

pH 制御によるセメント系複合材料の炭酸カルシウムの 結晶形状の変化に関する研究

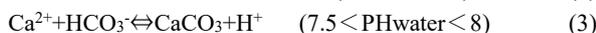
A study on the change of crystal shape of CaCO_3 of cement based composite materials by pH control

北見工業大学 工学部 社会環境工学科	○学生員 松本将太郎 (Shotaro Matsumoto)
北見工業大学 大学院 社会環境工学専攻	学生員 千石理紗 (Risa Sengoku)
北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科	正 員 崔 希燮 (Heesup Choi)
北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科	正 員 井上真澄 (Masumi Inoue)
北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科	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、ひび割れの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や防水性の面で問題があるとされており、そのひび割れから Cl^- や 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により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が非常に重要である。

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²⁾。修復のメカニズムは、コンクリート中の Ca^{2+} が水中に溶けた CO_3^{2-} と反応することで 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 程度のひび割れを治癒されることが確認されている³⁾。以下に自己治癒の反応式(1)~(3)を示す。



一般に 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^{5,6)}。一方、セメントペースト中で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が空隙水中の CO_3^{2-} と結合されて生じる CaCO_3 は全てカルサイトであり^{5,6)}、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く、3種類の結晶形の中では衝撃に対して最も強いバテライトへの結晶多形制御が望ましい。すなわち、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⁶⁾、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。

本研究では、自己治癒に伴って生成される CaCO_3 の結晶に着目し、pH 調整単独での結晶多形制御、また生成された炭酸カルシウムの定量的な評価を目的として、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。

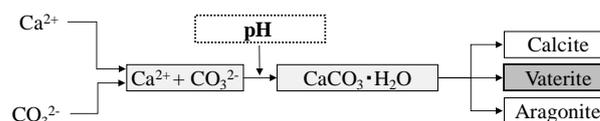


図-1 自己治癒プロセス

2. 実験概要

2.1 使用材料

コンクリートの自己治癒においてはセメントペーストのみが反応物であるため³⁾、本実験ではセメント硬化体を用いて、自己治癒性能評価を行った。セメントは普通ポルトランドセメント (C、密度：3.16g/cm³、平均粒径 10μm) を使用し、水セメント比は 40% で試験体を製作した。試験体は製作後から 20±1°C の恒温室で 24 時間まで封緘養生した後、20°C の養生槽で材齢 28 日まで水中養生を行った。

2.2 試験体概要

図-2 に試験体製作の様子を示す。φ10×20mm の型枠にセメントペーストを打設し、脱型後水中養生した後にカッターを用いて φ10×3 mm に切断した薄片を自己治癒前の試験体とした。試験体毎に一樣なひび割れを導入して自己治癒性能を評価・比較することは難しいため、図-2 に示すような薄片を用いて自己治癒物質の生成量などを測定することにより定量的な評価を行った。



図-2 試験体製作の様子

2.3 実験方法

表-1に本実験における因子および実験条件を示す。自己治癒条件は、一定のpH条件下で供給されるCa²⁺量の違いにより生じるCaCO₃の結晶形の変化や生成量を把握するため、飽和Ca(OH)₂水溶液とNH₃水溶液を使用した。また、pHを調節するための緩衝液として飽和Ca(OH)₂水溶液はフタル酸塩水溶液、NH₃水溶液は塩化アンモニウム水溶液を用いた。温度は、20°C一定とし、pHは既往の研究より、9.0、10.5、12.0として自己治癒期間は7日とした。

実験は、まず製作した試験体を105°Cの乾燥炉で1日乾燥させ、自己治癒前の絶乾重量を測定した後、試験体を水中に1日浸して湿潤状態にし、自己治癒前の表乾重量、水中重量を測定した。その後、pHを調整した水溶液に試験体を浸漬して自己治癒実験を開始した。自己治癒実験終了後、試験体をアセトンに4時間浸漬し、水和反応を停止させた後、自己治癒前と同様の方法で、自己治癒後の絶乾重量、表乾重量、水中重量を測定した。また、全てのケースの重量は、0.0001gまで測定できる電子天秤を用いた。

表-1 実験因子および条件

試験体：セメント硬化体 (W/C：40%)		
自己治癒	Ca(OH) ₂ 水溶液 (CH) NH ₃ 水溶液 (NH)	温度：20°C
pH	9.0(CH-9, NH-9)、10.5(CH-10, NH-10)、 12.0(CH-12, NH-12)	
自己治癒期間：7日		

2.4 測定項目

表-2に実験手順および実験内容を示す。自己治癒による物理的特性の変化を評価する方法として、手順A（自己治癒前）と手順B（自己治癒後）で絶乾密度と吸収率を測定し、その変化率を算出した。また、セメント硬化体は多くの毛細管空隙を持つ多孔質媒体であることから、CaCO₃の結晶形の変化や生成量による試験体内部の空隙構造の変化を比較・評価するため、水銀圧入ポロシメーター(MIP)を用いて細孔分布の測定を行った。最後に、自己治癒における主な析出物であるCaCO₃の中でカルサイトからバテライトへの結晶形の制御を把握するため、各ケースのSEM分析を行った。なお、MIPやSEM分析は、絶乾密度と吸収率の結果を踏まえCa(OH)₂水溶液を用いたシリーズのみ実験を行った。

表-2 実験手順・内容

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	絶乾密度 吸収率	MIP SEM分析
B	自己治癒後		

3. 実験結果および考察

3.1 物理的特性の変化（絶乾密度・吸収率）

セメント硬化体の水和生成物であるC-S-Hゲルや水酸化カルシウムの炭酸カルシウムへの変化におけるpH制御の影響を把握するため、物理的評価を行った。上述の2.3節より求めた自己治癒前後の絶乾重量、表乾重量、水中重量より、各水溶液および自己治癒期間ごとの絶乾密度ρ_d[g/cm³]、吸収率A[%]を以下の式(1)、(2)により求めた。

$$\rho_d = \frac{W_d}{(W_s - W_w) / \rho_w} \quad (3)$$

$$A = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (4)$$

ここで、W_s：表乾重量[g]、W_w：水中重量[g]、ρ_w：水の密度(水の密度=1.000[g/cm³])である。図-3と図-4に各自己治癒条件での絶乾密度、吸水率の結果を示す。Ca(OH)₂水溶液の場合、pH変化に関わらず自己治癒後の絶乾重量が自己治癒前と比較して増加し、吸収率は減少する傾向を示した。これは、Ca(OH)₂水溶液を用いることでCa²⁺の供給量の増大およびセメント硬化体内部への浸透によるCaCO₃の生成量が増加し、試験体の空隙が充填されたと考えられる。特に、pH12.0の場合において絶乾密度の増加が顕著に表れた。一方、NH₃水溶液の場合、自己治癒前に比べ、自己治癒後の絶乾重量が減少し、吸収率が増加することが確認できた。これは試験体中のカルシウム(Ca)が水溶液中中に溶出したためと考えられる⁶⁾。また、Ca(OH)₂水溶液と、NH₃水溶液で絶乾密度の変化に大きな差があるのは、供給されるCa²⁺量の変化により生成されるCaCO₃量の増加の影響が大きいものと推察される。

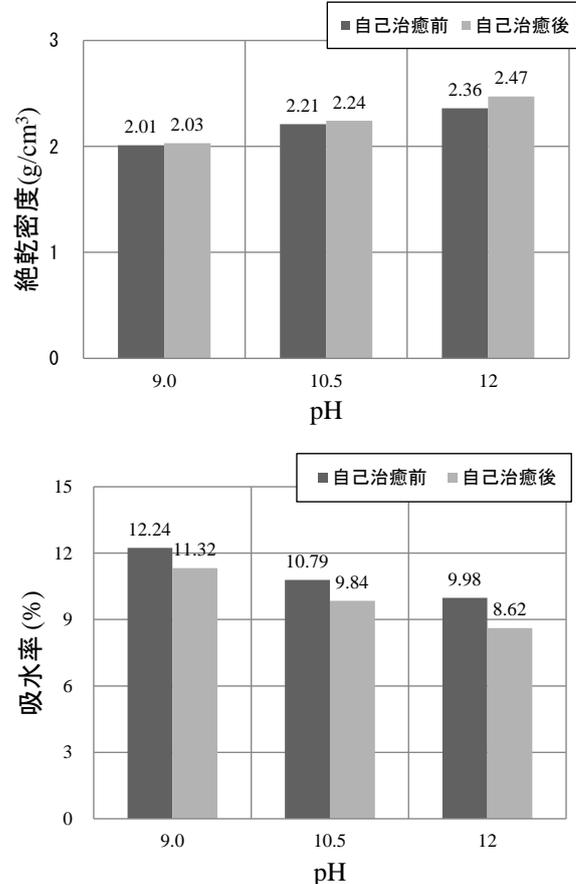


図-3 CHシリーズの絶乾密度、吸水率

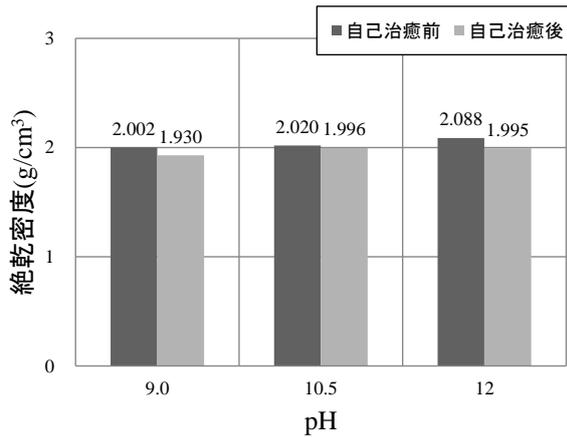


図-4 NHシリーズの絶対乾密度、吸水率

3.2 空隙構造特性の変化

図-5 と図-6 に水銀圧入ポロシメーター (MIP) を用いて測定した細孔分布の経時変化を示す。まず図-5 の細孔分布において細孔径 0.1~0.01 μm 付近に着目すると、pH 12.0>10.5 \geq 9.0 の順番で細孔分布が増加する傾向を示した。一方、細孔径 0.1~1 μm 範囲では、pH 12.0>10.5 \geq 9.0 の順番で細孔分布が減少することが確認できた。図-6 の累積細孔量も細孔径 0.1~0.01 μm 付近では、いずれのケースも自己治癒前と比較して累積細孔容積が増加する一方で、細孔径 0.1~1 μm 範囲では細孔容積の変化がほとんど観察されなかった。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いた場合、 NH_3 水溶液を用いた場合に比べると溶液中に存在している Ca^{2+} の絶対量が多くなるため、セメント硬化体内部における CaCO_3 の生成が増大したことが原因と考えられる。

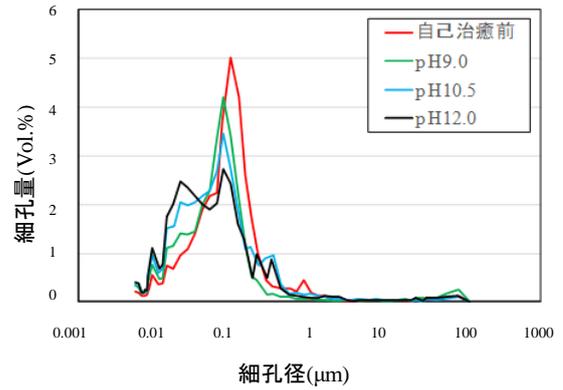


図-5 細孔量

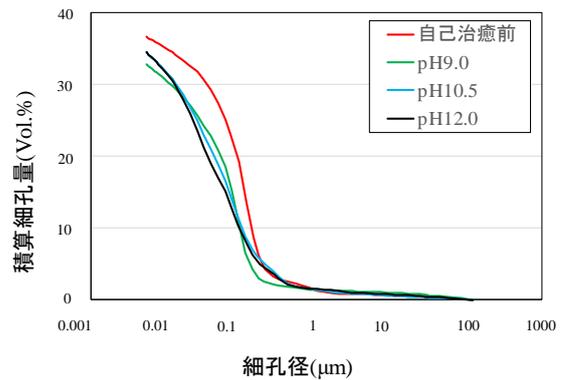


図-6 積算細孔量

3.2.1 SEM 分析

自己治癒の pH 条件を 9.0、10.5、12.0 に設定した飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いて7日間自己治癒した試験体の SEM 観察写真を図-7、8、9 に示す。pH を調整し自己治癒実験を行った試験体内部においては、pH9.0、12.0 のものに関してセメント水和物の中で水酸化カルシウム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 では水酸化カルシウム、エトリンサイトなどが存在しており、その中でアラゴナイト、バテライトの生成が確認された。これは、セメントペースト内の Ca^{2+} と水中の CO_2 が反応し CaCO_3 が生成されたことを示している。また、自己治癒条件として pH を調整することで生成される CaCO_3 の結晶をバテライト、アラゴナイト、カルサイトに制御することが可能であると考えられる。

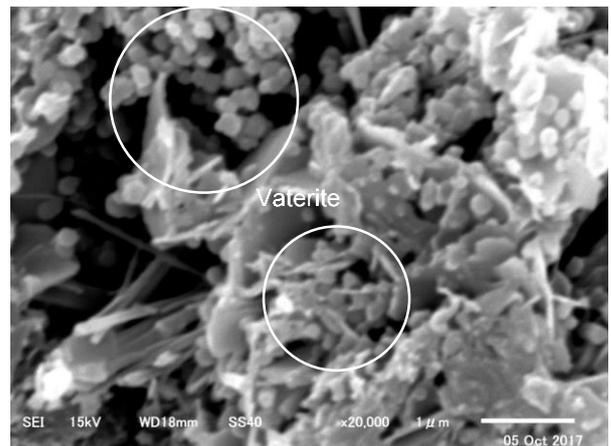
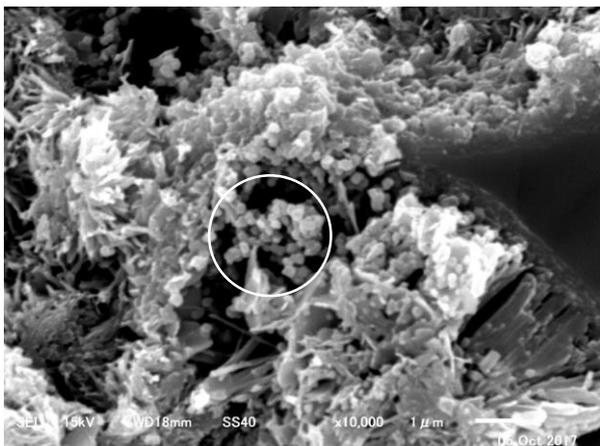


図-7 pH9.0 に調整した試験体内部の自己治癒析出物

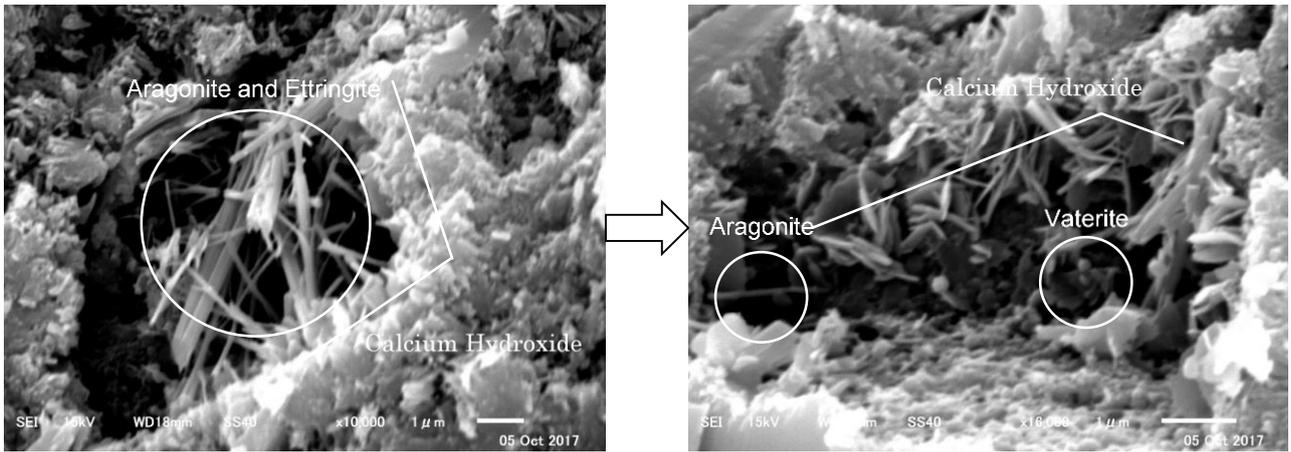


図-8 pH10.5 に調整した試験体内部の自己治癒析出物

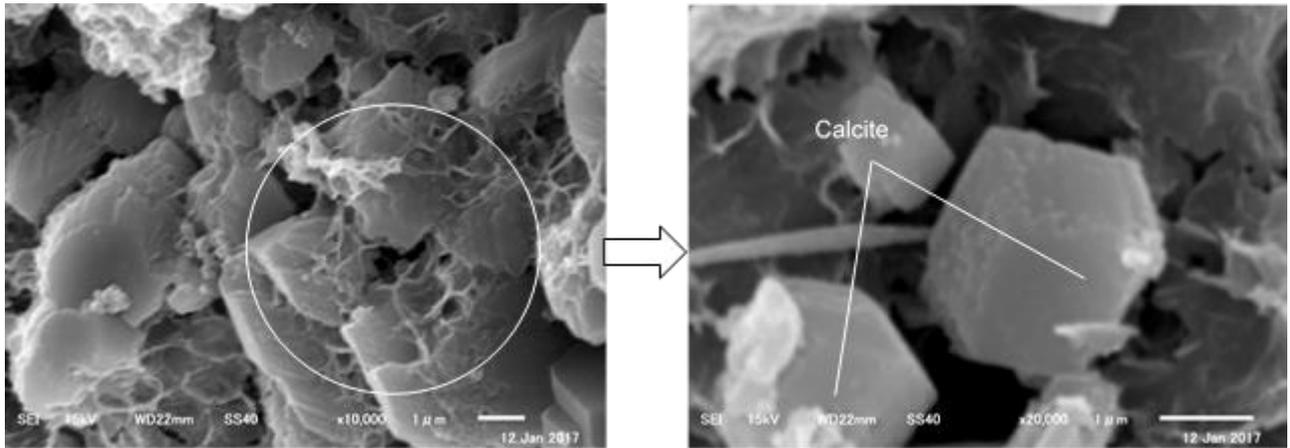


図-9 pH12.0 に調整した試験体内部の自己治癒析出物

5. まとめ

本研究では自己治癒による主な析出物である CaCO_3 の結晶に着目し、既往の研究で不明瞭であった pH 調整単独での結晶多形制御、また生成された炭酸カルシウムの定量的な評価を目的として様々な自己治癒条件の評価を行った。以下に本研究における知見を示す。

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液による自己治癒の場合、自己治癒後の絶乾重量が自己治癒前と比較して増加し、吸収率は減少することが確認できた。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いることで Ca^{2+} の供給量の増大およびセメント硬化体内部への浸透による CaCO_3 の生成量が増加し、試験体の空隙が充填されたと考えられる。
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液中に存在している Ca^{2+} の絶対量が多いため、セメント硬化体内部への CaCO_3 の生成が増大し、pH9.0 は主にバテライト、pH12.0 は主にカルサイトとして CaCO_3 の結晶型を確認することができた。また、pH10.5 では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、エトリンガイトが存在しその中でアラゴナイト、バテライトの結晶形が確認された。

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
- 3) Neville A.M.: Properties of Concrete、Person Education Limited、p.328、1995
- 4) Edvardsen、C.: Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete、ACI Materials Journal、Vol.96、No.96-M56、pp.448-454、1999
- 5) 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.
- 6) 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
- 7) 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