

# 論文 異なる温度条件下で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<sup>\*1</sup>・崔 希燮<sup>\*2</sup>・井上 真澄<sup>\*3</sup>・崔 亨吉<sup>\*4</sup>

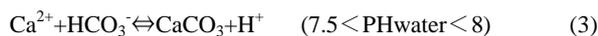
**要旨：**コンクリートは水分供給環境下において、ひび割れが十分に小さい場合に、再水和反応や炭酸カルシウム析出などによってひび割れが閉塞する自己治癒現象が確認されている。本研究では、セメント系材料に緻密な自己治癒物質を生成させるため、自己治癒に伴って生成される炭酸カルシウムの結晶形に着目し、温度条件が結晶形変化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として各種温度条件下にて自己治癒実験を行った。その結果、水酸化カルシウム水溶液とともにエタノールと酸化カルシウムを混合した水溶液を用いて温度の調節およびCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>ナノバブルの供給によって炭酸カルシウム結晶の制御が可能であることを確認できた。

**キーワード：**セメント系材料, 温度, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>ナノバブル, Ca<sup>2+</sup>, 炭酸カルシウム, バテライト

## 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として広く使用されている。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<sup>1)</sup>、そのひび割れからCl<sup>-</sup>やCO<sub>2</sub>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な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物質により閉塞する、いわゆる“自己治癒”という現象がある<sup>2)</sup>。これは、コンクリート中のCa<sup>2+</sup>が水中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>と反応することでCaCO<sub>3</sub>となり、これによりひび割れを修復する現象とされている。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。



著者らは、上述の自己治癒現象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とともに、自己治癒条件として飽和水酸化カルシ

ウム水溶液を用いることで試験体の表層だけでなく内部にも多量の炭酸カルシウム析出物を生成できることを報告している<sup>4)</sup>。一方、炭酸カルシウムの結晶は、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°Cではカルサイト、30~50°Cではバテライト、60°C以上ではアラゴナイトが生成されるとされている<sup>5,6)</sup>。セメントペースト中で水酸化カルシウムが空隙中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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が<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も脆弱であり、3種類の結晶形の中では最も衝撃に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、密度は小さいものの結晶サイズが小さいためひび割れや空隙の充填効果が高い。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、付加的にCa<sup>2+</sup>を供給することで自己治癒性能の極大化のための最適な条件の検討を行なった。図-1に本研究における自己治癒実験のプロセスを示す。

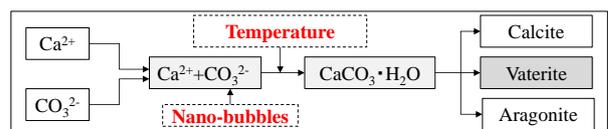


図-1 自己治癒プロセス

\*1 北見工業大学大学院 工学研究科社会環境工学専攻 (学生会員)

\*2 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)

\*3 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)

\*4 韓国韓国慶北大學校 工学部建築工学科准教授 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<sup>3)</sup>、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:  $3.16\text{g/cm}^3$ , 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、 $20\pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室内で材齢1日まで養生した後、 $20^\circ\text{C}$ の水槽内で材齢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比較評価することは困難であるため、図に示すような薄片を作製し、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形制御の評価を行った。試験体は、 $\phi 50\times 100\text{mm}$ の型枠にセメントペーストを打設し、材齢28日まで $20^\circ\text{C}$ 養生した後、コンクリートカッターを用いて厚さ4mmに切断し、この薄片を自己治癒前の試験体とした。

### 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、 $\text{Ca}^{2+}$ の付加的な供給を目的として飽和酸化カルシウム水溶液

(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)を用いた。既報告によれば、アルコールと酸化カルシウムを水溶液に用いることで $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{OH}^-$ との反応を遅延させて $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{CO}_3^{2-}$ の反応を促し、炭酸カルシウムの生成量を増大させる効果が期待できる<sup>7)</sup>。CE水溶液は、 $0.5\text{mol}$ -エタノール/ $\text{mol}$ - $\text{CaO}$ となるようにエタノールを先に酸化カルシウムと混合させた後、酸化カルシウムが飽和状態になるように水と攪拌して水溶液を作製した<sup>7)</sup>。また、 $\text{CO}_3^{2-}$ 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  $50\text{nm}$ )の $\text{CO}_3^{2-}$ を含有する超微細気泡を供給する方法を用いた。さらに温度は $20^\circ\text{C}$ とバテライトの生成条件である $40^\circ\text{C}$ の2水準で実験を行い、 $\text{pH}$ は12.0一定とすることで<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条件を設定した。(図-1参照)。

自己治癒方法は、図-3に示すようにヒーターを用いて温度管理( $20^\circ\text{C}$ または $40^\circ\text{C}$ )したCHまたはCEの溶液中にそれぞれ所定時間試験体を浸漬した後、 $\text{CO}_3^{2-}$ を含有するナノバブルが供給された水中に試験体を浸漬した。自己治癒溶液中における浸漬時間は、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4時間の一定とした。自己治癒溶液とナノバブル水を合わせた自己治癒期間は9h(I)、14h(II)、19h(III)、24h(IV)となる。

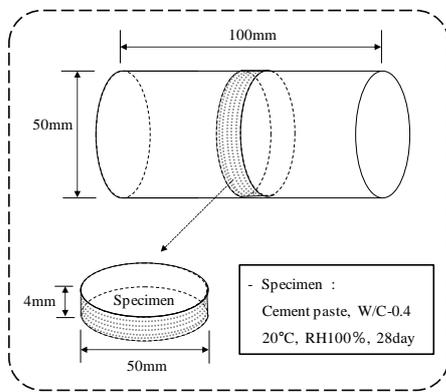


図-2 試験体概要

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	溶液	Ca(OH) <sub>2</sub> (CH)+ CO <sub>2</sub> Nano-bubble (CH) CaO+Alc (CE)+ CO <sub>2</sub> Nano-bubble (CE)	
	温度	20°C, 40°C	
期間	溶液浸漬時間 + Nano-bubble 供給 4 時間		
	CH, CE(5h) + CO <sub>2</sub> Nano-bubble(4h)	I	
	CH, CE(10h) + CO <sub>2</sub> Nano-bubble(4h)	II	
	CH, CE(15h) + CO <sub>2</sub> Nano-bubble(4h)	III	
	CH, CE(20h) + CO <sub>2</sub> Nano-bubble(4h)	IV	

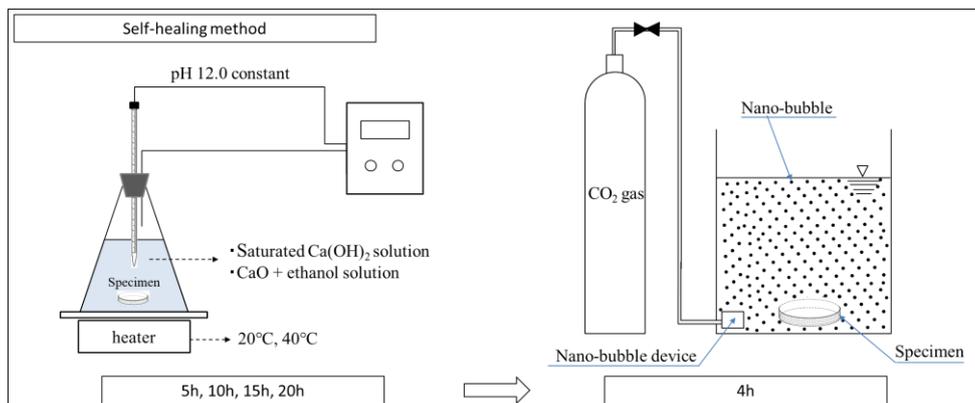


図-3 自己治癒実験方法

## 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、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。

まず、自己治癒溶液条件の影響を確認するため、4 ケースの自己治癒期間毎に自己治癒前後の試験体の絶乾重量から重量増加率を算出し、自己治癒による物理的特性変化を比較評価した。また、セメントペースト硬化体は、多量の空隙を持つ多孔質構造であることから、自己治癒前後の空隙量変化を評価するため、自己治癒期間IV(24h)の試験体を用いて自己治癒前後の絶乾重量および吸水率変化による空隙減少率を算出した。一方で、自己治癒前後の試験体の重量増加と Papadakis が提案する水和生成物の生成量および空隙率の理論的モデル<sup>8)</sup>の相関関係によって空隙減少率も算出した。この値と自己治癒実験の吸水率変化から算出した空隙減少率とを比較することにより、炭酸カルシウムへの結晶形変化による自己治癒充填効果を評価した。試験体の絶乾重量は 0.01mg まで測定できる電子天秤を用いて測定した。

また、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水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの量的変化の比較・評価を行った。さらに、自己治癒析出物である炭酸カルシウムの結晶形制御を確認するために、各ケースを走査型電子顕微鏡(SEM)分析にて評価した。TG-DTA および SEM は試験体から約 5mm × 5mm × 5mm の試料を採取し、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。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 物理化学的特性の変化

#### (1) 自己治癒による重量増加率

図-4 に自己治癒溶液条件および自己治癒期間毎に重量増加率を示す。各ケースの重量増加率は、自己治癒前の試験体の絶乾重量を基準として算出した。これを見ると、自己治癒温度条件に関わらず自己治癒期間を経るごとに重量増加率は上昇する傾向を示した。また、いずれの温度条件においても、重量増加率は CH シリーズより CE シリーズの方が大きくなった。温度条件で比較すると、温度条件 20°C よりも 40°C のケースの方が重量増加率は大きくなった。自己治癒期間IV(24h)の重量増加率を見ると、CE40 > CE20 > CH40 > CH20 の順番で大きい値となった。20°C と 40°C 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<sup>2+</sup>量は一定であってもセメント系材料においては高温になるほど Ca<sup>2+</sup>

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	重量増加率 空隙減少率	TG-DTA SEM 分析
B	自己治癒後		

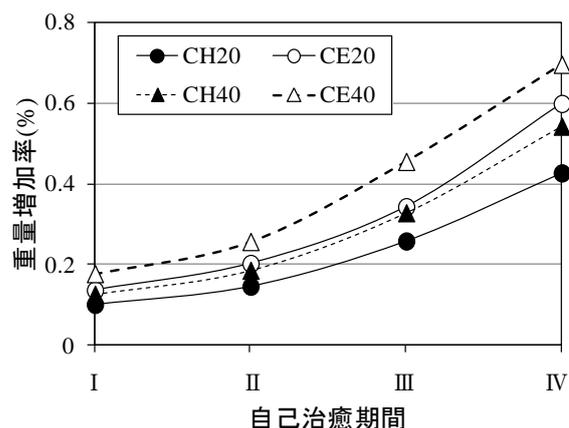


図-4 重量増加率

と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の反応速度が比較的早くなるために生成される自己治癒析出物である炭酸カルシウム量が増大したためと推測される。また、エタノールを自己治癒溶液に用いたことにより、Ca<sup>2+</sup>と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の反応がより促進され、CE シリーズの方が CH シリーズに比べて重量増加率が大きくなったものと考えられる。

#### (2) 炭酸カルシウムの空隙充填による空隙減少率変化

各ケースの炭酸カルシウムの空隙充填効果を把握するため、空隙減少率ΔPを自己治癒前後の空隙率から式(4)を用いて実験値として求めた<sup>4)</sup>。

$$\Delta P = \frac{P_A - P_B}{P_A} \times 100 \quad (4)$$

ここで、P<sub>A</sub>: 自己治癒前(A)の空隙率、P<sub>B</sub>: 自己治癒後(B)の空隙率である。

また、炭酸カルシウムの空隙充填効果をミクロ的に検討するため、Papadakis が提案する水和生成物の生成と空隙率に関する理論モデルを用いて、自己治癒後の炭酸化による空隙減少率を理論値として求めた<sup>8)</sup>。水酸化カルシウム(74[g/mol])は、炭酸カルシウム(100[g/mol])に変化する際に、1mol あたり 26g の重量が増加することから、この理論モデルに基づくと、自己治癒後にすべての水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化した時の重量増加率W<sub>total</sub>と反応率Rは式(5)、(6)より求めることができる。

$$W_{total} = (100 - 74) \cdot [Ca(OH)_2] \cdot (W_d + \Delta W_d) \quad (5)$$

$$R = \frac{\Delta W_d}{W_{total}} \times 100 \quad (6)$$

ここで、 $W_d$ ：自己治癒前の重量[g]、 $\Delta W_d$ ：自己治癒後の重量増加[g]である。

水酸化カルシウムの濃度は、水和理論モデルの式(7)、(8)をもとに求めた<sup>8)</sup>。

$$[Ca(OH)_2] = \frac{2}{3}[C_3S]_0 F_{C_3S} + \frac{1}{2}[C_2S]_0 F_{C_2S} - 4[C_4AF]_0 F_{C_4AF} - [C_3A]_0 F_{C_3A} + [C\bar{S}H]_0 \quad (7)$$

$$F_i(t) = 1 - \frac{[i]}{[i]_0} = 1 - (1 - k_{Hit}(1 - n_i))^{1/(1-n_i)} \quad (8)$$

ここで、 $F_i(t)$ ：時間 $t$ における物質 $i$ の反応分率、 $[i]$ 、 $[i]_0$ ：物質 $i$ の時間 $t$ における濃度および初期濃度[mol/m<sup>3</sup>]、 $k_{Hit}$ ：20°Cの時の物質 $i$ の反応速度定数[1/sec]、 $n_i$ ：フィッティングにより求めた値である。

最後に、自己治癒による空隙減少率 $\Delta\epsilon_{c_B}$ を、水和理論モデルの炭酸化による空隙率式<sup>8)</sup>を応用した式(9)を用いて算出した。

$$\Delta\epsilon_{c_B} = \frac{\Delta\epsilon_c \cdot \left(\frac{R}{100}\right)}{\epsilon_0 - \Delta\epsilon_H(t)} \times 100 \quad (9)$$

ここで、 $\epsilon_0$ ：フレッシュコンクリートの初期空隙率、 $\Delta\epsilon_H(t)$ ：水和反応による空隙減少率、 $\Delta\epsilon_c$ ：炭酸化による空隙減少率、 $R$ ：自己治癒前後の重量増加量を用いて式(6)より計算した反応率である。

図-5 に各ケースにおける自己治癒による空隙減少率を示す。図には空隙率より求めた実験値( $\Delta P$ )と重量増加量を用いて Papadakis 式より求めた理論値( $\Delta\epsilon_{c_B}$ )を比較した。その結果、実験値と理論値の差異は小さく、温度条件 20°C においては、CE シリーズは CH シリーズに比べて実験値は 5.0%、理論値は 4.4% 増加する傾向を示した。温度条件 40°C においても同様に、CE シリーズは CH シリーズに比べて実験値は 6.4%、理論値は 5.6% 増加する傾向を示した。これにより、エタノールと酸化カルシウムを混合した水溶液を用いた CE シリーズは CH シリーズに比べて、自己治癒による炭酸化反応が多少促進されたと考えられる。また、理論値と実験値は同様の傾向を示したことから、空隙減少率は Papadakis の提案する水和理論モデルを用いてある程度推測できると考えられる。しかし本研究では、自己治癒後炭酸化するのは水酸化カルシウムのみと仮定して計算を行ったため、定量的

な評価を行うには C-S-H ゲルやエトリンガイトなどの水和生成物を考慮する必要がある。

以上のことから、エタノールを酸化カルシウムに混合した水溶液を自己治癒に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。

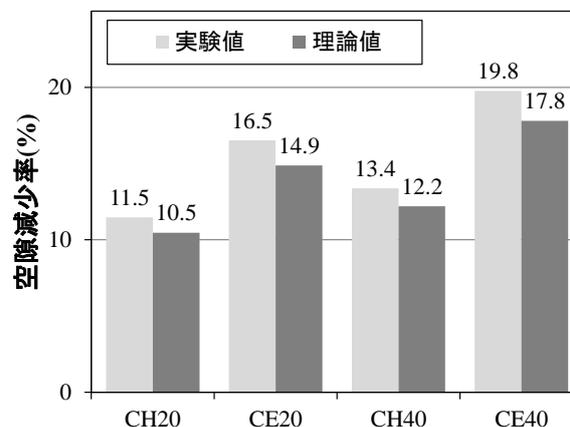


図-5 空隙減少率 (自己治癒期間：IV)

### 3.2 自己治癒析出物の評価

#### (1) TG-DTA

本研究では、自己治癒による析出物の化学的評価のため、TG-DTA による各ケースの自己治癒前後の水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの量的変化率について比較・評価を行った。

本実験では、アセトンに浸漬して水和停止を行った粉末試料(ケースIV)を直径 75 $\mu$ m 以下に調整した。試料重量は 10 $\pm$ 5mg、室温から 1000°C まで昇温速度 20°C/min とし、N<sub>2</sub> フロー環境下で熱重量分析を行った。また、TG-DTA の基準試料としてはアルミナ粉末を用いた。

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

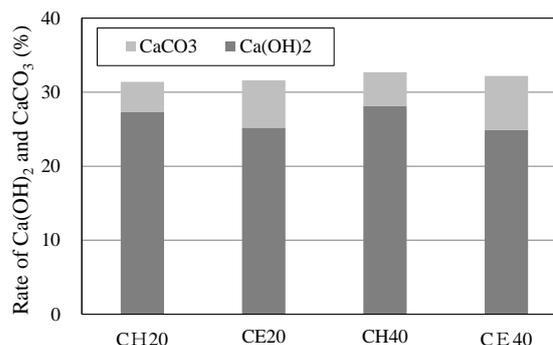


図-6 自己治癒析出物の比較

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。以上より、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ると考えられる。

## (2) 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、SEM を用いて各サンプル(CE)の SEM 分析を行った。図-7 に示すように、分析に用いる試料は自己治癒前後(ケースIV)の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。結晶形は、既往の文献<sup>3),5)</sup>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-8 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 ゲルやエトリンガイトなどの水和生成物結晶の生成を確認した。一方、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。

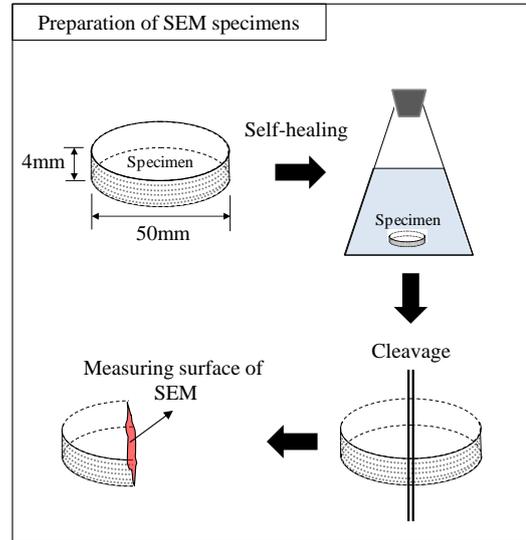


図-7 SEM 試料の採取方法

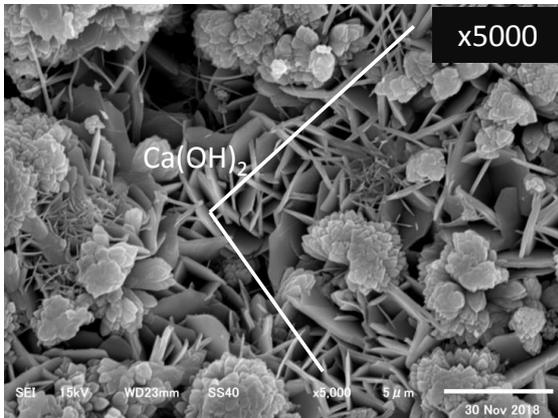


図-8 自己治癒前の水和生成物

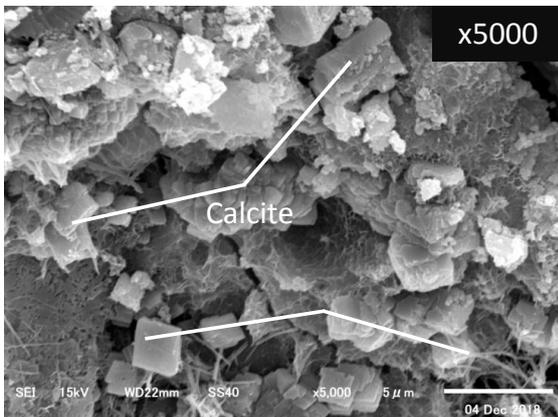
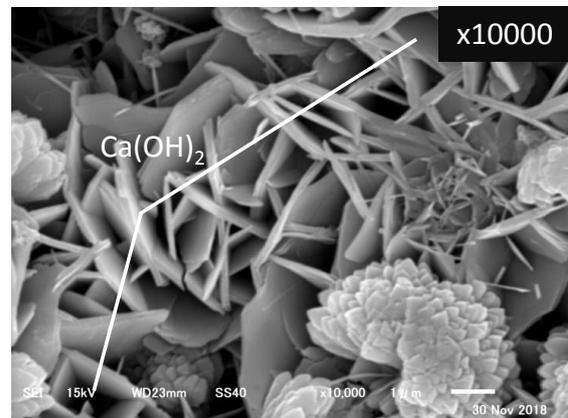
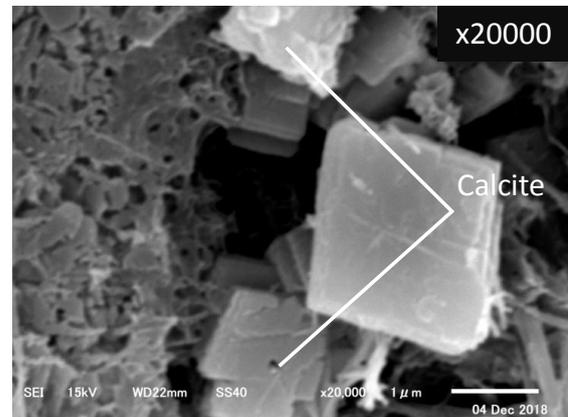


図-9 温度条件 20°Cにおける自己治癒析出物



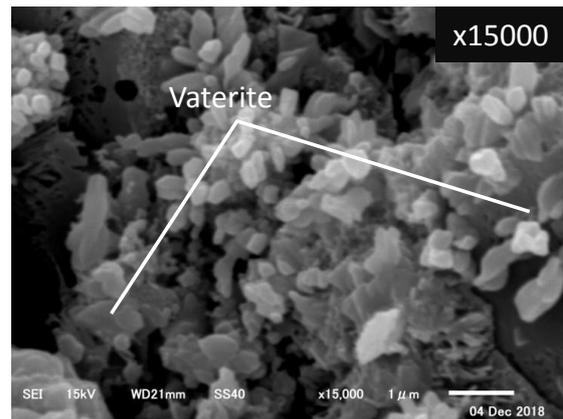
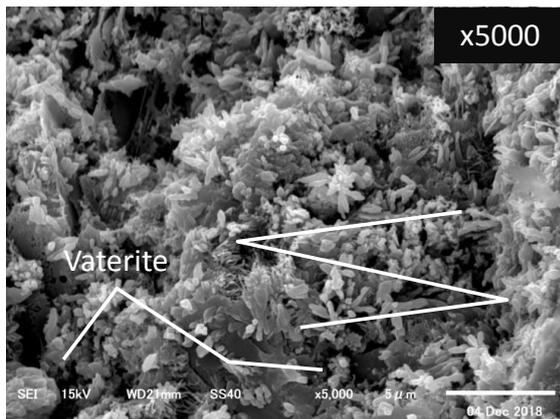


図-10 温度条件 40°C における自己治癒析出物

#### 4. まとめ

本研究では自己治癒による主な析出物である炭酸カルシウムの結晶に着目し、より緻密な自己治癒につなげるために、温度の調節とともに  $\text{CO}_2$  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) 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°C に調整した場合、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{CO}_3^{2-}$  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、試験体の重量増加率が増大したと考えられる。
- 2) いずれの自己治癒溶液条件を用いても温度を調節することにより、温度条件 20°C ではカルサイト、温度条件 40°C 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, 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) Choi, H, Inoue, M, Sengoku, R : change in crystal polymorphism of  $\text{CaCO}_3$  generated in cementitious material under various pH conditions, construction and building materials 188, 2018
- 5) Matsumoto, M, Fukunaga, T, Onoe, K : 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) 小島芳行, 川野辺晃正, 安江任, 荒井康夫：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) 中山勝洋, 昌子智由, 牧野和孝：生石灰から生成した消石灰粉末の比表面積に及ぼすアルコール添加の影響—アルコール—水二段処理調整法—, 素材物性学雑誌, 第 14 卷, 第 1/2 号, 2001
- 8) Papadakis, V, Vayenas, C, Fardis, M : Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, ACI Mater. J. 88-M24(1991)186-196