

# 温度と pH の制御条件下における $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{CO}_3^{2-}$ の供給による セメント系材料の自己治癒に関する研究

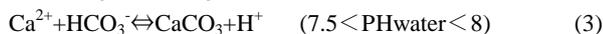
A study on the self-healing of cementitious materials  
by supply of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions under the control of temperature and pH

北見工業大学	工学部	社会環境工学科	○学生員	千石理紗	(Risa Sengoku)
北見工業大学	工学部	社会環境工学科	正員	崔希燮	(Heesup Choi)
北見工業大学	工学部	社会環境工学科	正員	井上真澄	(Masumi Inoue)
北見工業大学	工学部	社会環境工学科	正員	岡田包儀	(Kaneyoshi Okada)

## 1. はじめに

一般にコンクリートのようなセメント系材料は構造物の品質を左右する非常に重要な材料である。しかし、コンクリートは圧縮強度に比べ引張強度が非常に小さい材料であり、ひび割れ発生は不可避である。我が国では、許容ひび割れ幅以上のひび割れは構造物の耐久性または防水性の面で問題があるとされており<sup>1)</sup>、そのひび割れから  $\text{Cl}^-$  や  $\text{CO}_2$  といった劣化因子が浸透する。それが繰り返されることでひび割れ幅が拡大し、コンクリートの劣化が加速的に進行する。最終的にはコンクリート構造物の致命的な損傷に至ることも懸念される。したがって、コンクリート構造物においてひび割れ発生の初期段階で適切な対策を講じることは非常に重要である。

一方、水分供給を受ける環境下にあるコンクリートに生じた比較的小さなひび割れが、独自の水和または再水和反応から生成された析出物の充填によって自然に閉塞する、いわゆる“自己治癒”という現象がある<sup>2)</sup>。修復のメカニズムは、コンクリート中の  $\text{Ca}^{2+}$  が水中に溶けた  $\text{CO}_3^{2-}$  と反応することで  $\text{CaCO}_3$  となり、これによりひび割れを修復するとされている。既往の研究では 0.1mm 以下のひび割れを治癒することが確認されている<sup>3)</sup>。以下に自己治癒の反応式(1)~(3)を示す。



崔らは、上述の自己治癒のメカニズムに基づき、炭酸ガスをマイクロサイズの超微細気泡として微細ひび割れに流入させることで、セメント系材料の自己治癒において微細ひび割れの表層および内部に多量の  $\text{CaCO}_3$  析出物を発生させることを報告している<sup>4)</sup>。一般に  $\text{CaCO}_3$  の結晶は、カルサイト(calcite)、バテライト(Vaterite)、アラゴナイト(Aragonite)の3種類の結晶形があり、これらの結晶形は温度や pH の調節によって制御できることが既往の研究で報告されている<sup>5,6)</sup>。一方、セメントペースト中で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が空隙水中の  $\text{CO}_3^{2-}$  と結合されて生じる  $\text{CaCO}_3$  は全てカルサイトであり<sup>5,6)</sup>、カルサイトは物理的な衝撃に対してはバテライトより脆いため、3種類の結晶多形の中で衝撃に対して最も強いバテライトへの結晶多形制御が重要である。バテライトは六方晶の結晶であり、密度が小さく体積が大きいので空隙を充填す

る作用があるため、コンクリートの圧縮強度の上昇に寄与できるという既往研究の内容から<sup>6)</sup>、カルサイトよりもより緻密な自己治癒物質の生成が期待できる。このことから、本研究では、自己治癒に伴って生成される  $\text{CaCO}_3$  の結晶に着目し、バテライトへの結晶多形制御による、より緻密な自己治癒物質の生成に繋げるために、温度や pH の調節とともに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流入させることでより良い自己治癒条件の検討を行った。図-1 に本研究における自己治癒のプロセスを示す。

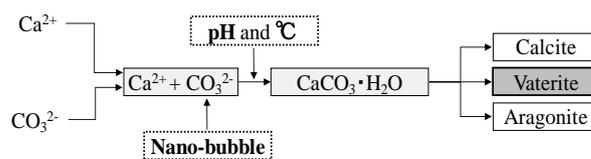


図-1 自己治癒プロセス

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

コンクリートの自己治癒における反応物質はセメントペーストのみであるため<sup>3)</sup>、本実験ではセメントペーストを用いて、自己治癒性能評価を行った。セメントは早強ポルトランドセメント (C、密度：3.14g/cm<sup>3</sup>、平均粒径 10 $\mu$ m) を使用し、水セメント比は 40% で試験体を作製した。試験体は作製直後からアルミ粘着テープにより封緘し、20 $\pm$ 1 $^\circ$ C の恒温室で 24 時間まで養生した後、材齢 2 日目から 20 $^\circ$ C の水槽で材齢 7 日まで水中養生を行った。

### 2.2 試験体概要

図-2 に本実験用サンプル作製およびひび割れ導入の模式図を示す。中央部に細い鉄筋を固定した  $\phi 50 \times 100$ mm の型枠にセメントペーストを打設し、材齢 7 日まで養生した後、1 軸拘束台を用い、試験体の上下部を拘束して 105 $^\circ$ C の乾燥炉で 24 時間乾燥させ、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。図-3 にひび割れを導入した試験体の外観を示す。

### 2.3 実験方法

表-1 に実験因子および実験条件を示す。自己治癒条件は、既往文献により、飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液にマイクロサイズ (平均粒径 50 $\mu$ m) およびナノサイズ (平均粒径

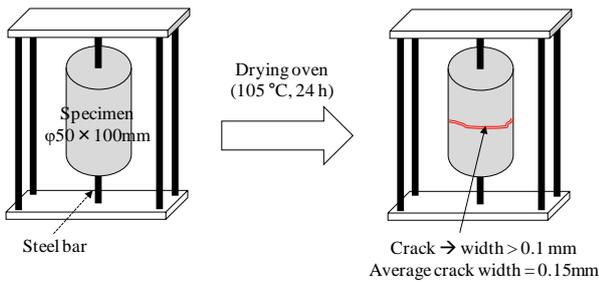


図-2 試験体の製作およびひび割れ導入の模式図

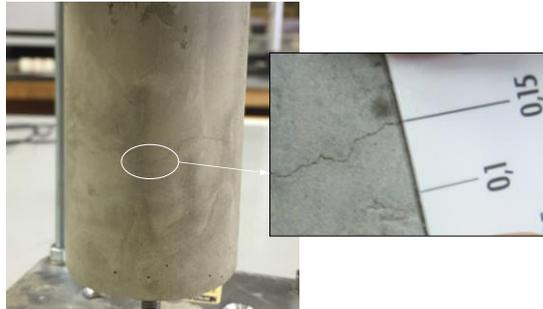


図-3 ひび割れ導入後の試験体

50nm) の炭酸イオンを含む超微細気泡を供給する方法を用いた<sup>4)</sup>。さらに温度は 20°C と 40°C、pH は 9.0 程度に調節することで<sup>5,6)</sup>、セメント水和物の変化をカルサイトからバテライトに制御できるような自己治癒性能を評価した(図-1 参照)。自己治癒方法としては、4 時間の CO<sub>2</sub> マイクロ・ナノバブル供給の後、CO<sub>2</sub> マイクロ・ナノバブルを加えた飽和 Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液の水槽に 20 時間放置することを 1 サイクル(1 日)として、7 サイクル(7 日)を自己治癒期間とした。

表-1 実験因子および条件

試験体：セメントペースト硬化体 (W/C: 40%)		
自己治癒条件	Ca(OH) <sub>2</sub> + Micro-bubble (CM) Ca(OH) <sub>2</sub> + Nano-bubble (CN)	pH 9.0
温度条件：20°C (CM-20)、40°C (CN-40)		
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)		
ひび割れ：乾燥作用による微細ひび割れ (105°C、24 時間)		

## 2.4 測定項目

表-2 に実験手順および実験内容を示す。図-2 のようにひび割れを導入した試験体を用いて、手順 A (ひび割れ導入直後) と手順 B (自己治癒後) のひび割れ表面および内部の組織変化を顕微鏡や X 線 CT スキャンによって観察した。また、自己治癒による析出物の量を評価する方法として、ラマン分光分析 (Raman spectroscopy analysis) を用いて、自己治癒前後のひび割れ表面および内部の水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの測定を行った。最後に、自己治癒における主な析出物である CaCO<sub>3</sub> の結晶形のカルサイトからバテライトへの制御を把握するため、SEM 分析を行った。

表-2 実験手順・内容

手順	実験項目	評価項目	
		試験体表面・内部の組織変化	自己治癒析出物
A	自己治癒前	顕微鏡	ラマン分光分析
B	自己治癒後	X 線 CT	SEM 分析

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 ひび割れ表面部

ひび割れ表層の自己治癒による析出物をより明確にするため、ひび割れ表層の微視的な観察を行った。図-4 に顕微鏡によるひび割れ表面部の観察結果を示す。ここで、自己治癒によるひび割れ表層部には、CM-20 と CN-40 の場合いずれも自己治癒析出物が観察された。

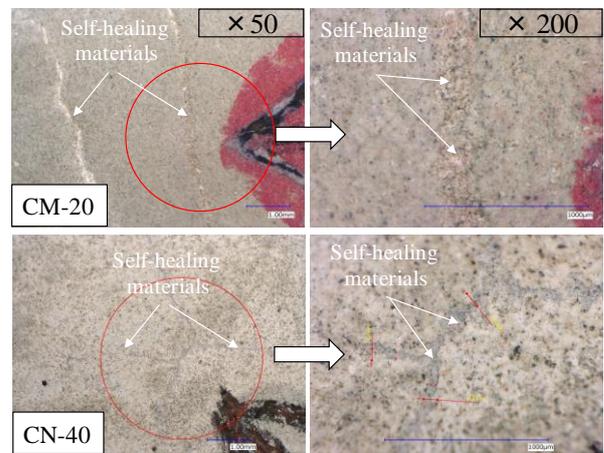


図-4 自己治癒後\_ひび割れ表面部

### 3.2 ひび割れ内部

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。実験条件として、180kV、40μA の X 線を照射し、図-5 のように、X 線 CT スキャンの画像解析領域の設定および 3D 画像解析によるひび割れ幅を算出した<sup>7)</sup>。また、図-6 に三次元画像における輝度と頻度のヒストグラムを示し、各ピークの正規分布を取ることによって空隙と物質(セメントマトリクス)の輝度の境界を明確に区分した。その後、自己治癒前は、ひび割れ部と空隙部の密度は等しいとして空隙部体積を算出し、自己治癒前後での析出物とひび割れ部の密度差を用いて空隙率を比較・評価した。図-7 に温度条件の変化による各ケースの自己治癒前後の空隙体積の結果を示す。自己治癒前 (A) の空隙体積を基準として、自己治癒後 (B) の空隙体積を比較した結果、CM-20 の場合は 0.56% から 0.39% に約 30% 程度の空隙体積が減少し、CN-40 の場合は 0.47% から 0.28% に約 40% 程度の空隙体積が減少する傾向を示した。また、図-8 では、ひび割れ導入時と自己治癒後のひび割れ状況を示し、画像は密度によって色が変化し、密度が低いほど黒く、高いほど白く表示されている。3D 解析画像を観察する限りでは、自己治癒前後にて空隙構造に明確な変化は観察されな

ったことから、空隙体積の減少の大部分は、ひび割れの閉塞によるものと推定される。これは、温度や pH の調節とともに  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液の  $\text{Ca}^{2+}$  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ものと考えられる。

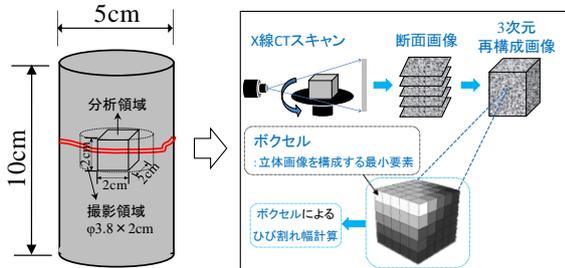


図-5 X-CTの画像解析領域およびひび割れ幅の計算<sup>7)</sup>

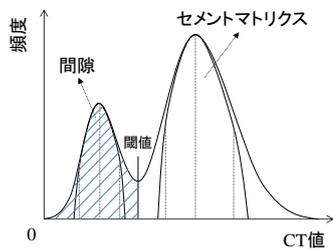


図-6 ヒストグラムおよび閾値の概要<sup>7)</sup>

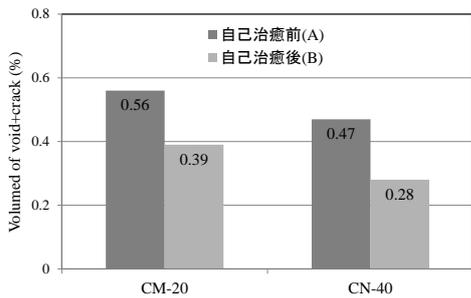


図-7 空隙体積の比較

### 3.3 自己治癒析出物の評価

#### 3.3.1 ラマン分光分析

自己治癒による析出物の結晶成分を確認するため、自己治癒析出物が付着しているひび割れ部の試料 (CN-40) を用いて、ラマン分光分析を行った。ラマン分光分析とは、試料に照射した入射光とは異なる波長の光 (ラマン散乱光) を分光し、得られたスペクトルより分子レベルの構造を解析するものである。試験体のひび割れ部と健全部の2箇所にてレーザーを照射し、その時の波長ピークの位置と、基準とする化合物 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaCO}_3$  粉末) の波長ピークの位置を比較することで化合物を同定した。図-9 に計測結果を示す。ひび割れがない健全部の表面では、 $\text{CaCO}_3$  粉末の波長ピークと同じ位置に極めて小さいピークが確認された一方で、ひび割れ部においては  $\text{CaCO}_3$  の波長ピークと一致する明確なピークが現れることを確認した。一方、いずれのケースでも  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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  $\text{CaCO}_3$  であると考えられる。

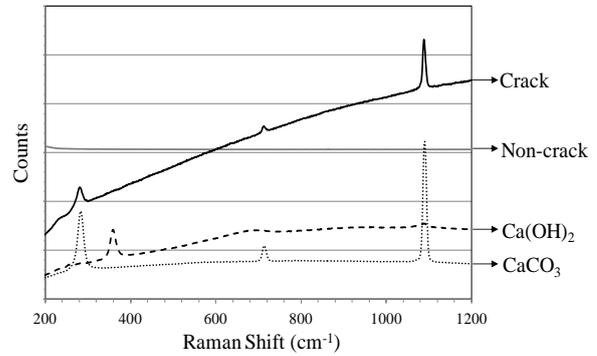


図-9 ラマン分光分析

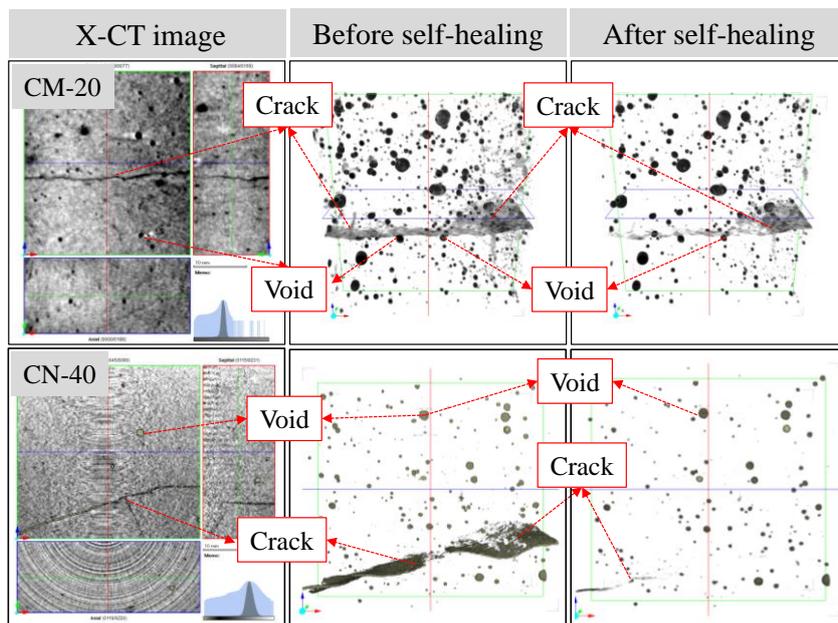


図-8 X線CTスキャンによる画像解析結果

### 3.3.2 SEM分析

図-10 と図-11 に自己治癒の温度条件を 40°C に設定したケース (CN-40) のひび割れ部およびひび割れない健全部における SEM 観察写真を示す。なお、SEM 観察に使用した試料は 3.3.1 のラマン分光分析と同一の試料を用いた。図-10 のひび割れ部においては、セメント水和物の中で水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) 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多くのバテライト (Vaterite) が確認できた。一方で、図-11 のひび割れない健全部においては、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) がほとんど観察されず、水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) や C-S-H ゲルが多量に生成されていることが確認できた。これにより、自己治癒の温度を 40°C、pH を 9.0 程度に調節するとともに飽和 Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液にナノサイズの炭酸イオンを含む超微細気泡を供給することで、より緻密な自己治癒物質であるバテライトの生成が可能であると考えられる。

### 4. まとめ

主な自己治癒析出物である CaCO<sub>3</sub> の結晶に着目し、より緻密な自己治癒に繋げるために、温度や pH の調節とともに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流入させ、セメント水和物のカルサイトからバテライトへの結晶多形制御を目的として、様々な自己治癒の評価を行った。以下に本研究における知見を示す。

1) CO<sub>2</sub> マイクロ・ナノバブルを供給した Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液を用いる自己治癒条件で、Ca<sup>2+</sup> と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の供給が CaCO<sub>3</sub> の反応を促し、セメント系材料単独でも比較的大きい 0.1mm 以上のひび割れにおいても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、飽和 Ca(OH)<sub>2</sub> 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の供給とともに水温を 40°C 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。

### 参考資料

- 1) 日本コンクリート工学会: コンクリートのひび割れ調査、補修・補強指針、2013
- 2) Neville A.M.: Properties of Concrete, Person Education Limited, p.328, 1995
- 3) Edvardson, C.: Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete, ACI Materials Journal, Vol.96, No.96-M56, pp.448-454, 1999
- 4) 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.
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 谷口聡他: X線CTを用いたアスファルト舗装材料の新しい評価手法に関する研究、土木学会舗装工学論文集、Vol.15、pp.41-48

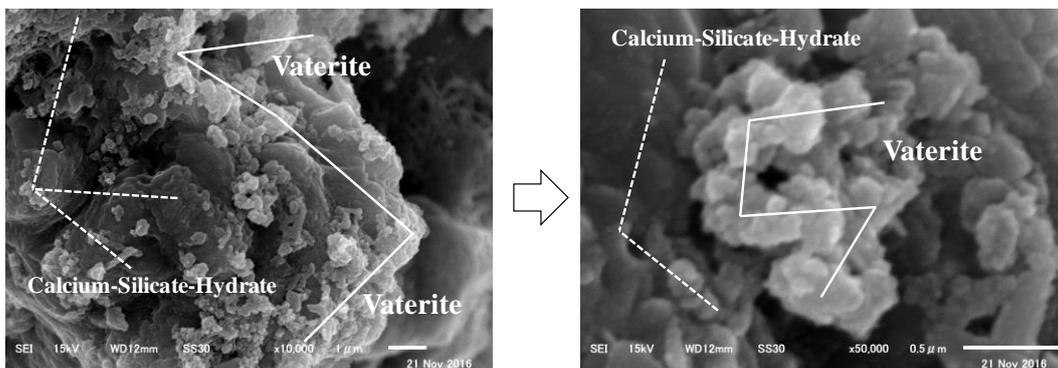


図-10 ひび割れ部の自己治癒析出物

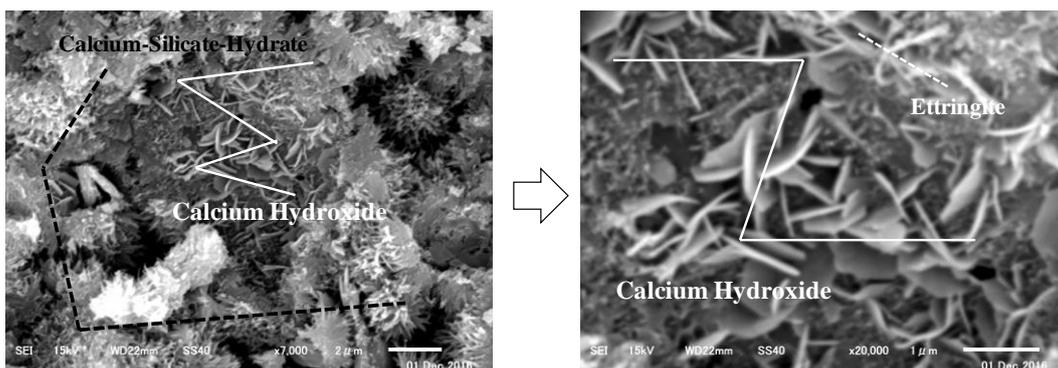


図-11 ひび割れない健全部の自己治癒析出物