

報告 海水で練混ぜた高炉スラグモルタルの自己治癒特性に関する考察

人見 尚^{*1}・竹田宣典^{*2}・一瀬賢一^{*3}

要旨：結合材として普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を用い、練混ぜ水に海水を用いたモルタルにひび割れを導入し、28 日間の通水試験を用い自己治癒特性について評価を行った。モルタル供試体に対する通水試験では、モルタルのひび割れ部の空隙に新たな水和物が生成することが観察された。上水で練り混ぜた普通ポルトランドセメントによるモルタルでは自己治癒は一部に留まり、高炉スラグ微粉末を結合材に加え練混ぜ水に海水を用いたモルタルの自己治癒性の高いことが確認された。ひび割れの自己治癒は、周囲のセメント硬化体を原材料とする新たな水和物の生成によると推察される結果を得た。

キーワード：自己治癒、高炉スラグ微粉末、海水、通水試験、X 線 CT

1. はじめに

コンクリートのひび割れの発生の原因は、硬化時の部材内外の温度差によるものや、脆性材料からなる複合材料であるために供用時の引張り荷重によるものと考えられる。コンクリートの美観や強度を損ねるひび割れの補修や予防には多くの努力が払われている。

コンクリートのひび割れが自然に補修されることは、コンクリートの自己治癒と呼ばれている。コンクリートの自己治癒に関しては、多くの研究がなされてきている。細田らの膨張材の大量使用¹⁾の例や、谷口らのフライアッシュセメント²⁾および複数の混和材による岸らの方法³⁾が挙げられる。筆者らは、高強度コンクリート用セメントを用いたモルタルについて X 線 CT による自己治癒の観察を行い、普通ポルトランドセメントモルタルに比べ優れた自己治癒性能を持つことを確認した⁴⁾。

練混ぜ水に海水を用いたコンクリートがされている⁵⁾。このようなコンクリートでは内在する海水由来の成分とセメント成分との反応により二次鉱物の生成が期待されるため、ひび割れ部の自己治癒効果が期待される。しかし、海水練りセメント系材料のひび割れ自己治癒を報告した例はほとんどない。

本報告では、高炉スラグ微粉末を用い、練混ぜ水に海水を用いたモルタルを用いた、非破壊観察によって、ひび割れ内部の修復についての実験結果について述べる。供試体には、人工的にひび割れを導入し、流速を制御した条件での 28 日間の通水試験を行い、ひび割れ部の自己治癒状態について、試験前後の X 線 CT による観察を行った。

2. 試験の概要

2.1 供試体の仕様

導入したひび割れに通水した場合の、海水を用いたモ

ルタルの配合の違いや混和材料の効果を評価するために、通水試験を行った。供試体の配合を表-1 に示す。通水試験に供した供試体は、普通ポルトランドセメント(以下、OPC と略記)50%、高炉スラグ微粉末(以下、SG と略記)50%)に緻密さの向上が期待される混和材(記号として P と表記)を混合したもの(以下、CB50P と略記)、高炉セメント B 種にシリカフェューム(以下、SF と略記)を 15%置換したもの(以下、CBSF15 と略記)および CBSF15 に混和材を混合したもの(以下、CBSF15P と略記)の 3 種とし、S/C=3.0 で作製した。比較として上水(以下、W と略記)で練混ぜた、S/C=2.0 で材齢 2 年の OPC を加えた。

供試体に用いたモルタルは、練混ぜ後、直径 5cm、高さ 10cm の円筒型枠に打込み、24 時間の封かん養生後、脱型し、20℃の水中養生を行った。材齢 330 日において、供試体を直径 5mm で高さが 6～7mm の円筒形に加工後、無水アルコールに浸漬し水和を停止させた。試験直前に熱収縮チューブの中心に供試体、両端に通水用のシリコンチューブを配置し、ドライヤーで加熱し供試体とシリ

表-1 使用材料一覧

材料名	記号	諸元
セメント	C	普通ポルトランドセメント、密度 3.16g/cm ³ 、表面積 3300cm ² /g
高炉スラグ	SG	密度 2.89g/cm ³ 、表面積 4180cm ² /g
シリカフェューム	SF	密度 2.20g/cm ³ 、表面積 2000000cm ² /g
細骨材	S	密度 2.62g/cm ³ 、千葉県木更津市産 砕砂
上水	W	水道水
海水	SW	静岡県沿岸で採取
混和材	P	カルシウム系混和材

*1 株式会社大林組 技術本部 技術研究所 生産技術研究部 副主任研究員 博士(工学) (正会員)

*2 株式会社大林組 技術本部 技術研究所 生産技術研究部 上席研究員 博士(工学) (正会員)

*3 株式会社大林組 技術本部 技術研究所 生産技術研究部長 博士(工学) (正会員)

コンチューブを固定した。さらに、固定した供試体に万力を用い、割裂によりひび割れを導入した。写真-1 に供試体の外観およびひび割れ位置、通水方向を示す。

2.2 通水試験の概要

写真-2 に通水試験装置を示す。通水試験装置は、供試体と通水液タンクとロータリーポンプより構成され、それぞれはシリコンチューブでつながれている。通水液タンクからロータリーポンプで吸引された通水液は、供試体を強制的に通過するように設定されている。通水液は、イオン交換水を用い、供試体と通水液タンクの通水液の液面の水頭差は 10cm となるように設置し、通水量は 1 時間あたり 3～5ml とした。た。通水期間は 28 日間とした。通水液タンクには 1000ml の通水液を貯めるようにした。通水液タンクの上面は解放条件としたため、蒸発などで通水液量が変化しないように、補充を行い水位を一定とした。

2.3 X 線 CT

X 線 CT は、放射光科学研究施設の高輝度光科学研究センター (SPRING-8) に設置されているビームライン BL20B2 の X 線 CT 装置を用いた。写真-3 に撮影中の供試体を示す。この装置では、回転ステージ上で角度を変えて撮影された供試体の 0° ～ 180° までの 1500 枚の X 線透過像の集合体を得られる。これを入力値として、数値計算を行うことにより供試体の断面図を得られる。

明瞭な断面図を得るには、より多い透過像枚数と最適なエネルギーの設定が必須である。コンクリート構成元素と空気の X 線の透過割合の比較より、X 線の照射エネルギーとして 15～25keV が適している³⁾が、事前の検討より直径が 5mm 程度の供試体を透過した X 線を十分に確保するため、本試験においては 25keV に設定した。同様の理由により、透過像数は 1500 とし、1 枚当たりの露光時間は 3.0 秒とした。得られる断面図を構成する画素寸法は $5.83\mu\text{m}$ であり、分解能はおよそ $12\mu\text{m}$ である。断面図は、それぞれ画素に含まれる材料の X 線の吸収度合いの違いが濃淡となって表示される。

X 線の吸収度合いは画素に含まれる物質の密度と分子量の積で定まり、この値を X 線吸収係数と呼び、断面図中ではこの値が大きいほど明るい色調で表示される⁶⁾。例えば空気はほとんど X 線を吸収しないため、ほぼ黒の表示となる。X 線吸収係数の単位は $[1/\text{cm}]$ である。セメント硬化体中の水和物はおよその分子量と密度が推定されており、ここから水和物の X 線吸収係数を求めることができる⁷⁾。すなわち、断面図の X 線吸収係数と明るさのヒストグラムは、水和物や空隙の分布の重ね合わせによるものと考えられる。この考えに基づき、筆者らが材齢の異なる OPC のセメント硬化体について調べ、画素寸法が $0.5\mu\text{m}$ の高分解能 X 線 CT については、分子量と

表-2 供試体の配合

	W/B	s/c	単位量 $[\text{kg}/\text{m}^3]$						
			SW	W	C	SG	SF	S	P
CB50P	50	3.0	253		253	253	-	1518	13
CBSF15	50	3.0	252		213	213	75	1504	—
CBSF15P	50	3.0	252		213	213	75	1504	13
OPC	50	2.0		305	610			1220	—

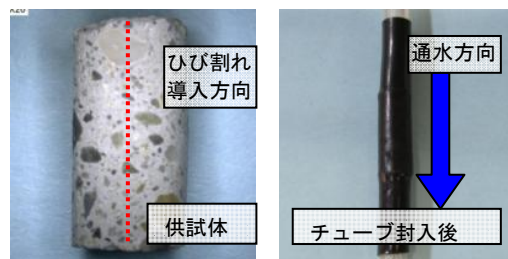


写真-1 供試体の外観



写真-2 通水試験装置

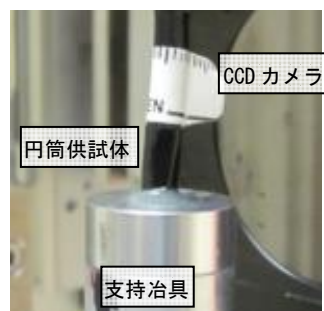
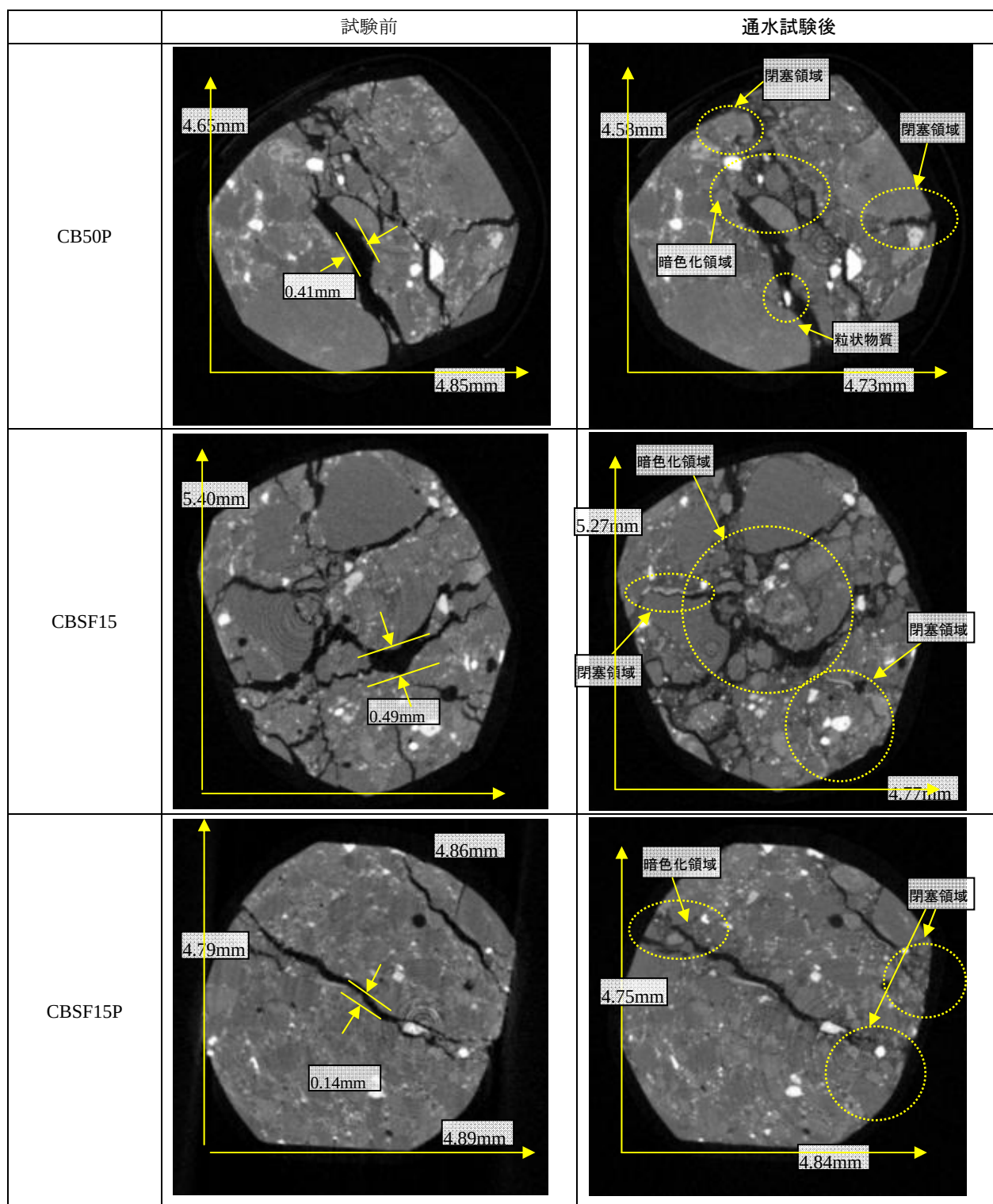


写真-3 X 線撮影中の供試体

密度から推定される水和物と X 線 CT の画像の明るさから得られる水和物とが一致し、硬化体に含まれる水和物の 2 次元的なマッピングができる可能性を示した⁸⁾。

照射エネルギーを高くした場合は、セメント硬化体や細骨材の X 線吸収係数が 2～5 $[1/\text{cm}]$ といった低い範囲に集中し、それぞれの明るさの分布に重なりが生じるために、硬化体部分に密度の低下が見られない限り、断面図からの硬化体部分と細骨材部分の判別は困難であった。



図－1 通水試験前後の供試体の断面図

3. X線 CT 観察結果

3.1 断面図の比較による通水の影響

通水試験前と 28 日間の通水後において X 線 CT による供試体内部の観察を行った。図－1 に供試体の通水前後の同一位置での断面を示す。

試験後の CB50P では、上部のひび割れと右側のひび割れで閉塞の領域が観測された。また中央のひび割れの下部に試験前には見られなかった白い粒状の物質が新たに

見られた。これは、通水により上流から移動した可能性も考えられる。また、中央のひび割れ上部付近では、硬化体部分に暗色化の傾向が確認された。

CBSF15 においても、図中にも示した閉塞部分として示したひび割れ部分の端部に明るい色調の、すなわち密度の高い析出物も確認され、自己治癒性の高いことを示す結果となった。また、ひび割れ周囲のセメント硬化体部分の暗色化傾向が認められた。

硬化体部分での暗色化の傾向は、ひび割れ周囲の硬化体部分のセメント硬化体部分が粗化し、変化を起こさない細骨材の色調の違い、すなわち X 線吸収係数の値の違いが目立つことによると考えられ、試験前後の断面図の比較により通水による組織の変化を把握できることが示されたと考える。

CBSF15P では、ひび割れ周囲の硬化体部分での色調の変化は見られず、画像からは最も粗化しにくい材料であると推察される結果となった。

3.2 考察

(1) 自己治癒の評価

自己治癒の発生した部位を特定するために、画像処理による自己治癒部分の抽出を行った。画像処理は、位置合わせを行った試験前後の断面図の画像データの差分より、試験前は空隙、試験後は硬化体となった部分を表示させた。画像処理のソフトには ImageJ および Stackreg を用いた。結果を図—2 に示す。

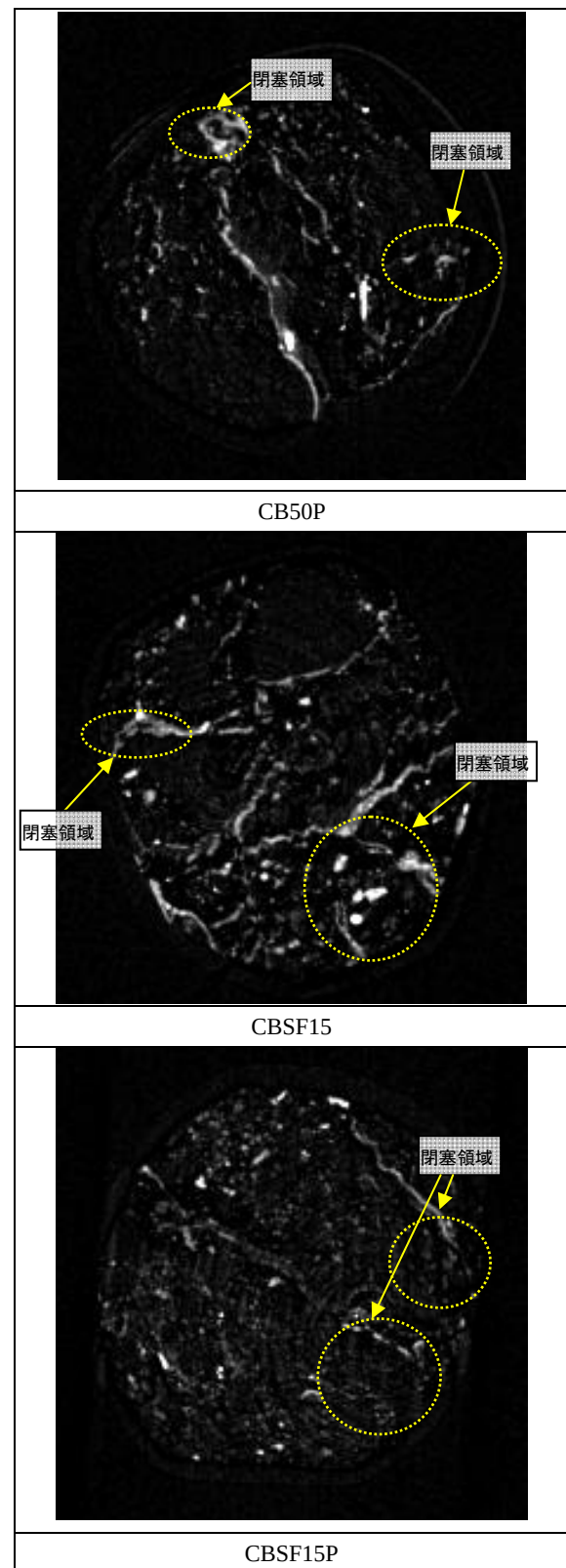
CB50P では、中心部の大きなひび割れの縁や右側のひび割れの狭い部で自己治癒が発生していることが推察される。これに比べ、CBSF15 では、自己治癒を示す表示が断面全体で見られた。CBF15P では、中央部のひび割れ部分でひび割れ幅の縮小と、端部におけるひび割れの閉塞傾向が見られた。また上部には CBSF15 と同様な水和物の析出が認められた。自己治癒の領域は、CBSF15 が最も大きい結果となった。

これら海水を練混ぜ水として作成したモルタルの自己治癒状況との比較例として、上水を練混ぜ水に用いた OPC モルタルの結果を示す。OPC モルタルは、ひび割れ導入後、28 日間の浸漬を行い、その前後について X 線 CT 撮影を行った。OPC の断面図を図—3 に、画像処理により浸漬後に自己治癒が発生した部分を抽出した結果を図—4 に示す。OPC のモルタルでは、わずかに中心部の一部で自己治癒の傾向が見られた。後述のように自己治癒の材料を結合材に求めるとすれば、OPC と比べやや結合材量の少ない練混ぜ水に海水を用いたモルタルでは、いずれも自己治癒の傾向が供試体全面で見られ、自己治癒性の高さが示されたと考える。

(2) 自己治癒に資する材料の由来

試験前後の断面図データの差分を求める画像処理によって試験後に空隙となった部分を求めることで、通水試験によって粗化した部分の抽出を行うことができる。図—5 に結果を示す。

CB50P および CBSF15 においては、中心部分で粗化した部分が多くみられた。また、粗化の領域は、自己治癒によるひび割れ閉塞領域の近傍に位置する傾向も見られた。このため通水による上流からの物質がひび割れに定着し自己治癒に至ったとするよりも、ひび割れ面から



図—2 画像の差分による自己修復部分の抽出

の新たな水和物の生成による可能性が高いと考えられる。これらの供試体では、自己治癒の傾向が活発であることを勘案すると、これらは、通水による水分を利用し、硬化体の一部を消費することによって自己治癒が発生したものと推察される。すなわち、ひび割れ周囲のセメント

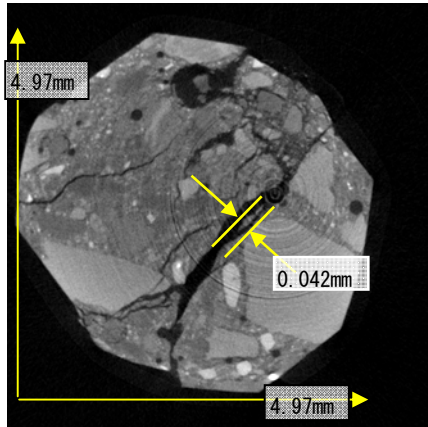


図-3 浸漬試験に供した OPC の断面

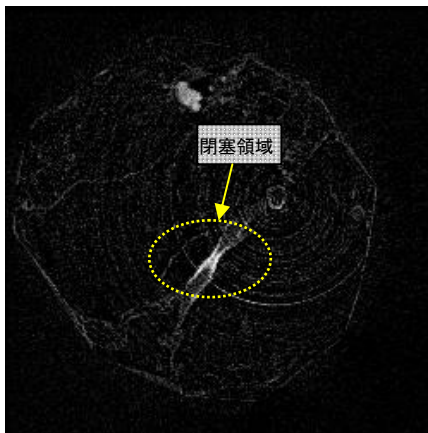


図-4 OPC の自己治癒部分の抽出

硬化体の一部が材料となり、ひび割れ閉塞などの自己治癒に寄与すると考えられる。一方、CHSF15P では、他の二つに比べ中心部での粗化した部分が少ない。

(3) 明るさの変化による材料変化の評価

自己治癒とセメント硬化体部分の粗化の傾向の呼応を判断するため、断面図に含まれる画素の明るさ、すなわち X 線吸収係数についてのヒストグラムをもとめ、各材料について比較を行った。

しきい値を変え、2 値化した断面図の観察の結果、通水前のモルタル断面では、およそ 3.5[1/cm] 辺りを境界にそれより大きなものは細骨材、それより小さなものはセメント硬化体である傾向を見出した。また、0.0[1/cm] を中心とした分布は、空気および空隙、6.0[1/cm] よりも大きい X 線吸収係数に該当するものは、密度の高さより未水和のクリンカーなどであると考えられる。

このヒストグラムを用いて、通水試験前後の各供試体の画素数のヒストグラムを比較した。ヒストグラムは、高さを変えおよそ 0.6mm ごとに取り出した断面図の 12 枚について求め、これを平均化した値を用いた。図-6～図-8 に CB50P、CBSF15 および CBSF15P の結果を示す。CB50P および CPSF15 において、1～3.5[1/cm] の範囲での画素数の増加が認められた。これは、もともと 2.0

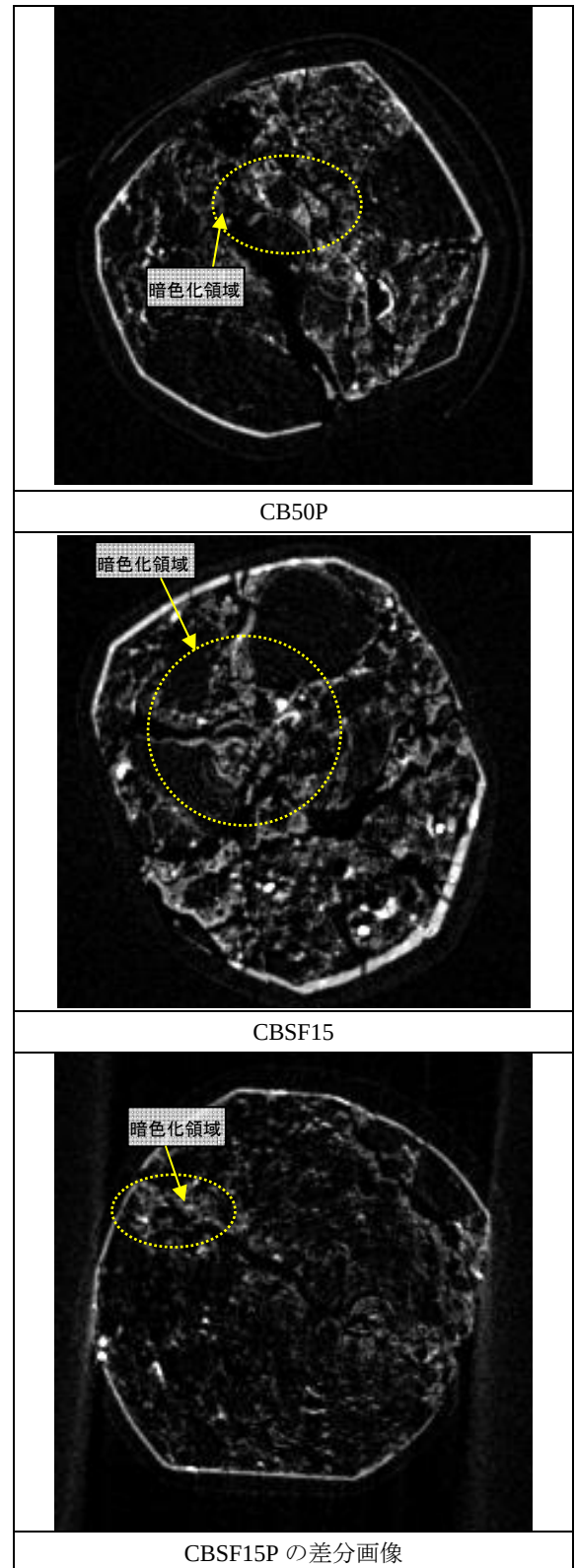


図-5 差分画像による溶脱部分の抽出

～3.5[1/cm] 付近のセメント硬化体部分の X 線吸収係数が低くなる傾向を示したことに対応すると考えられる。すなわち、これら 2 種の供試体においては通水により、自己治癒によりひび割れを閉塞させるため、硬化体の一部の材料を消費する傾向にあることに対応するものと考えられ、とくに CB50P ではその傾向が大きい結果となった。

CPSF15P においては、他の供試体と異なり、吸収係数の輝度の変化が見られなかった。この結果からは自己治癒の効果は海水、高炉スラグによるものか、混和材によるものかの評価は困難であるが、普通ポルトランドセメントに比べ、高い活性を示すことが分かった。

4. まとめ

海水を用いたモルタル供試体について、流れの速さを変えた通水試験を行い、以下の結果を得た。

- (1) 海水で練り混ぜたモルタル供試体では、いずれもひび割れ部の空隙に新たな材料の生成が見られた。
- (2) 上水で練り混ぜた普通ポルトランドセメントモルタル供試体では一部で自己治癒の傾向が見られた。海水で練り混ぜたモルタル供試体では、自己治癒性を持つ可能性の高いことが確認された。
- (3) 海水で練り混ぜたモルタル供試体では、ひび割れ周囲のセメント硬化体の一部が材料となり、ひび割れ閉塞などの自己治癒に寄与すると考えられる。

謝辞

本報告は、高輝度光科学研究センターSPRING-8 の課題研究(課題番号：2011B1839)によるビームライン BL20B2 における成果です。ここに明記し謝意を表します。

参考文献

- 1) 下村哲雄, 細田暁, 岸利治: 低水粉体比の膨張コンクリートのひび割れ自己修復機能, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.661-666, 2001
- 2) 藤原祐美ほか: フライアッシュを用いたモルタルの自己修復効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.303-308, 2007
- 3) 森田卓, 戸部良太, 安台浩, 岸利治: ひび割れ自己治癒組成物を用いた漏水防止対策に関する基礎研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.1577-1582, 2010
- 4) 人見尚, 片岡弘安: ひび割れ導入モルタルの X 線 CT による自己治癒過程の研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.645-650, 2010
- 5) 竹田宣典, 石関嘉一, 青木茂, 入矢桂史郎: 海水および海砂を使用したコンクリート(人工岩塩層)の開発, コンクリート工学, Vol.49, No.12, pp.17-22, 2011
- 6) 人見尚, 三田芳之, 斉藤裕司, 竹田宣典: SPRING-8 における X 線 CT 像によるモルタル微細構造の観察, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1,

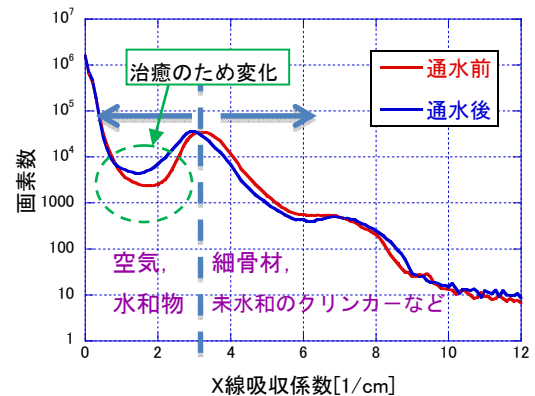


図-6 CB50P の通水前後のヒストグラム

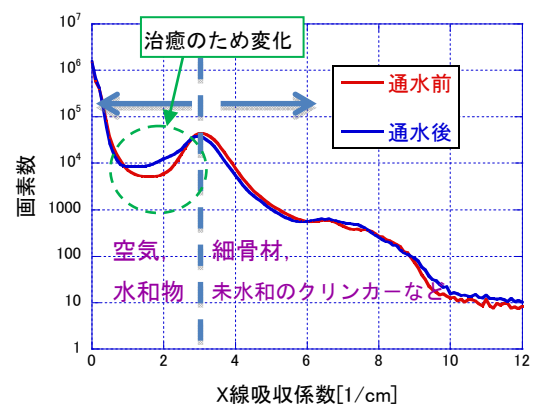


図-7 CBSF15 の通水前後のヒストグラム

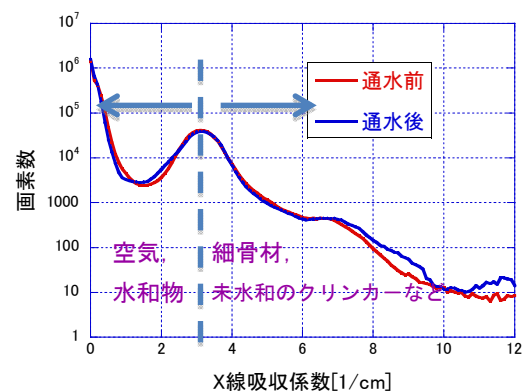


図-8 CBSF15P の通水前後のヒストグラム

pp.645-650, 2004

- 7) Stutzman P.: Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure, Cement and Concrete Composites, Vol.26, pp.957-956, 2004
- 8) 人見尚, 竹田宣典: X 線 CT によるセメント水和物の分析, 土木学会第 63 回年次学術講演会, pp.757-758, 2008