

超高強度繊維補強コンクリート「スリムクリート®」の自己治癒効果

川 西 貴 士 佐々木 一 成
片 岡 弘 安 石 関 嘉 一

Self-Healing Effect of Ultra High Strength Fiber Reinforced Concrete “Slim-Crete®”

Takashi Kawanishi Kazunari Sasaki
Hiroyasu Kataoka Yoshikazu Ishizeki

Abstract

Ultra high strength fiber reinforced concrete "Slim-Crete®" contains a large amount of unhydrated cement even after hardening. If water penetrates the cracks, self-healing is expected via the unhydrated cement and calcium reaction. Therefore, water was allowed to penetrate the specimens with cracks in water permeability tests, and the crack-closure states were confirmed by self-healing. In addition, chemical analysis was used to identify the substances that precipitated inside the cracks. As a result, it was confirmed that the cracks were closed because of the formation of calcium carbonate and hydrates. Furthermore, if the crack width is 0.1 mm or less, water penetration stops even under a water pressure of 0.5 MPa.

概 要

超高強度繊維補強コンクリート「スリムクリート®」は極めて富配合のモルタルであり、硬化後もセメント硬化体中に未水和セメントが多く存在している。そのため、ひび割れ内部に水が浸透した場合、未水和セメントやカルシウムの反応による自己治癒が期待される。そこで、透水試験によりひび割れを発生させた供試体に水を浸透させ、自己治癒によるひび割れの閉塞状況を確認した。また、走査型電子顕微鏡や電子線マイクロアナライザーなど化学分析により、ひび割れ内部に析出した物質の同定を行った。その結果、炭酸カルシウムあるいは水酸化カルシウムやエトリンガイトの水和物の生成によりひび割れが閉塞すること、ひび割れ幅が0.1mm以下であれば水圧を0.5MPa作用させた状態でも水の浸透が止まることを確認した。

1. はじめに

筆者らは超高強度で100年の高耐久性を有する超高強度繊維補強コンクリート「スリムクリート®」を開発している¹⁾。特に、近年では、高度経済成長期に建設された老朽化した社会インフラを効率的に維持管理するために、高速道路や港湾構造物のリニューアル工事にスリムクリートが適用されている^{2), 3)}。

スリムクリートは水結合材比が極めて小さいため、自己収縮ひずみが大きい材料であり、収縮が拘束されるとひび割れが発生する場合がある。ひび割れ内部に水が浸透すると、耐久性の低下が懸念される。しかし、スリムクリートは、硬化体中に未水和セメントやカルシウム(Ca)が多く存在している。ひび割れ内部に水が浸透した場合、水和物が生成されたり、二酸化炭素(CO₂)と反応して炭酸カルシウム(CaCO₃)が生成されるため、ひび割れが閉塞する可能性が高い。ひび割れの自己治癒により、物質の浸入抵抗性の向上が期待される。

コンクリート構造物の耐久性を向上させるために、ひび割れの低減技術に対する社会的ニーズは高く、これまでに自己治癒に関する研究が進められている。一般的なコンクリートにおいては、外部からの水の供給があると水和物の生成やCaCO₃の析出によりひび割れが閉塞する

ことが報告されている⁴⁾。高強度材料については、水結合材比15%の高強度高靱性セメント系複合材料の自己治癒に関して報告されているが、ひび割れ幅や透水条件が及ぼす影響について、明確には示されていない⁵⁾。

そこで、スリムクリートに関して、ひび割れ内部に水が浸透した場合の自己治癒効果について確認した。ひび割れを発生させた供試体に水を溜めることでひび割れ内部に透水させ、その閉塞状況を確認した。

2. 実験概要

2.1 透水試験

ひび割れ内部への水の供給条件を変えるために、作用する水圧を変えた2種類の透水試験を実施した。最初に、透水試験(その1)として、構造物上面に水が溜まることを想定して、100mmの水頭を作用させた透水試験を実施した。供試体の寸法は、直径100×長さ150mmとし、割裂強度試験によりひび割れを発生させた。透水試験(その1)において、割裂強度試験は、材齢28日間標準養生を行った後に実施した。試験の概要をFig. 1に示す。供試体の端面にひずみゲージを貼り付け、発生させるひび割れ幅を0.05~0.5mmまでの範囲となるよう調整した。ひび割れ幅を変えた大中小の3ケースとし、各ケースで3体ずつ

験を行った。ひび割れ幅は、Case1は0.2~0.3mm、Case2は0.1~0.2mmおよびCase3は0.1mm以下を目安とした。

ひび割れを発生させたのち、供試体の上面より100mmの位置まで水を溜めた状態で静置し、透水させた。透水試験（その1）の概要をFig. 2に示す。水の浸透および流出により水面が下がった場合、1日1回給水を行い、100mmの水頭差を保持した。ひび割れが閉塞し、水の浸透が止まった段階で顕微鏡にて端面のひび割れ内部の状況を観察した。

次に、透水試験（その2）として、透水試験（その1）によりひび割れが閉塞した供試体について、さらに作用する圧力を増加した透水試験を行い、水の透水状況を確認した。透水試験（その2）の概要をFig. 3に示す。供試体の側面はシールし、上面から水圧を作用させた。作用させる圧力は、厳しい条件とするためにタイヤの接地圧程度の0.5MPaとした。

2.2 化学分析による物質の同定

ひび割れ内部の閉塞状況を確認するために、透水試験（その2）後の供試体を切断して、顕微鏡による観察を行った。また、ひび割れ内部に生成された物質を同定するために、供試体の断面をSEM（走査型電子顕微鏡）による観察およびEDS（エネルギー分散X線分光法）やEPMA（電子線マイクロアナライザー）による分析を行った。分析に使用した供試体の概要をFig. 4に示す。

SEMによる観察は、2種類の断面について行った。1つ目は、ひび割れを発生させた方向に割裂により2つに分割した断面で、2つ目は、ひび割れに対して直角方向に切断した断面とした。観察する箇所として、Fig. 4の緑色で位置を示すひび割れの上部と下部の2か所から試料を採取した。SEMにより、生成された物質の形状から物質の同定を行った。EDSについては、SEMで観察した試料の中から、代表的な箇所にて組成分析を行い、含まれる元素の割合から物質の同定を行った。また、EPMAについては、ひび割れに対して直角方向に切断した断面で分析を行った。分析する箇所として、Fig. 4に青色で位置を示す上部、中部および下部の3か所から試料を採取し、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、炭素(C)、ナトリウム(Na)、けい素(Si)および硫黄(S)の6種類の元素について同定を行った。EDSおよびEPMAともに、代表的な酸化形態をとるものとして定量分析を行い、これらの結果から水や物やCaCO₃の存在の可能性について評価を行った。

2.3 使用材料および配合

実験に用いたスリムクリートの材料および配合をTable 1に示す。スリムクリートは圧縮強度180N/mm²以上、ひび割れ発生強度8N/mm²以上を満足する超高強度で極めて富配合の材料である。鋼繊維の混入率は通常2vol.%であるが、ひび割れの分散性が高いため、ひび割れの発生個所をできるだけ限定し、ひび割れ幅を均一に制御するために、鋼繊維の混入率を1vol.%とした。

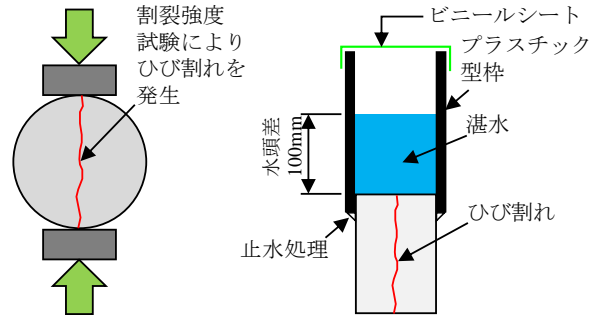


Fig. 1 割裂強度試験
Test for Splitting
Tensile Strength

Fig. 2 透水試験(その1)
Test for Permeability
(Part 1)

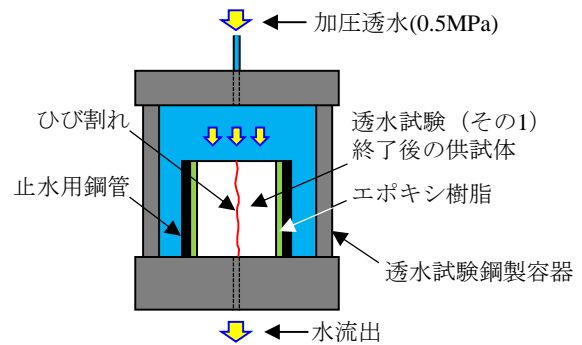


Fig. 3 透水試験(その2)
Test for Permeability (Part 2)

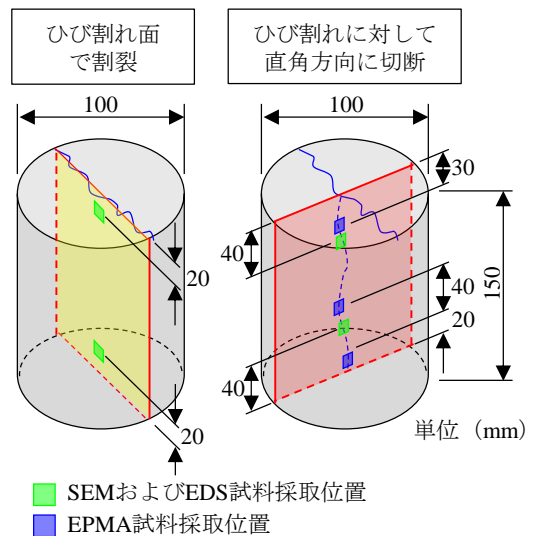


Fig. 4 化学分析用の供試体
Specimen for Chemical Analysis

Table 1 材料および配合
Materials and Mix Proportion

水粉体比 (%) W/P	単位量(kg/m ³)				鋼繊維 (kg/m ³) SF
	水 W	専用 プレミ ックス 粉体 P	細骨材 S	高性能 減水剤 SP**	
12.6	230	1830	331	18	78.5

**水 (W) の内割り置換とし、添加量は適宜調整

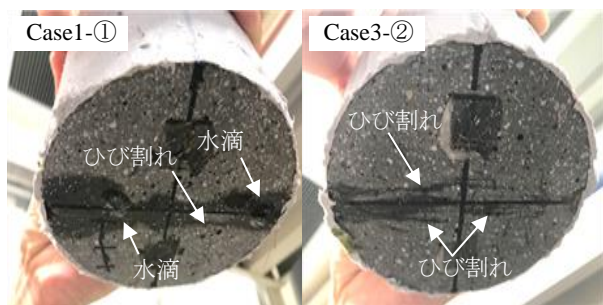


Photo 1 供試体下面の水の浸透状況
Penetration of Water under Specimens

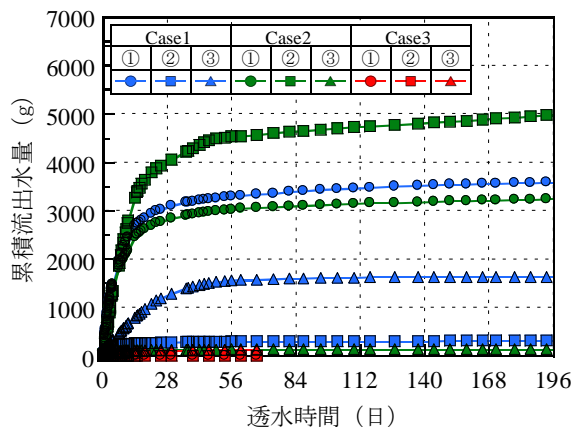


Fig. 5 累積流出水量の推移
Change of Cumulative Output Water Weight

3. 実験結果

3.1 透水試験結果

3.1.1 透水試験（その1）の結果（水頭100mm）
いずれのケースについても供試体下面にて水の浸透が確認された。Case1およびCase2のひび割れ幅の大きい供試体については、下面より水滴が垂れてきたが（Photo 1の左側）、ひび割れの幅の小さいCase3については、水滲みが生じるのみであった（Photo 1の右側）。いずれのケースについても、透水時間の経過に伴い、供試体の下面に白い析出物が確認された。

累積流出水量の測定結果をFig. 5に示す。いずれのケースについても、透水時間の経過に伴い、流出する水量が減少し、累積流出量の増加量も減少した。ひび割れ幅の大きいCase1-①、Case2-①、Case2-②については、透水開始後196日の段階でも水の流出が確認された。Case3の3つの供試体については、1週間程度流出水量の増加が認められなくなったため、透水開始後67日で透水試験を中止した。Case3の透水試験後の供試体の状況の例をPhoto 2に示す。また、供試体のひび割れ内部を顕微鏡にて観察を行った。200倍に拡大したひび割れ内部の状況をPhoto 3に示す。ひび割れ内部に白色の析出物の生成による閉塞状況が確認された。

顕微鏡にて計測したひび割れ幅と、材齢196日の段階における累積流出水量の測定結果をTable 2およびFig. 6に示す。ひび割れ幅が0.1mm以下であれば、累

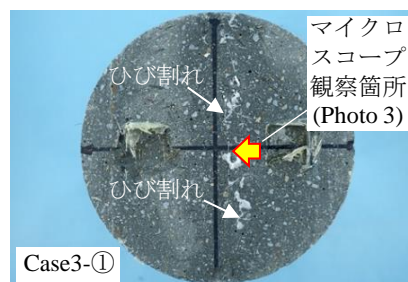


Photo 2 透水試験後の状況の例
Example of Status after Permeability Test

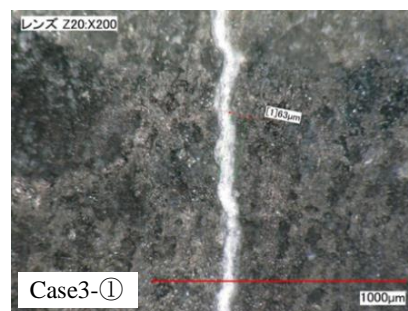


Photo 3 マイクロスコープによる観察状況の例
Example of Microscope Observation

Table 2 ひび割れ幅と累積流出水量の測定結果
Measurement Results of Crack Width and Cumulative Output Water Weight

ケース No.	No.	ひび割れ幅			累積流出水量 (g)
		上面	下面	平均	
Case1	①	0.44	0.39	0.41	3587
	②	0.23	0.35	0.29	315
	③	0.27	0.14	0.20	1635
Case2	①	0.38	0.13	0.25	3250
	②	0.17	0.39	0.28	4997
	③	0.14	0.24	0.19	134
Case3	①	0.18	0.06	0.12	1
	②	0.35	0.05	0.20	6
	③	0.12	0.04	0.08	120

積流出水量が小さく、ひび割れが閉塞しやすいため、水の浸透が止まることが判った。

3.1.2 透水試験（その2）の結果（圧力0.5MPa）
水頭100mmの透水試験（その1）でひび割れの閉塞が認められたCase3の3本の供試体について、0.5MPaの圧力を作用させた状態で透水試験を実施した。透水開始後、閉塞していたひび割れからの水の浸透が確認された。排出された透水量の測定結果をFig. 7に示す。Case3-①およびCase3-②については、透水試験開始後9日で水の流出が止まった。Case3-③についても透水開始後21日の段階で水の流出が止まった。ひび割れ幅はCase3-③が最も小さい値であるが、ひび割れ幅の計測は上面と下面で行っているため、内部のひび割れ幅の分布に若干の差異があり、累積流出水量にばらつきが生じたものと推測する。

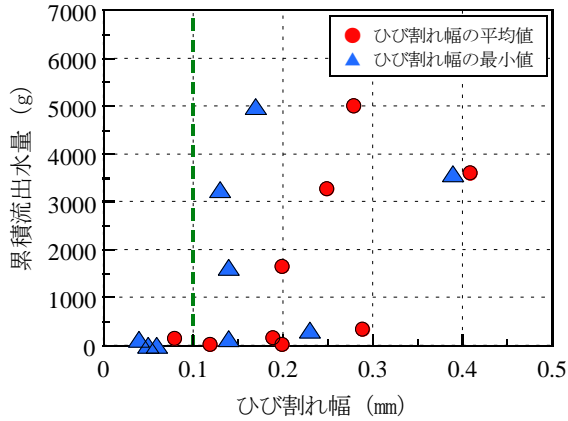


Fig. 6 ひび割れ幅と累積流出水量の関係
Relationship between Crack Width and Cumulative Output Water Weight

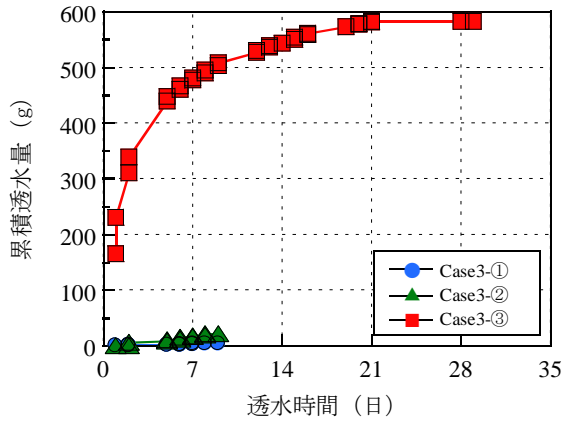


Fig. 7 累積透水量の推移
Change of Cumulative Water Permeability

3.2 分析結果

3.2.1 SEM観察結果 Case3-②の供試体について、割裂した供試体断面のSEMの観察結果をPhoto 4に示す。それぞれ上部および下部から2cm程度の試料を切り出し、SEMの観察を行った。左側に割裂面および切断面のマイクロスコプの観察画像を示す。また、右側にSEMの観察画像を示す。割裂面には表面に白い析出物が認められ、切断面にはひび割れの発生個所に白い筋が認められた。

割裂面のひび割れ上部については、中央の空隙部に針状の結晶が認められ、エトリンガイト($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)が生成されているものと推測する。ひび割れ上部の切断面のマイクロスコプ画像ではひび割れ内部に白色の筋が認められるが、SEMの観察結果からは、特徴のある物質は観察されなかった。

ひび割れ下部については、割裂面の観察画像からは粒状の結晶が観察された。炭酸カルシウムが析出しているものと思われる⁶⁾。また、切断面の観察画像からはひび割れの両側に $CaCO_3$ が認められ、ひび割れ内部に針状結晶の存在が認められた。

3.2.2 EDS分析結果 SEMの観察を行った試料の中で、 $CaCO_3$ の生成が認められたひび割れ下部の割裂面お

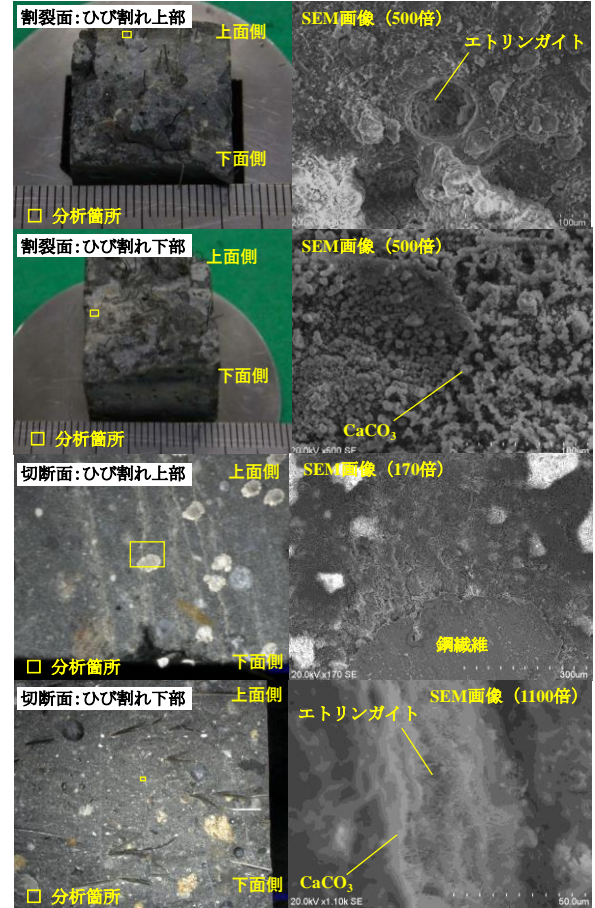


Photo 4 SEM観察結果
SEM Analysis Results

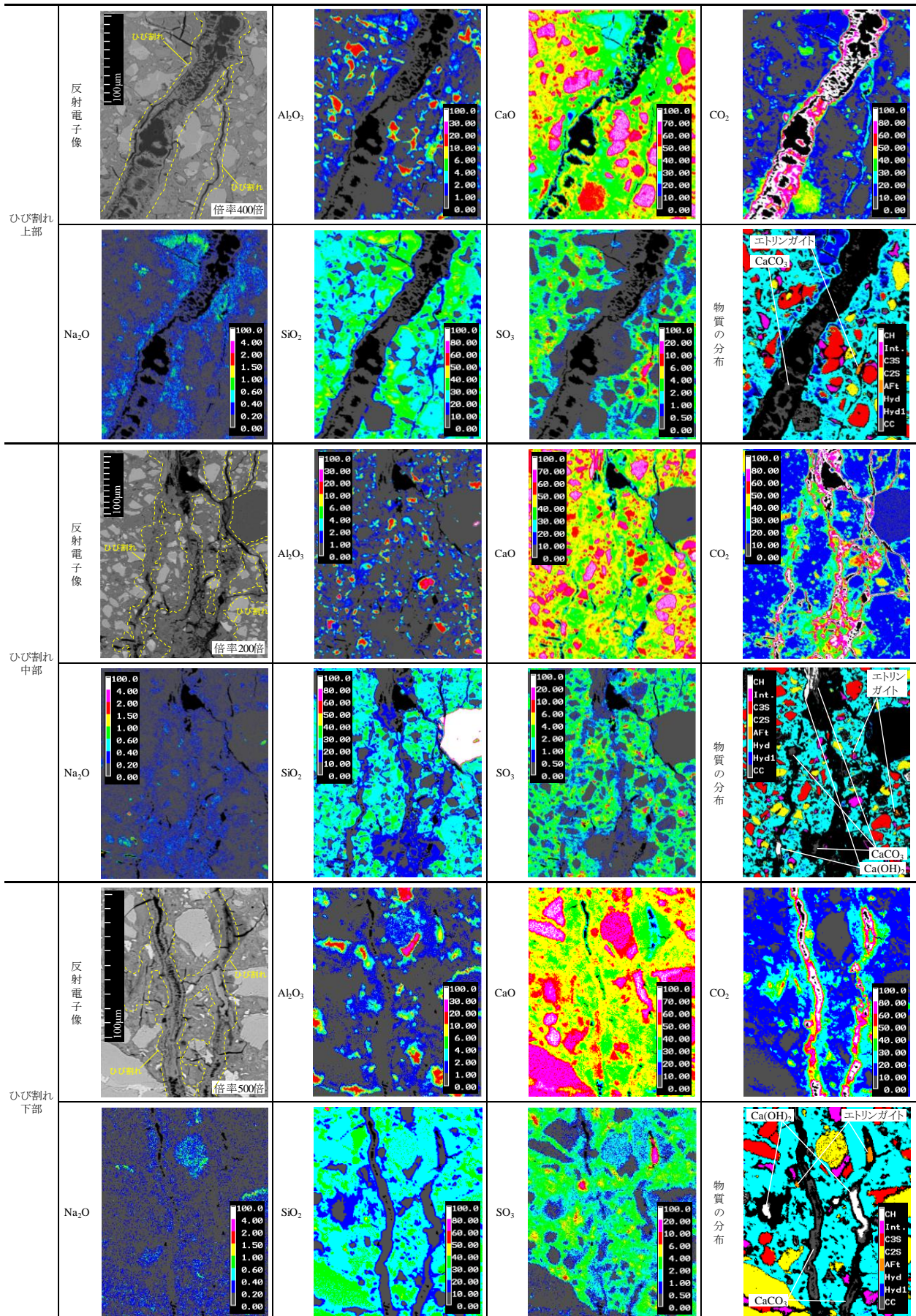
Table 3 EDS分析結果
EDS Analysis Results

成分名		定量分析結果 (%)	
		CaCO ₃	エトリンガイト
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	0.91	2.94
酸化カルシウム	CaO	41.93	44.37
二酸化炭素	CO ₂	41.17	22.18
二酸化けい素	SiO ₂	12.9	22.14
三酸化硫黄	SO ₃	1.21	4.23
酸化カリウム	K ₂ O	—	0.51
酸化マグネシウム	MgO	0.27	0.44
酸化鉄	Fe ₂ O ₃	2.61	3.19

よびエトリンガイトの生成が認められたひび割れ下部の切断面について、SEMで観察した箇所にてEDSの分析を行った。分析結果をTable 3に示す。また、EDSチャートをFig. 8およびFig. 9に示す。

$CaCO_3$ の生成が認められた箇所については、CやCaの割合が高い結果であった。また、エトリンガイトの生成が認められた箇所については、CやCaの他に、構成元素であるAlやSについても生成が認められた。これらの分析から、ひび割れ内部に生成した物質は、 $CaCO_3$ およびエトリンガイトの生成であることを裏付ける結果が得られた。

Table 4 EPMA分析結果
EPMA Analysis Results



3.2.3 EPMA分析結果 EPMAによる分析結果をTable 4に示す。切断面の反射電子像と各6元素(Al, Ca, C, Na, Si, S)について、酸化物の形態として分析を行い、検出した割合を示している。また、その構成割合から物質の同定も行った。供試体の上部, 中部, 下部のいずれの箇所についても、反射電子像からひび割れ内部に物質が析出して間詰めされ、閉塞している状況が確認できた。ひび割れ内部の閉塞している箇所にはCa, Cの割合が多く、 CaCO_3 が生成されていると推測される。水の浸透によって、モルタルの硬化体より溶出したCaと水に溶存していた CO_2 が反応して析出したものと思われる。

CaやCの他に、局所的にAlやSが認められており、エトリンガイトが生成されていると推測される。また、Caのみが認められる箇所については、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)が生成していると推測される。

これらの分析結果から、 CaCO_3 が広く生成されており、局所的に水和物が生成していることが判った。浸透した水と未水和セメントとの水和反応により生成され、ひび割れの隙間を埋めたものと考えられる。Table 4の物質の分布において、ひび割れ内部が黒く、物質が同定されていない部分についても、反射電子像によると物質の析出が認められる部分がある。この部分は、 CaCO_3 と判定した範囲に比べ、CaやCの割合が低いために物質の同定をしていないが、当該部分の構成元素はCaとCが主体的であり、 CaCO_3 が析出している可能性が高い。

4. まとめ

本研究では、スリムクリートについて、ひび割れを発生させた供試体に透水させ、ひび割れが閉塞するか確認を行った。また、透水試験後の供試体について化学分析により、ひび割れ内部に析出した物質の同定を行った。実験により得られた知見を以下に示す。

- 1) ひび割れ幅が0.1mm以下であれば、白色析出物の生成によりひび割れが閉塞し、内部に水が浸透せず、流出が止まることが判った。
- 2) 水頭100mmの透水試験にて、水の流出が止まった供試体にさらに0.5MPaの水圧を作用させた場合、再度水の浸透が認められたが、時間の経過とともに流出水量が低下し、水の流出が止まった。
- 3) 走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分析の結果、ひび割れ内部に CaCO_3 、エトリンガイトの生成が認められた。
- 4) 電子線マイクロアナライザーによる分析の結果、ひび割れ内部にCaやCが広く認められ、 CaCO_3 の生成により、ひび割れが閉塞している状況が確認できた。局所的に水酸化カルシウムやエトリンガイトの生成が認められ、未水和セメントが反応した水和物が生成されることが確認できた。

超高強度繊維補強コンクリート「スリムクリート」は鋼繊維を2vol.%混入するため、ひび割れが生じるとして

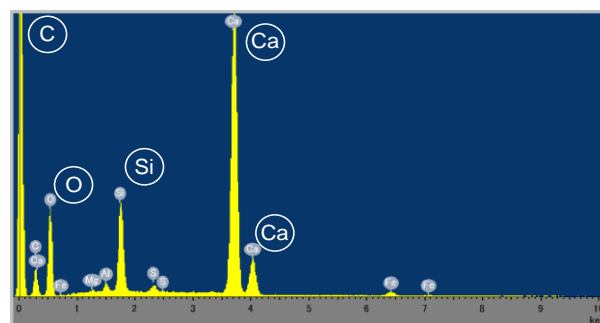


Fig. 8 EDS分析結果(CaCO_3)
EDS Analysis Results (CaCO_3)

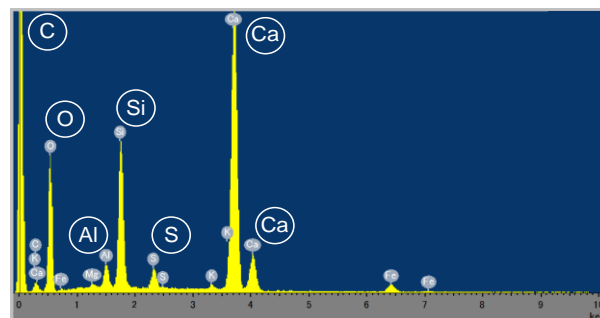


Fig. 9 EDS分析結果(エトリンガイト)
EDS Analysis Results (Ettringite)

も微細なひび割れにとどまる可能性が高い。仮にスリムクリートにひび割れが生じたとしても、自己治癒により、ひび割れ内部が閉塞し、物質の侵入抵抗性が高まるものと推測される。今後、建造物の長寿命化が求められる中で、建造物の耐久性の確保技術として展開していきたい。

参考文献

- 1) 土木学会：超高強度繊維補強コンクリート「スリムクリート」に関する技術評価報告書，技術推進ライブラリーNo.10，2012.1
- 2) 塩畑英俊，平野勝彦，川西貴士，佐々木一成：防水層にUFCを用いた複合プレキャストPC床版の開発，コンクリート工学，Vol.59，No.7，pp.574-581，2021.7
- 3) 平田隆祥，石関嘉一，武田篤史，小澤武史：常温硬化型UFCの現場打設による護岸建造物のリニューアル，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.2，pp.1249-1254，2014.7
- 4) 五十嵐心一，細田暁，人見尚，今本啓一：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報告：コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，2011.7
- 5) 大坂祐樹，西脇智哉，石川智，五十嵐豪：ひび割れを有するUHP-FRCCの凍結融解抵抗性および自己治癒：コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No.1，pp.279-284，2018.7
- 6) 株式会社UBE化学分析センター：SEM-EBSDによる炭酸カルシウムの結晶方位解析，https://www.ube.co.jp/usal/documents/m217_143.htm，2023.7