

論文 セメント硬化体の炭酸化とそれに伴う微細構造変化に及ぼす CO₂ 濃度及び初期含水率の影響

伊神 竜生*1・Aili abudushalamu*2・五十嵐豪*3・丸山 一平*3,4

要旨：処女乾燥及び D-dry 法による真空乾燥後に再吸湿させたセメント硬化体を相対湿度 85%、大気及び促進二酸化炭素濃度下で曝露させ、セメント硬化体の炭酸化度と水蒸気/窒素吸着試験から得られる BET 比表面積の変化への影響について検討した。粉末 X 線回折/定量 Rietveld 解析による定量値から炭酸化度を算出して比較したところ、乾燥条件の違いから、再吸湿試験体のセメント硬化体全体の炭酸化度が処女乾燥試験体に比べて大きくなった。特に再吸湿試験体の促進炭酸化で、ケイ酸カルシウム水和物の炭酸化度が増加し、水蒸気 BET 比表面積は減少し、窒素 BET 比表面積が増加した。

キーワード：炭酸化、炭酸化度、吸着試験、BET 比表面積、C-S-H、微細構造、処女乾燥、再吸湿

1. はじめに

セメント硬化体の収縮挙動には、乾燥収縮と炭酸化収縮がある。乾燥収縮は、脱水によりセメント硬化体に収縮ひずみが発生する現象である。

乾燥収縮の発生機構として、毛細管張力説、分離圧説、表面張力説、層間水移動説が提示されており、相対湿度によって発生機構が異なるとされている^{1,2)}。これらは、セメント硬化体内のゲル空隙、ゲル空隙内部に含まれている水分量や乾燥に伴う水分移動と密接に関連している。また、これ以外に、水和物であるケイ酸カルシウム水和物（以下 C-S-H）の脱水に伴う凝集構造ならびに層間変化がもたらす変質があり、この収縮メカニズムは非回復の収縮ひずみの大きな要因であることが知られている。

一方、炭酸化収縮は、セメント硬化体細孔溶液内に気相中の二酸化炭素が溶解して、内部のセメント水和物と反応し、炭酸カルシウムが生成する炭酸化に伴う収縮ひずみである。この炭酸化収縮については、乾燥収縮と比較して、収縮発生機構の解明に寄与する知見が少ない状況である^{3,4)}。少ない知見の中でも、炭酸化収縮の要因となるのはセメント水和物の一種であるケイ酸カルシウム水和物（以下 C-S-H）が炭酸化することにより発生するとされている。

C-S-H は炭酸化すると、構造内のカルシウムレイヤーからカルシウムが離脱し、カルシウムと結合していたシリケートチェーンの結合変化が起こる。この結合変化は重合と呼ばれ、結合状態によって Q₁ から Q₄ に分類される。炭酸化により Q₁ から Q₄ にかけて、C-S-H の結合状態が変化すると Ca/Si 比が低下し、C-S-H の微細構造が変化していく⁵⁾。

C-S-H が炭酸化することにより発生する微細構造の変化は、水蒸気吸着試験、窒素吸着試験から得られる BET 比表面積から検討することができる³⁾。両試験は、C-S-H の微細構造の変化を確認することを目的として、セメント硬化体の炭酸化過程に限らず、セメント硬化体の水和過程、乾燥過程で従来から広く用いられてきた^{例え 6-8)}。

この水蒸気吸着試験と窒素吸着試験では吸着質となる水分子と窒素分子の 1 個当たりの有効面積が異なること、水分子には極性があり、窒素分子には極性がないこと、ならびに測定温度帯が異なることによって、セメント硬化体中の空隙構造の侵入領域が異なる。

水蒸気吸着試験では、C-S-H 層間まで侵入して吸着することができるが、窒素分子は C-S-H 層間まで侵入することができず、C-S-H ゲル空隙の一部の範囲で吸着することに留まる。両試験で得られる BET 比表面積を比較することにより、C-S-H 層間や C-S-H ゲル空隙など、どの領域で微細構造が変化しているかを検討することが可能と推察される。

C-S-H は他のセメント水和物と共に炭酸化が進み、種々の曝露条件によって炭酸化進行度が左右される。外的要因である温度、相対湿度や二酸化炭素濃度、内的要因であるセメント硬化体の含水状態や微細構造などによって炭酸化進行度が変化し、セメント水和物ごとによってもその進行度は異なる。既往の研究³⁾では、二酸化炭素濃度や相対湿度が異なることで、セメント水和物各々の炭酸化進行が変化し、高湿度領域では水酸化カルシウムの炭酸化が、中間湿度領域では C-S-H の炭酸化が先行し、炭酸化収縮量に影響を与えると報告されている。相

*1 名古屋大学 工学部環境土木建築学科 学部生（学生会員）

*2 名古屋大学 大学院環境学研究科 特任講師・博士（工学）（正会員）

*3 名古屋大学 大学院環境学研究科 准教授・博士（工学）（正会員）

*4 東京大学 大学院工学研究科 教授・博士（工学）（正会員）

表-1 使用したセメントの化学組成

化学組成 (mass%)										
LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O eq	Cl ⁻
2.28	19.86	5.55	2.80	64.19	1.41	2.70	0.28	0.41	0.55	0.015

表-2 使用したセメントの鉱物組成

鉱物組成 (mass%)									
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Periclase	Bassanite	Gypsum	Calcite	合計	
57.8±1.50	16.1±0.50	8.36±0.19	7.11±0.20	0.57±0.09	2.06±0.11	1.41±0.03	6.32±0.17	99.73±2.62	

対湿度は、C-S-Hの微細構造を含めたセメント硬化体内部の含水状態や空隙状態とも密接に関連しており、炭酸化開始前の乾燥させる相対湿度や乾燥方法によってもC-S-Hの微細構造は変化し、炭酸化に影響する。

そこで本実験は、乾燥条件、二酸化炭素濃度が与えるセメント硬化体の炭酸化進行の変化がC-S-Hの微細構造変化に与える影響を評価することを目的とし、処女乾燥させた試験体及びD-dry法による真空乾燥後に再吸湿させた試験体を相対湿度(85%RH)で、大気二酸化炭素濃度(約0.04%)、促進二酸化炭素濃度(1%)で曝露させ、炭酸化度の変化とBET比表面積の変化について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料、試験体の作製及び曝露条件

本実験で使用した材料は、普通ポルトランドセメントである。使用したセメントについて、蛍光X線分析(XRF)により分析した化学組成、粉末X線回折(XRD)/定量Rietveld解析により分析した鉱物組成を表-1, 2に示す。セメントの調合は水セメント比0.55とした。練り混ぜは自転・公転ミキサーを用いて水セメント比0.40のセメントペーストを公転速度1000rpmで1分30秒間の練り混ぜを行った後、容器内壁に付着した試料をかき落とし、さらに水セメント比0.55となるように水を追加して、再び公転速度1000rpmで1分30秒間の練り混ぜを行った。ミキサーでの練り混ぜ後、ブリーディングが収まるまで30分毎に練り返しを5時間行い、1mm厚さ、内径20mmの円孔を有するワッシャーを用いて、円盤状の試験体を作製し、材齢3日で脱型した。脱型後、材齢91日に達するまで水中養生を行った。薄板形状を選択したのは、外部環境の調湿による内部湿度の平衡への到達を早めるためであり、飽水状態からの85%RHへの前乾燥と同様に、炭酸化反応による微細構造内部での水分の発生に対しても内部湿度の制御に有効であると考えたためである。

本実験で用いた試験体は、調湿条件の異なる2種類の試験体を用いた。一方は処女乾燥試験体である。処女乾

燥試験体は、材齢91日到達後、20±1℃の恒温室で飽和塩である塩化カリウム(KCl)により相対湿度85%に調湿した密閉容器内で、二酸化炭素吸収材とともに保管して調湿した。もう一方は、再吸湿試験体である。再吸湿試験体は、材齢91日到達後、凍結真空乾燥機FREEZE DRYER VD-250R(タイテック社製)を用いたD-dry法により、乾燥中の質量変化がおおよそ収まるまで真空乾燥させた後(約2日間)、20±1℃の恒温室で飽和塩により相対湿度85%に調湿した密閉容器内で二酸化炭素吸収材とともに保管して吸湿させた。処女乾燥試験体は養生水から取り出した時点、再吸湿試験体は真空乾燥を終えた時点を始点として、質量変化が一定となるまで乾燥および吸湿を行った(49日間)。乾燥および調湿後の曝露開始時点を炭酸化材齢0日とし、飽和塩を用いて調湿した異なる二酸化炭素条件下で試験体を曝露させた。曝露時点の試験体の初期含水率は質量割合でそれぞれ、処女乾燥試験体は16.4%、再吸湿試験体は11.9%であった。

大気濃度炭酸化は、20±1℃の恒温室で飽和塩により85%RHに調湿したデシケーター内に試験体を保管して曝露させた。恒温室の二酸化炭素濃度は400~450ppmで推移していた。一方、促進濃度炭酸化は、CO₂インキュベーター(アズワン社AS203M)を用いた。槽内温度20±1℃、二酸化炭素濃度を1%に設定し、飽和塩により85%RHに調湿し、槽内で試験体を保管して曝露させた。

2.2 水和停止

粉末X線回折(XRD)に用いる試験体は、試料保管中の水和進行を停止するため、水和停止を行った。水和停止を行う試験体の炭酸化材齢0, 7, 14, 28日である。ハンマーで5mm角程度に粗く粉砕した後、イソプロパノールに30分程度浸漬させ、吸引濾過により試料とイソプロパノールを分離した。その後、再度イソプロパノールに6時間浸漬後、イソプロパノールとの分離を行った。分離後、アスピレーターを用いて低真空で24時間の吸引乾燥を行った後、塩化リチウム飽和溶液を用いて相対湿度11%RHに調湿して、二酸化炭素吸収剤を入れたデ

シケーター内で2週間静置した。

2.3 粉末 X 線回折 (XRD) / 定量 Rietveld 解析

粉末 X 線回折の測定は、D2 Phaser (Bruker AXS 社製) により、X 線源: Cu-K α 、管電圧: 30 kV、管電流: 10 mA、走査範囲 2 θ =2~70°, ステップ幅: 0.02°, スキャンスピード: 0.5°/min の条件で行った。測定に使用した試料は、2.2 で述べた水和停止後の試料を粉砕し 150 μ m の篩に通した後、内部標準試料としてコランダム(α -Al $_2$ O $_3$)を内割りで 10mass%混合したものである。

定量 Rietveld 解析は得られた XRD チャートについて、ソフトウェア TOPAS ver.6.0(Bruker AXS 社製)を用いて行った。試料の定量については C $_3$ S(エーライト), C $_2$ S(ビーライト), C $_3$ A(アルミネート相), C $_4$ AF(フェライト相), MgO(M, ペリクレス), CaCO $_3$ (C \bar{C} , カルサイト及びバテライト), CaSO $_4$ ·2H $_2$ O(C \bar{S} H $_2$, 二水石膏), CaSO $_4$ ·1/2H $_2$ O(C \bar{S} H $_{0.5}$, 半水石膏), Ca(OH) $_2$ (CH, ポルトランドイト), C $_3$ A·3CaSO $_4$ ·32H $_2$ O(AFt, エトリングイト), C $_3$ A·CaSO $_4$ ·12H $_2$ O(AFm, モノサルフェート), C $_3$ A·CaCO $_3$ ·11H $_2$ O (AFm(C), モノカーボネート), C $_3$ A·1/2CaCO $_3$ ·1/2Ca(OH) $_2$ ·12H $_2$ O (AFm(0.5C), ヘミカーボネート), C $_3$ AH $_6$ (Hg, ハイドロガーネット) の各セメント鉱物、セメント水和物及びコランダムとした。内部標準法により以下の式(1)を用いて非晶物質質量を算出した。

$$A = \{100 \times (cR - c)\} \times \{cR \times (100 - c) / 100\} \quad (1)$$

ここで、A : 非晶質(%)

c : α -Al $_2$ O $_3$ の混合率(%)

cR : α -Al $_2$ O $_3$ の定量値(%)

測定材齢毎に炭酸カルシウム (カルサイト及びバテライト) の XRD/定量 Rietveld 解析による定量値から炭酸塩によるカルシウムの析出量を計算し、セメント硬化体の炭酸化度を以下の式(2),を用いて計算した^{9,10)}。この時セメント由来のカルサイトによる定量値は減じて補正した。また、セメント中に含まれる酸化カルシウム(CaO)量は、表-1 に示した蛍光 X 線分析(XRF)による元素分析値を用いた。

$$B_{HCP} = (W_{C_{c,t}} \times 40 / 100) / (W_{totalCaO} \times 44 / 56) \times 100 \quad (2)$$

ここで、B $_{HCP}$: セメント全体の炭酸化度(%)

W $_{C_{c,t}}$: CaCO $_3$ 定量値(mass%)

W $_{totalCaO}$: セメントの CaO 含有量(mass%)

測定材齢毎に水酸化カルシウム(CH)の定量値から水酸化カルシウムの炭酸化度を以下の式(3)を用いて計算した。

$$B_{CH} = \{1 - (W_{CH,t} / W_{CH,0})\} \times 100 \quad (3)$$

ここで、B $_{CH}$: CH の炭酸化度(%)

W $_{CH,t}$: 炭酸化 x 日の CH 量(mass%)

W $_{CH,0}$: 炭酸化 0 日の CH 量(mass%)

また、セメント硬化体中に含まれる Ca 量から各炭酸化材齢の炭酸カルシウム及び水酸化カルシウムに含まれる Ca 量を差し引いて C-S-H に含まれる Ca 量を式(4)より算出した。なお、普通セメントにおいては、カルシウムアルミノ (フェライト) 系水和物相も析出するため、Ca の収支計算としては正しくないが、C-S-H の炭酸化の大きな傾向の把握のため、簡略化して算出することとした。

$$W_{C-S-H,t} = (W_{totalCaO} \times 40 / 56) - (W_{CH,t} \times 40 / 74) - (W_{C_{c,t}} \times 40 / 100) \quad (4)$$

ここで、

W $_{xdayC-S-H}$: 炭酸化 x 日の C-S-H 量(mass%)

式(4)により得られた C-S-H の定量値から C-S-H の炭酸化度を以下の式(5)を用いて計算した。

$$B_{C-S-H} = \{1 - (W_{C-S-H,t} / W_{C-S-H,0})\} \times 100 \quad (5)$$

ここで、B $_{C-S-H}$: C-S-H の炭酸化度(%)

W $_{C-S-H,0}$: 炭酸化 0 日の C-S-H 量(mass%)

水和停止後のセメント硬化体中には炭酸化材齢 0 日の時点で、質量割合で水酸化カルシウムが 14~15%程度、非晶質量 (C-S-H) が 61~62%程度含まれていた。

2.4 吸着等温試験

吸着等温試験は、炭酸化開始前、炭酸化開始後 28 日について実施した。試験体は乳鉢を用いて粉砕し、篩で 25 μ m 以上 75 μ m 以下に分級した。その後、水蒸気吸着試験用にサンプルセルに 50 \pm 5mg の試料を投入し、室温環境下で各サンプル 1 時間の真空乾燥を行った後、水蒸気吸着試験を行った。水蒸気吸着等温線は定容法の蒸気吸着法 (MicrotracBEL 社製, BELSORP-max2) により測定した。平衡点は許容圧力較差 6.6Pa/min, 平衡時間 120 sec.とし、測定点は相対圧 P/P $_0$ =0.05 から 0.95 まで

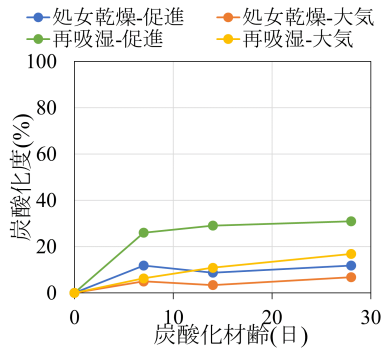


図-1 セメント硬化体の炭酸化度

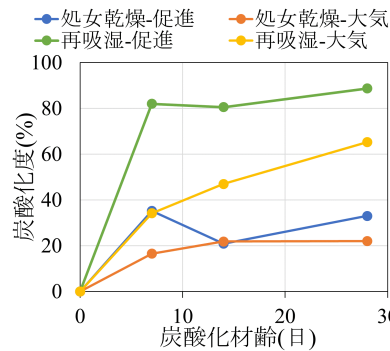


図-2 水酸化カルシウムの炭酸化度

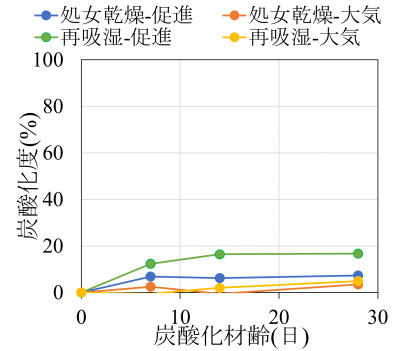


図-3 C-S-Hの炭酸化度

0.02 刻みとし、0.95 を折り返し点とした。窒素吸着試験用には、サンプルセルに $75 \pm 5 \text{ mg}$ の試料を投入し、室温環境下で各サンプル 3 時間の真空乾燥を行った。窒素吸着試験は 77.4K 環境下で、定容法によるガス吸着法 (MicrotracBEL 社製, BELSORP-mini2) により測定した。平衡点は吸着許容増減量 $5.00 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 、平衡時間 180 sec.とし、測定点は相対圧 $P/P_0=0.05$ から 0.99 まで 0.02 刻みとし、0.99 を折り返し点とした。両吸着試験の前処理乾燥時間は、既報¹¹⁾での基準と同様に、前処理によって到達真空度が 10Pa 程度で圧力変動が安定する時間とした。乾燥時間の違いは両試験に適切な試料量が異なることに由来する。なお、本実験の水蒸気吸着試験は既報¹¹⁾と比較して質量を 2 倍にして測定したが、質量の違いにより到達時間や試験値がおおむね変化しないことをあらかじめ確認して行った。

吸着試験による比表面積は、BET 理論を用いて算出した。その際、水分子の有効面積には分子 1 個あたり $0.114 \text{ nm}^2/\text{nm}$ 、窒素分子の有効面積には分子 1 個あたり $0.162 \text{ nm}^2/\text{nm}$ を用いた。両吸着試験後、試料を 105°C で 1 時間以上真空乾燥させて乾燥後の質量を測定し、セメント硬化体 1g あたりの吸着量 ($\text{mg}/\text{g-dried hcp}$)として算出し、比表面積を補整した。

3 実験結果および考察

図-1 に粉末 X 線回折/Rietveld 解析の定量値から式(2)を用いて算出した、セメント硬化体の炭酸化度の推移を示す。セメント硬化体の炭酸化度から、再吸湿試験体を促進濃度で炭酸化させた場合に炭酸化材齢 7 日までに炭酸化が顕著に進み、28 日時点の炭酸化度は、他条件の炭酸化度の 2 倍程度になった。処女乾燥試験体を促進炭酸化させた場合は、炭酸化材齢 7 日までは炭酸化が進行したが、7 日と 28 日を比較すると炭酸化度はほとんど変わらなかった。再吸湿試験体を大気炭酸化させると、炭酸化開始から炭酸化材齢 28 日まで炭酸化度が増加し続け、処女乾燥促進炭酸化の炭酸化度を上回った。処女乾燥試験体の大気炭酸化の炭酸化度は 4 試験体の中

で最も炭酸化が進行せず、炭酸化材齢 28 日の炭酸化度は 5%程度に留まった。

図-2, 3 に粉末 X 線回折/Rietveld 解析の定量値から式(3),(5)を用いて算出した水酸化カルシウム及び C-S-H の炭酸化度の推移を示す。炭酸化が顕著になった再吸湿促進炭酸化では、水酸化カルシウムとともに C-S-H の炭酸化度が最も大きくなった。水酸化カルシウムの炭酸化度においては 90%近くまで達し、水酸化カルシウムがほとんど消費されていることがわかる。一方再吸湿試験体の大気炭酸化では、水酸化カルシウムの炭酸化度は大きくなり、60%を超えたが、C-S-H の炭酸化度はほとんど増加せず 10%未満にとどまった。処女乾燥試験体では、水酸化カルシウムの炭酸化度は 20~30%程度までしか上昇せず、C-S-H の炭酸化度も再吸湿試験体の大気炭酸化と同様 10%未満であった。

図-4, 5, 6, 7 に吸着試験によって得られた水蒸気/窒素吸着等温線を示す。乾燥条件の違いにより吸着量に違いが見られた。水蒸気吸着等温線に関して、再吸湿試験体の高湿度領域で吸着等温線の立ち上がりが見られず、処女乾燥試験体よりも吸着量が少なかった。また、窒素吸着等温線も同様、処女乾燥試験体と比較して再吸湿試験体の吸着量が少なかった。これは再吸湿試験体において、真空乾燥により自由水が一度失われたため、再吸湿によっても回復しないヒステリシスひずみが生じ、C-S-H 層間や C-S-H ゲル空隙が一部潰れて水分子が侵入できない箇所が生じたためと考えられる。このことから炭酸化開始前の時点で乾燥条件の違いにより C-S-H の微細構造及び初期含水率の違いが生じていると考えられる。

水蒸気吸着等温線において、再吸湿試験体では炭酸化による吸着量の低下が見られた。一方処女乾燥試験体ではほとんど吸着量の変化が見られなかった。窒素吸着等温線において、再吸湿試験体では炭酸化により吸着量が増加した。一方処女乾燥試験体において、吸着量の変化はほとんど見られなかった。

図-8 に炭酸化前後の水蒸気 BET 比表面積を示す。炭酸化前後の比表面積を比較すると、炭酸化によって再吸

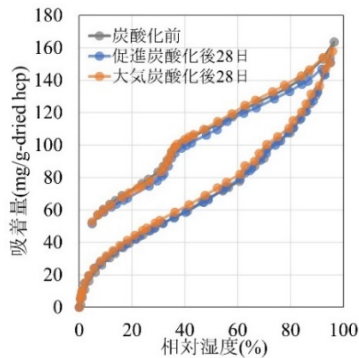


図-4 処女乾燥試験体 水蒸気吸着等温線

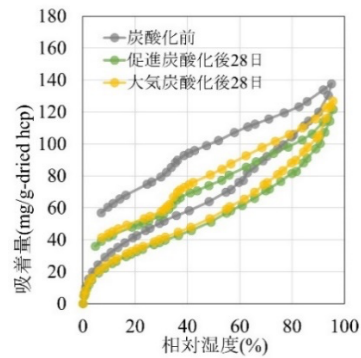


図-5 再吸湿試験体 水蒸気吸着等温線

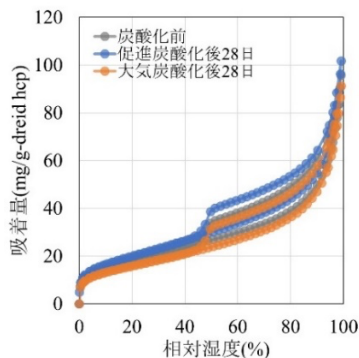


図-6 処女乾燥試験体 窒素吸着等温線

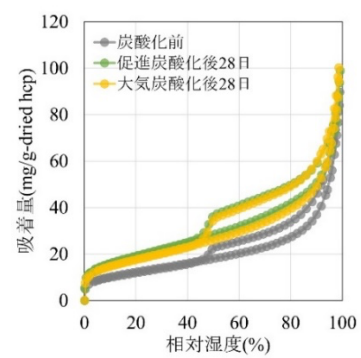


図-7 再吸湿試験体 窒素吸着等温線

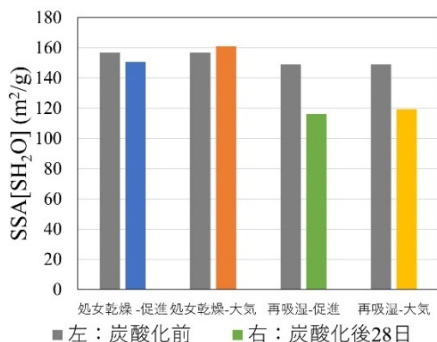


図-8 炭酸化前後の水蒸気 BET 比表面積

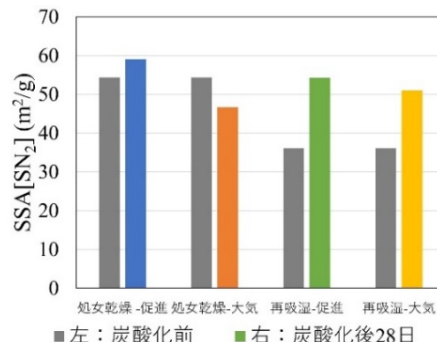


図-9 炭酸化前後の窒素 BET 比表面積

湿試験体の水蒸気 BET 比表面積の減少が見られた。処女乾燥試験体には、含まれている水分が豊富で水酸化カルシウムの炭酸化が優先的に進行する。そのため C-S-H の炭酸化が大きく進行せず、C-S-H の微細構造の変化に至らないと考えられる。処女乾燥試験体ではわずかな比表面積の差が見られたが、吸着等温線の吸着量がほとんど変化していない。よって本実験での処女乾燥試験体の炭酸化による比表面積の差は、誤差の範囲内であると考えられ、C-S-H の炭酸化度が上がらないことから C-S-H の微細構造が変化していないと考えられる。

一方、再吸湿試験体では、処女乾燥試験体より含水量が少ない状態であり、水酸化カルシウムの炭酸化に加えて C-S-H の炭酸化が進んだと考えられる。再吸湿試験体の促進炭酸化では、C-S-H の炭酸化度が他の条件より高く、C-S-H の炭酸化により C-S-H 微細構造の変質が生じ、水蒸気 BET 比表面積が減少したと考えられる。

次いで図-9 に炭酸化前後の窒素 BET 比表面積を示す。再吸湿試験体の促進及び大気炭酸化において炭酸化による比表面積の増加が確認された。含水量の多い処女乾燥試験体では C-S-H の炭酸化がほとんど進行しないと考えられるため、比表面積の差は誤差であると推察される。また再吸湿試験体の炭酸化は、処女乾燥試験体と比較して含水量が少ないため、C-S-H の炭酸化が進むと考えられる。その再吸湿試験体で窒素 BET 比表面積の増加が見られた。促進炭酸化では、C-S-H の炭酸化度が上昇したことから、C-S-H の炭酸化により C-S-H の微細構造が変質し、窒素 BET 比表面積が増加したと考えられる。

以上、炭酸化度及び水蒸気/窒素 BET 比表面積の算出から、乾燥条件の違いにより、処女乾燥よりも初期含水率の少ないと考えられる再吸湿試験体で炭酸化度が増加した。また、C-S-H の炭酸化度が高い再吸湿試験体の促進炭酸化において、水蒸気/BET 比表面積が減少し、窒素

BET 比表面積が増加した。

セメント硬化体の炭酸化度の違いについて、一度 D-dry 法による真空乾燥を行ってから再吸湿させると、セメント硬化体内部にヒステリシスひずみ⁷⁾が発生し、C-S-H の微細構造の変化を生じる。既往の研究¹²⁾では、セメント硬化体を相対湿度 0%まで乾燥させ、再飽和させると比表面積が最大で18%減少することが報告されている。この再吸湿による変質は、本実験の再吸湿過程においても生じ、炭酸化前の初期含水率を変化させたと考えられ、水酸化カルシウムと C-S-H の炭酸化度に影響した。

4. 結論

本実験は、乾燥条件の異なるセメント硬化体を高湿度領域で促進及び大気炭酸化させ、セメント硬化体の炭酸化度と水蒸気/窒素 BET 比表面積の変化について分析した。以下に本実験から得られた結果を示す。

- 1) 処女乾燥試験体と比較して再吸湿試験体でセメント硬化体の炭酸化度が大きくなった。
- 2) 再吸湿試験体において、促進炭酸化の水酸化カルシウムの炭酸化度は最も高い約 90%であり、ほとんど反応を終えていた。また C-S-H の炭酸化度が最も高く 20%程度であった。
- 3) 再吸湿試験体の大気炭酸化では、C-S-H の炭酸化度がわずか 5%程度であったが、水酸化カルシウムの炭酸化で炭酸化度は 60%を超えており、炭酸化のほとんどが水酸化カルシウムの炭酸化であった。
- 4) 処女乾燥試験体は水酸化カルシウムが優先的に炭酸化したが、炭酸化度は再吸湿試験体の 2 分の 1 以下であった。C-S-H の炭酸化度は 5%程度であった。
- 5) C-S-H の炭酸化度が大きい、再吸湿試験体の促進炭酸化で水蒸気 BET 比表面積が減少し、窒素 BET 比表面積が増加した。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)グリーン・イノベーション基金事業/CO₂ を用いたコンクリート等製造技術開発プロジェクト、「コンクリートにおける CO₂ 固定量評価の標準化に関する研究開発、代表：丸山一平教授（東京大学）」の支援を受けた。

参考文献

- 1) 永松静也：セメント・コンクリートの乾燥収縮，コンクリート工学，Vol.32，No.9，pp.31-36，1994.9
- 2) 丸山一平，岸直哉：セメント硬化体の収縮理論，日

本建築学会構造系論文集，Vol.74，No.642，pp.1395-1403，2009.8

- 3) Suda, Y., Tomiyama, J., Saito, T., Saeki, T.: Phase Assemblage, Microstructure and Shrinkage of Cement Paste during Carbonation at Different Relative Humidities, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.19, No.6, pp.687-699, Jun.2021
- 4) Kangni-Foil, E. et al.: Carbonation of model cement pastes: The mineralogical origin of microstructural changes and shrinkage, Cement and Concrete Research, Vol.144, Jun.2021
- 5) 池田泰久，安池由幸，高島洋一：²⁹Si MAS NMR 法による ALC の炭酸化に伴う鳥羽もライトにおけるケイ酸イオンの形態変化，日本セラミックス協会学術論文誌，Vol.99，No.5，pp.423-426，1991
- 6) 丸山一平，西岡由紀子，杉江和，五十嵐豪：セメントペーストの乾燥条件下における水蒸気吸着性状の変化，Journal of the Society of Materials Science, Vol.62, No.3, pp.219-223, Mar.2013
- 7) Maruyama, I., Igarashi, G., Nishioka, Y.: Bimodal behavior of C-S-H interpreted from short-term length change and water vapor sorption isotherms of hardened cement paste, Cement Concrete Research, Vol.73, pp.158-168, Mar. 2015
- 8) 丸山一平，五十嵐豪：ポルトランドセメントの水和反応と水蒸気吸着試験による硬化体の比表面積，日本建築学会構造系論文集，Vol.76，No.663，pp.865-873，2011
- 9) 松下文明，柴田純夫，中村文彦，浅野武彦：軽量気泡コンクリート(ALC)の耐久性向上：軽量気泡コンクリート(ALC)の炭酸化判定法，日本建築学会技術報告書，Vol.5，No.9，pp.29-32，1999
- 10) 小島彩，吉田泰崇，佐伯竜彦，斎藤豪：C-S-H の炭酸化が物質移動性状に及ぼす影響の評価，Cement Science and Concrete Technology, Vol.71, No.1, pp.133-139, 2017
- 11) Kurihara, R., Maruyama, I.: Surface area development of Portland cement paste during hydration: Direct comparison with 1H-NMR relaxometry and water vapor/nitrogen sorption, Cement and Concrete Research, Vol157, pp.1-16, Jul.2022
- 12) Thomas, J. J., Allen, A. J., Jennings, H. M.: Structural Changes to the Calcium-Silicate-Hydrate Gel Phase of Hydrated Cement with Age, Drying, and Resaturation, Vol.91, No.10, pp.3362-3369, Oct.2008