

報告 ケイ酸ナトリウムによるコンクリートの自己修復効果に関する研究

澁田 安浩^{*1}・田口 信子^{*2}・人見 尚^{*3}・片岡 弘安^{*4}

要旨：セメント由来の成分以外の化学物質を混入したコンクリートに関して、ひび割れの自己修復効果の比較・検討を行った。その結果、施工中および施工後の安全性を考慮して選定した化学物質のうち、pH の範囲にかかわらずコンクリート中のカルシウム塩の生成に有利だったのは、ケイ酸ナトリウムであった。そこで、ケイ酸ナトリウムを主成分とする特殊混和剤をコンクリートに混入した結果、圧縮強度に影響を及ぼすことなく、ひび割れ内の閉塞効果も確認することができた。また、ひび割れ内部を通過する流量が減少し、ひび割れの自己修復効果を有する可能性があることがわかった。

キーワード：自己修復、ケイ酸ナトリウム、練混ぜ、X線CT、透水係数

1. はじめに

コンクリートの自己修復に関する研究は、古くから着目されていたが、そのメカニズムを解明した研究は少なかった。近年になって、多くの研究¹⁾が行われるようになってきた。コンクリートにひび割れが発生した場合でも、セメント中の水酸化カルシウムが、自由水や浸入した水分を媒体とし、二酸化炭素と反応することにより炭酸カルシウムとなり、ひび割れを充填する効果があるとされる²⁾。また、ひび割れ内部では、浸入した水分でコンクリート自体が膨潤することによりひび割れ幅が小さくなり、微小な割れ欠けとともに目詰まり効果によってひび割れの自己修復が進むとされている³⁾。他にも、自己修復成分を含んだ粉体材料を混入したり、繊維を混入することにより、ひび割れ内部の架橋効果によってひび割れを修復する研究も進められている⁴⁾。

前述のように、ひび割れ内部に炭酸カルシウムを生成させることによって自己修復する方法もある²⁾。どんなひび割れに対しても修復できるとはいえず、ひび割れ幅が大きい場合やひび割れ内に流水速度が大きい場合には、炭酸カルシウムが生成しにくいこともある。また、コンクリート表面にケイ酸ナトリウムを主成分とする表面改質剤を塗布・含浸させ表面から数mmの範囲を硬質化する方法もある。ケイ酸ナトリウムを急結性薬剤としてセメント量の5%程度を混入し、高強度コンクリートの圧縮強度を早期判定する試みなどの事例⁵⁾もある。無機材料の分野においても、生物化学分野などで注目されているバイオミネラライゼーションという生物の機能を模倣するという考え方⁶⁾も広がりつつある。しかし、これまでカルシウム系以外の化学物質をコンクリートに混入する

ことにより、ひび割れの自己修復効果を確認された事例は報告されていない。

そこで、本報告では、あらかじめコンクリートにセメント由来でない化学物質を混入することにより、自己修復効果の確認を行い、比較・検討を行った。

2. 混入成分の検討

2.1 水溶液による検討

コンクリートのひび割れ内にとどまる自由水や外部から浸透してきた水は、コンクリート内部ではアルカリ成分と接するとアルカリ性が高い状態になる。また、経年による変状やひび割れの界面から二酸化炭素が侵入するのに伴い、コンクリートが中性化してくる。これらの例のようにコンクリートはアルカリ性から酸性までの広い範囲において、コンクリート中の成分であるカルシウムと反応し、難溶性の鉱物を生成するような化合物があるかを検討することとした。実験は水溶液系で行い、飽和水酸化カルシウム水溶液に検討対象とする化学物質を混合することにより検討した。

検討する化学物質は、カルシウム、ナトリウムおよび亜鉛を含むものから選定した。選定条件は、コンクリート工事が行われる際に、常温常圧で取扱いが容易、危険性がない、反応性がよく、廉価であることとした⁷⁾。検討の結果、炭酸ナトリウムおよびケイ酸ナトリウムを選定した。

次に、コンクリート中から溶出したカルシウムに対し、これらの化学物質(炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム)が難溶性のカルシウム塩生成に対して、阻害要因となるかどうかを確認した。水酸化カルシウムの飽和水溶液中

*1 (株)大林組 技術本部技術研究所 生産技術研究部 主任研究員 工修(正会員)

*2 (株)大林組 技術本部技術研究所 生産技術研究部 主任

*3 (株)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)

*4 (株)大林組 技術本部技術研究所 生産技術研究部 工修(正会員)

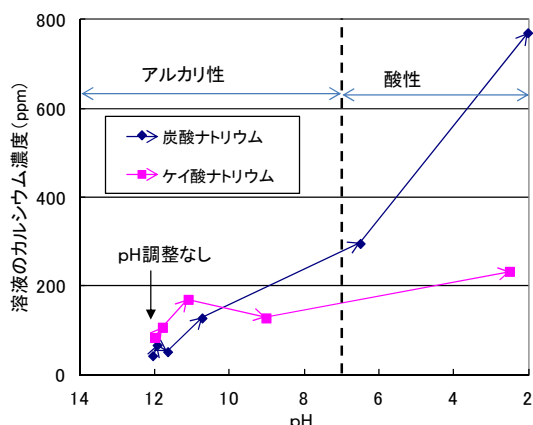


図-1 pHと溶液のカルシウム濃度の関係

(0.17g/100g, 25℃) にそれぞれ 0.1%水溶液を混合し、2mol/L 硝酸にて段階的に pH を変化させ、溶液のカルシウム濃度の変化を測定した。pH と溶液のカルシウム濃度の関係を図-1 に示す。その結果、ケイ酸カルシウム水溶液は、pH12～pH2 付近までの範囲で、溶液のカルシウム濃度の変化が小さいことがわかった。すなわち、ケイ酸ナトリウムは、pH に関係なく、カルシウム塩の生成を妨げることがないことがわかった。

また、飽和水酸化カルシウムと各種ナトリウム系水溶液を混合し、C-S-H の生成状況を X 線回折分析により確認した。X 線回折分析による検出鉱物の一覧を表-1 に示す。その結果、ケイ酸ナトリウム水溶液の混合の場合のみ C-S-H の生成が認められた。このことから、ケイ酸ナトリウムをコンクリートに混合することにより、コンクリート中でも C-S-H の生成の可能性があると考えた。

2.2 セメントペーストによる検討

選定した化学物質をセメントペーストに練混ぜることにより、セメント由来のカルシウムからの難溶性カルシウム鉱物の生成の有無について確認した。化学物質の種類および混入量の組合せを表-2 に示す。セメントは普通ポルトランドセメント (密度 3.18g/cm³)、ケイ酸ナトリウムは 5%水溶液、酸化亜鉛は 3.5%懸濁液、特殊混和剤はケイ酸ナトリウムを主成分とする練混ぜタイプの混和剤 (標準添加量 2.5リットル/m³) である。特殊混和剤はケイ酸ナトリウム固形分 38%で、一般的に表面改質剤に使用されているものより固形分が多い (市販品)。ケイ酸ナトリウム水溶液および酸化亜鉛水溶液のうち固形分を結合材とみなし、特殊混和剤は練混ぜ水とみなし、水結合材比を 50%とした。

ペースト用ミキサで練混ぜ、試験体は、直径 50×高さ 100mm 円柱供試体に打込み、標準養生とした。材齢 28 日および 91 日で圧縮強度試験を行った。また、材齢 28

表-1 X 線回折分析による検出鉱物

化学物質	炭酸カルシウム CaCO ₃	C-S-H
炭酸ナトリウム	あり	なし
ケイ酸ナトリウム	あり	あり

表-2 化学物質の種類・混入量の組合せ

化学物質	化学物質混入量
なし	—
ケイ酸ナトリウム	セメント量×1%
	セメント量×2%
	セメント量×3%
酸化亜鉛	セメント量×1%
特殊混和剤	水量×1%

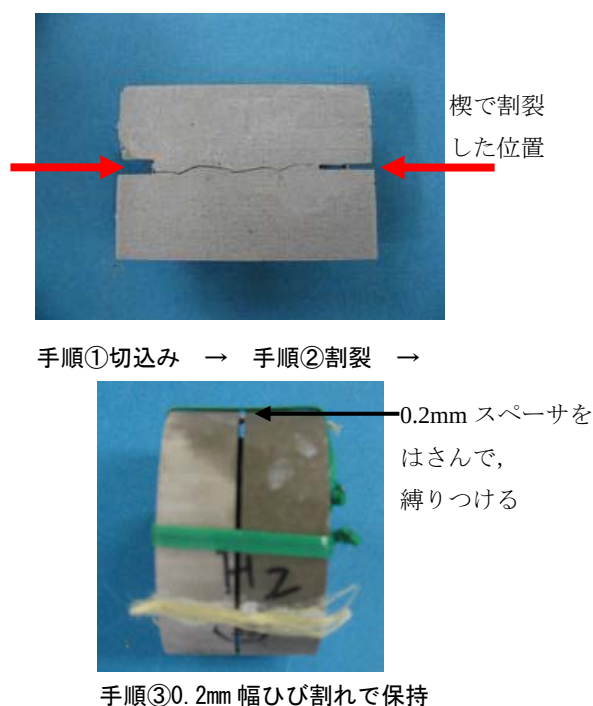


写真-1 マイクロスコープ観察用試験体作製方法⁸⁾

表-3 化学物質を混入したペーストのフレッシュ性状および圧縮強度

化学物質	化学物質混入量	空気量 (%)	単位容積質量 (kg/m ³)	28 日強度 (N/mm ²)	91 日強度 (N/mm ²)
なし	—	0.4	1.85	53.8	72.8
ケイ酸ナトリウム	単位セメント量×1%	0.7	1.86	37.2	61.6
	単位セメント量×2%	0.6	1.85	44.1	65.4
	単位セメント量×3%	0.4	1.86	46.1	54.1
酸化亜鉛	単位セメント量×1%	0.7	1.86	71.3	—
特殊混和剤	単位水量×1%	1.4	1.84	53.6	74.1

—：試験体割れのため、強度試験不能

日で薄歯カッターにて試験体断面に入れた切込みを起点に割裂面を導入した。約 0.2mm のひび割れ幅をスぺーサにより保持した状態で 10 カ月間水中養生を行った。その後、マイクロスコープによるひび割れ内部の析出物の観察を行った。試験体の作製方法を写真-1 に示す。なお、ひび割れ導入の方法は、JCI の提案方法⁸⁾によるものとした。

化学物質を混入したペーストのフレッシュ性状および圧縮強度の一覧を表-3 に示す。フレッシュ性状は、空気量が少ないものの、どの調合でも単位容積質量はほぼ一定となった。28 日圧縮強度は、化学物質無混入のベース調合と特殊混和剤を用いた調合が、ほぼ同程度であった。ケイ酸ナトリウムを混入した調合では、混入量が多いほど強度が上昇することがわかった。一方、91 日圧縮強度では、ベース調合と同程度の 70N/mm² 以上の圧縮強度を示したのは、特殊混和剤を用いた調合のみであった。ケイ酸ナトリウムが多い調合では、強度増進が抑制された。酸化亜鉛を混入した調合では、試験体に割れが発生していたため、強度試験が不可能であった。

ひび割れ内部には、いずれの試験体も析出物が観察された。その析出物を電子顕微鏡によって観察した結果を図-2 に示す。試験体中のひび割れ中央部を観察したところ、ほぼすべての試験体で板状結晶である水酸化カルシウムが観察された。

粒状の C-S-H が観察されたのは、ケイ酸ナトリウムおよび特殊混和剤混入のものだけであり、ケイ酸ナトリウムの混入により、C-S-H の生成が多いと推測された。特殊混和剤では、C-S-H の生成が進むことにより、強度低下が防げたと考えられる。

2.3 化学物質の選定

水溶液およびペーストによる検討の結果、コンクリートの表面およびひび割れ界面から中性化や酸性化が進行しても、ひび割れの閉塞効果が予想される化学物質は、ケイ酸ナトリウムおよびこれを主成分とする特殊混和剤であると考えられた。これらの化学物質は、無混入の調合と比較しても、フレッシュ性状および硬化性状に及ぼ

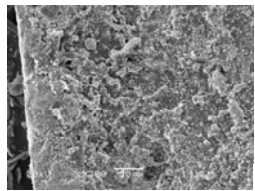
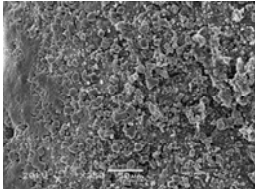
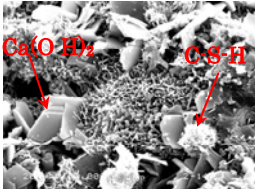
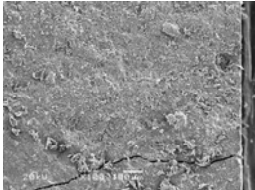
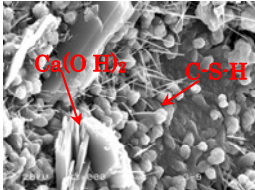
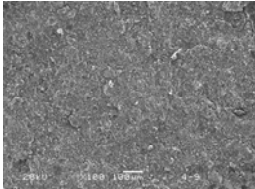
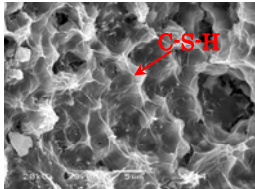
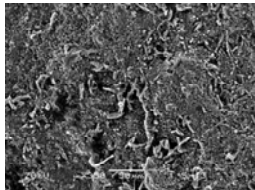
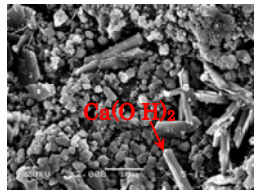
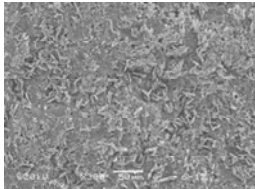
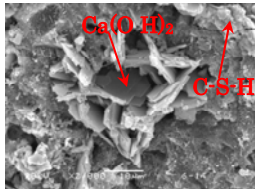
化学物質	化学物質混入量	×300	×3,000
なし	—		
ケイ酸ナトリウム	単位セメント量 × 1 %		
	単位セメント量 × 2 %		
	単位セメント量 × 3 %		
酸化亜鉛	単位セメント量 × 1 %		
特殊混和剤	単位水量 × 1 %		

図-2 電子顕微鏡によるひび割れ内部の析出物の観察結果

す影響が小さく、コンクリート中で C-S-H 生成の可能性がある。ケイ酸ナトリウムを混入したコンクリートでは、硬化の過程で大部分が不溶性の鉱物である C-S-H に変化すると考えられる。また、硬化後にひび割れが発生し、水の浸入を伴う場合には、無混入の調合より C-S-H の析出量が多いと推察した。

3. コンクリート混入実験

3.1 使用材料と組合せ

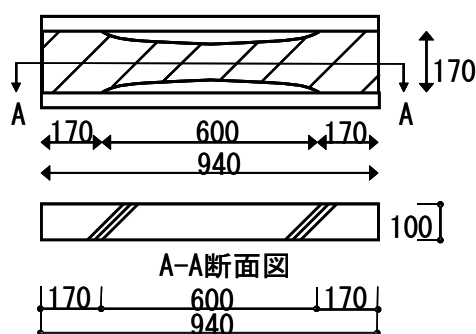
前節では、コンクリート中に練混ぜた場合のコンクリート自己修復の効果が見込まれる化学物質として、ケイ酸ナトリウムおよびこれを主成分とする特殊混和剤を選定した。ケイ酸ナトリウム水溶液単味では、圧縮強度が

表－４ コンクリートの実験組合せ

記号	特殊混和剤混入量
S0	0kg/m ³
M1	1kg/m ³
M2	2kg/m ³
M3	3kg/m ³

表－５ コンクリートの測定項目と測定方法

測定項目	測定方法
スランプ	JIS A 1120
空気量	JIS A 1128
単位容積質量	JIS A 1116
コンクリート温度	棒状温度計
圧縮強度（標準，封かん）	JIS A 1108 φ 100×200mm，各 3 本
X 線回折分析	JIS K 0131
断面撮影	X 線 CT 撮影 ⁹⁾
流量	1mの水頭による流量測定
透水係数（標準，封かん）	インプット法



図－３ ひび割れ拘束試験体（単位：mm）

若干小さくなるため，これを主成分とする特殊混和剤にてコンクリート混入実験を行った。ひび割れを導入したコンクリートの流量やコンクリートのひび割れの状態を比較することにより，コンクリートの自己修復の可能性を評価した。併せて，X 線回折分析および X 線 CT⁹⁾による断面撮影を行い，析出鉱物の同定およびひび割れの閉塞状態の観察を行った。

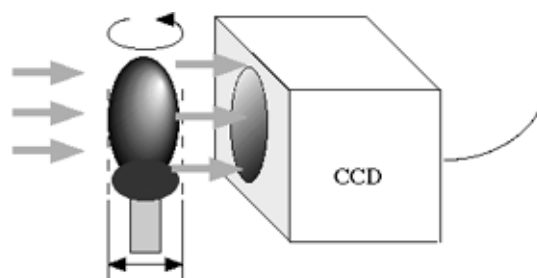
コンクリートは，レディーミクストコンクリート（27-18-20N，水セメント比 67.5%，単位水量 181kg/m³，AE 減水剤標準型使用）に，特殊混和剤量を表－４に示すように 0～3kg/m³ 後添加とし，中高速攪拌（2.5 分）により練り混ぜた。なお，後添加分の単位水量をあらかじめ差し引いておくことにより，単位水量一定とした。コンクリートの測定項目と試験方法を表－５に示す。フレッシュ性状，強度発現性状および化学分析等の試験を行った。流量測定に用いたコンクリートのひび割れの導入は，図－３に示すひび割れ拘束型枠を用い，乾燥収縮により約 0.2mm 幅のひび割れを発生させた。ひび割れ



写真－１ 流量試験の状況



写真－２ 透水試験の状況



図－４ X 線 CT 装置の構成⁹⁾

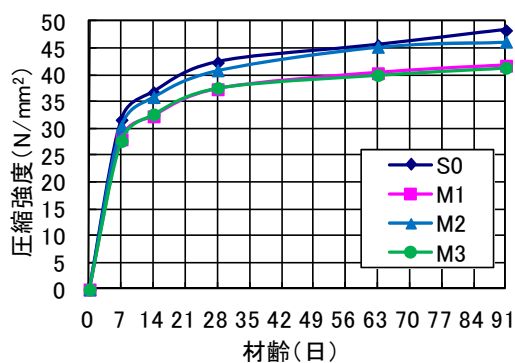
表－６ フレッシュ性状の結果

記号	特殊混和剤混入量 (kg/m ³)	スランプ (cm)	空気量 (%)	コンクリート温度 (℃)	単位容積質量 (kg/m ³)
S0	0	18.5	3.7	14.5	2382
M1	1	18.0	5.5	15.4	2353
M2	2	17.5	5.5	15.2	2356
M3	3	18.5	6.6	17.1	2326

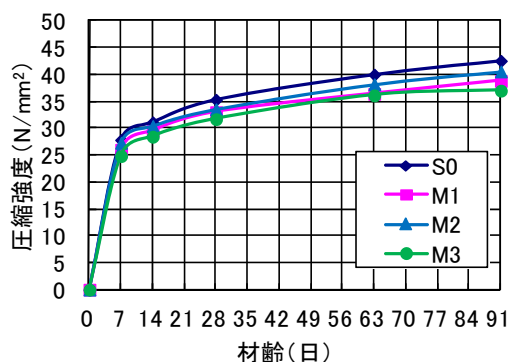
を含む範囲に水頭をかけ，流量を測定した。測定の状況を写真－１に示す。透水係数の測定は，写真－２に示す装置を用いて，インプット法により算出した。X 線 CT 撮影は，図－４に示すような構成⁹⁾で，高輝度光科学研究センター(SPring-8)のビームライン BL-20B2 の装置を用いた。

3.2 フレッシュ性状の結果

特殊混和剤混入直後のフレッシュ性状の結果を表－６に示す。フレッシュ性状は，出荷後 30 分～120 分までの経時変化も測定した。混和剤添加量にかかわらず，90 分までは所要スランプ 18±2.5cm を満たすことができた。空気量は，混和剤添加量 3kg/m³ の場合に所要空気量 4.5 ±1.5%を超えた。現時点では，理由を特定するには至っ



(a) 標準養生



(b) 封かん養生

図－5 圧縮強度の試験結果

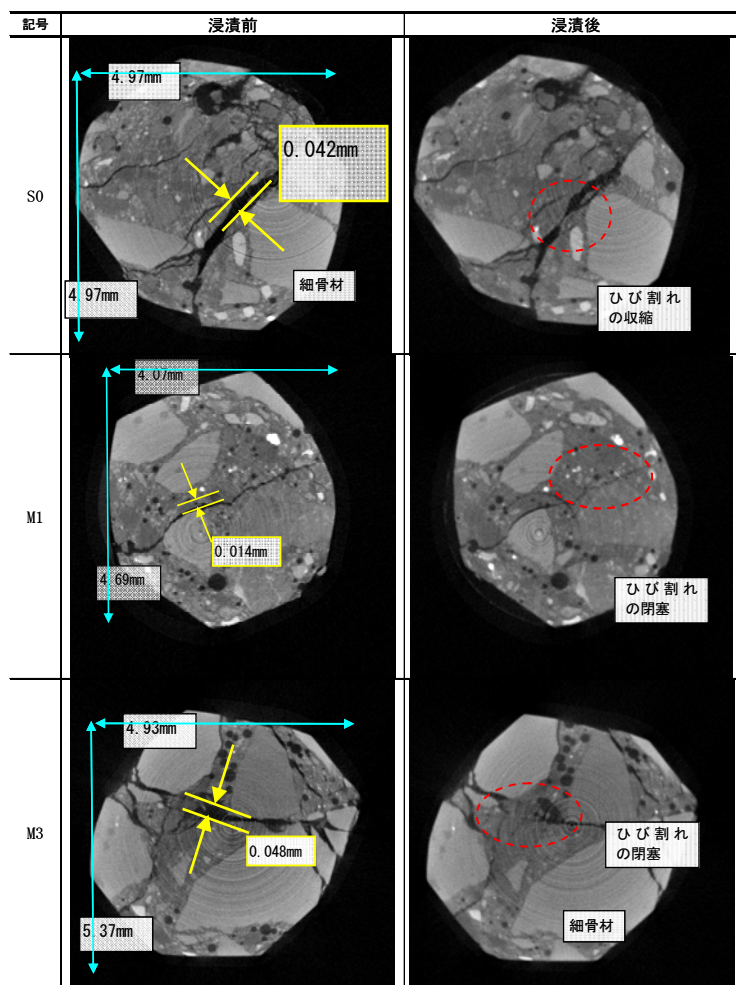
ていないが、添加量が多いことにより、巻き込み空気が増加したものと考えられる。

3.3 硬化性状の結果

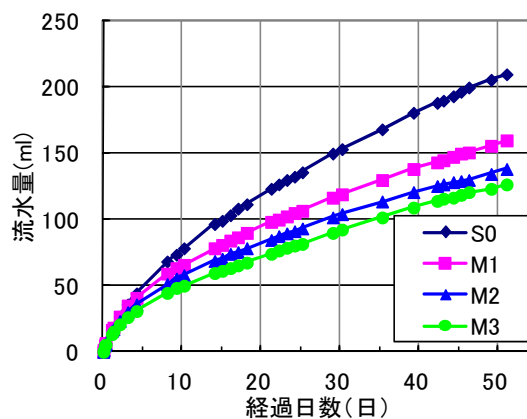
硬化性状のうち、圧縮強度の試験結果を図－5に示す。圧縮強度については、いずれの混入量においても材齢28日で呼び強度を上回り、材齢とともに強度の増進がみられた。特殊混和剤を混入した中では、 2kg/m^3 の場合が、最も強度増進は大きかった。フレッシュ時の空気量が多いM3調合の圧縮強度は、他の調合よりも若干強度が低くなった。

X線CTによる断面観察結果を図－6に示す。X線CTによる観察用の試験体は、コンクリートからウェットスクリーニングしたモルタルにて作製した。ひび割れに対して水を通過させる前後でひび割れ幅の比較を行った。図中の黒い部分は空隙およびひび割れ、灰色部分は固体部分を示している。特殊混和剤を混入していない試験体

(S0)では、ひび割れの一部の閉塞が見られたが、特殊混和剤を混入した試験体(M1, M3)では、ひび割れの閉塞が観察された。図示の囲み部分でひび割れを示す黒い部分が浸漬後になくなっていることがわかった。微視的観察においても、ケイ酸ナトリウムを主成分とする特殊混和剤の自己修復効果が確認できた。



図－6 X線CTによる断面観察結果



図－7 ひび割れの流水量の変化

X線回折分析の結果、特殊混和剤の有無にかかわらず、C-S-Hなどの検出が見られ、生成する鉱物組成に大きな差異はなかったことが確認できた。

ケイ酸ナトリウムを主成分とする特殊混和剤をコンクリートに混入することにより、強度に及ぼす影響はなく、ひび割れを閉塞させる可能性のあることがわかった。

表－7 コンクリートの透水係数

記号	特殊混和剤混入量 (kg/m ³)	透水係数 (cm/sec)
S0	0	1.77×10^{-12}
M1	1	2.96×10^{-12}
M2	2	2.52×10^{-12}
M3	3	5.68×10^{-12}

3.4 流量および透水係数の結果

拘束型枠により発生させたコンクリートのひび割れを經由して流水試験した。その流量の測定結果を図－7に示す。特殊混和剤混入量が多い割合ほど、流水開始からの流量が小さくなることがわかった。無混入のものと比較して、約40%の流量の低減が図れた。

ひび割れのない部分で測定したコンクリートの透水係数の結果を表－7に示す。一般に、材料の透水性は透水試験により求められるが、土質材料に比べてコンクリートの透水性が極めて小さいため、実際に透水させるまでにはかなり長い時間を要することになり、アウトプット法による評価はあまり実用的ではない。したがって、一定時間加圧した後の水の浸透深さから拡散係数を算定し、それから透水係数を算定するインプット法を用いた。今回は、直径10cm×高さ3cmの供試体の端面から25MPaで168時間加圧し、透水深さを求めた。

その結果、ひび割れのない部分で測定したコンクリートの透水係数は、特殊混和剤を混入した割合と混入していない割合では大差はなかった。

4. まとめ

あらかじめコンクリートの混練ぜ水として、セメント由来の成分以外の化学物質を混入することによって、コンクリートの自己修復効果の可能性を模索し、比較・検討を行った。その結果、以下のことがわかった。

- (1) コンクリートの中性化が進んだ場合を想定したpH12～2の範囲で、コンクリート中に含まれるカルシウムと反応し、不溶性の鉱物であるC-S-Hを生成する可能性がある化学物質として、ケイ酸ナトリウムを選定した。
- (2) ケイ酸ナトリウムを主成分とする特殊混和剤をコンクリートに混入することにより、強度に及ぼす影響はないが、ひび割れ内部に析出物が観察された。
- (3) ケイ酸ナトリウムを主成分とする特殊混和剤をコンクリートに混入することにより、ひび割れ内部を通過する流量が若干少なくなった。

コンクリートのひび割れ修復効果を直接的に表す評価にまで至っていないが、析出物の観察、断面観察によってひび割れの閉塞が進むことが確認でき、ケイ酸ナトリウムによるコンクリートの自己修復効果の可能性を示すものと考えた。

謝辞

本報告の一部は、高輝度光科学研究センターSPRING-8の課題研究(課題番号：2011A1686)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) セメント系材料の自己修復性の評価とその利用方法研究専門委員会報告書、日本コンクリート工学協会、2009
- 2) 西脇智哉：ひび割れを対象とした自己修復コンクリート、コンクリート工学、Vol.45, No.10, 2007.10
- 3) C.Edvardsen : Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete, ACI Materials Journal, Vol.96, pp.448-454, 1999
- 4) M.A. Sanjuan, C.Andrade, and A.Bentur : Effect of Crack Control in Mortars Containing Polypropylene Fibers on the Corrosion of Steel in Cementitious Matrix, ACI Materials Journal, Vol.94, pp.134-141, 1997
- 5) 立山創一、安部弘康、石川伸介：高強度コンクリートの圧縮強度早期判定法、日本建築学会学術講演梗概集(関東)、pp.369-370, 2006.9
- 6) 今井宏明：バイオミネラルに類似した階層的な結晶成長と形態デザイン、日本物理学会講演梗概集No.60(2-2), p223-224, 2005.8.9
- 7) 化学便覧 基礎編Ⅰ(改定5版)、日本化学会、丸善、2004.2
- 8) 五十嵐心一ほか：委員会報告 セメント系材料の自己治癒技術の体系化研究専門委員会、コンクリート工学年次論文集、Vol.33, No.1, pp.1-9, 2011.7
- 9) 人見尚ほか：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.33, No.1, pp.1427-1432, 2011.7
- 10) セメント系材料の自己治癒に関するシンポジウム委員会報告書・論文集、コンクリート工学会、2011.6.9