33° , 51°)にあたるピークが大きくなっている一方で、CP_series の XRD および次に紹介する NMR の結果においては検出されていない。既往の類似研究においても CP_series のような条件において NaCaHSiO₄ が生成することは報告されていない⁸。このことから、CP_series ではケイ酸ナトリウムが含有する Ca(OH)₂のみと反応するだけでなく、別の物質との相互作用が起きていることが示唆される。

3.3.4 NMR

3.3.4.1 ²⁷Al NMR

²⁷Al MAS NMR の測定結果および deconvolution を行った各ピークについて Table3.7、Fig3.7 および Fig3.8 に示す。

²⁷Al MAS NMR の chemical shift で、50~100ppm は tetrahedral(4 配位、以下 Al [4])、30~40ppm は pentahedral(5 配位、以下 Al[5])、-10~20ppm は octahedral(6 配位、

Table3.7 ²⁷Al NMR chemical shift and relative intensities

	Al[4]			
	Al[4]a (ppm)	Al[4]a (%)	Al[4]b (ppm)	Al[4]b (%)
None	-	-	70.5	11.7
CP_2.0	74.2	10.6	69.7	16.8
CP_1.5	74.1	14.7	69.2	19.4
CP_1.0	74.4	22.1	69.4	24.5
CP_NH	74.8	24.9	71.1	22.1

	Al[5]	
	Al[5]a (ppm)	Al[5]a (%)
None	35.9	6.6
CP_2.0	35.8	6.7
CP_1.5	34.8	8.8
CP_1.0	34.6	13.5
CP_NH	-	-

	Al[6]									
	Al[6]a		Al[6]b		Al[6]c		Al[6]d		Al[6]e	
	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
None	-	-	12.4	3.3	10.2	21.7	9.7	38.8	4.6	17.9
CP_2.0			-	-	10.4	12.9	9.7	39.2	4.6	11.8
CP_1.5	14.9	8.1	-	-	11.6	2.6	9.6	31.3	4.4	15.0
CP_1.0	15.0	9.6	-	-	11.1	4.7	9.7	15.2	4.5	10.5
CP_NH	-	-	12.3	2.7	-	-	9.9	48.0	4.9	2.4

以下 Al[6])を持つ構造の共鳴を表す。まず、None の Al[6]範囲のピークは monosulfate($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、以下 AFm)として知られている 9.7ppm、tetracalcium aluminate hydrate($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、以下 C_4AH_x)の 10.2ppm および ettringite($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 、以下 AFt)の 12.4ppm のピークが確認される⁹⁻¹⁰。また、4.7ppm のピークは非晶質のアルミネート系水和物として、third aluminate hydrate(以下 TAH)と知られている¹¹。Al(OH)₆³⁻、O_xAl(OH)_{6-x}^{(3+x)-}を持つ構造を示していることが予想されているが、構造や化学式について明確に知られてはいない。Al[5]および Al[6]の範囲では 35.9ppm、70.5ppm で低いピークが確認され

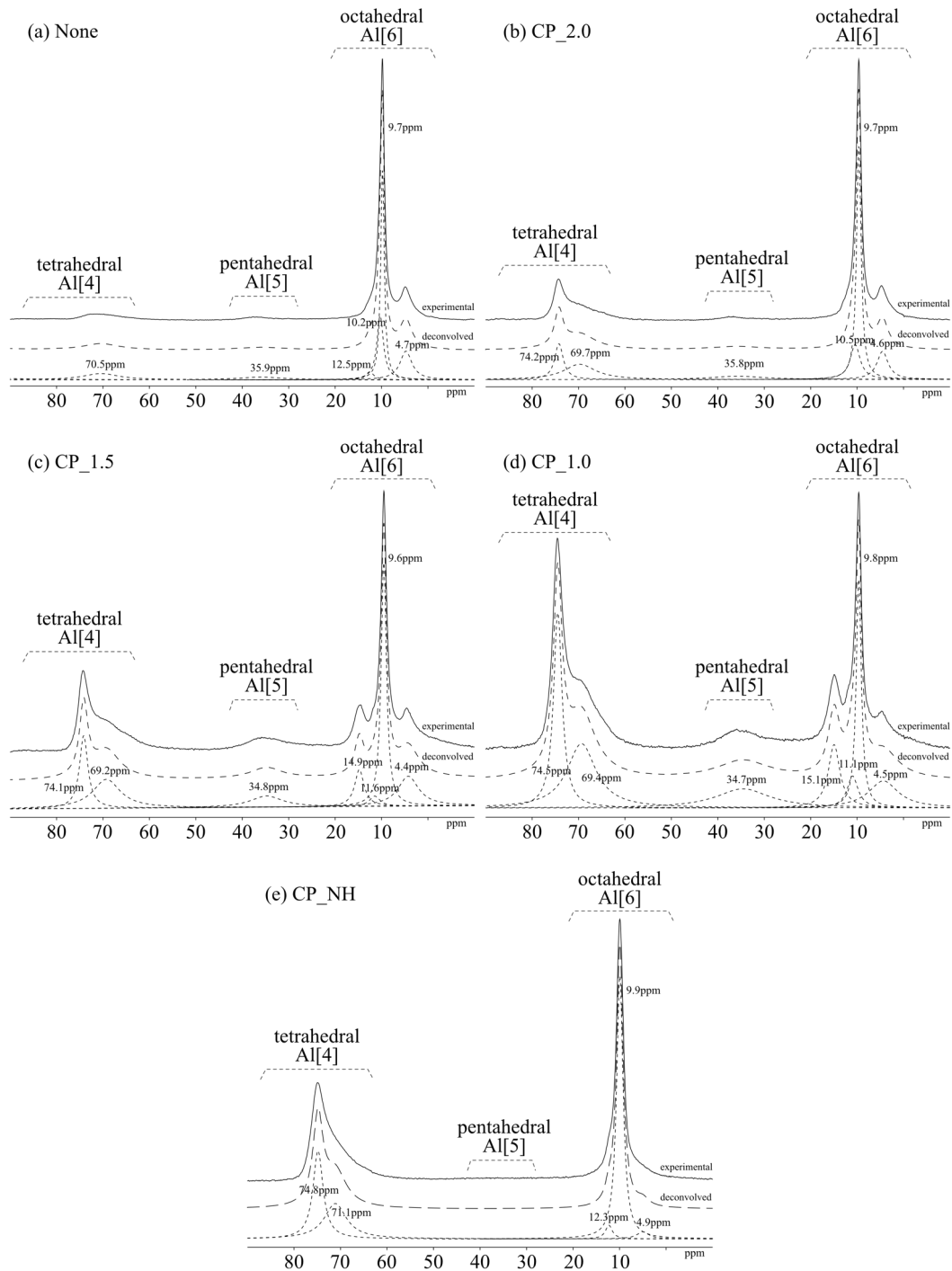


Fig3.7 ^{27}Al MAS NMR chemical shift

る。一方、補修を行なった CP_series では補修材の濃度が高いほど Al[6]の AFm のピークが減っていることが確認され、XRD の結果と一致していることが確認され

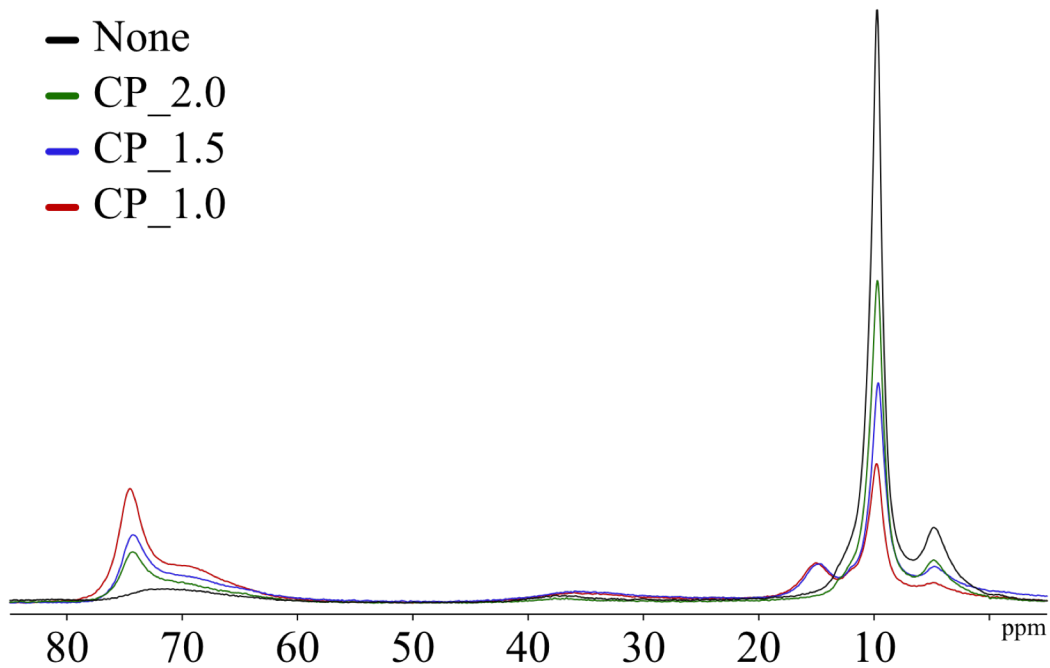


Fig3.8 ^{27}Al MAS NMR chemical shift_None and CP_series

た。また、TAHのピークも少し減少しているが、TAHは一般的にCa/Si比が低いほど減少していると知られており、補修材のSiの投入によってこの傾向性が起きていると考えられる¹¹。また、CP_2.0ではAl[6]範囲で減ったAlはAl[4]範囲の69.7ppmおよび74.2ppmで4面体として現れていることが確認される。しかし、CP_1.5およびCP_1.0では、Al[4]への移動とともにAl[6]範囲の15ppm付近のピークが現れているが、これはよく知られているAFtのピークとは若干の違いがある⁹。さらに、XRD測定結果のCP_1.0とCP_1.5においてAFtのピークは検出されておらず、ケイ酸ナトリウムの投入によってCP_1.5以上の濃度ではAl[6]の非晶質のアルミネート系水和物が生成している可能性が示唆される。この非晶質の物質について、FA(Fly Ash)にAl系物質(mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)および石膏や硫酸ナトリウム入れた状態でFig3.9に示したように CaSO_4 のXRDピークがなくなり、非晶質のカルシウムアルミネートとして確認されてことが報告されており、この研究ではFig3.10に示したようにSEM写真で針状の生成物ができていることから、エトリンタイトのようなものが極めて細かい状態で生成されると議論している¹²。本研究の場合でもこのようなことが再現されていて組成としてエトリンタイトと似た非晶質のカルシウムアルミネートが15ppmで検出され、XRDの結果で CaSO_4 のピークが検出されていないことはこの非晶質のカルシウムアルミネートとして結合されていると考えら

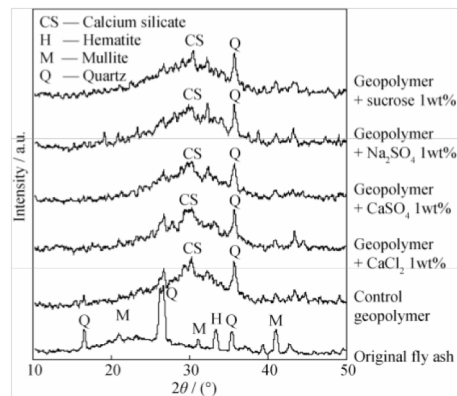


Fig3.9 XRD patterns of original fly ash and geopolymers with admixtures¹²

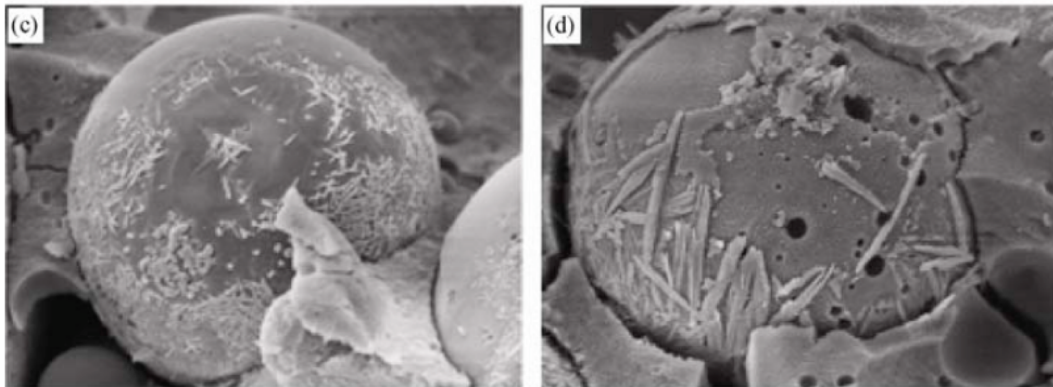


Fig3.10 Morphology of fly ash geopolymer with admixture_(c) CaSO₄ (d) Na₂SO₄¹²

れる。15ppm 以外にも Al[5]範囲の 35ppm が少し増えているが、Al[5]範囲のピークは一般的に C-S-H gel の interlayer 部分に浸透することが報告されている^{9, 10}。CP_1.5 と CP_1.0 では Al[4]範囲のピークが高くなっていることが確認されており、CP_NH でもこの傾向性は確認される。このことから、Al[4]範囲での置換は補修材の Na 成分が密接に関与していると考えられる。

Al[4]のピークに関しては、G.L. Kalousek¹³によって C-S-H の tetrahedral 構造を持つ Si(Si[4])と Al[4]の置換反応が起こることが明らかにされており、多くの文献で C-S-H での Al の役割に関する研究において¹⁴、水和過程の Al[4]範囲の構造は C-S-H の Si[4]と置換することが報告されている。本研究の測定においても Al[6]範囲のピークの減少とともに、減少した Al が Al[4]範囲のピークとして相対的に大きく増加している。本研究では 2 種類の Al[4]のピークが確認されており、C-S-H に置換される場所が 2 箇所になることが予想される。これについては ²⁹Si NMR など追加分

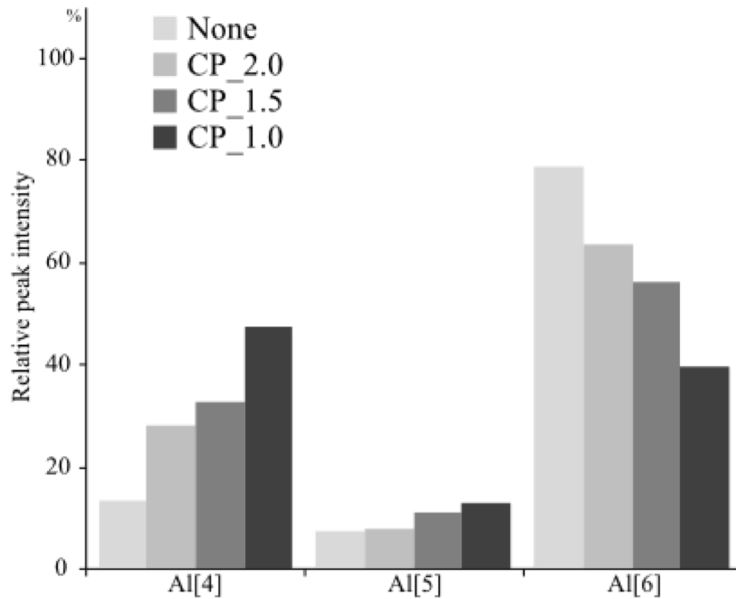


Fig3.11 Fraction of Al resonance

Table3.8 Quantification of Aluminate Hydrates

	Al[4]	Al[5]	Al[6]	Ettringite	Monosulfate
	Al	Al	Al	(%)	(%)
	(mol, 10 ⁻²)	(mol, 10 ⁻²)	(mol, 10 ⁻²)		
None	0.52	0.30	3.65	1.84	10.23
CP_2.0	1.23	0.28	2.96	-	9.65
CP_1.5	1.52	0.39	2.55	-	8.25
CP_1.0	2.08	0.60	1.78	-	4.00

析が必要と考えられる。以上の結果から Fig3.11 のように ²⁷Al NMR の Al[6] から溶出した Al が Al[4] へ移動し、XRD でも確認された減少した AFm の Al は、4 面体として C-S-H の方に置換していることが予想される。ケイ酸ナトリウムの投入によって新たに C-S-H が生成されるとともに、補修材の Na 成分によって AFm や C4AH_x から溶出する Al が Al[6] 構造から Al[4] 構造へ変化し、新たに生成される C-S-H には Si[4] と Al[4] の置換が生じている可能性が考えられる。

また、ここで得た各ピークの比率とサンプル作製に利用したホワイトセメントの Al₂O₃ の含有量から、各配位による Al の定量および式(3.3)からの ettringite および monosulfate の定量結果を Table3.8 に示す。ettringite は None で 1.84% 検出されている

が、補修を行なった CP_series ではピークが検出されていない。また、monosulfate の場合、None の 10.23%から CP_1.0 の 4.00%まで減っている。

$$A_x \rightarrow I_x \times \frac{wt_{Al_2O_3}}{m_{Al_2O_3}} \times m_x \quad (3.3)$$

x : ettringite or monosulfate

A_x : mass fraction of x (wt%)

I_x : intensities of x

$wt_{Al_2O_3}$: assay of Al_2O_3 (wt%)

$m_{Al_2O_3}$: molecular weight of Al_2O_3 (g/mol)

m_x : molecular weight of x (g/mol)

3.3.4.2 ^{29}Si NMR

Table3.9、Fig3.12 および Fig3.13 に ^{29}Si MAS NMR の測定結果および deconvolution を行った各ピークを示す。-72~-75ppm 付近の C_3S と C_2S のピークおよび -75~-90ppm 付近の tetrahedral 構造の Q_1 ~ Q_2 ピークが検出されている^{15, 16, 17}。

まず、None では -71.28ppm の $Q_0(C_2S)$ および -70.35ppm、-73.31ppm の $Q_0(C_3S)$ のピークが確認される。また、-79.0ppm の Q_1 、-81.46ppm の $Q_{2p}(1Al)$ 、-84.07ppm の Q_{2B} および -85.43ppm の Q_{2p} ピークが立っており、一般的な C-S-H 構造を見えている。補修を行なった CP_series でも Q_0 のピークが確認されているが、None より少し減少していることが確認される。補修材の濃度が高いほど Q_0 ピークの減少が多くなることから、補修材との反応および水によるクリンカーの水和反応が起こっている可能性が考えられる。また、 Q_1 のピークが補修材の濃度によってだんだん高くなっているが、 Q_1 に比べて Q_2 範囲のピークは異なる傾向性が確認される。Fig3.13 に示す各ピークの比較を見ると、補修を行なったサンプルの方が Q_2 範囲ピークの絶対値は増えているが、全体 C-S-H での Q_1 と Q_2 の比率を考えると補修材の濃度が高いほど相対的な Q_2 の比率は減っている。このような相対的な比率の変化から C-S-H の構造変化が予想される。さらに、None で見える Q_1 のピークと比べて CP_series では少し高い地点(-77ppm~-78ppm 付近)で広く高いピークが表れており、一般的なセメントペーストの Q_1 ピークとは周りの構造が少し変化していることや Q_1 以外の新しいピークと重なっていることが予想され、補修によって C-S-H の構造が変わっている可能性が考えられる。

²⁷Al NMR でも議論した Al 四面体と Si 四面体の置換に対して Fig3.14 に示す C-S

Table3.9 ²⁹Si NMR chemical shift and relative intensities

	Q ₀					
	Q ₀ (C ₃ S)a (ppm)	Q ₀ (C ₃ S)a (%)	Q ₀ (C ₂ S) (ppm)	Q ₀ (C ₂ S) (%)	Q ₀ (C ₃ S)b (ppm)	Q ₀ (C ₃ S)b (%)
None	-70.4	2.3	-71.3	16.6	-73.3	6.8
CP_2.0	-69.9	3.3	-70.9	11.7	-72.9	1.8
CP_1.5	-70.0	2.9	-70.9	11.3	-72.8	0.8
CP_1.0	-69.7	2.9	-70.9	9.7	-73.3	0.4
CP_NH	-	-	-70.9	6.6	-	-

	Q ₁ ~Q ₂							
	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)	Q ₂ (1Al) (ppm)	Q ₂ (1Al) (%)	Q _{2B} (ppm)	Q _{2B} (%)	Q _{2P} (ppm)	Q _{2P} (%)
None	-79.0	30.7	-81.5	14.8	-84.1	14.8	-85.4	14.1
CP_2.0	-78.0	36.5	-81.0	19.4	-83.6	14.2	-85.0	13.1
CP_1.5	-78.1	40.3	-81.1	18.1	-83.7	17.3	-85.1	9.3
CP_1.0	-78.0	46.0	-81.0	14.3	-83.5	16.6	-85.0	10.1
CP_NH	-78.1	52.6	-81.0	9.5	-83.3	14.2	-85.0	17.4

-H や Tobermorite の dreierketten 構造^{18, 19}と ²⁹Si NMR のピークを比較しながら考えてみると、一般的に dreierketten 構造で Al[4]は Ca-O メイン層に結合している二つの Si[4]を連結する bridging tetrahedral の Q_{2B} の Si[4]との置換反応が発生することが知られている²⁰。Q_{2B}との置換によって、Ca-O メイン層に結合していた、元々-85ppm 付近で Q_{2P}として現れたピークは Al が一つ結合している Q_{2P}(1Al)ピークになり、²⁹Si NMR の-81ppm 付近で検出される。しかし、²⁷Al NMR のピークで確認されたように本研究のサンプルは C-S-H に Al が置換する場所が二箇所になると考えられており、一般的な置換より置換される Al の量が増えていることが予想される。さらに、C-S-H での Si[4]と Al[4]の置換比率が増えることから C-S-H の構造変化および C-S-H での各物質の平均的な鎖長さの変化が予想され、耐久性に影響を与える可能性が考えられる。この Al[4]と Si[4]の置換に関しては他の測定結果との比較を通じながら、本章の考察で詳しく分析する。

また、J. Skibsted²¹および栗村²²は ²⁹Si NMR の Q₀ ピークとサンプルの SiO₂ 含有比率を用いた式(3.4)のような C₃S と C₂S の定量方法を報告しており、上記に議論した補修材の濃度による C₃S と C₂S の減少を確かめるために定量計算を行う。

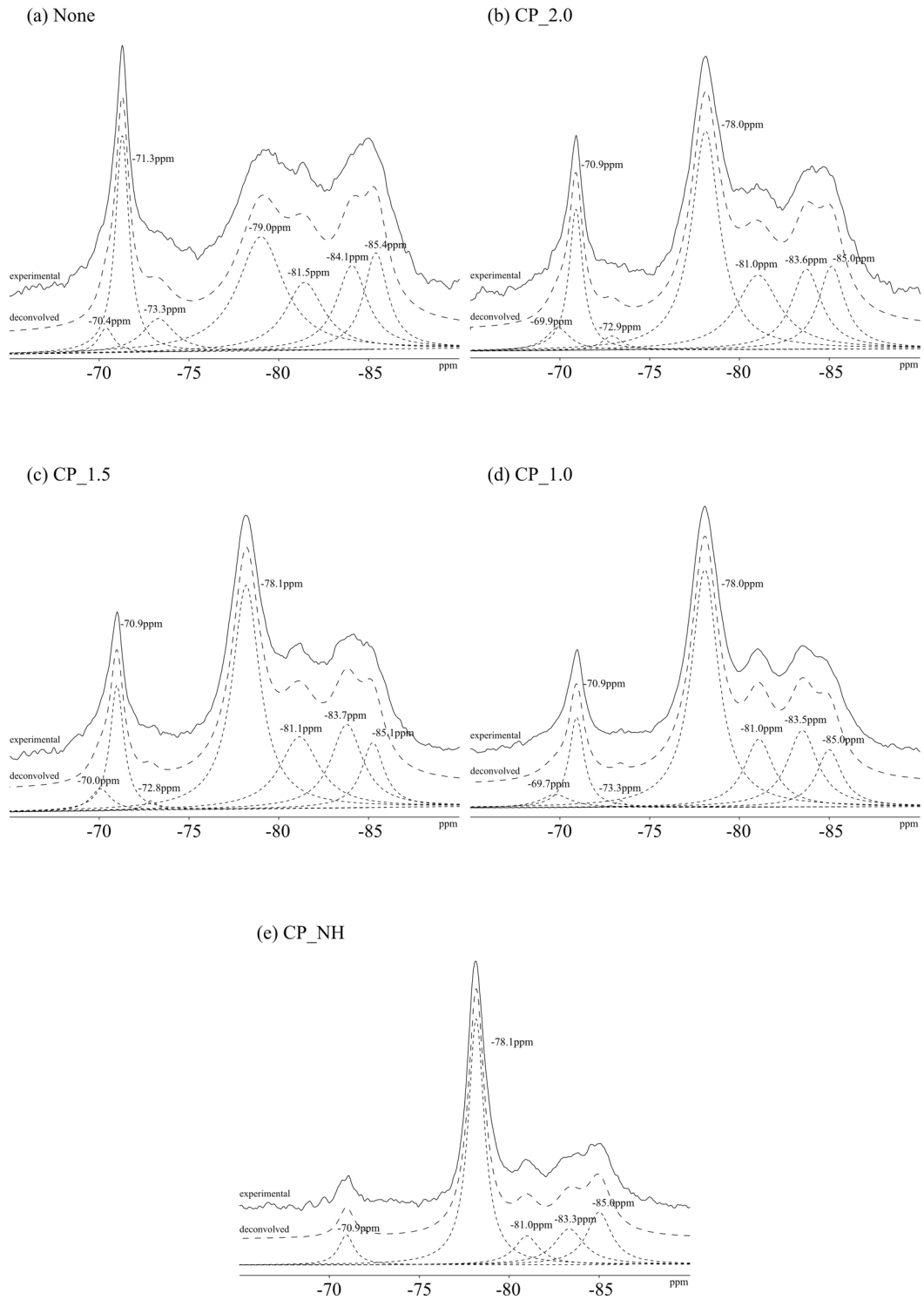


Fig3.12 ^{29}Si MAS NMR chemical shift

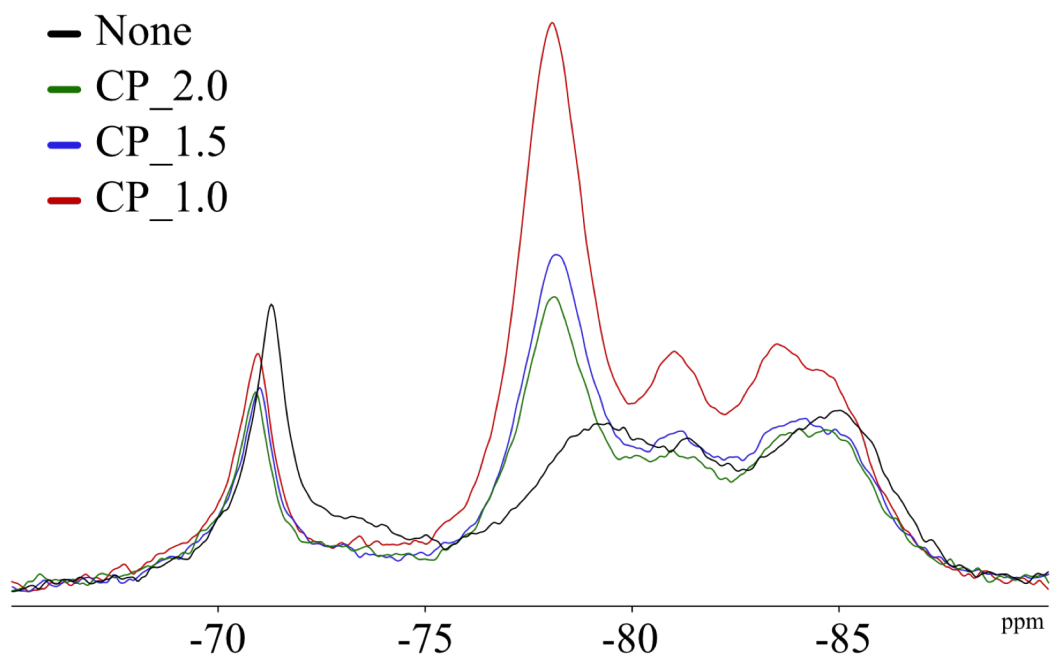


Fig3.13 ^{29}Si MAS NMR chemical shift_None and CP_series

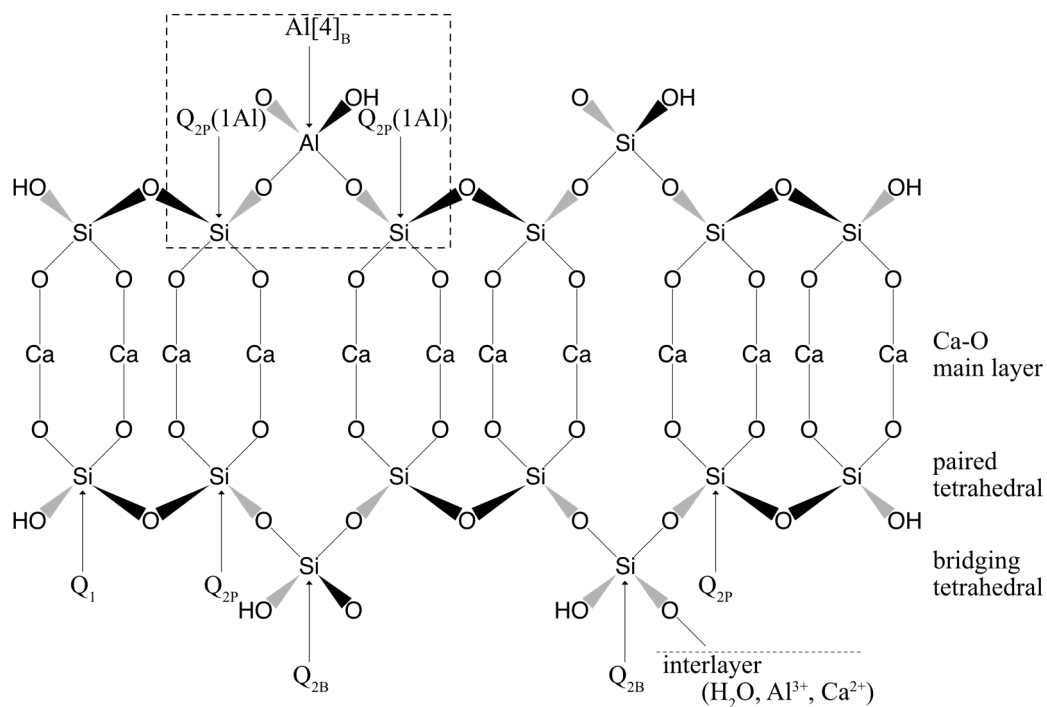


Fig3.14 Schematic representation of a Single layer in the crystal structure for tobermorite

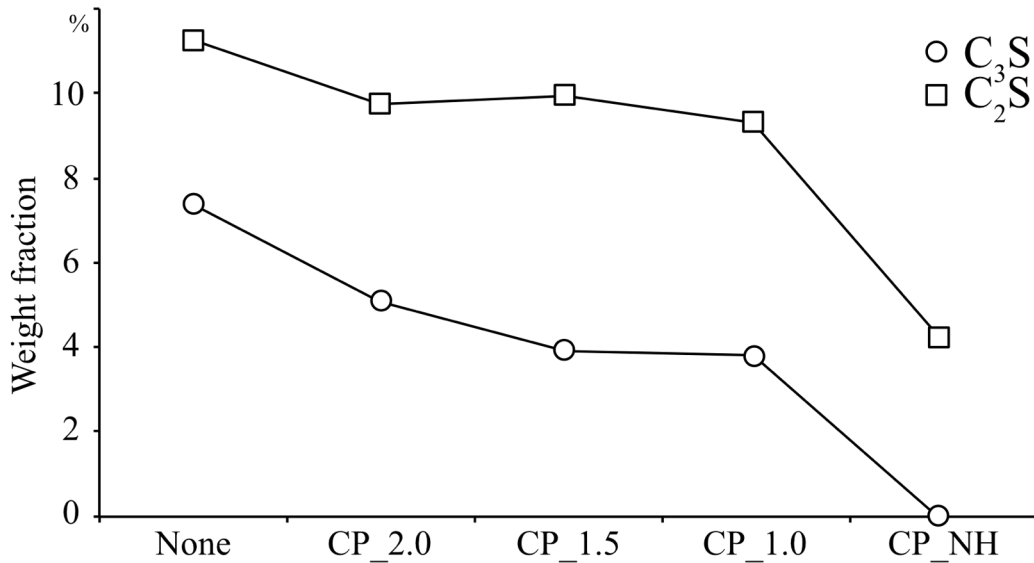


Fig3.15 Quantification of C₃S and C₂S

$$S_x \rightarrow I_x \times \frac{wt_{SiO_2}}{m_{SiO_2}} \times m_x \quad (3.4)$$

x : C₃S or C₂S

S_x : mass fraction of x (wt%)

I_x : intensities of x

wt_{SiO_2} : assay of SiO₂ (wt%)

m_{SiO_2} : molecular weight of SiO₂ (g/mol)

m_x : molecular weight of x (g/mol)

式からの CP_series の C₃S と C₂S の定量化結果を **Fig3.15** に示す。定量の結果、全般的に補修材の量が多くなると減っている傾向性が見える。しかし、C₂S は None の 11% から CP_1.0 の 9% まで約 2% 減っていることが確認されるが、その一方、C₃S の場合 None の 7.5% から CP_1.0 では 3.75% まで約 4% の減少が確認される。M.D. Andersen²⁰ によると Na⁺ の存在は C₃S と C₂S の消費を促進させるが、C₂S の場合、反応が促進される時期が C₃S より遅いことを報告している。本研究でも補修材の Na 成分によって C₃S や C₂S の消費が促進されており、その反応速度は補修材の濃度が高いほど速くなることが確認される。また、CP_NH でもこの傾向性が確実に確認され、引用した議論に符合するものと考えられる。

Table3.10 Wavenumber and assignments in FT-IR of Plate samples

Wavenumber(cm ⁻¹)			
PL_W	PL_No.1	PL_No.2	Assignment
662	662	662	Si-O-Si
713	-	713	ν -symmetric stretch C-O (CO ₃ ²⁻)
784	781	778	ν -symmetric stretch Si-O (C-S-H) Q ₁
872	-	873	ν -symmetric stretch C-O (CO ₃ ²⁻)
980	974	960	ν -symmetric stretch Si-O (C-S-H) Q ₂
1122~	1140~	1140~	ν_3 -asymmetric stretch Si-O-Si?
1241	1245	1245	
1378	1410	1410	ν_3 -asymmetric stretch C-O (CO ₃ ²⁻)

3.3.5 FT-IR

Table3.10 および **Fig3.16** に FT-IR の結果を示す^{3, 23, 24}。ケイ酸ナトリウムを入れてない PL_W と入れた PL_No.1 および PL_No.2 で少し異なる傾向性が確認された。まず、全試験体で 1410~1378cm⁻¹ 範囲の C-O(CO₃²⁻)の asymmetric stretch の vibration が確認される。プレートサンプルの表面での CaCO₃ から起因していると考えられる。しかし、その強さに対しては PL_W および PL_No.2 のほうが強くなっており、873cm⁻¹ 近所の C-O(CO₃²⁻)の asymmetric stretch の vibration も確認されて、生成量が多いことが予想される。また、補修材を入れた PL_No.1 および PL_No.2 では 960~980cm⁻¹ の Si-O(C-S-H, Q₂)の symmetric stretch および 778~781cm⁻¹ の Si-O(C-S-H, Q₁)の symmetric stretch vibration が PL_W に比べて強くなっており、補修材による表面での C-S-H 系水和物の生成が確認される。また、全試験体で検出される 1245~1120cm⁻¹ 範囲の vibration は Si-O-Si の asymmetric stretch が予想される。補修材の濃度による表面での C-O 結合が異なることについては第4章で紹介する促進炭酸化させたサンプルを用いてもっと詳しい検討が必要と考えられる。

3.3.6 Raman Spectroscopy

Table3.11 および **Fig3.17** に Raman スペクトルを示す^{25, 26}。まず、ケイ酸ナトリウムを入れてない PL_W では CaCO₃ の group(161cm⁻¹, 287cm⁻¹, 720cm⁻¹, 1096cm⁻¹)のピークが高く確認されており、サンプル表面の炭酸化が少し確認される。また、534cm⁻¹ の O-Si-O bend および 664cm⁻¹ の O-Si-O Symmetric bend が少し検出されており、865cm⁻¹ および 991cm⁻¹ の Si-O Symmetric stretch tetrahedral も確認される。ケ

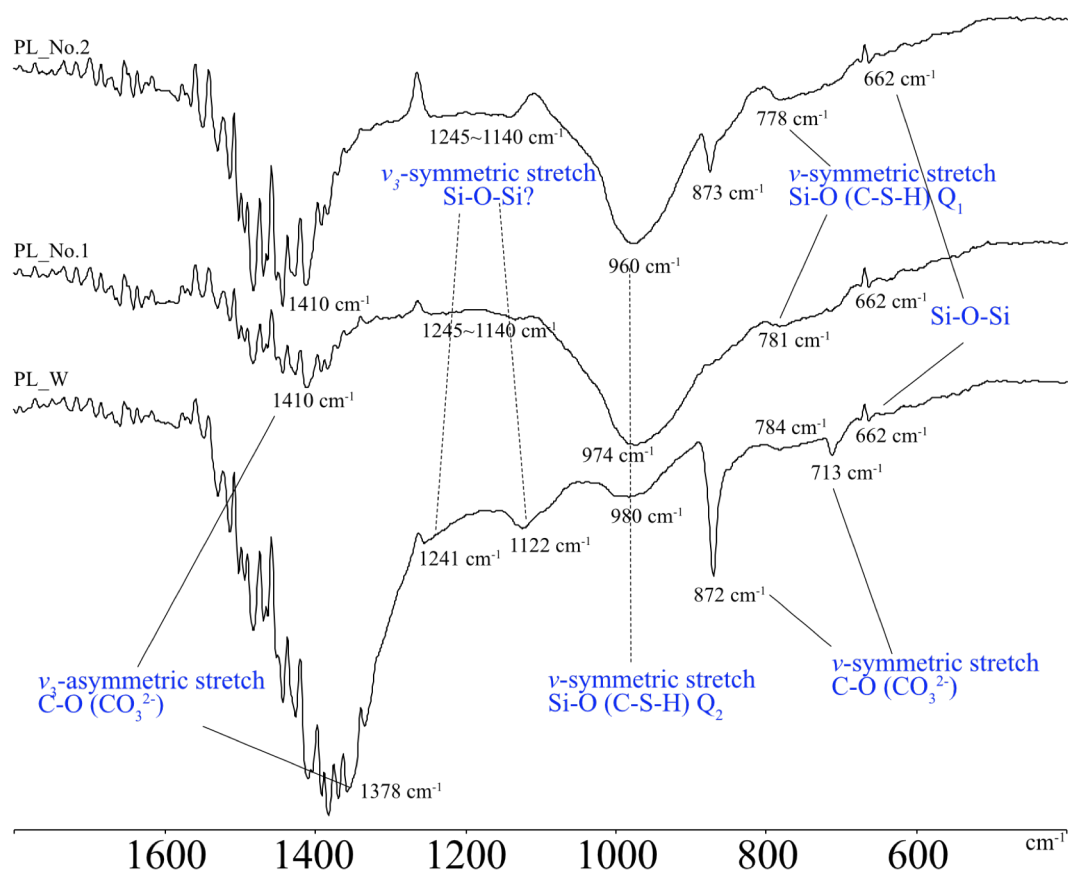


Fig3.16 FT-IR spectra of Plate sample

イ酸ナトリウムを入れた PL_No.1 および PL_No.2 では、低い Frequency で確認される CaCO_3 のピーク (161cm^{-1} , 287cm^{-1}) が減っている。このピークについては、 CaCO_3 関係だけではなく、 Ca(OH)_2 と関係していることが議論しており^{23, 27}、補修材との反応による Ca(OH)_2 の減少を考えられる。しかし、補修材の濃度が高い PL_2w で 287cm^{-1} のスペクトルが増えていることは、 Ca(OH)_2 よりは CaCO_3 ともっとも関係があることが予想される。全般的に、PL_W と比べて PL_No.1 および PL_No.2 では $600\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 範囲の Si-O 関係のスペクトルが増えている。特に、PL_No.2 は 673cm^{-1} の Si-O-Si Symmetric bend、 865cm^{-1} および 1077cm^{-1} の Si-O Symmetric stretch が PL_No.1 より高くなっており、補修材の濃度が高いほど表面での C-S-H 系水和物の生成が多くなることが予想される。しかし、Si-O 関係のスペクトル以外に、 1096cm^{-1} や 287cm^{-1} のスペクトルも増えていることから、補修材の濃度によって表面での炭酸物質が増えている可能性が考えられる。PL_No.2 で確認される 1100cm^{-1} 近

Table3.11 Frequency ranges and assignments in Raman spectra of Plate samples

PL_W	PL_No.1	PL_No.2	Assignment
161	-	157	C-O Lattice-type vibrations of carbonate group
287	287	283	(Involve Ca-O polyhedral)
-	-	365	Si-O Lattice-type vibration?
-	442	442	Si-O-Si bend
534	534	537	Internal deformation of O-Si-O bend
664	664	673	Si-O-Si symmetric bend
720	-	720	C-O In-plane bend of carbonate group
865	861	859	Si-O Symmetric stretch
-	924	923	Si-O Symmetric stretch of Q ₁
991	987	991	Si-O Symmetric stretch of Q ₂
-	1077	1077	Si-O Symmetric stretch of Q ₃
1096	1086	1086	C-O Symmetric stretch of carbonate group

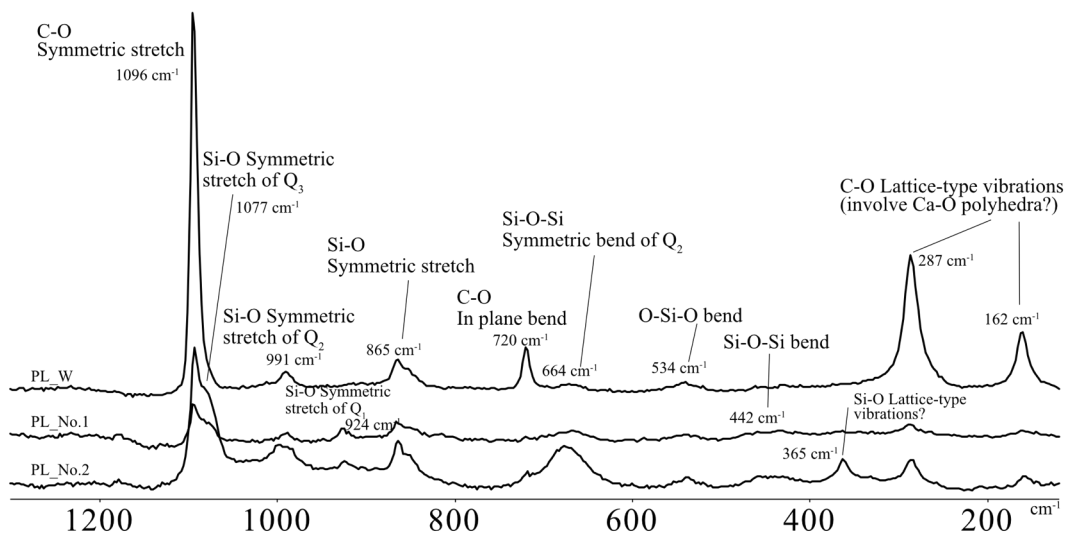


Fig3.17 Raman spectra of Plate samples

所の C-O Symmetric stretch について、Trona や Natrite などの Na 成分が関係している可能性があるが²⁸、促進炭酸化実験などの追加研究が必要と考えられる。

3.4 考察

3.4.1 C-S-H での Al/Si

^{29}Si NMR の各ピークから、C-S-H での Al/Si の比率を求めることができる²⁹。

$$\text{Al/Si atom ratio} = \frac{1/2 Q_2(1Al)}{Q_1 + Q_2 + Q_2(1Al)} \quad (3.5)$$

また、3.3.4 では ^{27}Al 、 ^{29}Si NMR でのピークの比率とホワイトセメントの Al_2O_3 および SiO_2 の含有量から定量を行なった。ここで、 ^{27}Al NMR の Al[4]の Al と ^{29}Si NMR の $Q_1\sim Q_2$ のピークを C-S-H での Al および Si だとして、Al/Si の比率を求めることもできる。各式からの Al/Si を **Table3.12**、**Fig3.18** に示す。

まず、式(3.5)からの結果では None の Al/Si が 10.26×10^{-2} で、CP_2.0 では 11.62×10^{-2} で、増加していることが確認される。None と比べて、投入されるケイ酸ナトリウムからの反応および C_3S 、 C_2S の水和反応によって Si が増えるが、それより Al が置換される量が増えていると考えられる。しかし、CP_1.5 および CP_1.0 では増えた Al/Si の比率が 10.66×10^{-2} および 8.20×10^{-2} に減っていることが確認される。これは CP_1.5 および CP_1.0 の ^{27}Al NMR では、Al[4]のピークが増加しているが、それとともに投入される Si の量も多く、また、 C_3S 、 C_2S の定量結果から考えてみると C_3S 、 C_2S の水和反応が促進されているため、Al/Si が減少している可能性が考えられる。

しかし、ここで Al/Si について最初の Al_2O_3 および SiO_2 の含有量からの結果をみると式(3.5)からの結果とは異なる傾向性が確認される。None の 3.98×10^{-2} の Al/Si は補修材の濃度によって 6.09×10^{-2} 、 6.79×10^{-2} 、 7.75×10^{-2} まで増えている。この差について含有量からの結果が正しい傾向性だと仮定してみると、本研究の ^{29}Si NMR ピークでは Al が結合している他のピークの存在が予想される。このピークに関して、 ^{27}Al NMR の Al[4]でのピークが2種類で分けていることが関係していると考えられており、2種類のこのピークについて P. Faucon^{7, 30, 31} および X. Pardal³² は ^{27}Al NMR と ^{29}Si NMR 結果の比較を通じて $Q_{2p}(1Al)$ と $Q_{2B}(1Al)$ および $Q_1(1Al)$ のピークを定義している。上記で説明した Fig3.12 のような C-S-H や Tobermorite の d reierketten 構造で Al[4]は Q_1 、 Q_{2p} 、 Q_{2B} の Si の位置に置換されることができ、Al[4]は Q_1 や Q_{2B} の Si[4]と置換することが難しく、一般的に Q_{2B} の Si[4]との置換反応が発生する。しかし、Al[4]から Si[4]への置換において、 Na^+ の役割が重要であることが報告されており、 Na^+ の存在環境下では Al[4]は Q_{2B} 、 Q_{2p} の両方に置換されることが報告されている^{7, 20, 32}。つまり、 Na^+ がない一般的な状況では Q_{2B} の Si[4]

Table3.12 Al/Si in C-S-H

	Al/Si in C-S-H_by Eq(3.5)	Al/Si in C-S-H_by Quantification (mol)
None	10.29×10^{-2}	3.98×10^{-2}
CP_2.0	11.62×10^{-2}	6.09×10^{-2}
CP_1.5	10.66×10^{-2}	6.79×10^{-2}
CP_1.0	8.20×10^{-2}	7.75×10^{-2}
CP_NH	5.06×10^{-2}	12.75×10^{-2}

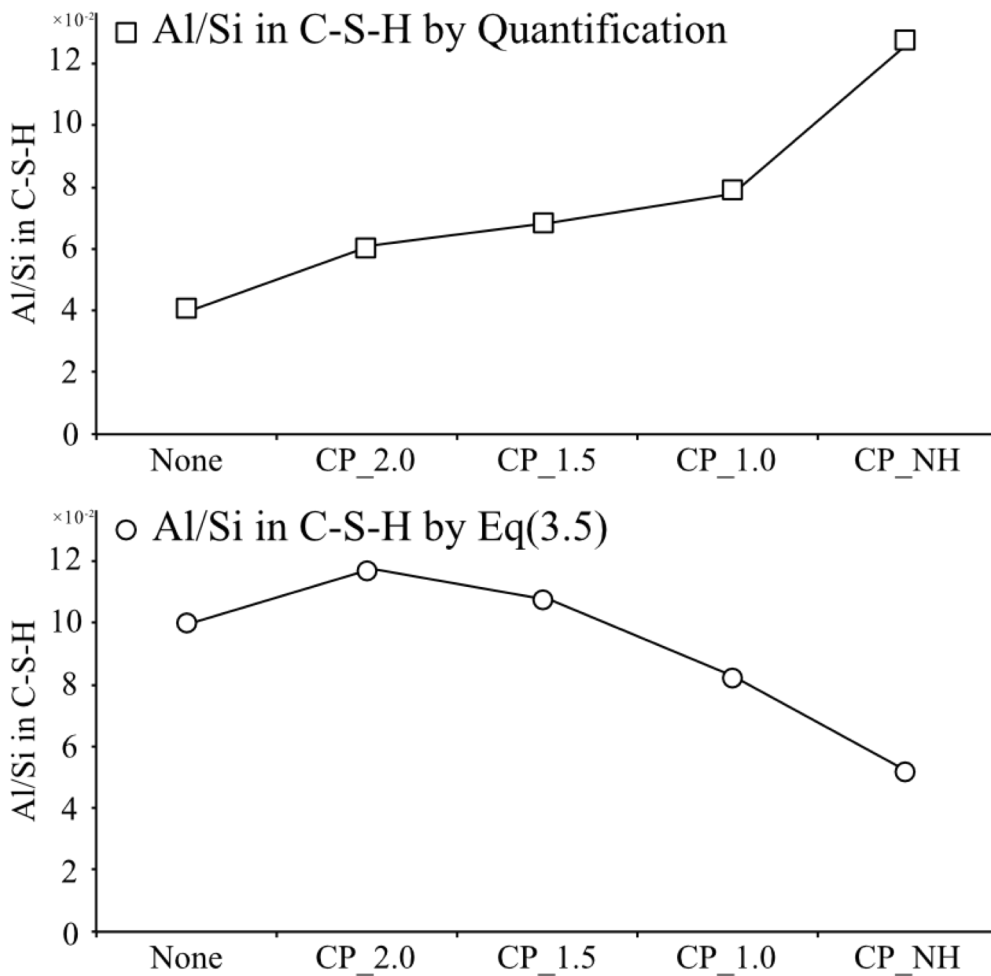


Fig3.18 Al/Si in C-S-H

が Al[4] (²⁷Al NMR; 69~70ppm) と置換されることで元々の Q_{2P} が Q_{2P}(1Al) として現れる一方で、Na⁺が存在すると Q_{2B} および Q_{2P} の Si[4] が Al[4] (²⁷Al NMR; 74ppm) および Al[4] (²⁷Al NMR; 69~70ppm) の両方が置換により Q_{2P}(1Al) と Q_{2B}(1Al) および Q₁

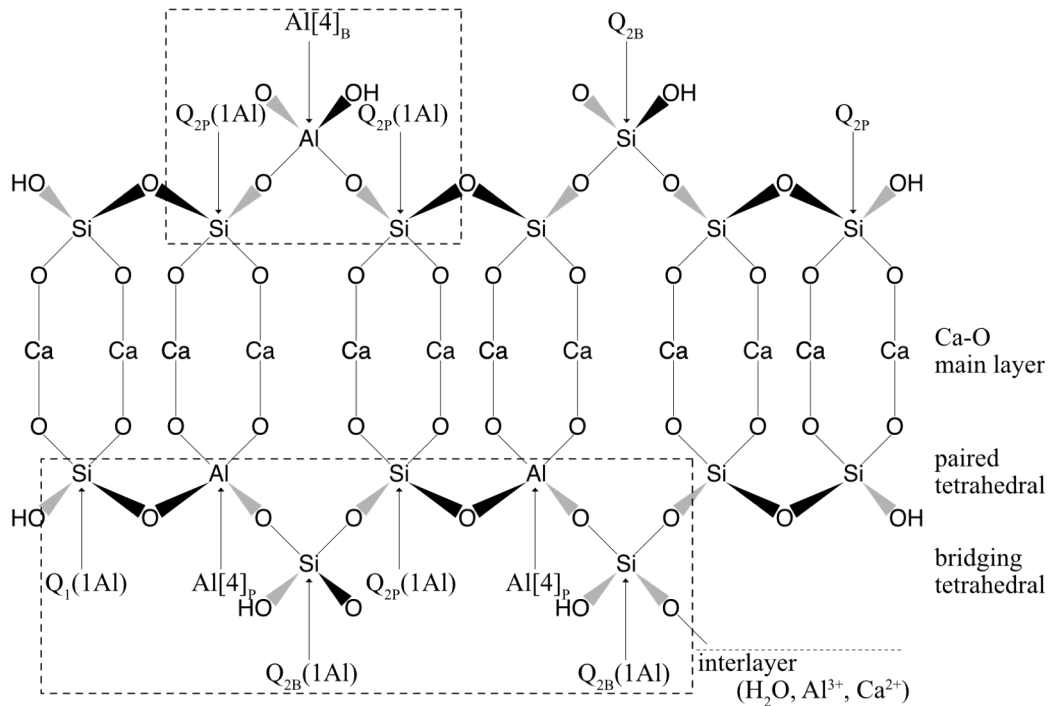


Fig3.19 Schematic representation of a Single layer in the crystal structure for tobermorite_ Al[4]_B, Al[4]_P substitution

(1Al)として現れると考えられる。ここで、Al[4]が dreierketten 構造の端っこの Q_{2P} と置換されると Q₁(1Al)ができ、中間の Q_{2P} と置換すると Q_{2B}(1Al)ができる。この置換について考えた模式を **Fig3.19** に示す。

しかし、²⁹Si NMR での Q_{2P}(1Al)は-81ppm 付近で相対的に簡単に確認ができるが、Q₁(1Al)および Q_{2B}(1Al)は、-76~-78ppm の範囲で現れることが知られている^{30, 31}。本研究の測定条件では Q₁のピークと重畳されているために Q₁(1Al)および Q_{2B}(1Al)の正確な量を確認できなかったが、None に比べて CP_series の Q₁ ピークが左側に高くなっていることが Q₁(1Al)および Q_{2B}(1Al)のピークと関係があると考えられる^{31, 32}。また、式(3.6)のように1個の Q_{2P}が Al[4]と置換されると1個の Q_{2B}(1Al)と1個の Q₁(1Al)および Q_{2P}(1Al)が現れ、一個の Q_{2B}が Al[4]と置換されると2個の Q_{2P}(1Al)が現れる。

$$\begin{aligned}
 Q_{2P}(1Al)\% &= 2Al[4]_B\% + \frac{\alpha}{\alpha + \beta}Al[4]_P\% \\
 Q_{2B}(1Al)\% &= Al[4]_P\% \\
 Q_1(1Al)\% &= \frac{\beta}{\alpha + \beta}Al[4]_P\%
 \end{aligned}
 \tag{3.6}$$

さらに、Alの量はSiに比べて少ないし、限られているAlの量から考えてみるとQ_{2B}(1Al)のピークは絶対的に少ないことから、Q_{2P}(1Al)よりはQ₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)のピークは低く現れることが予想される。

また、式(3.5)からのAl/SiはQ₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)のピークを考えずに計算されている。Q₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)の存在を含ませて、Fig3.19の構造に基づいてAl/Siの式(3.5)を書き直すと式(3.7)のようになり³³、ケイ酸ナトリウムの濃度が高くなるほど式(3.5)の結果よりはAl/Siが増えることが予想される。ここで、Q₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)の相対比率は1:1に仮定した³⁴。

$$\begin{aligned} Al/Si \text{ atom ratio_with } Q_1(1Al) \text{ and } Q_{2B}(1Al) \\ = \frac{1/2 Q_{2P}(1Al) + Q_{2B}(1Al) - 1/2 (Q_{2B}(1Al) - Q_1(1Al))}{Q_1 + Q_2 + Q_1(1Al) + Q_{2P}(1Al) + Q_{2B}(1Al)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

また、この反応はNa⁺の存在とともにC-S-H中のAl[4]/Siの比率が高い環境で成立することから、定量からのAl/Siが正しいと考えられる。本研究においても、²⁷Al NMRで確認したようにケイ酸ナトリウムの投入によってAFmおよびC₄AH_x中のAl[6]が崩壊されAl[4]に変化し、C-S-HでのAl[4]/Si比が高くなり、Q_{2P}およびQ_{2B}両方に置換反応が起こる。この仮説に対して、Al₂O₃およびSiO₂の定量からのAl/Si比の結果と式(3.7)からQ₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)を求めることができ、Table3.13にQ₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)を考慮したQ₁~Q₂ピークの比率を示す。Q₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)がないNoneのAl/Siを基準にして、Q₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)はQ₁ピークと重なっていることが予想されるため、Q₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)ピークはQ₁から来ると仮定した。修正した各ピークの比率結果を見ると補修材の濃度が増加するほどQ₁(1Al)およびQ_{2B}(1Al)の比率が多くなるが、Q_{2P}(1Al)よりは少ないことが確認された。

Table3.13 ²⁹Si NMR relative intensities with Q₁(1Al) and Q_{2B}(1Al)

	Q ₁ ~Q ₂					
	Q ₁ (1Al) (%)	Q ₁ _revision (%)	Q _{2B} (1Al) (%)	Q _{2P} (1Al) (%)	Q _{2B} (%)	Q _{2P} (%)
None	0	30.7	0	14.8	14.8	14.1
CP_2.0	3.4	29.7	3.4	19.4	14.2	13.1
CP_1.5	5.9	28.6	5.9	18.1	17.3	9.3
CP_1.0	10.3	25.4	10.3	14.3	16.6	10.1

Table3.14 Mean chain length and Pure mean chain length

	MCL	MCL _{Si}
None	5.36	3.24
CP_2.0	5.09	2.98
CP_1.5	4.67	2.91
CP_1.0	4.09	2.89
CP_NH	3.74	3.02

3.4.2 ²⁹Si NMR からの Mean chain length

Tobermorite の dreierketten 構造を考慮して、²⁹Si NMR ピークから Si 四面体と Al 四面体の平均鎖長さ (Mean chain length、以下 MCL) を求めることができる²⁹。

$$MCL = \frac{Q_1 + Q_2 + \frac{3}{2} Q_2(1Al)}{\frac{1}{2} Q_1} \quad (3.8)$$

また、次の式から純粋な Si の平均鎖長さ (Pure mean chain length、以下 MCL_{Si}) を求めることができる。

$$MCL_{Si} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_2(1Al)}{\frac{1}{2} (Q_1 + Q_2(1Al))} \quad (3.9)$$

式(3.8)と式(3.9)で得た MCL と MCL_{Si} の結果を **Table3.14** に示す。MCL の場合、None の 5.36 から CP_1.0 の 4.09 まで減少している。MCL_{Si} でも、None の 3.24 から CP_1.0 の 2.89 まで減少している。しかし、M. Andersen²⁰によると C-S-H での Al[4]が増えると一般的に MCL が長くなることが報告されており、本研究の結果とは逆の傾向性が確認される。本研究の場合、²⁷Al NMR から C-S-H での 2 種類の Al[4]が増えていることが明確に確認されるが、²⁹Si NMR では Q_{1(1Al)}および Q_{2B(1Al)}ピークの分離ができなかったことから、ここで引用した式(3.8)を本研究に適用するのは無理がある。したがって、**Fig3.19**に基づいて Q_{1(1Al)}および Q_{2B(1Al)}を考慮した式(3.10)に書き直すと MCL_{with Q_{1(1Al)} and Q_{2B(1Al)}}は

$$MCL_{with Q_1(1Al) \text{ and } Q_{2B}(1Al)} = \frac{Q_1 + Q_2 + \frac{3}{2} (Q_1(1Al) + Q_{2P}(1Al) + Q_{2B}(1Al))}{\frac{1}{2} (Q_1 + Q_1(1Al))} \quad (3.10)$$

Table3.15 Mean chain length with Q₁(1Al) and Q_{2B}(1Al)

	MCL_with Q ₁ (1Al) and Q _{2B} (1Al)
None	5.36
CP_2.0	5.82
CP_1.5	5.80
CP_1.0	5.85

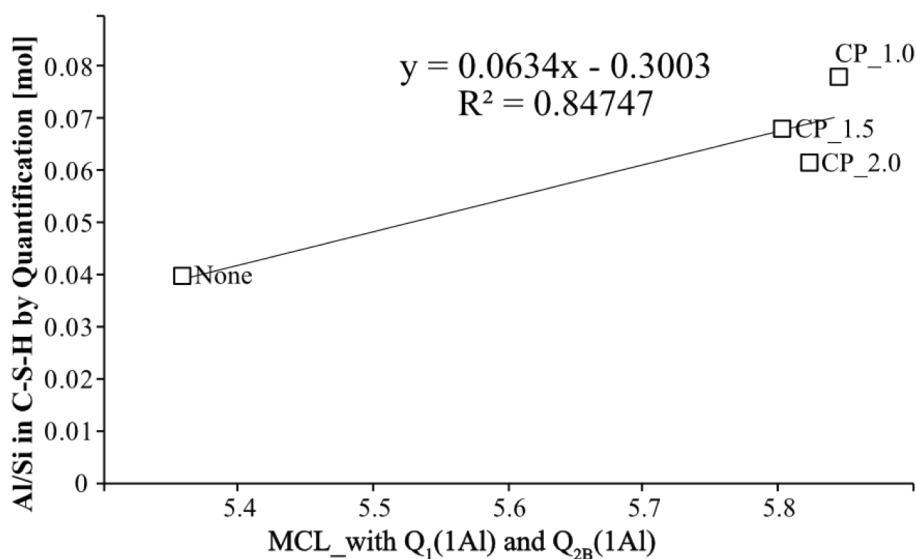


Fig3.20 Relationship between MCL_with Q₁(1Al) and Q_{2B}(1Al) and Al/Si in C-S-H by Quantification

になる。式(3.10)からの結果を **Table3.15** に、Al/Si との関係 **Fig3.20** に示す。全般的に None より MCL が長くなっていることが確認できる。

3.4.3 ²⁹Si NMR からの None bridging Oxygen

Cong および Kirkpatrick^{16, 35}は C-S-H での None bridging Oxygen(以下、NBO/Si)が Si-O-Ca-結合を形成する Ca²⁺によってバランスを合わせるという仮定から電荷バランスを計算している。ここで、NBO/Si の Si は C-S-H での Si[4]である。 Cong および Kirkpatrick によると、2C/S-NBO/Si=0 になることは、電荷バランスを中立的に維持するための Ca²⁺が存在し、結合していることを意味する。また、2C/S-NBO/Si<0 の場合は Ca²⁺が足りなく、余分の NBO が Si-OH の結合により電荷バランスを維持し、2C/S-NBO/Si>0 になると余分の Ca²⁺が存在し、電荷バランス維持のため C a-OH 結合が必要になる¹⁶。言い換えると NBO/Si が高くなることは -Ca-O-Si-

Table3.16 None bridging oxygen per Si tetrahedral in C-S-H

	NBO/Si in C-S-H
None	1.80
CP_2.0	2.03
CP_1.5	2.10
CP_1.0	2.20
CP_NH	2.40

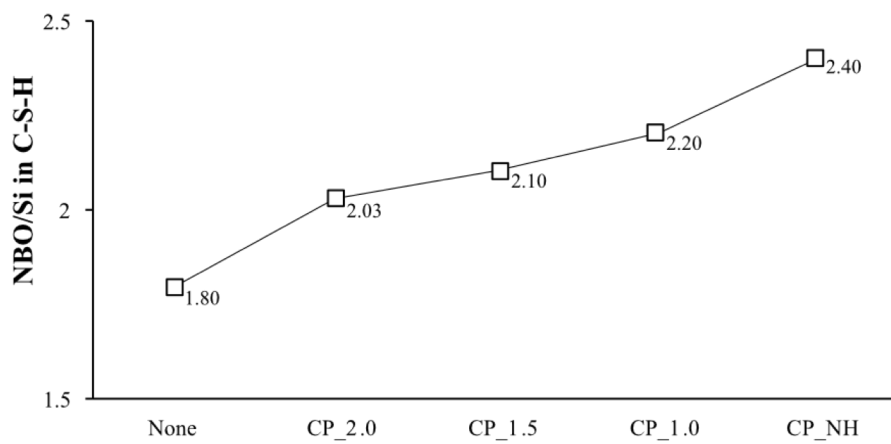


Fig3.21 None bridging oxygen per Si tetrahedral in C-S-H

Table3.17 Ratio of Q₁ in C-S-H

	Q ₁ /(Q ₁ +Q ₂) (%)
None	41.32
CP_2.0	43.86
CP_1.5	47.39
CP_1.0	52.91
CP_NH	56.18

OH 結合が増えることを意味する。NBO/Si は ²⁹Si NMR の各ピークの比率から式(3.11)のように示すことができる。

$$NBO/Si = \sum(4 - n)I^n \quad (3.11)$$

n : 1, 2, 3

I^n : fraction of signal intensity with Q_n

式(3.11)からの NBO/Si を **Table3.16** および **Fig3.21** に示す。None の 1.80 から CP_1.0 の 2.07 まで比例しながら増加している。本研究の実験では補修材と Ca(OH)_2 の反応から C-S-H が増えるが、投入される Si より反応に関与する各物質からの Ca の量が相対的に多くなり、C-S-H での Ca/Si が増加することが考えられる。これは 3.3.2 の TG-DTA からの Ca(OH)_2 の消費量から説明したように補修材の Na 成分が密接に関係していることが予想される。また、**Table3.17** に示す ^{29}Si NMR から補修による C-S-H での Q_1 の変化率を $Q_1/(Q_1+Q_2)$ として考えて見ると、補修材の濃度によって C-S-H での Q_1 が増えていることから dreierketten 構造での $-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$ 結合の増加を説明することができる。

以上の考察から補修材によって新たに生成される C-S-H は既存の C-S-H より Ca/Si が高くなることが考えられる。

3.5 まとめ

本章では、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメントペーストとの補修反応を行い、サンプルの pH 測定および TG-DTA、XRD、固体 NMR、FT-IR、Raman spectroscopy からの測定からケイ酸塩系表面含浸材の補修メカニズムを考察した。本章で得られた結果を以下に記す。

- 1) サンプルの pH の測定結果、補修によって反応前の 12.64 から 12.11 に変化していることを確認した。補修材のアルカリ成分による変化および反応から Ca(OH)_2 が減っていることからだと考えられ、炭酸化に与える影響を確認する必要がある。
- 2) TG-DTA からの Ca(OH)_2 の定量の結果、補修反応を行っていない None での Ca(OH)_2 が補修材との反応によって、CP_series および CH_series では減っていることを確認した。しかし、同一の補修材を入れてもその反応量は CP_series が 38~52%、CH_series が 69~100% 違う結果がでた。補修材が単純に Ca(OH)_2 と反応することではなく、セメントの他の物質とも反応していることが予想される。さらに、CP_NH の Ca(OH)_2 が増加していることから Na^+ によって各物質からの Ca^{2+} の溶出が考えられる。また、投入する Na_2O あたりの Ca^{2+} の溶出と TG-DTA からの化学結合水の関係が比例することから、補修材から生成される水和物は相対的に低い結合水量を持つ可能性が考えられる。
- 3) XRD の測定結果、反応によって Ca(OH)_2 が減少するとともに新しい C-S-H のピークが確認された。また、補修材の投入量が多いほど AFm が減っていることを確認した。 Na^+ の存在によってアルミネート系水和物に変化していることが予想

される。

4) ^{27}Al NMR の chemical shift の分析結果、補修材の投入によって Al[6]の減少が起こっており、XRD の結果と一致する傾向を得た。減少した Al は四面体として Al[4]範囲の二つのピークに移動していることが確認された。CP_NH でもこの傾向性が確認されたことから、 Na^+ によって Al[6]のアルミネート系水和物が崩壊され、四面体として現れていると考えられる。また、CP_1.0 と CP_1.5 では 15ppm 付近の新しいピークが確認されており、非晶質のあるミネート水和物が生成されている可能性が示唆される。

5) ^{29}Si NMR の chemical shift の分析結果、補修材の Na 成分によって Q_0 の C_3S 、 C_2S の消費が促進されることを確認した。また、C-S-H と関係している Q_1 から Q_2 ピークの比率が変化しているが、一般的に補修材の投入によって Q_1 の比率が高くなり、Al が置換した $\text{Q}_2(\text{1Al})$ の増加も確認された。 ^{27}Al NMR で四面体として現れている Al[4]は C-S-H に置換され、C-S-H での Al/Si が高苦なり C-A-S-H に近い構造になっている可能性が考えられる。

6) FT-IR の測定結果から、表面での C-S-H 系水和物の生成が確認された。補修材の濃度による表面での C-O vibration が変化していることについては促進炭酸化させたサンプルを用いて詳しい追加研究が必要と考えられる。

7) Raman の結果から、補修材との反応によって表面の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減り、Si-O 関係のスペクトルの増加から C-S-H 系水和物の生成を確認した。補修材の濃度が高いほど Si-O 関係のスペクトルの増加が確認されるが、C-O 関係のスペクトルも増えていることから、補修材成分による表面での炭酸化合物について追加研究が必要と考えられる。

以上の測定結果から、ケイ酸塩系表面含浸材の補修メカニズムを Fig3.22 に示す。まず、土木学会からの式(3.1)では補修材が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して C-S-H に近い水和物を生成することだけが予想されたが、これ以上に TG-DTA の結果から補修材が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外に他の物質と反応している証拠を確認した。さらに、補修材の Na 成分から各物質から Ca^{2+} が溶出され反応に関与する Ca の量が考えたより多くなる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の物質との反応について、XRD 結果から AFm の減少を確認し、補修材によってアルミネート系水和物も影響をもらうことが確認された。AFm の減少から Cl^- の浸透が促進される可能性が考えられる。一般的に AFm が存在している状態で Cl^- が浸透されると AFm との反応によって Friedel's salt($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)になるが、AFm の減少から Cl^- が Friedel's salt として固着されるのではなく、奥に浸透しやすくなる可能性が考えられる。また、ここで減った AFm の Al がどこに移動して、どのような構造になっているのかについて ^{27}Al NMR および ^{29}Si NM

Table3.18 Result and Discussion

実験結果	結果からの予想および考察
<ul style="list-style-type: none"> • 含浸材の濃度が高いほど pH が低くなる。 • $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と含浸材の反応から C-S-H の生成が確認 • 含浸材との反応によって AFm が減少されており、濃度が高いほど減少量が多い • Al が C-S-H に置換され、C-A-S-H 構造になっており、含浸材の濃度が高いほど置換される量が増加 	<ul style="list-style-type: none"> • 含浸材は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の物質とも反応しており、Na^+の影響で各物質から Ca^{2+}が溶出され、予想より反応に関与する Ca の量が増えることが考えられる。しかし、セメントペースト中のクリンカーの水和反応による影響の可能性があることから、合成水和物による検証実験が必要と考えられる。 • NMR の結果に基づいた MCL と NBO/Si の結果から、C-A-S-H になることによる内部構造の緻密化が予想されており、また C-S-H 系物質の全般的な C/S が高くなることが確認される。

R の結果から Al は四面体として C-S-H での Si[4]と置換され、新たに生成される水和物および元々の C-S-H は Al が置換された C-A-S-H に近い構造になっていることが予想される。さらに、C-S-H での Al/Si の分析を行なった結果、Al[4]は dreierkett en 構造の bridged tetrahedral の Si[4]との置換だけではなく、paired tetrahedral の Si [4]とも置換されることを確認し、 $\text{Q}_{2\text{B}}(1\text{Al})$ ピークを定義した。

Al が置換された C-A-S-H について ^{29}Si NMR のピークから、補修材の濃度が高いほど MCL が長くなり、コンクリート内部の緻密化に影響を与える可能性が予想される。また、NBO/Si の分析および FT-IR、Raman からの結果から、補修によって形成される C-A-S-H は $-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$ 結合が増加し、Ca/Si が増える傾向性を確認した。得られた結果と結果からの予想および考察を区別して **Table3.18** に整理した。

以上により、ケイ酸塩系表面含浸材の補修メカニズムを定量的に検討した。ここで得た結果は、第4章の炭酸化に与える影響に関する検討に活用する。

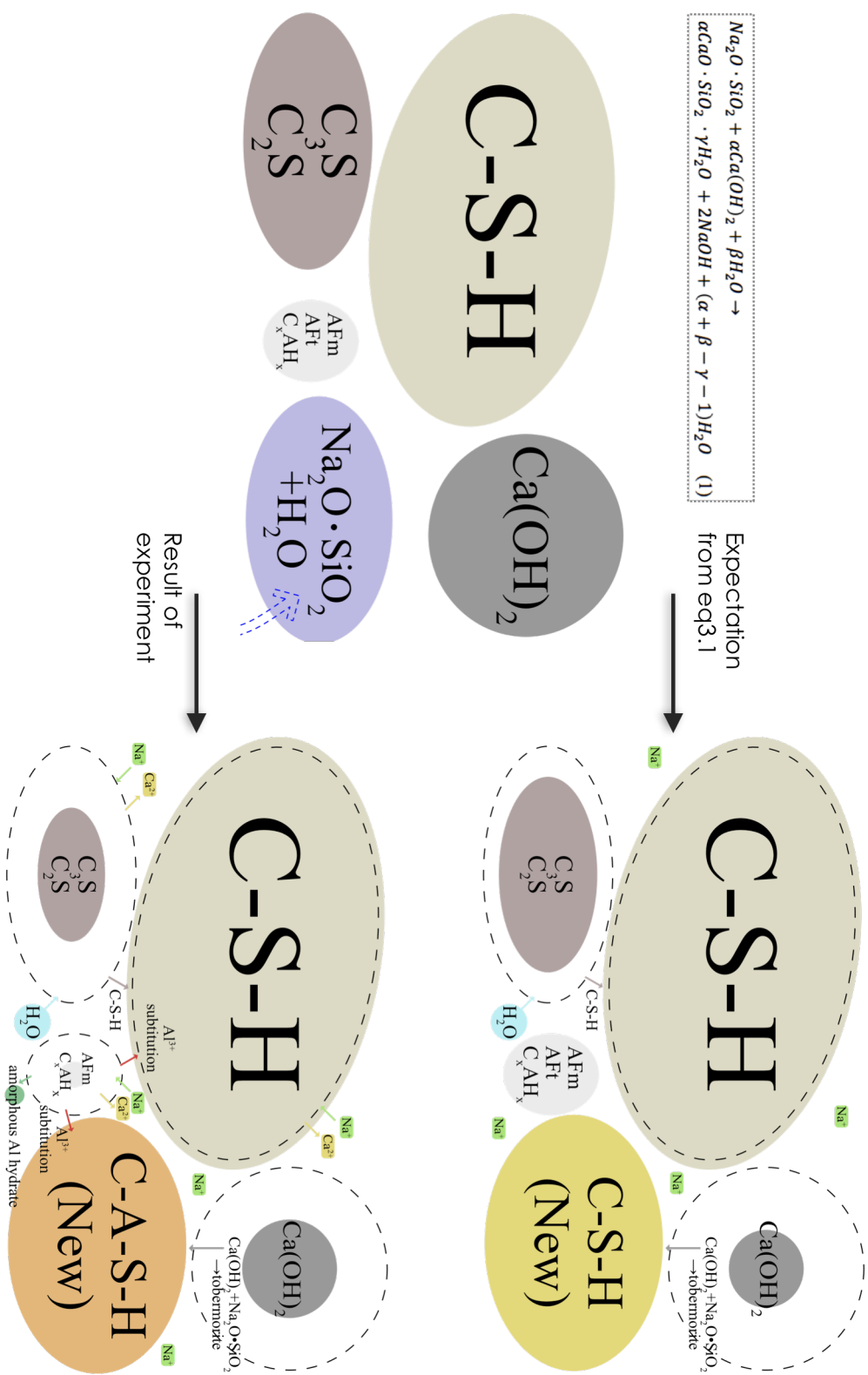


Fig3.22 Schematic representation of repair reaction

3.6 参考文献

- [1] けい酸塩表面含浸工法の設計施工指針(案)、コンクリートライブラリ-137、土木学会、2012
- [2] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.9, pp.1499-1519, 2004
- [3] I.G. Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, D. Macphee, Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, No.1, pp.27-32, 2010
- [4] W. Nocuń-Wczelik, Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No.11, pp.1759-1767, 1999
- [5] 五十嵐豪、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比表面積と水和反応に関する基礎的検討、セメント・コンクリート論文集、Vol.64、No.1、pp.103-110、2010
- [6] Copeland, E. Bodor, T.N. Chang, C.H. Weise, Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites, and sulfates, *Portland Cement Association*, Vol.9, No.211, pp.61-74, 1967
- [7] P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit, Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.120, No.46, pp.12075-12082, 1998
- [8] A. Fernández Jiménez, T. Vázquez, A. Palomo, Effect of Sodium Silicate on Calcium Aluminate Cement Hydration in Highly Alkaline Media: A Microstructural Characterization, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.94, No.4, pp.1297-1303, 2011
- [9] J.A. Chudek, G. Hunter, M.R. Jones, S.N. Scrimgeour, P.C. Hewlett, A.B. Kudryavtsev, Aluminium-27 solid state NMR spectroscopic studies of chloride binding in Portland cement and blends, *Journal of Materials Science*, Vol.35, No.17, pp.4275-4288, 2000
- [10] J. Skibsted, E. Henderson, H.J. Jakobsen, Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy, *Inorganic Chemistry*, Vol.32, No.6, pp.1013-1027, 1993
- [11] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.1, pp.3-17, 2006

- [12] U. Rattanasak, K. Pankhet, P. Chindapasirt, Effect of chemical admixtures on properties of high-calcium fly ash geopolymer, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol.18, No.3, pp.364-369, 2011
- [13] G.L. Kalousek, Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I. Substitution of aluminum in lattice of tobermorite, *Journal of the American Ceramics Society*, Vol.40, pp.74-80, 1957
- [14] G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick, The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.1, pp.18-29, 2006
- [15] 中井 利仁、ガラス材料の微視的サイト評価に向けた固体 ^{29}Si NMR: 多核 NMR, 最大効率測定, 定量測定, 先進的測定、JEOL RESONANCE 特集, 2013
- [16] X. Cong, R.J. Kirkpatrick, ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, Vol.3, No.3-4, pp.144-156, 1996
- [17] S. Thomas, K. Meise Gresch, W. Müller Warmuth, I. Odler, MAS NMR Studies of Partially Carbonated Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.76, No.8, pp.1998-2004, 1993
- [18] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.2, pp.137-158, 2008
- [19] I.G. Richardson, Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.9, pp.1733-1777, 2004
- [20] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.5, pp.857-868, 2004
- [21] J. Skibsted, H.J. Jakobsen, Quantification of calcium silicate phases in Portland cements by ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *Journal of the Chemical Society*, Vol.91, No.24, pp.4423-4430, 1995
- [22] 栗村友貴, 名和豊春、粉末 X線回折法と ^{29}Si NMR による長時間粉碎した白色ポルトランドセメントのキャラクタリゼーション、*Cement Science and Concrete Technology*, Vol.68, No.1, pp.30-37, 2014
- [23] Q. Williams, *Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials*, American Geophysical Union, pp.291-302, 1995

- [24] M. Chollet, M. Horgnies, Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment, *Surface and Interface Analysis*, Vol.43, No.3, pp.714–725, 2011
- [25] P. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, *American Mineralogist*, Vol.69, No.7-8, pp.622-644, 1984
- [26] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B.León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.355, No.8, pp.475-480, 2009
- [27] R.J. Kirkpatrick, J.L. Yarger, P.F. McMillan, Y. Ping, X. Cong, Raman spectroscopy of CSH, tobermorite, and jennite, *Advanced Cement Based Materials*, Vol.5, No.3-4, pp.93-99, 1997
- [28] C. Balachandran, J.F. Muñoz, T. Arnold, Characterization of alkali silica reaction gels using Raman spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, Vol.92, pp.66-74, 2017
- [29] I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson, The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase, *Cement and Concrete Research*, Vol.24, No.5, pp.813-829, 1994
- [30] P. Faucon, J.C. Petit, T. Charpentier, J.F. Jacquinet, and F. Adenot, Silicon substitution for aluminum in calcium silicate hydrates, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.82, No.5, pp.1307-1312, 1999
- [31] P. Faucon, T. Charpentier, D. Bertrandie, A. Nonat, J. Virlet, and J.C. Petit, Characterization of calcium aluminate hydrates and related hydrates of cement pastes by ^{27}Al MQ-MAS NMR, *Inorganic Chemistry*, Vol.37, No.15, pp.3726-3733, 1998
- [32] X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate, *Inorganic Chemistry*, Vol.51, No.3, pp.1827-1836, 2012
- [33] I.G. Richardson, The nature of C-S-H in hardened cements, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, No.8, pp.1131-1147, 1999
- [34] William Albert Hunnicutt, Characterization of Calcium-Silicate-Hydrate and Calcium-Alumino-Silicate-Hydrate, *Civil Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign*, 2013
- [35] X. Hou, R.J. Kirkpatrick, L.J. Struble, P.J.M. Monteiro, Structural Investigations of Alkali Silicate Gels, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.88, No.4, pp.943-949, 2005

第4章

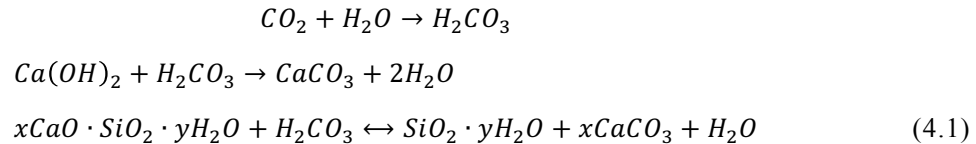
ケイ酸塩系表面含浸材との反応が 炭酸化に与える影響の検討

- 4.1 はじめに
- 4.2 実験概要
- 4.3 実験結果
- 4.4 考察
- 4.5 まとめ
- 4.6 参考文献

第4章 ケイ酸塩系表面含浸材との反応が炭酸化に与える影響の検討

4.1 はじめに

一般的に、コンクリートでの炭酸化反応は式(4.1)^{1, 2}で説明することができる。



ケイ酸塩系表面含浸材の耐久性に関しては国内外の様々な研究結果が出ているが、そのうち炭酸化に対しては長期間暴露した場合、補修してない供試体より炭酸化深さに対する優位性が見いだせなかったことや³、塩化物浸透抵抗性および炭酸化による鉄筋の腐食に対しても他の補修材や補修してない場合よりも悪くなるという⁴、悪影響の結果が報告されている。しかし、このような報告は、実際にケイ酸塩系表面含浸材のどのような反応メカニズムが影響を及ぼしているかには議論していない。

また、第3章の結果から、ケイ酸塩系表面含浸材の知られていた反応メカニズム以上に、表面含浸材のアルカリ成分の影響によってアルミネート系水和物が崩壊され、反応から形成されるシリケート系水和物はアルミネートが置換された Calcium aluminate silicate hydrate(C-A-S-H)構造を持つことと、各物質からのカルシウムの溶出によってシリケート系水和物の Ca/Si 比が高くなるなどのメカニズムが確かめた。このように、今まで知られていた以上の反応メカニズムが与える影響についても綿密な検討が必要であると考えられる。そこで、本章では促進炭酸化を行い、各水和物の炭酸化挙動を確認する。

実験では第3章のサンプルを用いて促進炭酸化を行い、炭酸化による変化を観測する。基本的な pH の変化から、X線回折分析(X-ray diffraction、以下 XRD)からの炭酸カルシウムの生成などの結晶相の変化および ²⁹Si、²⁷Al、²³Na 高分解能核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance、以下 NMR)を用いて各水和物の炭酸化による変化を観測する。また、フーリエ変換型赤外分光(Fourier-transform infrared spectroscopy、以下 FT-IR)およびラマン分光法(Raman spectroscopy、以下 Raman)からも変化を観測する。最終的に全ての測定方法から得た結果から各条件による比較分析を行い、実際の補修反応による炭酸化挙動に対する考察を通じてケイ酸塩系表面含浸材が炭酸化に与える影響について提案する。

4.2 実験概要

4.2.1 試験体

XRD および NMR 測定には、第3章で作製したセメントペーストの粉末のサンプルを、そのまま炭酸化させて利用した。また、FT-IR と Raman の測定には、第3章で作製したプレートサンプルを炭酸化させ、測定した。また、全ての試験体を炭酸化反応の前には真空デシケーターに保存した。

4.2.2 促進炭酸化の条件

ケイ酸塩系表面含浸材による炭酸化挙動への影響を観測するために試験体を、促進炭酸化装置を用いて炭酸化を行った。ここで、新築構造物の予防維持管理を目的として、補修されたセメントペーストの炭酸化挙動および既往構造物の事後維持管理として、すでに炭酸化されたセメントペーストの補修効果を観測するために、**Fig4.1** のように促進炭酸化させる時期を補修反応前後に区別して用意した。

炭酸化促進は CO_2 濃度 5%、RH60%、 20°C の条件で各サンプルを 1、2、4 週間促進させた。測定したサンプルを **Table4.1** および **Table4.2** に示す。ここで、Pre_series の場合、補修反応での Ca/Si を炭酸化前の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から計算した。

4.2.3 測定方法

4.2.3.1 XRD 測定

XRD 測定により各鉱物および水和物の生成調整を確認した。XRD の測定は内標準物質として α アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を内割で 5wt% 添加して行った。XRD 測定には、Rigaku の Smart Lab X 線装置を用い、X 線源 $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧 40kV、管電流 30mA、走査範囲 $3\sim 90^\circ/2\theta$ 、連結スキャンモード、スキャンスピード $1^\circ/\text{min}$ 、サンプリング

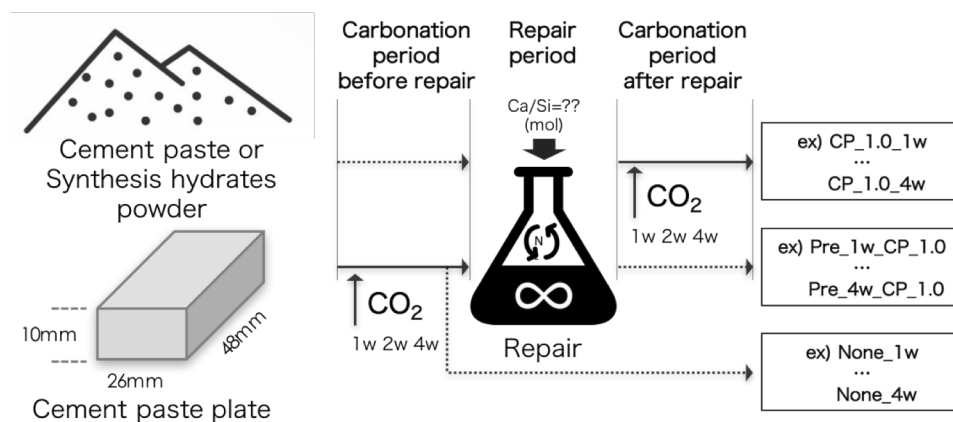


Fig4.1 Process of accelerated carbonation reaction

Table4.1 Material proportions_with cement paste sample (Powder)

		Cement paste	Sodium Silicate	Ca/Si (mol)	CO ₂ (week)	Carbonation period (by Fig5.1)
	None	○	-	-	0	-
	None_1w	○	-	-	1	before repair
	None_2w	○	-	-	2	before repair
	None_4w	○	-	-	4	before repair
	CP_2.0	○	○	2.0	0	-
	CP_2.0_1w	○	○	2.0	1	after repair
	CP_2.0_2w	○	○	2.0	2	after repair
	CP_2.0_4w	○	○	2.0	4	after repair
	CP_1.5	○	○	1.5	0	-
Preventive maintenance	CP_1.5_1w	○	○	1.5	1	after repair
	CP_1.5_2w	○	○	1.5	2	after repair
	CP_1.5_4w	○	○	1.5	4	after repair
	CP_1.0	○	○	1.0	0	-
	CP_1.0_1w	○	○	1.0	1	after repair
	CP_1.0_2w	○	○	1.0	2	after repair
	CP_1.0_4w	○	○	1.0	4	after repair
Post maintenance	Pre_1w_1.0	○	○	1.0	1	before repair
	Pre_4w_1.0	○	○	1.0	4	before repair

間隔 0.02°/step の条件で測定した。

4.2.3.2 NMR 測定

²⁹Si MAS NMR の測定には JEOL の ECA-500(11.75T)を使用し、観測周波数 99.4 MHz で行った。4mmφの試料管を用い、Spinning speed 10kHz、Pulse width 3.6μs、relaxation delay 30s、scans 2048 回で行い、NMR スペクトルを得た。

²⁷Al MAS NMR の測定には JEOL の ECA-800(18.8T)を使用し、観測周波数 208.6 MHz で行った。3.8mmφの試料管を用い、Spinning speed 20kHz、Pulse width 0.9 μs、relaxation delay 0.5s、scans 1280 回で行い、NMR スペクトルを得た。

²³Na NMR の詳細なピークを確認するために 2次元測定モードを用いて測定を行った。²³Na 3QMAS NMR の測定には JEOL の ECA-500(11.75T)を使用し、観測周波数 132.3MHz で行った。4mmφの試料管を用い、three pulse sequence Z-filter 測

Table4.2 Material proportions_with cement paste sample (Plate)

	Sodium Silicate (Concentration)	CO ₂ (week)	Carbonation period (by Fig4.1)
PL_W	-	0	-
PL_W_1w	-	1	before repair
PL_W_2w	-	2	before repair
PL_W_4w	-	4	before repair
Preventive maintenance			
PL_No.1	23%	0	-
PL_No.1_1w	23%	1	after repair
PL_No.1_2w	23%	2	after repair
PL_No.1_4w	23%	4	after repair
PL_No.2	30%	0	-
PL_No.2_1w	30%	1	after repair
PL_No.2_2w	30%	2	after repair
PL_No.2_4w	30%	4	after repair
Post maintenance			
Pre_1w_No.1	23%	1	before repair
Pre_2w_No.1	23%	2	before repair
Pre_4w_No.1	23%	4	before repair

定で、Z-filter Delay 200 μ s, pulse delay 0.1s で行い、³QMAS NMR⁵スペクトルを得た。また、すべてのNMRデータはJEOL製のDelta Softwareを使用してLorentz関数からdeconvolutionおよびピーク面積の積算を行った。

4.2.3.3 FT-IR 測定

FT-IR測定には、JASCO FT/IR-6100の装置を用い、測定にはATRモードを使用した。測定範囲は7800~400 cm^{-1} 、分解能は4.0 cm^{-1} 、積算回数は信号の標準偏差が収束するまで繰り返す自動設定とした。また、分析前にブランクで測定し、分析後各試験体のスペクトルからブランク時のスペクトルをバックグラウンド処理した。

4.2.3.4 Raman 測定

Raman測定にはNanophoton社のRAMAN-11のレーザーラマン顕微鏡を使用した。励起波長は532.07nm、測定範囲は100~4100 cm^{-1} とし、いずれの予備試験において、試料の繰り返し測定により蛍光の影響が収束することを確認して得たスペクトルを分析結果として用いた。

4.3 実験結果

4.3.1 pH の変化

補修による pH の変化を **Table4.3** に示す。全サンプルで炭酸化によって pH が減っているが、補修材の濃度が高いほど炭酸化からの pH 低下が大きくなっている。特に CP_1.0 では pH 12.23 から CP_1.0_4w の pH 11.34 まで、一番大きい差が確認された。また、炭酸化させた後、補修を行なった Pre_carbonation_series でも、補修材の投入によって補修前よりも少し pH が減少している。これは補修材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応およびケイ酸ナトリウムの pH の影響だと考えられる。CP_1.0_4w と Pre_4w_1.0 を比較してみると促進炭酸化期間や投入したケイ酸ナトリウムの濃度は同じだが、その pH は 11.34 と 11.73 として差がある。補修反応が炭酸化による pH 低下に関係していることが予想される。

Table4.3 pH

	pH
None	12.64
None_1w	12.16
None_2w	11.97
None_4w	11.89
CP_2.0	12.35
CP_2.0_1w	11.85
CP_2.0_2w	11.78
CP_2.0_4w	11.70
CP_1.5	12.11
CP_1.5_1w	11.70
CP_1.5_2w	11.54
CP_1.5_4w	11.50
CP_1.0	12.23
CP_1.0_1w	11.47
CP_1.0_2w	11.40
CP_1.0_4w	11.34
Pre_1w_1.0	11.65
Pre_4w_1.0	11.73

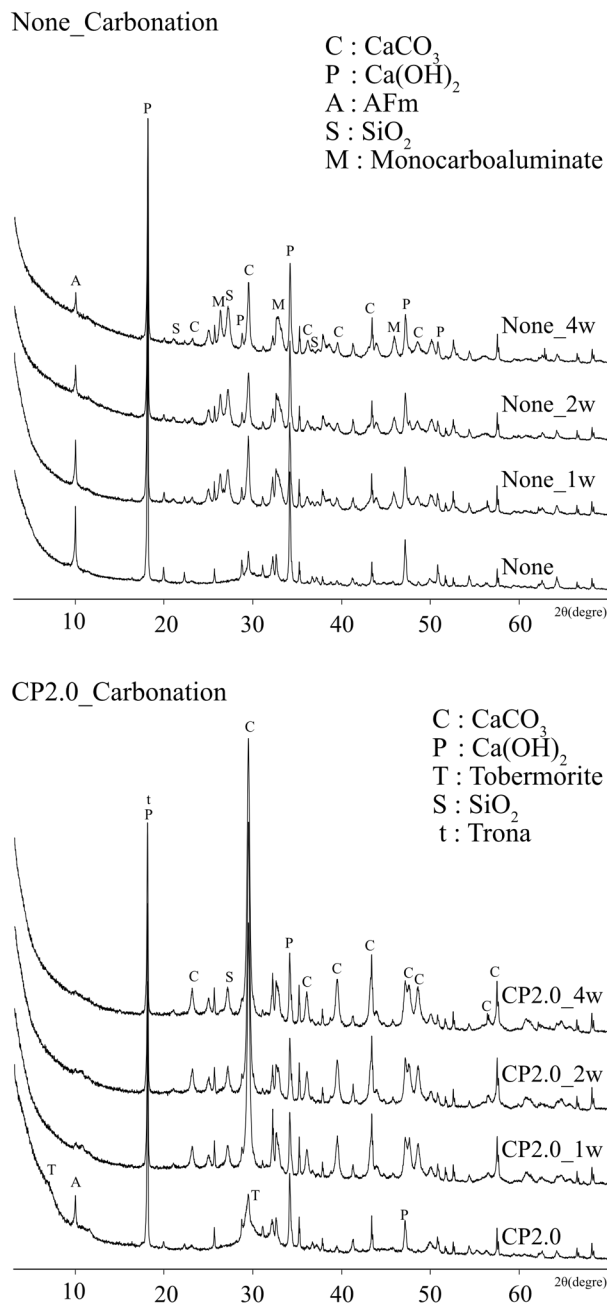


Fig4.2 XRD patterns; None and CP_2.0 (Carbonation)

4.3.2 XRD

促進炭酸化させたサンプルの XRD の結果を Fig4.2 および Fig4.3 に示す。比較のために、炭酸化させる前のサンプルのデータも含ませて示した。まず、補修をしてない None_carbonation では炭酸化によって Portlandite(Ca(OH)₂, 2θ deg 18° , 2

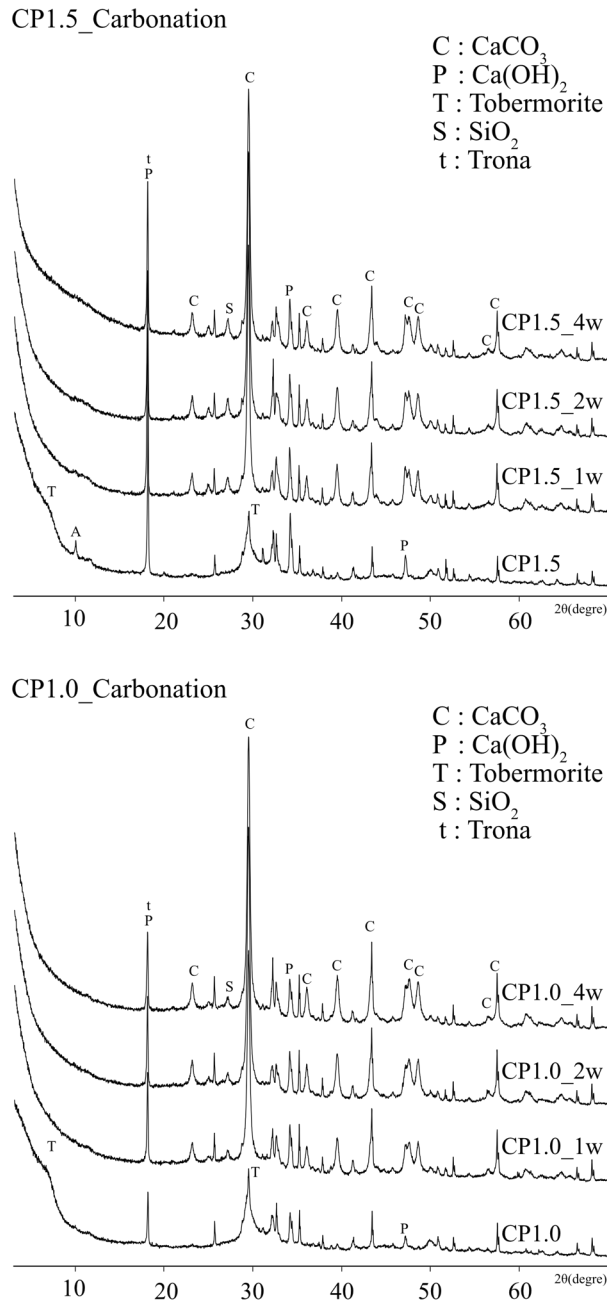


Fig4.3 XRD patterns; CP_1.5 and CP_1.0 (Carbonation)

8° , 34° , 47° , 50.7° , 54.5°)の減少とともに CaCO₃(2θ deg 23.07° , 29.23° , 36.18° , 39.54° , 43.13°)が増加していることが確認され、式(5.1)のような反応から Ca(OH)₂ が炭酸化していることが予想される。さらに、炭酸化によって Quartz(2θ deg 21.31° , 27.10° , 37.08° , 43.36°)が増加していることは⁶、C-S-H が炭酸化

されてCaがなくなったシリカゲルとして現れていることが考えられ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とC-S-Hでの炭酸化が同時に発生していることが見える。また、促進炭酸化期間が長くなるほどAFm(2θ deg 9.8°)のピークが減っていることから CO_2 と反応していることが確認される。ここで CO_2 によって破壊されたAFmのAlはMonocarboaluminate(2θ deg 26.20° , 33.15° , 45.8°)として⁷炭酸化物質になっていることが確認される。

次に、補修を行なったCP_2.0からCP_1.0のサンプルでは、None_carbonationとは少し異なる炭酸化傾向性が確認された。まず、補修反応によって生成された結晶性の高いカルシウムシリケート水和物であるC-S-H(2θ deg 6.6° , 29.3° , 49.7°)⁸⁹のピークがなくなっている。補修したサンプルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークに関しては、炭酸化による急激な減少も確認されない。むしろCP_1.0の場合、促進炭酸化させると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピーク(18° 付近)が少し増加している。これについては、他に生成されるTrona($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)のピークと重なることが予想され¹⁰、補修した場合には炭酸化によって補修材のNa成分が関与する炭酸化物質の生成可能性が考えられる。また、 CaCO_3 の生成に関しては、補修を行なったサンプルがCP_1.0_1wの18.54%、CP_1.0_4wの22.65%まで、None_1wの5.81%、None_4wの6.00%まで、全般的に補修したサンプルが補修してないサンプルに比べて CaCO_3 のピークが高くなっており、生成量が増えていることが確認される。これは、促進炭酸化装置を用いた炭酸化反応では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりC-S-H系物質の炭酸化がより早くなる可能性もあるが^{11, 12}、補修を行なったサンプルはもともと補修材との反応によってNoneに比べて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減っている状態であり、相対的に増えていたカルシウムシリケート系の水和物が増えているため、実際の CO_2 環境でもカルシウムシリケート系水和物の炭酸化が優先する可能性がある。この仮定から単純に考えてみるとカルシウムシリケート系水和物の炭酸化による SiO_2 の生成量は補修を行なったサンプルの方が高くなることが予想される。しかし、補修を行なったサンプルも炭酸化によって SiO_2 のピークが検出されるが、その量はNoneに比べて少ない。また、CP_2.0_carbonationよりCP_1.0_carbonationの方が、言い換えると補修材の濃度が高いほど SiO_2 の生成量が低くなっている。この結果から補修を行なったサンプルの炭酸化による構造や組成変化について検討が必要と考えられる。また、CP_2.0およびCP_1.5のAFmのピークもなくなることが確認された。

すでに炭酸化させたサンプルに補修反応を行なったPre_carbonation_seriesのXRD結果をFig4.4に示す。ここで、Pre_1w_1.0はNone_1wの粉末をC/S=1.0の比率で補修したサンプルであり、Pre_4w_1.0はNone_4wの粉末をC/S=1.0で補修したサンプルである。比較のため、None_1wおよび4wも含ませて示した。まず、第3章で確認されたように補修材との反応によってAFmのピークが減っており、Ca(O

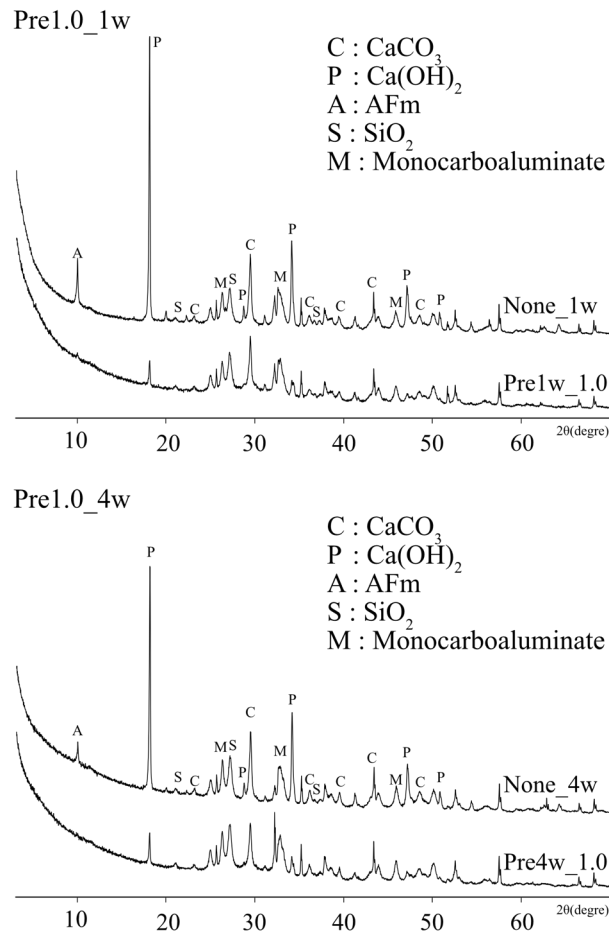


Fig4.4 XRD patterns; Pre_series (Carbonation)

H₂も減少していることから補修材とCa(OH)₂が反応して新しい水和物を生成していることが予想される。しかし、Pre_carbonation_seriesではCP_seriesで確認された結晶性のC-S-Hのピークは検出されていないことから、カルシウムシリケート系生成される水和物の構造や組成は異なることが予想される。また、すでに炭酸化させたサンプルに補修反応を行なった場合、CaCO₃のピークも少し減っていることが確認されるが、これはケイ酸塩系の補修材がCaCO₃のCaと反応する可能性があるが、XRDピークの軽微な変化に対して詳しく検討する必要があると考えられる。

4.3.3 NMR

4.3.3.1 ²⁷Al NMR

²⁷Al NMRの結果をTable4.4およびFig4.5からFig4.10に示す。比較のために第3章で説明した炭酸化していないサンプルの結果も含ませて示す。

Table4.4 ²⁷Al NMR chemical shift and relative intensities (None and CP_Carbonation)

	Al[4] (ppm)	Al[4] (%)
None_1w	56.0	41.8
None_2w	55.7	42.8
None_4w	55.8	45.3
CP_2.0_1w	56.5	50.3
CP_2.0_2w	56.6	55.4
CP_2.0_4w	56.5	56.8
CP_1.5_1w	57.0	57.4
CP_1.5_2w	57.0	63.8
CP_1.5_4w	56.7	66.4
CP_1.0_1w	56.7	69.5
CP_1.0_2w	57.0	76.0
CP_1.0_4w	56.9	79.0

	Al[6]							
	Al[6]a (ppm)	Al[6]a (%)	Al[6]b (ppm)	Al[6]b (%)	Al[6]c (ppm)	Al[6]c (%)	Al[6]d (ppm)	Al[6]d (%)
None_1w	10.7	9.6	9.9	31.8	6.6	10.0	3.4	6.7
None_2w	12.1	0.7	9.9	25.7	7.0	14.1	3.5	16.7
None_4w	12.0	1.2	9.9	18.1	6.9	17.2	3.4	18.1
CP_2.0_1w	10.5	7.0	9.9	19.6	6.2	14.1	2.8	9.0
CP_2.0_2w	11.9	0.9	10.1	18.8	6.2	15.5	2.8	9.4
CP_2.0_4w	12.1	0.7	10.1	12.5	6.2	18.7	2.6	11.4
CP_1.5_1w	10.8	10.9	10.0	21.8	5.8	6.9	2.7	3.0
CP_1.5_2w	11.5	4.8	10.1	18.5	6.1	8.3	2.8	4.7
CP_1.5_4w	12.0	2.1	10.1	14.6	6.2	11.3	2.7	5.6
CP_1.0_1w	11.9	3.1	10.0	20.2	6.6	3.9	3.9	3.4
CP_1.0_2w	11.7	5.5	10.1	13.7	6.2	2.8	3.2	2.0
CP_1.0_4w	12.1	3.5	10.2	10.3	6.4	4.4	2.8	2.7

まず、Fig4.5 の補修してない None_carbonation では促進炭酸化によって Al[6]範囲の AFm(9.9ppm)が None_1w の 31.8%から None_4w では 18.1%まで減っており、A

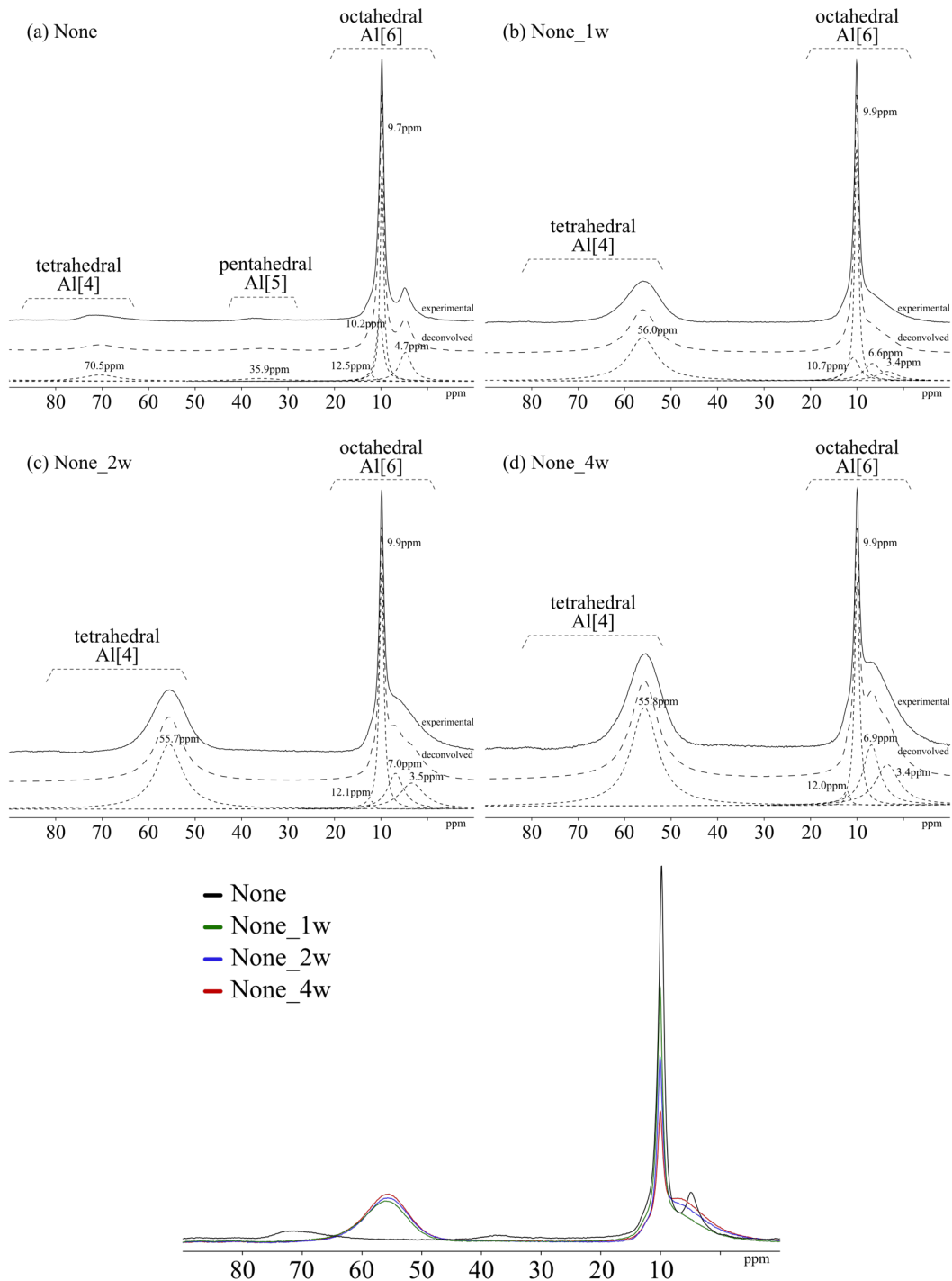


Fig4.5 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (None_carbonation)

l[6]の 6.9ppm(None_1w: 10.0%→ None_4w: 17.2%)、3.4ppm(None_1w: 6.7%→ Non e_4w: 18.1%)付近および Al[4]の 55.8ppm(None_1w: 41.8%→ None_4w: 45.3%)付近

第4章 ケイ酸塩系表面含浸材との反応が炭酸化に与える影響の検討

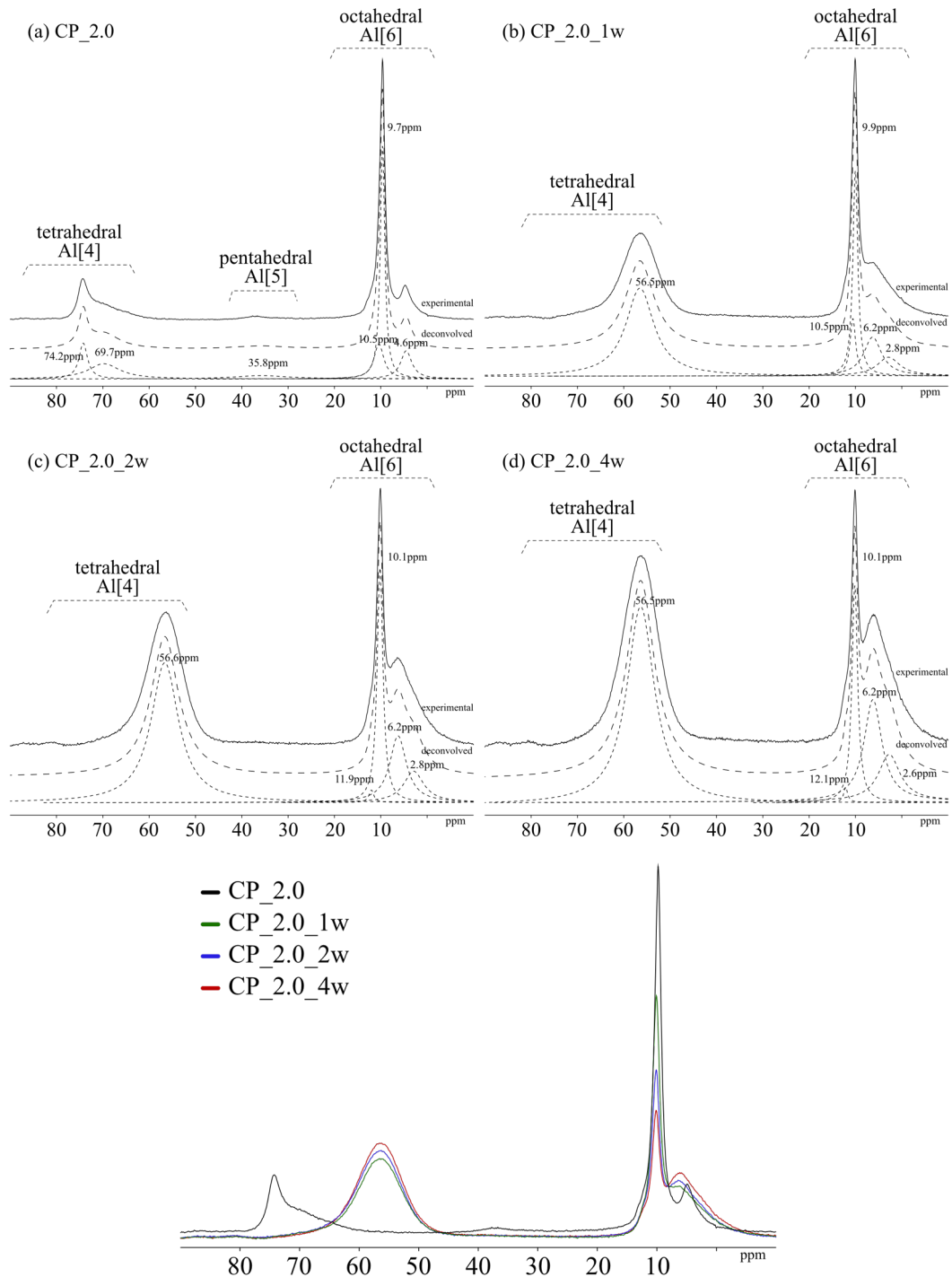


Fig4.6 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (CP_2.0_carbonation)

の新しいピークが増えている。3.4ppm 付近のピークについて、Al[6]のピークは C-A-S-H 構造の interlayer 部分として現れていることが報告されており¹³、6.9ppm は X

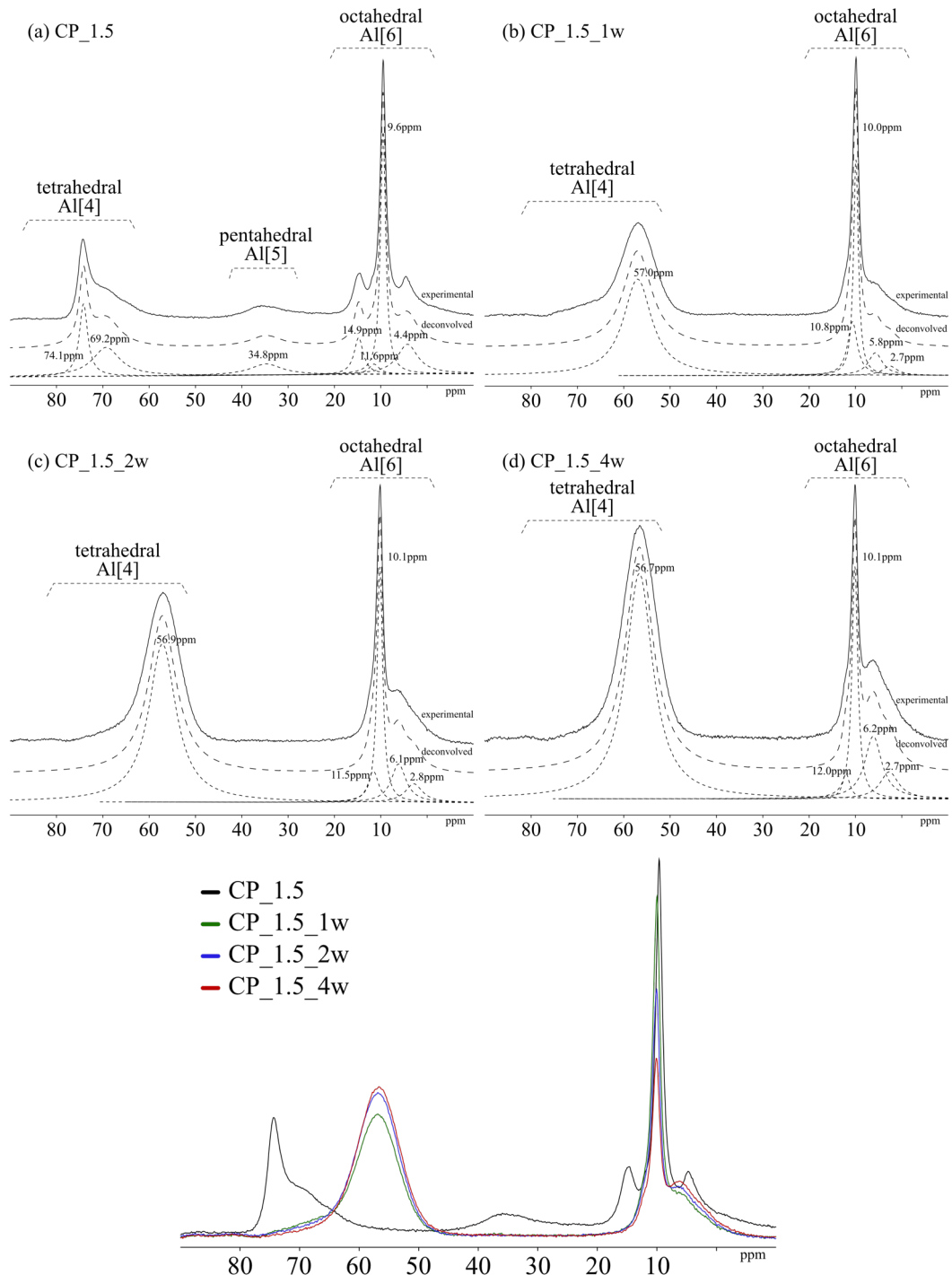


Fig4.7 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (CP_1.5_carbonation)

RDの結果からも検出されたAFmの炭酸化からのmonocarboaluminate($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$)だと予想される。また、Al[4]の範囲で現れている55ppm付近の広い

第4章 ケイ酸塩系表面含浸材との反応が炭酸化に与える影響の検討

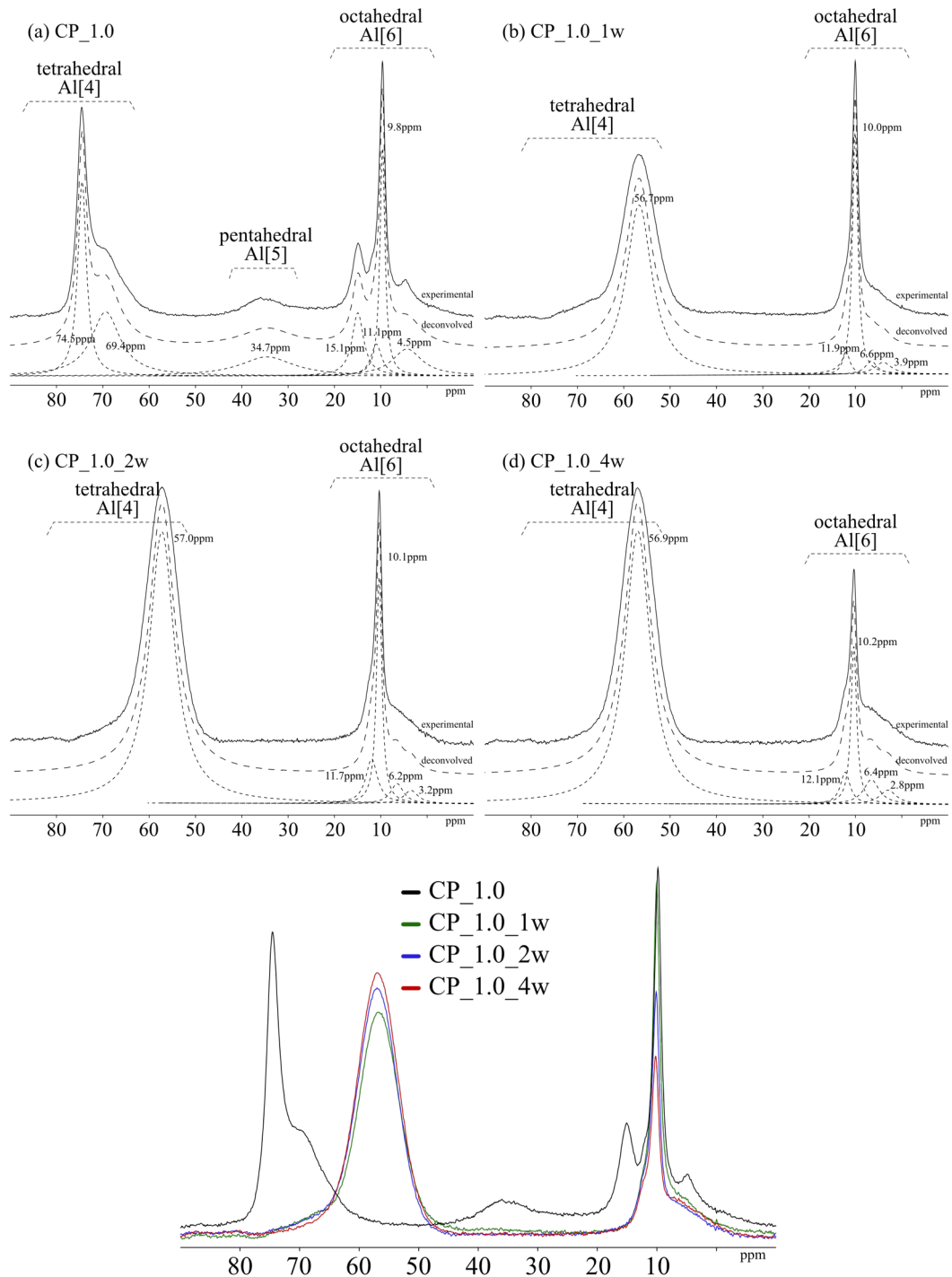


Fig4.8 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (CP_1.0_carbonation)

ピークは四面体として現れる $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ あるいは¹⁴、Al四面体としてシリケート系物質と結合しているアルミノシリケート系の Al[4]の可能性がある。第3章での結

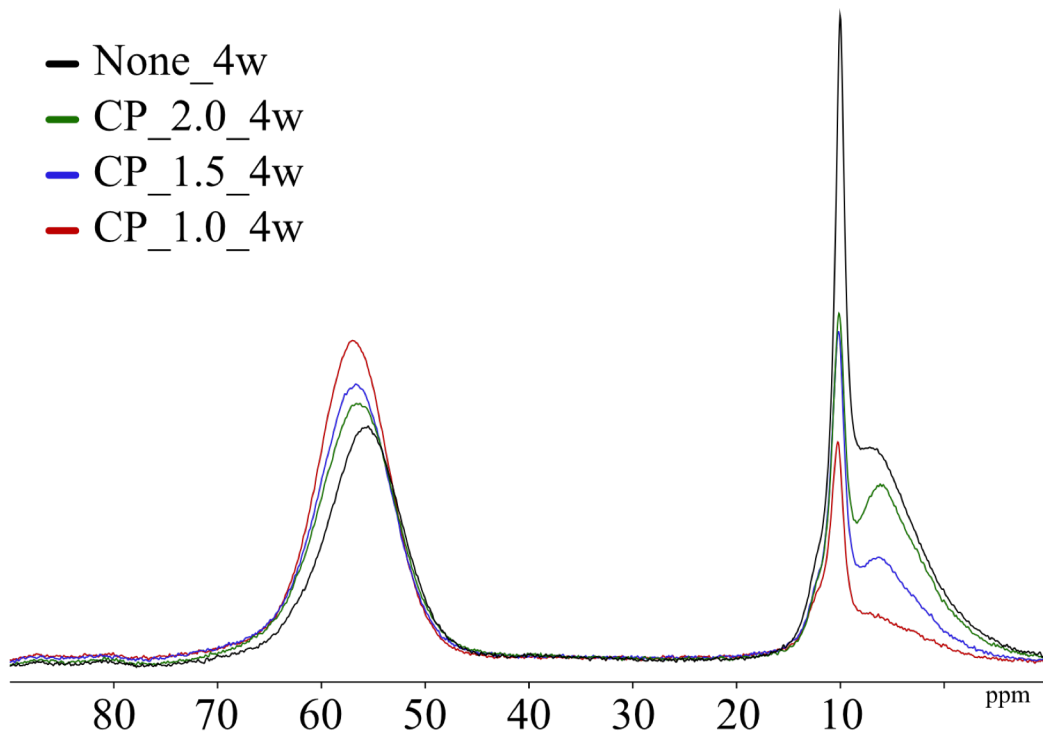


Fig4.9 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (None_4w and CP_series_4w)

果から考えてみると、None サンプルの Al は、ほぼ AFm や TAH^{15} として検出されており、C-S-H への置換は確認されていないが、C-S-H の炭酸化によって Al[4] の比率が全体 Al 量の 40% 以上に増えており、Ca がなくなった Si 四面体と結合していく可能性があるが、普通のセメントペーストが炭酸化してアルミノシリケート系水和物が生成される既往文献は見つけないし、XRD など他の測定結果からも証拠が確認されていないことから、 ^{27}Al NMR 結果から判断することは無理がある。 ^{29}Si NMR の結果などの比較および追加研究が必要と考えられる。Al[4] の比率は促進炭酸化期間が長くなるほど少し増加している。

Fig4.6 から Fig4.8 に示した補修を行なった CP_series_carbonation でも、促進炭酸化期間によって Al[6] では 10ppm 付近の AFm のピークが減り、6ppm および 3ppm 付近の monocarboaluminate のピークが増えているが、全般的に Al[6] の比率は None_4w の 54.7% よりは少ないし、補修材の濃度が高いほど少なくなっている。また、Al[4] の比率も促進炭酸化期間によって増えており、その比率が CP_2.0_4w の 56.8%、CP_1.5_4w の 66.4% および CP_1.0_4w の 79% まで補修材の濃度が高いほど高くなっている。これは、第3章で確認したように補修材の Na 成分によって C-A-S-H として置換されていた Al[4] 以外に、AFm や他の物質の炭酸化から Al[4] が増えて

Table4.5 ²⁷Al NMR chemical shift and relative intensities (Pre_carbonation_1.0)

	Al[4]			
	Al[4]a (ppm)	Al[4]a (%)	Al[4]b (ppm)	Al[4]b (%)
Pre_1w_1.0	64.1	25.6	59.2	40.0
Pre_4w_1.0	62.3	29.5	58.0	37.9

	Al[6]							
	Al[6]a	Al[6]a	Al[6]b	Al[6]b	Al[6]c	Al[6]c	Al[6]d	Al[6]d
	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
Pre_1w_1.0	11.9	10.8	10.0	21.6	7.3	0.6	5.3	1.3
Pre_4w_1.0	12.2	9.5	10.0	18.2	7.7	2.5	5.4	2.4

いることが考えられる。しかし、補修を行なったサンプルでも炭酸化前に 74ppm および 69ppm 付近の二箇所を検出された Al[4]は 57ppm 付近のピークで検出されている。C-A-S-H での Ca が炭酸化によってなくなっていくことから、置換されていた Al[4]の構造も変化し、アルミノシリケート系に近い構造になっている可能性が考えられる¹⁶。また、**Fig4.9** で示した None_4w と CP_series_4w の比較をみると Al [4]のピークが 55~56ppm 付近の None に比べて、CP_series_4w では 56.6~57ppm 付近として左の方に微妙にずれていることが補修材の濃度にかかわらず一定に確認されており、補修したサンプルの炭酸化による Al[4]周りの構造が補修材の成分によって変化している可能性が考えられ、補修材の Na 成分の影響が予想される。また、第3章の補修してないサンプルでは Al[5]が全体 Al 量のうち 6~13%ぐらい検出されたが、炭酸化によってなくなり、促進炭酸化させた全サンプルで Al[5]のピークは検出されてない。

次はすでに炭酸化させたセメントペーストを補修した Pre_carbonation_series の結果を **Table4.5** および **Fig4.10** に示す。比較のために、補修前の None_1w および None_4w の結果も一緒に示した。まず、None_1w で 32%以上の AFm は、補修材との反応によって Pre_1w_1.0 では 21.6%と減っている。これは第3章で議論したように補修材の Na 成分によって AFm が崩壊していると考えられる。AFm 以外にも、None サンプルで炭酸化によって生成された 6~7ppm 付近の monocarboaluminate が None_1w の 10.0%から Pre_1w_1.0 では 0.6%まで、None_4w の 17.2%から Pre_4w_1.0 では 2.5%まで、ほとんどの量が減少した。これは、XRD の結果から考えてみると Ca (OH)₂ の Ca だけではなく CaCO₃ の Ca も補修材との反応に関与しており、 monocarboaluminate からも Ca が溶出され補修材と反応し、²⁷Al NMR のピークとして mon

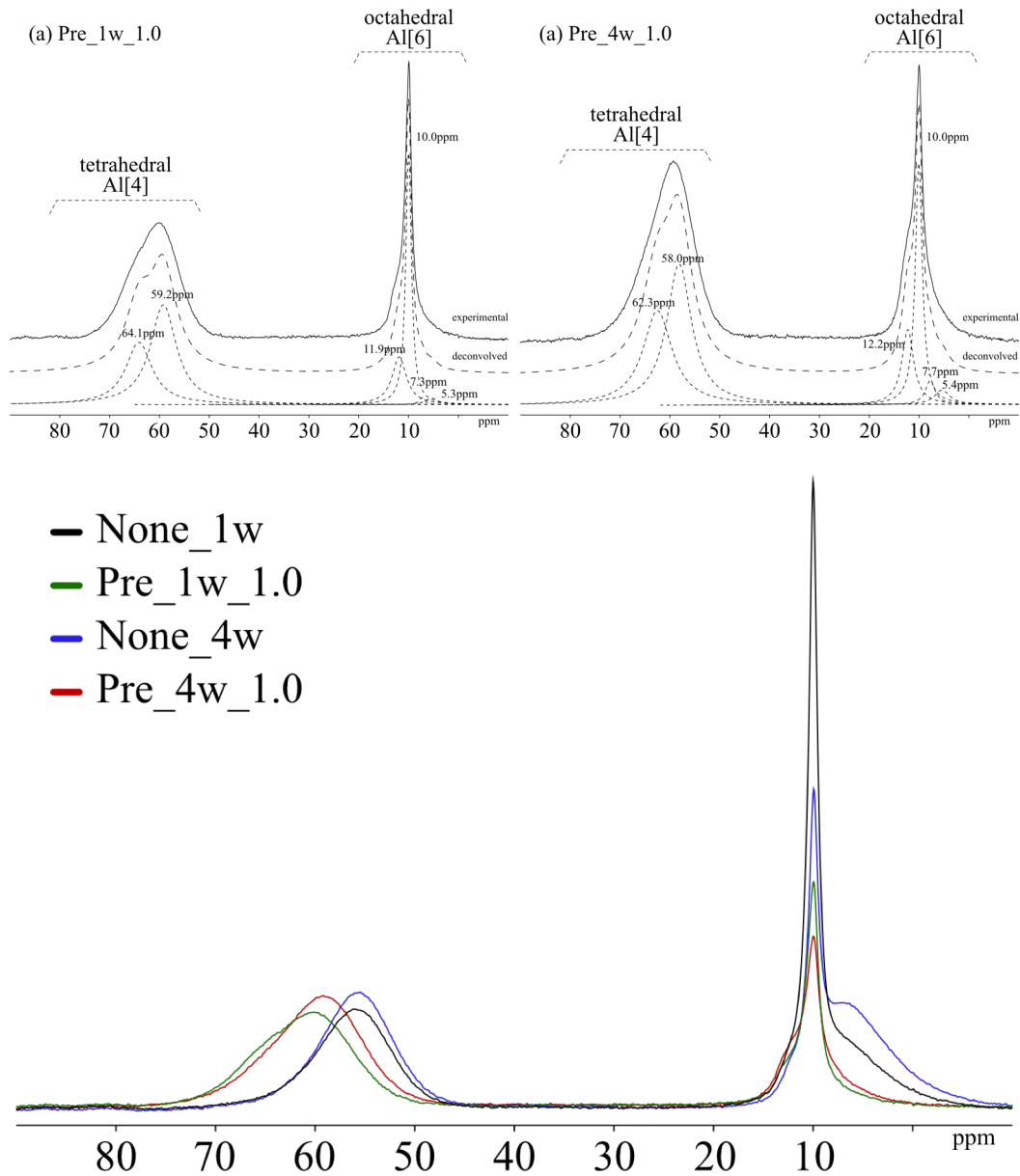


Fig4.10 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (None_carbonation and Pre_series_carbonation)

ocarboaluminate が減っている可能性が考えられる。

減少した Al は Al[4]範囲で、None_1w の 42%から Pre_1w_1.0 の 66%、None_4w の 45.3%から Pre_4w_1.0 の 67.4%まで増えていることから、Al が四面体として補修材との反応から生成される新しいカルシウムシリケート系水和物と結合していることが予想される。しかし、Pre_carbonation_series での Al[4]ピークは 62~64ppm 付近と 58~59ppm 付近の二箇所で現れており、そのピークは上記に説明した None_carbo

Table4.6 Quantification of Al[6] and Al[4] (Carbonation samples)

	Al[4] (%)	Al[6] (%)	Al[4] (mol, 10 ⁻²)	Al[6] (mol, 10 ⁻²)
None_1w	41.8	58.2	1.87	2.60
None_2w	42.8	57.2	1.91	2.55
None_4w	45.3	54.7	2.02	2.44
CP_2.0_1w	50.3	49.7	2.24	2.22
CP_2.0_2w	55.4	44.6	2.47	1.99
CP_2.0_4w	56.8	43.2	2.53	1.93
CP_1.5_1w	57.4	42.6	2.56	1.90
CP_1.5_2w	63.8	36.2	2.85	1.62
CP_1.5_4w	66.4	33.6	2.96	1.50
CP_1.0_1w	69.5	30.5	3.10	1.36
CP_1.0_2w	76.0	24.0	3.39	1.07
CP_1.0_4w	79.0	21.0	3.53	0.94
Pre_1w_1.0	65.7	34.3	2.93	1.53
Pre_4w_1.0	67.4	32.6	3.01	1.45

ation や CP_series_carbonation のピークとは差があり、さらに、第3章で説明した同じ濃度で補修したままの CP_1.0 の Al[4]ピーク(74ppm および 70ppm)とも差がある。None_carbonation と比べて 3~9ppm、CP_carbonation_series と比べて 1~6ppm まで左の方に移動しており、このピークについては、Al とともに Na も Si に結合しているアルミノシリケート系水和物(thomsonite; NaCa₂Al₅Si₅O₂₀•6H₂O, natrolite; Na₂Al₂Si₃O₁₀•2H₂O, gmelinite; Na₂Al₂Si₄O₁₂•6H₂O, albite; NaAlSi₃O₈, anorthite; CaAl₂Si₂O₈)のピークと似ている¹⁶。この物質と完全に同一な物質になっているのは無理があるが、組成や構造が似ている可能性が考えられる。炭酸化によって Ca²⁺が溶出し、補修材の投入によって Na⁺や Al³⁺が結合する可能性が考えられるが、²⁹Si NMR の結果や ²³Na 3QMAS NMR の結果との比較を通じて Al 周り構造の検討が必要と考えられる。また、Pre_carbonation_series でも Al[5]範囲のピークは検出されていない。最後に、各サンプルの Al[6]、Al[4]の比率および Al₂O₃ の含有量からの定量を **Table4.6** に示す。

4.3.3.2 ²⁹Si NMR

None_carbonation および CP_series_carbonation の ²⁹Si NMR 結果を **Table4.7**、**Table4.8** および **Fig4.11** から **Fig4.14** に示す。

Table4.7 ²⁹Si NMR chemical shift and relative intensities (None_4w and CP_series)

	Q ₀ ~Q ₂					
	Q ₀ (ppm)	Q ₀ (%)	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)	Q ₂ (ppm)	Q ₂ (%)
None_1w	-70.9	21.4	-82.5	2.7	-85.4	2.7
None_2w	-70.7	18.3	-82.6	0.8	-84.7	2.8
None_4w	-71.1, -72.1	14.2	-79.6	0.5	-85.5	3.1

	Q ₃ ~Q ₄			
	Q ₃ (ppm)	Q ₃ (%)	Q ₄ (ppm)	Q ₄ (%)
None_1w	-102.2	41.2	-110.8	32.0
None_2w	-100.7	50.7	-109.5	27.4
None_4w	-102.2	59.0	-109.8	23.2

まず、**Table4.7** および **Fig4.11** の None_carbonation では、炭酸化前に C-S-H として現れた Q₁ から Q₂ から Ca²⁺が溶出され、-100ppm の Q₃ および -110ppm の Q₄¹⁷に重合している。Q₃ と Q₄ の比率について None_1w の 41.2%の Q₃ の相対比率が None_2w および None_4w で 50.7%、59.0%まで増えており、Q₄ の相対比率は None_1w の 32.0%、None_2w の 27.4%および None_4w の 23.2%まで減少している。しかし、Fig 4.11 の d)に示した各サンプルの比較を見ると Q₄ 範囲の絶対値はあまり変わってない。増えている Q₃ について、Q₀ のクリンカーの減少から考えて見ると、促進炭酸化させてない None の 25.7%(Table3.11)から None_1w の 21.9%、None_2w の 18.3%および None_4w の 13.6%まで減っていることが確認される。減っている Q₀ は式(4.2)¹⁸に示したように C₂S や C₃S が CO₂ と直接反応して炭酸化しており、Calcite 系 CaCO₃ と結合している SiO₂ がピークとして Q₃ の範囲で現れている可能性が考えられる。

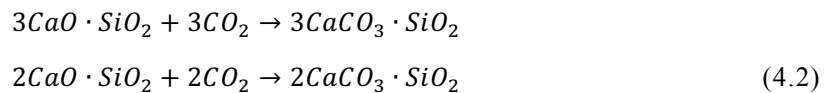


Table4.8、**Fig4.12** から **Fig4.14** に示す補修した CP_series_carbonation でも Q₁ および Q₂ のピークが Q₃ および Q₄ として重合しており、C-S-H 系水和物の炭酸化が確認されるが、None_1w で 3%程度の Q₂ は CP_2.0_1w の 8.9%、CP_1.5_1w の 11.7% および CP_1.0_1w の 16.1%まで、補修材の濃度が高いほど重合してない Q₂ の比率が高い。これは単純に補修材によって各サンプルでの C-S-H の絶対量が増えている

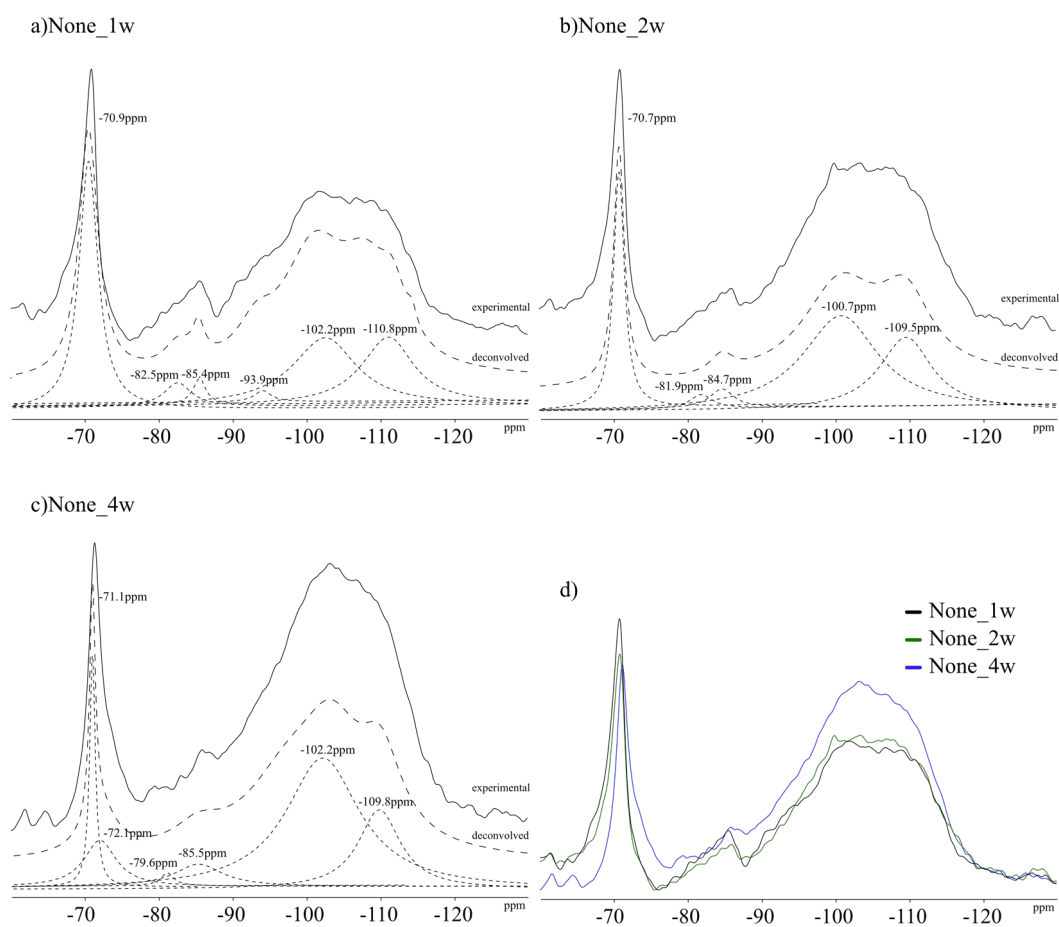


Fig4.11 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (None_carbonation)

ことが原因だと考えられる。また、補修したサンプルの Q_0 でも CP_2.0 では 1.5%、CP_1.5 では 1.0% および CP_1.0 では 3% ぐらい減っているが、その減少量は None より少ない。ここで、NMR のデータで Q_0 がちょっと増加していることはピークのノイズからの誤差だと考えられる。

補修したサンプルの Q_3 と Q_4 ピークについて、 $Q_3(1\text{Al})(-89\sim-92\text{ppm})$ 、 $Q_3(0\text{Al})(-94\sim-100\text{ppm})$ 、 $Q_3(1\text{H})(-103\text{ppm})$ および $Q_4(\text{Quartz}, -107\text{ppm})$ 、 $Q_4(-110\text{ppm})$ などが議論^{16, 19, 20, 21}されている。また、アルミノシリケート系物質のピークとして、 $Q_4(4\text{Al})(-80\sim-85\text{ppm})$ 、 $Q_4(3\text{Al})(-85\sim-98\text{ppm})$ 、 $Q_4(2\text{Al})(-93\sim-103\text{ppm})$ 、 $Q_4(1\text{Al})(-96\sim-110\text{ppm})$ および $Q_4(0\text{Al})(-100\sim-120\text{ppm})$ が議論されている。本結果でも $Q_3(1\text{Al})$ 、 $Q_3(0\text{Al})$ 、 $Q_3(1\text{H})$ 、 Q_4 などのピークが確認された。しかし、重なっている各ピークを分離、確定することは難しさがある。ここでは全般的に $-92\sim-104\text{ppm}$ 範囲のピークを Q_3 として、それ以上のピークを Q_4 として説明する。

Table4.8 ²⁹Si NMR chemical shift and relative intensities (CP_series_carbonation)

	Q ₀ ~Q ₂					
	Q ₀ (ppm)	Q ₀ (%)	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)	Q ₂ (ppm)	Q ₂ (%)
CP_2.0_1w	-70.3	20.2	-79.1	3.4	-84.2	8.9
CP_2.0_2w	-70.2	18.8	-78.5	0.7	-84.1	7.5
CP_2.0_4w	-70.0	18.7	-79.2	0.8	-84.1	4.2
CP_1.5_1w	-70.6	17.7	-79.7	6.0	-84.4	11.7
CP_1.5_2w	-69.8	17.8	-79.2	2.9	-83.7	7.4
CP_1.5_4w	-69.8	16.7	-79.2	1.1	-83.9	4.8
CP_1.0_1w	-70.7	14.3	-79.5	3.1	-84.3	16.1
CP_1.0_2w	-70.5	13.6	-79.4	1.0	-84.6	7.3
CP_1.0_4w	-71.1	11.1	-78.6	0.6	-84.8	6.3

	Q ₃ (1Al)	Q ₃ (1Al)	Q _{3a}	Q _{3a}	Q _{3b}	Q _{3b}	Q ₃ (1H)	Q ₃ (1H)
	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
CP_2.0_1w	-91.9	1.5	-97.2	19.8	-100.6	3.6	-104.2	17.4
CP_2.0_2w	-94.1	9.4	-98.2	10.9	-100.7	6.3	-104.4	14.4
CP_2.0_4w	-94.7	19.3	-98.2	3.9	-100.4	5.8	-103.2	10.6
CP_1.5_1w	-93.7	2.9	-97.6	13.2	-	-	-101.6	15.8
CP_1.5_2w	-93.3	6.0	-97.7	19.3	-	-	-102.3	17.6
CP_1.5_4w	-94.5	14.8	-98.5	15.3	-101.3	11.7	-104.9	8.7
CP_1.0_1w	-92.2	4.0	-96.6	11.4	-99.8	14.8	-103.3	9.6
CP_1.0_2w	-93.0	7.2	-96.2	11.6	-99.2	14.5	-102.3	9.1
CP_1.0_4w	-92.2	9.8	-97.2	21.8	-100.9	15.0	-104.5	13.5

補修したサンプルの Q₃ と Q₄ ピーク比率の変化を確認すると、補修材の濃度によって異なる傾向性が確認された。まず、**Fig4.12** の CP_2.0_carbonation の場合、Q₃ の相対比率が(Q₃(1Al)+Q_{3a}+Q_{3b}+Q₃(1H))CP_2.0_1w の 42.3%、CP_2.0_2w の 41.0%および CP_2.0_4w の 39.6%まで約 3%が減少し、Q₄(Q_{4a}+Q_{4b}+Q_{4c}+Q_{4d})では CP_2.0_1w の 25.2%、CP_2.0_2w の 32.0%および CP_2.0_4w の 36.7%まで、約 11%が増加して、Q₄ の相対的な増加率が高くなる。**Fig4.12** の d)に示した比較からでも、炭酸化期間が長くなるほど Q₃ 範囲に対して Q₄ 範囲の絶対値が高くなることが確認される。これは他の文献でも確認される C-S-H 系水和物の一般的な炭酸化挙動として、Q₂ から Ca²⁺が CaCO₃化して Q₃になり、また Q₃からの Ca²⁺が CaCO₃化していると考え

Table4.8 ²⁹Si NMR chemical shift and relative intensities (CP_series_carbonation)

	Q _{4a} (ppm)	Q _{4a} (%)	Q _{4b} (ppm)	Q _{4b} (%)	Q _{4c} (ppm)	Q _{4c} (%)	Q _{4d} (ppm)	Q _{4d} (%)
CP_2.0_1w	-108.4	12.3	-110.9	3.8	-112.8	9.1	-	-
CP_2.0_2w	-	-	-109.4	20.9	-112.8	11.1	-	-
CP_2.0_4w	-107.5	16.2	-110.7	13.5	-113.9	6.9	-	-
CP_1.5_1w	-105.7	9.3	-110.1	20.6	-114.0	2.9	-	-
CP_1.5_2w	-106.8	14.1	-110.1	11.0	-113.4	3.9	-	-
CP_1.5_4w	-107.5	8.7	-110.0	9.0	-112.5	9.2	-	-
CP_1.0_1w	-106.2	6.4	-109.2	11.1	-112.6	9.2	-	-
CP_1.0_2w	-105.1	9.8	-108.5	14.7	-111.8	8.9	-114.9	-
CP_1.0_4w	-107.9	10.0	-110.4	7.9	-113.1	3.9	-	-

られる。次に **Fig4.13** の CP_1.5_carbonation を確認して見ると、Q₃ では CP_1.5_1w の 31.9%、CP_1.5_2w の 42.9%および CP_1.5_4w の 50.6%まで、約 19%が増加し、Q₄ では CP_1.5_1w の 32.7%、CP_1.5_2w の 29.0%および CP_1.5_4w の 26.9%まで、約 6%が減少している。しかし、**Fig4.13** の d)に示した比較では Q₃、Q₄ の絶対値は増加していることから Q₄ の相対比率の減少は、Q₃ の増加率に対して Q₄ の増加率が低いからだと考えられる。また、**Fig4.14** の CP_1.0_carbonation の場合にも、Q₃ では CP_1.0_1w の 39.9%、CP_1.0_2w の 42.4%および CP_1.0_4w の 60.2%まで約 20%が増加し、Q₄ では CP_1.0_1w の 26.7%、CP_1.0_2w の 35.6%および CP_1.0_4w の 21.8%まで相対的に少し減っている。さらに、**Fig4.12** の CP_2.0_4w と **Fig4.13** の CP_1.5_4w の Q₃ および Q₄ 範囲でもピークの形を見ると CP_2.0_4w では相対的に右の Q₄ 範囲の面積が大きくなるが、CP_1.5_4w では、ほぼ同じ高さが確認される。もちろん、この高さから積算面積を見計らうのは無理があるが、CP_1.0_carbonation でもこの傾向性が確認される。**Fig4.14** の d)をみても、炭酸化によって Q₃ および Q₄ 範囲の絶対面積が大きくなるが、Q₄ より Q₃ 範囲の高さが相対的に高くなっている。これは、CP_1.5_carbonation や CP_1.0_carbonation でも Q₂ から Ca²⁺が CaCO₃化して Q₃ になり、また Q₃ からの Ca²⁺が CaCO₃化して Q₄ になっているが、これ以外に Ca²⁺が CaCO₃化し、Ca がなくなった Si 四面体が Ca より結合力が低い物質と結合して、Q₃ 範囲のピークとして現れている可能性がある。この仮説に対して、W. Nocuń-Wczelik⁹ は Na イオンが存在している環境で、Na⁺が C-S-H に入り込み構造的変化をもたらす可能性について指摘している。また、第3章で確認されたように補修によって形成される C-S-H 系水和物の場合、Na⁺の影響で Si⁴⁺と Al³⁺が置換され、C-A

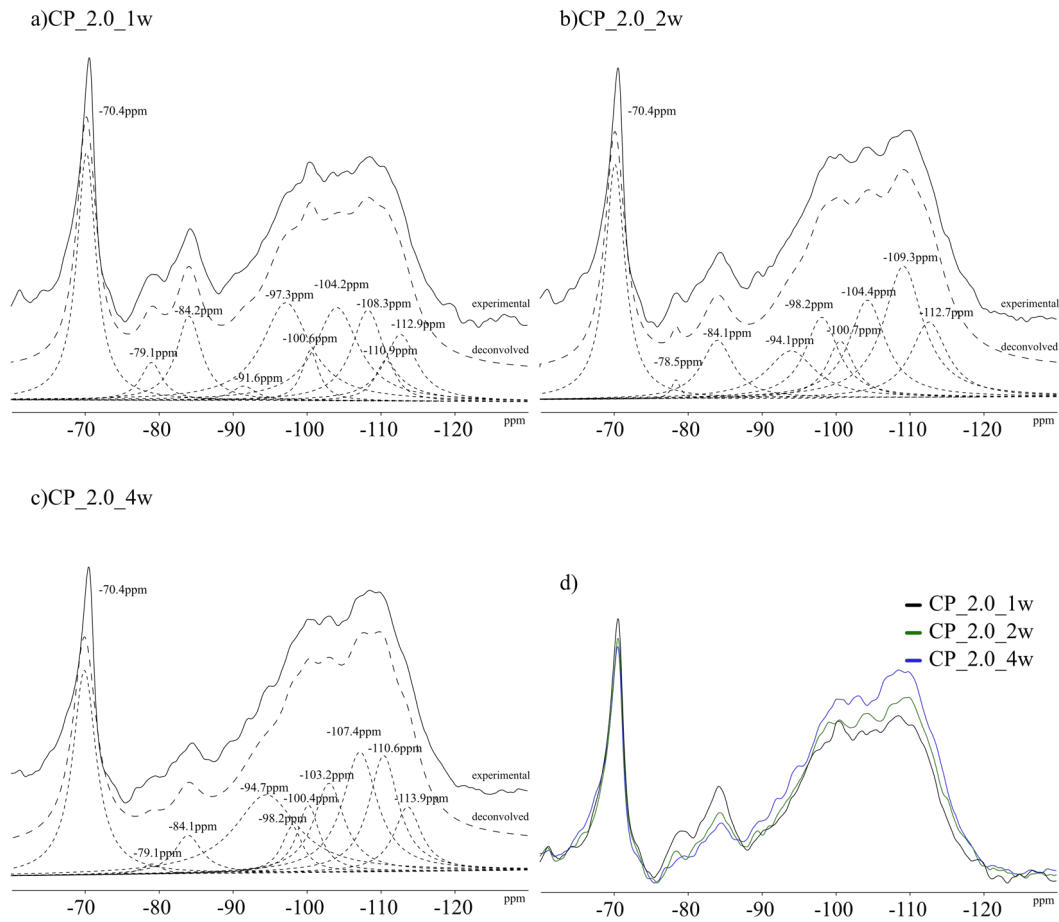


Fig4.12 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (CP_2.0_carbonation)

-S-H 構造に近づいているが、この置換に対して、 Si^{4+} と Al^{3+} の電荷バランスが合わなくなり、電荷バランスを合わせるために Na^+ が吸着する^{22, 23}。この状態は Na^+ の吸着によって炭酸化する際に C-S-Hでの Ca^{2+} の溶出が促進される可能性があり^{24, 25}、炭酸化によって溶出される Ca^{2+} の代わりに Na^+ や Al^{3+} が入り込み、Ca-modified SiO_2 の構造が変わっていることが予想される²⁶。補修材濃度が高いほど Na^+ の混入量が多く、4.3.3.1の²⁷Al NMRで確認されたように四面体として存在する Al^{3+} も多くなっていることから、補修材の濃度が高いほど Al が関与している範囲のピークが高くなることが予想される。Al が関与しているピークについて、他の文献でもよく議論している $\text{Q}_3(1\text{Al})$ のピークを見ると、CP_2.0_carbonation では 1.5%から 9.4%、19.3%まで、CP_1.5_carbonation では 2.9%から 6.0%、14.8%まで、CP_1.0_carbonation では 4.0%から 7.2%、9.8%まで増えている。しかし、²⁷Al NMRの結果から考えて見ると、補修材の濃度が高い CP_1.0_carbonationの方が四面体として存在す

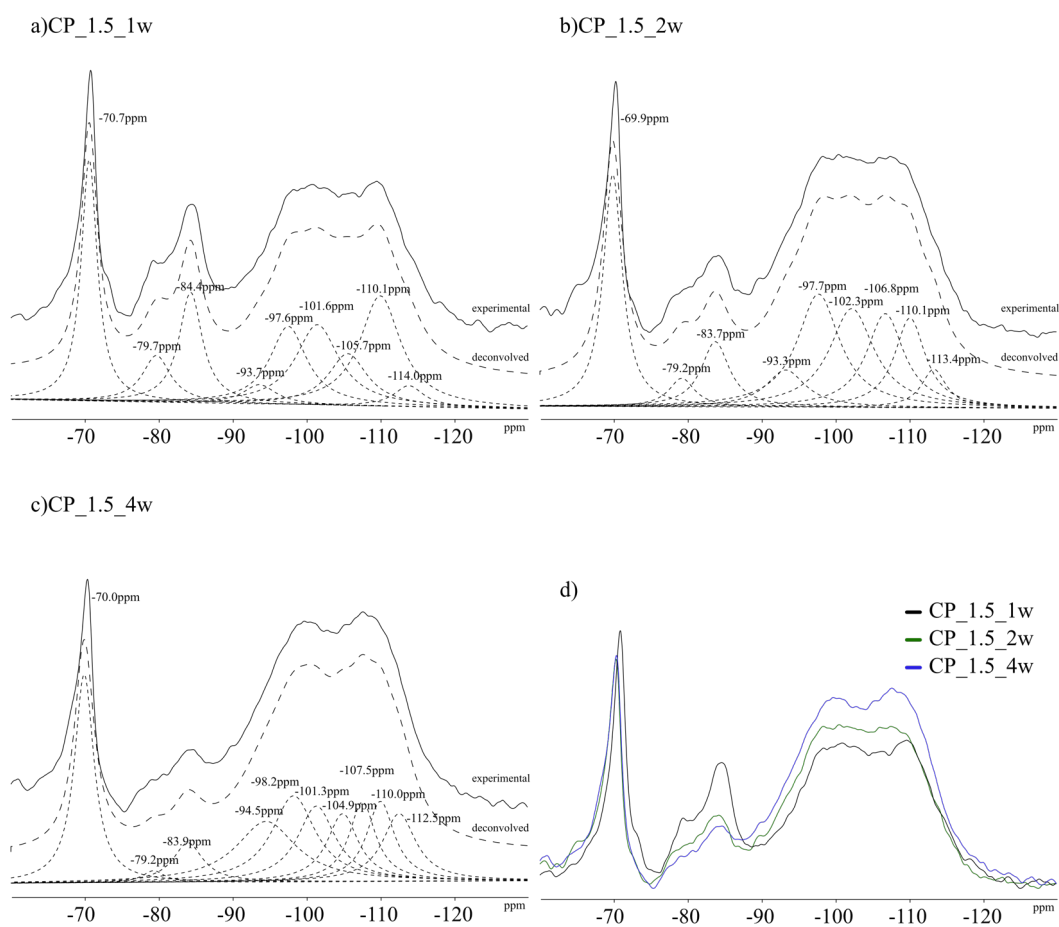


Fig4.13 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (CP_1.5_carbonation)

る Al が多いが、 $\text{Q}_3(1\text{Al})$ のピークでは、補修材の濃度が高いほど、4 週間炭酸化させたサンプルでの比率が低くなっている。これは4 週間まで炭酸化が進むと、Si 四面体が Q_4 まで重合され、Al が結合した $\text{Q}_4(m\text{Al})(m=0, 1, 2, 3, 4)$ のピークになっている可能性がある。さらに、補修材の濃度が高いほど Na^+ も多くなり、炭酸化による Na^+ の吸着も関係している可能性がある。しかし、上記に記述したように $\text{Q}_4(m\text{Al})$ のピークやアルミノシリケート系水和物のピークは他のピークと重なっており、ピークを断言することは困難である。このことから、全般的に Q_3 範囲のピークが、補修材濃度が高いほど大きくなり、炭酸かによって溶出した Ca^{2+} の代わりに Al^{3+} および Na^+ が結合していくことが予想されるが、詳しいピークとして説明することは本研究の測定条件では無理があり、2次元の ^{29}Si MQMAS NMR や ^{23}Na 3QMAS NMR などの測定から、追加研究が必要と考えられる。

次はすでに炭酸化させたセメントペーストを補修した Pre_carbonation_series の 29

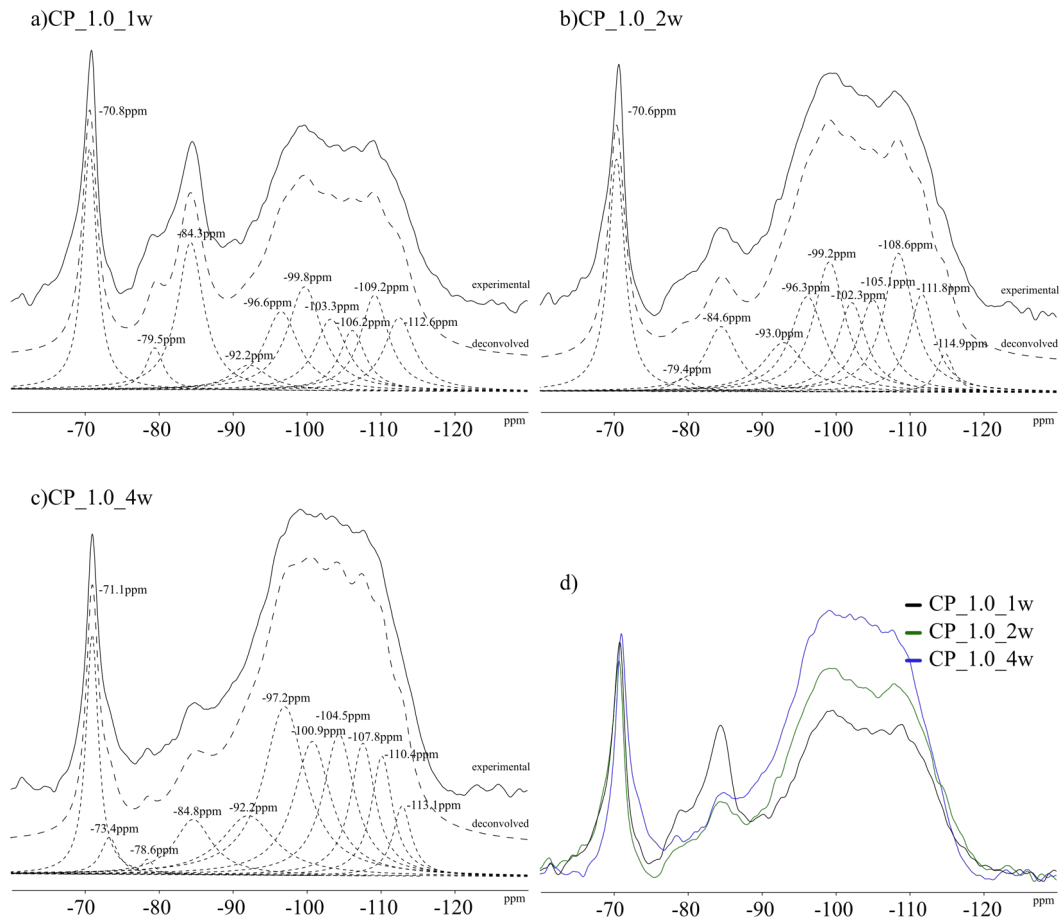


Fig4.14 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (CP_1.0_carbonation)

Si NMR の結果を Table4.9 および Fig4.15 に示す。Fig4.15 の c)には比較のために補修する前(炭酸化したまま)の None_1w および None_4w も含ませて示した。

まず、補修によって Q_0 が None_1w の 21.4%から Pre_1w_1.0 の 13.3%まで、None_4w の 14.2%から Pre_4w_1.0 の 8.1%まで減少しているが、これは第3章で説明したように、補修材の Na 成分によって水和が進行していることが予想され、本結果で Q_1 や Q_2 として現れているピークは補修材と Ca^{2+} の反応から生成される水和物だけではなく、クリンカーからの C-S-H も関係していると予想される。 Q_1 から Q_4 のピークについて Pre_1w_1.0 と Pre_4w_1.0 の比較では少し差がある。まず、Pre_1w_1.0 の場合、-79.4ppm の Q_1 が 4.8%、-84.4ppm の Q_2 が 57.9%で Q_2 範囲のピークが高くなっている。また、-91.0ppm の $Q_3(1A1)$ も確認されており、 ^{27}Al NMR の Al[4] で現れた Al と関係していると考えられる。-95.1ppm の Q_3 のピークも確認されるが、その比率(3.2%)は高くない。その一方、Pre_4w_1.0 では Pre_1w_1.0 と比べて Q

Table4.9 ^{29}Si NMR chemical shift and relative intensities (Pre_carbonation_series)

	Q ₀ ~Q ₁			
	Q ₀ (ppm)	Q ₀ (%)	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)
Pre_1w_1.0	-70.7	13.3	-79.4	4.8
Pre_4w_1.0	-71.4	8.1	-81.5	11.3

	Q ₂ ~Q ₄									
	Q ₂	Q ₂	Q _{3(1A1)}	Q _{3(1A1)}	Q _{3a}	Q _{3a}	Q _{3b}	Q _{3b}	Q ₄	Q ₄
	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
Pre_1w_1.0	-84.4	57.9	-91.0	20.8	-95.0	3.2	-	-	-	-
Pre_4w_1.0	-85.2	22.7	-89.8	25.2	-94.3	23.9	-100.9	7.3	-108.9	1.6

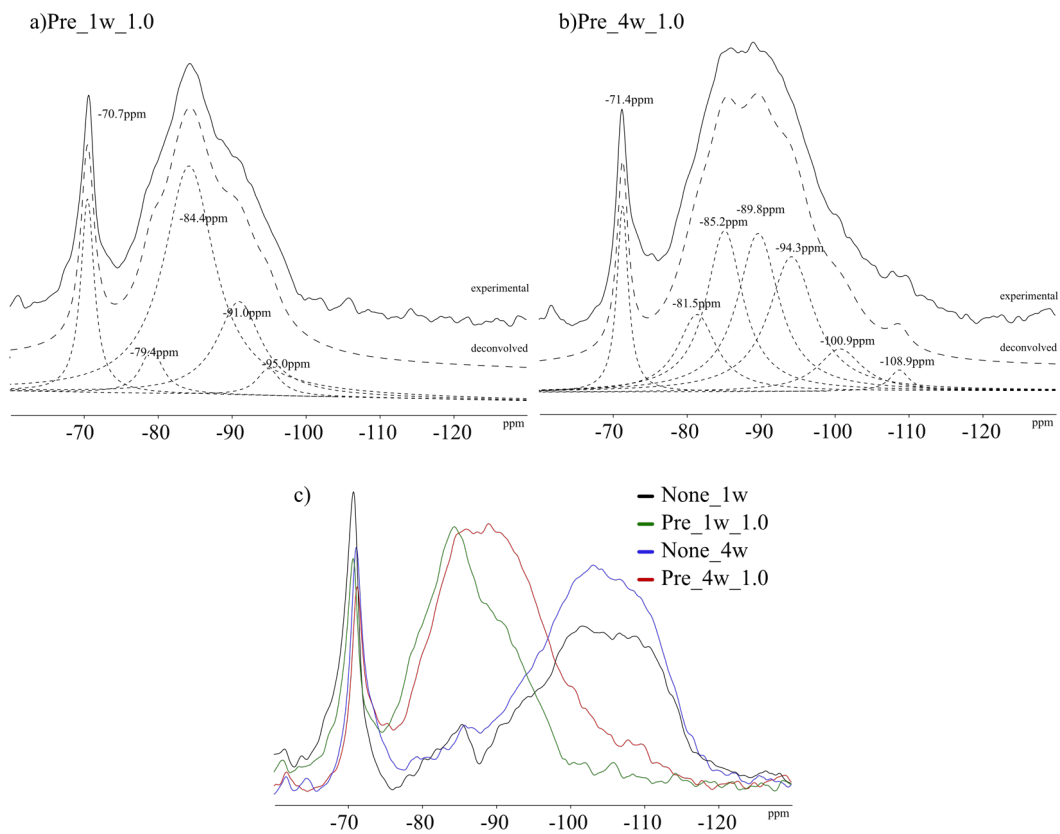


Fig4.15 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (None_carbonation and Pre_series_carbonation)

3 (Q_{3a}=23.9%、Q_{3b}=7.3%) が多くなり Q₄(1.6%)も検出される。これは、None_4w

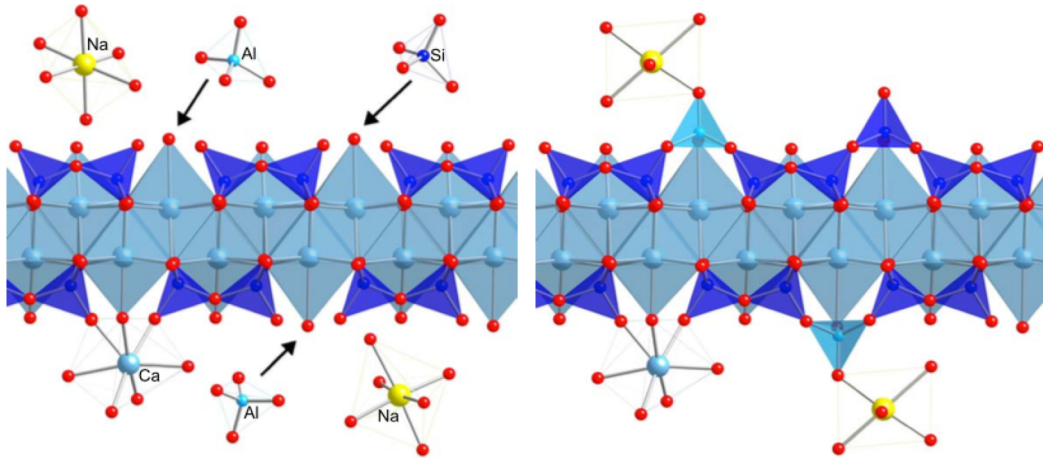


Fig4.16 Schematic diagrams illustrating the polymerization of tobermorite-based dimer by the insertion of both silicate and aluminate monomer at bridging sites²²

Table4.10 ²³Na 3QMAS chemical shift (CP_1.0_carbonation)

	Site(I)		Site(II)		Site(III)		Site(IV)		Site(V)	
	δ_{MAS} (ppm)	δ_{iso} (ppm)	δ_{MAS} (ppm)	δ_{iso} (ppm)	δ_{MAS} (ppm)	δ_{iso} (ppm)	δ_{MAS} (ppm)	δ_{iso} (ppm)	δ_{MAS} (ppm)	δ_{iso} (ppm)
CP_1.0	4.9	8.7	-3.0	6.5						
CP_1.0_1w	4.6	8.4	-	-	0.3	3.97	-4.4	3.23	-4.9	-0.76
CP_1.0_4w	4.7	8.4	-	-	-0.6	3.43	-4.53	2.64	-5.34	-1.24

の方が炭酸化による Ca^{2+} の溶出から Si の重合が進んでいることから、まだ Ca^{2+} や Al^{3+} と反応してない Si が検出されていると考えられる。-81.6ppm のピークは、Pre_1w_1.0 の Q_1 ピークとは少しずれている。このピークは第3章の ^{29}Si NMR で確認される $Q_{2P}(1Al)$ のピークみたいに Al が関係している可能性がある。-85.1ppm の Q_2 は 22.7% で、Pre_1w_1.0 よりは低くなるが、-89.7ppm の $Q_3(1Al)$ ピークは 25.2% で、高くなる。 ^{27}Al NMR の Al[4] ピークの結果から予想されたアルミノシリケート系物質について、 ^{29}Si NMR では -82~99ppm 範囲で現れることが報告されている¹⁶。また、一般的な2次元構造の規則的な C-S-H は 12 以上の高い pH で維持されるが²⁷、²⁸、本サンプルでは炭酸化により pH が十分低くなる。この状態で補修材との反応によって生成される C-S-H 系水和物は自由な構造を持ち、補修材の Na^+ および AFm からの Al^{3+} が結合した (C, N)-A-S-H 構造を持つ可能性が考えられる。しかし、詳しいピークについては追加研究が必要と考える。

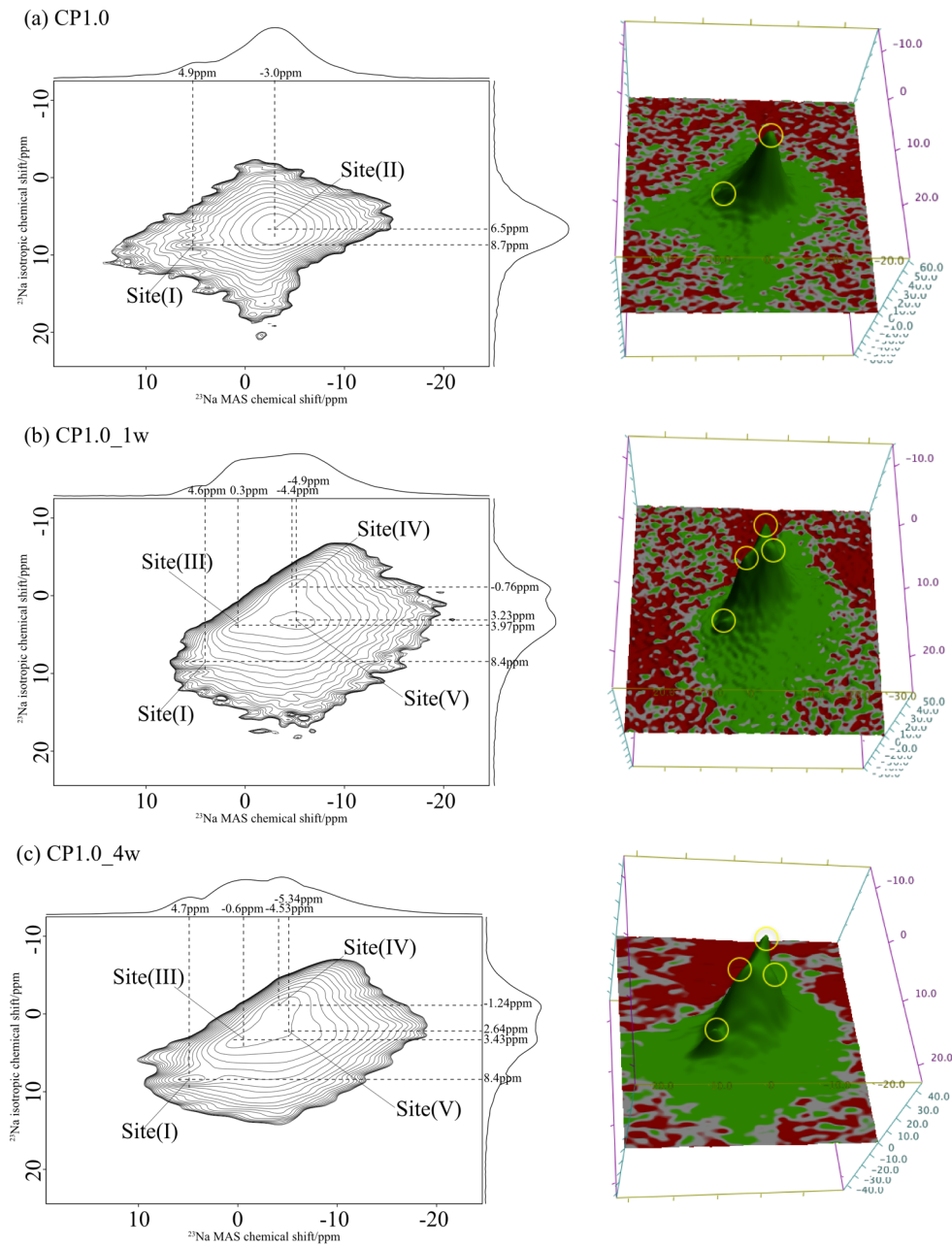


Fig4.17 ^{23}Na 3QMAS chemical shift

4.3.3.3 ^{23}Na 3QMAS NMR

Table4.10 および Fig4.17 に、補修した CP_1.0 の Na が炭酸化によって変化していることを確認するために CP_1.0_1w および CP_1.0_4w の ^{23}Na 3QMAS NMR の結果を示す。

まず、CP_1.0 では Site(I) および Site(II) の二箇所のピークが検出される。炭酸

化にさせた CP_1.0_1w では、CP_1.0 の Site(I) は維持されるが、Site(II) のピークは Site(III)、Site(IV)、Site(V) として Na-O 結合の長さが変化し、構造が変わっていることが確認された。この傾向性は CP_1.0_4w でも確認されており、Site(II) の Na ピークが炭酸化から変化していることが確認される。本実験の結果、C-S-H 系水和物は炭酸化によって影響を受けている Site(II) のピークが C-S-H での Al 置換によって吸着されている Na だと仮定すると、変化している Site(III)、Site(IV)、Site(V) は C-S-H で Ca^{2+} が溶出された Ca-modified SiO_2 に結合しているピークの可能性が考えられる。Site(IV)、Site(V) について、Trona や Na 関係の炭酸化合物として現れる文献があるが²⁹、各ピークが何の構造になっているかは、追加研究や必要と考えられる。

4.3.4 FT-IR

炭酸化させたプレートサンプルの FT-IR 測定結果を **Table4.11** および **Fig4.18** に示す^{24, 30, 31}。比較のために第3章で説明した炭酸化前の結果も含ませて示した。ケイ酸ナトリウムを入れてない PL_W_carbonation では、炭酸化によって 1378cm^{-1} 、 872cm^{-1} および 713cm^{-1} の vibration が強くなっており、表面での CaCO_3 の生成が確認される。C-O の結合以外には、炭酸化前の 980cm^{-1} の vibration が炭酸化によって減って、 999cm^{-1} 、 1080cm^{-1} および 1249cm^{-1} の Si-O-Si asymmetric stretch の vibration

Table4.11 Wavenumber and assignments in FT-IR spectra of Plate samples(carbonation)

Wavenumber(cm^{-1})									Assignment
PL_W_carbonation			PL_No.1_carbonation			PL_No.2_carbonation			
1w	2w	4w	1w	2w	4w	1w	2w	4w	
662	662	662	662	662	662	662	662	662	Si-O-Si
713	713	713	715	716	715	713	711	711	ν - C-O (CO_3^{2-})
-	-	-	784	784	784	784	784	784	Al-O or Si-O?
872	872	872	872	872	872	872	872	872	ν - C-O (CO_3^{2-})
999	1002	998	-	-	-	-	-	-	ν_3 - Si-O-Si
-	-	-	1007	1007	1011	1003	1002	1004	ν_3 -asymmetric stretch
			1038	1037	1040	1038	1038	1041	T-O-T (T=Si or Al)
1080	1080	1080	-	-	-	-	-	-	ν_3 - Si-O-Si
-	-	-	1196	1196	1196	1192	1192	1192	ν_3 - T-O-T (T=Si or Al)
1249	1249	1250	-	-	-	-	-	-	ν_3 - Si-O-Si
1378	1380	1378	1434	1433	1430	1434	1434	1433	ν_3 - C-O (CO_3^{2-})

713cm⁻¹のピークが増えることから表面でのCaCO₃生成が見える。補修材との反応によって960~974cm⁻¹で形成されたC-S-H系水和物のvibrationは、炭酸化によってなくなり、1003~1007cm⁻¹、1038cm⁻¹および1196cm⁻¹近所のvibrationとして現れている。1003~1007cm⁻¹について、I. G. Iodeiro³²はN-A-S-Hなどの物質で確認されるvibrationとして、AlやSiが結合しているasymmetric stretchのvibrationを議論しており、1196cm⁻¹および790cm⁻¹炭酸化によって形成されるSi-O bondとしてアルミナが関係していることが報告されている¹²。²⁷Al NMRの結果で確認されたように、炭酸化によってCa²⁺がなくなったSi⁴⁺とAl³⁺が結合され、FT-IRのvibrationとして検出されている可能性が考えられる。**Fig4.19**にはすでに炭酸化させたサンプルを補修したPre_carbonation_No.1の結果を示す。炭酸化期間による差は特に確認されないが、全サンプルで、補修によってC-O bondの結合がなくなり、C-S-H系水和物の生成が確認される。

4.3.5 Raman Spectroscopy

Table4.12 および **Fig4.20** に、促進炭酸化させたプレートサンプル表面の Raman

Table4.12 Frequency ranges and assignments in Raman spectra of Plate samples(carbonation)

Frequency(cm ⁻¹)									Assignment
PL_W_carbonation			PL_No.1_carbonation			PL_No.2_carbonation			
1w	2w	4w	1w	2w	4w	1w	2w	4w	
160	160	158	156	155	155	158	158	155	C-O Lattice-type vibrations of carbonate group
-	-	-	209	207	210	210	207	207	
283	284	285	281	285	285	285	288	285	Si-O Lattice-type vibration
-	-	-	361	362	362	362	359	362	
-	-	-	434	435	438	429	427	443	Si-O-Si bend
-	-	-	534	535	535	538	535	535	O-Si-O bend
-	-	-	663	665	-	670	665	670	Si-O-Si Symmetric bend
718	719	719	707	708	708	719	708	711	C-O In-plane bend
-	-	-	862	862	859	865	862	862	Si-O Symmetric stretch(SS)
-	-	-	917	920	-	926	923	926	Si-O SS of Q ₁
-	-	-	995	997	986	997	997	987	Si-O SS of Q ₂
-	-	-	1075	1078	1078	1078	1073	1075	Si-O SS of Q ₃
1091	1094	1094	1090	1091	1091	1091	1091	1091	C-O SS of carbonate group

第4章 ケイ酸塩系表面含浸材との反応が炭酸化に与える影響の検討

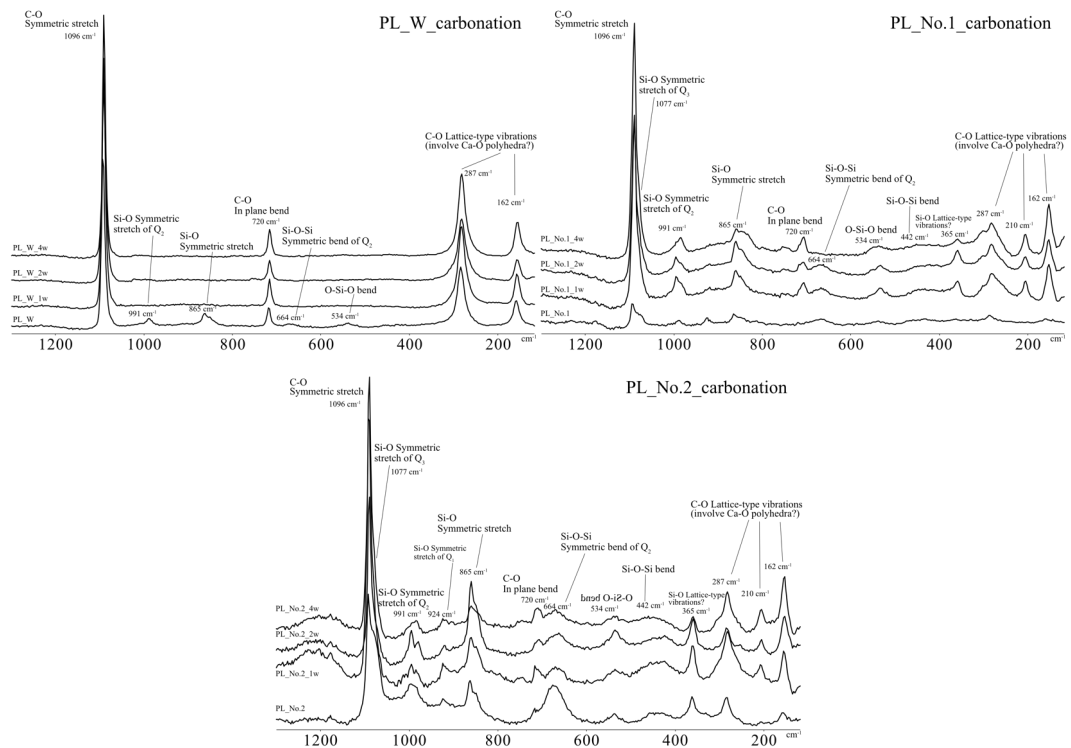


Fig4.20 Raman spectra of Plate samples(PL_series_carbonation)

スペクトル結果を示す^{33, 34}。比較のため、**Fig4.20**には促進炭酸化させてないサンプルの結果も含ませて示した。まず、ケイ酸ナトリウムを入れてない PL_W_carbonation では、炭酸化によって 534cm^{-1} , 664cm^{-1} , 865cm^{-1} , 991cm^{-1} で検出された Si-O bend および Si-O stretch のスペクトルがなくなり、 162cm^{-1} , 287cm^{-1} , 720cm^{-1} および 1096cm^{-1} の C-O 関係のスペクトルが増えていることから表面での炭酸化が確認される。一方、ケイ酸ナトリウムを入れた PL_No.1_carbonation および PL_No.2_carbonation では、異なる傾向性が確認された。まず、 162cm^{-1} , 287cm^{-1} , 720cm^{-1} および 1096cm^{-1} のスペクトルは促進炭酸化期間が長くなるほど強くなり、表面での炭酸化が確認される。しかし、 210cm^{-1} の新しいスペクトルが確認されるが、これは Aragonite 系の CaCO_3 のスペクトルとして³⁵、促進炭酸化による表面 C-S-H の炭酸化によって生成された可能性が考えられる。また、PL_No.1_carbonation の場合、炭酸化によって 365cm^{-1} , 534cm^{-1} , 664cm^{-1} , 865cm^{-1} , 991cm^{-1} などの Si-O bend および stretch のスペクトルが強くなっている。PL_No.2_carbonation でも、 664cm^{-1} の Si-O-Si bend は少し減っているが、全般的に Si-O 関係のスペクトルが強くなっている。増えているスペクトルについて、C. Balachandran³⁶は Na-Ca ゲルを用いた Raman 測定から低い範囲のスペクトルを $Q_1(675\text{cm}^{-1})$, $Q_2(600\text{cm}^{-1}, 650\text{cm}^{-1})$, $Q_3(520\sim 560$

Table4.13 Frequency ranges and assignments in Raman spectra of Plate samples(Pre_carbonation_No.1)

Frequency(cm ⁻¹)			Assignment
Pre_carbonation_No.1			
1w	2w	4w	
155	155	155	C-O Lattice-type vibrations of carbonate group (Involve Ca-O polyhedral)
210	207	207	
285	285	282	
359	359	359	Si-O Lattice-type vibration?
432	443	449	Si-O-Si bend
535	535	535	Internal deformation of O-Si-O bend
667	670	662	Si-O-Si symmetric bend
716	708	708	C-O In-plane bend of carbonate group
-	-	752	
862	862	862	Si-O Symmetric stretch
921	923	924	Si-O Symmetric stretch of Q ₁
995	995	992	Si-O Symmetric stretch of Q ₂
1073	1075	1073	Si-O Symmetric stretch of Q ₃
1091	1091	1091	C-O Symmetric stretch of carbonate group

cm⁻¹), Q₄(445cm⁻¹)を Si-O-Si bend として議論している。これは補修材と Ca²⁺から生成された表面の C-S-H が炭酸化によって Ca²⁺がなくなるが、補修材の Na⁺成分が Ca²⁺がなくなった Si-O と結合し、表面のスペクトルとして現れている可能性が考えられる。また、1060~1090cm⁻¹ 範囲のスペクトルについて、Na 関係の炭酸化スペクトル(Natrite, Trona など)の可能性も議論しており、上記した ²³Na 3QMAS NMR の Site(IV)、Site(V)ピークと関係があると考えられる。

次に **Table4.13** および **Fig4.21** にすでに促進炭酸化させたサンプルを補修した Pre_carbonation_No.1 の Raman スペクトルの結果を示す。比較のために、補修前の炭酸化したままの PL_W_carbonation の結果も含ませて示した。結果を見ると、全期間で C-O 関係のスペクトルが減っており、Si-O 関係のスペクトルが増えている。XRD の結果で確認されたように、表面の CaCO₃ の Ca も補修材との反応に関与している可能性が考えられる。しかし、162cm⁻¹, 287cm⁻¹, 720cm⁻¹ および 1096cm⁻¹ の C-O 関係のスペクトルが減っている一方、Aragonite 系の CaCO₃ が予想される 210cm⁻¹ のスペクトルは増えており³⁵、補修材の成分と Aragonite 系の CaCO₃ の関係性が

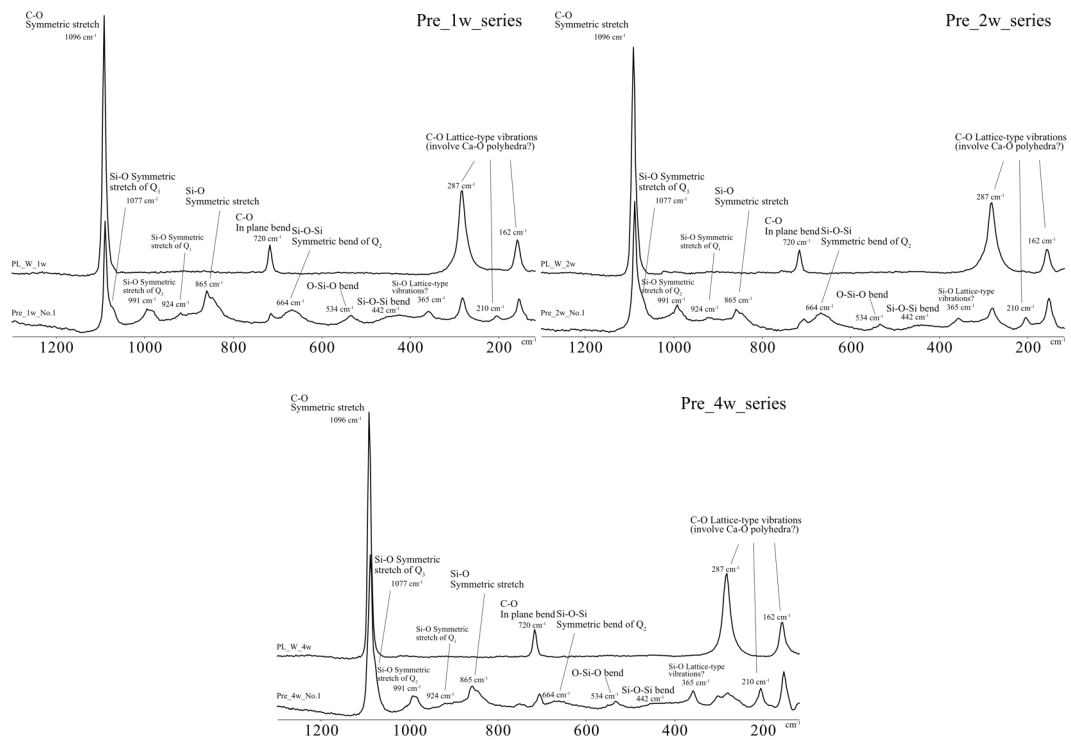


Fig4.21 Raman spectra of Plate samples(Pre_carbonation_No.1)

予想されるが、追加研究が必要と考えられる。

4.4 考察

4.4.1 Ca-modified SiO₂での Al/Si および Na/Al

各実験の結果から補修したサンプルで生成される Al が置換された C-A-S-H 構造は炭酸化によって Na⁺や Al³⁺の影響によって Ca modified SiO₂ の構造や組成が補修していないサンプルとは異なることが予想される。

この構造変化に対して、Ca が豊富な C-A-S-H や C-S-H である 2次元の規則的な構造は 12 以上の pH で維持されることが知られている (Fig4.22)²⁷。Table4.3 に示した各サンプルの pH 測定の結果、炭酸化前の CP_series は全て 12 以上になっているが、炭酸化によって pH が 12 以下になり、また、Ca²⁺の溶出によって main layer として Ca-O を持つ規則的な構造から、Fig4.23 のようにもっと自由な 3次元の構造になっていることが予想される。この構造変化の過程で、もともと C-S-H に置換されていた Al 四面体と Si 四面体との結合は維持され、さらに、補修材の成分である Na⁺も電荷バランス維持のため結合することが予想される。第3章でも説明したように Na の量に対して C-S-H に置換される Al が増えることはすでに報告されている

Table4.14 Al/Si and Na/Al in Ca modified SiO₂

	Al/Si (mol)	Na/Al (mol)
CP_2.0_1w	0.116	1.35
CP_2.0_2w	0.126	1.23
CP_2.0_4w	0.129	1.20
CP_1.5_1w	0.118	1.58
CP_1.5_2w	0.131	1.42
CP_1.5_4w	0.135	1.36
CP_1.0_1w	0.118	1.95
CP_1.0_2w	0.128	1.79
CP_1.0_4w	0.129	1.72
Pre_1w_1.0	0.110	2.07
Pre_4w_1.0	0.106	2.01

37。

この構造変化に対して、補修したサンプルにおいて ²⁷Al NMR での Al[4]に対する ²⁹Si NMR の Q₁~Q₄ の mol 比および、投入した補修材の全体 Na 量に対する Al[4] の mol 比を **Table4.14** に示す。

全サンプルで、炭酸化期間が長くなるほど Al/Si 比が少し増加しているが、I.G. Lodeiro²⁷ の研究によると、Ca が足りない(C, N)-A-S-H ゲルは、 $0 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.85$ 、 $0 < \text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0.3$ 、 $0.05 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 0.43$ の範囲および pH12 以下で構成される。本研究の定量の結果では Al/Si の基準は満足しており、CaO の量は定量が困難であったが補修したサンプル C-A-S-H からの CaCO₃ の生成量から考えて見ると Ca が足りない条件を満足することが予想される。また、Na の濃度については、ほとんど満足しているが、CP_1.0_1w や Pre_carbonation_series では範囲を少し超えている。しかし、ここで示した Na の量は投入した補修材の全体 Na の量であり、投入した補修材の Na は XRD の結果で確認したように Trona などの Na が関与している炭酸化物質や他の構造で存在している可能性があることから、**Table4.14** に示した Na/Al よりは低くなり、基準範囲を満足することが予想される。

しかし、Pre_carbonation_series では、CP_series_carbonation とはその構造が異なることが考えられる。None_1w や None_4w は炭酸化によって、C-S-H から Ca²⁺がなくなり pH が 12 以下になった自由な 3次元構造を持つ。この状態から、補修材と Ca(OH)₂ や CaCO₃ などの Ca との反応によって、生成されるカルシウムシリケート水和物はまた Ca が豊富な状態に戻ることが予想される。しかし、Ca(OH)₂ の減少

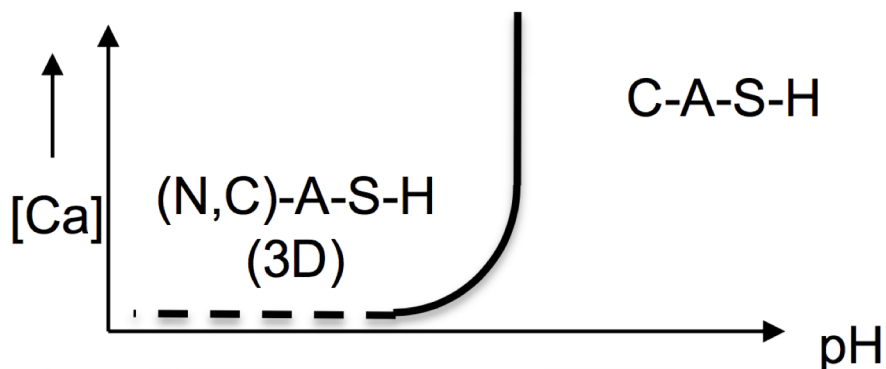


Fig4.22 Model proposed for the stability of (N, C)-A-S-H as a function of pH³²

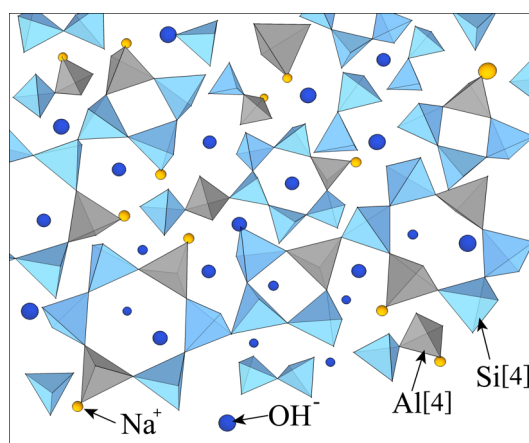


Fig4.23 N-A-S-H gel structure

および補修材の pH の影響で、Pre_carbonation_series の pH はもっと低くなり main layer として Ca-O 層を持つ 2 次元構造には戻らないことが予想される。I.G. Lodeiro³² によると Ca が豊富な状況では Na⁺や Al³⁺より結合力が強い Ca²⁺と Si との反応が主になり、Ca²⁺が十分に存在する場合は Na⁺と反応することは難しいが、Ca²⁺が豊富しても、pH が 12 以下になると Na⁺や Al³⁺との反応が増えて自由な構造になると議論している。Pre_carbonation_series の場合もこのような構造変化が起きていることが予想される。

4.4.2 ²⁹Si NMR からの None bridging oxygen

Table4.15 に各サンプルの式(3.11)からの NBO/Si³⁸を示す。結果を見ると補修したサンプルと補修していないサンプルで異なる傾向性が確認される。まず、None_carbonation の場合、一般的に炭酸化による Ca²⁺の溶出を考えて見ると、Caがなくなるこ

Table4.15 NBO/Si in Ca-modified SiO₂

	NBO/Si in Ca-modified SiO ₂
None_1w	0.55
None_2w	0.59
None_4w	0.67
CP_2.0_1w	0.70
CP_2.0_2w	0.58
CP_2.0_4w	0.50
CP_1.5_1w	0.73
CP_1.5_2w	0.66
CP_1.5_4w	0.63
CP_1.0_1w	0.81
CP_1.0_2w	0.60
CP_1.0_4w	0.75
Pre_1w_1.0	1.54
Pre_4w_1.0	1.28

とから減少することが予想されるが、促進炭酸化期間が長くなると NBO/Si が増えている。この増加は ²⁹Si NMR の結果で説明したようにクリンカーの炭酸化や水和反応から、促進炭酸化期間によって Q₃ の相対比率が高くなり、増加していると考えられる。一方、補修した CP_series_carbonation の場合、Q₀ の減少量は None_carbonation に比べて少ない。補修した CP_2.0_carbonation では、炭酸化によって CP_2.0_1w の 0.70 から CP_2.0_2w の 0.58、CP_2.0_4w の 0.50 まで、NBO/Si が減っていることが確認された。Q₁、Q₂ からの Ca²⁺ の溶出によって Q₃、Q₄ が増えていると考えられる。CP_1.5_carbonation でも、炭酸化によって CP_1.5_1w の 0.73 から CP_1.5_2w の 0.66、CP_1.5_4w の 0.63 まで減っているが、その減少量は CP_2.0_carbonation よりは少ない。また、CP_1.0_carbonation では、CP_1.0_1w の 0.81 から CP_1.0_2w の 0.60 まで減っているが、CP_1.0_4w の 0.75 まで増えている。このような増加や、補修材の濃度が高いほど NBO/Si が高くなることについて Ca 以外の物質を考慮する必要がある。単純に考えて見ると、XRD の結果から補修材の濃度が高いほど CaCO₃ の生成量が多く、またその CaCO₃ は C-S-H 系水和物から溶出していることが予想された。Ca-modified SiO₂ で、Si と結合している物質が Ca だけだと仮定すると、補修材の濃度が高い、C-S-H 系水和物の生成量が多い CP_1.0_carbonation の方が Ca²⁺ の溶出も多くなり、Si に対する Ca の量が足りなくなり、NBO/Si が低くなる。しかし、本章の実験結果および NBO/Si の結果から考えて見ると、補修材の

濃度が高いほど炭酸化による NBO/Si が増えていることは Ca-modified SiO₂ で、Ca 以外に Na⁺や Al³⁺が Si と結合しており、NBO/Si が増加していると考えられる。

4.5 まとめ

本章では、補修材としてケイ酸ナトリウムを用いたサンプルを促進炭酸化させ、炭酸化による pH 測定および XRD、個体 NMR、FT-IR、Raman spectroscopy からの測定から炭酸化による水和物の変化を把握した。本章で得られた結果を以下に記す。

1) サンプルの pH の測定結果、炭酸化によって全てのサンプル pH12 以下になり、特に補修材の濃度が高いサンプルの pH が低い結果が確認された。補修材の pH の影響および補修反応、炭酸化からの Ca(OH)₂ の減少が影響を与えていることが予想される。すでに炭酸化させたサンプルを補修した場合も、補修前より pH が低くなることが確認された。

2) XRD の測定結果、補修有無によって CaCO₃ 生成量および Ca(OH)₂ の消費量に差ができることが確認された。補修材の濃度が高いほど、CaCO₃ の生成量が増えているが、Ca(OH)₂ の減少量は低い。CaCO₃ の生成量および Ca(OH)₂ の減少量から考えて見ると、補修したサンプルは C-S-H 系水和物からの Ca²⁺の溶出が多くなることが予想される。補修したサンプルは、補修材との反応によってもともと Ca(OH)₂ が減っている状態であり、生成される C-S-H 系水和物の量は増えている。この状態から相対的に多い C-S-H 系水和物からの Ca の溶出が促進される可能性がある。また、補修したサンプルの場合、Na が関与している炭酸化合物の生成が確認され、補修材の成分が直接炭酸化している可能性も考えられる。

3) ²⁷Al NMR の chemical shift の分析結果、全サンプルで炭酸化によって Al[6] 範囲の AFm のピークが減り、Al[6]の monocarboaluminate のピークが増加している。また、炭酸化によって Al[4]範囲のピークが増えており、補修材の濃度が高いほど四面体として存在する Al[4]の比率が高いことが確認された。しかし、補修有無によって Al[4]範囲のピークが少しずれており、補修材の成分によって Al[4]周りの構造が変化していることが予想される。また、すでに炭酸化させた後、補修した Pre_carbonation_series でも、補修材の影響で AFm が減り、Al[4]が増えて四面体として C-S-H 系水和物と結合していることが考えられる。

4) ²⁹Si NMR の chemical shift の分析結果、炭酸化によって C-S-H 系水和物からの Ca の溶出が確認された。補修材の濃度による Q₃ と Q₄ の相対的な比率によって、補修したサンプルの場合、炭酸化によって C-A-S-H 系水和物から Ca が溶出され、Ca より結合力が低い Na および Al が Si と結合していることが予想される。ま

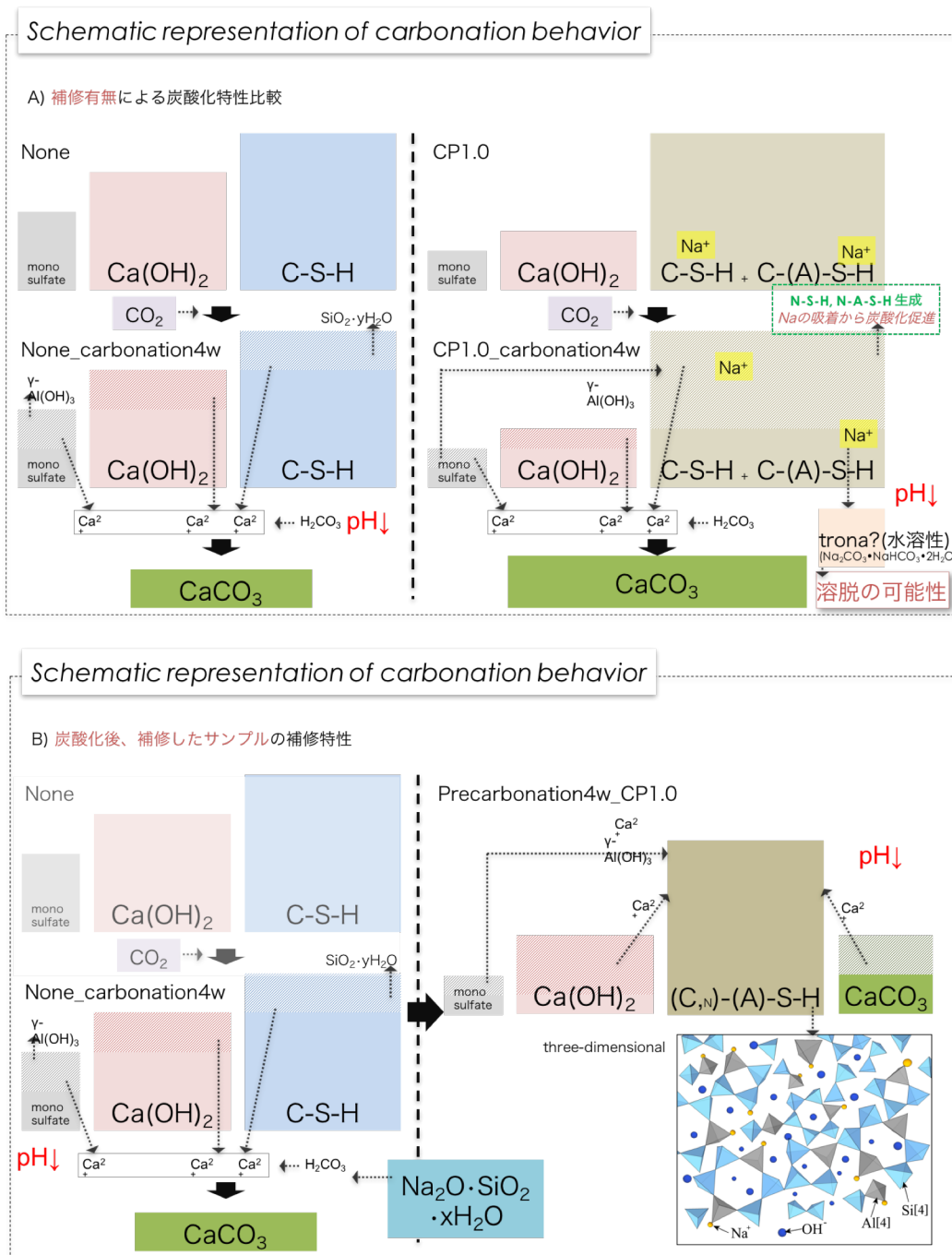


Fig.2.4 Schematic representation of carbonation behavior

た、すでに炭酸化したサンプルの場合、補修材との反応によって Ca が豊富なカルシウムシリケート系水和物を生成することが確認された。

5) ^{23}Na 3QMAS NMR の分析結果、炭酸化によって Na のピークも変化してい

ることが確認された。Na が関与している炭酸化合物あるいは、 Ca^{2+} の溶出によって生成される Ca-modified SiO_2 と結合していることが予想される。

6) FT-IR の測定結果、補修してないサンプルでは炭酸化期間が長くなるほど C-O 関係の vibration が強くなっているが、補修したサンプルでは C-O の vibration 以外に、Si-O-Si および Al-O の vibration が強くなっていることが確認された。NMR の結果で確認されたように Ca がなくなった Ca-modified SiO_2 が補修材の影響で Al と結合している可能性が考えられる。

7) Raman の結果から、補修してないサンプルが炭酸化によって CaCO_3 と関係している C-O 関係のスペクトルが強くなっている一方、補修したサンプルの促進炭酸化期間が長くなるほど C-O 関係スペクトルの増加とともに Si-O bend および S stretch のスペクトルが強くなっていることが確認された。表面の炭酸化によって亡くなった Ca^{2+} の代わりに補修材の Na^+ 成分が Si-O と結合している可能性が確認された。また、すでに炭酸化させたサンプルを補修した場合、表面の CaCO_3 が減っており、補修反応に関与していることを確認した。

以上の結果から、ケイ酸塩系表面含浸材の補修有無による炭酸化特性および炭酸化された表面への補修メカニズムを **Fig4.24** に示す。まず、補修有無による炭酸化特性を検討すると、補修したサンプルは補修材との反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減っており、C-S-H 系水和物が増えていることから、C-S-H 系水和物が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ より CO_2 からの影響をより受けていることが予想される。さらに、C-S-H での Si と Al の置換によって吸着された Na の影響で、増えている C-S-H 系水和物からの炭酸化が促進される可能性があり、Ca-modified SiO_2 の生成が多くなることが予想される。また、C-S-H での Ca^{2+} 溶出からの Ca-modified SiO_2 について、補修有無によって構造が変化することが確認された。補修材の Na の影響によって、炭酸化による pH の低下とともに Ca がなくなった Si と Al^{3+} や Na^+ が結合し、構造的に普通の C-S-H と比べて自由な **Fig4.23** のような N-A-S-H や (C, N)-A-S-H に近い構造になっている可能性が考えられる。また、すでに炭酸化されたサンプルに補修を行った場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の Ca だけではなく CaCO_3 の Ca も補修材と反応していることが確認された。 Q_2 範囲の広いピークが確認されており、C-S-H 系水和物の生成が確認されるが、炭酸化による pH の低下によって、その構造は規則的な結晶性の高い C-S-H とは異なることは予想される。さらに、Al[4]範囲のピークの移動が確認されており、Al の周りの構造が変化していることが予想される。

しかし、本研究で行なっている促進炭酸化装置を用いた高い CO_2 での炭酸化実験は、実際大気中の低濃度での炭酸化と異なる炭酸化メカニズムが生じる可能性が考えられる。高い CO_2 濃度での炭酸化反応では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ より C-S-H 系物質の炭酸化

Table4.16 Result and Discussion

実験結果	結果からの予想および考察
<p>予防維持管理を目的として</p> <ul style="list-style-type: none"> • 含浸材の濃度が高いほど炭酸化による pH の低下が確認 • 含浸材と反応させたサンプルの CaCO₃ の生成量が多くなり、濃度が高いほど CaCO₃ の生成量が多い • 各 NMR の結果から炭酸化によって C-A-S-H での Ca が溶出され Ca の代わりに Na および Al が SiO₂ と結合されることを確認 • 改質表面での炭酸化によって C-O および Si-O-Si、Al-O の結合が確認 <p>事後維持管理を目的として</p> <ul style="list-style-type: none"> • すでに炭酸化されたサンプルの場合、含浸材との反応によって C-S-H 系物質の生成が確認 	<ul style="list-style-type: none"> • 含浸材からの pH の低下が改質部の中性化に影響を与える可能性が考えられる。 • 改質反応によって相対的に増えている C-S-H 系物質からの Ca の溶出および Na と Al が結合によって SiO₂ の構造が変わり、内部構造の変化が予想される。 • ケイ酸塩系表面含浸材の主成分である Na が C-A-S-H に吸着されることは炭酸化を促進される可能性がある。 • すでに炭酸化されたサンプルの場合、pH が低下された状態での改質反応によって生成される C-S-H 系物質は Ca-Na-Al が結合した 3 次元の自由な構造になることが予想される。 • (C, N)-A-S-H のような組成および構造になった物質は C-S-H あるいは C-A-S-H より炭酸化が早くなることが予想されるが、追加研究が必要と考えられる。

がより早く進行される可能性があり^{11, 12}、本研究でもその傾向性が生じている可能性があるが、ケイ酸塩系含浸材と反応させたサンプルは反応によって無塗布に比べて Ca(OH)₂ が減っている状態になり、相対的にカルシウムシリケート系の水和物が増えているため、実際の低濃度の CO₂ 環境でも無塗布に比べて減っていた Ca(OH)₂ の炭酸化がより速く終わり、カルシウムシリケート系水和物の炭酸化がより速く優先されることが予想される。また、第2章で紹介した屋外暴露実験を行なった文献のように、ケイ酸塩系含浸材の塗布後、初期では効果があるが、3年以上の長期で耐久性に対する優位性がなくなっている結果から考えてみると、実際の耐久性の低下はそれほど速くないことが予想されるが、その効果が長期まで維持されることは考え難い。得られた結果と結果からの予想および考察を区別して **Table4.16** に整理した。

以上により、ケイ酸塩系表面含浸材を適用した試験体の炭酸化メカニズムを定量的に検討した。ここで得た結果は、第5章および第6章の検討に活用する。

4.6 参考文献

- [1] A.M. Neville, Properties of Concrete, Addison Wesley Longman, 1995
- [2] Y.F. Houst, F. H. Wittmann, Depth Profiles of Carbonates Formed During Natural Carbonation, Cement and Concrete Reserch, Vol.32, No.12, pp.1923-1930, 2002
- [3] 宮島 英樹, 近藤 拓也, 佃 洋一, 宮里 心一, 13年暴露したケイ酸塩系表面含浸材の性能に関する一考察, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.15, pp.7-12, 2015
- [4] J.G. Dai, Y. Akira, F.H. Wittmann, H. Yokota, P. Zhang, Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks, Cement and Concrete Composites, Vol.32, No. 2, pp.101-109, 2010
- [5] D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J.P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, P.J. Grandinetti, Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, Vol.6, No.1, pp.73-83, 1996
- [6] J.N.Y. Djobo, A. Elimbi, H.K. Tchakoute, S. Kumar, Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties, Royal Society of Chemistry, Vol.45, No.6, pp.39106-39117, 2016
- [7] Jong-kyu Lee, Yokyo Ohba, Etsuo Sakai Masaki Daimon, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系水和物の合成, 無機マテリアル, 1997
- [8] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.9, pp.1499-1519, 2004
- [9] W. Nocuń-Wczelik, Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No.11, pp.1759-1767, 1999
- [10] Susan A. Bernal, Ruby Mejía de Gutierrez, John L. Provis, Volker Rose, Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags, Cement and Concrete Research, Vol.40, No.6, pp.898-907, 2010
- [11] T. Bakarev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, Resistance of Alkali-Activated Slag Co

ncrete to Carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.9, pp.1277-1283, 2001

[12] F. Puertas, M. Palacios, T. Vázquez, Carbonation Process of Alkali-Activated Slag Mortars, Journal of Materials Science. Vol.41, No.10, pp.3071-3082, 2006

[13] William Albert Hunnicutt, Characterization of Calcium-Silicate-Hydrate and Calcium-Alumino-Silicate-Hydrate, Civil Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2013

[14] M. Palacios, F. Puertas, Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste, Journal of American Society, Vol.89, No.10, pp.3211-3221, 2006

[15] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.1, pp.3-17, 2006

[16] J.F. Stebbins, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicates and Oxides in Geochemistry and Geophysics, American Geophysical Union, pp.303-331, 1995

[17] T.F. Sevelsted, J. Skibsted, Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research. Vol.71, pp.56-65, 2015

[18] Myung-Jin Sung, Hyeong-Kyu Cho, Han-Seung Lee, Properties of Cement Paste Containing High Volume γ -C2S and MgO Subjected to CO_2 Curing, Journal of the Korea Institute of Building Construction, Vol.15, No.3, pp.281-289, 2015

[19] K.J.D MacKenzie, M.E. Smith, Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials, Oxford: Pergamon, 2002

[20] A.R. GRIMMER, et al., HIGH RESOLUTION SOLID-STATE SILICON- ^{29}Si NMR OF SILICA GELS, Chemischer Informationsdienst, 1982

[21] G. Engelhardt, D. Michel, High Resolution Solid-State of Silicates and Zeolites, John Wiley and Sons, 1987

[22] I.G. Richardson : Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cement and Concrete Research, Vol.34,

No.9, pp.1733-1777, 2004

[23] Sung-Yoon Hong, F.P Glasser, Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, No.7, pp.1101-1111, 2002

[24] I.G. Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jimenez, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, No.3, pp.147-153, 2009

[25] G.W. Groves, A. Brough, I.G. Richardson, and C.M. Dobson, Progressive changes in the structure of hardened C₃S cement pastes due to carbonation, *Journal of the American Ceramics Society*, Vol.74, No.11, pp.2891-2896, 1991

[26] A. Hidalgo, C. Domingo, C. Garcia, S. Petit, C. Andrade, C. Alonso, Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation, *Journal of Materials Science*, Vol.43, No.9, pp.3101-3111, 2008

[27] I.G. Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jimenez, D.E. Macphee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, No.9, pp.923-931, 2011

[28] I.G. Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, D.E. Macphee, Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, No.1, pp.27-32, 2010

[29] C.E. Tambelli, J.F. Schneider, N.P. Hasparyk, P.J.M. Monteiro, Study of the structure of alkali-silica reaction gel by high-resolution NMR spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.352, pp.3429-3436, 2006

[30] M. Chollet, M. Horgnies, Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment, *Surface and Interface Analysis*, Vol.43, No.3, pp.714-725, 2011

[31] Q. Williams, *Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials*, American Geophysical Union, pp.291-302, 1995

[32] I.G. Lodeiro, A. Fernández Jiménez, A. Palomo, D.E. Macphee, Effect of Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.93, No.7, 2010

- [33] P. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, *American Mineralogist*, Vol.69, No.7-8, pp.622-644, 1984
- [34] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.355, No.8, pp.475-480, 2009
- [35] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.37, No.9, pp.892-899, 2006
- [36] C. Balachandran, J.F. Muñoz, T. Arnold, Characterization of alkali silica reaction gels using Raman spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, Vol.92, pp.66-74, 2017
- [37] G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick, The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.1, pp.18-29, 2006
- [38] X. Cong, R.J. Kirkpatrick, ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, Vol.3, No.3-4, pp.144-156, 1996

第 5 章

合成水和物を用いた 補修メカニズムおよび炭酸化挙動の検討

- 5.1 はじめに
- 5.2 実験概要
- 5.3 実験結果
- 5.4 考察
- 5.5 まとめ
- 5.6 参考文献

5.1 はじめに

第3章と第4章の結果はセメントペーストを用いて結果を検討しており、いろいろな物質の相互作用が考えられ、影響を受けている C-S-H や AFm などの直接的な影響を確認するため、本章では、第3章および第4章での結果に基づいて、ケイ酸塩系表面含浸材が各水和物に直接的に及ぼす影響に対する検討として合成水和物を用いた検討を行う。今までの結果から考えてみると、ケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分によって、補修反応からアルミネート系水和物が関与したカルシウムシリケート系水和物(以下、C-S-H)が生成されており、また、生成された水和物は CO₂ による影響を受けやすくなり、補修有無によって炭酸化による構造変化も確認された。このような変化について、ケイ酸塩系表面含浸材がそれぞれの水和物と反応する時の変化を検討する必要がある。

C-S-H 系水和物は様々な構造をもつ複雑な物質として、その合成についてはケイ酸ナトリウムを用いた Double decomposition や CaO および SiO₂ を用いた Direct reaction などの様々な方法が使われている^{1, 2, 3}。このような合成 C-S-H を用いた構造分析は活発に行われており、セメント化学で非常に重要な分野である。本章では、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを利用しているため、テトラエチルオルトシリケート(Tetraethyl orthosilicate、以下、TEOS)を用いた C-S-H 系水和物の合成を行う⁴。また、アルミネート系水和物の影響が予想されることから、アルミネート系水和物の合成を行い、実験に活用する⁵。用意した各水和物とケイ酸ナトリウムとの補修反応を、各水和物への直接反応から、実際の組成と似ている環境まで行い、各水和物の変化を把握する。また、補修反応後の試験体の促進炭酸化実験を通じ、炭酸化に与える影響について観察する。

実験は基本的な pH の変化から、X 線回折分析(X-ray diffraction、以下 XRD)からの結晶相の変化および ²⁹Si、²⁷Al 高分解能核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance、以下 NMR)を用いて各水和物の変化を観測する。

5.2 実験概要

5.2.1 水和物の合成

5.2.1.1 C-S-H の合成

C-S-H の合成では TEOS(C₈H₂₀O₄Si)を用いた部分加水分解によるゾルーゲル法から行った⁴。まず、TEOS にエタノール(C₂H₆O)を加え、加水分解に必要な水分として塩酸(HCl)を希釈した水を添加し、加水分解を促進される。TEOS:エタノール:水:塩酸のモル比は 1:4:2:0.01 である。この水溶液と、水酸化カルシウム(以下、Ca(OH)₂)の水溶液をモル比合わせて、N₂ 環境で 24 時間攪拌しながら合成した。ここで

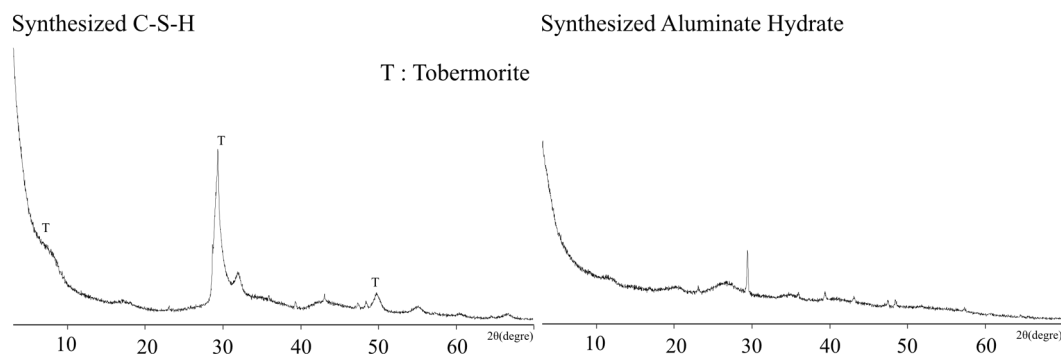


Fig5.1 Synthesized C-S-H and Aluminate Hydrate

合成した CaO/SiO_2 の目標モル比は 2.0 である。得られた溶液を吸引ろ過し、真空デシケータに保存したものを測定した。合成した C-S-H の XRD 結果を Fig5.1 に示す。

5.2.1.2 Aluminate 水和物の合成

Aluminate 水和物の合成は次の方法で行なった⁵。まず、10%wt のスクロース($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)水溶液 400cc に 0.06749mol の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を溶かした溶液を攪拌する。次は、500cc の水に 0.01125mol の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を溶かした溶液を攪拌する。得られた二つの溶液を混ぜて N_2 環境で 24 時間攪拌しながら合成した。得られた溶液を吸引ろ過し、真空デシケータに保存したものを測定した。合成した Aluminate 水和物の XRD 結果を Fig5.1 に示す。

5.2.2 試験体と反応条件

合成した C-S-H と Aluminate 水和物以外に、試薬の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も含めて、各水準の補修反応を行なったサンプルを Table5.1 に示す。ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用い、実験に使われたケイ酸ナトリウムの成分を Table5.2 に示す。補修材の影響を確かめるため、補修材を入れてないサンプルも用意した。ここで、サンプルのネーミングとして、C-S-H は C、Aluminate 水和物は A、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は P、ケイ酸ナトリウムは S とする。反応させる際には N_2 雰囲気中においてマグネティックスターラーを用いて攪拌させ、24 時間経過するまで存置した。このようにして得られた試験体を再び粉碎し、アセトンに含浸した後吸引ろ過を行い真空デシケータにて存置した粉末状を試験体として実験を行った。

5.2.3 促進炭酸化の条件

ケイ酸塩系表面含浸材による、各水和物の炭酸化挙動への影響を観測するために、促進炭酸化装置を用いて炭酸化を行った。

Table5.1 Material proportions

		C-S-H	AFt	Ca(OH) ₂	Na ₂ O•SiO ₂ •xH ₂ O
		(g)	(g)	(g)	(g)
Level_1	Lv1_CS	9	-	-	6.44
	Lv1_AS	-	2.5	-	6.44
Level_2	Lv2_CA	9	2.5	-	-
	Lv2_CAS	9	2.5	-	6.44
Level_3	Lv3_CAP	9	2.5	6	-
	LV3_CAPS	9	2.5	6	6.44

Table5.2 Sodium Silicate Solution

Na ₂ O•SiO ₂ •xH ₂ O	
Assay (%)	52.0~57.0
SiO ₂ /Na ₂ O (mol)	2.06~2.31

炭酸化促進は CO₂ 濃度 5%、RH60%、20°C の条件で各サンプルを 1、4 週間促進させた。サンプルの名前は **Table5.1** に示したように、最後に _1w および _4w として追加して現れる。

5.2.4 測定方法

5.2.4.1 XRD 測定

XRD 測定により水和物の生成調整を確認した。XRD 測定には、Rigaku の Smart Lab X 線装置を用い、X 線源 CuK α 、管電圧 40kV、管電流 30mA、走査範囲 3~90° /2 θ 、連結スキャンモード、スキャンスピード 1° /min、サンプリング間隔 0.02°/step の条件で測定した。

5.2.4.2 NMR 測定

²⁹Si MAS NMR の測定には JEOL の ECA-500(11.75T) を使用し、観測周波数 99.4 MHz で行った。4mm ϕ の試料管を用い、Spinning speed 10kHz、Pulse width 3.6 μ s、relaxation delay 30s、scans 2048 回で行い、NMR スペクトルを得た。

²⁷Al MAS NMR の測定には JEOL の ECA-800(18.8T) を使用し、観測周波数 208.6 MHz で行った。3.8mm ϕ の試料管を用い、Spinning speed 20kHz、Pulse width 0.9 μ s、relaxation delay 0.5s、scans 1280 回で行い、NMR スペクトルを得た。

また、すべての NMR データは JEOL 製の Delta Software を使用して Lorentz 関数から deconvolution およびピーク面積の積算を行った。

5.3 実験結果

5.3.1 各水和物とケイ酸塩系表面含浸材との反応について

5.3.1.1 pH

Table5.3 に各サンプルの pH 測定結果を示す。まず、Lv1_series および Lv2_series では 12.69~12.86 範囲の pH を表している。Lv3_series では 13.03~13.08 で、入れた Ca(OH)₂ の影響で少し上がっていると考えられる。

Table5.3 pH

	pH
Lv1_CS	12.86
Lv1_AS	12.69
Lv2_CA	12.77
Lv2_CAS	12.86
Lv3_CAP	13.03
LV3_CAPS	13.08

5.3.1.2 XRD 結果

Fig5.2 から **Fig5.4** に、各サンプルの補修材との反応による XRD の結果を示す。まず、**Fig5.1** の合成したままの C-S-H では、Tobermorite として現れる結晶性の高いカルシウムシリケート水和物のピーク (2θ deg, 6.6° , 29.3° , 49.7°) が検出されている^{3, 6}。また、**Fig5.2** の合成 C-S-H を単独で補修材と反応させた Lv1_CS の場合、 6.6° のピークが最も高くなり、補修材が C-S-H と反応し、C/S が低くなっていることが予想される。

Fig5.1 の合成した Aluminate 系水和物では、結晶として現れているピークは見つけなかった。 29.4° などのピークは Ca からの CaCO₃ ピーク (2θ deg, 23.1° , 29.4° , 35.9° , 39.2° , 43.1° , 47.7° , 48.7°) が予想される⁷。しかし、**Fig5.2** で示した合成した Aluminate 系水和物を補修材と反応させた Lv1_AS では、非晶質の増加とともに ettringite のピーク (2θ deg, 9.1° , 15.7° , 17.8° , 18.8° , 22.9° , 25.5° , 32.2° , 34.2° , 34.9° , 40.8°) が確認されている。合成した Aluminate 系水和物が補修材と反応し、変化していることが予想されるが、²⁷Al NMR からの詳しい検討が必要と考えられる。

Fig5.3 に、合成 C-S-H と合成 Aluminate 水和物を混合して、補修材と反応させた Lv2_CA と Lv2_CAS を示す。まず、Lv2_CA は、**Fig5.1** の合成 C-S-H とは特に差が

Level 1_series

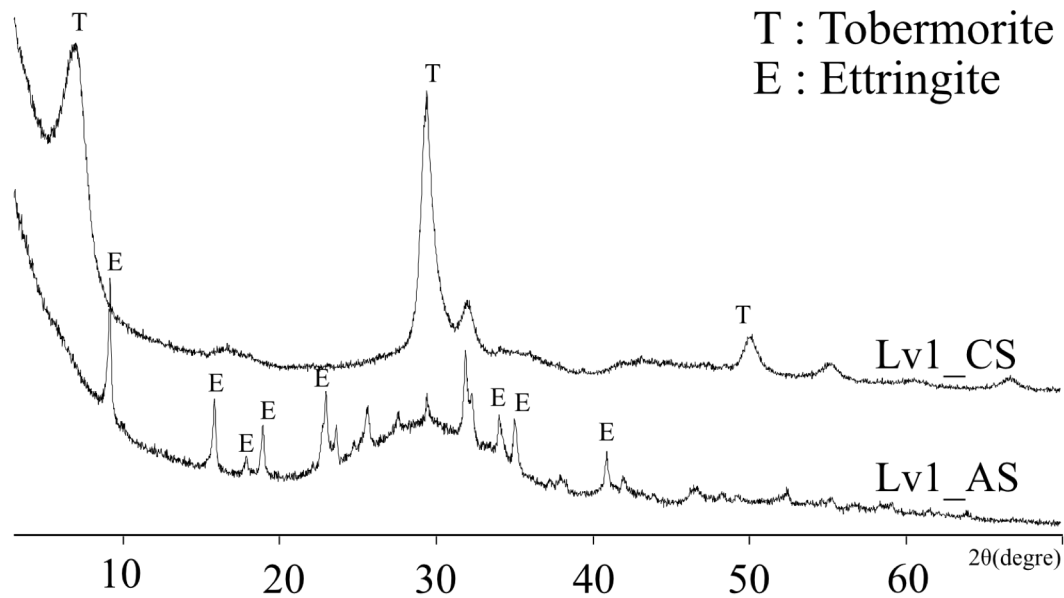


Fig5.2 XRD Patterns (Level_1_series)

なかった。合成した Aluminat 系水和物が C-S-H と単独で反応することではないと考えられる。その一方、補修材を入れた Lv2_CAS では、Fig5.2 の Lv1_CS および Lv1_AS で確認される Tobermorite ピークの増加と ettringite のピークが検出されており、補修材が各物質と同時に反応していると考えられる。

Fig5.4 に示した合成 C-S-H、Aluminat 水和物および Ca(OH)₂ を混合した Lv3_CAP では、Ca(OH)₂ のピーク (2θ deg, 18.1° , 28.6° , 33.8° , 47.1° , 50.7° , 54.3° , 56.1° , 59.4°)、CaCO₃ および Tobermorite のピークが確認される。補修材と反応させた Lv3_CAPS では、Ca(OH)₂ および CaCO₃ が減少しており、Tobermorite のピークが増加している。これは第4章で確認されたように Ca(OH)₂ だけではなく CaCO₃ の Ca も補修材と反応していると考えられる。しかし、Fig5.3 の Lv2_series で確認されたような、ettringite のピークは検出されてない。Ca との反応によって増えている C-S-H 系水和物の影響で、Al 系物質が Al[4] として C-S-H に入り込んでいることが予想されるが⁶、NMR からの詳しい分析が必要と考えられる。

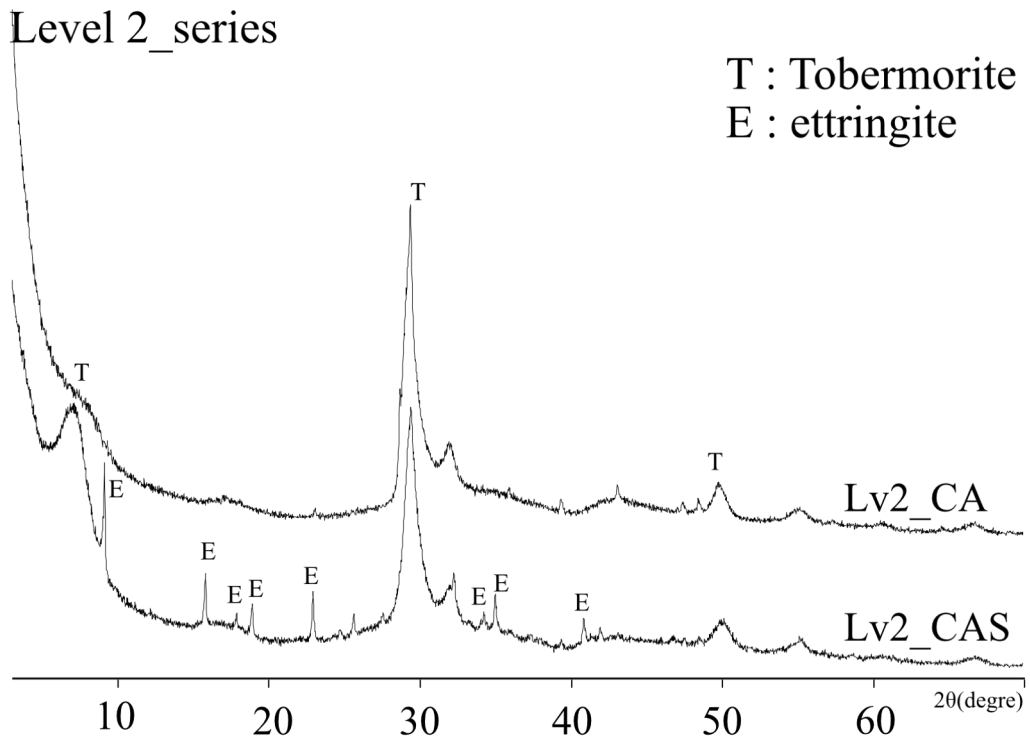


Fig5.3 XRD Patterns (Level_2_series)

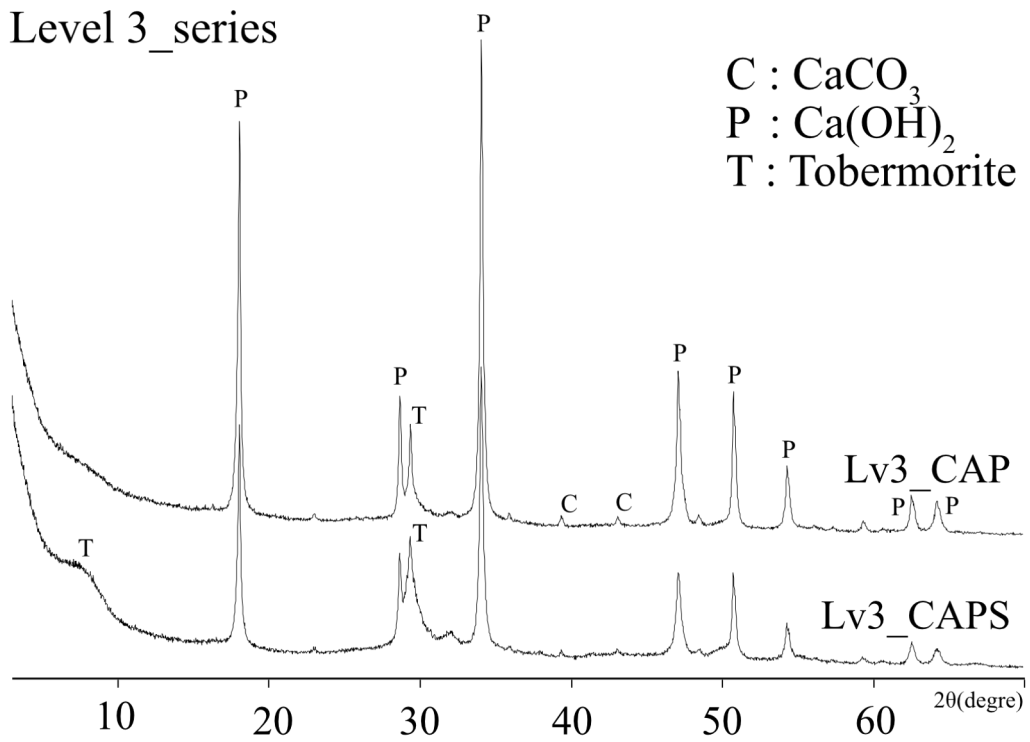


Fig5.4 XRD Patterns (Level_3_series)

5.3.1.3 NMR 結果

5.3.1.3.1 ²⁷Al NMR

Table5.4 および Fig5.5 から Fig5.7 に、各サンプルの補修材との反応による ²⁷Al NMR の結果を示す。Lv1_CS では Al が存在しないことから ²⁷Al NMR の測定では除外する。

まず、合成した Aluminate 水和物である Syn.A は、78.8ppm の Al[4]と 43.2ppm の Al[5]範囲でピークが確認されるが、その量は全体の 0.9%および 0.8%程度で、合成の残留物が予想される。また、Al[6]範囲で 13.2ppm と 11.0ppm の 2 種類のピークが検出されているが、2 種類のピークは合成 ettringite で確認されるピークである。13.2ppm で現れている ettringite_a(Ca₆Al₂O₉•3SO₃•32H₂O)と 11.0ppm の ettringite_b(Ca₄Al₂O₇•SO₃•12H₂O)は水和物として結合している水量に違いがあり、ピークとして分離されていると考えられる^{8, 9, 10}。XRD の結果と比べて考えてみると、合成 Alumin

Table5.4 ²⁷Al NMR chemical shift and relative intensities

	Al[4] and Al[5]					
	Al[4]a (ppm)	Al[4]a (%)	Al[4]b (ppm)	Al[4]b (%)	Al[5] (ppm)	Al[5] (%)
Syn.A	78.8	0.9	-	-	43.2	0.8
Lv1_AS	-	-	60.8	52.6	-	-
Lv2_CA	75.9	5.4	-	-	41.3	6.8
Lv2_CAS	74.1	12.9	68.5	25.3	-	-
Lv3_CAP	77.7	8.7	-	-	41.9	16.8
Lv3_CAPS	74.1	9.8	69.1	8.4	42.1	6.3

	Al[6]							
	Al[6]a (ppm)	Al[6]b (%)	Al[6]b (ppm)	Al[6]b (%)	Al[6]c (ppm)	Al[6]c (%)	Al[6]d (ppm)	Al[6]d (%)
Syn.A	-	-	13.2	12.1	11.0	86.2	-	-
Lv1_AS	18.3	4.9	13.3	30.5	10.2	8.9	6.9	6.0
Lv2_CA	-	-	-	-	10.4	87.8	-	-
Lv2_CAS	18.7	5.1	13.2	42.8	10.4	9.9	5.5	4.0
Lv3_CAP	-	-	13.3	1.6	10.9	72.9	-	-
Lv3_CAPS	-	-	13.1	5.7	10.7	69.9	-	-

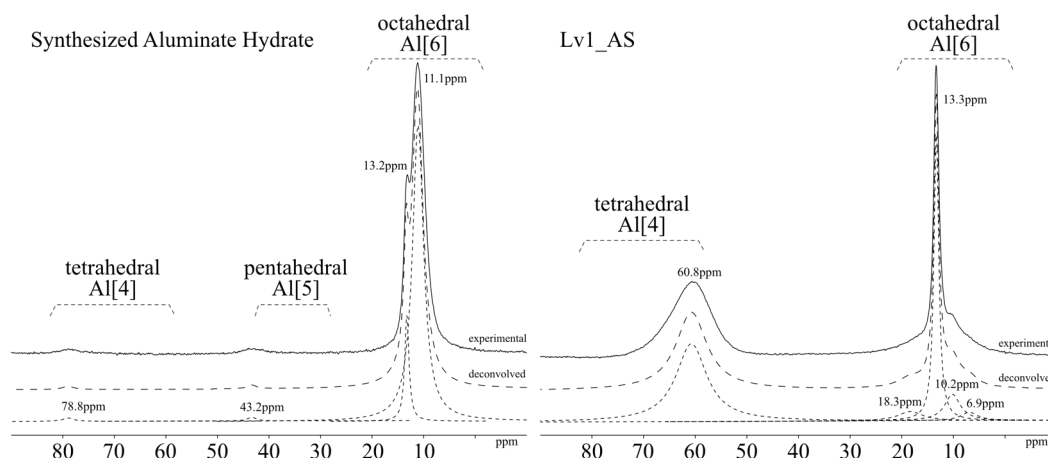


Fig5.5 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (Syn.A and Level_1_AS)

ate 水和物、Lv2_CA、Lv3_CAP および Lv3_CAPS では ettringite のピークが検出されてなかったが、Lv1_AS や Lv2_CAS では ettringite のピークが検出されている。これは補修材との反応によって ettringite の結合水量が増えており、結晶性を持つことになり XRD のピークとして検出されると考えられる。ここで確認された 11ppm の ettringite_b は非晶質であることが予想される。補修材と反応させた Fig5.5 の Lv1_AS では、説明したように非晶質の ettringite_b が全体の 8.9%まで減り、結晶性の ettringite_a が 30.5%まで増えている。しかし、全体比率として 60.8ppm の Al[4] が 52%以上に増えている。このピークは補修材の影響で減った Al が、4 面体として Na^+ や Si^{4+} との結合にしており、構造的に Na および Al が結合している Zeolite 系水和物およびアルミノシリケートが予想される^{10, 11, 12}。Lv1_AS の構造については ^{29}Si NMR を通じる検討が必要と考えられる。

Fig5.6 に合成 C-S-H と合成 Aluminate 水和物を混合して、補修材と反応させた Lv2_CA と Lv2_CAS を示す。まず、Lv2_CA は、合成 Aluminate 水和物と比べて 11ppm 近所の ettringite_b の変化はほぼないが、13ppm のピークが減って、Al[5]および Al[4]の範囲で検出されている。Al[5]範囲のピークは C-S-H の interlayer に入り込んでいる Al のピークだとよく知られている¹³。しかし、Lv2_CA の Al[4]範囲のピークは、C-S-H へ置換されたピークでよく知られている Al[4]ピークとは異なることが予想されており²、Ca-aluminate 物質として、合成水和物の残留物からの物質の可能性はあるが、 ^{29}Si NMR との比較が必要と考えられる。Lv2_CAS の ^{27}Al NMR については、第3章で確認されたように C-S-H への Al[4]の置換が明らかに確認されている^{2, 14}。まず、Lv2_CAS の Al[6]範囲では Lv1_AS のように 11ppm 近所のピークが減って、13.2ppm の結晶性の ettringite_a および Al[4]範囲のピークが増えて

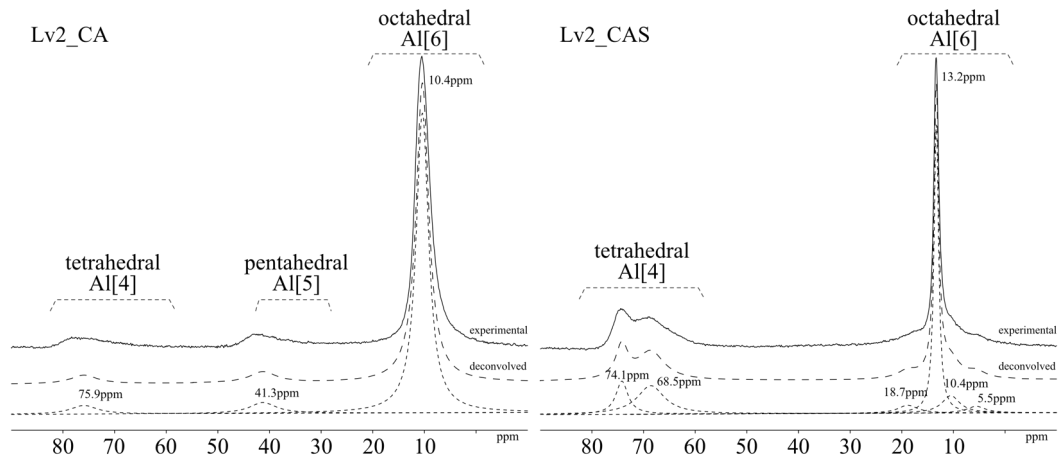


Fig5.6 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (Level_2_series)

いる。Al[4]範囲については 74.1ppm および 68.5ppm のピークが検出されているが、これは第3章で議論した C-S-H での Si^{4+} と Al^{3+} の置換によるピークと一致しており、Na の存在によって C-S-H で $\text{Q}_1(1\text{Al})$ 、 $\text{Q}_{2\text{B}}(1\text{Al})$ および $\text{Q}_{2\text{P}}(1\text{Al})$ と関係していることが予想される。 ^{29}Si NMR のピークの検討が必要と考えられる。

Fig5.7 にはセメントペーストに似ている環境として、合成 C-S-H、合成 Aluminat e 水和物および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合したサンプルの結果を示す。まず、XRD の結果で確認されたように、二つのサンプルで結晶性の ettringite_a はあまり検出されていない。Lv2_series の結果と比較してみると、Lv2_series では補修材を入れてない Lv2_CA では結晶性の ettringite_a が検出されていないが、補修材を入れた Lv2_CAS では 40% 以上が結晶性の ettringite_a になっている。しかし、Lv3_series では補修材を入れた Lv3_CAPS も結晶性の ettringite_a の生成は少ない。これは、補修材は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応を優先にし、ettringite や他の物質との反応は次善になることが予想され、補修する際に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系添加剤の適応を考慮する必要が考えられる。また、Lv3_series の Al[4]範囲のピークでも、補修材の有無によって C-S-H への置換が確認される。Lv3_CAPS で確認される 77.7ppm のピークは、Lv2_CA のような Ca-aluminate 物質が予想される¹⁰。Lv3_CAPS では、Lv2_CAS のように 74ppm および 68ppm のピークが検出されており、議論したピークと一致している。しかし、各ピークの比率を Lv2_CAS と比べて考えてみると、Lv2_CAS では 74.1ppm のピークが 12.9%、68.5ppm のピークが 25.3%で、68.5ppm の方が 2 倍程度になっているが、Lv3_CAPS では 74.1ppm が 9.8%、69.1ppm が 8.4%になり、存在比率が逆になっている。これについて、Lv3_CAPS は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と補修材の反応から生成される C-S-H によって、C-S-H での CaO/SiO_2 が高くなることが予想されており、置換される構造が少し異なることが

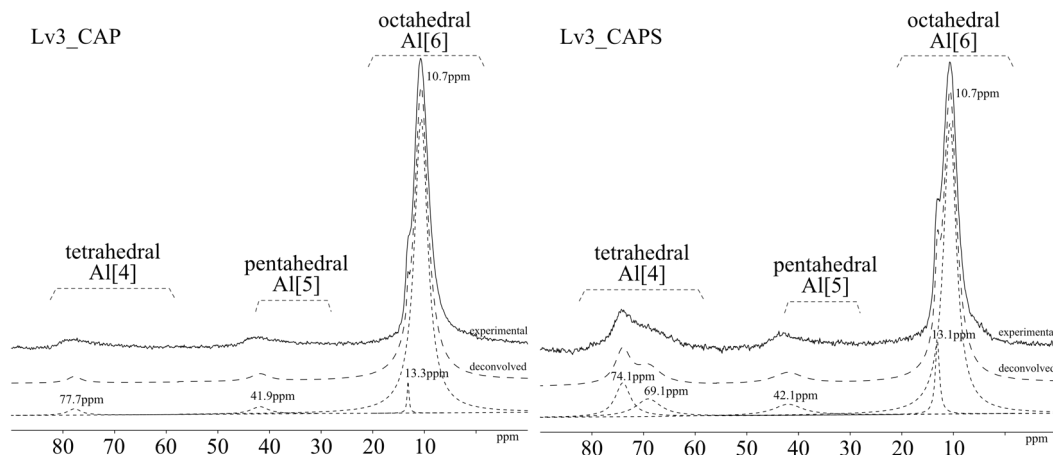


Fig5.7 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (Level_3_series)

考えられる。

5.3.1.3.2 ^{29}Si NMR

Table5.5 および Fig5.8 から Fig5.10 に、各サンプルの補修材との反応による ^{29}Si NMR の結果を示す。Lv1_AS については、Table5.6 および Fig5.10 に単独で示す。

Fig5.8 の合成したままの C-S-H および C-S-H と補修材を直接反応させた Lv1_CS を示す。まず、合成 C-S-H の場合、85%以上の Q_1 ピークが確認されている。目標の CaO/SiO_2 (以下、C/S) を 2.0 にして合成した本研究の C-S-H は、C-S-H への Ca が相対的に多くなっており、Ca が多いほど $-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$ 結合の増加によって Q_1 の比率が相対的に高くなる。このような C-S-H と補修材を反応させた Lv1_CS は、 Q_1 の比率が 78.1%まで減り、 Q_2 が相対的に増えていることが確認される。補修材の Si が元々の C-S-H との反応によって入り込み、C/S が低くなって Si がもっと重合された Q_2 の比率が増えていると考えられる。また、Fig5.9 に示した C-S-H と Al uminate 水和物の混合である Lv2_CA では Q_1 の比率が 87%以上になり、 Q_2 のピークとして二つのピークが現れている。XRD の結果および ^{27}Al NMR でも、Lv2_CA の変化は特になかったことから、C-S-H が Al と単独で反応し、構造が変化することは難しさがあると予想される。その一方、補修材を入れた Lv2_CAS では、合成した C-S-H や C-S-H と Al uminate 水和物の単独反応とは異なるピークが確認される。まず、 Q_2 の比率の増加とともに、 Q_1 範囲のピークとして -77.2ppm および -78.6 ppm のピークが分けて検出されており、-80.7ppm のピークも確認される。分けている Q_1 のピークについては、第3章で議論した C-S-H での Al^{3+} と Si^{4+} の $Q_1(1\text{Al})$ や Q

Table5.5 ^{29}Si NMR chemical shift and relative intensities

	Q ₁					
	Q _{1a} (ppm)	Q _{1a} (%)	Q _{1b} (ppm)	Q _{1b} (%)	Q _{1c} (ppm)	Q _{1c} (%)
Syn.C-S-H	-	-	-77.8	85.5	-	-
Lv1_CS	-	-	-78.1	78.1	-	-
Lv2_CA	-	-	-78.7	87.5	-	-
Lv2_CAS	-77.2	15.4	-78.0	30.1	-78.6	17.8
Lv3_CAP	-	-	-78.6	79.1	-	-
Lv3_CAPS	-77.2	27.6	-78.0	38.9	-78.8	20.6

	Q ₂					
	Q _{2a} (ppm)	Q _{2a} (%)	Q _{2b} (ppm)	Q _{2b} (%)	Q _{2c} (ppm)	Q _{2c} (%)
Syn.C-S-H	-	-	-83.8	14.5	-	-
Lv1_CS	-	-	-83.6	21.9	-	-
Lv2_CA	-	-	-83.6	6.3	-85.5	6.2
Lv2_CAS	-80.7	13.0	-83.2	16.3	-84.0	7.5
Lv3_CAP	-	-	-83.4	15.8	-85.0	5.1
Lv3_CAPS	-	-	-82.4	4.7	-83.6	8.2

^{29}Si (1Al)への置換と関与している可能性が考えられる。また、Table5.5 に Q_{2a} として示したピークは、C-S-H の dreierketten 構造で Q_{2B}(1Al)として確認されるピークで¹⁵、このピークも Al と関係性が確かめる。 ^{29}Si NMR の結果との比較から Lv2_CAS の ^{27}Al NMR の結果で確認された Al[4]範囲の Al は、C-S-H に置換されている Al 四面体のことが予想されており、また、Lv2_CA との比較から補修材の有無によって C-S-H への構造変化が発生することが確かめた。

次は Ca(OH)₂ の添加を考慮した Lv3_series の結果を Fig5.10 に示す。この結果でも、Aluminate 水和物と補修材と同時に混合した Lv3_CAPS の結果で、Al³⁺と Si⁴⁺の置換が予想されるピークが確認された。ここで、Lv2_CAS と Lv3_CAPS での Q₁ に対する Q₂ の比率は、Lv3_CAPS の方が Q₁ 範囲のピークが相対的に高くなっている。これは Ca(OH)₂ と補修材との反応によって、C/S が高い C-S-H が増えており、さらに Al が置換される場所も増加していることが考えられる。

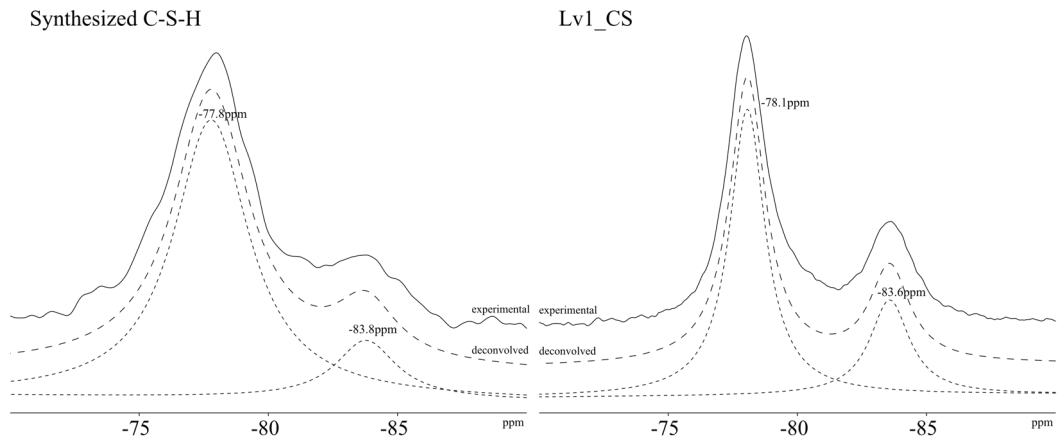


Fig5.8 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (Syntersize C-S-H and Lv1_CS)

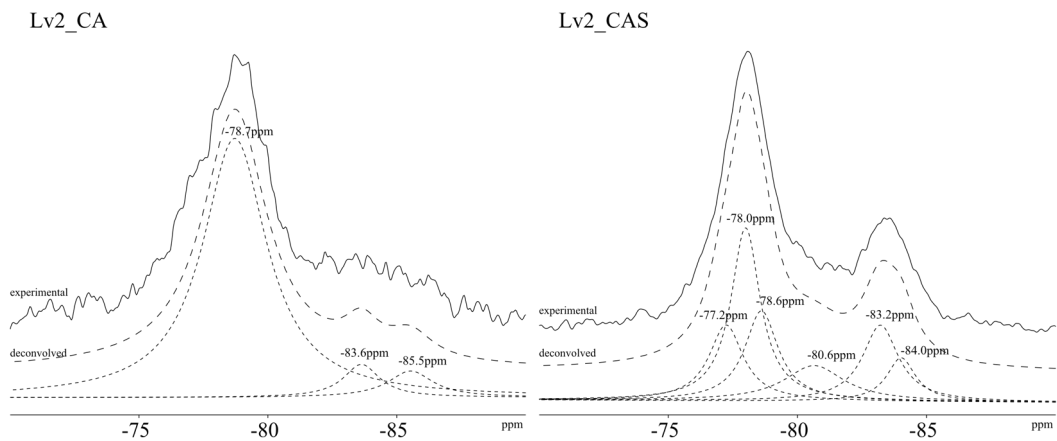


Fig5.9 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (Lv2_series)

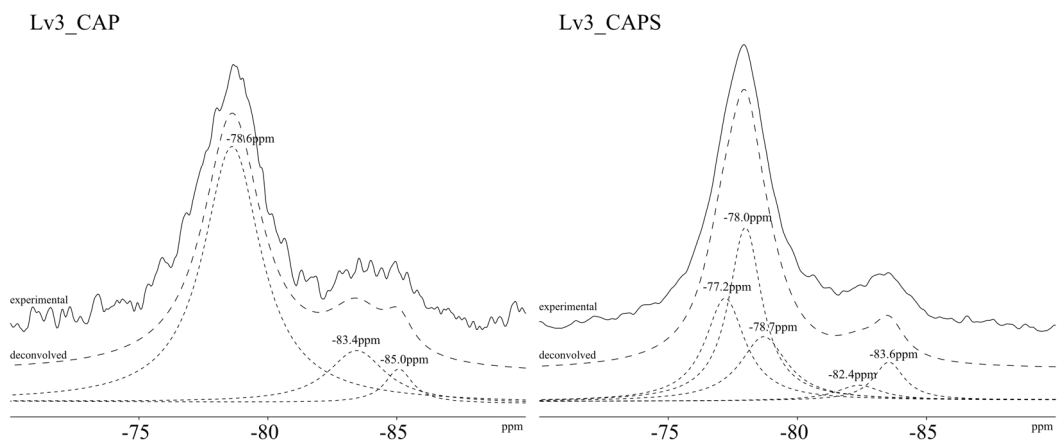


Fig5.10 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (Lv3_series)

Table5.6 ^{29}Si NMR chemical shift (Lv1_AS)

	ppm						
	Q ₁	Q _{2a}	Q _{2b}	Q _{2c}	Q _{3a}	Q _{3b}	Q _{3c}
Lv1_AS	-77.8	-81.5	-85.0	-88.4	-91.1	-92.8	-94.8

Lv1_AS

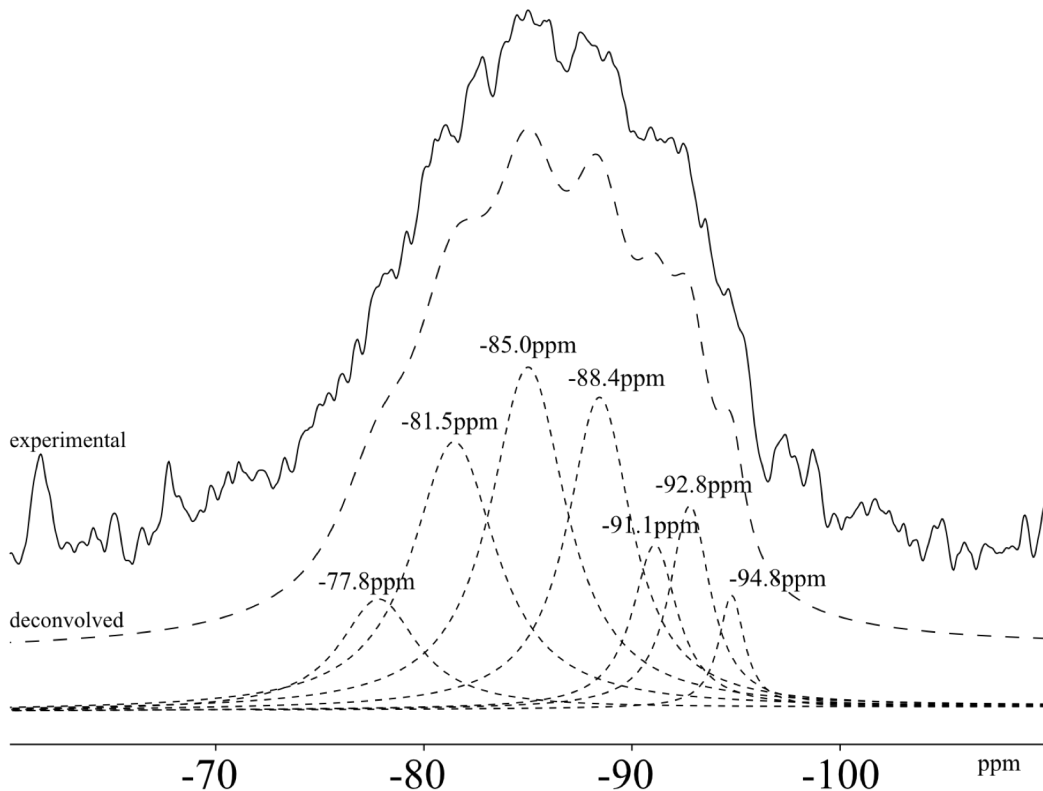


Fig5.11 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (Level_1_AS)

最後に、Aluminate 水和物に補修材を加えた Lv1_AS の結果を Table5.6 および Fig5.11 に示す。他のサンプルとはピークの傾向性が異なることが確認された。Lv1_AS の場合、他のサンプルより Ca に対する Al の存在比率が高くなっており、補修材の Na^+ と Al^{3+} が結合している C-(A, N)-S-H ゲルの構造になっている可能性が考えられる。検出されるピークとして、-81.5ppm や -85ppm は $\text{Q}_2(1\text{Al})$ および Q_2 ピークで知られている。しかし、Lv2_AS の各成分の比率から考えてみると Stratlingite($\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{OH})_6\text{AlSiO}_2^{-3}(\text{OH})_4^{-3}]^{16}\cdot 2_{\text{or}}5(\text{H}_2\text{O})$) やアルミノシリケート系水和物

として¹⁷ピークが検出されている可能性がある。Kwan¹⁸によると、Stratlingite や Al が置換された C-S-H 系物質について Q₂(2Al)、Q₂(1Al)を-81ppm および-85ppm で、Q₂、Q₃(2Al)を-87ppm および-91ppm で定義しており、Lv1_AS の結果と似ている。また、本結果の-93ppm および-95ppm は Q₃(1Al)と Q₃ のピークが予想される。さらに、²⁷Al NMR の Al[4]のピークからも Stratlingite や Al が置換された C-S-H 系物質の証拠が確認される¹⁰。しかし、このような構造について、 $1.5 \leq \text{Al/Si} \leq 1.6$; $0.52 \leq \text{Si/Ca} \leq 0.64$ の範囲で Stratlingite が検出を議論しているが¹⁶、本研究の Al/Si は $0.075 \leq \text{Al/Si} \leq 0.17$ で、Stratlingite の範囲と比べて非常に低い。しかし、補修材によって追加される Na まで考慮した (Al+Na)/Si としては、 $0.99 \leq (\text{Al+Na})/\text{Si} \leq 1.09$ で、Lv2_AS で現れるピークも Na が関与していることが考えられる。このように Na が関係したアルミノシリケート系水和物の構造は、第4章で炭酸化から Ca²⁺がなくなった Ca-modified SiO₂の構造とかなり似ている可能性がある。

5.3.2 反応させた各水和物の促進炭酸化

5.3.2.1 pH

Table5.7 に Lv1_series_carbonation から Lv3_series_carbonation の pH 結果を示す。まず、Lv1_series_carbonation では、炭酸化前に 12 以上に維持された pH が炭酸化によって 10.40 から 10.00 まで減っていることが確認される。Lv2_CA_carbonation では、1 週間では 12.60 で、4 週間では 11.59 まで減っているが、補修材を入れた Lv2_CAS_carbonation では 1 週間ですでに 11.11 まで減っており、4 週間では 10.82 まで減っている。補修材が炭酸化による pH 低下に関与している可能性が考えられる。13 以上の pH を表した Lv3_series_carbonation でも炭酸化によって pH が減っているが、4 週間促進炭酸化させたサンプルも 12.04 および 12.44 として、12 以上の pH を維持している。

Table5.7 pH of Carbonated samples

	pH	
	Carbonation 1week	Carbonation 4week
Lv1_CS	10.40	10.13
Lv1_AS	10.15	10.00
Lv2_CA	12.60	11.59
Lv2_CAS	11.11	10.82
Lv3_CAP	12.55	12.04
Lv3_CAPS	12.77	12.44

5.3.2.2 XRD 結果

Fig5.12 から **Fig5.14** に Lv1_serie_carbonation から Lv3_series_carbonation の XRD 結果を示す。まず、全サンプルで炭酸化によって生成される CaCO_3 物質として Calcite(CaCO_3 , 2θ deg 29.4°, 39.4°, 43.2° など)だけではなく、Vaterite(CaCO_3 , 2θ deg 24.9°, 27.0°, 32.7° など)および Aragonite(CaCO_3 , 2θ deg 26.2°, 27.2°, 45.9° など)も検出されている^{19, 20, 21}。また、補修材を入れたサンプルでは、natron(Na_2CO_3 , 2θ deg 30.2°)が確認されており、補修材の成分が炭酸化に関与していることが予想される。また、炭酸化期間が長くなるほど結晶性の C-S-H のピーク(2θ deg, 6.6°, 29.3°, 49.7°)が減っていることから、C-S-H の炭酸化が予想されるが、²⁹Si NMR からもっと詳しい検討ができると考えられる。セメントペーストで確認された Monocarboaluminate(2θ deg 26.20°, 33.15°, 45.8°)のピークは他のピークと重なっていることから²²、特定することが難しい。²⁷Al NMR からの傾向性を確認することから Aluminate 系炭酸化物質の把握ができると考えられる。

Fig5.12 に合成 C-S-H と補修材を単独で反応させた Lv1_CS_carbonation では、促進炭酸化期間によって CaCO_3 のピークが増加することがはっきり確認される。Quartz(SiO_2 , 2θ deg 21.31°, 27.10°, 37.08°, 43.36°)が少し確認される²³ことは Ca がなくなった C-S-H から起因すると予想される。合成 Aluminate 系水和物と補修材を反応させた Lv1_AS_carbonation では、1 週間までは ettringite のピーク(2θ deg, 9.1°, 15.7°, 17.8°, 18.8°, 22.9°, 25.5°, 32.2°, 34.2°, 34.9°, 40.8°)が確認されるが、4 週間になってほとんどなくなっている。

Fig5.13 で示した Lv2_CA_carbonation および Lv2_CAS_carbonation を比較してみると、全般的に Lv2_CA_carbonation では Calcite に比べて Aragonite および Vaterite のピークが高くなっているが、Lv2_CAS_carbonation では Calcite の相対的な比率が高い。さらに、Lv2_CAS_1w と Lv2_CAS_4w の比較で、炭酸化期間による Calcite の増加は確認されないし、Vaterite および Aragonite のピークだき少し増えていることが確認される。この結果から、補修材を入れた場合、C-S-H の炭酸化によって Calcite 系の炭酸化物質の生成が促進される可能性が考えられるが、詳しい追加研究が必要と考えられる。

最後に、**Fig5.14** の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を入れた Lv3_series_carbonation の結果では Portlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2θ deg 18°, 28°, 34°, 47°, 50.7°, 54.5°)の減少とともに CaCO_3 の生成が確認されるが、Lv2_series_carbonation のように補修材を入れてない Lv3_CAP_carbonation では Calcite に比べて Aragonite および Vaterite のピークが高くなっており、Lv3_CAPS_carbonation では Calcite が相対的に早めに生成されている傾向性が確認される²⁴。

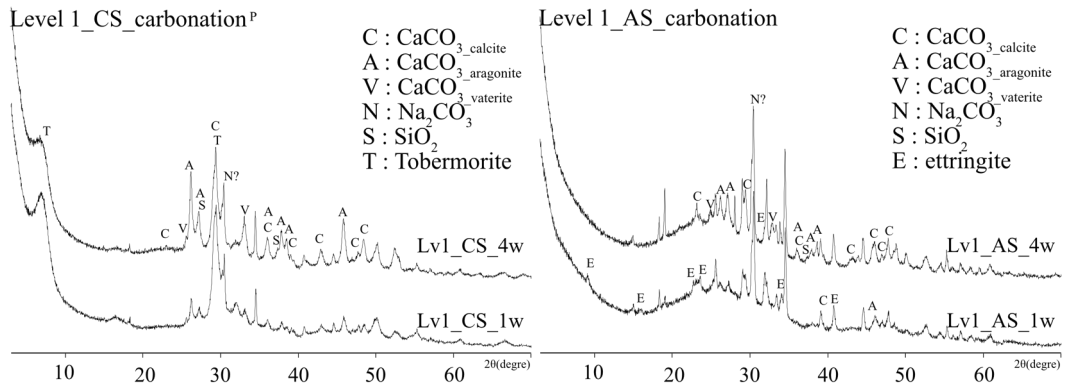


Fig5.12 XRD patterns (Lv1_series_carbonation)

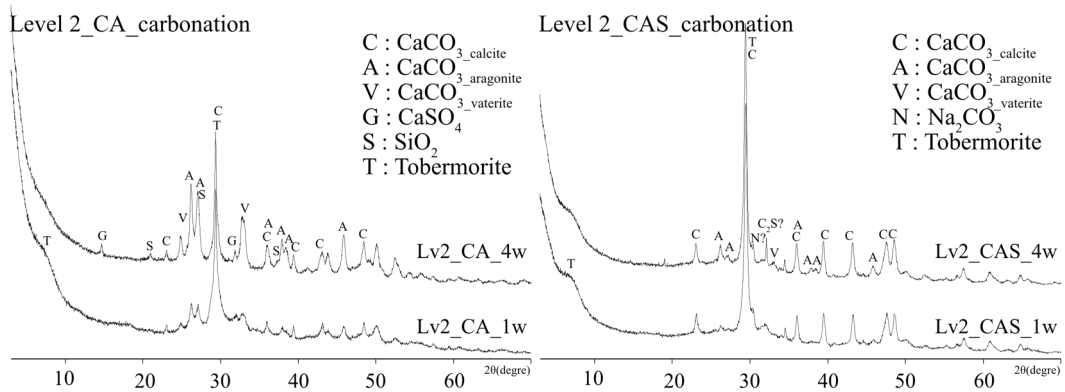


Fig5.13 XRD patterns (Lv2_series_carbonation)

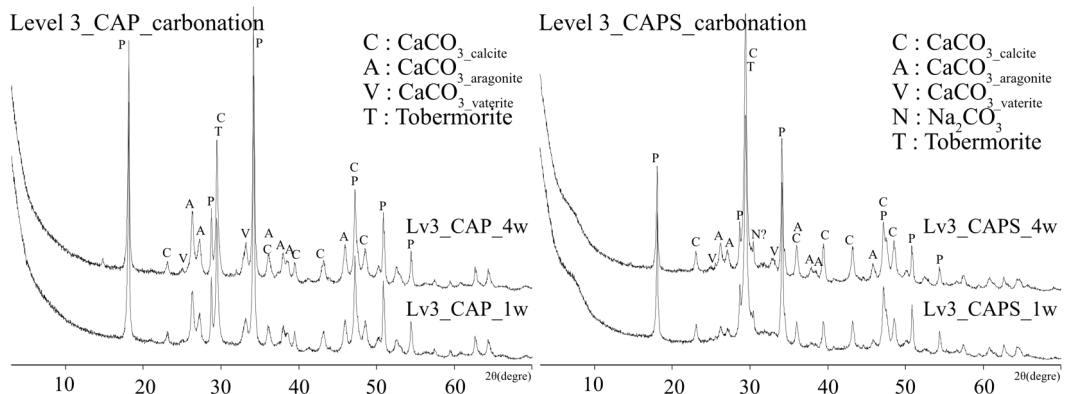


Fig5.14 XRD patterns (Lv3_series_carbonation)

5.3.2.3 NMR 結果

5.3.2.3.1 ²⁷Al NMR

Table5.8 および Fig5.15 に、Lv1_AS_carbonation の ²⁷Al NMR の結果を示す。まず、炭酸化前の Lv1_AS では 60ppm 近所の Al[4]が約 50%、Al[6]の範囲で ettringite のピークが約 40%になっているが、炭酸化によって ettringite が減っており、Al[4]範囲の比率が上がっていることが確認される。Lv1_AS で 60ppm を重心にした Al[4]のピークは、炭酸化によって 57ppm を重心にしており、その量も Lv1_AS_1w では 74.5%、Lv1_AS_4w では 84.5%まで増えている。Al[4]のピークが少しずれていることは、炭酸化前の Zeolite 系水和物あるいはアルミのシリケート構造の炭酸化か

Table5.8 ²⁷Al NMR chemical shift and relative intensities (Lv1_AS_carbonation)

	Al[4]					
	Al[4]a (ppm)	Al[4]a (%)	Al[4]b (ppm)	Al[4]b (%)	Al[4]c (ppm)	Al[4]c (%)
Lv1_AS_1w	60.1	27.2	57.2	29.0	54.4	18.3
Lv1_AS_4w	59.9	28.4	57.1	33.4	54.4	22.7

	Al[6]					
	Al[6]a (ppm)	Al[6]a (%)	Al[6]b (ppm)	Al[6]b (%)	Al[6]c (ppm)	Al[6]c (%)
Lv1_AS_1w	13.1	3.8	5.8	21.7	-	-
Lv1_AS_4w	-	-	6.0	8.7	2.1	6.7

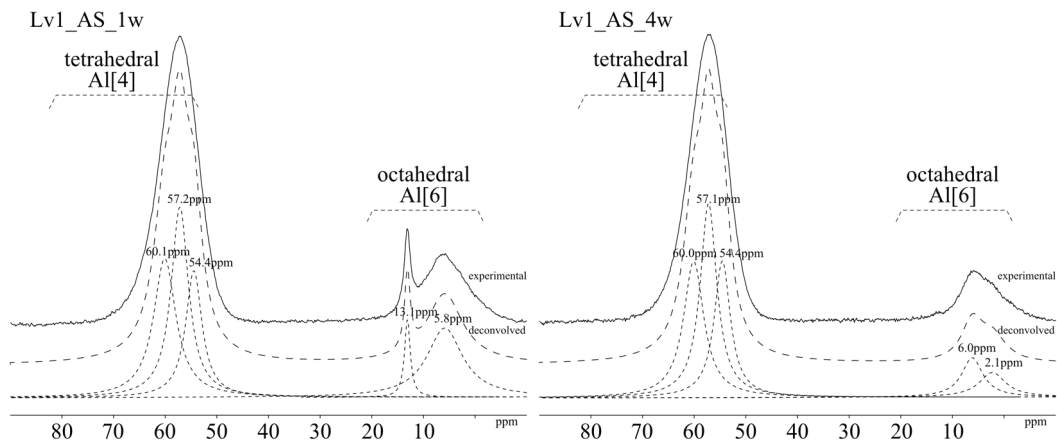


Fig.5.15 ²⁷Al MAS NMR chemical shift (Lv1_AS_carbonation)

Table5.9 ²⁷Al NMR chemical shift and relative intensities (Lv2_series_carbonation)

	Al[4]						Al[6]							
	Al[4]a (ppm)	Al[4]a (%)	Al[4]b (ppm)	Al[4]b (%)	Al[4]c (ppm)	Al[4]c (%)	Al[6]a (ppm)	Al[6]a (%)	Al[6]b (ppm)	Al[6]b (%)	Al[6]c (ppm)	Al[6]c (%)	Al[6]d (ppm)	Al[6]d (%)
Lv2_CA_1w	-	-	-	-	-	-	11.1	35.8	9.9	39.4	6.3	24.8	-	-
Lv2_CA_4w	-	-	58.9	18.1	-	-	11.0	26.7	9.8	21.3	6.7	10.7	2.9	23.2
Lv2_CAS_1w	64.1	14.6	58.8	40.6	55.5	30.8	13.1	3.8	10.2	0.9	5.5	9.3	-	-
Lv2_CAS_4w	59.5	31.7	56.6	33.0	53.9	19.1	-	-	-	-	4.9	16.2	-	-

ら Ca²⁺がなくなり、さらに ettringite からの Al が増えてその構造と組成が変化していることが予想されており、²⁹Si NMR との比較が必要と考えられる。また、Al[6]の範囲では Lv1_AS_1w で 13.1ppm の ettringite が 3%ぐらい存在するが、Lv1_AS_4w ではなくっている。6ppm 近所のピークは、第 4 章でも確認された monocarboaluminate(3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·xH₂O)のピークが予想されるが、Lv1_AS_1w で 21.7%まで増えた 6ppm の量は Lv1_AS_4w では減っている。XRD の結果から考えてみると、炭酸化期間が長くなるほど CaCO₃の量が増えており、ettringite の炭酸化から生成された monocarboaluminate の Al は炭酸化の進行によって Al[4]範囲の構造に変化し、ピークとして monocarboaluminate のピークが減っていることが予想される。

次は、Lv2_series_carbonation の ²⁷Al NMR の結果を **Table5.9**、**Fig5.16** および **Fig5.17** に示す。まず補修材を入れてない Lv2_CA_1w では、Al[4]範囲のピークは検出されていないが、4 週間まで炭酸化させた Lv2_CA_4w では 18%ぐらい検出されている。また、Al[6]の ettringite が炭酸化の進行によって減っており、Lv2_CA_1w では 24.8%の monocarboaluminate のピークが確認されるが、Lv1_AS_carbonation と同じく、Lv2_CA_4w になるほど monocarboaluminate のピークが減っている。また、もっと低い 3ppm 近所のピークが増えているが、このピークにおいては Mg が関与した octahedral 構造のアルミノシリケートの可能性はあるが、もっと検討が必

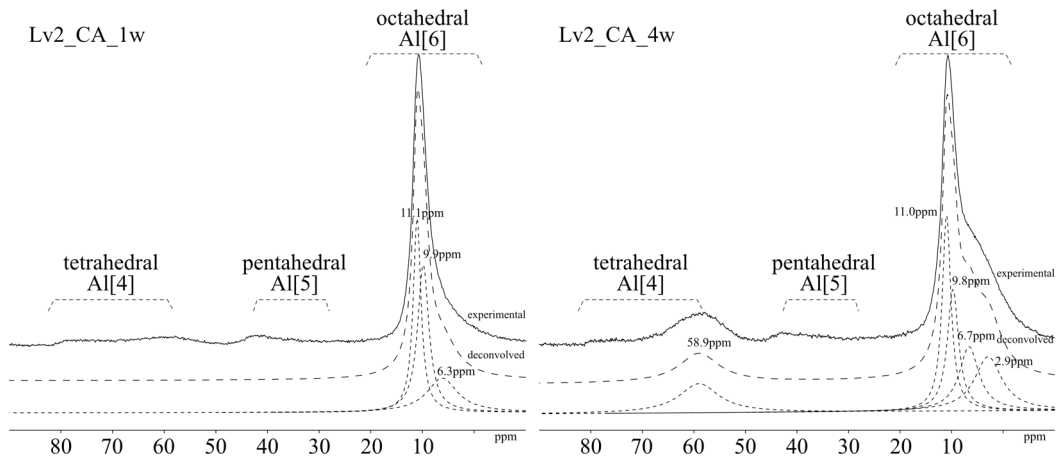


Fig5.16 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (Lv2_CA_carbonation)

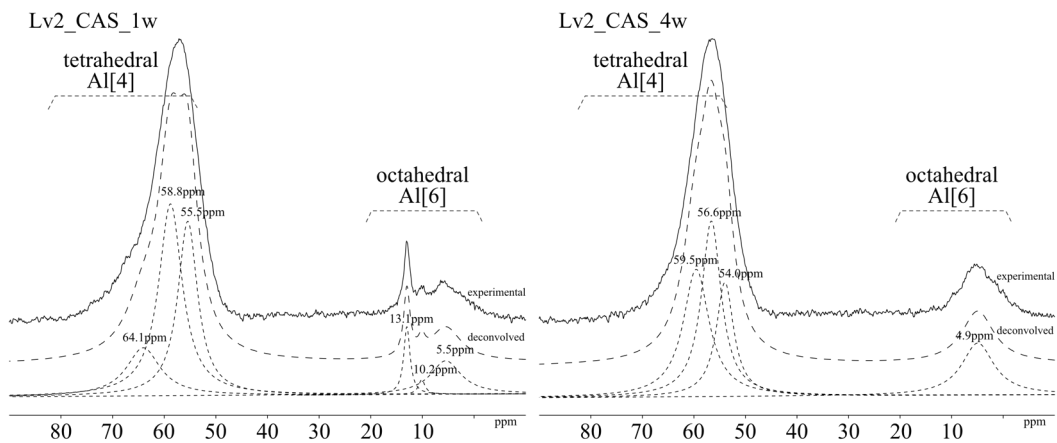


Fig5.17 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (Lv2_CAS_carbonation)

要と考えられる。補修材を入れた Lv2_CAS_carbonation では、Lv2_CA_carbonation と比べてほとんどの Al が Al[4] 範囲で現れている。Lv2_CAS_1w と Lv2_CAS_4w で の Al[4] の全般的な量は約 83~86% で、特に差がない。しかし、Lv2_CAS_1w では 64 ppm 近所までピークが確認されるが、Lv2_CAS_4w はピークの重心がもっと低くなっている(右の方向)ことが確認されており、構造や組成が変化していると考えられる。また、Al[6] では Lv2_CAS_1w で少し残っていた ettringite は炭酸化の進行によってなくなり、Lv2_CAS_4w では 4.9 ppm のピークとして現れている。

Lv2_CA_carbonation および Lv2_CAS_carbonation の Al[4] 範囲で現れるアルミノシリケート系物質の量において、十分な Si^{4+} および Al^{3+} (あるいは補修材の Na^+) が必要と考えてみると、Lv2_CA_1w ではまだ炭酸化の進行が足りなく、炭酸化に

Table5.10 ^{27}Al NMR chemical shift and relative intensities
(Lv3_series_carbonation)

	Al[6]							
	Al[4]a (ppm)	Al[4]a (%)	Al[4]b (ppm)	Al[4]b (%)	Al[4]c (ppm)	Al[4]c (%)	Al[4]d (ppm)	Al[4]d (%)
Lv3_CAP_1w	-	-	-	-	-	-	-	-
Lv3_CAP_4w	-	-	-	-	-	-	-	-
Lv3_CAPS_1w	68.9	3.9	59.1	35.7	55.8	6.4	-	-
Lv3_CAPS_4w	61.7	11.7	58.8	21.4	55.9	11.3	53.4	3.3

	Al[6]							
	Al[6]a (ppm)	Al[6]a (%)	Al[6]b (ppm)	Al[6]b (%)	Al[6]c (ppm)	Al[6]c (%)	Al[6]d (ppm)	Al[6]d (%)
Lv3_CAP_1w	12.9	4.5	10.7	72.9	5.9	22.6	-	-
Lv3_CAP_4w	12.9	2.0	10.6	31.9	6.4	31.5	2.6	34.6
Lv3_CAPS_1w	12.9	12.1	10.4	7.5	6.0	34.3	-	-
Lv3_CAPS_4w	12.9	4.8	10.1	1.3	5.4	44.7	1.2	1.5

よって Ca^{2+} との結合がなくなった Si^{4+} も少ないことが予想される。Lv2_CA_4w までの十分な炭酸化によって自由な Si^{4+} が増えており、アルミノシリケート系水和物として結合していることが予想される。しかし、補修材を入れた Lv2_CAS は、促進炭酸化前から、すでに補修材との反応によって生成される C-S-H 系水和物に Al^{3+} が置換されており、また、補修材の影響で全般的に Si^{4+} や Na^+ が増えていることから、アルミノシリケート系物質になることが相対的になりやすいと考えられる。

Table5.10、**Fig5.18** および **Fig5.19** に水酸化カルシウムまで入れた Lv3_series_carbonation の ^{27}Al NMR の結果を示す。補修材を入れてない Lv3_CAP_carbonation では、4週間炭酸化させた Lv3_CAP_4w でも Al[4]範囲のピークは確認されていない。上記した Lv2_series_carbonation での議論から考えてみると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在によって C-S-H での Ca^{2+} の溶出が少なくなり、4週間促進炭酸化させたサンプルでも C-S-H の炭酸化は少ないことが予想される。また、Lv3_CAP_1w では炭酸化によって ettringite のピークが減り、6ppm 近所の monocarboaluminate として検出されており、この傾向性は Lv3_CAP_4w になると monocarboaluminate がもっと増えていることが確認される。Lv1_series_carbonation や Lv2_series_carbonation で確認されたように、monocarboaluminate の量が炭酸化の進行に従って減ることではなく、逆に増えている

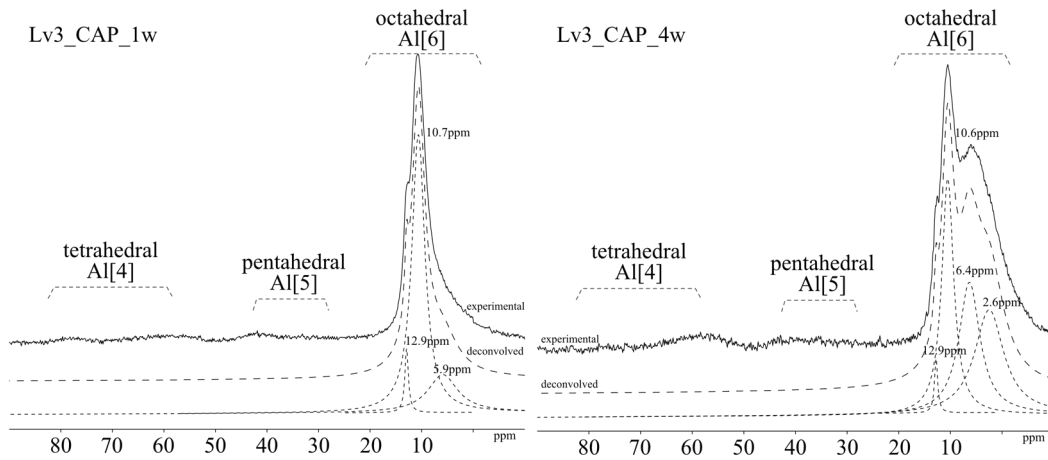


Fig5.18 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (Lv3_CAP_carbonation)

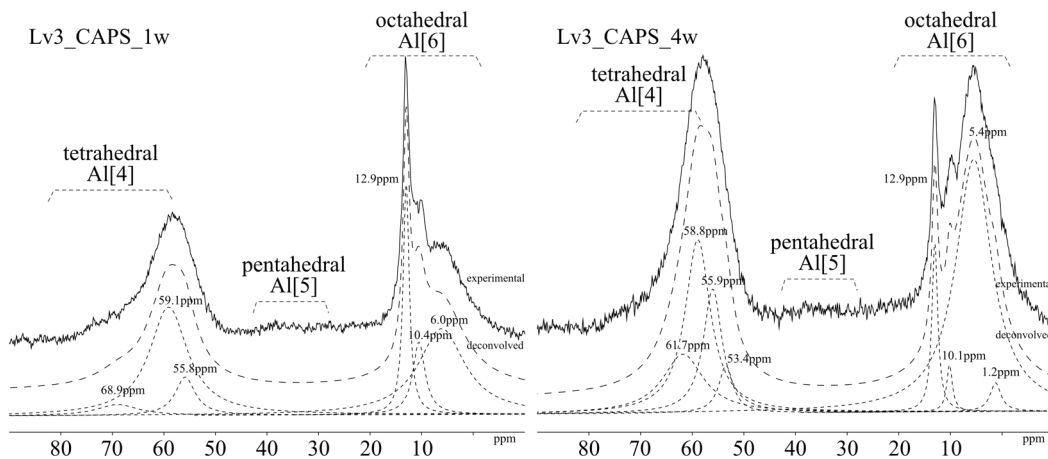


Fig5.19 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (Lv3_CAPS_carbonation)

ことも入れた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からの CaCO_3 化が優先になることから起因することが考えられる。

補修材を入れた Lv3_CAPS_carbonation では、Al[4]範囲のピークの増加が確認される。上記した Lv3_CAPS の NMR 結果から、補修材と入れた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応によって C-S-H が生成され、 Al^{3+} が四面体として C-S-H に置換されることは確認した。この状態のサンプルを炭酸化させた場合、Lv3_CAPS_1w と Lv3_CAPS_4w を Al[4] 範囲のピークを比較してみると、Lv3_CAPS_1w で 46% および Lv3_CAPS_4w で 48% として、Al[4] 範囲の全体量はほぼ同じであり、Lv3_CAPS_1w では 69ppm のピークが少し検出されるが、全般的に 70~65ppm 近所から 60ppm の方にピークは移動しており、Lv3_CAPS_4w ではピークの重心がもっと低い ppm の方に移動している。

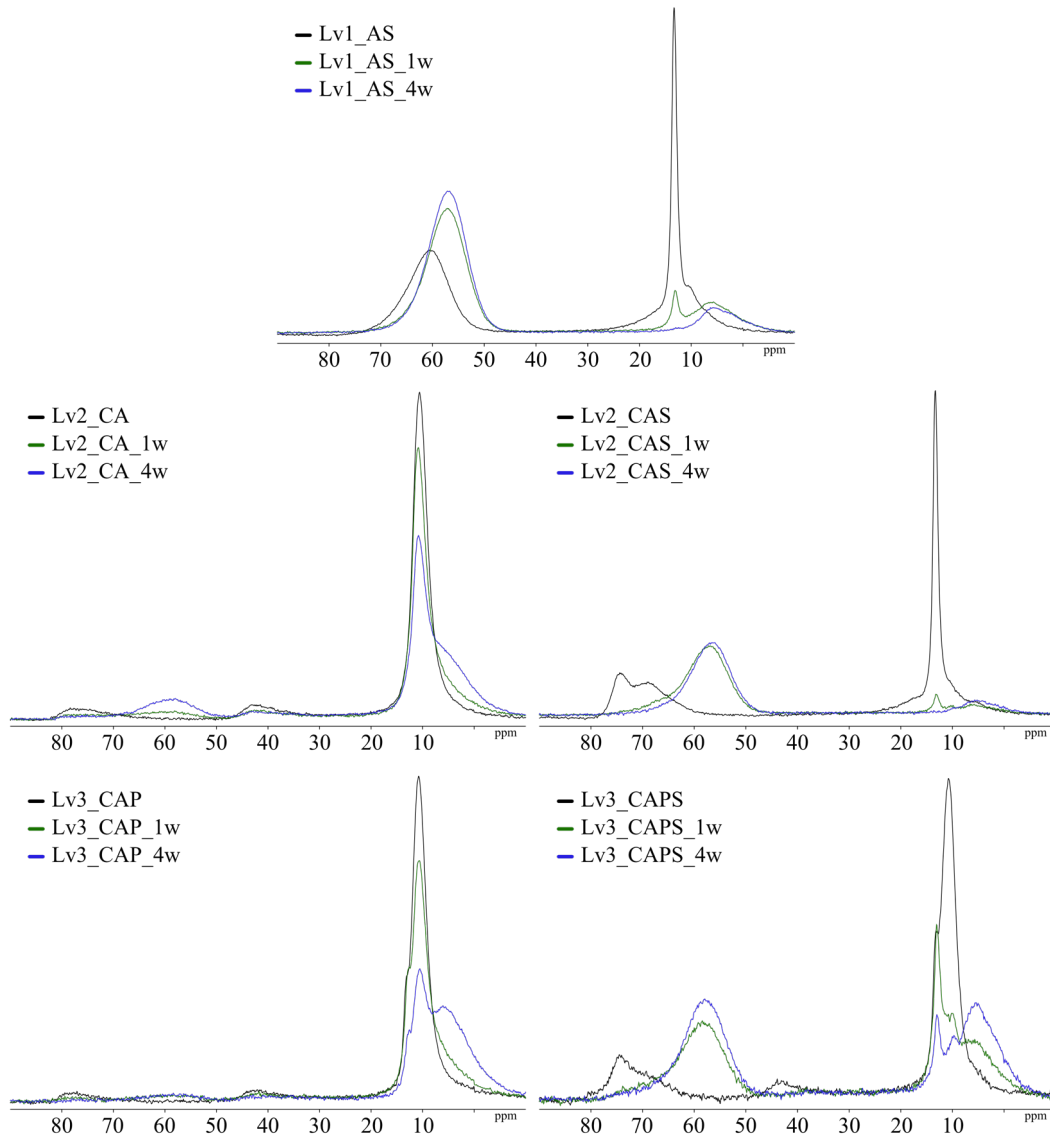


Fig5.20 ^{27}Al MAS NMR chemical shift (all samples)

このような傾向性は Lv2_CAS_carbonation の結果と似ており、Al[4]範囲の比率には差があるが、これは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在によって炭酸化程度が異なることから起因すると思われる。また、Al[6]範囲のピークでも ettringite が減って、monocarboaluminate の増加が確認される。以上の合成水和物を用いた ^{27}Al NMR の結果では、第3章および第4章で確認されたような、セメントペーストの補修反応および炭酸化メカニズムとかなり似ている傾向性が確認される。最後に、各サンプルの相対比較のため、炭酸化前のサンプルを含ませた ^{27}Al NMR の結果を Fig5.20 に示す。

5.3.2.3.2 ²⁹Si NMR

Table5.11 および Fig5.21 に Lv1_CS_carbonation の ²⁹Si NMR の結果を示す。合成した C-S-H と補修材の反応によって、Ca/Si 比が低くなった Lv1_CS を炭酸化させた結果、Lv1_CS_1w では全体の約 20%が Q₃ および Q₄ に重合し、Lv1_CS_4w まで炭酸化が進行された場合は 60%以上の Q₃ および Q₄ になっている。Ca(OH)₂ がいない状態で、C-S-H からの Ca²⁺が直接 CO₂ と反応し、Ca がなくなった Ca-modified SiO₂ として重合していることが考えられる。また、Q₃ に対する Q₄ の比率は Lv1_CS_1w では 1.94 倍、Lv2_CS_4w では 2.34 倍で少し増加しているが、ほぼ同じ傾向性が確認された。

合成 Aluminate 水和物と補修材と単独で反応させたサンプルを炭酸化させた Lv1_AS_carbonation の結果を Table5.12 および Fig5.22 に示す。炭酸化前の Lv1_AS で -78~95ppm の範囲で現れたピークは炭酸化によって -88~-110ppm の Q₃ および Q₄ になっているが、Lv1_AS_1w および Lv1_AS_4w でほぼ同じ比率のピークが検出されており、炭酸化期間による差は特にない。各ピークについては、炭酸化によって重合し、アルミノシリケート物質として Q₄(4Al)(-80~-85ppm)、Q₄(3Al)(-85~-98ppm)、Q₄(2Al)(-93~-103ppm)、Q₄(1Al)(-96~-110ppm) および Q₄(0Al)(-100~-120ppm) のピーク²⁵ が現れていることが予想される。

Table5.11 ²⁹Si NMR chemical shift and relative intensities (Lv1_CS_carbonation)

	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)	Q ₂ (ppm)	Q ₂ (%)	Q ₃ (ppm)	Q ₃ (%)	Q ₄ (ppm)	Q ₄ (%)
Lv1_CS_1w	-78.8	38.5	-84.3	41.8	-100.1	6.7	-110.3	13.0
Lv1_CS_4w	-78.8	16.4	-84.4	20.4	-99.1	19.0	-110.3	44.2

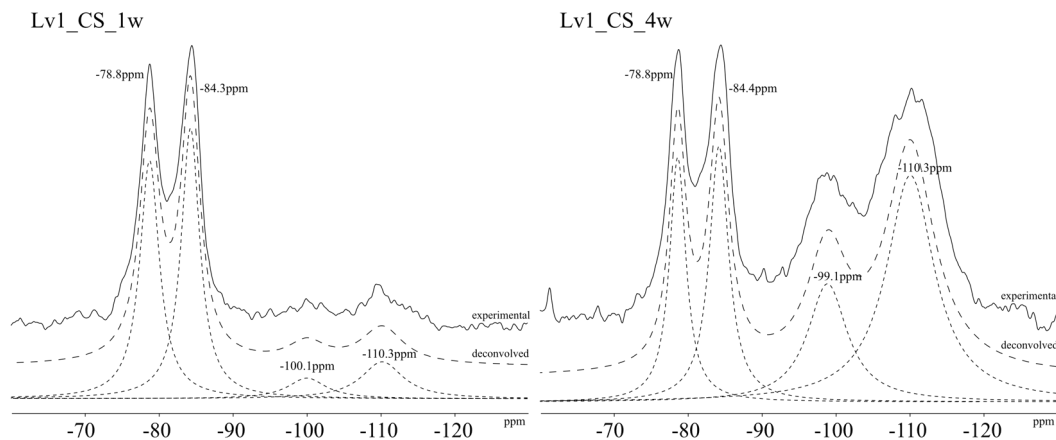


Fig5.21 ²⁹Si MAS NMR chemical shift (Lv1_CS_carbonation)

Table5.12 ²⁹Si NMR chemical shift (Lv1_AS_carbonation)

	ppm						
	Q _{3a}	Q _{3b}	Q _{3c}	Q _{3d}	Q _{4a}	Q _{4b}	Q _{4c}
Lv1_AS_1w	-88.4	-92.6	-95.9	-98.8	-102.9	-108.0	-111.5
Lv1_AS_4w	-87.3	-91.1	-96.4	-100.2	-105.8	-109.5	-112.4

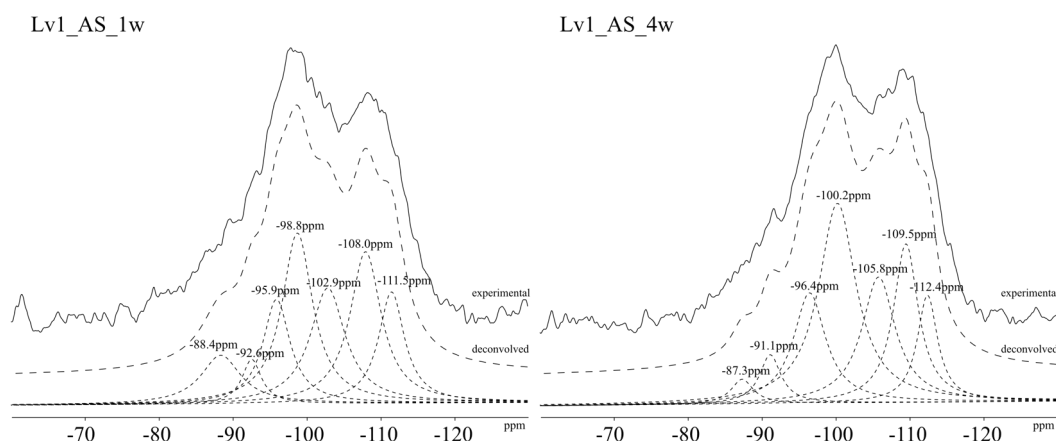


Fig5.22 ²⁹Si MAS NMR chemical shift (Lv1_AS_carbonation)

次に合成 C-S-H と Aluminate 系水和物を混合した Lv2_CA_carbonation の結果を Table5.13 および Fig5.23 に示す。Lv2_CA_1w では Q₁ が全体の 46.9%、Q₂ が 25.8% であるが、4 週間まで炭酸化させた Lv2_CA_4w では Q₁ が 17.5%、Q₂ が 10% まで減り、Q₃ および Q₄ のピークとして検出されることから、炭酸化による C-S-H での Ca²⁺ の溶出によって Ca-modified SiO₂ になっていることが予想される。しかし、Lv2_CA_1w で Q₃ が 8.9% および Q₄ が 18.3%、Lv2_CA_2w で Q₃ が 30.8% および Q₄ が 41.7% として、Q₄ の相対比率が高くなっており、第 4 章のセメントペーストを用いた場合の結果みたいに Q₄ より Q₃ が多くなる傾向性は確認されない。C-S-H での Ca²⁺ の溶出によって自由になった Si 四面体が Al 四面体と単独で結合し、Q₄(mAl) や Q₃(mAl)^{10, 25} として現れることは難しいと考えられる。

一方、補修材も混入した Lv2_CAS_carbonation では Lv2_CA_carbonation とは異なる傾向性が確認された。Lv2_CAS_carbonation の結果を Table5.14 および Fig5.24 に示す。まず、Lv2_CA_1w で約 46% および約 26% まで存在した Q₁ および Q₂ は、補修材を入れた場合 Lv2_CAS_1w で、Q₁ が 13.4%、Q₂ が 15.2% で、ほとんどの量が Q₃ および Q₄ に重合していることが確認される。これは、第 4 章で議論したように、補修材のアルカリ成分である Na⁺ が、Al 四面体と Si 四面体の置換による電荷バラ

Table5.13 ²⁹Si NMR chemical shift and relative intensities (Lv2_CA_carbonation)

	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)	Q ₂ (ppm)	Q ₂ (%)	Q ₃ (ppm)	Q ₃ (%)	Q ₄ (ppm)	Q ₄ (%)
Lv2_CA_1w	-78.0	46.9	-83.6	25.8	-100.2	8.9	-109.7	18.3
Lv2_CA_4w	-78.7	17.5	-84.6	10.0	-101.7	30.8	-110.9	41.7

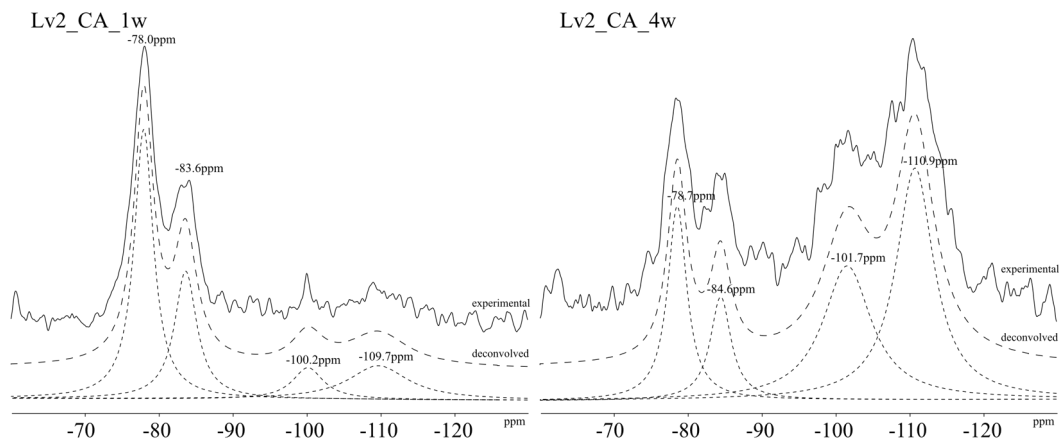


Fig5.23 ²⁹Si MAS NMR chemical shift (Lv2_CA_carbonation)

ンス維持のために C-(A)-S-H に吸着し、炭酸化が促進される可能性が考えられる。4 週間まで炭酸化させた Lv2_CAS_4w でも、Q₁ および Q₂ が減っているが、その量は少ない。1 週間までの促進炭酸化で、C-S-H からほとんどの Ca²⁺が溶出されていることが予想される。

また、Q₃ および Q₄ ピークについては Lv2_CAS_1w では Q₃ が 34.5% および Q₄ が 36.9%、Lv2_CAS_4w では Q₃ が 37.2% および Q₄ が 39.0% になっており、補修材を入れても Q₄ の相対比率が少し高くなっているが、Lv2_CA_carbonation で 10% 以上になったことよりは差が少ない。²⁷Al NMR で確認された Al 四面体として現れたピークが、Ca²⁺がなくなった Si 四面体と結合し、アルミノシリケート系物質として ²⁹Si NMR で Q₃ および Q₄ 範囲で検出されていることが予想される。

Table5.15 から **Table5.16** および **Fig5.25** から **Fig5.26** に水酸化カルシウムまで考慮した Lv3_series_carbonation の結果を示す。まず、Lv3_CAP_1w では、炭酸化によって Q₁ が 15.8% まで、Q₂ が 10.7% まで減って、Q₃ および Q₄ として重合されて現れている。1 週間までは、Q₂ に比べて Q₁ の総体比率が高くなっており、Q₃ に対する Q₄ の比率も 1:1 を維持している。4 週間まで炭酸化させた Lv3_CAP_4w では、Q₁ が 6.6% まで減って、Q₂ は 12.7% まで増えている。Q₁ の重合から、Q₂ が少し増える

Table5.14 ²⁹Si NMR chemical shift and relative intensities (Lv2_CAS_carbonation)

	Q ₁ ~Q ₂			
	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)	Q ₂ (ppm)	Q ₂ (%)
Lv2_CAS_1w	-78.6	13.4	-84.1	15.2
Lv2_CAS_4w	-78.8	12.3	-84.5	11.5

	Q ₃ ~Q ₄							
	Q ₃ (ppm)	Q ₃ (%)	Q _{4a} (ppm)	Q _{4a} (%)	Q _{4b} (ppm)	Q _{4b} (%)	Q _{4c} (ppm)	Q _{4c} (%)
Lv2_CAS_1w	-98.5	34.5	-104.9	9.7	-108.5	13.4	-111.6	13.8
Lv2_CAS_4w	-99.5	37.2	-106.1	12.6	-109.4	13.4	-112.3	13.0

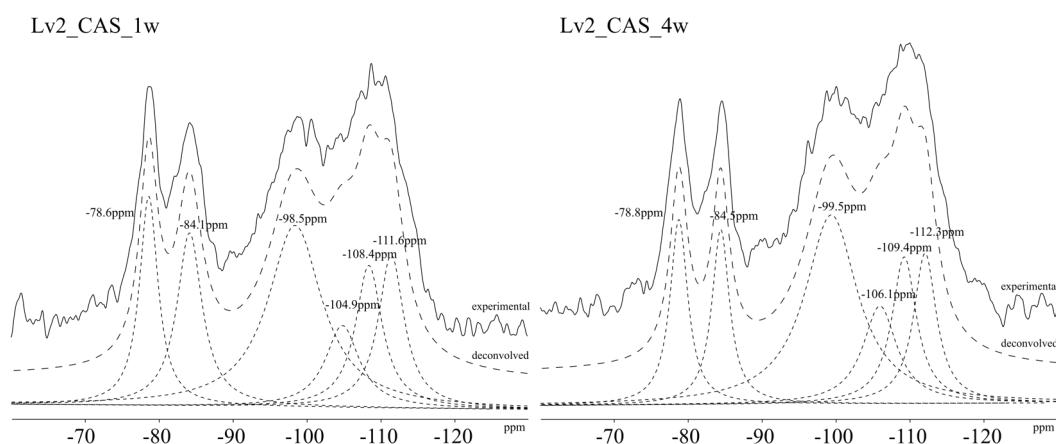


Fig5.24 ²⁹Si MAS NMR chemical shift (Lv2_CAS_carbonation)

ことが予想される。また、1週間で 1:1 を維持した Q₃/Q₄ の比率は、4週間まで促進炭酸化させると Q₄ が 50.8%以上になり、Q₃ は 29.9%に少し減っている。炭酸化によって Ca²⁺が溶出されて Ca-modified SiO₂での Ca/Si が低くなっており、もっとも重合された Q₄として現れていることが予想される。

補修材を入れた Lv3_CAPS_carbonation では、Ca(OH)₂と補修材の反応から C-S-H 系水和物が生成され、Q₁および Q₂のピークが Lv3_CAP より増えていることで1週間炭酸化させた Lv3_CAPS_1wでも Q₁が 40.8%、Q₂が 20.8%まで、60%以上が維持されている。また、Q₃が 15.5%、Q₄範囲のピークが 22.9%で、相対的に Q₄が高くなっている。4週間まで炭酸化させた Lv3_CAPS_4wでは、炭酸化による Q₁およ

Table5.15 ^{29}Si NMR chemical shift and relative intensities (Lv3_CAP_carbonation)

	Q ₁ ~Q ₂			
	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)	Q ₂ (ppm)	Q ₂ (%)
Lv3_CAP_1w	-77.5	15.8	-83.4	10.7
Lv3_CAP_4w	-78.0	6.6	-83.3	12.7

	Q ₃ ~Q ₄							
	Q ₃ (ppm)	Q ₃ (%)	Q _{4a} (ppm)	Q _{4a} (%)	Q _{4b} (ppm)	Q _{4b} (%)	Q _{4c} (ppm)	Q _{4c} (%)
Lv3_CAP_1w	-101.4	36.8	-	-	-	-	-110.3	36.8
Lv3_CAP_4w	-101.4	29.9	-	-	-	-	-110.5	50.8

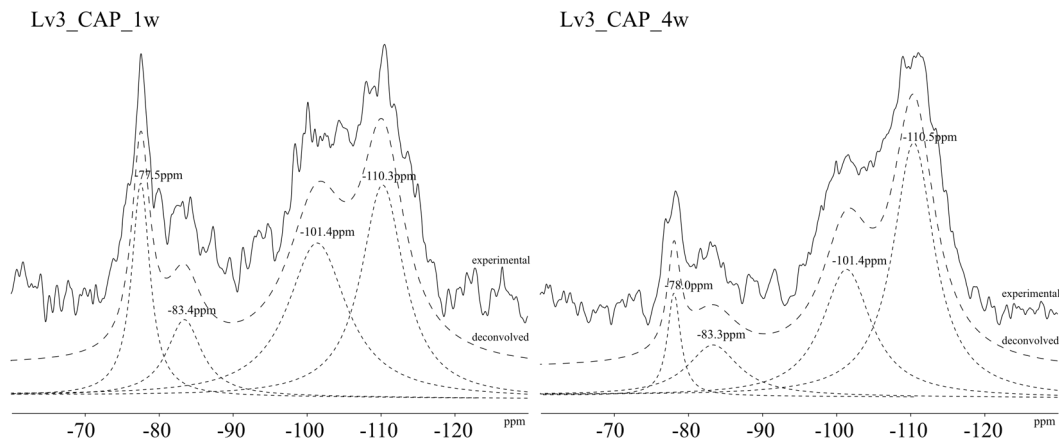


Fig.5.25 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (Lv3_CAP_carbonation)

び Q₂ の重合が進行されているが、Q₁ が 28.7%、Q₂ が 12.5% で、まだ 40% 以上が Q₁ および Q₂ の構造で存在している。また、Q₃ は 29.9%、Q₄ 範囲のピークが 28.9% まで増えているが、その Q₃ に対する Q₄ の比率はほぼ同じになっている。増えている Q₃ については、Q₁ および Q₂ が重合している過程の途中で、段階的に Q₃ の比率が増えていることが予想されており、炭酸化がもっと進むと Q₄ の比率が高くなる可能性もある。しかし、 ^{27}Al NMR との結果と比較してみると Ca²⁺ がなくなった Ca-modified SiO₂ が Al³⁺ や Na⁺ との結合し、アルミノシリケートとして現れている可能性が考えられる。

Table5.16 ^{29}Si NMR chemical shift and relative intensities (Lv3_CAPS_carbonation)

	Q ₁ ~Q ₂			
	Q ₁ (ppm)	Q ₁ (%)	Q ₂ (ppm)	Q ₂ (%)
Lv3_CAPS_1w	-77.9	40.8	-83.4	20.8
Lv3_CAPS_4w	-77.8	28.7	-83.5	12.5

	Q ₃ ~Q ₄							
	Q ₃ (ppm)	Q ₃ (%)	Q _{4a} (ppm)	Q _{4a} (%)	Q _{4b} (ppm)	Q _{4b} (%)	Q _{4c} (ppm)	Q _{4c} (%)
Lv3_CAPS_1w	-98.2	15.5	-105.9	9.8	-	-	-110.6	13.1
Lv3_CAPS_4w	-98.9	29.9	-107.9	15.8	-	-	-110.9	13.1

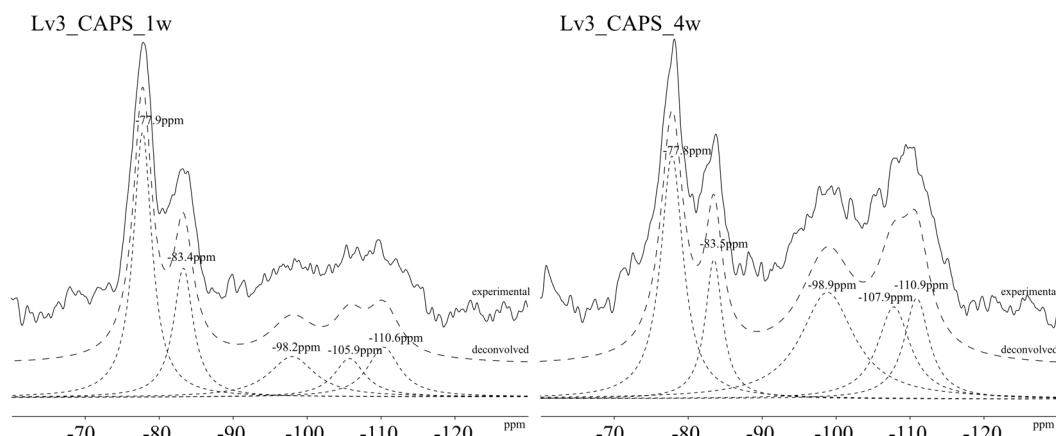


Fig5.26 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (Lv3_CAPS_carbonation)

5.4 考察

5.4.1 ^{29}Si NMR からの Mean chain length(炭酸化前のサンプル)

促進炭酸化前のサンプルについて、第3章で考察した式(3.10)を用いた MCL を Table5.17 に示す²⁶。合成した C-S-H および Lv1_CS の比較では、Lv1_CS が 2.56 で、合成 C-S-H の 2.34 より少し長くなっているが、これは補修材からの Si によって C-S-H での Ca/Si が低くなり、MCL が少し増えると考えられる。Lv2_series の比較では補修材の有無によって異なる傾向性が確認されるが、Lv2_CA の場合、Aluminate 系水和物からの Al 関係の ^{29}Si NMR ピークが特に検出されてないことから、合成

Table5.17 Mean chin length (non carbonated Lv_series)

	MCL by Eq(3.10)
Syn.C-S-H	2.34
Lv1_CS	2.56
Lv2_CA	2.29
Lv2_CAS	5.41
Lv3_CAP	2.53
Lv3_CAPS	3.73

Table5.18 Chemical composition of Synthesized C-S-H

	CaO	SiO ₂	etc
Syn.C-S-H	61.86	37.45	0.69

した C-S-H とほぼ同じ 2.29 になっている。しかし、補修材と Aluminate 系水和物を同時に入れた Lv2_CAS では、Q₁(1Al)および Q_{2B}(1Al)などの Al 関係のピークの影響で、5.41 まで長くなっていることが確認される。C-S-H での Al 置換によって MCL が長くなることはすでに報告されており、第 3 章の結果でも確認されている。また、Lv3_series の結果でも Lv3_CAP の 2.53 と Lv3_CAPS の 3.73 で、補修材の影響で Al が置換されており、MCL が長くなる結果が確認される。

5.4.2 ²⁷Al NMR および ²⁹Si NMR からの Ca-modified SiO₂ での Al/Si

ここでは、サンプルに入れた最初の Al₂O₃ および SiO₂ の含有量および ²⁷Al NMR、²⁹Si NMR のピークを deconvolution した比率から、Ca-modified SiO₂ での Al/Si について検討する。合成 C-S-H での SiO₂ の量については **Table5.18** に示した XRF の結果から、合成 Aluminate 水和物の Al₂O₃ の量については合成した水和物の組成を上記の 5.3.1.3.1 で説明した ettringite_b(Ca₄Al₂O₇•SO₃•12H₂O)に仮定して計算した。Aluminate 系水和物を入れてない Lv1_CS を除いた全てのサンプルの結果を **Table5.19** に示す。

まず、Lv1_AS の場合、炭酸化させてないサンプルでも 50%以上の Al₂O₃ が Al[4]として存在し、0.11 以上の高い Al/Si 比が確認されており、炭酸化期間が長くなるほど 0.151 および 0.171 まで Al/Si 比は高くなる。第 4 章でセメントペーストの結果からも議論²⁷したように Ca が少ない(C, N)-A-S-Hゲルは 0.05<Al₂O₃/SiO₂<0.43 の範囲で維持されていることが報告されており、本サンプルでもその範囲を満足していることが予想されて、アルミノシリケート水和物として現れていることが考えられ

Table5.19 Al/Si in Ca-modified SiO₂

	SiO ₂ (mol)	Al[4] ₂₇ Al NMR (mol)	Al/Si (mol)
Lv1_AS	0.0397	0.00423	0.1066
Lv1_AS_1w	0.0397	0.00598	0.1508
Lv1_AS_4w	0.0397	0.00680	0.1713
Lv2_CA	0.0561	0.00044	0.0078
Lv2_CA_1w	0.0561	0.00000	0.0000
Lv2_CA_4w	0.0561	0.00146	0.0260
Lv2_CAS	0.0958	0.00306	0.0320
Lv2_CAS_1w	0.0958	0.00691	0.0721
Lv2_CAS_4w	0.0958	0.00673	0.0703
Lv3_CAP	0.0561	0.00070	0.0125
Lv3_CAP_1w	0.0561	-	-
Lv3_CAP_4w	0.0561	-	-
Lv3_CAPS	0.0958	0.00146	0.0152
Lv3_CAPS_1w	0.0958	0.00370	0.0386
Lv3_CAPS_4w	0.0958	0.00383	0.0400

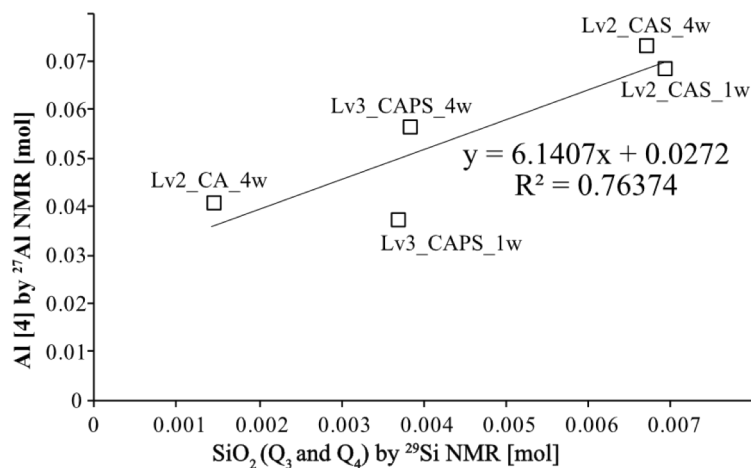


Fig5.27 Relationship between SiO₂(Q₃ and Q₄) and Al[4]

る。また、Lv2_series および Lv3_series でも、補修材を入れたサンプルが ²⁷Al NMR での Al[4] 範囲のピークの比率が高くなっていることから Al/Si が増加しており、炭酸化から Al[4] 範囲が増えて、Al/Si が増加することも確認される。

炭酸化による Ca-modified SiO₂ での Al/Si が aumentando していることについて、²⁹Si NMR

Table5.20 NBO/Si in Ca-modified SiO₂

	NBO/Si in Ca-modified SiO ₂
Lv1_CS	2.78
Lv1_CS_1w	2.06
Lv1_CS_4w	1.09
Lv2_CA	2.88
Lv2_CA_1w	2.01
Lv2_CA_4w	1.03
Lv2_CAS	2.45
Lv2_CAS_1w	1.05
Lv2_CAS_4w	0.97
Lv3_CAP	2.79
Lv3_CAP_1w	1.06
Lv3_CAP_4w	0.75
Lv3_CAPS	2.67
Lv3_CAPS_1w	1.80
Lv3_CAPS_4w	1.41

で確認したように炭酸化によって Q₁ および Q₂ のピークが重合して Q₃ および Q₄ なり、Al が Q₃ および Q₄ の範囲で結合してことが考えられる。この仮定に基づいて、**Fig5.27** に示したように炭酸化による ²⁹Si NMR の Q₃+Q₄ ピークの SiO₂ に対する ²⁷Al NMR の Al[4] の関係を考えていると、比例している関係性が確認されており、この結果からも炭酸化によって Ca²⁺ がなくなった SiO₂ に Al³⁺ および Na⁺ が結合していく可能性が示唆される。

5.4.3 ²⁹Si NMR からの None bridging oxygen

Table5.20 に式(3.11)から求めた合成したサンプルの NBO/Si 値を示す²⁸。全サンプルで炭酸化による NBO/Si の減少が確認されており、Ca²⁺ の溶出によって Ca-O-Si- の結合が減っていることが考えられる。補修材の有無による変化について、Lv2_series_carbonation と Lv3_series_carbonation では少し異なる結果が確認されているが、Lv2_CA_carbonation では、1週間炭酸化させた Lv2_CA_1w の 2.01、4週間の Lv2_CA_4w では 1.03 として、炭酸化期間によってだんだん減っていることが確認される。その一方、補修材を入れた Lv2_CAS_carbonation では、1週間で 1.05 になっており、ほとんどの Ca²⁺ が1週間までの促進炭酸化ですでに溶出されていること

が考えられる。また、補修材の Si 成分によって C-S-H での Ca/Si が低くなっていることから、NBO/Si も自然に低くなると予想される。

また、Ca(OH)₂ を入れて Ca/Si が高くなった Lv3_series_carbonation では補修材を入れてない Lv3_CAP_1w ですでに C-S-H からほとんどの Ca²⁺が溶出されていることが確認される。補修材および Ca(OH)₂ を一緒に入れた Lv3_CAPS_carbonation では Lv3_CAPS_1w の 1.80 および Lv3_CAPS_4w では 1.41 まで、炭酸化させた他のサンプルより高い結果を示しているが、これは補修材と Ca(OH)₂ の反応で C-S-H 系水和物がかなり増えており、結合している Ca の量も増加することから元々の Ca/Si が高くなっていることが原因になっている可能性が考えられる。

5.5 まとめ

本章では、合成水和物を用いた各混合条件によるケイ酸ナトリウムの影響を確認するために、pH 測定および XRD、個体 NMR の測定を行った。また、促進炭酸化実験による炭酸化挙動も確認した。本章で得られた結果を以下に記す。

1) サンプルの pH の測定結果、炭酸化させる前の全てのサンプルが 12 以上の pH を現れている。また、Lv1_series_carbonation および Lv2_series_carbonation では炭酸化によって 10~11 範囲を現れており、補修材を入れた場合が pH の低下速度が速くなることが確認された。しかし、Lv3_series_carbonation では、4 週間まで炭酸化させたサンプルも 12 以上の pH を維持しており、また、補修材を入れた Lv3_CAPS_carbonation の方が高い pH を現れているが、混入した Ca(OH)₂ と補修材の反応から C-S-H 系水和物の生成が増えていることが原因だと予想される。

2) 各サンプルの XRD の測定結果、結晶性の合成 C-S-H のピークが確認されている。また、合成 Aluminate 系水和物は、非晶質の結果が確認されるが、補修材と反応させた Lv1_AS では結晶の ettringite のピークが確認された。補修材を入れたサンプルで結晶性の C-S-H 系水和物のピークが増加しており、補修材の Si 成分が C-S-H との反応から結合し、C-S-H での Ca/Si が低くなることが予想される。また、促進炭酸化させたサンプルでは Cacite、vaterite および aragonatite などの炭酸化物質が確認されたが、補修材を入れた場合では Calcite の相対的に早めに生成されていることが確認された。

3) ²⁷Al NMR および ²⁹Si NMR の結果から、補修材を入れた Lv2_CAS および Lv3_CAPS で Al[4]範囲のピークが検出されており、第3章で説明した C-S-H での Al³⁺/Si⁴⁺の置換が証明された。また、置換される場所について Q₁(1Al)、Q_{2B}(1Al) および Q_{2P}(1Al)などが予想されており、補修材のアルカリ成分が置換反応に影響を与えていることがこの結果からも確認される。

4) 合成 Aluminate 水和物と補修材を直接反応させた Lv1_AS の ^{27}Al NMR および ^{29}Si NMR の結果では、一般的に合成 C-S-H を入れたサンプルとは少し異なる結果が確認されており、Zeloite系水和物やアルミノシリケートの可能性が考えられる。

5) 炭酸化させた全てのサンプルの ^{27}Al NMR および ^{29}Si NMR の結果から、第 4 章の結果のように Ca^{2+} の溶出によって Ca との結合がなくなった SiO_2 が、 Al^{3+} や Na^+ と結合している可能性が確認された。特に、補修材を入れたサンプルの ^{27}Al NMR の結果では炭酸化によって Al[4]範囲のピークが増えており、補修材から起因した Si^{4+} および CaCO_3 の生成から pH の低下と共に Ca がなくなった Ca-modified SiO_2 と反応し、 ^{29}Si NMR の Q_3 および Q_4 のピークとして現れている可能性が確認された。得られた結果と結果からの予想および考察を区別して **Table5.21** に整理した。

以上の結果から第 3 章および第 4 章で確認された、ケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分の影響によって、生成される C-S-H 系水和物での $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ の置換が確認されており、炭酸化による pH の低下とともに Ca^{2+} がなくなった Ca-modified SiO_2 が Al^{3+} および Na^+ と結合されて構造的に C-S-H より自由な構造の (C, N)-A-S-H などの構造になっている可能性が確認された。ここまで得た結果に基づいて、ケイ酸塩系表面含浸材を適用した現場サンプルの分析およびケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分の炭酸化による変化について第 6 章で検討を行う。

Table5.21 Result and Discussion

実験結果	結果からの予想および考察
<ul style="list-style-type: none"> 含浸材と Aluminate 系水和物の単独反応から、反応によって Al[4]範囲になることが確認され、第 3 章の含浸材が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の物質とも反応することが確認された。また、C-S-H がある場合、Al [4]範囲として検出される Al は C-S-H に置換されることが確認された。 NMR の結果から第 4 章で確認されたように含浸材と反応させたサンプルの CaCO_3 の生成量が多くなることが確認された。 炭酸化によって C-A-S-H で溶出された Ca の代わりに Na および Al が結合する傾向性がここでも確認された。 	<ul style="list-style-type: none"> 含浸材の投入、Al 置換によって MCL が長くなる傾向性が確認されており、第 3 章の考察の結果と一致している。 合成水和物サンプルを炭酸化させたサンプルの場合、^{27}Al NMR の結果から四面体として検出される Al の増加および ^{29}Si NMR の結果から Q_3、Q_4 の増加が確認される。各増加の関係の比較から比例していることが確認されており、Al が SiO_2 と結合し Q_3、Q_4 のピークとして検出されていることが予想される。

5.6 参考文献

- [1] G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick, The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.1, pp.18-29, 2006
- [2] P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit, Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.120, No.46, pp.12075-12082, 1998
- [3] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.9, pp.1499-1519, 2004
- [4] T. YAZAWA, H. TANAKA, H. NAKAMICHI, K. EGUCHI, O. YAMAGUCHI, Preparation of Heat and Water Vapor Resistant Composite Porous Glass Membrane Coated on Porous Alumina Tubing by Sol-Gel Method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.99, No.12, pp.1271-1273, 1991
- [5] M.R. Hartman, R. Berlliner, Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.2, pp.364-370, 2006
- [6] W. Nocuń-Wczelik, Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No.11, pp.1759-1767, 1999
- [7] S. Goto, K. Suenaga, T. Kado, M. Fukuhara, Calcium Silicate Carbonation Products, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.78, No. 11, 2867-2872, 1995
- [8] J.A. Chudek, G. Hunter, M.R. Jones, S.N. Scrimgeour, P.C. Hewlett, A.B. Kudryavtsev, Aluminium-27 solid state NMR spectroscopic studies of chloride binding in Portland cement and blends, *Journal of Materials Science*, Vol.35, No.17, pp.4275-4288, 2000
- [9] J. Skibsted, E. Henderson, H.J. Jakobsen, Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy, *Inorganic Chemistry*, Vol.32, No.6, pp.1013-1027, 1993
- [10] J.F. Stebbins, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicates and Oxides*

- in Geochemistry and Geophysics, American Geophysical Union, pp.303-331, 1995
- [11] S.A. Bernal, Microstructural Changes Induced by CO₂ Exposure in Alkali-Activated Slag/Metakaolin Pastes, *Frontiers in Materials*, Vol.3, No.3-4, pp.609-618, 2016
- [12] I.G. Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jimenez, D.E. Macphee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, *Cement and Concrete Research*, Vol.41, No.9, pp.923-931, 2011
- [13] G.L. Kalousek, Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I. Substitution of aluminum in lattice of tobermorite, *Journal of the American Ceramics Society*, Vol.40, pp.74-80, 1957
- [14] X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, ²⁷Al and ²⁹Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate, *Inorganic Chemistry*, Vol.51, No.3, pp.1827-1836, 2012
- [15] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.2, pp.137-158, 2008
- [16] I.G. Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, D.E. Macphee, Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, No.1, pp.27-32, 2010
- [17] William Albert Hunnicutt, Characterization of Calcium-Silicate-Hydrate and Calcium-Alumino-Silicate-Hydrate, Civil Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2013
- [18] S. Kwan, J. LaRosa, M. Grutzeck, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study of strätlingite, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.78, No.7 pp.1921-1926, 1995
- [19] F. Puertas, M. Palacios, T. Vázquez, Carbonation Process of Alkali-Activated Slag Mortars, *Journal of Materials Science*. Vol.41, No.10, pp.3071-3082, 2006
- [20] S.R. Dickinson, K.M. McGrath, Quantitative determination of binary and tertiary calcium carbonate mixtures using powder X-ray diffraction, *The Royal Society of Chemistry*, Vol.126, No.7, pp.1118-1121, 2001
- [21] 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

- [22] Jong-kyu Lee, Yokyo Ohba, Etsuo Sakai Masaki Daimon, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系水和物の合成, 無機マテリアル, 1997
- [23] J.N.Y. Djobo, A. Elimbi, H.K. Tchakoute, S. Kumar, Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties, Royal Society of Chemistry, Vol.45, No.6, pp.39106-39117, 2016
- [24] F. Puertas, L. Fernández-Carrasco, M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez, A. la Fuente, Influence of KOH solution on the hydration and carbonation of high alumina cement mortars. Journal of Materials Science, Vol.31, No.11, pp.2819-2827, 1996
- [25] K.J.D MacKenzie, M.E. Smith, Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials, Oxford: Pergamon, 2002
- [26] I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson, The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase, Cement and Concrete Research, Vol.24, No.5, pp.813-829, 1994
- [27] I.G. Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jimenez, D.E. Macphee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, Cement and Concrete Research, Vol.41, No.9, pp.923-931, 2011
- [28] X. Cong, R.J. Kirkpatrick, ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, Advanced Cement Based Materials, Vol.3, No.3-4, pp.144-156, 1996

第 6 章

ケイ酸塩系表面含浸材を施工した コンクリート構造物の表面部に関する考察

- 6.1 はじめに
- 6.2 現場採取サンプルの分析
- 6.3 アルカリ成分の移動および溶出について
- 6.4 水蒸気拡散係数による物質移動抵抗性の確認
- 6.5 まとめおよび考察
- 6.6 参考文献

6.1 はじめに

第3章から5章までの結果によって、ケイ酸塩系表面含浸材を用いた場合、補修材のアルカリ成分が補修反応や炭酸化に影響を与えることが確認された。特に、補修の原理としてカルシウムシリケート水和物(C-S-H)の生成以外に、補修材とアルミネート系水和物との反応およびアルカリ成分の存在から C-S-H に Al が置換されており、アルカリ成分が吸着された C-S-H が炭酸化されることから、Ca-modified SiO₂ の構造が変化して行くことが予想される。

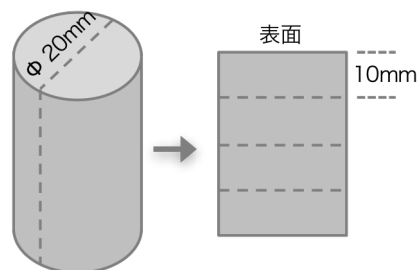
本章では今までの結果に基づいてケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分の炭酸化による変化および炭酸化による耐久性低下について検討する。ケイ酸塩系表面含浸材を適用した現場のサンプルを用いた X 線回折分析(X-ray diffraction、以下 XRD)からの結晶相の変化および電子線マイクロアナライザ(Electron Probe Micro Analyzer、以下 EPMA)分析を行う。また、第3章から第5章のサンプルを用いて、アルカリ成分の外部水分による溶出や変化を ²³Na 高分解能核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance、以下 NMR)から観測する。最後に炭酸化させたプレートサンプルを用いた水蒸気拡散係数から物質移動抵抗性を検討する。

6.2 現場採取サンプルの分析

6.2.1 実験概要

6.2.1.1 試験体

適用現場からコアサンプルを採取し、測定を行なった。採取現場の履歴として、現在ケイ酸塩系表面含浸材の塗布後から2年の現場で、補修同時、ケイ酸塩系表面含浸材および添加剤として Ca を塗布させた現場である。雨掛りの現場として、現在、表面から 20mm 程度炭酸化が進行されており、Fig6.1 のようにコアサンプルを切断し、表面から 1-1、1-2、1-3 および 1-4 としてネーミングして測定に活用した。



コアサンプルの切断

Fig6.1 Core samples

6.2.1.2 測定方法

6.2.1.2.1 XRD 測定

XRD 測定により各鉱物および水和物の生成調整を確認した。XRD の測定は内標準物質として α アルミナ(α - Al_2O_3)を内割で 5wt%添加して行った。XRD 測定には、Rigaku の Smart Lab X 線装置を用い、X 線源 $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧 40kV、管電流 30mA、走査範囲 $3\sim 90^\circ/2\theta$ 、連結スキャンモード、スキャンスピード $1^\circ/\text{min}$ 、サンプリング間隔 $0.02^\circ/\text{step}$ の条件で測定した。

6.2.1.2.2 EPMA 測定

EPMA の測定により各物質の表面からの濃度を確認した。EPMA の測定にはコアサンプルの表面から深さ方向に 40mm まで、横 50mm×縦 40mm の範囲で分析した。測定の実測数は 500×400 、分割点寸法は $0.1\text{mm}\times 0.1\text{mm}$ で、測定元素は Al、C、Si、Ca、Na、Si である。

6.2.2 実験結果

6.2.2.1 XRD 結果

現場採取サンプルの XRD 結果を **Fig6.2** に示す。1-1 の方が、表面から近いサンプルである。表面から近い 1-1 および 1-2 では CaCO_3 (2θ deg 23.07° , 29.23° , 36.18° , 39.54° , 43.13°)のピークが検出されており、1-1 では 13.5%、1-2 では 6.7%で、炭酸化が 1-2 の深さまでは進行していることが確認される。また、1-1 および 1-2 では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2θ deg 18° , 28° , 34° , 47° , 50.7° , 54.5°)のピークは検出されていないが、1-3 および 1-4 では約 1.58%および 1.98%が検出されており、添加剤として入れた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が補修材との反応および炭酸化からなくなっていることが考えられる。全サンプルで Quartz(2θ deg 21.31° , 27.10° , 37.08° , 43.36°)のピークは骨材から起因していることが予想される。

表面からの深さによって異なる傾向性が確認されるピークは、9ppm の Muscovite の組成と類似した $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$ と、広く分布している Albite($(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.16})\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{2.84}\text{O}_8$)および Anorthite-sodian($\text{Ca}_{0.72}\text{Na}_{0.28}(\text{Al}_{1.72}\text{Si}_{2.28}\text{O}_8)$)の組成に類似したピークである。まず、9ppm 近所で確認される Muscovite 系物質は 1-1 では約 4%であるが、1-2 では 6.7%として少し増えており、1-3 では、また 3.5%として減っている。また、Muscovite 系物質以外に、Albite 系物質や Anorthite-sodian 系物質についても、この傾向性が確認されているが、1-1 で 12%、1-2 で 15.9%および 1-3 では 13%が確認される。このような Muscovite や Albite および Anorthite-sodian 系物質の量について、補修材とアルカリ成分と関係している Muscovite、Albite および Anorthite-sodia

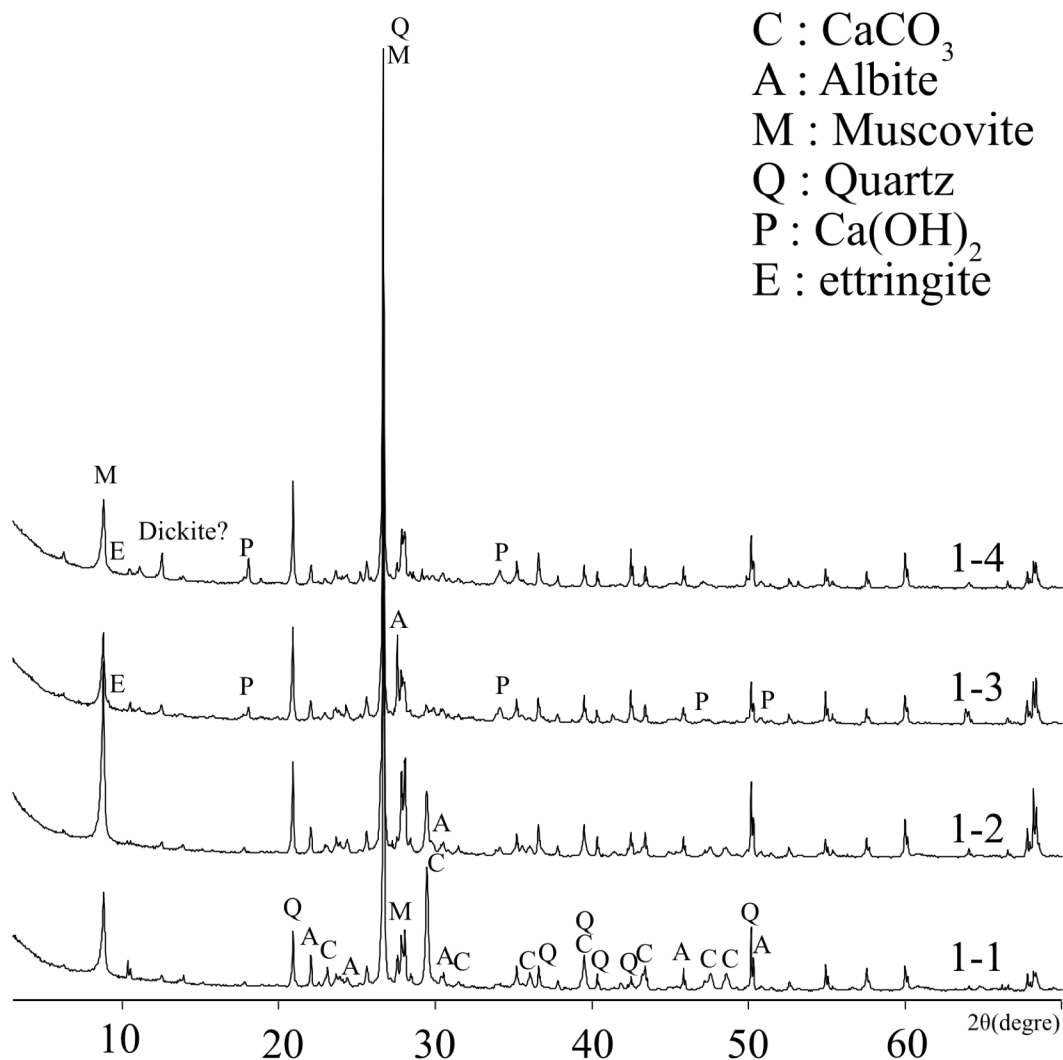


Fig6.2 XRD pattern of Core samples

n 系物質が、補修材との反応によって表面から近い部分(1-1 および 1-2)に生成されるが、表面である 1-1 では外部水分によって溶出されており、1-2 よりは量が減っている可能性が考えられる。あるいは、アルカリ成分の拡散に基づいて考えてみると、表面の Na が奥の方に少し移動しており、その拡散が 1-2 や 1-3 まで進行して、Muscovite や Albite および Anorthite-sodian 系物質の量が 1-1 より相対的に多くなる可能性がある。また、各サンプルの非晶質の定量が 1-1 と 1-2 では約 50%になるが、1-3 および 1-4 では 60%以上になっていることは非晶質の炭酸化が予想されており、C-S-H 系物質が表面の近い部分から炭酸化されていることが考えられる。

6.2.2.2 EPMA 結果

Fig6.3 に EPMA の測定画像と、表面からの距離による Ca、Si および Na の濃度を Fig6.4 示す。Ca、Si および Na についてコンクリート表面方法から深さ 0.5mm ピッチ平均で算出している。濃度に関する全ての結果は、データ処理により骨材を取り除きセメントペースト部分のみ抽出した骨材分離の平均値である。

まず、Ca および Si の結果では 1-1 から 1-4 範囲での差は特に確認されない。コンクリートの主成分になる Ca および Si は、補修材および添加剤からの Ca および Si の濃度変化は全体の量に比べて大きくないことが予想される。しかし、補修材のアルカリ成分である Na については表面からの距離によって異なることが確認された。サンプル 1-1 の範囲である表面から 10mm までは、1.2wt%まで濃度が少し増えており、1-2 の範囲である 10mm~20mm でも 1.6wt%まで増えている。1-3 の範囲で

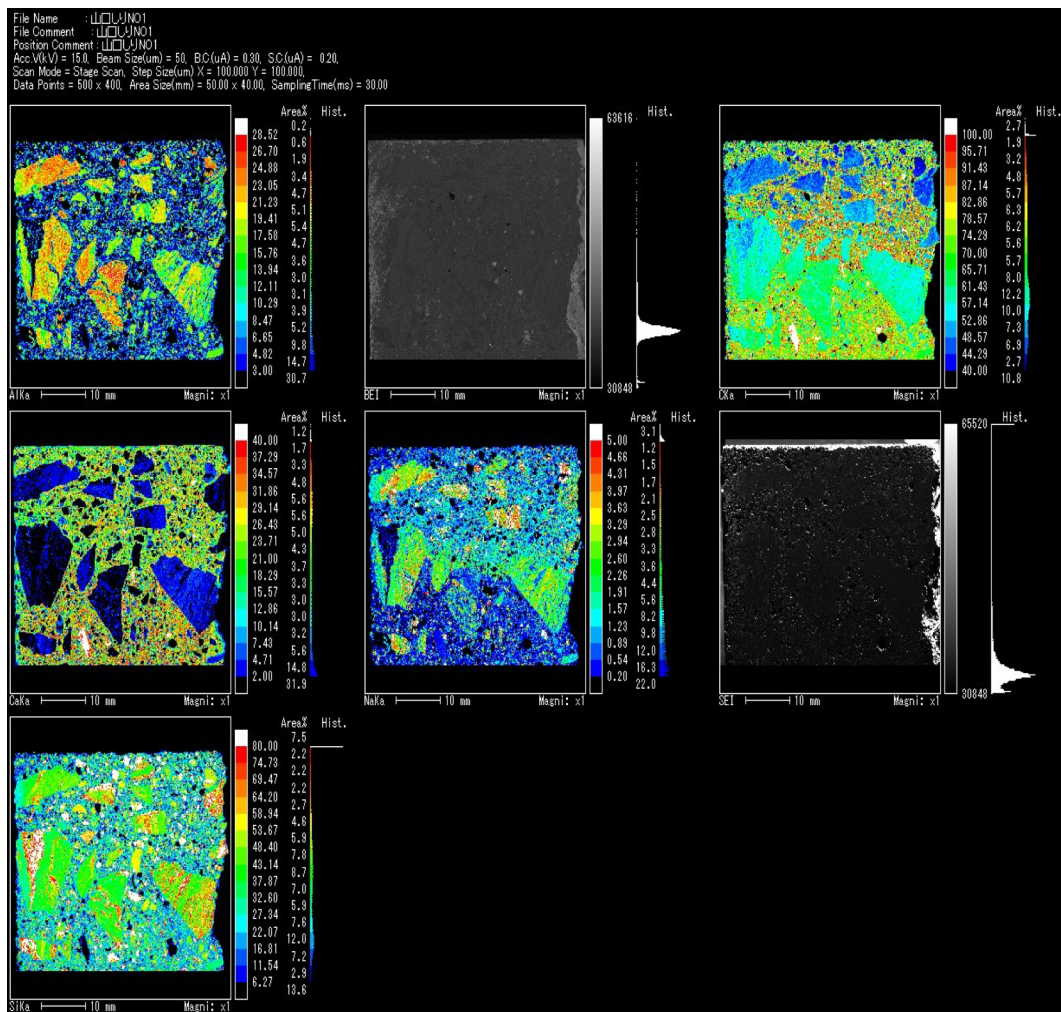


Fig6.3 Image of EPMA

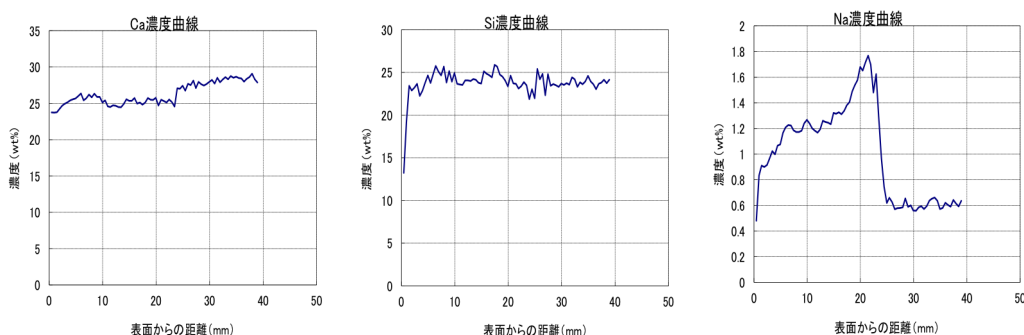


Fig6.4 Concentration of each substance from the surface

ある 20mm~30mm では、22mm の近所で 1.8wt%として最大値になるが、25mm~40mm までは 0.6wt%まで急激に減っていることが確認される。ここで、1-3 および 1-4 で確認される最小値である 0.6wt%の濃度がセメントペーストからの Na 濃度だと仮定し、その以上の濃度になることは補修材から起因した Na が濃度差によって奥の方に拡散していることが予想される。また、表面に近いほど Na 濃度が低くなっていることは上記した Na の拡散による移動以外に、炭酸化によって Na が直接炭酸化され、 Na_2CO_3 などの炭酸化合物になり、雨などの外部水分によって表面で溶出されている可能性も考えられる。第4章で確認されたように、炭酸化によって $\text{Trona}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})^1$ などの炭酸化合物の生成可能性があり、また、 ^{23}Na 3 QMAS NMR の結果から炭酸化による Na 成分の変化が確認されたことが関係していると予想される。また、6.2.1.2.1 の XRD 結果と比較してみると、Na の濃度分布から Muscovite や Albite および Anorthite-sodian の量が表面に近い 1-1 より 1-2 や 1-3 で高くなっていることと一致している。

6.2.3 まとめ

適用現場から採取したコアサンプルの XRD および EPMA による濃度の観測結果、第3章で確認されたように補修材との反応によって C-S-H 系物質の生成以外に、Al および Na が関与していることが確認される。また、表面からの距離による物質の量や、EPMA からの濃度の結果から Na 成分の拡散による移動が予想される。また、拡散による移動以外に、表面で生成される Na 関係の炭酸化合物が雨などの外部水分によって溶出されている可能性を考えられる。補修した表面でのアルカリ成分の移動および溶出についてもっと詳しい検討が必要と考えられており、次の 6.3 で各サンプルを用いた炭酸化による Na の溶出および変化について実験および考察を行う。

6.3 アルカリ成分の移動および溶出について

6.3.1 実験概要

6.3.1.1 試験体

ケイ酸塩系表面含浸材を適用した場合の炭酸化による Na 成分の炭酸化および物質の溶出を確認するために、第3章のセメントペーストとケイ酸ナトリウムを反応させた CP_series のサンプルおよび第4章で促進炭酸化させた CP_series_carbonation を用いて炭酸化による外部水分からの Na の溶出を観察する。

6.3.1.2 溶出実験方法

水分による Na イオンの溶出は資料 $0.300 \pm 0.001\text{g}$ を $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の水 $30.000 \pm 0.002\text{g}$ に N_2 雰囲気中で10分間攪拌させた²。攪拌させた溶液をブフナーで2回吸引ろ過し、メンブレンフィルターで1回吸引ろ過させた後、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の環境で24時間静置した溶液をサンプルとして Na の濃度を測定した。ろ過させた粉末サンプルは、そのまま真空デシケーターに保存し、 ^{23}Na 3QMAS NMR の測定を行なった。

6.3.1.3 測定方法

6.3.1.4 Na 濃度の測定

6.3.1.2 で得た溶液を Horiba 社のコンパクトナトリウムイオンメータを用いて Na^+ の濃度測定を行なった。標準液として 2000ppm の Na^+ 標準液を利用した。

6.3.1.5 ^{23}Na 3QMAS NMR 測定

^{23}Na NMR の詳細なピークを確認するために2次元測定モードを用いて測定を行なった³。 ^{23}Na 3QMAS NMR の測定には JEOL の ECA-500(11.75T)を使用し、観測周波数 132.3MHz で行った。4mmφの試料管を用い、three pulse sequence Z-filter 測定で、Z-filter Delay $200\mu\text{s}$, pulse delay 0.1s で行い、3QMAS NMR スペクトルを得た。また、すべての NMR データは JEOL 製の Delta Software を使用して Lorentz 関数から deconvolution およびピーク面積の積算を行った。

6.3.2 実験結果

6.3.2.1 各サンプルの溶出実験による Na^+ の濃度

Table6.1 および Fig6.5 に各サンプルから得た溶液での Na^+ の濃度を示す。まず、Table6.1 で 0w として示した炭酸化させてない CP_series の結果では CP_2.0 では 330ppm、CP_1.5 および CP_1.0 では 450ppm、440ppm を現れている。入れた補修材の

Table6.1 Concentration of Na⁺ (ppm)

carbonation period	0w	1w	2w	4w
CP_2.0_carbonation	330	110	110	90
CP_1.5_carbonation	450	160	130	120
CP_1.0_carbonation	440	210	180	180
Pre_1.0_carbonation	-	160	-	180

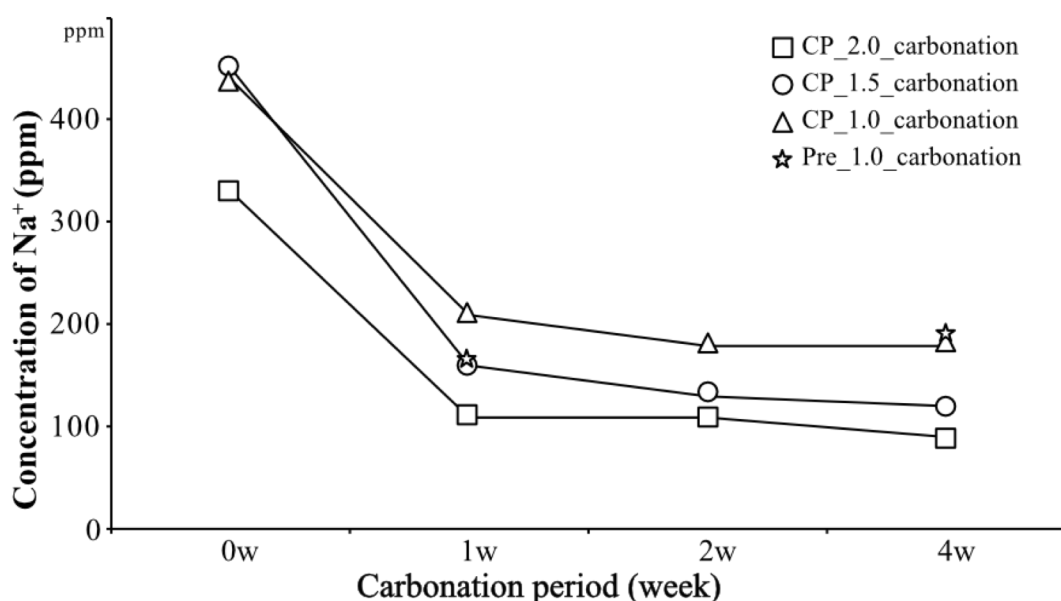


Fig.6.5 Concentration of Na⁺

濃度が CP_1.5 や CP_1.0 の方が高いことから、溶出される量も多くなることが予想される。促進炭酸化させた CP_series_carbonation での溶出量について、Na 成分が直接炭酸化されて Na₂CO₃ などの炭酸化合物になると仮定すると、水との反応によって溶出される Na⁺の濃度が促進炭酸か期間が長くなるほど増えることが予想されたが、実験の結果、炭酸化期間が長くなるほど、全サンプルでその溶出量が減っていることが確認される。減っている溶出量については、入れた補修材の濃度が高いほど多くなっているが、全サンプルで炭酸化前の溶出量に比べて 40%以下に減っている。減っている Na⁺の溶出量について、第3章で確認されたように補修材の影響で四面体として C-S-H に置換されている Al と、第4章および第5章で議論した炭酸化によって C-S-H での Ca²⁺がなくなった Ca-modified SiO₂ に基づいて考えてみると、pH の低下とともに炭酸化によって Ca が減った Ca-modified SiO₂ に四面体にな

Table6.2 ^{23}Na 3QMAS chemical shift (CP_1.0_carbonation with Rinse)

	Site(I)		Site(II)		Site(III)		Site(IV)		Site(V)	
	δ_{MAS}	δ_{iso}	δ_{MAS}	δ_{iso}	δ_{MAS}	δ_{iso}	δ_{MAS}	δ_{iso}	δ_{MAS}	δ_{iso}
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
CP_1.0	4.9	8.7	-3.0	6.5						
CP_1.0_1w	4.6	8.4	-	-	0.3	3.97	-4.4	3.23	-4.9	-0.76
CP_1.0_4w	4.7	8.4	-	-	-0.6	3.43	-4.53	2.64	-5.34	-1.24

	Site(III)		Site(IV)		Site(V)	
	δ_{MAS}	δ_{iso}	δ_{MAS}	δ_{iso}	δ_{MAS}	δ_{iso}
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
CP_1.0_0w_Rinse	-	-	-6.4	2.1	-	-
CP_1.0_1w_Rinse	0.08	3.7	-4.9	1.6	-5.8	-1.3
CP_1.0_4w_Rinse	0.04	3.7	-4.8	1.5	-6.4	-0.6

っていた Al^{3+} および補修材の Na^+ が結合され、C-(N, A)-S-H や N-A-S-H などの構造になり^{4, 5}、この構造は炭酸化期間が長くなるほど結合される Na^+ の量は増えて、水との反応によって溶出される Na^+ が減っている可能性が考えられる。さらに、Pre_1.0_carbonation で溶出される Na^+ の量が Pre_1.0_1w で 160ppm および Pre_1.0_4w で 180ppm になることも、すでに炭酸化されて自由になった SiO_2 に Al^{3+} や Na^+ が結合して C-(N, A)-S-H や N-A-S-H などになっている可能性が考えられる。この仮定に基づいて、次の 6.3.2.2 の ^{23}Na 3QMAS NMR の結果から炭酸化有無による Na^+ の溶出について詳しく検討を行う。

6.3.2.2 ^{23}Na 3QMAS NMR からの Na の変化確認

Table6.2 および Fig6.6 にろ過させた CP_1.0_carbonation の粉末サンプルの ^{23}Na 3QMAS NMR 結果を示す。ここで、溶出による変化を確認するために第4章で説明した Na を溶出させる前の結果も含ませて示した。

まず、促進炭酸化させてない CP_1.0 では、Na 濃度から確認されたようにほとんどの Na が溶出されて、ピークの強さがほぼなくなることが確認されており、Site (I) および Site(II) で検出されたピークがなくなり、Site(IV) の近いところで少し検出されている。1週間炭酸化させた CP_1.0_1w の結果では、CP_1.0_0w より検出される Na の量が多くなっている。また、ピークとして溶出させる前の Site(I) はなくなるが、Site(III)、Site(IV) および Site(V) はその量は減っているが、ピークとして検

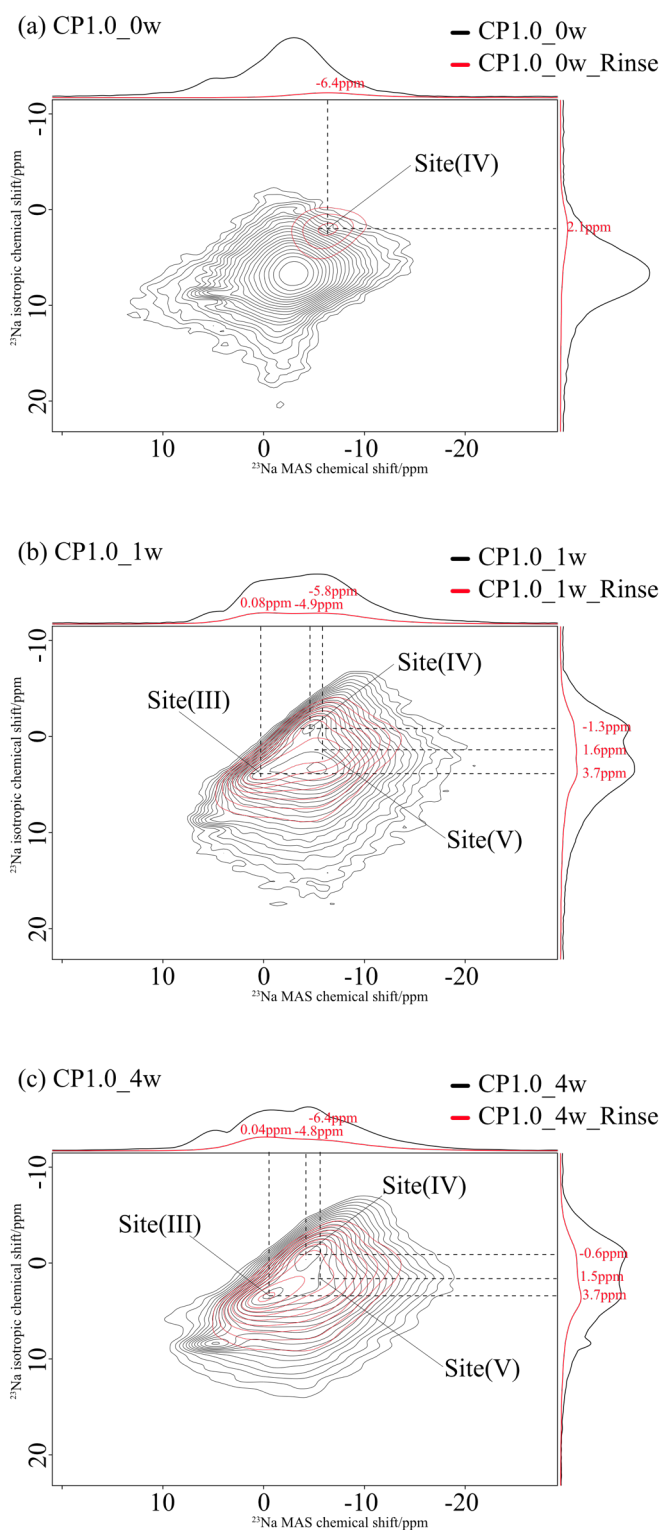


Fig6.6 ^{23}Na 3QMAS chemical shift (red line; CP1.0_carbonation_Rinse)

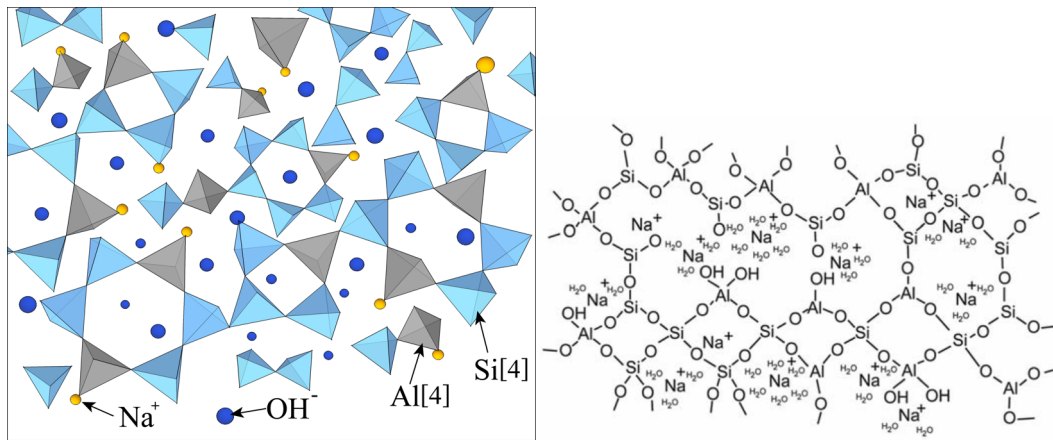


Fig6.7 N-A-S-H gel structure (left) and schematic model of N-A-S-H⁶(right)

出されていることが確認される。この傾向性は4週間まで促進炭酸化させた CP_1.0_4w の結果でも確認されている。この結果から、炭酸化によって溶出しにくくなる Site(III)、Site(IV)および Site(V)で検出される Na のピークが、炭酸化によって Ca^{2+} が溶出された Ca-modified SiO_2 が Na^+ および Al^{3+} と結合し、(C, N)-A-S-H や N-A-S-H の構造に現れており、 ^{23}Na 3QMAS NMR で検出されている可能性が考えられる。CP_1.0_Rinse の結果で Site(IV)に近いピークが少し残っていることも、促進炭酸化させたことではないが、試験体が少し炭酸化されている可能性がある。

結果から考えてみると、溶出実験によって完全に無くなっている Site(I)は、Na が直接炭酸化させた Na_2CO_3 などの可能性がある。第4章の Fig4.16を確認してみると炭酸化の進行によって Site(I)ピークが少しずつ強くなることも Na が少し炭酸化されていることから起因していると予想されるが、溶出溶液の Na^+ 濃度から考えてみるとその量はあまり多くないと考えられる。さらに、CP_1.0 でほとんどの量を表しており、溶出実験および炭酸化によって無くなっている Site(II)については、第3章で説明した、C-S-H での Al^{3+} の置換による電荷バランス維持のため吸着されている Na および C-S-H の interlayer のところに存在している Na^+ の可能性が考えられる。Site(II)がなくなる結果から考えてみると、Site(II)の Na は、水によって簡単に溶出されており、さらに炭酸化されると Ca^{2+} がなくなったところに結合され、Site(III)、Site(IV)および Site(V)のピークとして検出されることが考えられる。Site(III)、Site(IV)および Site(V)の構造については、Fig6.7⁶に示したように N-A-S-H の構造として結合されている各場所が予想される。I.G. Lodeiro⁴ の合成 N-A-S-H の ^{23}Na NMR の chemical shiftよりは少し高い ppm を示しているが、Ca がまだ結合しており、Na-O の原子間距離が異なることが予想される。

6.3.3 まとめ

ケイ酸塩系表面含浸材を適用した場合の Na の溶出実験から Na 濃度を測定した結果、炭酸化させたサンプルが水による Na 溶出量が少ないことが確認された。また、 ^{23}Na 3QMAS NMR を用いた各サンプルの炭酸化および溶出の有無による Na の構造を確認した結果、炭酸化されていないサンプルはほとんどの Na がなくなっている一方、炭酸化されたサンプルは溶出後にも維持されるピークが確認される。このピークについては、第4章および第5章で仮定した C-S-H の炭酸化によって Ca^{2+} がなくなった Ca-modified SiO_2 に Na^+ が結合され、Na の構造が変わっていくことが考えられる。

6.4 水蒸気拡散係数による物質移動抵抗性の確認

6.4.1 実験概要

本研究では各表面含浸材の塗布による炭酸化抵抗性について、水蒸気拡散係数の測定から物質移動抵抗性を検討する。含水率の経時変化および水蒸気拡散係数により、コンクリート内外における水分移動を定量化できるから、ここでは性能評価の指標として、含水率の経時変化および水蒸気拡散係数を用いる。水分は劣化を誘発する代表的な因子であり、補修によるその他の劣化因子からのバリア性のめやすともなると考える。塗布面から水分を蒸発させ、試験体の重量変化から含水率の経時変化および水蒸気拡散係数を求める。

6.4.1.1 試験体

実験には Fig6.8 のようなホワイトセメントを用いたプレート試験体を利用する。練り混ぜ後、24 時間 20°C にて封緘養生し、脱型後 60°C にて 7 日間水中養生した。その後アセトンに 1 日間浸漬後、1 日間 20°C にて真空デシケーターで存置した。さらに 7 日間 40°C の真空デシケーターに存置した後、含浸材を塗布した⁷。

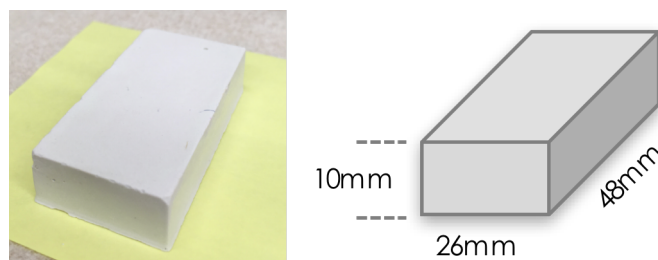


Fig6.8 Plate sample

Table6.3 Material

Colloidal Ca(OH) ₂ (col)	50g/L, Solvent: ethanol
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	100%
Sodium silicate (SS)	23%

Table6.4 Type of samples

	Step1	Step2
None_col	Colloidal Ca(OH) ₂	-
Water_col		Water
TEOS_col		Tetraethyl orthosilicate
SS_col		Sodium silicate
None_n	-	-
Water_n		Water
TEOS_n		Tetraethyl orthosilicate
SS_n		Sodium silicate

6.4.1.2 含浸材の塗布方法および促進炭酸化の条件

実験に用いられた表面含浸材を **Table6.3** に示す。ここで、水酸化カルシウムコロイド溶液は添加剤としてカルシウム系材料を用いる場合の影響を確認するために適用した。また、アルカリ成分の有無による比較のため、ケイ酸ナトリウム以外にテトラエチルオルトシリケート (Tetraethyl orthosilicate、以下、TEOS) を含浸材として活用する⁸。各塗布材料によるサンプルを **Table6.4** に示す。各表面含浸材による炭酸化挙動への影響を観測するために塗布した後の試験体を、促進炭酸化装置を用いて炭酸化を行った。炭酸化促進は CO₂ 濃度 3%、RH60%、20°C の条件で各サンプルを 11 週間促進させた。

6.4.1.3 分析方法

6.4.1.3.1 水分逸散試験

試験体を塗布面の裏面より重量が安定するまで十分含水させた後、塗布面以外の 5 面をアルミテープで覆い塗布面からのみ水分を逸散させるようにした。乾燥は 20°C、RH60% にて 14 日間行い。その間乾燥 1 日目、3 日目、7 日目および 14 日目に重量を測定した。

6.4.1.3.2 拡散係数の導出方法

水蒸気拡散係数の導出は秋田ら⁹に従い、乾燥日数、試験体厚さおよび含水率か

ら求めた。まず、乾燥 i 日目における含水率 $R(i)$ を式(6.1)から算出した。

$$R(i) = 1 - \frac{\omega_i}{\omega_0} \quad (6.1)$$

ここで、 ω_i : 乾燥 i 日目における逸散水量(g) $W_0 - W_i$ ($1 \leq i \leq 14$)、 ω_0 : 可能逸散水量(g) $W_w - W_d$ 、 W_i : i 日間乾燥された後の重量(g)、 W_w : 3 日間 20°C で含水させた後の重量(g)、 W_d : 塗布後、40°C の真空デシケータから取り出した時の絶乾重量(g) である。

次に、 d (cm) を試験体の厚さ、 i (day) を乾燥日数として、 $\eta = d/2\sqrt{i}$ なる変数を導入した。これは 1 次元の非線形拡散方程式をボルツマン変換する際に使用する変数である。試験体の厚さ d は見かけの体積 V を乾燥表面の面積 S で除して導いた。実験結果をもとに η と R との関係を示す式(6.2)の双曲線で近似する。

$$R(\eta) = 1 + f - \left(\frac{a}{\eta + b} \right)^2 \quad (6.2)$$

ここで a 、 b および f は定数である。

最後に、式(6.3)で表される 1 次元の非線形拡散方程式と式(6.2)から、拡散係数 D と含水率 R の関係を求めた。

$$D(R) = 2 \left(\frac{d\eta}{dR} \right) \int_R^1 \eta \cdot dR \quad (6.3)$$

6.4.2 実験結果

Table6.5 に各サンプルの含水率 R が 50% になった時の拡散係数 D を、Fig6.9 には各サンプルの乾燥日数と含水率の関係を示す。Table6.5 に示した拡散係数は、無塗布のサンプルを炭酸化させた None_n_carbonation の拡散係数値を基準として表している。物質移動抵抗性が高い時、水分逸散量が少なくなり、含水率の変化および拡散係数が少なくなる。

まず、塗布直後の結果を見ると、TEOS_series の場合は Ca(OH)_2 コロイド溶液の有無に関わらず、無塗布の None_series や水と塗布した Water_series より拡散係数が低くなっており、表面の緻密化が確認され、物質移動抵抗性が向上することが考えられる。しかし、SS_series の場合は Ca(OH)_2 コロイド溶液を適用した SS_col では None_col や Water_col より低い結果が確認されるが、SS_n では、None_n よりも低くなるが Water_n よりも高くなっており、緻密効果について優位性が見出せない。

Table6.5 Diffusion coefficient at water content 50% (Control: None_n_carbonation)

D (cm ² /day)	None_col	Water_col	TEOS_col	SS_col	None_n	Water_n	TEOS_n	SS_n
After repair	5.27	3.49	1.08	1.36	4.02	2.37	2.13	2.74
After carbonation	1.02	1.13	0.51	1.21	1.00	1.16	0.81	0.93

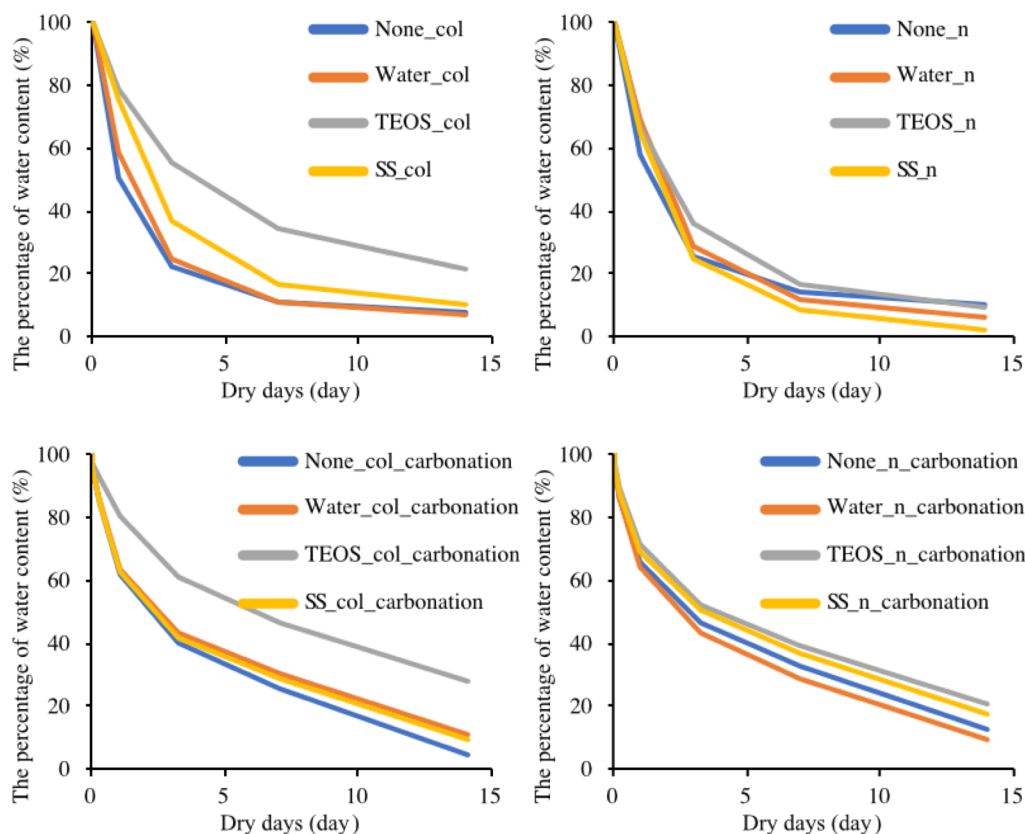


Fig6.9 Relationship between Dry days and Percentage of water content

このことから、ケイ酸系表面含浸材を適用する際にはカルシウム系の添加剤の有無によって補修効果に対する影響がある可能性が考えられる。また、表面含浸材を用いた TEOS_series および SS_series では、Ca(OH)₂コロイド溶液を適用した方が TEOS_col の 1.08 および SS_col の 1.36 で、TEOS_n の 2.13 および SS_n の 2.74 より少なくなり、緻密効果が高いことが確認される。その一方、無塗布の None_series や水と塗布した Water_series では Ca(OH)₂コロイド溶液による効果がなく、むしろ悪くなることから Ca(OH)₂コロイド溶液を単独で用いた場合の効果はないことが予想される。

次に、炭酸化させた後の結果では、炭酸化からの緻密化および 11 週間の促進炭

酸化期間による水和反応の進行によって全般的に炭酸化前より拡散係数が低くなっているが、塗布直後の結果とは異なる傾向性が確認される。まず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ コロイド溶液を適用した場合の拡散係数は、TEOS_col_carbonation は 0.51 として None_col_carbonation の 1.02 や Water_col_carbonation の 1.13 より低くなっているが、SS_col_carbonation の値は炭酸化前と比べてほとんど変わらない 1.21 の結果で無塗布や水塗布より物質移動抵抗性が悪くなることが確認される。しかし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ コロイド溶液を適用していない場合には、TEOS_n_carbonation が 0.81、SS_n_carbonation が 0.93 で、None_n_carbonation の 1.00 および Water_n_carbonation の 1.16 より低い結果が現れている。この結果から考えて見ると、ケイ酸ナトリウムと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ コロイド溶液を一緒に適用した場合は塗布直後には効果があるが、炭酸化によってその効果がなくなり、むしろ無塗布より物質の移動抵抗性が悪くなることが予想される。この結果について、第4章で考察したように、C-S-H に吸着するアルカリ成分の影響で、C-S-H 系水和物の炭酸化がより促進されると考えてみると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ コロイド溶液によって表面部の Ca^{2+} が増え、ケイ酸ナトリウムとの反応性が高くなり、生成される C-S-H 系水和物の量が多くなる。C-S-H の生成によって、反応直後には緻密化による補修効果が高くなるが、表面含浸材を適用したからの材齢の経過から CO_2 によって増えていた C-S-H からの炭酸化が促進され、表面部の耐久性がむしろ悪くなっている可能性が予想される。しかし、水蒸気拡散係数の結果が悪くなっているが、構造変化による空隙分布に対する考察はしてないことから、実際の供試体を用いた場合の物質移動抵抗性を詳細に確認するためには化学的な変化による微細空隙変化を確認する必要があると考えられる。また、それ以外に C-S-H の生成量が多すぎることからの表面部の膨張、収縮の影響が予想されるが、詳しい追加研究が必要と考えられる。

6.4.3 まとめ

表面含浸材の塗布による炭酸化抵抗性について、水蒸気拡散係数の測定から物質移動抵抗性を検討した結果、表面含浸材のアルカリ成分の有無によって異なる表面補修傾向性が確認された。測定の結果から、ナトリウムを主成分にするケイ酸ナトリウムを表面含浸材として用いた場合、塗布直後に効果を得るためには、表面での反応性を高めるために添加剤としてカルシウム系材料が必要と考えられる。しかし、添加剤を適用した場合、炭酸化からの影響をより受けやすくなる結果が確認されており、カルシウム系材料とケイ酸ナトリウムを一緒に適用した場合、物質移動に対する抵抗性が無塗布より少なくなる。第4章の議論から考えて見ると、C-S-H でのアルカリ成分の吸着によって、C-S-H 系水和物は炭酸化に対する影響を受けやすく

なる可能性があり、添加剤を使った場合、表面部の C-S-H 系水和物の生成量が増えることから、炭酸化に影響を受ける物質が多くなり、結果的に物質移動抵抗性に悪影響になる可能性が考えられる。その一方、TEOS を表面含浸材として用いた場合は添加剤の有無に関係なく、塗布直後や炭酸化直後に高い物質移動抵抗性が確認された。

6.5 まとめおよび考察

本章では、第3章から第5章までの結果に基づいてケイ酸塩系表面含浸材が炭酸化に及ぼす影響、ケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分の影響および炭酸化による耐久性低下について検討した。本章で得られた結果を以下に記す。

- 1) 適用現場から採取したサンプルの XRD および EPMA による各物質の濃度の観測結果、ケイ酸塩系表面含浸材との反応による C-S-H 系物質の生成以外に、Aluminate 系水和物からの Al およびケイ酸塩系表面含浸材からの Na が関係していることが確認された。表面からの距離によって検出される物質の量および EPMA からの濃度の結果からケイ酸塩系表面含浸材からの Na が拡散によって奥の方に移動していることが確認された。拡散による移動以外に、表面の Na が直接炭酸化されて、雨などの外部水分によって溶出されている可能性も考えられる。
- 2) ケイ酸塩系表面含浸材を反応させたサンプルを用いて炭酸化有無による Na の溶出実験を行い、溶出溶液の Na 濃度を測定した結果、炭酸化させたサンプルが水による Na 溶出量が少なくなることが確認された。 ^{23}Na 3QMAS NMR から炭酸化および溶出による Na 構造の確認結果、炭酸化されたサンプルで、溶出後も維持されるピークが確認されており、炭酸化によって変化している Na^+ の構造について、ある物質と結合しており、炭酸化前より結合力がもっと強くなって溶出されにくくなることが考えられる。この結合について、第4章および第5章で議論したように C-S-H の炭酸化によって Ca^{2+} が減った Ca-modified SiO_2 に Na^+ が結合していると考えられる。
- 3) ケイ酸塩系表面含浸材の耐久性を確認するために、水蒸気拡散係数の算出から物質移動抵抗性を検討した結果、表面含浸材のアルカリ成分の有無による表面補修の傾向性が変化することが確認された。ケイ酸ナトリウムを用いた場合、塗布直後に効果を得るためにカルシウム系添加剤の投入が必要と考えられる。しかしながら、カルシウム系添加剤を適用すると、炭酸化からの影響をより受けやすくなる結果も確認された。カルシウム系添加剤の投入によって表面部の C-S-H 生成量が多くなり、Na の吸着によって C-S-H が炭酸化しやすくなり、表面の物質移動抵抗性

Table6.6 Result and Discussion

実験結果	結果からの予想および考察
<ul style="list-style-type: none"> • 現場採取サンプルの XRD の結果から表面部で減少している物質(Na などのアルカリと Al、Si の結合)が確認される。また、EPMA の結果から Na が表面から 23mm の深さで濃度が一番高くなっていることが確認される。 • Na の溶出実験から、Na の溶出が確認されており、炭酸化期間が長くなるほど溶出量が減っていることが確認される。 • 水蒸気拡散係数からの物質移動抵抗性の確認結果、ケイ酸塩系表面含浸材を用いた場合、無塗布や水塗布より抵抗性に対する優位性がない結果が確認される。特に、添加剤として Ca コロイド溶液を適用した場合は塗布直後には効果があるが炭酸化によって効果がなくなっている。 	<ul style="list-style-type: none"> • 外部水分によって Na が結合した物質の溶出が予想される。 • 第2章で確認された含浸材の平均的な含浸深さは 3~9mm になっていることから考えてみると、塗布後、改質部での反応によって吸着および interlayer 部分に存在した Na は濃度差によって奥に移動することが予想されており、中性化進行速度と Na の拡散速度の比較実験の必要性が考えられる。 • 添加剤として Ca コロイド溶液を適用した場合、炭酸化されると物質移動抵抗性が悪くなることは生成される C-A-S-H から炭酸化によって Ca が溶出され、溶出による物質の構造変化が内部空隙に影響を及ぼす可能性が考えられる。

に悪影響になると考えられる。TEOS を表面含浸材として用いた場合は添加剤の有無に関わらず、塗布直後および炭酸化直後の物質移動抵抗性が高いことが確認された。得られた結果と結果からの予想および考察を区別して **Table6.6** に整理した。

6.6 参考文献

- [1] Susan A. Bernal, Ruby Mejía de Gutierrez, John L. Provis, Volker Rose, Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, No.6, pp.898-907, 2010
- [2] コンクリート委員会、規準関連小委員会、土木学会規準「けい酸塩系表面含浸材の試験方法(案) JSCE-K 572-2012」の制定、土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)、土木学会、Vol.68、No.4、pp.366-384、2012
- [3] D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J.P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, P.J. Gran

dinetti, Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, Vol.6, No.1, pp.73-83, 1996

[4] I.G. Lodeiro, A. Fernández Jiménez, A. Palomo, D.E. Macphee, Effect of Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.93, No.7, 2010

[5] A. Hidalgo, C. Domingo, C. Garcia, S. Petit, C. Andrade, C. Alonso, Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation, *Journal of Materials Science*, Vol.43, No.9, pp.3101-3111, 2008

[6] M.R. Rowles, J.V. Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, B.H. O'Connor, ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H and ^{23}Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers, *Applied Magnetic Resonance*, Vol.32, No.4, pp-663-689, 2007

[7] 久永 真子、水酸化カルシウムコロイド溶液、エチルシリケート及び炭酸ナノバブル水を用いた表面含浸工法の補修効果に関する研究、東京大学学位論文、2017

[8] Y. Cai, P. Hou, C. Duan, R. Zhang, Z. Zhou, X. Cheng, S. Shah, The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: A comparison study with normal treatment agents, *Construction and Building Materials*, Vol.117, Part.C, pp.144-151, 2016

[9] 秋田 宏、藤原 忠司、尾坂 芳夫、乾燥を受けるコンクリート中の水分移動を解析する手法、*土木学会論文集*、Vol.23、No.490、pp.101-110、1994

第7章

結論

7.1 各章の結論

7.2 研究の総論および今後の課題

7.1 各章の結論

本研究の各章の結論を以下に記述する。

第1章の序論では、本研究の背景、目的および論文の構成について述べた。

第2章の既往研究調査では、ケイ酸塩系表面含浸材の種類と補修原理および適用によるコンクリート表面の改質効果に関する調査を行なった。ケイ酸塩系表面含浸材はケイ酸塩(ケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウム)を主成分とするコンクリート表面改質補修材として、表面の水酸化カルシウムと反応し、C-S-Hに近い物質を生成させ、表面が緻密化し耐久性を向上させる物質である。しかし、その改質性能評価に関する研究において、炭酸化や塩化物イオン浸透などの耐久性に対して効果がない結果が報告されており、その原因について化学的な変化から検討する必要があると考えられる。また、改質原理として重要なセメント水和物であるC-S-Hを生成させることによって、ケイ酸塩系表面含浸材の塗布によるコンクリート表面の物性変化を把握するためにはC-S-Hの基本的な構造および組成に対する理解が必要であり、過去から現在までの関連文献調査を行なった。最後に、本研究で活用した測定方法であるNMRについて、セメント材料分野での適用・分析に関する文献調査を行なった。

第3章のケイ酸塩系表面含浸材によるセメント硬化体の化学的変化に関する検討では、ケイ酸塩系表面含浸材の塗布によって表面で発生する化学的な変化を模擬するために、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメント硬化体との反応実験を行い、反応させたサンプルを用いて反応によるpHの変化から、TG-DTAを活用した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少確認およびXRDを用いた結晶質の変化を観察した。また、固体 ^{29}Si 、 ^{27}Al NMRを用いてC-S-HおよびAluminate系水和物の変化を観察した。さらに、ケイ酸塩系表面含浸材に浸漬させたプレートサンプルのFT-IRおよびRaman分析から、ケイ酸塩系表面含浸材を塗布した表面の変化を観察した。第3章の各測定結果を説明すると、ケイ酸塩系表面含浸材の補修メカニズムとして、土木学会から知られていた以上が確認された。TG-DTAの結果から、ケイ酸塩系表面含浸材が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外に他の物質と反応していることが確認された。さらに、ケイ酸塩系表面含浸材のNa成分から他の物質から Ca^{2+} が溶出され反応に関与するCaの量が増えている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の物質との反応について、XRDからA Fm結晶の減少を確認され、ケイ酸塩系表面含浸材によってAluminate系水和物も

変化されることが確認された。²⁷Al NMR および ²⁹Si NMR の結果から、減った AF m の Al は四面体として C-S-H での Si 四面体と置換され、新たに生成される水和物および元々の C-S-H は Al が置換された C-A-S-H に近い構造になることを確認した。さらに、C-S-H での Al/Si の分析を行なった結果、Al 四面体は tobermorite 構造の dr eierketten chain の bridged tetrahedral の Si 四面体との置換だけではなく、paired tetrahedral の Si 四面体とも置換されることを確認し、Q_{2B}(1Al)ピークを定義した。Al が置換された C-A-S-H について ²⁹Si NMR の測定から、補修材の濃度が高いほど M CL が長くなっており、NBO/Si の分析および FT-IR、Raman からの結果から、ケイ酸塩系表面含浸材との反応によって形成される C-A-S-H は -Ca-O-Si-OH 結合が増加し、Ca/Si が増える傾向性を確認した。

第4章のケイ酸塩系表面含浸材との反応が炭酸化に与える影響の検討では、第3章から得られた結果に基づいて、ケイ酸塩系表面含浸材との反応によって改質されたセメント硬化体の炭酸化特性を把握するために促進炭酸化実験を行なった。ケイ酸塩系表面含浸材は予防維持管理のために新築構造物・建築物にも活用されるが、すでに劣化された表面の事後維持管理にも活用されていることから、炭酸化された表面での適用まで観察するために促進炭酸化させる区間をケイ酸塩系表面含浸材との反応前後に区別して、実験を行なった。各粉末サンプルの炭酸化による pH の変化から、XRD を活用して CaCO₃ の生成を観察し、NMR を通じた C-S-H および Aluminat 系水和物の炭酸化による変化を観察した。また、炭酸化させたプレートサンプルを用いた FT-IR および Raman 分析から炭酸化による表面の変化を観察した。第4章の各測定結果、炭酸化によってケイ酸塩系表面含浸材の濃度が高いサンプルの pH がもっと低くなることを確認された。すでに炭酸化させたサンプルを反応させた場合にも補修前より pH が低くなることを確認された。XRD の結果から、補修有無によって CaCO₃ 生成量および Ca(OH)₂ の消費量に差が生じることが確認された。ケイ酸塩系表面含浸材の濃度が高いほど、CaCO₃ の生成量が多くなるが、Ca(OH)₂ の減少量は少ない。CaCO₃ の生成量および Ca(OH)₂ の減少量から考えて見ると、補修したサンプルは C-S-H 系水和物からの Ca²⁺ の溶出が多くなることが予想されており、その原因として、補修したサンプルは、ケイ酸塩系表面含浸材との反応によって Ca(OH)₂ が減っている状態であり、生成された C-S-H 系水和物の量は増えている。この状態から相対的に多い C-S-H 系水和物からの Ca の溶出が促進される可能

性があり、既往の文献の調査から C-A-S-H での Al 置換において、電荷バランス維持のために Na^+ が吸着されるが、 Na^+ が吸着された C-S-H は Ca^{2+} の溶出が促進される可能性について確認した。 ^{27}Al NMR の結果から、全サンプルで炭酸化によって AFm のピークが減り、Al[4]範囲のピークが増えており、ケイ酸塩系表面含浸材の濃度が高いほど四面体として存在する Al の比率が高いことが確認された。しかしながら、補修有無によって Al[4]範囲のピークが少しずれており、ケイ酸塩系表面含浸材によって Al[4]が結合している構造が異なることが確認された。また、すでに炭酸化させた後、補修したサンプルでも AFm が減り、Al[4]が増えている。 ^{29}Si NMR の測定結果、炭酸化によって C-S-H 系水和物からの Ca の溶出が確認された。ケイ酸塩系表面含浸材を反応させたサンプルの場合、炭酸化によって C-A-S-H 系水和物から Ca が溶出され、Ca より結合力が低い Na および Al が Si と結合している可能性が確認された。このことから、ケイ酸塩系表面含浸材の Na の影響で、炭酸化による pH の低下とともに Ca^{2+} がなくなった Ca-modified SiO_2 と Al^{3+} や Na^+ が結合し、構造的に普通の C-S-H とは異なる N-A-S-H や C-(N, A)-S-H になっている可能性が確認された。また、すでに炭酸化されたサンプルをケイ酸塩系表面含浸材と反応させた場合でも Al[4]の移動が確認されており、Al の周りの構造が変化していることが予想されており、N-A-S-H や C-(N, A)-S-H になっている可能性が考えられる。

第5章の合成水和物を用いた補修メカニズムおよび炭酸化挙動の検討では、セメント硬化体を活用した第3章および第4章で得られた結果の検証および水和物の組成による影響を確かめるために、合成水和物を用いた反応および促進炭酸化実験を行なった。コンクリートでは、セメント水和物である C-S-H が重要な物質として多くの役割をするが、その以外に Aluminate 系物質など他の物質の影響も考慮する必要がある。本章では C-S-H および Aluminate 系水和物の合成から出発し、合成水和物とケイ酸塩系表面含浸材の単独反応およびセメントの環境と似ている条件まで組成を変えて反応による変化およびケイ酸塩系表面含浸材の有無による炭酸化挙動などを把握した。第3章および第4章で実施した反応、促進炭酸化実験を通じて、粉末サンプルの pH 測定、XRD および NMR から変化を観察した。第5章で確認された結果を説明すると、第3章で確認されたケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分の影響によって、生成される C-S-H 系水和物での $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ の置換が確認されており、

第4章で確認された炭酸化による pH の低下とともに Ca^{2+} がなくなった Ca-modified SiO_2 が Al^{3+} および Na^+ と結合されて構造的に (C, N)-A-S-H の構造になることが合成水和物を用いた場合でも確認された。また、ケイ酸塩系表面含浸材を入れたサンプルの C-S-H での Ca^{2+} 溶出が早くなることから、Na の吸着によって炭酸化が促進されることが考えられる。

第3章から第5章までの結果から、ケイ酸塩系表面含浸材の反応メカニズムおよび炭酸化メカニズムに対してアルカリ成分の影響が確認されている。そこで、**第6章のケイ酸塩系表面含浸材の炭酸化メカニズムに関する考察**では、今までの結果によって、本研究で使ったケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分である Na の炭酸化による変化および外部水分による溶出可能性について検討し、また、プレートサンプルを用いた炭酸化による耐久性低下について検討した。まず、ケイ酸塩系表面含浸材の適用現場から採取した試験体の XRD、EPMA 測定から塗布表面からの距離による観察を行なった。また、Na 成分の外部水分による溶出および炭酸化による溶出を確認するために Na 溶出実験を行い、炭酸化による溶出 Na 濃度および ^{23}Na 3QMAS NMR を用いた Na の変化を観察した。最後に、水分は劣化を誘発する代表的な因子であり、含水率の経時変化および水蒸気拡散係数により、コンクリート内外における水分移動を定量化できるから、ここでは耐久性の性能評価の指標として各種の表面含浸材を塗布したプレートサンプルの含水率経時変化および水蒸気拡散係数を算出することから物質移動抵抗性を把握した。第6章の測定の結果、適用現場から採取したサンプルの XRD および EPMA による各物質の濃度の観測結果、ケイ酸塩系表面含浸材との反応による C-S-H 系物質の生成以外に、Aluminate 系水和物からの Al およびケイ酸塩系表面含浸材からの Na が関係していることが確認された。表面からの距離によって検出される物質の量および EPMA からの濃度の結果からケイ酸塩系表面含浸材からの Na が拡散によって奥の方に移動していることが確認された。ケイ酸塩系表面含浸材を反応させたサンプルの炭酸化有無による Na の溶出を測定した結果、炭酸化させたサンプルが水による Na 溶出量が少なくなることが確認された。 ^{23}Na 3QMAS NMR から炭酸化および溶出による Na 構造の確認結果、炭酸化されたサンプルで、溶出後も維持されるピークが確認されており、炭酸化によって変化している Na^+ の構造について、ある物質と結合しており、炭酸化前より結合力がもっと強くなって溶出されにくくなることが考えられる。この結合

について、第4章および第5章で議論したように C-S-H の炭酸化によって Ca^{2+} が減った Ca-modified SiO_2 に Na^+ が結合し、結合力が強くなることが考えられる。最後に、水蒸気拡散係数の算出から物質移動抵抗性を検討した結果、表面含浸材のアルカリ成分の有無による表面補修の傾向性が変化することが確認された。ケイ酸ナトリウムを用いた場合、塗布直後に効果を得るためにカルシウム系添加剤の投入が必要と考えられる。しかしながら、カルシウム系添加剤を適用すると、炭酸化からの影響をより受けやすくなる結果も確認されており、カルシウム系添加剤の投入によって表面部の C-S-H 生成量が多くなり、Na の吸着によって C-S-H が炭酸化しやすくなり、表面の物質移動抵抗性に悪影響になると考えられる。

第7章の**結論**は、本章であり、各章の結果を要約し、研究の全般的な結果および今後の課題について取り纏めた。

7.2 研究の総論および今後の課題

以上の結論から、ケイ酸塩系表面含浸材のアルカリ成分(本研究では Na)をコントロールすることが炭酸化抵抗性および耐久性に対して重要になると考えられる。本研究で得られた結果に基づいて **Fig7.1** に示したように、新築構造物の予防維持管理を目的として用いた場合のケイ酸塩系表面含浸材を塗布から発生するコンクリート表面の化学的な変化を模式として考えていると、

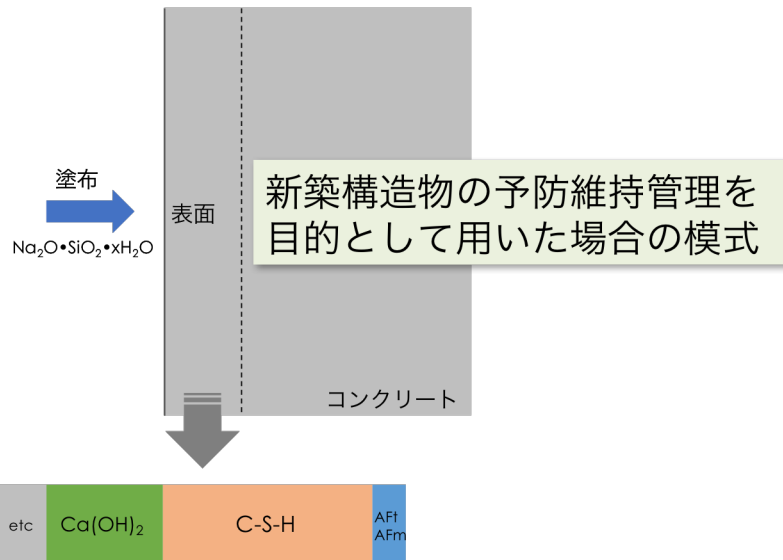
2)塗布後

- まず、第2章で紹介したように、Na の溶出から確認したケイ酸塩系表面含浸材の浸透深さは、表面から 3mm~9mm になる。
- 3mm~9mm までの深さでは、第3章の結果から、ケイ酸塩系表面含浸材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応によってカルシウムシリケート系水和物が生成され、Al が置換された C-A-S-H 構造をもつ。この時、 Al^{3+} 置換による電荷バランス維持のために、 Na^+ が C-A-S-H に吸着および C-A-S-H の interlayer に入り込む。
- 第3章で確認されたように補修材濃度が高くなるほど pH が低くなっていることが確認されて、改質部の pH は低下する。
- 第6章の現場採取サンプルの結果から、Na は塗布からの財齢経過によって奥の方に拡散され、移動する。
- ここまでは、表面の緻密化によって初期耐久性が向上。

3)炭酸化初期

- 大気中の CO_2 によって表面が炭酸化されていく。
- 表面に存在する一部の Na が炭酸化される可能性。 Na_2CO_3 として外部水分(雨

1) 塗布前



2) 塗布後

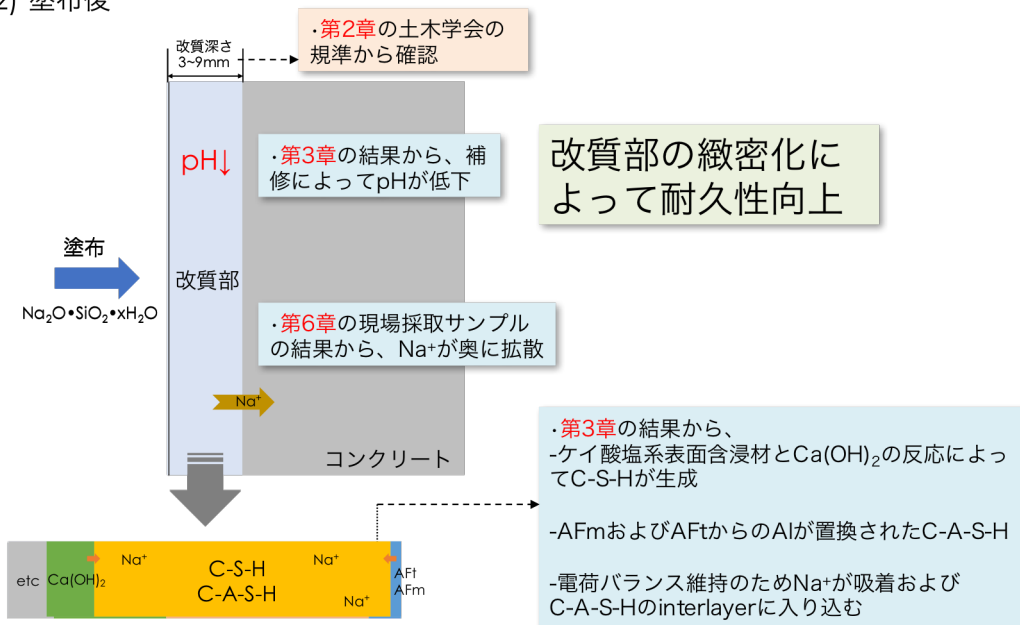
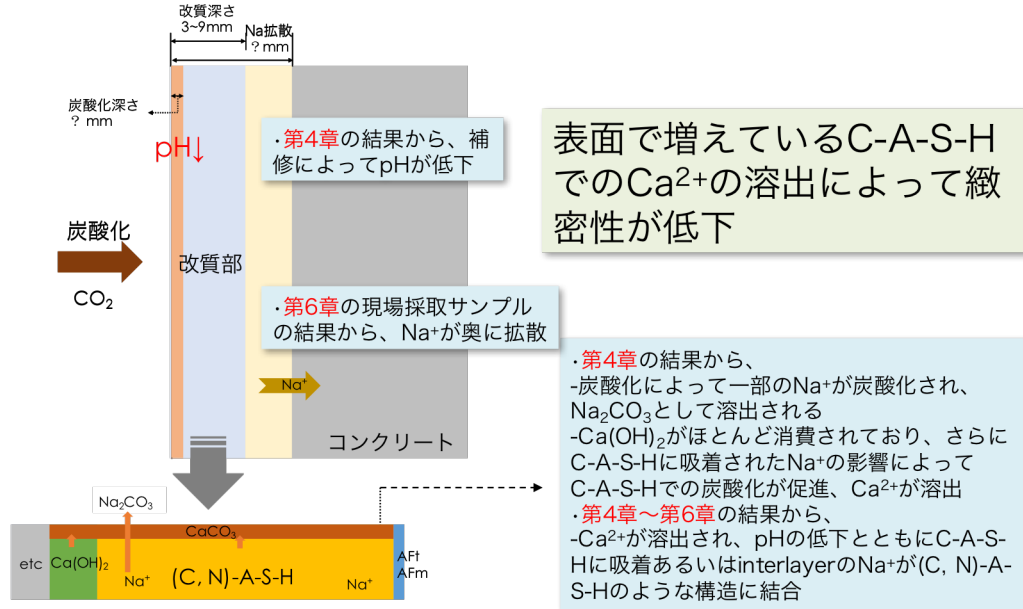


Fig7.1 Schematic representation of repair reaction and carbonation at new concrete surface

3) 炭酸化初期



4) 炭酸化長期

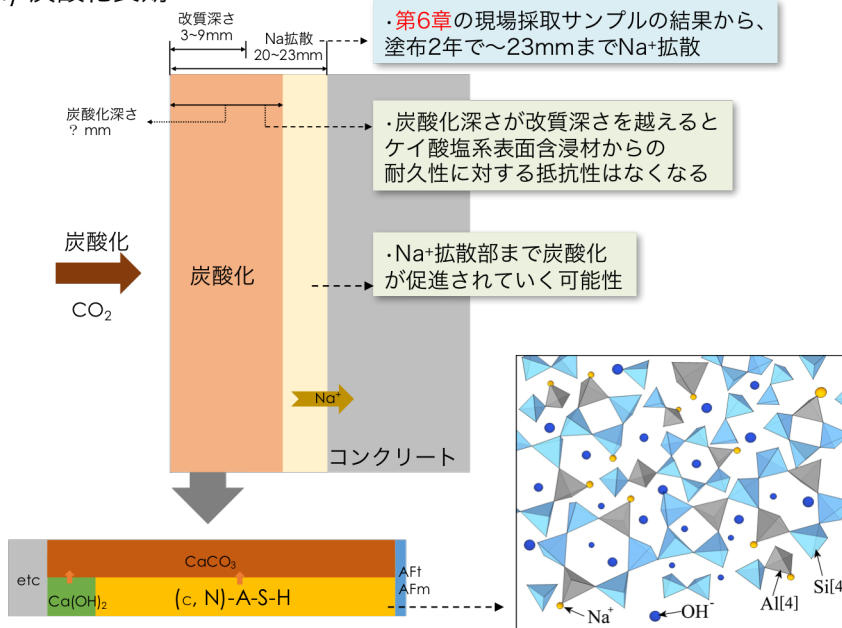


Fig7.1 Schematic representation of repair reaction and carbonation at new concrete surface (continued)

など)による溶出の可能性。(第4章)

- また、緻密化によって初期炭酸化速度は遅くなるが、ケイ酸塩系表面含浸材との反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がほとんど消費されており、C-A-S-H に吸着された Na^+ の影響によって C-A-S-H での炭酸化が促進され、 Ca^{2+} が溶出。(第4章)
- C-A-S-H での Ca^{2+} が溶出され、pH の低下とともに C-A-S-H に吸着あるいは interlayer の Na^+ が(C, N)-A-S-H のような構造に結合していく。この場合、 Na^+ の結合力が強くなることから(C, N)-A-S-H での Ca^{2+} の溶出はもっと促進される可能性がある。(第4章、第5章、第6章)
- 第4章での pH の測定結果から改質されたサンプルの pH が低くなることは表面部の中性化が早くなることが考えられる。
- この状態までは Na^+ は奥に拡散する。
- 表面で増えている C-A-S-H での Ca^{2+} の溶出によって緻密性が低下していくことが考えられる。

4)炭酸化長期

- 炭酸化深さが改質深さを越えるとケイ酸塩系表面含浸材からの耐久性に対する抵抗性はなくなると考えられる。
- 第6章の結果から、塗布2年で Na^+ は23mmまで拡散していることが確認されており、 Na^+ 拡散部まで炭酸化が促進されていく可能性が考えられる。
- 以上により、初期の緻密化からの効果は、塗布からの期間が長くなるほど耐久性に対する優位性がなくなり、奥の方に拡散された Na の影響で上記のメカニズムが、Na が拡散されている深さまで進行する可能性がある。

しかし、以上の化学的な変化および仮定は CO_2 の濃度が大気中の濃度よりかなり高い条件で行われていることから、実構造物ではこの結果とは少し異なる傾向性が確認される可能性がある。さらに、主成分としてケイ酸リチウムおよびケイ酸カリウムを用いた場合の傾向性も確認する必要がある。そこで、実環境での暴露実験を行うことから本実験との比較分析を通じてメカニズムを検討する必要があると考えられる。

次は、**Fig7.2** に示したようにすでに劣化が生じた既往の構造物に適用し、事後維持管理を目的として用いた場合の塗布から発生するコンクリート表面の化学的な変化を模式として考えていると、

1)塗布前

- まず、第6章で測定した現場の履歴に基づいて、中性化深さ約20mmの雨掛りのコンクリート表面に Ca 添加剤とケイ酸塩系表面含浸材を塗布することで、コンクリート表面の炭酸化によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や C-S-H が減っており、 CaCO_3 などが生成されている状態と仮定する。

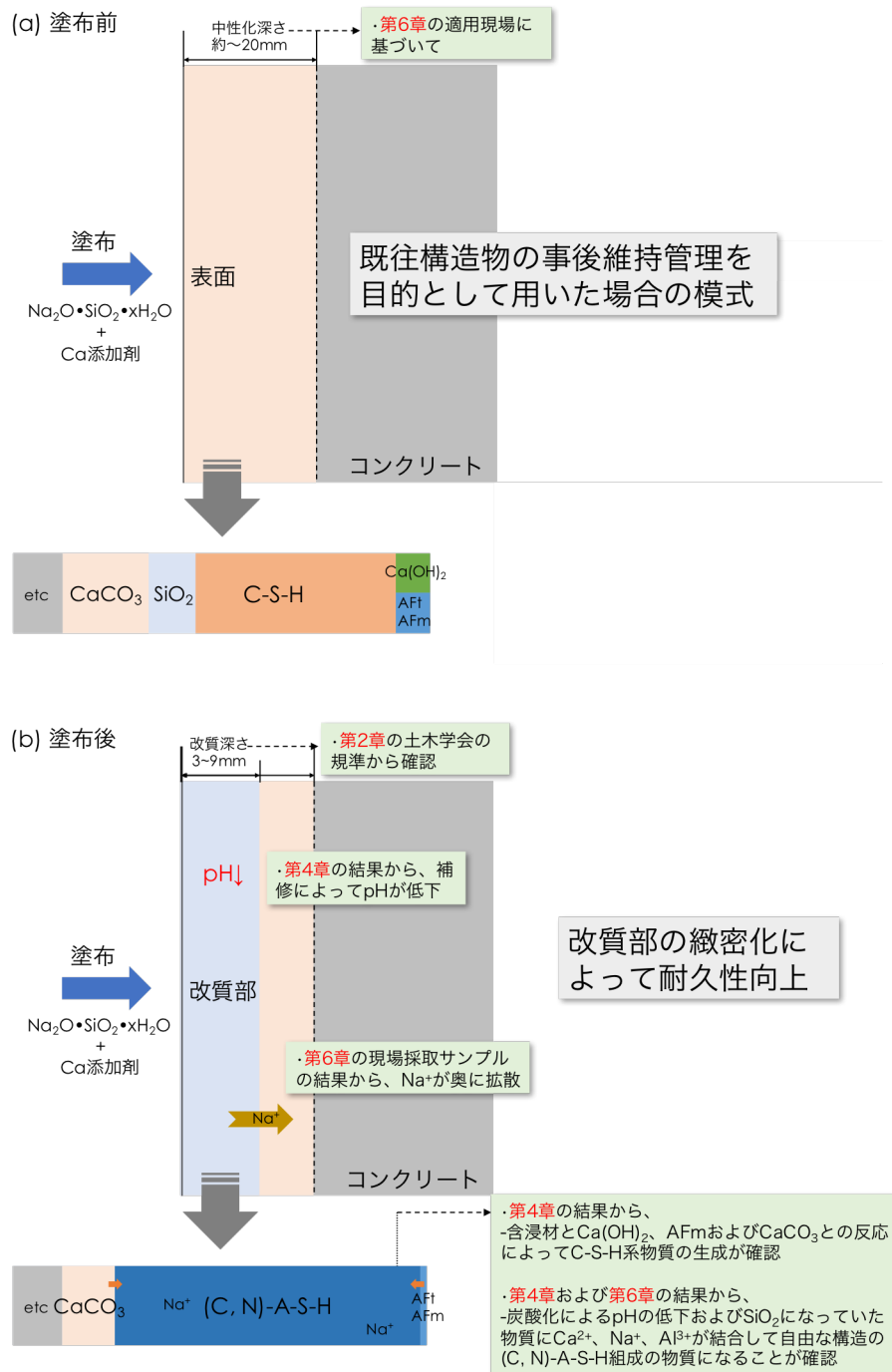


Fig.7.2 Schematic representation of repair reaction and carbonation at existing concrete surface

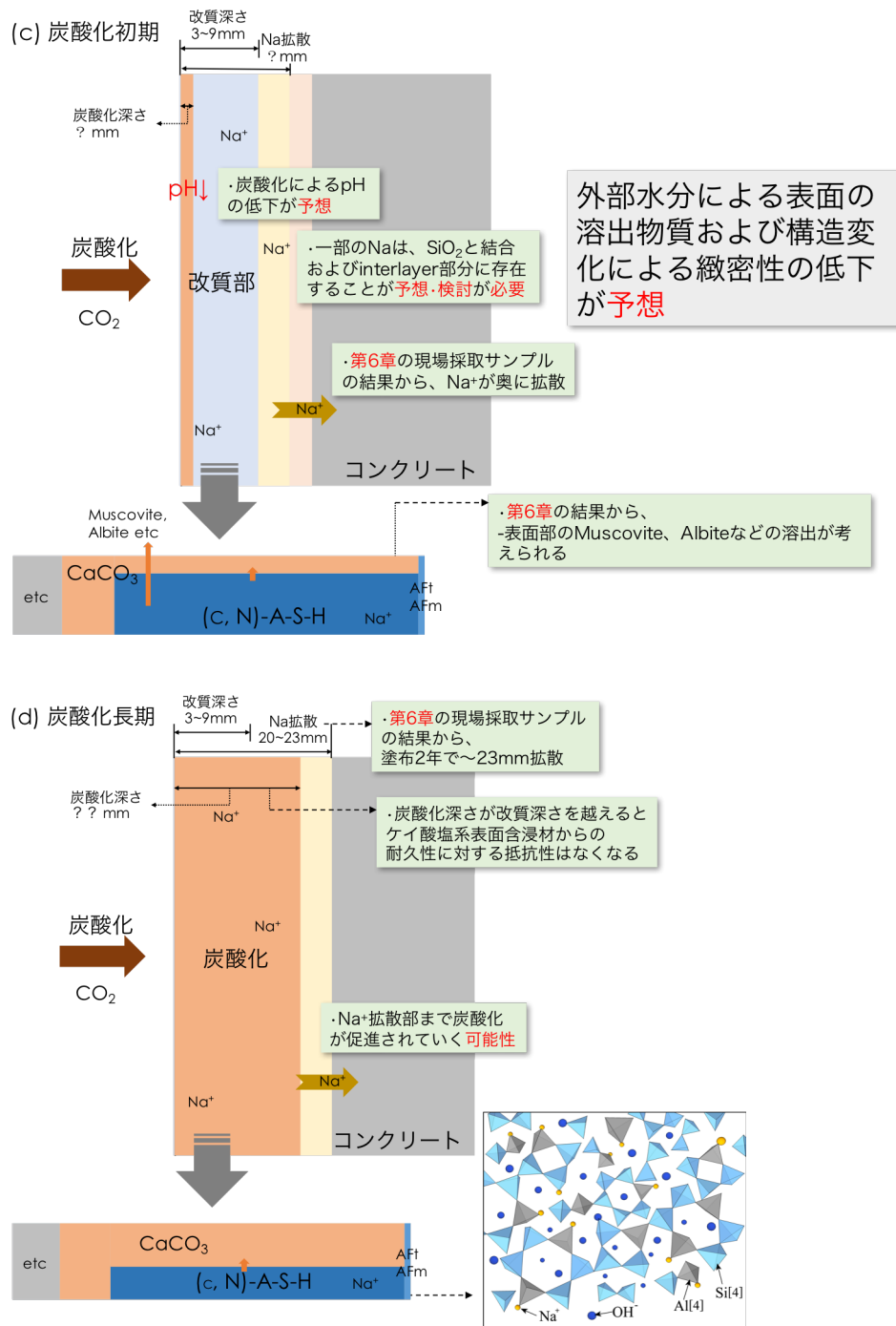


Fig.7.2 Schematic representation of repair reaction and carbonation at existing concrete surface (continued)

2)塗布後

- 第2章で紹介したように、3mm~9mmの深さまで含浸材が浸透され表面を改質する。
- 第4章の結果からケイ酸塩系表面含浸材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 および AFm の反応によってカルシウムシリケート系水和物が生成される。また、pHの低下とともに、入れた含浸材の Na 成分が SiO_2 と結合し、(C, N)-A-S-H 組成の物質になる。
- 第4章で確認されたように炭酸化後、含浸材と反応によって改質部の pH が低下する。
- 第6章の現場採取サンプルの結果から、Na は塗布からの財齡経過によって奥の方に拡散され、移動する。
- 改質部の緻密化によって耐久性が向上。

3)炭酸化初期

- 大気中の CO_2 によって表面が炭酸化されていく。
- 第6章の結果から表面部の Muscovite や Albite などの $(\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3)$ 、 $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.16})\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{2.84}\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_{0.72}\text{Na}_{0.28}(\text{Al}_{1.72}\text{Si}_{2.28}\text{O}_8)$ 組成と類似した物質の濃度が低くなることが確認されており、雨などの外部水分による溶出が考えられる。
- 表面部の改質によって(C, N)-A-S-H になった物質から Ca の炭酸化が予想される。
- 炭酸化によって表面部の pH が低下
- この状態までは Na^+ は奥に拡散するが、第6章の結果から、すでに炭酸化された部まで拡散された Na は一部が SiO_2 物質と結合および interlayer 部分に入り込む可能性が考えられる。
- 外部水分による物質の溶出および構造変化によって緻密性の低下が予想される。

4)炭酸化長期

- 第6章の結果から Na^+ は塗布2年で~23mmまで拡散。
- Na の拡散部まで炭酸化が促進されていく可能性が考えられるが、その後の追加検討が必要と考えられる。

しかし、本研究ではすでに炭酸化されたサンプルの改質反応による化学的な変化までは実験を行なっているが、その後の再劣化に関する実験を行っていない。そこで、他の結果からの予想から模式図を描いているが、既往構造物の改質後の劣化に対しては追加研究が必要と考えられており、新築構造物での適用による化学的なメカニズムとの比較分析が必要である。

以上の仮定およびモードを基礎にして今後の研究課題を考えてみると、

- Na^+ が奥に拡散する速度と表面からの炭酸化速度の比較から、炭酸化が促進される時期を予測
- pH ごとの試験体の観測から pH による構造変化の定義
- Na の拡散によるアルカリ骨材反応への影響
- 塗布後、Na が奥に拡散される前に、表面での Na の除去あるいは濃度を下げる方法
- C-S-H あるいは C-A-S-H の破壊による微細空隙構造変化に対して NMR を用いた空隙分布の測定から耐久性の低下を検討
- C-S-H あるいは C-A-S-H の破壊による表面部の収縮・膨張の影響
- すでに炭酸化されたコンクリート試験体を用いた改質、再劣化挙動の検討
- 長期的にコンクリート試験体および各主成分の市販のケイ酸塩系表面含浸材を用いた実環境の暴露実験および多様な現場の観測が必要

などを検討する必要があると考えられる。

