

温度条件がセメント系材料に生成する CaCO_3 の結晶形変化に及ぼす影響

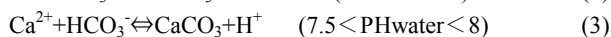
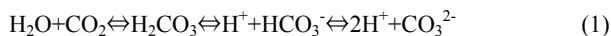
A study on the change of crystal polymorphism of CaCO_3 generated in cementitious material with the temperature control

北見工業大学大学院工学研究科社会環境工学専攻 ○学生会員 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)

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て引張強度が非常に小さく、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¹⁾、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ため、コンクリート構造物においてひび割れ発生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”という現象があり²⁾、コンクリート中の Ca^{2+} が水中の 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 程度のひび割れなら水分供給を受ける環境下で自然に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。



崔らは、上述の自己治癒のメカニズムに基づき、炭酸ガスをナノサイズの超微細気泡として試験体に供給させることおよび、自己治癒条件として飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いることでセメント系材料の自己治癒において、表層および試験体内部に多量の CaCO_3 析出物を生成できることを報告している⁴⁾。また、 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種類の結晶形が存在する。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おり、0~20℃ではカルサイト、30~

50℃程度ではバテライト、60℃以上ではアラゴナイトが生成されるとされている^{5),6)}。セメントペースト中で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が空隙水中の CO_3^{2-} と結合して生じる CaCO_3 の結晶形は全てカルサイトとされているが^{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も脆く、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。バテライトは六方晶の結晶であり、密度が小さく一定範囲の体積が大きいので空隙を充填する作用がある。そのため、カルサイトよりも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、温度の調節による結晶多形制御および炭酸ガスをナノサイズの超微細気泡として試験体に供給させることに加え、付加的に Ca^{2+} を供給することで、より良い自己治癒条件の検討を行なった。図-1 に本研究における自己治癒のプロセスを示す。

2. 実験概要

2.1 使用材料

コンクリートの自己治癒現象においてはセメントペーストのみが反応物質であるため³⁾、本実験ではセメントペースト硬化体を用いて、自己治癒実験および性能評価を行った。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%で試験体を作製した。

2.2 試験体概要

図-2 に試験体概要を示す。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・比較することは困難であるため、円盤型の試験体を用いてセメントペースト硬化体内部の自己治癒物質の生成量の定量的評価および結晶制御の評価を行った。試験体は、φ50×10mmの型枠にセメントペーストを打設し、24時間封緘養生した後脱型し、材齢28日まで水中養生した。その後、カッターを用いて試験体をφ50×5mmに切断した薄片を自己治癒前の試験体とした。

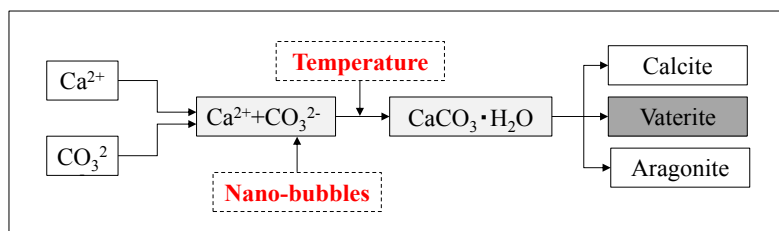


図-1 自己治癒プロセス

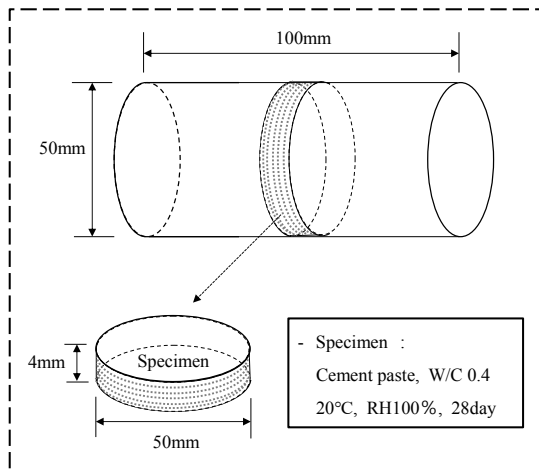


図-2 試験体概要

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、図-3 に実験方法の模式図を示す。自己治癒条件は、 Ca^{2+} の付加的な供給を目的として飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液 (CH) および CaO とエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を混合した水溶液 (CE) を用いた。既報告によれば、アルコールと CaO を水溶液に用いることで Ca^{2+} と OH^- との反応を遅延させて Ca^{2+} と CO_3^{2-} の反応を促し、 CaCO_3 の生成量を増大させる効果が期待できる⁷⁾。また、 CO_3^{2-} の外部からの供給を図るため、キャビテーション現象を利用した超微細気泡発生装置を用いてナノサイズ (平均粒径 50nm) の CO_3^{2-} を含有する超微細気泡を供給する方法を用いた⁴⁾。さらに温度は 20°C と 40°C の 2 水準で、pH は 12.0 一定とすることで^{5),6)}、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条件を設定した (図-1 参照)。自己治癒方法としては、ヒーターを用いて温度管理 (20°C および 40°C) した CH 水溶液または CE 水溶液に一定時間試験体を浸漬した後、 CO_3^{2-} の含有するナノバブルを試験体に 4 時間供給した。自己治癒溶液の浸漬時間は、5 時間から 20 時間の間で 4 ケース設定し、ナノバブル供給時間はそれぞれ 4 時間一定とした。自己治癒期間は 24 時間までとして

CH 水溶液または CE 水溶液の浸漬時間条件ごとの試験体重量測定により自己治癒性能を評価した。試験体の重さはそれぞれ 0.01mg まで測定できる電子天秤を用いて測定した。

表-1 実験因子および自己治癒条件

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) ₂ + CO ₂ Nano-bubble(CH) CaO+Alc+CO ₂ Nano-bubble (CE)		
温度条件：20℃、40℃			
自己治癒 期間	自己治癒溶液浸漬時間+NB 供給 4 時間		
	CH, CE(5h) + CO ₂ Nano-bubble(4h)		I
	CH, CE(10h) + CO ₂ Nano-bubble(4h)		II
	CH, CE(15h) + CO ₂ Nano-bubble(4h)		III
	CH, CE(20h) + CO ₂ Nano-bubble(4h)		IV

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や自己治癒析出物を評価するため、手順 A (自己治癒前) と手順 B (自己治癒後) において各項目の測定を行った。まず、各自己治癒溶液条件の影響を確認するために自己治癒前後の試験体重量をそれぞれのケースにおいてナノバブル供給後に測定し、重量増加量および重量増加率を算出した。また、セメント系材料の自己治癒における主な析出物である CaCO_3 結晶形の制御を確認するため、各ケースを走査型電子顕微鏡 (SEM) 分析にて評価した。

3. 実験結果および考察

表-2 実験手順・内容

手順		評価項目	
		物理的特性変化	自己治癒析出物
A	自己治癒前	重量増加率	SEM 分析
B	自己治癒後		

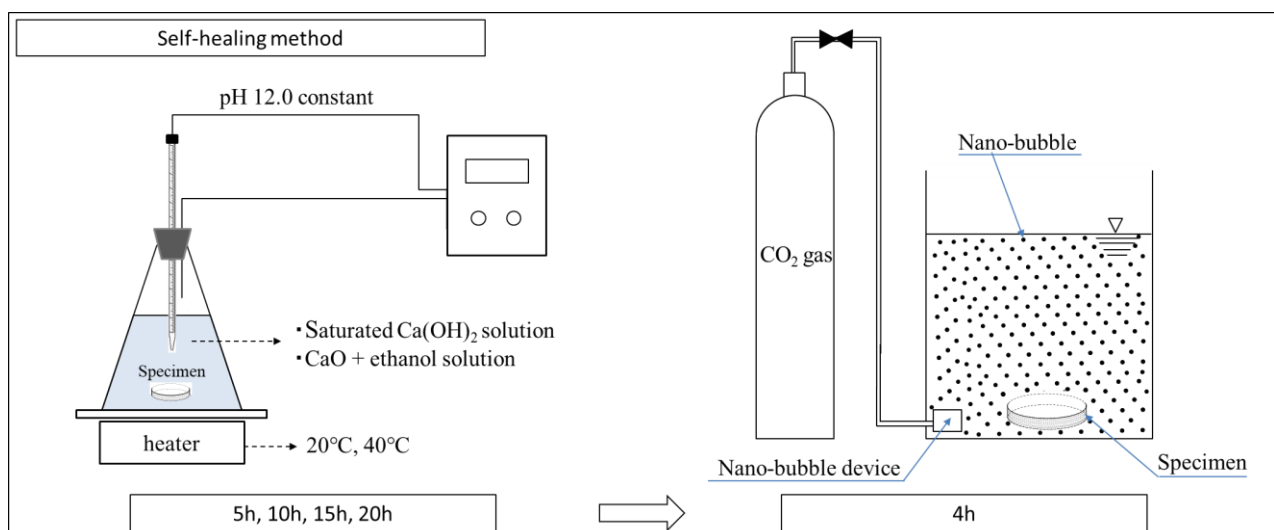


図-3 自己治癒実験方法

3.1 物理的特性の変化

図-4、図-5 に自己治癒溶液条件および自己治癒期間ごとの重量増加量を示す。各自己治癒期間ごとの重量増加量は自己治癒前の試験体の重さを基準として算出した。自己治癒温度条件に関わらず、自己治癒後は自己治癒前と比較して重量増加量は上昇する傾向を示した。また、温度条件に関わらず、重量増加量は CH より CE の方が高くなった。特に、自己治癒実験 24 時間の試験体(ケースIV)の CE と CH の増加量を比較すると、20℃の場合は 44%、40℃の場合は 51%の差が確認できた。温度条件で比較すると、温度 20℃に比べて 40℃の条件下のケースが重量増加量は高い傾向を示した。

図-6 に各条件における自己治癒後の重量増加率の算出結果を示す。自己治癒実験 24 時間後の重量増加率は、CE40>CE20>CH>40>CH20 の順番で大きい値となった。20℃と 40℃の場合で自己治癒後の試験体の重量増加量に差があるのは、供給される Ca^{2+} 量は一定であってもセメント系材料は高温になるほど Ca^{2+} と CO_3^{2-} の反応速度が比較的速くなるために生成される自己治癒析出物である CaCO_3 量が増大したためと推測される。また、エタノールを水溶液に用いたことにより、より Ca^{2+} と CO_3^{2-} の反応が促進され、CE の方が重量増加率が大きくなったものと考えられる。

以上のことから、エタノールを CaO に混合した水溶液を用いることに加えて、自己治癒温度を 40℃に調整することで、より効果的な自己治癒が可能であると考えられる。

3.2 自己治癒析出物の結晶形の評価(SEM)

自己治癒溶液温度の違いがバテライトの生成および多形の制御を明らかにするために、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて各サンプル(CE)のSEM分析を行った。図-7 に示す通り、試料は自己治癒前後の円盤試験体を割裂してその内部を観察した。図-8 に自己治癒前、図-9、図-10 に自己治癒後のSEM分析における観察画像を示す。観察は、既往の文献^{3), 5)}で確認できる結晶形や結晶の大きさなどを本研究のSEM分析が得られた結晶形と比較することで結晶形を判断・推定した。自己治癒前の試験体においては、 CaCO_3 はほとんど観察されず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H やエトリンガイトなどの生成を確認した。一方、自己治癒後の試験体においては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成はほとんど見られず、C-S-H とともに CaCO_3 の析出を確認した。特に温度 20℃の場合はカルサイト、

40℃の場合はバテライトの生成が見られた。これにより、自己治癒条件として温度を 40℃に調整することにより緻密な自己治癒が期待できるバテライトの結晶形に制御可能であると考えられる。

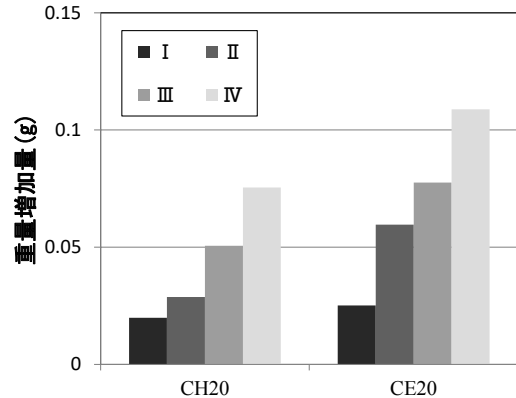


図-4 温度条件による重量増加量 (20℃)

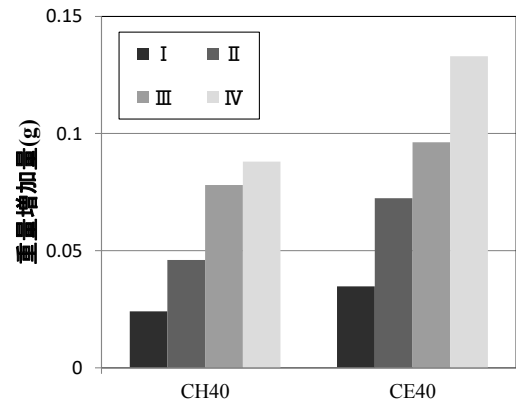


図-5 温度条件による重量増加量 (40℃)

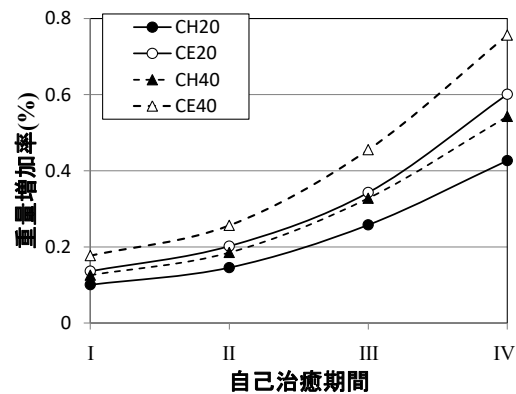


図-6 重量増加率

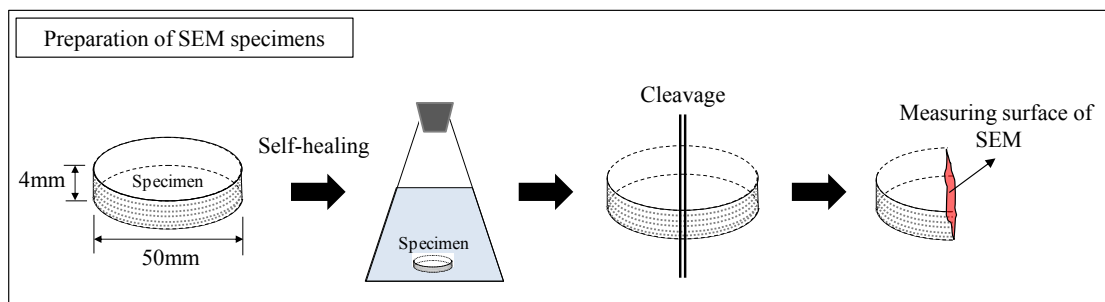


図-7 試料の採取方法

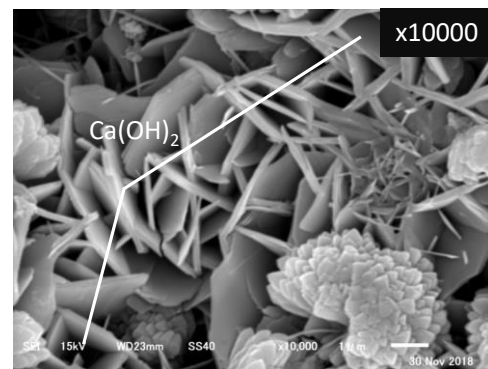
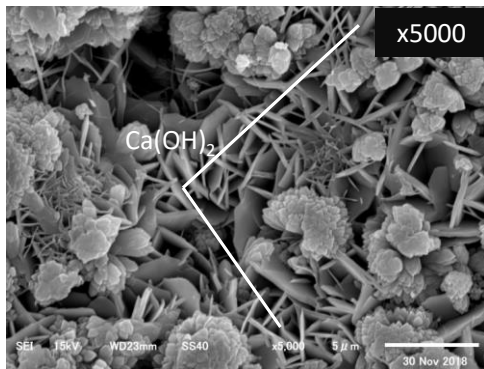


図-8 自己治癒前の水和生成物

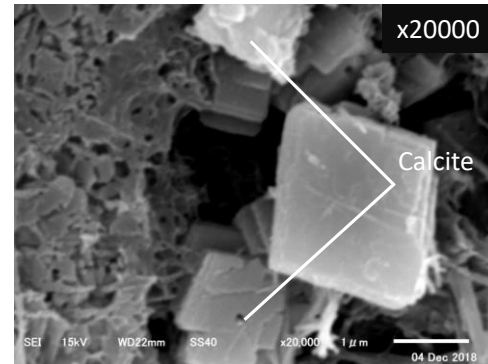
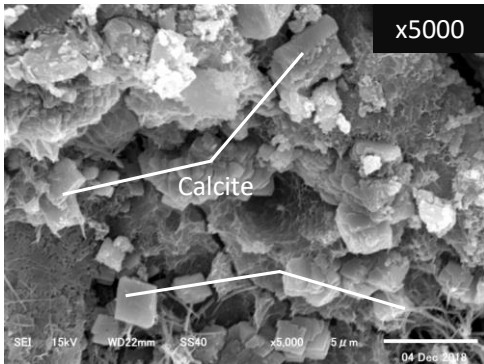


図-9 温度条件 20℃における自己治癒析出物

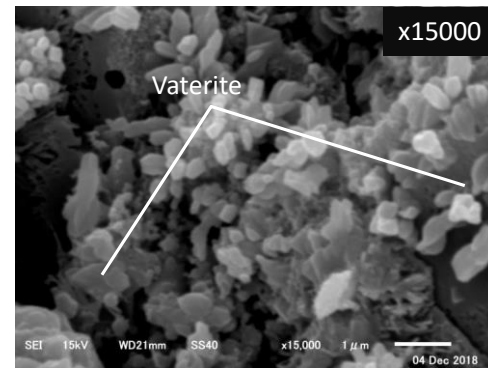
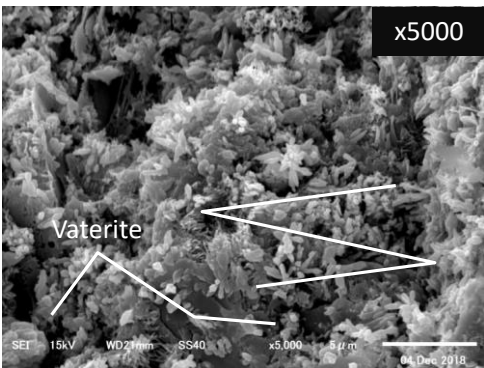


図-10 温度条件 40℃における自己治癒析出物

4. 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、より緻密な自己治癒に繋げるために、温度の調節とともに CO_2 をナノサイズの超微細気泡として試験体に供給し、セメント系材料の自己治癒析出物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) CE 水溶液を用いて温度を 40°C に調整した場合、 Ca^{2+} と CO_3^{2-} の反応が促進され、セメントペースト硬化体内部への CaCO_3 の生成が増大した。これにより、試験体の重量増加率が増大したと考えられる。
- 2) いずれの水溶液を用いても温度を調整することにより、温度 20°C ではカルサイト、温度 40°C の場合は CaCO_3 結晶の中でセメントマトリクスの緻密化が期待できるバテライトの生成を確認することができた。

参考文献

- 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) Edvardsen, 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: change in crystal polymorphism of CaCO_3 generated in cementitious material under various pH conditions, construction and building materials 188, 2018
- 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 CaCO_3 水和物の結晶化により生成した CaCO_3 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) 中山勝洋: 生石灰から生成した消石灰粉末の比表面積に及ぼすある刻子添加の影響—アルコール—水に段処理調整法、素材物性学雑誌、第14巻、第1/2号、2001