

## 自己治癒コンクリートのセメント系再結晶化における種々の炭酸塩と触媒反応の効果

東京大学大学院	学生会員	○安 台浩
東京大学大学院	学生会員	鈴木 章子
清水建設株式会社	正会員	高岡 秀明
東京大学 生産技術研究所	正会員	岸 利治

## 1. はじめに

近年、コンクリートの耐久性を向上させるための一方法で、ひび割れを自己治癒する機能を持つインテリジェントコンクリートの開発に関する研究が増加している。本研究では、現在提案されている多くのひび割れ自己治癒メカニズムの中で、鉱物混和材料によるセメント化学作用を利用した自己治癒に着目し、この機能をコンクリートに付与させることで、構造物の長期的な信頼性を向上させることを目的としている。具体的には、無機表面改質材の反応メカニズムを基礎として、コンクリートひび割れ部位にAFt 相水和物を生成させてひび割れを治癒するメカニズムに基づき、自発的にひび割れを治癒させる方法を主として研究を行った。また、ひび割れ部位に生成された水和物の化学的耐久性を検討するために生成した水和物の化学分析と各原料の基礎分析を実施した。

## 2. 実験概要

## (1) 使用材料

表面改質材は主としてプレミックス材として用いられるので、本試験に用いる材料はプレミックス材と同様に普通ポルトランドセメントをベースとし、骨材として珪砂を用いることとした。炭酸塩には、表面改質材に入っているとされている $\text{Na}_2\text{CO}_3$ をはじめとして $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を用いた。シリカの供給源としては、珪砂の他に、 $\text{MgSiO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ 、反応性骨材+ $\text{NaOH}$ を用いた。反応性骨材+ $\text{NaOH}$ の組み合わせについては、ASRゲルを生成させ、ASRによる影響を確認することを目的としている。Sの供給源として、反応性の高い $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を用いた。エトリンガイトが、大量に生成すること、サルフォアルミネート系水和物の組成物質Ca, Al, Sが含まれていることから、膨張材、またその1成分であるアウイン $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4$ についても用いることとした。

## (2) 実験方法

まずコンクリートの空隙中において、多量のAFt相を生成することができる表面改質材の結晶生成機構を解明するために、X線回折装置(XRD)を用いて表面改質材構成物質の調査を行った。さらに、コンクリート表面改質材の効果から含有されていると考えられる各種物質を単独、あるいは混合したものをコンクリート表面に塗布し、表面改質材の効果及びひび割れ部位の自己治癒効果をSEM及びEDSを用いて検討した。試験体の製造方法は図-1に示す。

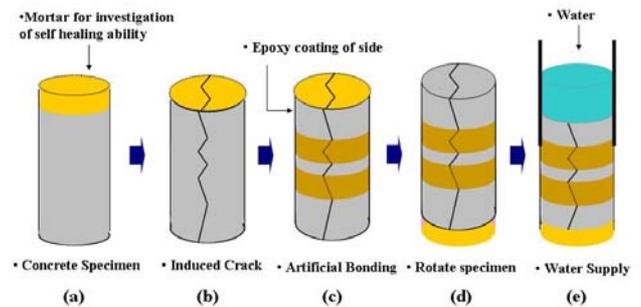


図-1 試験体の製造方法

## 3. 実験結果および考察

表面改質材による結晶生成物の検討から、ひび割れの自己治癒に効果があることと推定される組成を有する物質を作製した。幾つかの試製物質の試行の結果、表面改質材組成に $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と少量の触媒を含んだ場合において、ひび割れ部に最も多く結晶が生成されることが確認された。

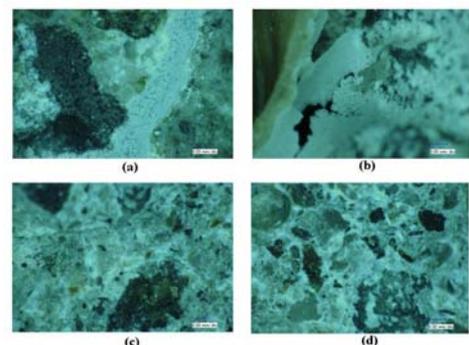
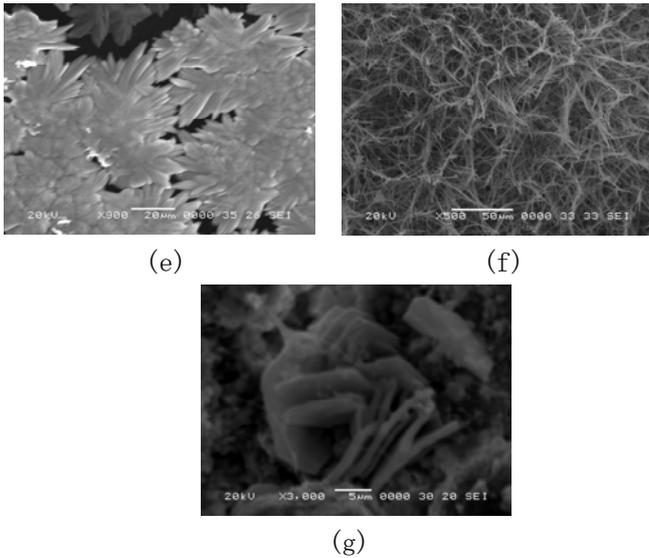


写真-1 結晶生成物によるひび割れ自己治癒の効果

キーワード：自己治癒，ひび割れ，炭酸塩，化学触媒

連絡先：〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学生産技術研究所 TEL 03-5452-6098(内 58090)

また写真-1において、本試製物質によるコンクリートのひび割れ部位において白色の結晶を生成してひび割れの閉塞が確認でき[(a), (b)], また骨材間においても多量の結晶が生成することによってひび割れの緻密化が確認できた. [(c), (d)] このような析出物は SEM-EDS分析によって、Ca(OH)<sub>2</sub>、針状結晶、板状結晶のような形態で存在することが確認できた。(写真-2) 特に 針状結晶と板状結晶の場合はひび割れを治癒する基本メカニズムとして、次のような過程を通じて水和物が生成すると考えることができる。



(e)

(f)

(g)

	結晶及び形態		CaO/SiO <sub>2</sub>	Al/Si	アルカリ量
(e)	板状結晶	Ca(OH) <sub>2</sub>	24.71	—	0.37
(f)	針状結晶	AFt	1.51	42.44	0.0
(g)	板状結晶	AFm	12.15	—	0.29

写真-2 SEM-EDS による割裂面の観察

試製された物質中において、触媒は弱酸性のカルボン酸であるので、pH12.5の強塩基の細孔溶液では中和反応を起こし、細孔溶液のpHは減少する。pHが、12.23を下回ると、水酸化カルシウムCa(OH)<sub>2</sub>は、分解し、細孔溶液は、Ca<sup>2+</sup>イオン、OH<sup>-</sup>イオンリッチになる。Ca<sup>2+</sup>イオンは、とても不安定なイオンであり、かつ反応性も高いものの、pHが低く、Ca(OH)<sub>2</sub>としては析出することができない。躯体深部になると炭酸イオンCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が存在できないと考えられることから、炭酸塩CaCO<sub>3</sub>として析出することができないので、水和物として存在すると考えられるのは、エトリンガイト系水和物C<sub>3</sub>A・3CaSO<sub>4</sub>・32H<sub>2</sub>O、あるいはC-S-Hと推察できる。これらはエトリンガイトに余分に付加

した形で固溶体として存在していると考えられる。さらにOH<sup>-</sup>は、サルフォアルミネート系水和物の石膏と置換し、C<sub>3</sub>A・3Ca(OH)<sub>2</sub>・32H<sub>2</sub>Oあるいはこの中間体の形で存在すると考えられる。CaSO<sub>4</sub>とCa(OH)<sub>2</sub>とを含むC<sub>3</sub>Aペーストの水和過程を図-3に示す。

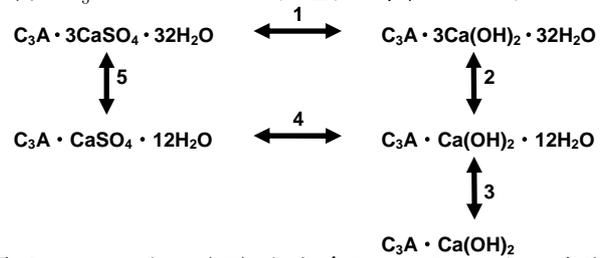


図-3 CaSO<sub>4</sub>とCa(OH)<sub>2</sub>とを含むC<sub>3</sub>Aペーストの水和過程

これによると、反応は3段階で起こり、第1段階は、C<sub>3</sub>AとCaSO<sub>4</sub>との反応によるエトリンガイトの生成、次に第2段階は液相中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が消費されたとき、未水和C<sub>3</sub>Aとエトリンガイトとの反応によるモノサルフェートへ変化し、最終的に第3段階はモノサルフェートとC<sub>3</sub>A・Ca(OH)<sub>2</sub>・12H<sub>2</sub>Oとの固溶体が生成する。そしてこれによって石膏が空隙でエトリンガイト系水和物として生成されるのではないかと考えられる。したがって、セメント系材料を利用した自己治癒コンクリートの開発のためには上述のような治癒メカニズムを有することが重要であり、特に長期耐久性を評価する上で、生成された水和物の正確な水和相と化学的耐久性の検討を行うことが望ましいと考えられる。

#### 4. まとめ

- 1) 表面改質材による結晶生成物の検討から、ひび割れの自己治癒に効果があることが分かった。
- 2) 自己治癒時に AFt または AFm 水和物の影響を多くの受けることが分かった。

[謝辞] 本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクトの一部として行った。この関係者に感謝の意を表します。

#### 参考文献

[1] A. Hosoda, T. Shimomura, and T. Kishi, "Self-repairing Function for Cracks of SCC with Expansive Agent", Proceedings of The Second International Symposium on Self-Compacting Concrete, pp.483-490, 2001.