

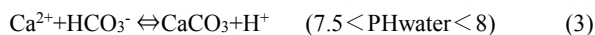
Ca²⁺とCO₃²⁻を用いた自己治癒によるセメント系複合材料の 効果的ひび割れ制御に関する研究

A study on the effective crack control of cementitious composite materials by self-healing using Ca²⁺ and CO₃²⁻

北見工業大学工学部社会環境工学科 ○学生員 井田知利 (Tomonori Ida)
北見工業大学工学部社会環境系 正員 崔希燮 (Heesup Choi)
北見工業大学工学部社会環境系 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り、現代社会においてコンクリートを代替する建設材料はほとんどないと考えられる。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。また、コンクリート構造物のひび割れに Cl⁻や CO₂ といった劣化因子が浸透することで劣化が加速的に進行しひび割れが徐々に拡大していく。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いる。防水性が要求される構造物において補修を必要としないひび割れ幅は、最も厳しい条件で見た場合 0.05mm 以下と定められている。しかし、劣化の初期段階で 0.05mm 程度の微細なひび割れに劣化因子が繰返し浸透していくと、ひび割れ幅が徐々に拡大し補修が必要なひび割れに発展してしまう。その微細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²⁾がある。水分供給を受ける環境下にあるコンクリートは比較的小さな 0.1mm 程度のひび割れであれば、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ことが報告されており、コンクリート中の Ca²⁺が水中の CO₃²⁻と反応することで炭酸カルシウムを生成し、これによりひび割れを修復するとされている³⁾。以下に自己治癒の反応式(1)~(3)を示す。



また、CaCO₃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いる^{4,5)}。

セメントペースト中で水酸化カルシウムが空隙水中の CO₃²⁻と結合して生じる炭酸カルシウムの結晶形は全てカルサイトとされている。一方で、バテライトは物理的な衝撃に対してはカルサイトよりも強く、粒径が小さく密に生成されるため空隙充填効果があると考えられ、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。

そこで本研究では、自己治癒に伴って生成される炭酸カルシウムの結晶に着目し、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⁵⁾、付加的に Ca²⁺を供給することで、より良い自己治癒条件の検討を行った(実験1)。また、合成繊維補強セメント複合材料を用いて、引張荷重により導入したひび割れを対象に上記の最適な自己治癒条件を適用し、X線CTスキャンを用いてひび割れの表面・内部の組織変化を測定し、自己治癒性能を把握することを目的とした(実験2)。図-1に本研究における自己治癒のプロセスを示す。

2. 最適な自己治癒条件の検討(実験1)

2.1 使用材料および試験体概要

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。図-2に試験体概要を示す。本研究では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。

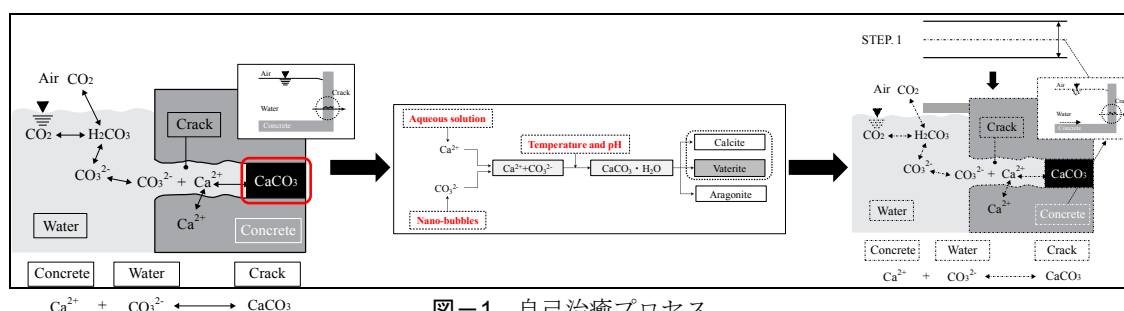


図-1 自己治癒プロセス

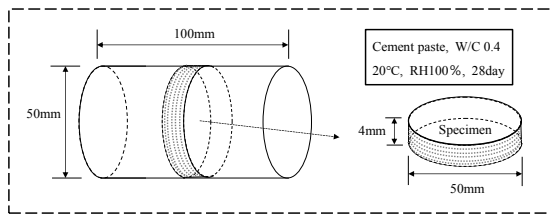


図-2 試験体概要

2.2 実験因子および自己治癒条件

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、 Ca^{2+} の付加的な供給を目的として飽和石灰水溶液(CH)および酸化カルシウムとエタノール($\text{CH}_2\text{H}_5\text{OH}$)を混合した水溶液(CE)を CaCO_3 の生成量を増大させるため用いた⁶⁾。また、 CO_3^{2-} の外部からの供給を図るため、 CO_3^{2-} を含有する超微細気泡であるナノバブル(平均粒径 50nm)を用いた。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^{4),5)}、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、図-3 のように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-} を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。

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	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

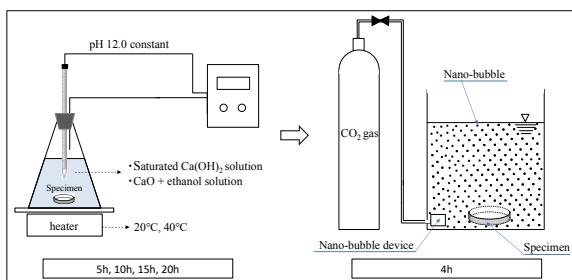


図-3 自己治癒実験方法

2.3 評価項目

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、自己治癒前(A)と自己治癒後(B)において各項目の測定を行った。自己治癒溶液と温度の影響を確認するため、各

ケースの自己治癒期間毎に自己治癒前後で絶乾重量から重量変化率を算出し評価した。セメント系材料の自己治癒における析出物の化学的評価のため、熱重量-示差熱同時分析(TG-DTA)による各シリーズの自己治癒後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の量的変化の比較・評価を行った。さらに、自己治癒析出物である CaCO_3 の結晶形であるバテライトが生成されていることを確認するために、各ケースを走査型電子顕微鏡(SEM)分析と X 線回折分析(XRD)にて評価した。TG-DTA および SEM は試験体から試料を採取し、アセトンに浸漬して水和停止した試料を用いて、各ケースの水和生成物および自己治癒析出物を観察および測定した。

表-2 実験手順・内容

手順		評価項目	
		物理化学的特性	自己治癒析出物
A	自己治癒前	重量変化率	TG-DTA SEM
B	自己治癒後		

2.4 実験結果および考察

図-4 と図-5 に自己治癒溶液条件および自己治癒期間ごとの重量変化率を示す。いずれのケースでも自己治癒前の試験体の絶乾重量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、水溶液の温度が 20°C の場合に比べ、40°C の場合が 1.2 倍程度重量比が増加する傾向を示した。特に、図-5 のように、水溶液の温度が 40°C の場合、酸化カルシウムとエタノール($\text{CH}_2\text{H}_5\text{OH}$)を混合した水溶液(CE)は水酸化カルシウム水溶液(CH)より全体的に 1.3 倍程度重量比が増加する傾向を示した。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°C 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。

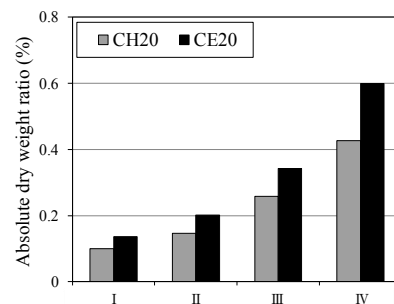


図-4 重量変化率 (20°C)

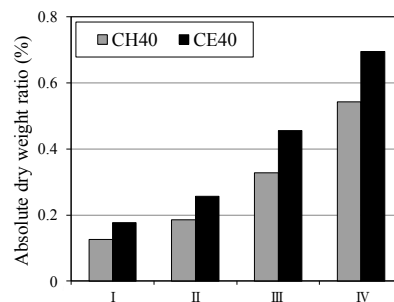


図-5 重量変化率 (40°C)

図-6 に各ケースにおける分析結果を示す。自己治癒による析出物として推定される炭酸カルシウムの生成割合は $CE40 > CE20 > CH40 > CH20$ の順で大きい値となった。これを見ると、CH シリーズに比べて CE シリーズは炭酸カルシウムの生成割合が多い傾向を示している。自己治癒温度条件が 20°C の場合、CE20 の方が CH20 に比べて 2.3%多い傾向を示した。また、自己治癒の温度条件が 40°C の場合、CE40 の方が CH40 に比べて炭酸カルシウムの生成割合は 2.7%多い傾向を示しており、 20°C の場合よりも自己治癒が促進されていると判断できる。以上のことから、自己治癒の温度条件が 40°C でエタノールを混合した水溶液を用いた CE シリーズでは、より効果的に自己治癒析出物が生成されと考えられる。

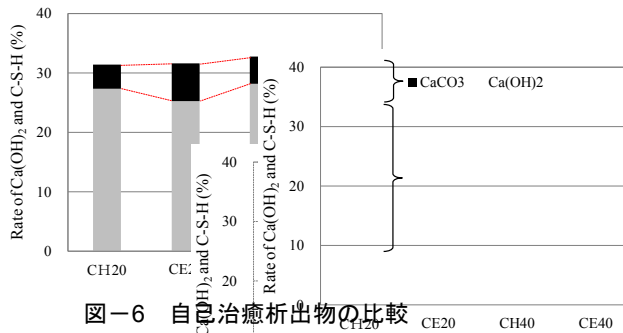
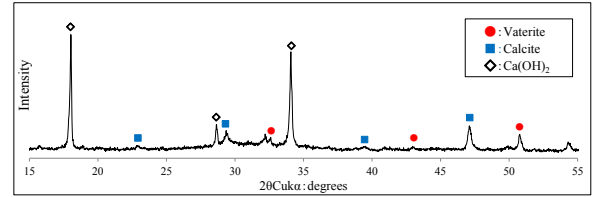
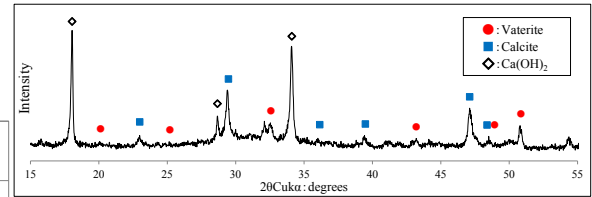


図-6 自己治癒析出物の比較

図-7 に自己治癒前 (CE の IV)、図-8 と図-9 に自己治癒後の SEM 分析における観察画像を示す。結晶形は、既往の文献^{4),5)}で確認されている結晶形と比較することで判断・推定した。図-7 の自己治癒前の試験体においては、炭酸カルシウムの結晶はほとんど観察されず、水酸化カルシウムおよび C-S-H ゲルやエトリンサイトなどの水和生成物結晶の生成を確認した。一方、図-8 と図-9 の自己治癒後の試験体においては、C-S-H ゲルとともに炭酸カルシウム結晶の析出を確認した。特に温度条件 20°C の場合はカルサイト、温度条件 40°C の場合はバテライトの結晶の生成が見られた。これにより、自己治癒条件として温度を 40°C に調整することで炭酸カルシウムの結晶形をより緻密な自己治癒が期待できるバテライトに制御可能であると考えられる。

図-10 と図-11 に XRD の結果を示す。SEM の結果から確認された CaCO_3 の結晶形は、 20°C の場合はほぼカルサイトであり、 40°C の場合はカルサイトとともに多量のバテライトであることを XRD 分析によって確認した。また、自己治癒水溶液の温度が 40°C の場合は

20°C の場合に比べ、多くのところでバテライトのピークが測定され、各結晶のピーク強度も高くなることから、自己治癒による析出物である CaCO_3 のカルサイトとともにバテライトの生成量が増加されたと考えられる。


 図-10 XRD (20°C)

 図-11 XRD (40°C)

3. 模擬ひび割れ試験体による自己治癒性能評価 (実験 2)

3.1 使用材料および試験体概要

使用材料は、早強ポルトランドセメント (C、密度： 3.14 g/cm^3)、けい砂 5 号 (S、密度： 2.61 g/cm^3)、高性能減水剤 (SP、密度： 1.05 g/cm^3)、PVA 繊維 (密度： 1.3 g/cm^3) を用いた。モルタルの配合比を表-3 に示す。

試験体は $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ (L×B×H) の形状のものをを用いた。打込み後 1 日間恒温恒湿室で養生しその後材齢 7 日まで水中養生した。養生終了後 JIS A 1106「コンクリートの曲げ強度試験方法」に準拠し曲げ载荷によりひび割れを導入した。なお本実験では、 $0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ 程度のひび割れ幅に制御するため合成繊維をモルタルに混入した。

3.2 自己治癒条件および評価項目

本実験では、上記の実験 1 の結果より得られた最適な自己治癒条件である酸化カルシウムとエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) を混合した 40°C の水溶液 (CE) と CO_3^{2-} を含有するナノサイズのバブルを用いて、自己治癒評価を行った。また、供給する気泡サイズの影響を把握するため、 CO_3^{2-} を含有するミリバブルも用いて比較評価を行った。自己治癒溶液の浸漬時間は、実験 1 の結果から、CE 水溶液に 20 時間浸漬した後、ナノバブルおよびミリバブルを 4 時間供給することを 1 サイクル (24 時間) として、2 サイクル (48 時間) まで評価を行った。

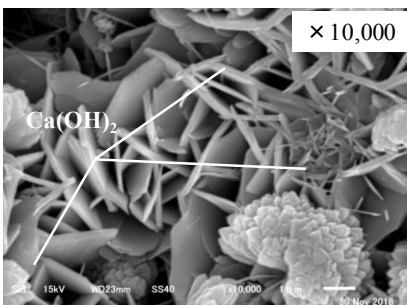


図-7 自己治癒前

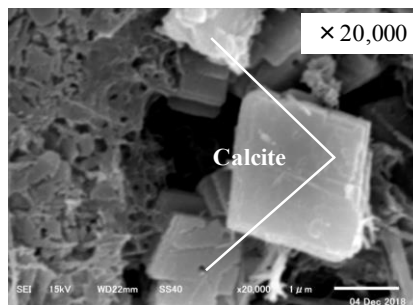
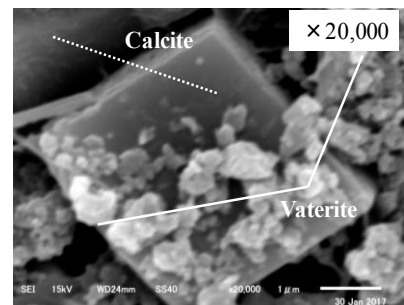

 図-8 自己治癒後 (20°C)

 図-9 自己治癒後 (40°C)

表-3 モルタル配合比

S/C(Wt.%)	W/C(Wt.%)	SP/C(Wt.%)	Fiber(vol.%)
40	30	0.4	1.2

表-4 実験因子および自己治癒条件

自己治癒条件	CaO+Alc + CO ₂ Nano-bubble (CN40) CaO+Alc + CO ₂ Miri-bubble (CM40)
温度条件	40℃
自己治癒期間	CE(20h) + CO ₂ Nano-bubble(4h) = 24h (24h ⇒ 1cycle) ⇒ Total : 2cycle

表-5 評価項目

手順	評価項目
A 自己治癒前	X線CTスキャン
B 自己治癒後	

X線CTスキャンを用いたひび割れの表面・内部の組織変化とし、自己治癒性能の比較評価を行った。表-4に実験因子および自己治癒条件を、表-5に評価項目を示す。

3.3 実験結果および考察

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スキャンによっ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-12のように、X線CTスキャンの画像解析領域を設定し、ボクセルを用いて実際のひび割れ幅を算出および3D画像解析を行った。

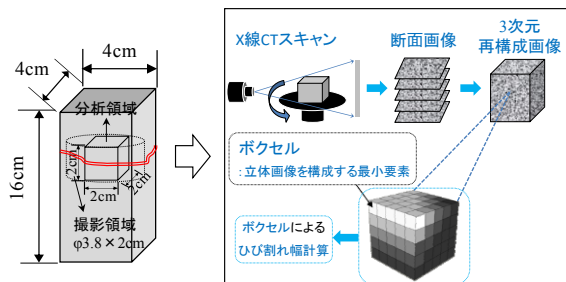


図-12 自己治癒析出物の比較

図-13にX線CTスキャンによる各ケースの画像解析の結果として、ひび割れ導入時と自己治癒後のひび割れ状況を示す。まずCM40の場合は、自己治癒前と比べ、サイクル数に関わらずひび割れの閉塞状況がほぼ変わらないことが確認できた。一方、CN40の場合は、ひび割れ部分の体積が幅広く減少した。これは、温度や

pHの調節とともに酸化カルシウムとエタノールの混合水溶液による多量のCa²⁺とナノ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。

4. まとめ

以下に本研究における知見を示す。

- 1) エタノールと酸化カルシウムを混合したCE水溶液を用いて温度を40℃に調整した場合、Ca²⁺とCO₃²⁻の反応が促進され、セメントペースト硬化体内部への炭酸カルシウムの生成が増大した。これにより、試験体の重量変化率が増大したと考えられる。
- 2) 自己治癒水溶液の温度を調節することにより、温度条件40℃の場合は炭酸カルシウム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がカルサイトとともに生成を確認することができた。
- 3) ひび割れ表層部および内部ともにCO₂ナノバブルを供給したCaO+Alc水溶液の自己治癒条件で、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。

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, et al: Properties of Concrete, Person Education Limited, p.328, 1995
- 3) Edvardsen.C, et al: Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete, ACI Materials Journal, Vol.96, No.96-M56, pp.448-454, 1999
- 4) Matsumoto.M, et al: 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) Kojima.Y, et al: 非晶質CaCO₃水和物の結晶化により生成したCaCO₃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
- 6) Choi.H, Inoue.M, Sengoku.R : change in crystal polymorphism of CaCO₃ generated in cementitious material under various pH conditions, construction and building materials 188, 2018
- 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, 2010.

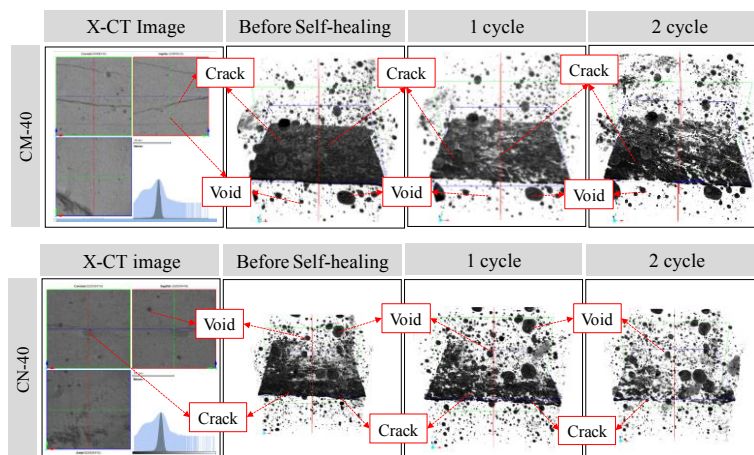


図-13 X線CTスキャンによる画像解析結果