

pH がセメント系材料に生成する自己治癒析出物の結晶形に及ぼす影響

北見工業大学大学院 学生会員 ○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、そのひび割れから劣化因子が内部に浸透すると、将来的には構造物の致命的な損傷に至ることも懸念される。そこで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がある¹⁾。これに伴って生成される CaCO_3 は 3 つの結晶形が存在し、その中でも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できる²⁾。

本研究では、セメント系材料の自己治癒に伴って生成される CaCO_3 の結晶形に着目し、pH が CaCO_3 の結晶形に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。同時に一定の pH 条件下で供給される Ca^{2+} イオン量の影響も把握するため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液および NH_3 水溶液を用いて実験を行った。なお、セメント系材料の自己治癒に影響を与える主な物質は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であるという前提から、本研究では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応のみに焦点をあてて評価を行った。図-1 に本研究における自己治癒プロセスを示す。

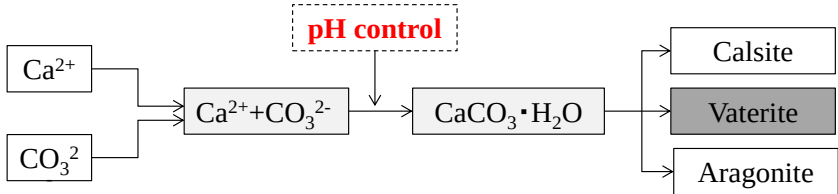


図-1 自己治癒プロセス

2. 実験概要

セメントは普通ポルトランドセメント(C, 密度: $3.16\text{g}/\text{cm}^3$, 平均粒径 $10\mu\text{m}$) を使い、 $\text{W/C}=40\%$ のセメントペーストにより作製した $\phi 10\times 3\text{mm}$ の薄片を自己治癒前の試験体とした。表-1 に評価項目を、表-2 に自己治癒条件の詳細を示す。pH 調整のための緩衝液として、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液(CH)の場合はフタル酸塩水溶液、 NH_3 水溶液(NH)の場合は塩化アンモニウム水溶液を用いた。自己治癒前後で各評価項目を測定することにより、pH がセメントペースト硬化体の自己治癒析出物の結晶形に及ぼす影響を検討した。

表-1 評価項目

手順	実験項目	評価項目	
		自己治癒による物理的特性変化	自己治癒析出物
A	自己治癒前	吸水率 空隙率	MIP
B	自己治癒後		SEM 分析

表-2 自己治癒条件

自己治癒条件	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液 (CH) NH_3 水溶液 (NH)	20°C	pH9.0 pH10.5 pH12.0
自己治癒期間: 7 日			

3. 実験結果および考察

各 pH 条件下にて、セメントペースト硬化体の水和生成物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の CaCO_3 への変化における物理的特性の変化を把握するために自己治癒前後の絶乾重量、表乾重量、水中重量より、吸水率と空隙率を求めた。図-2 と図-3 に各自己治癒条件における吸水率と空隙率の結果を示す。CH シリーズの場合、自己治癒後の吸水率が自己治癒前と比較して減少する傾向を示す一方で、NH シリーズにおいては自己治癒後の吸水率は増加する傾向を示した。また、空隙率においても、CH シリーズでは自己治癒後の減少を確認したが、NH シリーズでは増加する傾向を示した。この結果より、CH シリーズの場合、 Ca^{2+} が試験体内部に浸透することで自己治癒析出物である CaCO_3 の生成量が増大したため、吸水率や空隙率が減少したと考えられる。一方、NH シリーズの場合に吸水率や空隙率が増加した要因としては、セメントペースト硬化体中のカルシウム(Ca)が水溶液中に溶出したためと考えられる³⁾。この結果を踏まえ、MIP、SEM 分析は CH シリーズのみに対して行った。

キーワード セメント系料, 自己治癒, pH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , 結晶, バテライト
連絡先 〒090-8507 北海道北見市公園町 165 番地 北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科 TEL.0157-26-9474

図-4にMIP測定した累積細孔量の自己治癒前後における結果を示す。細孔径 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の範囲では、自己治癒前と比較して、いずれのケースにおいても自己治癒後の累積細孔量が減少していることを確認できた。

以上のことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いた場合は、溶液中に存在している Ca^{2+} の絶対量が多いため、 CO_3^{2-} の反応が促進され、 CaCO_3 の生成量が増大し、試験体内部の空隙が充填されたものと考えられる。

図-5に試験体内部における自己治癒析出物のSEM観察写真を示す。観察は、薄片試験体の割裂面(試験体内部)に対して行い、既往の文献^{4,5)}で確認できる結晶形や結晶の大きさなどを本研究で得られた結晶構造と比較することで結晶形を判断・推定した。pH9.0およびpH12.0の場合では、セメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がほとんど観察されず、pH9.0ではバテライト、pH12.0ではカルサイトが確認された。また、pH10.5ではアラゴナイトとともに多少の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が観察できた。したがって、自己治癒条件としてpHを調整することでセメントマトリクスに生成される CaCO_3 の結晶形をバテライト、アラゴナイト、カルサイトと3つの結晶形に制御することが可能であると推測される。

4. まとめ

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液による自己治癒の場合、pH条件にかかわらず自己治癒後の吸水率や空隙率が減少する傾向を示した。これは、 Ca^{2+} の絶対量が多いため、試験体内部の CaCO_3 の生成が増大し、これが内部空隙を充填したのと考えられる。
- 2) pH9.0では主にバテライト、pH10.5ではアラゴナイト、pH12.0では主にカルサイトとして CaCO_3 の結晶形を確認することができた。特に、pHを9.0に調整した場合、 CaCO_3 の結晶形の中でカルサイトより緻密な自己治癒が期待できるバテライトの生成が確認できた。

参考文献

- 1) Neville A.M.: Properties of Concrete, Person Education Limited, p.328, 1995
- 2) 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
- 3) Vagelis G. Papadakis, Costas G. Vayenas, and Michael N Fardis: Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete, ACI Materials Journal, No.88-M24, 1991.
- 4) Masakazu MATSUMOTO: Polymorph control of calcium carbonate by reactive crystallization using microbubble technique, Chemical Engineering Research and Design, Vol.88, No.12, pp.1624-1630, 2010
- 5) 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.

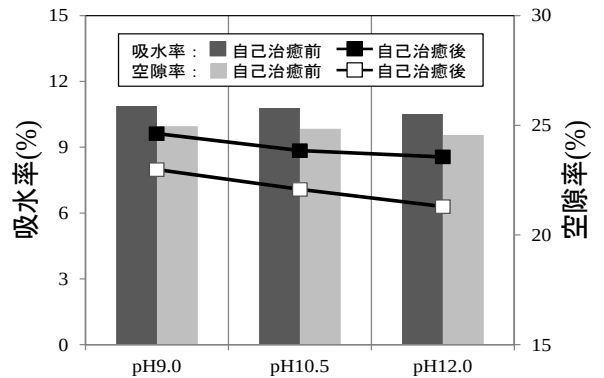


図-2 CHシリーズの吸水率、空隙率

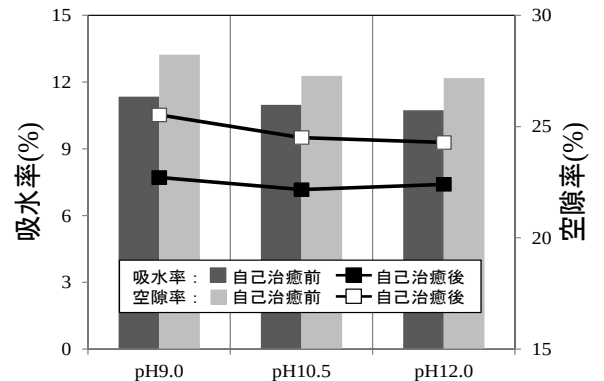


図-3 NHシリーズの吸水率、空隙率

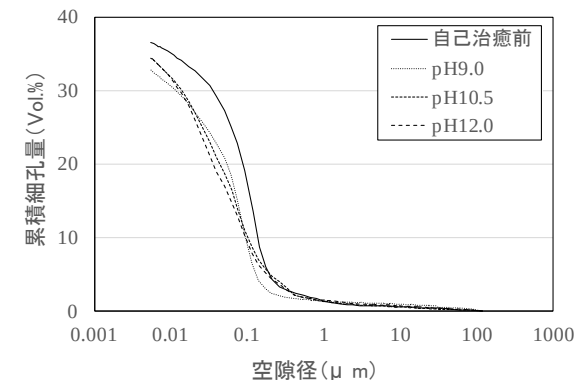


図-4 自己治癒前後の累積細孔量

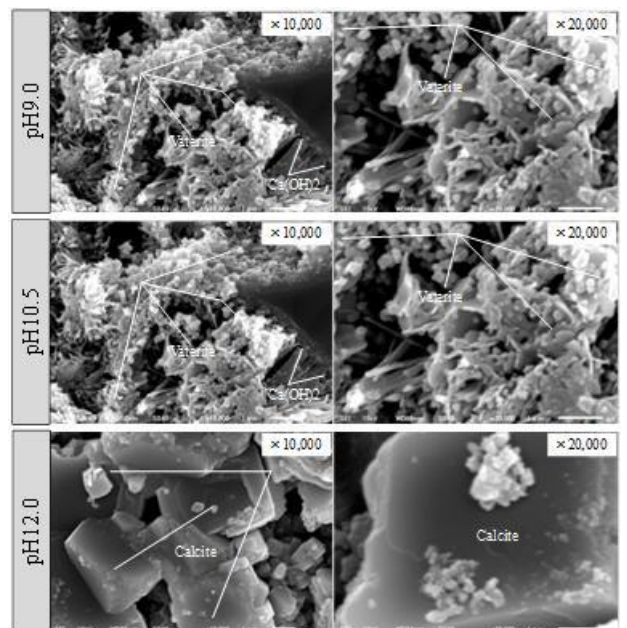


図-5 自己治癒析出物のSEM分析結果