

論文 pH 条件がセメント系材料に生成する炭酸カルシウムの結晶形変化に及ぼす影響

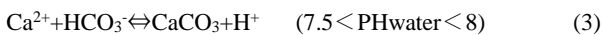
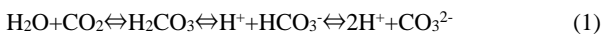
千石 理紗*1・松本 将太郎*2・崔 希燮*3・井上 真澄*4

要旨: コンクリートは建設材料として最も使用されている材料の一つであるが、引張強度が低いと、ひび割れ発生は不可避である。一方、水分供給環境下では、ひび割れが十分に小さい場合に、再水和反応や CaCO_3 析出などによってひび割れが閉塞する、自己治癒現象が確認されている。本研究では、より緻密な自己治癒物質を生成させるため、自己治癒に伴って生成される CaCO_3 の結晶形に着目し、pH 条件が CaCO_3 の結晶形変化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として各種 pH 条件下にて実験を行った。その結果、 Ca(OH)_2 水溶液を用いた pH 調節によって生成される CaCO_3 の結晶形制御が可能であることを確認できた。

キーワード: ひび割れ, セメント系複合材料, 自己治癒, CaCO_3 , CO_2 , バテライト, pH

1. はじめに

コンクリートのようなセメント系材料は圧縮強度に比べて引張強度が非常に弱くひび割れの発生は不可避である。そのひび割れから CO_2 や Cl^- のような劣化因子等が繰り返し浸透するとひび割れ幅の拡大やコンクリートの劣化加速につながり、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が懸念される。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から問題があるとされており、特にセメント系複合材料を用いた防水層の初期段階における対策が必要である²⁾。一方、水分供給を受ける環境下にあるコンクリートが 0.1mm 程度のひび割れなら自然に閉塞するいわゆる“自己治癒”という現象がある³⁾。修復のメカニズムは、コンクリート中の Ca^{2+} が水中に溶解している 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 以下のひび割れを治癒することが確認されている⁴⁾。以下に自己治癒の反応式を示す。



自己治癒に伴って生成される CaCO_3 の結晶にはカルサイト、バテライト、アラゴナイトの3つ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、pH9.0 ではバテライト、pH10.5 ではアラゴナイト、pH12.0 ではカルサイトが生成するとされている^{5,6)}。一般的にセメント

ペースト中で水中の CO_3^{2-} とコンクリート中の Ca^{2+} が反応して生成されるのはカルサイトといわれているが、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形制御が望ましい。また、バテライトは六方晶の結晶であり、密度は小さいが緻密に生成されるため一定範囲の体積は大きく、空隙を充填する効果が高いと考えられる。そのため、カルサイトよりも緻密な自己治癒が期待できると考えられる。しかし、セメント系複合材料より生成される CaCO_3 の pH 調節による結晶形制御については不明な点が多い。

本研究では、防水層を想定したセメント系複合材料において、自己治癒に伴って生成される CaCO_3 の結晶形に着目し、pH 条件が生成される CaCO_3 の結晶形変化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 pH 条件下にて供給される Ca^{2+} イオン量の影響も把握するため、 Ca(OH)_2 水溶液および NH_3 水溶液を用いた各種 pH 条件下にて実験を行った。なお、セメント系複合材料の自己治癒に影響を与える主な物質が Ca(OH)_2 ということ为前提として、本研究では Ca(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のプロセスを示す。

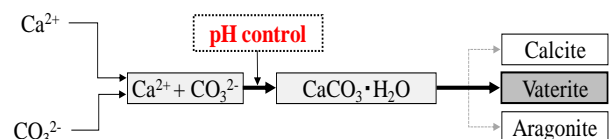


図-1 自己治癒プロセス

*1 北見工業大学 大学院工学研究科 社会環境工専攻 (学生会員)

*2 北見工業大学 工学部 社会環境工学科

*3 北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科助教 博士 (工学) (正会員)

*4 北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科准教授 博士 (工学) (正会員)

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、本実験ではセメントペースト硬化体を用いて、実験を行った。セメントは普通ポルトランドセメント(C, 密度: 3.16g/cm^3 , 平均粒径 $10\mu\text{m}$)を使用し、水セメント比は40%で試験体を製作した。

2.2 試験体概要

図-2 に試験体製作の様子および試験体の写真を示す。試験体は、 $\phi 10 \times 20\text{mm}$ 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、28日間水中養生した。その後、カッターを用いて $\phi 10 \times 3\text{mm}$ に切断した薄片を自己治癒前の試験体とした。これは、すべての試験体に一様なひび割れを導入してひび割れ部に生成される自己治癒析出物を評価・比較するのは難しいため、図-2に示すような薄片を評価対象として、各ケースにおける自己治癒析出物の結晶形の確認や生成量の評価などを行ったことによる。



図-2 試験体製作の様子および試験体写真

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、pH 値とともに、一定の pH 条件下で供給される Ca^{2+} イオン量の違いにより生じる CaCO_3 の結晶形の変化や析出物による空隙率の変化を把握するため、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液および NH_3 水溶液を使用して pH 条件を設定した。なお、pH を調節するための緩衝液には飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液の場合はフタル酸塩水溶液、 NH_3 水溶液の場合は塩化アンモニウム水溶液を用い、pH コントローラーによって pH を調節した。温度は、 20°C 一定とし、pH は既往の研究より、各結晶形が生成される条件の pH9.0, pH10.5, pH12.0 の3水準、自己治癒期間は7日とした^{5,6)}。

実験方法は、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 を調整した飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液または NH_3 水溶液に試験体を7日間浸漬した。7日間の浸漬終了後、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。

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	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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、各種 pH 条件の影響を評価するため、各ケースにおいて自己治癒前後の絶乾密度、吸水率、空隙率を測定した。さらに、実試験体の重量増加量と Papadakis⁷⁾ の提示する水和生成物の生成量や空隙率の理論的なモデルを参考にして求めた重量増加量より各ケースの反応率を算出した。ここでいう反応率とは、セメントペースト硬化体に生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が全て反応して CaCO_3 に変化した場合の重量増加に対する実際の重量増加の割合とする。この場合、本実験で作製した W/C 40%, 20°C 水中養生、材齢 28 日のセメントペースト硬化体は完全水和していると仮定した。また、自己治癒の析出に寄与する物質としては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H ゲルが考えられるが、ここでは自己治癒析出物である CaCO_3 に及ぼす物質は主に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であると想定した。

また、セメントペース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、 CaCO_3 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 CaCO_3 の pH 調節による結晶形の制御を確認するため、各ケースの SEM 分析を行った。なお、反応率の算出や MIP, SEM 分析は、絶乾密度と吸水率の結果を踏まえ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いた CH 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 吸水率, 空隙率 反応率	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

各 pH 条件下において、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、上述の 2.3 節より測定し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/cm^3]、吸水率 A [%]、空隙率 P [%] を以下の式(4)、(5)、(6)により求めた。

$$\rho_d = \frac{W_d}{(W_s - W_w) / \rho_w} \quad (4)$$

$$A = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (5)$$

$$P = \frac{(W_s - W_d) / \rho_w}{(W_s - W_w) / \rho_w} \times 100 \quad (6)$$

ここで、 W_d : 絶乾重量、 W_s : 表乾重量[g]、 W_w : 水中重量[g]、 ρ_w : 水の密度(水の密度= $1.000[\text{g}/\text{cm}^3]$)である。

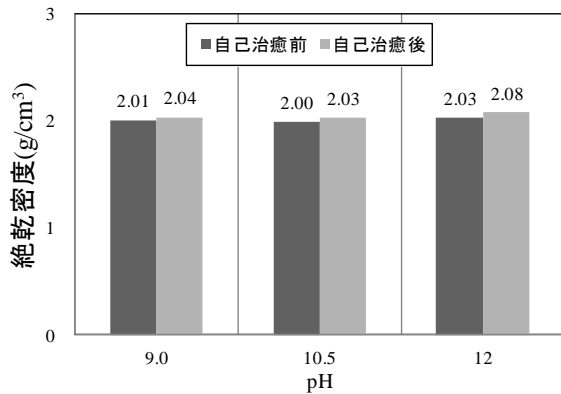


図-3 絶乾密度 (CH シリーズ)

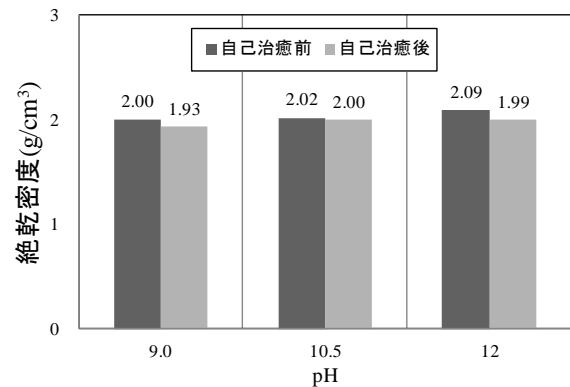


図-4 絶乾密度 (NH シリーズ)

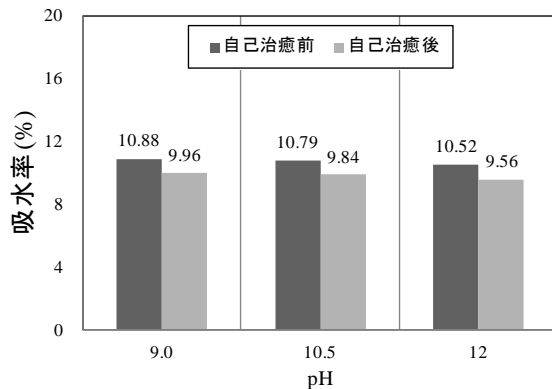


図-5 吸水率 (CH シリーズ)

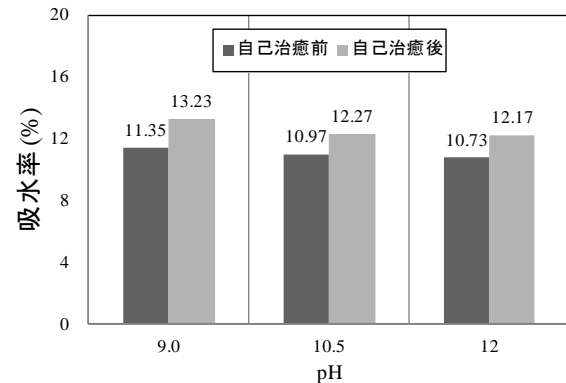


図-6 吸水率 (NH シリーズ)

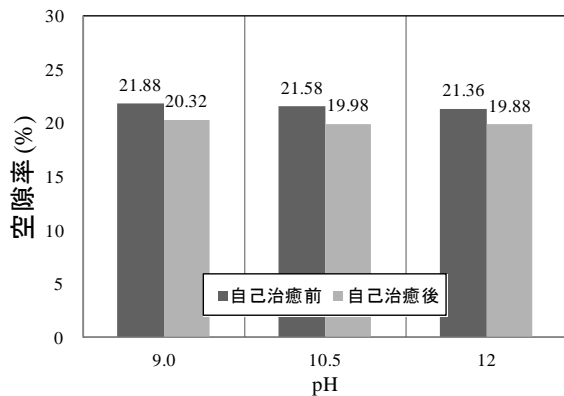


図-7 空隙率 (CH シリーズ)

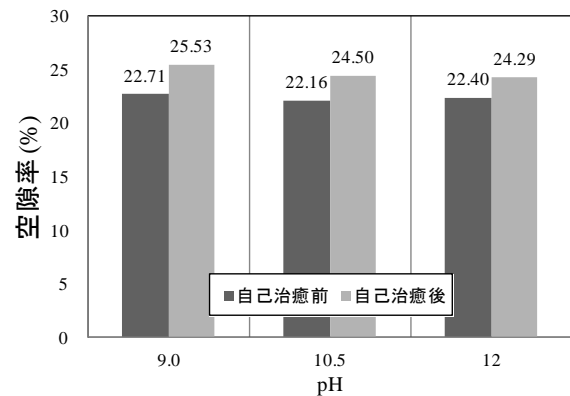


図-8 空隙率 (NH シリーズ)

図-3 から図-6 に各自己治癒条件における絶乾密度、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、吸水率は減少する傾向を示した。pH 条件ごとに比較すると、pH9.0 の場合は 1.4%、pH10.5 の場合は 1.5%、pH12.0 の場合は 2.4%の増加が見られた。一方、NH₃ 水溶液の場合は自己治癒前に比べ、自己治癒後の絶乾密度が減少し、吸水率が増加する傾向が見られ、pH9.0 の場合は 3.6%、pH10.5 の場合は 1.2%、pH12.0 の場合は 4.5%の絶乾密度の減少が見られた。

図-7、図-8 に CH シリーズ、NH シリーズの空隙率の算出結果を示す。CH シリーズにおいて、pH9.0 の場合に 7.1%、pH10.5 の場合に 7.4%、pH12.0 の場合に 6.9%の空隙率の減少を確認した。一方、NH シリーズにおいて、pH9.0 の場合に 11.0%、pH10.5 の場合に 9.6%、pH12.0 の場合に 7.8%の空隙率が増加し、すべてのケースで空隙率が増加することが確認できた。

図-9 に上述の結果から自己治癒に有利な CH シリーズにおける反応率の算出結果を示す。セメント中の Ca(OH)₂ がすべて反応して CaCO₃ に変化した場合の重量増加量を理論値とし、実際の重量増加量と比較して反応率を算出した⁷⁾。理論値の算出には以下の式を用いた。

$$W = (100 - 74) \cdot [Ca(OH)_2] \cdot (W_s - W_w) \quad (7)$$

$$R = \frac{\Delta W}{W} \times 100 \quad (8)$$

ここで、W : 理論値[g]、[Ca(OH)₂] : Ca(OH)₂ のモル濃度、ΔW : 理論値と実際の重量増加量の差[g]、R : 反応率[%]である。

結果より、pH9.0 では 33.2%、pH10.5 では 33.6%、pH12.0 では 34.4%の反応率を示し、pH が高くなるにつれて反応率は少し増加したが、pH の変化による差はほぼなく同等な傾向が見られた。

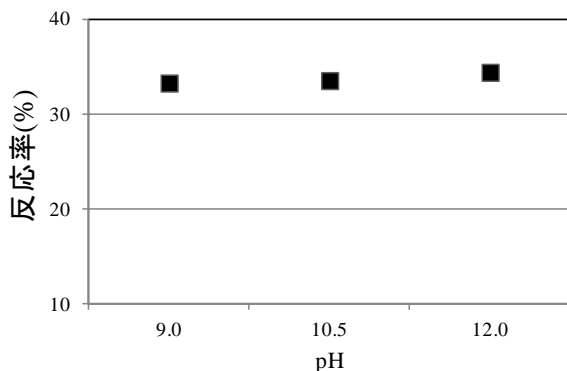


図-9 反応率 (CHシリーズ)

以上のことから、Ca(OH)₂ 水溶液を用いた場合と、NH₃ 水溶液を用いた場合で絶乾密度や吸水率、空隙率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 量の影響が大きいものと推察される。Ca(OH)₂ 水溶液の場合は、Ca²⁺が試験体内部に浸透することで自己治癒析出物である CaCO₃ の生成量が增大したと考えられ、特に pH12.0 の絶乾密度ではその傾向が顕著に表れていた。NH シリーズにおいて、絶乾密度が減少し、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⁷⁾。

3.2 空隙構造特性の変化

図-10 と図-11 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自己治癒前・後の各ケースにおける結果を示す。実験結果より、図-10 の細孔量と図-11 の累積細孔量では、細孔径 0.1~1μm 範囲では、自己治癒前と比べ、いずれの pH ケースにおいてもやや細孔側にピークがシフトしていることが観察された。また、細孔径 0.1~0.01μm 付近(毛細管空隙部)では、いずれの pH ケースも自己治癒前と比較して細孔量が少し増加する傾向を示した。

以上のことから、Ca(OH)₂ 水溶液を用いた場合、自己治癒前と比べ、pH が高くなるにつれて溶液中に存在している Ca²⁺の絶対量が多くなるため、CO₃²⁻の反応が促進され、CaCO₃ の生成量が增大し、試験体内部の空隙が充填されたものと考えられる。

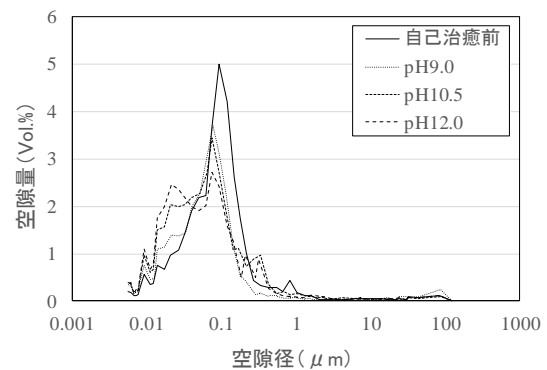


図-10 自己治癒前・後の細孔量

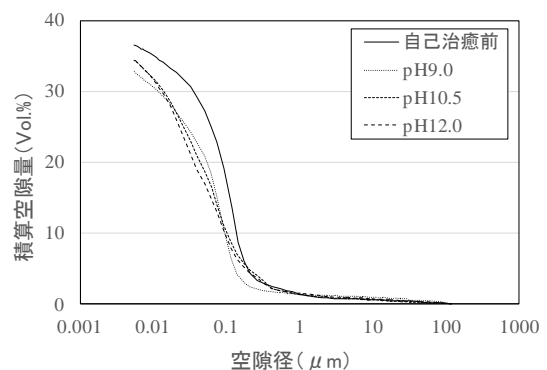


図-11 自己治癒前・後の累積細孔量

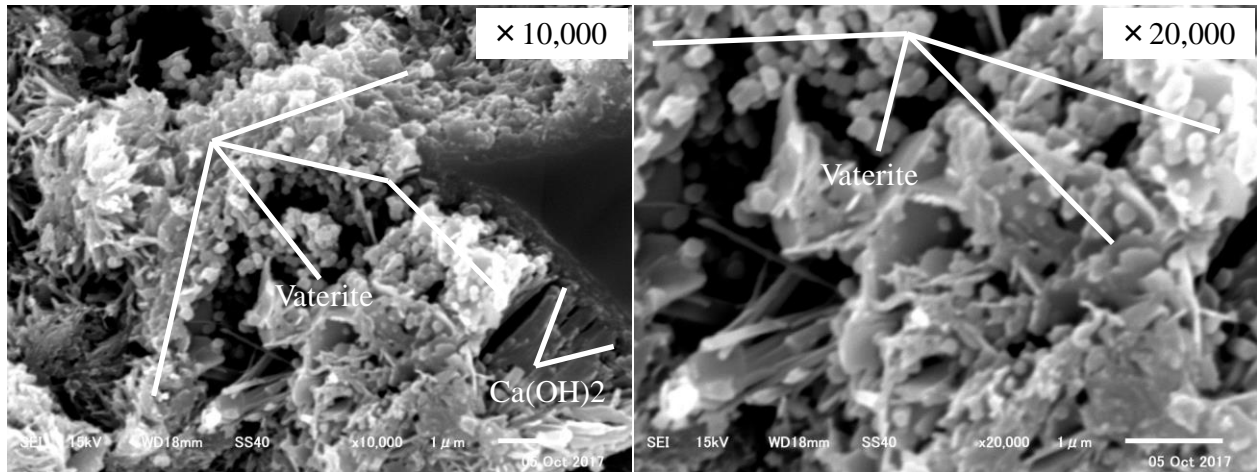


図-12 自己治癒析出物 (pH9.0)

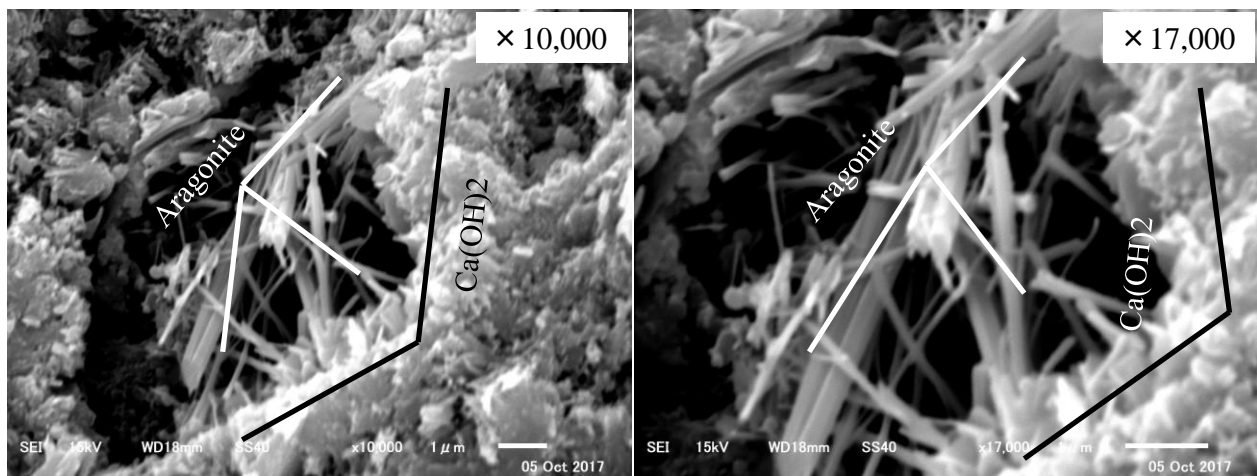


図-13 自己治癒析出物 (pH10.5)

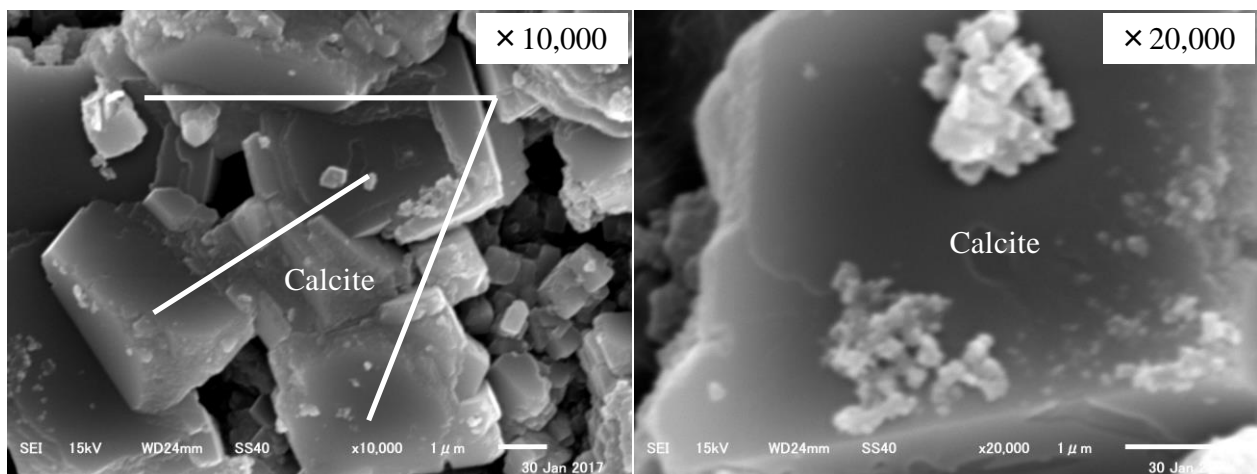


図-14 自己治癒析出物 (pH12.0)

3.3 CaCO₃ 結晶の観察

自己治癒の pH 条件を 9.0, 10.5, 12.0 に設定した Ca(OH)₂ 水溶液に 7 日間浸漬した試験体の SEM 観察写真を図-12, 図-13, 図-14 に示す。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, セメント水和物の中で Ca(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 Ca(OH)₂ が観察できた。これにより, 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、カルサイトに制御することが可能であると推測される。

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、既往の研究にて不明瞭であった pH 調整単独での結晶形制御を目的とした実験を行い、生成された CaCO_3 の結晶形制御の確認および評価を行った。以下に本研究における知見を示す。

1) Ca(OH)_2 水溶液による自己治癒の場合、 NH_3 水溶液より Ca^{2+} の絶対量が多いため、pH 条件にかかわらずセメントペースト硬化体内部への CaCO_3 の生成が多少増大した。それにより、自己治癒後の絶乾重量が自己治癒前と比較して増加し、吸水率は減少する傾向を示し、より効果的な自己治癒が可能であると考えられる。

2) Ca(OH)_2 水溶液の場合、pH を調整することにより、pH9.0 は主にバテライト、pH10.5 はアラゴナイト、pH12.0 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 に調整する場合、 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) 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) 佐々木 悠, 山田 洵, 崔 希燮, 西脇 智哉: 養生条件の違いが繊維補強セメント系複合材料のひび割れ自己治癒に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1660-1665, 2014
- 3) Neville A.M.: Properties of Concrete, Person Education Limited, Fourth Edition, 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) 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) 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.