

論文 Water-IPA ¹H NMR Relaxometry による炭酸化に伴うセメント硬化体の体積組成変化の分析

伊神 竜生*1・五十嵐 豪*2・AILI Abudushalamu*3・丸山 一平*4

要旨：本実験は、相対湿度 60%環境下で処女乾燥させたセメント硬化体を二酸化炭素濃度 1.0%で促進炭酸化させた。炭酸化 0, 3, 7, 14 日において、セメント硬化体を 2-Propanol (IPA)、水に含浸させてから ¹H NMR Relaxometry を測定する手法を用いてセメント硬化体の横緩和時間分布を取得し、試料の溶媒充填体積を算出した。得られた溶媒充填体積、見かけ密度測定から得られた空隙体積および固相体積、示差熱重量分析から定量した炭酸カルシウムの質量から、炭酸化に伴う体積基準の相組成変化図を作成した。炭酸カルシウムの析出に伴う固相体積の増加に応じて、IPA 含浸後の粗大空隙の溶媒充填体積の減少を確認した。

キーワード：炭酸化, ¹H-NMR Relaxometry, IPA, C-S-H, 空隙体積, 炭酸カルシウム, 炭酸化収縮

1. はじめに

セメント硬化体の炭酸化に伴う空隙構造変化には、様々な要因が挙げられる。セメント硬化体の主要水和物であるケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)が炭酸化することで、シリカゲルが形成されて炭酸化収縮が生じ、マクロな体積減少が生じる¹⁾。一方で、細孔溶液中ではカルシウムイオンと炭酸イオンが反応して炭酸カルシウムが析出し、空隙内が充填されることで固相体積の増加、空隙体積の減少が生じる²⁾。炭酸カルシウムの析出箇所は、炭酸化させる手法(湿式・半乾式)や外部相対湿度によって変化する³⁾。さらに反応過程でセメント水和物中の結合水が自由水に変化して蒸発を伴うため、空隙中の含水量や水の分布が常に変化する⁴⁾。これらの空隙構造変化は、材料断面方向への炭酸化進行速度や炭酸化養生させた材料の圧縮強度^{5,6)}、透水性⁷⁾、体積安定性¹⁾に影響を与えるため、炭酸化に伴う空隙構造変化について明らかにする必要がある。

炭酸化に伴うセメント硬化体やモルタル、コンクリートの空隙構造変化の分析には、水銀圧入法が多用されている^{5,6)}。主に炭酸化に伴って材料中の空隙量が減少することや、空隙分布が変化することが報告されている。これらは、圧縮強度などの炭酸化に伴う強度発現性に関連するデータと併せて用いられていることが多い。しかし、水銀圧入法は測定にあたって前処理乾燥が必要である。セメント硬化体中の C-S-H は一度乾燥を受けると、コロイド的性質により不可逆的なひずみ⁸⁾を生じる。その結果、水銀圧入法に代表される前処理乾燥を用いる手法は、セメントを用いた材料の炭酸化に伴う実際の空隙構造変化をデータに反映していない点が懸念される。対して、¹H NMR Relaxometry は分析時に前処理乾燥が不要である

ため、in-situ な状態で空隙構造を分析するための強力なツールである^{4,9-11)}。前処理乾燥が不要な反面で、乾燥過程のように空隙内部に気液界面が生じる場合には、¹H NMR Relaxometry では液相で満たされた空隙しか評価できない⁹⁾。よって内部に気液界面が生じた状態で炭酸化が進む半乾式炭酸化において、空隙中に凝縮水が少なく、空隙が気相で埋まっている場合、空隙量が減少する様子を ¹H NMR Relaxometry を用いて定量できない。しかし直近の研究では、材料内に気相で埋まった空隙が存在する場合でも、試料を 2-Propanol (IPA) に減圧含浸してから測定することで空隙量を取得できることが報告されている¹⁰⁾。同様の手法を適応すれば、炭酸カルシウムが空隙を充填する様子やシリカゲルが形成されて空隙が粗大化する様子を in-situ な状態で定量することが可能になると考えられる。そこで本研究では、試料を IPA に減圧含浸してから ¹H NMR Relaxometry による測定を行う手法(Water-IPA ¹H NMR Relaxometry)を用いて、炭酸化に伴うセメント硬化体の横緩和時間分布の変化を確認するとともに、試料中の溶媒充填体積を定量した。また、¹H NMR Relaxometry の定量結果をセメント硬化体の見かけ密度測定および示差熱重量分析による炭酸カルシウムの定量値、炭酸化収縮ひずみ測定と併せて、炭酸化に伴う体積基準の相組成変化図を作成し、炭酸化に伴う体積組成変化について考察を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料、試験体の作製および調湿・曝露条件

本実験で用いた普通ポルトランドセメントについて、蛍光 X 線分析により分析した化学組成、粉末 X 線回折/定量 Rietveld 解析により分析した鉱物組成を表-1, 2 に

*1 名古屋大学 大学院環境学研究科 大学院生 (学生会員)

*2 名古屋大学 大学院環境学研究科 准教授・博士 (工学) (正会員)

*3 名古屋大学 大学院環境学研究科 助教・博士 (工学) (正会員)

*4 東京大学 大学院工学系研究科 教授, 名古屋大学 大学院環境学研究科 客員教授, 東北大学 グリーン未来創造機構 客員教授・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±1.5 | 16.1±0.5 | 8.4±0.2 | 7.1±0.2 | 0.6±0.1 | 2.1±0.2 | 1.4±0.1 | 6.3±0.2 | 99.8±1.7 |

示す。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 1000 rpm で 1 分 30 秒間の練り混ぜを行った後、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 1000 rpm 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、厚さ 1 mm、内径 20 mm 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 13 週水中養生を行った。水中養生後、20±1 °C の恒温室において、飽和塩である臭化ナトリウム(NaBr)を用いて相対湿度 60 % に調湿した密閉容器内で処女乾燥させた。質量変化が一定となるまでおよそ 12 週間乾燥を行った。その後、相対湿度 60 % に調湿した CO₂ インキュベーター(アズワン社 AS203M) 内で促進炭酸化させた。促進炭酸化は、槽内温度 20±1 °C、二酸化炭素濃度 1.0 % で実施した。

2.2 プロトン核磁気共鳴法 (¹H-NMR Relaxometry)

¹H-NMR Relaxometry について、MQC+ Benchtop Analyzer (OXFORD 社製)を用いて測定を行った。磁場強度は 24.2 MHz、 $\pi/2$ パルスは試験体ごとにキャリブレーションを行った。測定は CPMG 法 (積算回数 128 回)^{4,9-11)}を用いて T₂ 減衰曲線を取得し、得られた減衰曲線の最大値 105 °C 乾燥後質量当たりの値として規格化した。CPMG 法の測定にはおよそ 15 分を要する。測定には炭酸化期間 0, 3, 7, 14 日の試料を用いた。初めに各炭酸化期間の試料を 3 mm 角程度に粗粉碎したのち、試料を三等分した。一つ目の試料は初めに ¹H-NMR Relaxometry で測定したのち、既報¹²⁾を参考に固体液体比 1:100 となるよう IPA (JIS 特級適合品 T8839, 純度 99.7%, 以後 IPA と表記) を注いだ PP 製容器内に試料を浸漬させ、容器を真空チャンバー内に移してチャンバー内を 5 分間減圧した。到達圧力はおおよそ 0.1 MPa である。5 分経過後、チャンバー内を大気圧状態に戻して容器を取り出した。その後、試料を表乾状態にして質量を計量し、¹H-NMR

Relaxometry で測定した。二つ目の試料も ¹H-NMR Relaxometry で測定したのち、飽和含水率を測定することを目的として、同様の固体液体比でイオン交換水を注いだ PP 製容器内に試料を浸漬させて 24 時間静置した。24 時間経過後、表乾状態で質量を計量して ¹H-NMR Relaxometry で測定した。通常、飽和含水率の測定には、Ca の溶脱を防ぐために飽和硫酸化カルシウム溶液を用いるが、細孔溶液の pH が低下した炭酸化後の試料には逆に Ca 供給することになるため、本試験では一律にイオン交換水を用いた。三つ目の試料は 24 時間 105 °C 真空乾燥を行い、乾燥後質量に対する質量減量の割合 (105 °C 含水率) を測定した。以後、含浸前の試料は 0, 3, 7, 14d-dry, IPA 含浸後の試料は 0, 3, 7, 14d-IPA, 水に含浸後の試料は 0, 3, 7, 14d-Water と表記する。

CPMG 法から得られた減衰曲線は、解析開始点を 0.1 ms として逆ラプラス変換を施して横緩和と時間分布に変換した。また、Multi exponential fitting¹¹⁾を用いて減衰曲線中に 3 つから 5 つの減衰成分が存在すると仮定して成分分離を施した横緩和時間分布を得た。解析手法は異なるが、両解析手法からは同様の分布が得られる。Multi exponential fitting から得られた横緩和時間分布は既報¹⁰⁾を参考に空隙中に侵入している溶媒を成分ごとに割り当て、試料中の IPA および水に含浸後の試料中の溶媒充填体積を計算した。計算には分子量 (水 : 18 g/mol, IPA : 60 g/mol)、比重 (水 : 1.00 g/cm³, IPA : 0.78 g/cm³) を用い、既報¹⁰⁾を参考に T₂=3.0 ms 付近を閾値として C-S-H 凝集構造内の微細な空隙(Fine pore)と凝集構造外側の粗大な空隙(Coarse pore)に区別した。計算した溶媒充填体積は、炭酸化前の試料をイオン交換水に浸漬させて得られた飽和溶媒体積を 1 として整理した。

2.3 密度試験

飽和含水率測定に用いた試料を用いて、アルキメデス法により試料の見かけ密度を測定した。表-3 に各炭酸化期間の見かけ密度および飽和含水率を示す。105 °C 飽和含水率および見かけ密度から、式(1)-(3)より 105 °C 乾

表-3 セメント硬化体の 105 °C含水率
および見かけ密度

| Carbonation time (days) | Saturated Water content (g/g-105°C-hcp) | Density (g/cm ³) |
|----------------------------|---|---------------------------------|
| 0 | 0.51 | 2.13 |
| 3 | 0.44 | 2.15 |
| 7 | 0.30 | 1.92 |
| 14 | 0.22 | 1.93 |

乾燥後セメント硬化体質量あたりの固相体積および液相体積を計算した。空隙水の密度を 1.00 g/cm³ と仮定した。

$$\frac{1 + W_{105^\circ\text{C}}}{D_{hcp}} = V_{Solid+Liquid} \quad (1)$$

$$W_{105^\circ\text{C}} \times D_{Water} = V_{Liquid} \quad (2)$$

$$V_{Solid+Liquid} - V_{Liquid} = V_{Solid} \quad (3)$$

ここで, $W_{105^\circ\text{C}}$: セメント硬化体の 105 °C飽和含水率 (g/g-105 °C-hcp), D_{hcp} : セメント硬化体の見かけ密度 (g/cm³), $V_{Solid+Liquid}$: 105 °C乾燥後質量あたりの固相および液相体積の和(cm³/g-105 °C-hcp), D_{Water} : 空隙水の密度(1.00 g/cm³ と仮定), V_{Liquid} : 105 °C乾燥後質量あたりの液相体積(cm³/g-105 °C-hcp), V_{Solid} : 105 °C乾燥後質量あたりの固相体積(cm³/g-105 °C-hcp)

2.4 水和停止

粉末 X 線回折に用いる試験体は, 炭酸化期間 0, 3, 7, 14 日に既報¹²⁾を参考に水和停止を実施した。

2.5 示差熱重量分析

示差熱重量分析は, SDT650 (TA Instruments 社製)を用いて実施した。2.4 の試料を 90μm 以下に粉砕したのち, 試料を 20±0.05 mg 計量し, 測定に供した。測定は窒素ガスフロー環境(100 ml/min)で実施し, 昇温速度は室温から 980 °Cまで 10 °C/min とした。炭酸カルシウムの熱分解に伴う減量分から, 105 °C時点の質量に対する炭

酸カルシウムの体積を算出した。体積の算出には炭酸カルシウムの密度を 2.70 g/cm³ (カルサイトの密度) と仮定し, 式(4), (5)を用いて炭酸カルシウムおよび炭酸カルシウム以外の鉱物の固相体積を計算した。

$$\frac{M_{Cc}}{D_{Cc}} = V_{Solid (Cc)} \quad (4)$$

$$V_{Solid} - V_{Solid (Cc)} = V_{Solid (other)} \quad (5)$$

ここで, M_{Cc} : 示差熱分析の 105 °C時点の質量に対する炭酸カルシウムの質量(g/g-105 °C-hcp), D_{Cc} : 炭酸カルシウムの密度(2.70 g/cm³ と仮定), $V_{Solid (Cc)}$: 105 °C乾燥後質量あたりの炭酸カルシウムの固相体積 (cm³/g-105 °C-hcp), $V_{Solid (other)}$: 105 °C乾燥後質量あたりの炭酸カルシウム以外の相の固相体積 (cm³/g-105 °C-hcp)

2.6 炭酸化収縮ひずみ測定

画像寸法測定器 (KEYENCE 社製, IM-8000 シリーズ, 画像分解能 6.8 μm/px, 測定精度 0.1 μm) を用いて既報¹³⁾を参考に円盤状セメント硬化体の直径の長さ変化を測定した。初めに乾燥期間 0 から 91 日まで質量変化とともに長さ変化を測定した。乾燥期間 91 日目に, 質量変化および長さ変化がおおむね収まっていることを確認して炭酸化を開始させた。乾燥期間 91 日目を炭酸化期間 0 日目として, 炭酸化期間 0, 1, 3, 7, 14, 日に質量変化および長さ変化を測定した。測定誤差を考慮して標本数は 3 とした。各測定で 5 回測定を行い, 平均値を算出した。算出したひずみは, 養生水から取り出して表乾状態にした飽水状態の円盤状試験体の直径を基準とした値である。

3. 実験結果

図-1 に IPA 減圧含浸前の 105°C乾燥後質量あたりの横緩和時間分布を示す。 $T_2=0.1$ ms 付近のピークは C-S-H 空隙水 (Interlayer (約 1 nm), および Gel pore (約 3-10 nm)) のピーク, $T_2=10$ ms 付近のピークは Interhydrate (約 20 nm~) のピーク, $T_2=100$ ms 付近のピークは Capillary

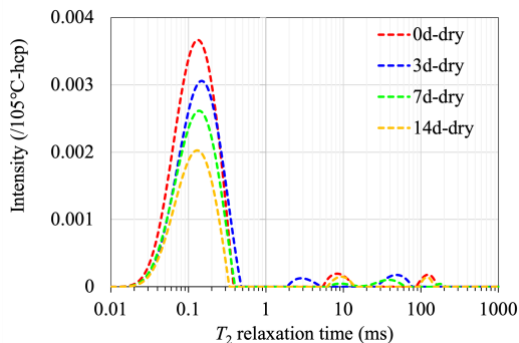


図-1 IPA 減圧含浸前の横緩和時間分布

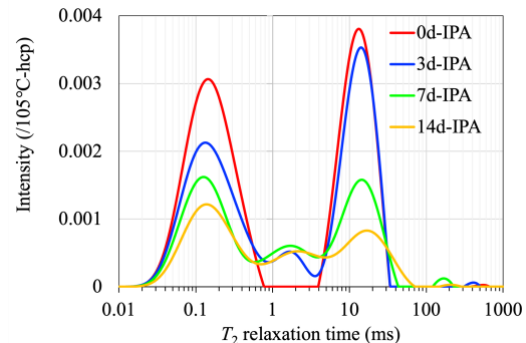
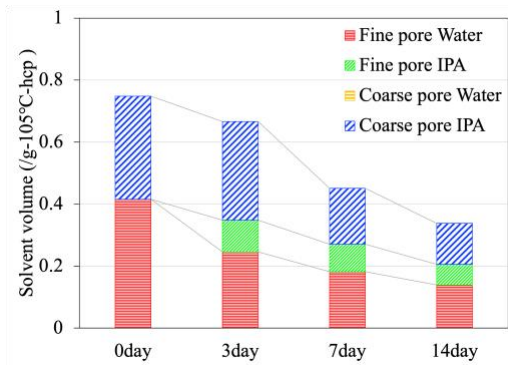
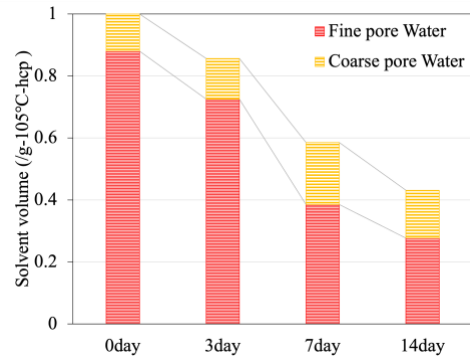


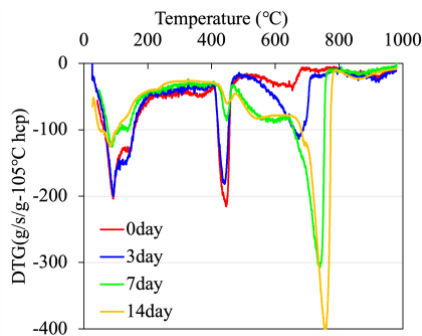
図-2 IPA 減圧含浸後の横緩和時間分布



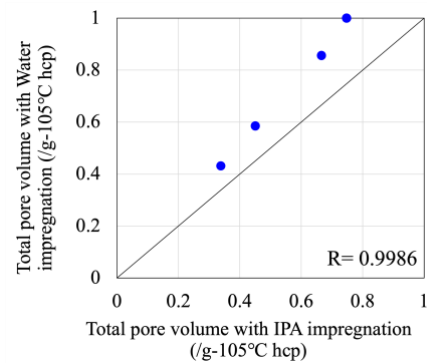
図—3 IPA 減圧含浸後の溶媒体積



図—4 水含浸後の溶媒体積



図—5 105°C加熱後時点のセメント硬化体質量で規格化した DTG 曲線



図—6 IPA および水に含浸後のセメント硬化体中の総溶媒体積の相関図

(約 100 nm~)のピークである^{4,9-11)}。炭酸化に伴い、 $T_2=0.1$ ms 付近の C-S-H 空隙水のピーク面積は徐々に減少した。

図—2 に IPA 減圧含浸後の 105°C 乾燥後質量あたりの横緩和時間分布を示す。IPA 減圧含浸後、 $T_2=0.1$ ms 付近の C-S-H 空隙水のピークは、わずかに面積が減少したが概ね保存されていた。 $T_2=10$ ms 付近には、IPA 減圧含浸によって新たなピークが出現した。このピークはセメント硬化体中の粗大空隙に侵入した IPA のピークであり¹⁰⁾、炭酸化に伴ってピーク面積が減少した。特に炭酸化期間 3 日から 7 日にかけてのピーク面積の減少量が大きかった。炭酸化期間 3 日以降には $T_2=1.0$ ms 付近に新たなピークが出現した。この分布は $T_2=0.1$ ms 付近の C-S-H 空隙水のピークよりも横緩和時間が長い分布であった。セメント硬化体の乾燥過程の ¹H NMR Relaxometry によるモニタリングにおいて、微細空隙と粗大空隙の分布の中間領域に乾燥によって空隙径の拡大した Gel pore の分布が存在することが確認されている¹⁰⁾。本実験では、炭酸化開始直後から空隙水が減少して C-S-H の凝集が生じ、それに伴って C-S-H シートが離間することで空隙径の拡大した部分が一部生じた^{9,10)}。その空隙内には気相部分が生じ、IPA が侵入可能であったため、横緩和時間分布上に新たなピークが出現したと考えられた。しかし、 $T_2=1.0$ ms 付近のピークは炭酸化開始直後から出現しており、炭酸化期間 3 日から 7 日に生じた $T_2=10$ ms 付近の

粗大空隙のピーク面積の減少傾向とは対応しなかった。

図—3 に IPA 減圧含浸後の空隙中の溶媒充填体積を示す。炭酸化に伴って溶媒充填体積の総量が減少し、そのうち粗大空隙の体積も減少した。両者ともに炭酸化期間 3 日から 7 日において減少量が最大となった。炭酸化期間 3 日以降には $T_2=1.0$ ms 付近のピークに起因する C-S-H の空隙内に IPA が侵入した Fine pore IPA が存在した。

図—4 に水に含浸後の空隙中の飽和溶媒体積を示す。図—3 と同様に炭酸化に伴って飽和溶媒体積が減少し、炭酸化期間 3 日から 7 日において大きく減少した。飽和溶媒体積は、すべての炭酸化期間で IPA 減圧含浸後の溶媒充填体積よりもやや大きい値となった。

図—5 に示差熱重量分析で測定した 105 °C 加熱後時点の質量に対する DTG 曲線を示す。炭酸化に伴って 500 °C から 800 °C 付近の炭酸カルシウムの熱分解に伴うピークが増大した。炭酸化期間 3 日から 7 日にかけてピーク面積の増加が大きく、図—2 の IPA 含浸後の横緩和時間分布で確認された $T_2=10$ ms 付近の粗大空隙のピーク面積の減少と同様の傾向が得られた。

4. 考察

はじめに ¹H NMR Relaxometry を用いて溶媒充填体積を取得した際に溶媒種類の違いで生じた体積差分につい

て評価することを目的とし、図—6 に IPA 減圧含浸後の溶媒充填体積と水含浸後の飽和溶媒体積の相関図を示す。水に浸漬させた場合は、IPA に浸漬させた場合よりも体積がやや大きくなったが、両者の間に強い相関が得られた。このことから IPA 含浸後の溶媒充填体積の減少傾向は、水含浸後の飽和溶媒体積と同様のトレンドが得られていると考えられた。IPA の溶媒充填体積が小さくなった原因としては、C-S-H 凝集構造内や凝集構造に囲まれた部分には一部 IPA がアクセスできない空隙が存在したことが考えられた。本実験では相対湿度 60% 環境下で試験を行っており、C-S-H 内の Gel pore の一部では乾燥が生じてはいる⁹⁾。しかし、毛管凝縮水の気液界面半径の観点から、微細空隙内よりも粗大空隙の一部である C-S-H 凝集構造間 (Interhydrate) の凝縮水が蒸発して気相で埋まった空隙が存在する可能性の方が高いと考えられた。

図—7 に式(1)~(5)を用いて算出した 105 °C 乾燥後質量あたりの体積基準の組成変化図を示す。この時炭酸化前の固相と液相の体積の総和を 1 として整理した。液相体積については、図—3, 4, 6 をもとに計算した溶媒充填体積の内訳についても併せて記した。溶媒が充填されていないと考えられた空隙は、図—6 に関する考察から粗大空隙内の空の空隙(Coarse pore (Empty))とみなした。炭酸化に伴って炭酸カルシウムの固相体積の増加と総空隙体積の減少が確認された。特に炭酸化期間 3 日から 7 日にかけて炭酸カルシウムの固相体積が大きく増加し、総空隙体積が大きく減少した。また、固相および空隙体積の総和は炭酸化に伴って減少しており、この体積減少分は炭酸化収縮に起因すると考えられた。

ここで図—8 に長さ変化測定および密度試験から得られた飽水状態のセメント硬化体に対する炭酸化収縮ひずみの相関図を示す。密度試験から得られた体積基準の炭酸化収縮ひずみは、以下の式(6)を用いて計算した。

$$S_x = (V_{Solid+Liquid,x} - V_{Solid+Liquid,0}) \times D_{hcp,x} \quad (6)$$

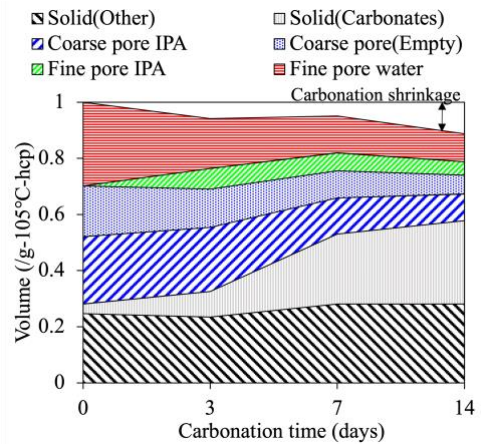
(x = 0, 3, 7, 14)

S_x : 炭酸化期間 x 日の炭酸化収縮ひずみ (-),
 $V_{Solid+Liquid,x}$: 炭酸化期間 x 日の固相および空隙体積の総和($\text{cm}^3/\text{g}-105\text{ }^\circ\text{C}-\text{hcp}$), $D_{hcp,x}$: 炭酸化期間 x 日の見かけ密度(g/cm^3)

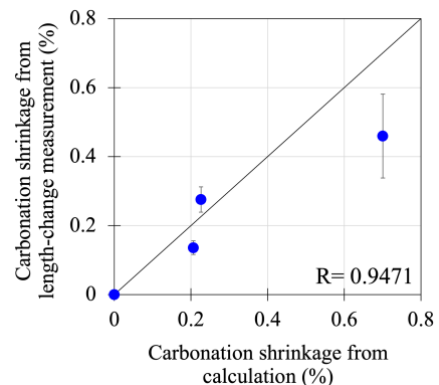
長さ変化および体積変化からそれぞれ算出した炭酸化収縮ひずみの間には強い相関が確認された。図—7 に示した体積基準の相組成変化図は円盤状試験体の長さ変化から算出した炭酸化収縮ひずみを概ね反映できていると考えられた。

以上の結果を踏まえて、各炭酸化期間におけるセメント硬化体全体としての体積組成変化について考察を行う。

図—7 において、炭酸化期間 3 日までは、炭酸カルシウムの固相体積はわずかに増加したのみで粗大空隙 (空



図—7 105 °C 乾燥後セメント硬化体質量あたりの体積組成変化図



図—8 長さ変化測定および密度試験から得られた飽水セメント硬化体に対する炭酸化収縮ひずみの相関図

の空隙も含む) の空隙体積はほとんど変化しなかった。しかし、微細空隙中の空隙水の体積(Fine pore water)と固相および空隙体積の総和の減少が確認された。さらに C-S-H 凝集構造内に侵入したと考えられる Fine pore IPA の体積が出現した。このことから、炭酸化期間 3 日までは、C-S-H の炭酸化が開始して C-S-H 空隙水の蒸発が生じ、C-S-H の凝集が進むことでセメント硬化体全体として炭酸化収縮が生じたと考えられた。しかし C-S-H 凝集構造内では、Fine pore IPA の出現で確認されるように、空隙水の蒸発に伴って C-S-H シートの離間した空隙が一部生じており、拡大した空隙内部には気相部分が生じていた。

炭酸化期間 3 日から 7 日では、炭酸カルシウムの固相体積が大きく増加するとともに総空隙体積が大きく減少した。粗大空隙 (空の空隙も含む) の体積減少分は概ね炭酸カルシウムの析出に伴う空隙の充填に起因するもので、これは図—2 の $T_2=10\text{ ms}$ 付近の粗大空隙のピーク面積の大きな減少からも確認できる。この間、図—1 から直接確認できるように微細空隙中の空隙水の体積は減少しており、空隙水の蒸発は断続的に生じていたと考え

られる。しかし、この時固相および空隙体積の総和はほとんど変化しなかった。IPA で全ての空隙が充填されていない可能性が考えられるため、炭酸化に伴って空隙水の蒸発やC-S-Hの凝集に起因するセメント硬化体の炭酸化収縮が生じる一方で、炭酸カルシウムの析出に伴う固相体積の増加量が多い場合は、炭酸化収縮ひずみが小さくなる可能性が示唆された。

炭酸化期間 7 日から 14 日では、炭酸カルシウムの固相体積はわずかに増加していたが、炭酸化期間 3 日から 7 日と比較して単位時間あたりの増加量は小さかった。固相および空隙体積の総和としては減少しており、炭酸化収縮は進行していると考えられた。

5. 結論

本実験は、相対湿度 60 %で処女乾燥させたセメント硬化体を炭酸化させ、炭酸化過程で IPA または水に含浸させた後に ^1H NMR Relaxometry を測定し、試料中の溶媒充填体積を算出した。求めた体積は、密度試験および示差熱重量分析による炭酸カルシウムの定量値と併せて、体積基準の相組成の変化を同定し、炭酸化に伴う体積変化について考察を行った。以下に得られた知見を示す。

- 1) 炭酸化後のセメント硬化体を IPA および水に含浸させた後に ^1H NMR Relaxometry で測定して得られたセメント硬化体中の溶媒充填体積は、炭酸化に伴って減少した。
- 2) 炭酸カルシウムの析出に伴う固相体積の増大が進んだ炭酸化期間 3 日から 7 日において IPA 含浸後の粗大空隙の溶媒充填体積が大きく減少した。

謝辞

この成果は、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)の委託業務(JPNP21023)の結果得られたものである。 ^1H -NMR Relaxometry の解析については、千葉大学 大窪貴洋准教授、東京大学 栗原諒助教に多大なご協力を賜りました。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Kangni-Foli, E. et al.: Carbonation of model cement oastes: The mineralogical origin of microstructure changes and shrinkage, *Cem. Concr. Res.*, Vol.144, Jun. 2021
- 2) Galan, I., Andrade, C., Castellote, M.: Natural and accelerated CO_2 binding kinetics in cement paste at different relative humidities, *Cem. Concr. Res.*, Vol.49, pp.21-28, Jul.2013
- 3) Zajac, M., Maruyama, I., Iizuka, A., Skibsted, J.: Enforced carbonation of cementitious materials, *Cem. Concr. Res.*, Vol.174, Dec.2023
- 4) Cheng, L. et al.: Plugging effect of fine pore water in OPC and LC^3 paste during accelerated carbonation monitored via single-sided nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Cem. Concr. Res.*, Vol.186, 107688, Nov.2024
- 5) Savija, B., Lukovic, M.: Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities, *Constr. Build. Mater.*, Vol.117, pp.285-301, Aug.2016
- 6) 斎藤豪, 大即信明, 湯本達也, Khamhou, S.: $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を混和しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生したセメント系材料の硫酸塩浸透性上に関する研究, *J. Soc. Mat. Sci.*, Vol.60, No.4, pp.332-338, Apr. 2011
- 7) Zhang, Z., Angust, U.: Different anomalies of two-stage water absorption in carbonated and non-carbonated cement-based materials, *Cem. Concr. Res.*, Vol.283, Jul. 2024
- 8) 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, *Cem. Concr. Res.*, Vol.73, pp.158-168, Mar. 2015
- 9) Maruyama, I., Ohkubo, T., Haji, T., Kurihara, R.: Dynamic microstructural evolution of hardened cement paste during first drying monitored by ^1H NMR relaxometry, *Cem. Concr. Res.*, Vol.122, pp.107-117, Apr. 2019
- 10) Igami, R. et al.: Full-scale observation of drying-induced microstructure change in hardened cement paste by water and 2-propanol ^1H -NMR relaxometry, *Cem. Concr. Res.*, Vol.186, 107698, Nov. 2024
- 11) Zhang, X. et al.: Multi-exponential Inversion of the Relaxometry Data of Low-field Nuclear Magnetic Resonance for Cement-based Materials, *Jour. Adv. Concr. Tech.*, Vol.22, No.6, pp.33-46, Jan.2024
- 12) 伊神竜生, Aili Abudushalamu, 五十嵐豪, 丸山一平: 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 CO_2 濃度および初期含水率の影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.45, 2023
- 13) Segawa, M., Aili, A., Maruyama, I.: Comparison of shrinkage and mass change of hardened cement paste under gradual drying and rapid drying, *Cement*, Vol.10, 100047, Dec. 2022