自己治癒によるセメント系材料の微細ひび割れ制御に関する基礎的研究

The fundamental study of the micro crack control of cementitious materials by self-healing

北見工業大学	工学部	社会環境工学科	○学生員	鎌田美佳	(Mika Kamada)
北見工業大学	工学部	社会環境工学科	正員	崔希燮	(Choi Heesup)
北見工業大学	工学部	社会環境工学科	正 員	井上真澄	(Masumi Inoue)
北見工業大学	工学部	社会環境工学科	正 員	岡田包儀	(Kaneyoshi Okada)

1. はじめに

コンクリートおよびセメント系建材は、現代社会にお いて建築物および土木構造物を構築するための非常に重 要な建設材料として使われてきており、今後のコンクリ ートを代替する建設材料はほとんど無いと判断される。 一般にコンクリートは圧縮強度に比べて引張強度が低い 材料であるため、コンクリート構造物でのひび割れ発生 は不可避である。我が国では、このようなひび割れに対 して、許容ひび割れ幅以下であれば構造的耐久性の側面 で大きな問題とならないと評価されている 1)。しかし、 コンクリートの微細ひび割れは構造物の安全性能を直ち に低下させることにはならなくとも、微細なひび割れか らコンクリート内部に CO,や CIなどといった劣化因子 が浸透すると同時に、耐久性の評価指標となる透水性の 増加を招く²⁾。これらの劣化因子が繰返し浸透すること によりひび割れ幅が拡大およびコンクリートの劣化を加 速させ、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。

一方、水分供給を受ける環境下において、微細ひび割 れを含むコンクリートのひび割れの一部が、独自の水和 反応または再水和反応から生成された析出物の充填によ って閉塞する現象として自己治癒がある³⁾。コンクリー トの修復メカニズムは、コンクリート中の Ca²⁺が水に 溶けた CO₃²と反応することで CaCO₃となり、これによ りひび割れが修復するとされている 3)。以下にカルサイ トの結晶の反応式(1)~(3)を示す。

$H_2O+CO_2 \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \Leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$		
$Ca^{2+}+CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_3$	(PHwater>8)	(2)
$Ca^{2+}+HCO_{3}^{-}\Leftrightarrow CaCO_{3}+H^{+}$	(7.5 <phwater<8)< td=""><td>(3)</td></phwater<8)<>	(3)

自己治癒は、ひび割れ面で新たに生成される炭酸カル シウムとともに、C-S-H 水和物とエトリンガイトや水酸 化カルシウム等の水和物と密接な関係がある³⁾。この自 己治癒現象によって、コンクリートのひび割れを減少さ せ、CIや CO,等の侵入を遅延することができ²⁾、ひび 割れの発生および進展により増加した透水性をある程度 回復させることができる。また、凍結融解によって劣化 したコンクリートの動弾性係数の回復が可能であり、コ ンクリートの強度もある程度回復ができる²⁾。従って、 ひび割れを自己治癒により自律的に修復することができ れば、コンクリート構造物の維持管理の負担軽減や長寿 命化に大きく寄与しうる。またこの現象により、ひび割 れが発生した初期段階で対処することができ、コンクリ ート構造物の性能低下の抑制に繋がる。なお、自己治癒 現象に関する既存の研究では、一般的なコンクリートに おいて 0.1mm 程度のひび割れであれば自己修復すると 報告されている⁴⁾。

本研究では、セメントペースト硬化体を用いて、乾燥 作用により導入した微細なひび割れを対象に自己治癒を 進め、自己治癒による物性変化および表面・内部の組織 変化、析出物の量を測定し、自己治癒性能を把握するこ とを目的とする。同時に、異なる条件で自己治癒を進め ることにより、効果的な自己治癒条件について検討する。

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 4、本実験ではセメントペース トを用いて、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 45%で試験体を製 作した。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±1℃の恒温室で24時間まで養生した後、2 日目から 20℃ の水槽で材齢 28 日まで水中養生を行った。 2.2 試験体概要

図-1 に本実験の試験体の製作およびひび割れ導入の 模式図を示す。セメントペーストを 40×40×160mm (L ×B×H)の型枠に打設した。材齢28日まで養生した後、 側面をエポキシ樹脂によってシーリングし、カッターに より 5mm ずつスライス後、アセトンに浸漬させ水和停 止を行った。その後 105°C の乾燥炉で 24 時間乾燥させ、 乾燥作用による 0.1~0.01mm 程度の収縮ひび割れを導入 し、自己治癒前の試験体とした。



図-1 試験体の製作およびひび割れ導入の模式図

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、水(水道水)および水酸化カルシウム (以下、Ca(OH)₂)水溶液、それぞれに CO₂マイクロバ ブルを加えたものを溜めた水槽を用意し、ここに試験体 を浸漬することにより、各々の自己治癒性能を評価した。 ここで、Ca(OH)₂水溶液は、飽和 Ca(OH)₂水溶液のカル シウムイオン (Ca²⁺)が自己治癒を促進させること⁵⁾、 CO₂マイクロバブルは、自己治癒を促進させること⁵⁾、 CO₂マイクロバブルは、自己治癒時の炭酸イオン(CO²⁻) の供給量の増大により修復が促進されることが報告され ており⁶⁾、本研究でも自己治癒機能を極大化させるため 使用した。既往の研究より⁷⁾、自己治癒期間は7日間と 設定し、水温は 30°C に保ち自己治癒を進めた。水温を 30°C に保持した理由は、自己治癒によって生成される 炭酸カルシウムの結晶型が温度調節により制御できると いう既存の研究から⁸⁾、空隙率の少ないバテライトを生 成させる目的で実験条件として採用した。

表一1 実	験因子お	よび条件
-------	------	------

実験因子および条件				
試験体:セメントペースト硬化体				
	Water(水道水)	W	pH 7.0	
自己治癒	Ca(OH)2水溶液	Ca	pH 11.7	
条件	Water + Micro-bubble	W+MB	pH 6.1	
	$Ca(OH)_2 + Micro-bubble$	Ca+MB	pH 8.8	
温度:30°C				
自己治癒期間:7日間				
ひび割れ:乾燥作用による収縮ひび割れ(105℃、24時間)				

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 (ひび割れ導入直後)と手順 B (自己治癒後)で密度と 質量を測定し、その変化率を算出した。また、自己治癒 による試験体表面および内部の組織変化の評価方法とし て、マイクロフォーカス X 線 CT スキャンを用いた試験 体内部の 3D 画像によって、各々試験体の組織変化を観 察した。試験体内部について、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り、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。また、 自己治癒による析出物の量を評価する方法として、示差 熱熱重量分析装置 (TG-DTA)を用いて、自己治癒前後 の試験体の水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの測 定を行った。

3. 実験結果および考察

表-2 実験手順・内容

3.1 自己治癒による物理的特性の変化(密度・質量)

図-2 に自己治癒後の密度変化率を示す。自己治癒前 に比べ、すべての条件で密度が増加する傾向にある。水 のみを供給した場合(W)を基準にして、密度変化率が Caでは約33%、W+MBで約27%、Ca+MBで約37%の 増加を確認した。図-3に自己治癒後の質量変化率を示 す。自己治癒前に比べ、質量変化率は密度変化率とほぼ 等しい傾向を示した。水のみを供給した場合(W)を基 準にして、密度変化率がCaでは約26%、W+MBで約 19%、Ca+MBで約42%の増加を確認した。このような 密度と質量の変化は、導入した微細ひび割れ部分に付着 あるいは析出した物質によるものと判断される。さらに、 Ca(OH)₂水溶液およびCO₂マイクロバブルによるCa²⁺と CO₃²⁻の供給が炭酸カルシウムの生成を促し、ひび割れ 部分に析出したことにより、密度と質量の増加に繋がっ たと考えられる。従って、Ca(OH)₂水溶液およびCO₂マ イクロバブルの供給は、自己治癒性能を向上させる効果 があると推定される。



図-3 自己治癒後の質量変化率

3.2 ひび割れ内部の空隙構造特性の変化

図-4 (a) ~ (d) に水銀圧入ポロシメーターによる細孔 分布の測定結果を示す。縦軸に試料 1g あたりの細孔容 積、横軸に細孔の直径として、試験体の空隙とともに残 った微細ひび割れの検出を試みた。その結果、試験体が 有する空隙の主な空隙層と推定される細孔直径 0.1µm 以下の範囲では、4 条件で明確な差異は観察されなかっ た。しかし、細孔直径 0.1~1µm 付近では、W と Ca で細 孔容積が増加する一方で、W+MB と Ca+MB では細孔

		評価項目		
手順	実験項目	自己治癒による	自己治癒による	百日公体长山临
		物理的特性変化	試験体表面・内部の組織変化	自己宿憩竹田初
А	自己治癒前	密度および	У 绚 СТ - МІ Р	
В	自己治癒後	質量の変化		

平成27年度 土木学会北海道支部 論文報告集 第72号





図-4 MIP 測定結果

容積の変化がほとんど観察されなかった。これにより、 試験体に生じた主なひび割れが細孔直径 0.1~1µm 付近 の空隙層に含まれ、W と Ca の試験体に残存するひび割 れが検出されたと推定される。一方、W+MB と Ca+MB の試験体では、細孔直径 0.1~1µm 付近の空隙層がほと んど検出されなかったことから、細孔直径 0.1~1µm 付 近のひび割れおよび空隙が自己治癒による析出物および 再水和によって修復閉塞したと考えられる。

3.3 ひび割れ内部のミクロ的考察

図-5にX線CTスキャンの画像解析の領域を示し、 図-6には乾燥作用により試験体に導入したひび割れ幅 の計算方法を示す⁹⁾。X線CTスキャンにより得た画像 は、撮影した試験体の断面画像を3次元で再構成したも のである。画像を構成する最小要素ボクセルによって画 像からひび割れ幅を測定・計算し、導入した収縮ひび割 れが 0.01~0.1mm 程度のものであることを確認した。図 -7にX線CTスキャンの画像解析結果を示す。ここで、 3.2節の空隙構造の結果に基づき、自己治癒後のX線 CTスキャンの比較対象(WとCa+MB)を選定した。こ れら試験体の2Dおよび3D画像から、自己治癒前(SH-B)のひび割れの様子とWおよびCa+MBの条件による 自己治癒後のひび割れの様子を観察した。ただ、本実験 の自己治癒前(SH-B)と自己治癒後(W、Ca+MB)では 試験体の種類が異なるものを使用した。

図-7 の画像では、密度によって色が変化し、密度が 低いほど黒く表示され、高いほど白く表示されている。 自己治癒前 (SH-B)の画像では、黒く表示されるひび割 れ面が 2D および 3D の画像ではっきりと確認される。 これに対し、自己治癒後の W では、2D 画像でひび割れ とみられる密度差は観察されないが、3D 画像ではひび 割れ面とみられる密度差のある部分が確認された。一方 で Ca+MB の試験体では、2D および 3D 画像ともにひび 割れ面とみられる密度差のある部分は確認されなかった。 これは、Ca(OH)₂ 水溶液の Ca²⁺と CO₂マイクロバブルが 供給されたことにより、自己治癒による析出物が表面だ



図-6 ひび割れ幅の計算方法⁹⁾

けでなく内部に至るひび割れ部分でも生成し、ひび割れ を閉塞させたものと考えられる。

3.4 自己治癒析出物の化学的評価

図-8 に TG-DTA 分析による自己治癒前後の Ca(OH)₂ (CH) および CaCO₃ (CC) の構成比の算出結果を示す。 すべての自己治癒条件で、自己治癒前 (SH-B)よりも Ca(OH)₂ の量は減少し、W と Ca の条件下で 2~3%、 W+MB と Ca+MB の条件下では 6~7%の 減少が確認された。同時に W+MB と Ca+MB においては、CaCO₃ の占める割 合が大きく増加した。この結果より、 W+MB と Ca+MB の条件下では、CO₂マ イクロバブルによって供給された CO₃²⁻ が、Ca(OH)₂ の Ca²⁺との反応を促し、 CaCO₃をより多く生成したと考えられる。

4. まとめ

本研究では、乾燥作用による 0.01~0.1mm 程度の微細な収縮ひび割れ を有するセメントペースト硬化体を水分 供給下に置き、その自己治癒性能を把握 することを目的とした。試験体に生じる 物理的特性の変化の測定、ミクロ的な観 察による試験体表面および内部の組織変 化の評価、そして自己治癒による析出物 を化学分析することにより、自己治癒性 能について比較・評価を行った。以下に 本研究における知見を示す。

 いずれの自己治癒条件によっても微 細な収縮ひび割れ(0.01mm 以下)の修 復が可能である。

2) ひび割れの修復は表面だけでなく内 部に及ぶことを確認できた。

 化学分析の結果から Ca²⁺と CO₃²⁻の供 給が CaCO₃の生成に影響を及ぼし、ひび 割れの修復を促すものと考えられる。



参考資料

 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) Stefan Jacobson (1996a) Effect of cracking and healing on chloride transport in OPC concrete, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.6, pp.869-881.

3) NevilleA.M. : Properties of Concrete, Person Education Limited, p.328, 1995



図-7 X線CTスキャンによる画像解析結果

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) Haoliang Huang, Guang Ye : Self-healing of cracks in cement paste affected by additional Ca2+ ions in the healing agent, Journal of intelligent Material Systems and Structures, 1-12, 2014.03

6) Han-sic Kim, etc. : Fundamental Study on Recycling of Lowquality Recycled Fine Aggregateusing Carbonated Nanobubble Water, Proceedings of first international Conference on concrete sustainability, S3-1-4, 2013

7) Heesup Choi, etc. : The Fundamental Study of the Performance Evaluation of Composite Self-healing of Concrete Using PVA Fiber, Proceedings of The International Conference on Environmental and Civil Engineering Innovation 2015, TA5018, 2015.11

 8) Masakazu Matsumoto: Polymorph control of calcium carbonate by reactive crystallization using microbubble technique, Chemical Engineering Research and Design, Vol.88, pp.1624-1630, 2010
9) 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