セメント系複合材料の自己治癒によって生成される 炭酸カルシウム化合物の結晶多形制御に関する実験的考察

北見工業大学	学生員	〇千石	理紗
北見工業大学	正会員	崔	希燮
北見工業大学	正会員	井上	真澄

1. はじめに

コンクリートのようなセメント系材料はひび割れの発生が不可避であり、そのひび割れから CO₂や Crなどの劣化因子が内部に浸透すると、将来的にはコンクリート構造物に致命的な損傷に至ることも懸念される。そのひび割れの発生や拡大を防ぐ方法の一つとして、コンクリートの自己治癒¹⁾がある。自己治癒に伴って生成される CaCO₃の結晶には 3 つの結晶形が存在し、この結晶形の中でバテライトは空隙量が小さく、密に生成されることから、より緻密な自己治癒が期待される²⁾。

本研究では、炭酸ガスをナノサイズの超微細気泡として微細ひび割れに供給するとともに温度や pH の調節 をすることで意図的にバテライトを生成する自己治癒条件の検討を行った。

2. 実験概要

セメントは早強ポルトランドセメント(C、密度: 3.14g/cm³、平均粒径 10µm)を使用し、W/C=40%で試験 体を製作した。また乾燥作用による平均 0.15mm 程度の 微細ひび割れを導入し、これを自己治癒前の試験体とし た。表-1 に実験内容を、表-2 に自己治癒条件の詳細 を示す。本実験では、飽和 Ca(OH)2 水溶液にナノサイズ

(平均粒径 50nm)の炭酸イオンを含む超微細気泡を供給する方法を適用した³⁾。pH はバテライトの生成に適した 9.0 に設定し²⁾、水温は 20、40、60℃の 3 水準で温度管理を行い。自己治癒前後で評価項目を測定すること

+ .	. <u> </u>
±1	1
1X I	

Ŧ		評価項目		
丁	実験項目	試験体表面・内部の	自己治癒	
川只		組織変化	析出物	
Α	自己治癒前	マイクロスコープ	ラマン分光分析	
В	自己治癒後	X線CT	SEM 分析	

表-2 自己治癒条件

自己治	Ca(OH) ₂ +	рН :	水温:			
癒条件	Nano-bubble (CN)	9.0	20°C、40°C 、60°C			
自己治癒期間:7日間(7サイクル) 1サイクル:4時間バブル供給+20時間水溶液に浸漬						

度管理を行い、自己治癒前後で評価項目を測定することにより、自己治癒性能を評価した。

3. 実験結果および考察

図-1に自己治癒後のひび割れ表面部のマイクロスコープ画像(CN-40)を示す。ひび割れ表面部には、いずれの条件においても自己治癒析出物が観察された。そこで自己治癒析出物が多量に付着している試験片(CN-40)を用いてラマン分光分析を行った。図-2に測定結果を示す。ひび割れ部では CaCO₃粉末の波長ピークと一致する明確なピークが確認されたが、ひび割れがない健全部の表面で確認されるピークは極めて小さなものであった。一方、いずれのケースでも Ca(OH)₂粉末の波長ピークと一致しないことを確認した。そのため、自己治癒後に析出した構成物質の大部分は CaCO₃ であると考えられる。





キーワード 微細ひび割れ、セメント系材料、自己治癒、CO₂ナノバブル、CaCO₃、バテライト 連絡先 〒090-8507 北海道北見市公園町 165 北見工業大学 工学部 社会環境工学科 TEL0157-26-9518 自己治癒によるひび割れ内部の閉塞進行状況を把握 するため、本実験では X線 CT スキャンを用いて試験体 の内部を観察した。図-3に自己治癒前後の X線 CT ス キャンによる画像解析結果(CN-40)、図-4に自己治 癒前後の空隙体積比を示す。画像は密度によって色が変 化し、密度が低いほど濃く、高いほど薄く表示されてい る。いずれの場合も試験体内部のひび割れの閉塞を確認 できたこれは、温度や pH の調節とともに Ca(OH)2水溶 液の Ca²⁺とナノサイズの炭酸イオンを含む超微細気泡 が供給されたことにより、自己治癒による析出物が表面 だけでなく内部に至るひび割れ部分でもより緻密な自 己治癒物質を生成し、ひび割れを閉塞させたためである と考えられる。

ラマン分光分析結果より、自己治癒による析出物の結 晶成分はほとんどが CaCO3 であることが確認できた。そ こで、温度やpHの調節によるCaCO3の結晶形の制御を 明らかにするため、各サンプルの SEM 分析を行った。 図-5 に各条件の SEM 画像を示す。その結果、20℃ で はカルサイト、40℃ではバテライト、60℃ではアラゴ ナイトの生成を確認できた。pH が 9.0 一定の条件にもか かわらず生成される結晶形が異なることから、温度条件 の影響が大きいということが考えられる。特に、自己治 癒温度を 40℃ に調節した CN-40 においては、セメント 水和物の中で水酸化カルシウム(Ca(OH)2)がほとんど 観察されず、多量の C-S-H ゲルとともに、その表面に付 着しているバテライト の生成量が最も多かった。この ことから、温度を 40℃、pH を 9.0 程度に制御すること でより緻密な自己治癒が期待できるバテライトの効果 的な生成が可能であると考えられる。



図-5 自己治癒析出物 SEM 分析結果

4. まとめ

- 1) ひび割れ表面部および内部ともに CO₂ナノバブルを供給した Ca(OH)₂水溶液を用いることで、Ca²⁺と CO₃²⁻の供給が CaCO₃の反応を促し、より効果的に自己治癒性能を発揮することが確認できた。
- 2) 自己治癒条件として、水温を 40℃ 程度、pH は 9.0 程度に調節することで、空隙の充填効果によるセメン トマトリクスの緻密化に寄与するバテライトの生成が確認できた。

参考文献

- 1) NevilleA.M.: Properties of Concrete, Person Education Limited, p.328, 1995
- Yoshiyuki KOJIMA: 非晶質炭酸カルシウム水和物の結晶化により生成した炭酸カルシウム化合物の多形及び形状の制御、 Journal of Ceramic Society of Japan, Vol.102, No.12, pp.1128-1136, 1994
- Heesup Choi, Masumi Inoue, Sukmin Kwon, Hyeonggil Choi, and Myungkwan Lim: Effective Crack Control of Concrete by Self-Healing of Cementitious Composites Using Synthetic Fiber, Journal of the Materials, Vol.9 No.4, pp.1~14, 2016.