

博士論文

徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発  
および自己治癒効果の評価方法の提案

齋藤 尚

# 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	1
1.1 本研究の背景 .....	1
1.2 本研究の目的 .....	3
1.3 本研究の対象とする範囲 .....	4
1.4 本研究の構成 .....	4
第 1 章の参考文献 .....	6
<b>第 2 章 セメント系自己治癒技術に関する既往の研究調査</b> .....	8
2.1 はじめに .....	8
2.2 自己治癒／修復の定義 .....	8
2.3 セメント系自己治癒技術の変遷 .....	11
2.4 セメント系自己治癒技術に関する既往の研究 .....	12
2.4.1 自然治癒に関する既往の研究 .....	12
2.4.2 自律治癒に関する既往の研究 .....	18
2.4.3 自動修復に関する既往の研究 .....	49
2.4.4 自己治癒効果の評価方法に関する既往の研究 .....	54
2.5 まとめ .....	61
第 2 章の参考文献 .....	63
<b>第 3 章 徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発に向けた     基礎的検討</b> .....	69
3.1 はじめに .....	69
3.2 本研究の自己治癒材料のコンセプト .....	71
3.2.1 構成材料 .....	71
3.2.2 自己治癒材料に期待する機能 .....	71
3.3 徐放性概論 .....	72
3.3.1 徐放とは .....	72
3.3.2 セメント分野における徐放性を活用した技術 .....	72
3.4 徐放材料の水溶性評価 .....	75
3.4.1 実験概要 .....	75
3.4.2 実験結果 .....	78
3.5 徐放材料が初期の水和反応に及ぼす影響 .....	81
3.5.1 実験概要 .....	81

3.5.2 実験結果 .....	82
3.6 徐放材料でコーティングした自己治癒材料の粒度分布 .....	83
3.6.1 実験概要 .....	83
3.6.2 実験結果 .....	84
3.7 徐放材料でコーティングした自己治癒材料を用いたモルタルの物性評価 .....	86
3.7.1 実験概要 .....	81
3.7.2 実験結果 .....	91
3.8 徐放成分の材料評価および選定 .....	95
3.9 まとめ .....	96
第3章の参考文献 .....	97
<b>第4章 ひび割れからの通水量による自己治癒効果の評価方法の提案 .....</b>	<b>98</b>
4.1 はじめに .....	98
4.2 検討1：各種試験条件がひび割れからの通水量の変化に及ぼす影響 .....	100
4.2.1 実験概要 .....	100
4.2.2 実験結果 .....	104
4.2.3 自己治癒効果の試験方法の提案 .....	121
4.3 検討2：提案した試験方法による自己治癒効果の検証 .....	124
4.3.1 実験概要 .....	124
4.3.2 実験結果 .....	124
4.4 検討3：自己治癒効果の評価指標の提案 .....	125
4.4.1 既往の自己治癒効果に関する評価指標 .....	125
4.4.2 自己治癒効果の評価指標の提案 .....	126
4.5 まとめ .....	136
第4章の参考文献 .....	137
<b>第5章 徐放材料でコーティングした自己治癒材料を用いたモルタルの</b>	
<b>自己治癒性状 .....</b>	<b>138</b>
5.1 はじめに .....	138
5.2 実験概要 .....	138
5.3 実験結果 .....	144
5.4 自己治癒指数による評価 .....	153
5.5 まとめ .....	158
第5章の参考文献 .....	159
<b>第6章 結論 .....</b>	<b>160</b>
6.1 本研究の結論 .....	160

6.2 今後の展望 .....	163
謝辞 .....	164

---

# 第 1 章 序論

---

## 1.1 本研究の背景

我が国では、1964 年の東京オリンピック以降に整備された道路橋など、高度経済成長期以降に建設された社会資本の老朽化が進んでおり、今後 20 年間で建設後 50 年以上が経過する社会資本の割合が加速度的に増加する見込みである。図 1.1-1 に建設後 50 年以上経過する社会資本の割合の一例[1.1]を示す。図 1.1-1 より、例えば道路橋の場合、2013 年 3 月の約 18%から、10 年後には約 43%、20 年後には約 67%に増加するとされている。また、その他の社会資本においても、道路橋と同様に増加することが見込まれており、老朽化する社会資本を戦略的に維持管理・更新していく必要がある。このように老朽化した社会資本に対して今後求められる要件は、新設構造物および既設構造物で異なる。新設構造物の場合には、従来よりも高耐久な性能を有する構造物を建設し、劣化に対して適切な維持管理を行いつつ、構造物の長寿命化を図ることが望まれる。一方、既設構造物の場合には、構造物の調査、診断を行い、劣化状況に適した維持管理を施して構造物の延命化を図ることが望まれる。

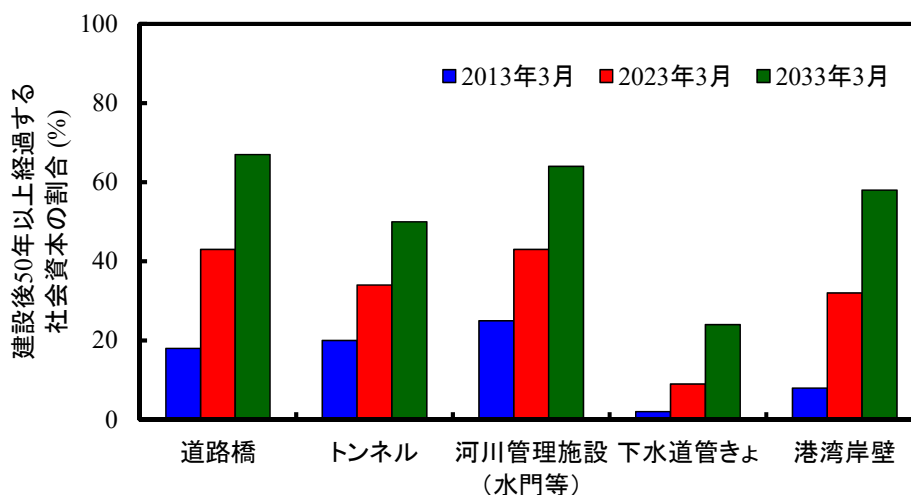


図 1.1-1 建設後 50 年以上経過する社会資本の割合の一例[1.1]

コンクリート構造物において、コンクリートの劣化は自然環境下に曝される以上、避けて通れない現象である。コンクリートの劣化には塩害、中性化、ASR、化学的侵食および凍害が代表されるが、いずれも劣化の進行に伴ってひび割れが発生するとされている。そのため、コンクリート構造物の長寿命化や延命化を図る上で、コンクリートの劣化抑制およびひび割れ抑制を行うことは重要であり、これまでに多くの研究成果が報告されている。例えば、コンクリートの材料的側面から考えた場合、フライアッシュや高炉スラグ微粉末、シリカフェームなどを用いることによって、塩害、ASR および化学的侵食に対する抵抗性が得られ、コンクリートの高耐久化が図れるとされている[1.2-1.3]。また、石灰石骨材や膨張材、収縮低減剤を用いることによって、乾燥収縮や自己収縮ひずみが低減でき、コンクリートのひび割れ抑制が図れるとされている[1.5-1.6]。しかしながら、コンクリート構造物に対して上記のような高耐久化およびひび割れ抑制を行ったとしても、必ずしもひび割れの発生を防止できるとは限らない。この要因として、コンクリートのひび割れには材料的性質、施工、使用・環境条件、構造・外力などの条件が複合的に関係しているからである[1.6]。そのため、コンクリート構造物にはある程度のひび割れが許容できるように、ひび割れ幅に対する許容値（限界値）が設定されている[1.7-1.8]。ただし、ひび割れ幅が許容値に収まっていれば補修を施さないのではなく、構造物の重要度や環境条件に応じて適切なひび割れの補修方法や工法を選定し、実施する必要がある。一方、我が国では上述した社会資本の老朽化に伴い、維持管理・更新費の増加が試算されており、社会資本の安全確保および維持管理・更新に係るコストの縮減、平準化の両立が求められている[1.1]。したがって、今後は新設および既設構造物に対して、ひび割れの発生によりすべて補修・補強を施すといった従来の流れを変化させていくことも必要と考えられる。

そこで、近年コンクリートにひび割れが発生しても、自らひび割れを治癒／修復する「セメント系材料における自己治癒・修復技術の開発」が国内外で行われており、その内容は材料開発から実構造物での施工事例まで多岐に渡っている[例えば 1.9-1.11]。これらの開発で対象としているひび割れは、マイクロクラックのような微細なひび割れから目視で確認可能なひび割れ（0.2～0.3mm 程度）まで広範囲に渡っており、目的に応じた開発をしている現状にある。以下に、ひび割れからの漏水を低減して水密性を回復させた研究事例に着目し、自己治癒・修復に関する材料および評価方法について現状と課題について記述する。

まず、自己治癒／修復に関する材料としては、膨張材、無機炭酸塩、膨潤性粘土鉱物を含有する無機系材料、骨材を核として無機系材料を造粒した材料などが用いられている[1.12-1.14]。W/C=47%のコンクリートに膨潤性粘土鉱物を含有する無機系材料を用いた場合、水の供給下において 0.2mm 程度のひび割れ幅が自己治癒したとの報告がある。また、W/C=49%のコンクリートに骨材を核として無機系材料を造粒した材料を用いた場合、プレーンコンクリートよりも通水量が低減したとの報告がある。しかしながら、膨潤性粘土鉱物は膨潤性が高い材料であるため、その使用量が増加すると流動性が著しく低下する。そのため、所定のワーカビリティを確保するためには、化学混和剤の添加量を通常よりも

増加させる必要があり，化学混和剤の種類によっては凝結遅延が生じ，さらにコストが増加することが課題であった．また，骨材を核として無機系材料を造粒した材料は，骨材やセメント，水などを用いて造粒するため，骨材のコーティングの一部に水和物が確認された．そのため，造粒物を製造した段階から自己治癒として期待する効果の一部が消費されている状態であり，その後の練混ぜから硬化までの過程を含めると，自己治癒効果として期待される成分の温存性が課題であった．

次に，自己治癒・修復性能に関する評価方法としては，試験方法および評価指標に分類して考えることにした．試験方法に関しては，ひび割れ導入までの養生期間やひび割れ幅，供試体寸法などを変化させ，通水量の変化について実験的に検討した事例が様々な研究機関により報告されている[1.15-1.17]．例えば，ひび割れ導入までの養生期間は，自己治癒・修復のメカニズムの1つとされている未水和セメントの再水和に影響を及ぼすと考えられるが，上記養生期間をパラメータとした検討は行われていない．また，ひび割れ幅についても同様に，例えば0.2mmのように，あるひび割れ幅を対象に自己治癒・修復について検討した事例はあるが，ひび割れ幅をパラメータとした検討は行われていない．このように，自己治癒・修復に関する評価方法については，ある条件を対象に検討した事例は数多く報告されているものの，自己治癒・修復に影響を及ぼすと考えられる各種試験条件を体系的に整理されていないことが課題であった．さらに，評価指標に関しては，自己治癒材料の添加によらず，ある一試験体を対象に通水量や透水係数，ひび割れ自己治癒率などの指標を用いて評価しているが，自己治癒材料の良否や材料間の優劣を評価した事例がないことが課題であった．

## 1.2 本研究の目的

本研究では，上述した背景の下，モルタルやコンクリートといったセメント硬化体にひび割れが生じた後，外部から水が供給された際に，セメント硬化体自らひび割れを治癒できる機能を付与する技術を提案することを目的に，自己治癒材料および評価方法の観点から徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発および自己治癒効果の評価方法の提案を行った．

具体的には，徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発については，水を全く用いずに徐放性を有する有機系材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料を作製し，自己治癒材料を用いたモルタルの自己治癒性状を評価した．一方，自己治癒効果の評価方法については，ひび割れ導入までの養生期間や表面ひび割れ幅などの各種試験条件の影響を体系的に整理して試験方法を提案し，さらに自己治癒材料の良否や材料間の優劣を評価可能な指標についても提案した．

### 1.3 本研究の対象とする範囲

本研究の対象とする範囲は、モルタルやコンクリートといったセメント硬化体のひび割れからの漏水防止、すなわち水密性の回復を主な目的としている。よって、本研究で対象としたセメント硬化体のひび割れ幅は、補修により水密性の回復が必要となる 0.2mm 以上である 0.2~0.3mm とした。

### 1.4 本研究の構成

本研究は、図 1.4-1 に示すように、全 6 章から構成される。

第 1 章では、本研究の背景および目的について述べ、本研究の構成を概説した。

第 2 章では、セメント系自己治癒技術について既往の研究を調査し、技術的課題を示した上で本研究の課題設定を行った。

第 3 章では、セメント硬化体混練時の流動性低下を改善し、自己治癒効果の温存性を確保するために、徐放性を有する有機系材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料を試作し、その基本的な性能について検討した。

第 4 章では、ひび割れからの通水量に基づく自己治癒効果の評価方法として、試験方法および評価指標を提案するための検討を行った。さらに、自己治癒材料の良否や材料間の優劣を評価可能な指標についても提案するために検討した。

第 5 章では、徐放材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料を用いたモルタルのフレッシュ性状、強度性状を確認するとともに、第 4 章で示した試験方法および評価指標を用いて自己治癒効果を評価した。

第 6 章では、本研究の各章で得られた成果をまとめ、今後の展望について記述した。



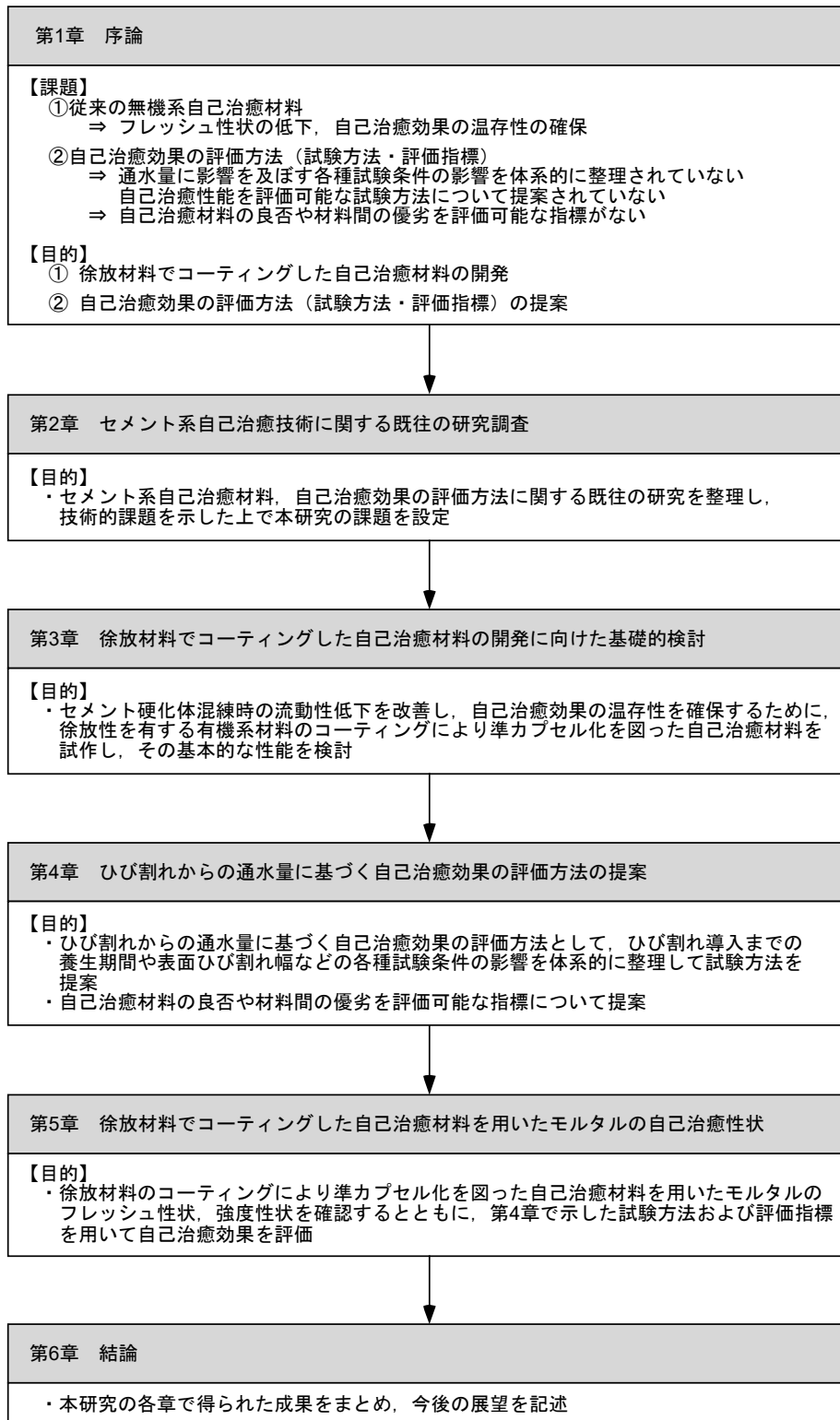


図 1.4-1 本研究の構成

## 第1章の参考文献

- [1.1] 国土交通省：平成28年度国土交通白書，pp.2-11，2016
- [1.2] 川端雄一郎，松下博通：アルカリシリカ反応抑制の観点からのフライアッシュの品質評価に関する研究，土木学会論文集E，Vol.63，No.3，pp.379-395，2007
- [1.3] 石田剛朗，大和田功一郎，山地功二，津郷俊二：耐塩害・高耐久性混和材を用いたコンクリートの諸性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.733-738，2015
- [1.4] 都築正則，酒井正樹，一瀬賢一，平田隆祥：石灰石骨材および膨張材を使用したコンクリートにおける一軸拘束ひび割れ試験，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.400-405，2012
- [1.5] 閑田徹志，百瀬晴基，桜本文敏：膨張材と収縮低減剤を併用したコンクリートによる床スラブのひび割れ低減効果に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.501-506，2004
- [1.6] 日本コンクリート工学会：コンクリート技術の要点'16，pp.100-107，2016
- [1.7] 土木学会：2012年制定コンクリート標準示方書〔設計編〕，pp.144-145，2013
- [1.8] 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事 2015，pp.191-196，2015
- [1.9] 森田卓，小出貴夫，安台浩，岸利治，無機系ひび割れ自己治癒組成物の造粒物化によるコンクリートのひび割れ自己治癒性能の向上に関する基礎的検討，セメント系材料の自己治癒に関するシンポジウム論文集，pp.183-190，2011
- [1.10] 安台浩：ジオマテリアを含有した自己治癒コンクリートの開発に関する研究，東京大学博士論文，2008
- [1.11] 諸橋由治，村上哲哉，小柴康平，安台浩，橋本達朗，小椋紀彦，岸利治：自己治癒材料を用いた新たな箱型トンネル漏水補修工法の検討，土木学会第70回年次学術講演会，V-574，2015
- [1.12] 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
- [1.13] Tae-Ho Ahn, Toshiharu Kishi: Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixture, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.8, No.2, pp.171-186, 2010
- [1.14] 小出貴夫，岸利治，安台浩：細骨材をコアとした自己治癒材料造粒物を用いたモルタルの基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，pp.243-250，2012
- [1.15] 伊藤祐二，青景平昌，笹谷輝勝：高水圧下におけるコンクリートのひびわれからの漏水に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.13，No.1，pp.447-452，1991

- [1.16] 伊藤洋, 阪口雄彦, 西山勝栄, 清水昭男: コンクリートクラック内の透水性に関する実験的研究, セメント技術年報, Vol.41, pp.217-220, 1987
- [1.17] 壹坂直之, 清宮理, 山田昌郎, 高野誠紀: 沈埋トンネル側壁のひびわれからの漏水と自癒作用の確認実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, pp.737-742, 1995

---

## 第 2 章 セメント系自己治癒技術に関する

### 既往の研究調査

---

#### 2.1 はじめに

本章では、セメント系自己治癒技術に関する既往の研究調査を行い、3 章以降の開発方針について整理した。

#### 2.2 自己治癒・修復の定義

セメント系材料に発生したひび割れが水の供給下によって自然に閉塞することは、国内外を問わず古くから知られている現象である。例えば、Breugel[2.1]によると、海外では 1836 年に既に報告があるとされている。これは 1825 年にイギリスでポルトランドセメントの製造が開始されたこと[2.2]を考えると、ポルトランドセメントの製造が開始されて間もない頃から知られていた現象と理解することができる。一方、国内においては、1952 年に村田[2.3]による研究事例が報告がされている。また、Nevill[2.4]は、この現象に対する用語を「Autogenous healing (癒着)」とし、「破壊したコンクリート中の細かいひび割れは、接線方向の変位を与えずに閉じたままにすれば、湿潤条件下で完全に癒える」と説明している。

近年、JCI（日本コンクリート工学会）や RILEM（International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures）において研究委員会が発足され、既往の研究事例を元に自己治癒・修復に関する定義が行われた。図 2.2-1 に JCI における自己治癒・修復の定義を示す[2.5]。JCI では、自己治癒・修復を自然治癒、自律治癒および自動修復の 3 種類に分類し、定義している。さらに上記定義に加えて、自然治癒と自律治癒を併せた領域を自己治癒、自律治癒と自動修復を併せた領域を設計型自己治癒・修復、としてそれぞれ定義している。表 2.2-1 に各自己治癒・修復現象のメカニズムと分類を示す[2.5]。各定義には「治癒」または「修復」という用語が用いられており、セメントの再水和や炭酸カルシウムの析出などの現象によってひび割れが閉塞する現象を「治癒」、人工的なデバイスなどの追加によってひび割れの補修を目指すものを「修復」としている。表 2.2-2 に RILEM における自己治癒・修復の定義[2.6]を示す。RILEM では、self-healing, autogenic, autonomic の 3 種類に分類し、定義している。このうち、autogenic は自己治癒のために特別に設計されていない材料構成により行われる自己治癒プロセスであり、セメントの再水和

や炭酸カルシウムの析出などが該当する。一方，autonomic は自己治癒のために設計された材料構成により行われる自己治癒プロセスであり，後述する混和材や発熱デバイスの使用などが該当する。すなわち，JCI と RILEM の定義を比較すると，自然治癒は autogenic，自律治癒および自動修復は autonomic を包含する位置付けと考えることができる。

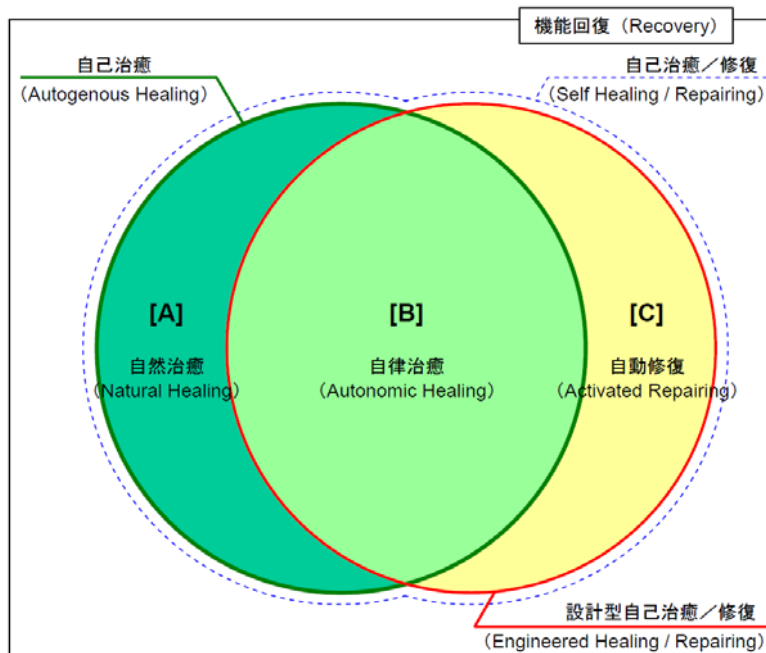


図 2.2-1 JCI における自己治癒・修復現象の定義[2.5]

表 2.2-1 JCI における各自己治癒・修復現象のメカニズムと分類[2.5]

分類	メカニズム
自然治癒 (Natural healing)	材料設計などに特別な配慮を講じずとも、例えば水分などが存在する環境下でコンクリートのひび割れが自然に閉塞する現象
自律治癒 (Autonomic healing)	水分などが存在する環境下でコンクリートのひび割れを閉塞、あるいはそれを促進させることを期待し、適切な混和材の使用などの材料設計を行ったコンクリートにおいて、ひび割れが閉塞する現象
自動修復 (Activated healing)	自動的な補修作業を行うことを目的としたデバイス類をあらかじめ埋設されたコンクリートにおいて、その機構によってひび割れが閉塞する現象
自己治癒 (Autogenous healing)	自然治癒と自律治癒を包含する概念で、水分などが存在する環境下でコンクリートのひび割れが閉塞する現象全体
設計型自己治癒／修復 (Engineered healing/repairing)	自律治癒と自動修復を包含する概念で、ひび割れの閉塞・補修を目的として材料設計が行われたコンクリートを用いることにより、ひび割れが閉塞する現象
自己治癒／修復 (Self healing/repairing)	これらの人間の手に拠らないひび割れ閉塞現象の全体

表 2.2-2 RILEM における自己治癒・修復現象の定義[2.6]

用語	定義
Self-healing	Any process by the material itself involving the recovery and hence improvement of a performance after an earlier action that had reduced the materials.
Autogenic	The self-healing process is autogenic when the recovery process uses materials components that could otherwise also be present when not specifically designed for self-healing (own generic materials).
Autonomic	The self-healing process is autonomic when the recovery process uses materials components that would otherwise not be found in the material (engineered additions).

### 2.3 セメント系自己治癒技術の変遷

2.2 節に示した各自己治癒・修復現象に関する研究事例は多く報告されているが、例えば表 2.2-1 に示した定義に基づき、自己治癒技術の変遷を整理した事例は報告されていない。本節では、日本国内における既往の研究を元に、セメント系自己治癒技術の変遷を整理した。

図 2.3-1 に日本国内におけるセメント系自己治癒技術の変遷を示す。自己治癒技術については、自然治癒、自律治癒および自動修復の 3 種類の定義に分類して整理した。なお、自律治癒および自動修復については、研究事例別に整理している。図より、日本国内においては 1950 年代～1990 年前半までは自然治癒に関する研究が行われ、その後 1990 年代後半から自律治癒および自動修復に関する研究が行われ始めたことがわかる。現在では、自然治癒、自律治癒および自動修復の 3 種類について研究が行われている。以下に自然治癒、自律治癒および自動修復の各変遷について記述する。

#### (1) 自然治癒

自然治癒に関する研究は、1952～1960 年にセメント硬化体のひび割れ面における癒着または自癒に着目して行われた[2.3, 2.7]。それ以降はひび割れからの漏水や自癒作用に関する研究[2.8]、力学的損傷を受けた後の治癒に関する研究[2.9]などが行われている。また、近年では自然治癒において主要な生成物とされている炭酸カルシウムの結晶形態に関する研究[2.10]も行われている。

#### (2) 自律治癒

自律治癒に関する研究は、1998 年に高吸水性ポリマー[2.11]や無機質セメント結晶増殖材[2.12]を用いて行われた。それ以降はフライアッシュや高炉スラグ微粉末、膨張材のような混和材[2.13]や短繊維[2.14]といった材料が用いられ始め、2007 年以降は上記材料に加え、多くの材料を用いた研究が行われている。また、近年では従来から行われている混和材や短繊維に加えて、クリンカー骨材[2.15]を用いた研究についても多く行われている傾向にある。なお、自律治癒に関する研究は、上記 3 種類の定義の中で最も多いことが特徴的である。

#### (3) 自動修復

自動修復に関する研究は、1998 年に硬化剤無添加エポキシ樹脂を混入したポリマーセメントモルタルを用いて行われた[2.16]。それ以降は、補修剤を封入したガラス管[2.17]や発熱デバイスと補修剤を内包したパイプ[2.18]を用いた研究などが行われている。また、近年では超弾性合金と補修剤を併用した研究[2.19]も行われている。

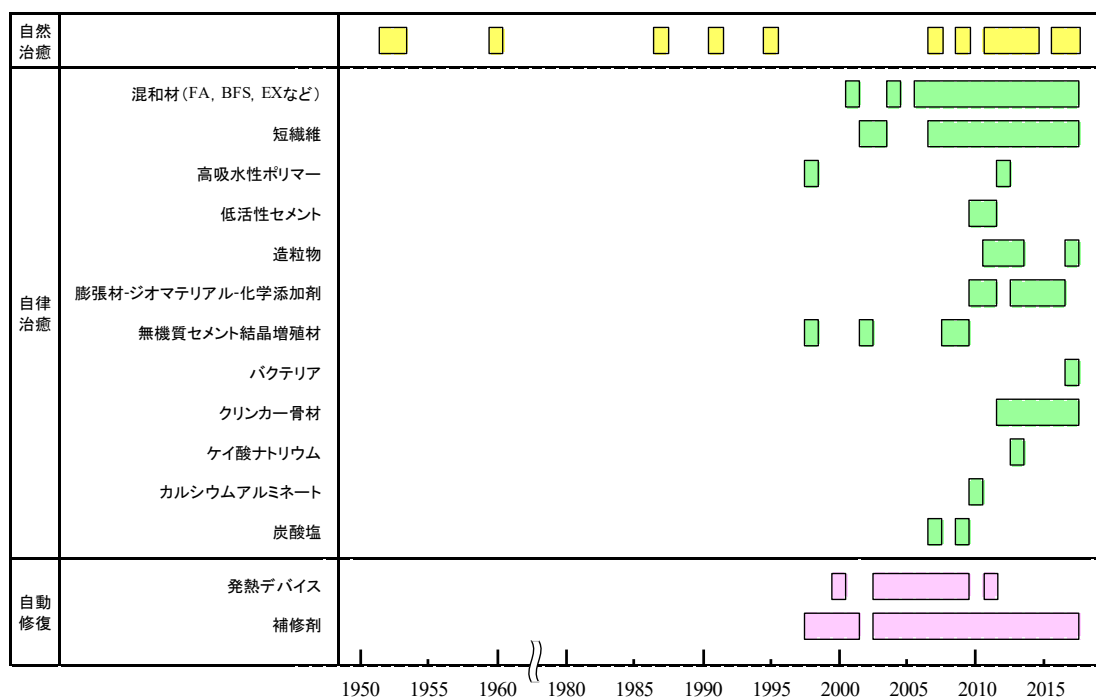


図 2.3-1 日本国内におけるセメント系自己治癒技術の変遷

## 2.4 セメント系自己治癒技術に関する既往の研究

まず、自然治癒、自律治癒および自動修復の3種類の定義に分類し、それらのメカニズムについて述べるとともに、既往の研究事例を整理した。次に、自己治癒効果の評価方法に関する既往の研究事例を整理した。

### 2.4.1 自然治癒に関する既往の研究

#### (1) メカニズム

自然治癒は、水分などが存在する環境下でコンクリートのひび割れが自然に閉塞する、すなわちコンクリート自体が有する性質によってひび割れが閉塞する現象である。このメカニズムとしては、ひび割れ面において未水和で残存したセメントの再水和や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の炭酸化による  $\text{CaCO}_3$  の生成、セメントマトリックスの膨潤、微粒子の目詰りによるとされている[2.4, 2.20, 2.21]。

図 2.4-1 に自然治癒のメカニズムの模式図を示す。未水和で残存したセメントの再水和は、コンクリート中に未反応で残存していたセメントがひび割れ中において水分と接触することで再び水和反応を生じ、水和物を析出することで微細なひび割れが閉塞することである。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の炭酸化による  $\text{CaCO}_3$  の生成は、コンクリート中にはセメントの水和物である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が  $\text{Ca}^{2+}$  の供給元となり、これがひび割れ中において水分と接触することで、水中に溶解している  $\text{CO}_3^{2-}$  や  $\text{HCO}_3^-$  と反応し、ひび割れ面に  $\text{CaCO}_3$  を析出してひび割れを閉塞することである。式(2.1)～(2.2)に反応式を示す[2.20]。セメントマトリックスの膨潤は、セメン



マトリックスが水分を吸水し、膨潤することによりひび割れを閉塞することである。微粒子による目詰りは、ひび割れ面に存在する微粒子がひび割れ内の一部に目詰りを生じさせ、ひび割れ間の通水量（透水量）を低下させることである。

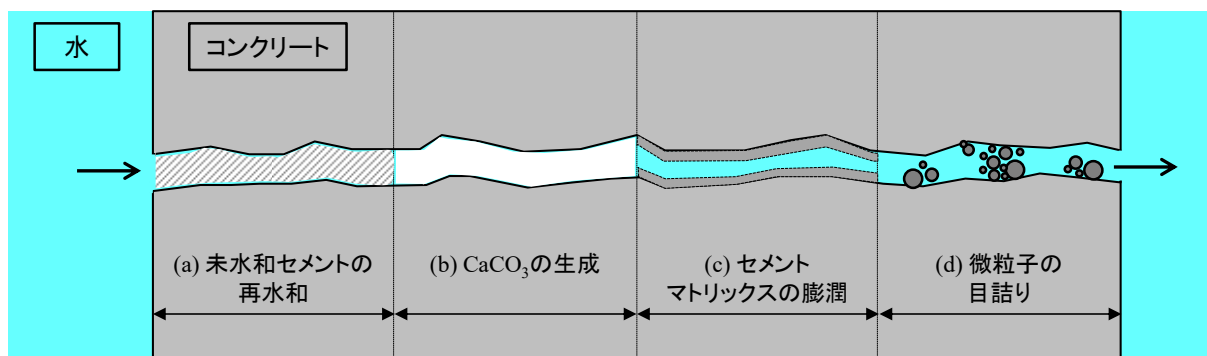
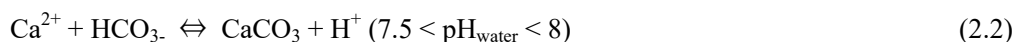


図 2.4-1 自然治癒のメカニズムの模式図

## (2) 既往の研究事例

村田[2.3]は、セメントペーストの癒着に関する研究として、セメントペースト供試体の材齢、水セメント比、養生方法などが癒着に及ぼす影響について検討している。供試体は、水セメント比 55%のセメントペーストで作製した  $40 \times 40 \times 160\text{mm}$  の角柱であり、曲げ試験により破断させた後に破断面を元通りに合わせ、供試体軸方向に圧縮力を与えて所定の期間養生し、再度曲げ試験を行うことで癒着強さを検討した。図 2.4-2 および表 2.4-1 に結果の一例を示す。図 2.4-2 は材齢 3 日で曲げ破壊させ、軸方向の圧縮力を  $0 \sim 10\text{kgf/cm}^2$  加え、28 日間標準養生した場合の軸方向の圧縮力と癒着強さの関係を示している。図より、 $3 \sim 10\text{kgf/cm}^2$  の圧縮力を加えた場合、癒着強さ  $\sigma_h$  は同材齢の曲げ破壊させていない供試体の曲げ強度  $\sigma_n$  の 70%以上となり、圧縮力  $0\text{kgf/cm}^2$  の癒着強さの約 2 倍となることが確認された。表 2.4-1 は材齢 1, 3, 7, 28 日で曲げ破壊させ、軸方向の圧縮力を  $5\text{kgf/cm}^2$  加え、28 日間標準養生した場合の癒着強さを示している。なお、表中の「第 1 次試験の材齢」とは、供試体を曲げ破壊させた材齢を示している。表より、第 1 次試験の材齢が若いほど、癒着強さが高くなるのがわかる。例えば、第 1 次試験の材齢が 1 日の場合には  $\sigma_h/\sigma_n$  は 94%、28 日の場合には  $\sigma_h/\sigma_n$  は 6%となった。この現象には、未水和で残存したセメントの再水和の度合いが影響したと考えられる。

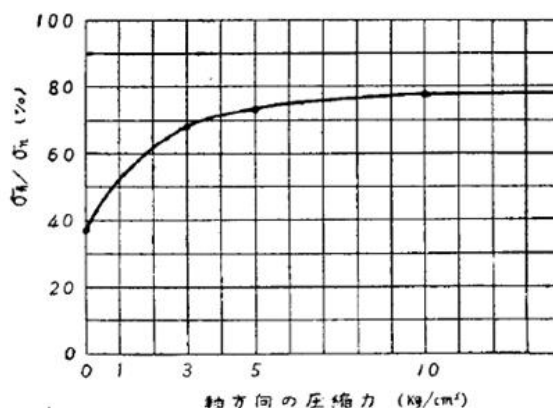


図 2.4-2 軸方向圧縮力と癒着強さの関係[2.3]

表 2.4-1 第1次試験の材齢（供試体の曲げ破壊材齢）と癒着強さの関係[2.3]

第1次試験の材齢 (日)	1	3	7	28
σ <sub>h</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	66.8	53.4	47.3	4.7
σ <sub>h</sub> / σ <sub>n</sub> (%)	94	73	64	6

[注] σ<sub>h</sub> : 癒着強さ, σ<sub>h</sub>/σ<sub>n</sub> : 曲げ破壊させていない供試体の曲げ強度に対する癒着強さの比

Edvardsen[2.20]は、コンクリートのひび割れから通水量が自己治癒 (Autogenous healing) に及ぼす影響を検討している。実験では、ひび割れ幅、ひび割れ長さ、水圧、動水勾配、水の硬度、セメントの種類、骨材の種類、混和材などをパラメータとして、通水量の変化について検討した結果が示されている。図 2.4-3 に通水量の変化を経時的に測定した結果を示す。図より、自己治癒による通水量の低下は、初期の3日～5日以内に大きく生じていることが確認できる。また、通水量の低下はひび割れ幅や水圧に依存しており、初期通水量の1～20%を占めていることを示している。自己治癒が生じる原因としては、ひび割れ中にカルサイト (CaCO<sub>3</sub>) が生成することが主要因であると述べている。次に、CaCO<sub>3</sub> がひび割れ中で生成するメカニズムについて記述する。図 2.4-4 に示すように、CaCO<sub>3</sub> の溶解度曲線は pH が約 9.8 で最小値となる。ひび割れ中を通過する水の pH は一般に pH が 5.5～7.5 であり、ある程度の Ca<sup>2+</sup>を含んでいるが、CaCO<sub>3</sub> を生成するほど Ca<sup>2+</sup>は飽和していない状態にある。ひび割れ間を通過する水がセメントペーストに浸透すると、セメントペースト中の Ca(OH)<sub>2</sub> および C-S-H から Ca<sup>2+</sup>が溶出し、pH が上昇する。さらに、細孔溶液中の KOH や NaOH の影響により、pH が 8 以上となり、水の中の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に変化する。ひび割れ面付近の pH および Ca<sup>2+</sup>は、図 2.4-5 に示すように、ひび割れ表面と中央で濃度勾配を生じ、Ca<sup>2+</sup>の濃度が高いひび割れ表面において CaCO<sub>3</sub> が生成する。その後、Ca<sup>2+</sup>の拡散により濃度勾配が発生して徐々に CaCO<sub>3</sub> の層が生成し、ひび割れ間を埋めていき、通水量が低下して

いくとされている。

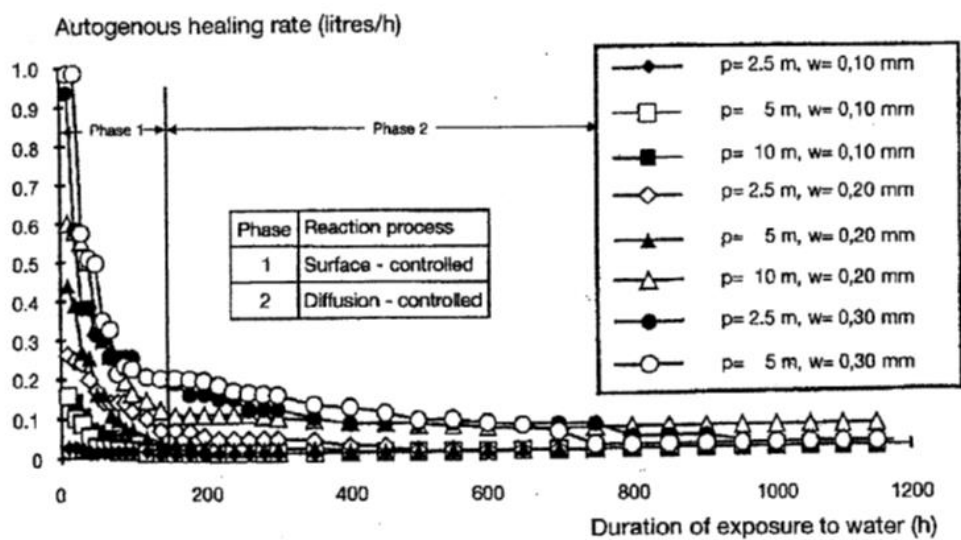


図 2.4-3 異なるひび割れ幅および圧力勾配における通水量の変化[2.20]

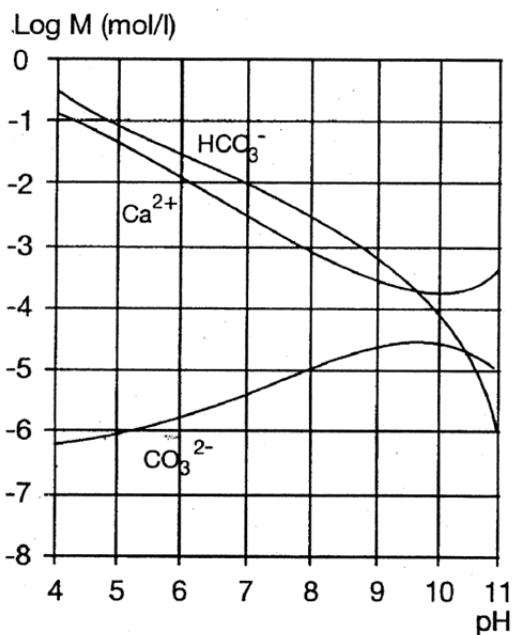


図 2.4-4 pH と  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  の平衡濃度との関係[2.20]

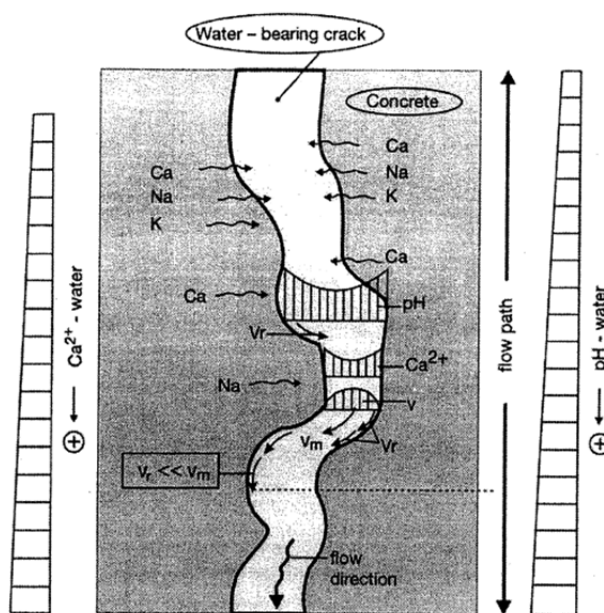


図 2.4-5 コンクリートのひび割れに侵入した水の状況[2.20]

千石ら[2.10]は、自己治癒に伴って生成する  $\text{CaCO}_3$  の結晶に着目し、バテライトへの結晶多形制御による、より緻密な自己治癒物質生成について検討している。一般に、 $\text{CaCO}_3$  の結晶は、カルサイト、バテライト、アラゴナイトの3種類の結晶形があるとされている。このうち、セメント硬化体中で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が空隙水中の  $\text{CO}_3^{2-}$  と結合して生じる  $\text{CaCO}_3$  は全てカルサイトとされているが、バテライトを生成させることで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としている。実験は  $\phi 50 \times 100\text{mm}$  のセメントペースト供試体を材齢7日まで水中養生した後に、供試体の上下端を拘束した状態で  $105^\circ\text{C}$  の乾燥炉で24時間乾燥させ、 $0.15\text{mm}$  程度の微細ひび割れを導入させた。ひび割れ導入後の供試体は、 $\text{CO}_2$  マイクロ・ナノバブルを加えた飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液に20時間(1サイクル)放置し、計7サイクル行った。図 2.4-6 に pH を 9.0 に調整した  $\text{CO}_2$  マイクロ・ナノバブルを加えた飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液で温度  $20^\circ\text{C}$  および  $40^\circ\text{C}$  におけるひび割れ部の SEM 画像を示す。図より、温度  $20^\circ\text{C}$  の場合には C-S-H ゲルと多数のカルサイトが確認できた。一方、温度  $40^\circ\text{C}$  の場合には  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  はほとんど観察されず、多くの C-S-H ゲルとバテライトが確認できたことを示している。

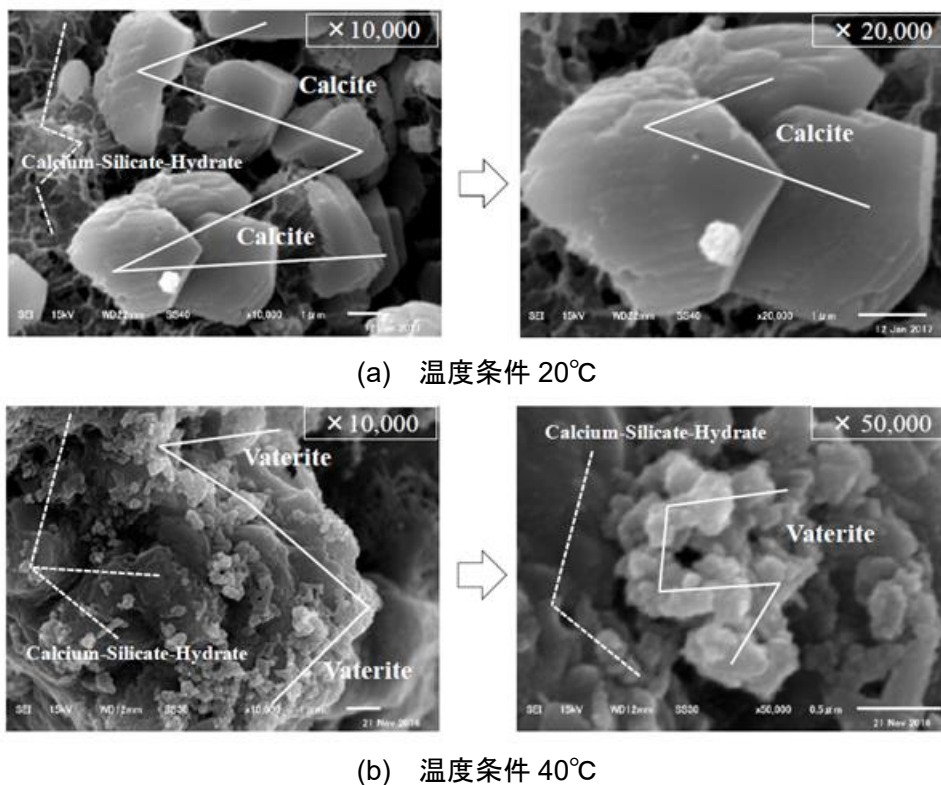


図 2.4-6 ひび割れ部の SEM 像[2.10]

以上より、自然治癒の研究事例としては、未水和で残存したセメントの再水和や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の炭酸化による  $\text{CaCO}_3$  の生成、の2つのメカニズムに関する事例が多く報告されている。一方、セメントマトリックスの膨潤や微粒子の目詰りに着目した事例はほとんど報告されていない。セメントマトリックスの膨潤は、セメント硬化体の水和反応の程度や含水状態にも影響を受けると想定されるため、それらを考慮した上で評価することが必要と考えられる。また、微粒子の目詰りについては、供試体にひび割れを導入または破断させることで発生する微粒子の影響を定量的に把握した上で、通水量（透水量）の変化に及ぼす影響を検討していくことが望まれる。

## 2.4.2 自律治癒に関する既往の研究

## (1) メカニズム

自律治癒は、水分などが存在する環境下で混和材の使用などの材料設計を行ったコンクリートにおいてひび割れが閉塞する現象である。そのため、コンクリートに対して意図的にひび割れを閉塞させる、または促進させる材料を添加することが必要となる。自律治癒に用いられる材料は、図 2.3-1 に示したように、例えば、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、膨張材、無機炭酸塩、ジオマテリアル系材料（膨張材—ジオマテリアル—化学添加剤）、無機系造粒物、短繊維、低反応活性セメント、高吸水性ポリマー、バクテリアなどが挙げられる。これらの自律治癒のメカニズムは各材料により異なっていることが特徴的である。表 2.4-2 に自律治癒を有する各材料の想定されるメカニズムを示す。なお、いずれの材料のメカニズムにおいても、水分が存在する環境において作用することが基本となっている。

表 2.4-2 自律治癒を有する各材料の想定されるメカニズム

材料	想定されるメカニズム
フライアッシュ	ポゾラン反応による継続的な水和反応
高炉スラグ微粉末	潜在水硬性による継続的な水和反応
膨張材	未水和の膨張材による追加膨張
無機炭酸塩など	炭酸塩の添加による $\text{CaCO}_3$ の析出
ジオマテリアル系材料 (膨張材—ジオマテリアル—化学添加剤)	膨張材の膨張反応、ジオマテリアルの膨潤反応、 化学添加剤による結晶性水和物の析出
無機系造粒物	水和物の析出
短繊維	親水性 (OH 基) への $\text{Ca}^{2+}$ 吸着による $\text{CaCO}_3$ の析出
低反応活性セメント	未反応セメント粒子の水和反応
高吸水性ポリマー	高吸水性ポリマーの膨潤作用
バクテリア	酵素による尿素の加水分解、 $\text{CaCO}_3$ の析出
クリンカー骨材	水和物の析出

(2) 既往の研究事例

①フライアッシュを用いた事例

フライアッシュは、石炭火力発電所において産出される副産物であり、コンクリートの水密性向上やASR抑制効果などを付与するために使用される材料である。一般に、フライアッシュを用いたセメント硬化体の水和反応はセメント鉱物とは異なり、緩やかに進行するとされているため、ポズラン反応による継続的な水和反応を活用し、自律治癒に適用した事例が報告されている。

藤原ら[2.22]は、フライアッシュの種類および置換率を変化させたモルタルを対象に、凍結融解試験によって一定の劣化を与えた後の再養生による自己修復効果を圧縮強度、曲げ強度、相対動弾性係数および中性化速度係数の変化を測定し、さらに細孔構造の変化とひび割れ本数の関係について検討している。供試体は、水セメント比45~65%、フライアッシュ置換率10~30%（細骨材置換）の40×40×160mmの角柱とし、凍結融解試験によって相対動弾性係数を80%または60%程度まで劣化させたものに対して、20℃1週または40℃4週水中養生を行い、各種試験により自己修復の効果を評価している。図2.4-7および図2.4-8に劣化の違いによる相対動弾性係数および中性化速度係数の変化を示す。修復後の相対動弾性係数は、全てのケースで劣化後より高くなっており、特にフライアッシュを20%置換して劣化後に40℃4週水中養生したケースにおいて、自己修復効果が高かった。また、修復後の中性化速度係数は、20℃1週水中養生の場合には劣化後と同程度であるが、40℃4週水中養生の場合にはフライアッシュを20%置換したケースにおいて大幅に低下した。

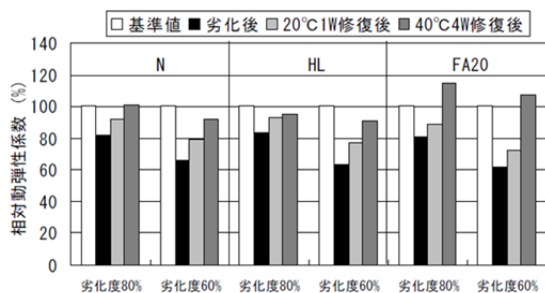


図 2.4-7 劣化度の違いによる相対動弾性係数の変化[2.22]

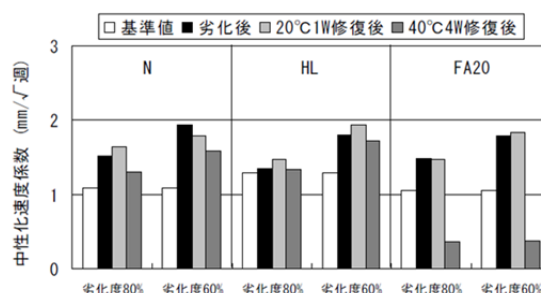
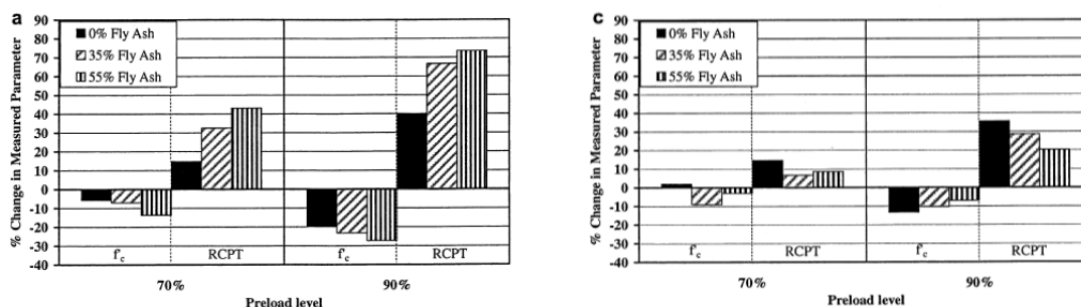


図 2.4-8 劣化度の違いによる中性化速度係数の変化[2.22]

Sahmaran ら[2.23]は、フライアッシュを高置換した高流動コンクリートを対象に、圧縮载荷による劣化を受けたコンクリートの自己治癒効果を確認するために、圧縮強度、超音波伝搬速度、塩分浸透性、吸水率に着目して検討している。供試体は、水結合材比35%、フライアッシュ置換率0~55%のφ100×200mmの円柱とし、圧縮強度に対して0%、70%、90%の荷重を载荷してマイクロクラックを導入した。その後、23±2℃のCa(OH)<sub>2</sub>飽和溶液に30日間養生して、各種試験により自己治癒効果を評価している。図2.4-9に自己治癒前後の圧

縮強度および塩分浸透性の結果を示す。図より、フライアッシュ置換率 55%で圧縮強度の 90%の荷重を载荷した場合、自己治癒前は 27%低下しているが、自己治癒後は 7%の低下となり、圧縮強度の低下割合が小さくなっていることが確認される。これは、フライアッシュの水和反応によりマイクロクラックが自己治癒したと考えられる。

以上より、フライアッシュを用いた自律治癒では、凍結融解や圧縮载荷に与えたマイクロクラックを対象に検討している事例がほとんどである。そのため、構造物の漏水防止に必要なひび割れ幅（例えば 0.2mm など）についても、自律治癒により止水させることが可能か、更なる検討が必要と考える。



(a) 自己治癒前

(b) 自己治癒後 (30 日間養生)

図 2.4-9 自己治癒前後の圧縮強度および塩分浸透性の結果[2.23]

## ②膨張材を用いた事例

膨張材は、コンクリートやモルタルの収縮補償やケミカルプレストレストを導入するために用いられる材料である。また、膨張材の種類としては、エトリンガイト系、石灰系およびエトリンガイト・石灰複合系があり、水和反応によってエトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) または  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の結晶を生成し、膨張させる特徴を有している。

膨張材による自律治癒は、東京大学コンクリート研究室において、南部[2.24]の研究により膨張コンクリートの供試体のひび割れが見掛け上閉塞した知見を得たことが発端となっている。

下村ら[2.13]は、低水粉体比の膨張コンクリートを持続曲げ荷重を受ける部材に適用し、曲げひび割れを導入した後に荷重を保持した状態で水中養生を行い、膨張材による自己修復機能について検討している。膨張コンクリートの配合は、水結合材比 25%、エトリンガイト系膨張材の添加量を  $75\text{kg/m}^3$  である。供試体は、図 2.4-10 に示す  $150 \times 150 \times 880\text{mm}$  の鉄筋コンクリート梁とし、引張鉄筋中央部のひずみが  $1500 \sim 1700\mu$  程度になるように持続荷重を与え、地下構造物等の環境条件を想定して水中に浸漬させた。図 2.4-11 にひび割れ幅の変化を示す。図より、膨張材添加のコンクリート (図中の EC) のひび割れ幅は急激に減少しており、打設から 35 日程度で閉塞していることが確認できる。また、ひび割れ部をマイクロスコップで観察した結果から、膨張材無添加のコンクリート (図中の NC) ではひ



ひび割れが一部閉塞したのに対して、膨張材添加のコンクリートではひび割れ全域が閉塞していることが確認された。なお、実験では地上構造物で降雨により湿度が高い状態を想定したケースについても検討しているが、マイクロスコープでひび割れ幅を観察した結果、ひび割れ幅の減少は確認されなかったと結論付けている。これより、低水結合材比の膨張コンクリートを自己修復させるためには、水中環境下で養生することが不可欠であることがわかる。ここで、水中における低水結合材比の膨張コンクリートひび割れ閉塞機構としては、梁部材全体の追加膨張によるひび割れ幅の減少と、ひび割れ面に水和物が析出した影響と考えられる。上記に示した膨張材を用いた低水結合材比のコンクリートは、第1世代の自己治癒コンクリートとして位置付けられている。

以上より、膨張材を用いた自律治癒では、ひび割れ幅 0.2mm 程度を対象としているため、構造物の環境条件によっては止水することは可能と考えられる。しかしながら、低水結合材比のコンクリートは通常よりも単位セメント量が多くなるため、製造時のコスト増加や温度ひび割れの発生、適用箇所の限定などが課題として挙げられる。また、材齢7日でひび割れを導入しているため、未水和のセメントや膨張材が多く存在し、自己修復を生じさせるためには有利な条件で評価していると考えられる。

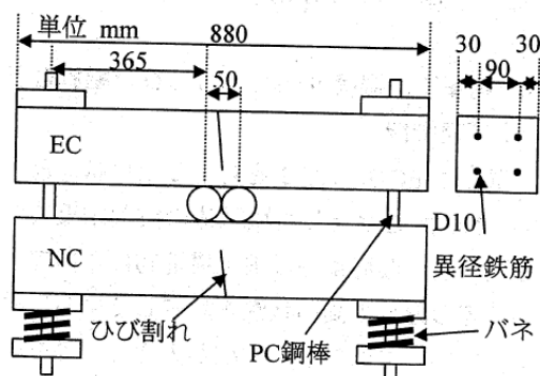
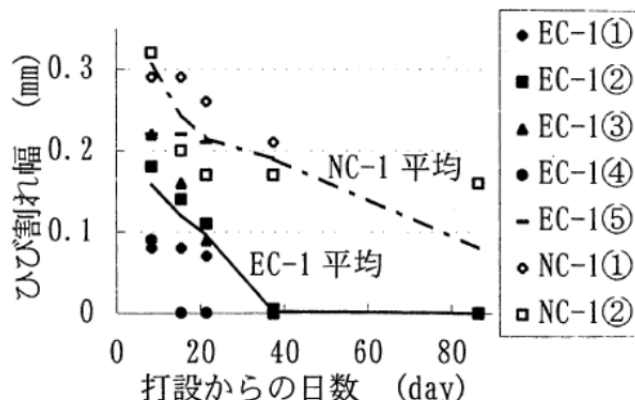


図 2.4-10 鉄筋コンクリート梁供試体[2.13]



[注] EC : 膨張材あり, NC : 膨張材なし

図 2.4-11 ひび割れ幅の変化[2.13]

### ③無機炭酸塩などを用いた事例

第2世代の自己治癒コンクリートとしては、第1世代の水結合材比25%よりも高くし、一般的なコンクリートの水結合材比の領域である30~60%において、自己治癒コンクリートの研究が行われた。

山田ら[2.25]は、水粉体比30~50%の領域における膨張コンクリートに一軸引張による貫通ひび割れを生じさせ、緊張力保持のもとひび割れ部の観察を行い、自己治癒機能について検討している。配合は、上記水粉体比において、セメントに低熱ポルトランドセメント、膨張材にエトリンガイト系またはエトリンガイト・石灰複合系を用い、さらに無機質セメント結晶増殖材を添加したコンクリートとしている。ここで、無機質セメント結晶増殖材とは、普通ポルトランドセメント、触媒性化合物およびシリカサンドを主成分とした無機質粉体であり、セメント水和物であるエトリンガイトやC-S-Hなどを生成するため、自己修復作用を有する材料である[2.26]。供試体はJIS A 6202 附属書2のB法とし、材齢7日においてひび割れを導入して水中養生を行い、材齢60日において加圧透水試験を行った。その結果、水粉体比45%程度のコンクリートにおいても、ひび割れ発生後に外部から水分の供給がある場合は、比較的早い段階からひび割れ治癒機能が作用していることが確認された。また、エトリンガイト系膨張材 $50\text{kg/m}^3$ と無機質セメント結晶増殖材 $4\text{kg/m}^3$ を併用したケースにおいては、図2.4-12に示すように、0.3~0.4mm程度の比較的大きなひび割れ幅であってもひび割れが閉塞することが示されている。

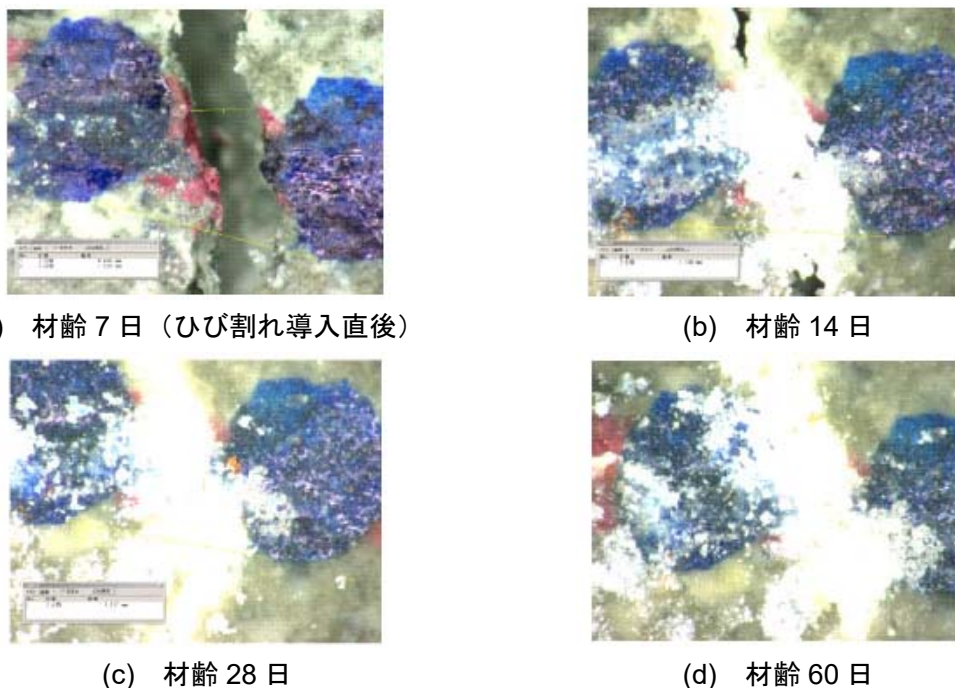


図 2.4-12 コンクリートのひび割れ閉塞状況[2.25]

(エトリンガイト系膨張材+無機質セメント結晶増殖材を併用したケース)

平野ら[2.27]は、水粉体比 45~60%のコンクリートに貫通ひび割れを与え、実構造物に想定される水分供給条件、膨張作用の有無に着目してひび割れの自己治癒機能について検討している。配合は、上記水粉体比において、エトリンガイト・石灰複合系膨張材または消石灰により膨張作用の有無を比較し、さらに自己治癒により析出する  $\text{CaCO}_3$  の  $\text{CO}_3^{2-}$  側の供給源として、炭酸水素ナトリウムまたは炭酸リチウムを用いた。供試体は、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$  の円柱とし、材齢 7 日または 14 日において 0.2~0.3mm 程度のひび割れを導入し、ひび割れの閉塞や加圧漏水試験により自己治癒効果について評価した。また、ひび割れ導入後の養生条件は、水中や湿布、乾湿繰返しの条件で比較している。その結果、消石灰を添加したコンクリートでは膨張作用は認められず、膨張作用がない場合においても自己治癒機能を有することが確認された。また、ひび割れ部に析出した水和物は液状の水分が供給されることで生成し、供給される水分量が多いほど析出量が大きくなることが示されている。さらに、この研究では水粉体比が大きい場合や降温履歴を受けた場合のように、硬化体組織が比較的粗である方が、自己治癒効果が高いことを示唆している。

細田ら[2.28]は、アルカリ炭酸塩を含むひび割れ自己治癒コンクリートのフレッシュ性状をレディーミクストコンクリート工場の実機ミキサで検討している。配合は、水粉体比 47% 程度のコンクリートであり、膨張材にエトリンガイト系またはエトリンガイト・石灰複合系を用い、炭酸塩に炭酸水素ナトリウムまたは炭酸リチウムを用いている。試験練りは、同一工場において 5 回に分けて行われた。その結果、炭酸水素ナトリウムを用いた配合において、練混ぜ後数分で著しいこわばりが確認され、スランプが経時変化により大きく低

下することが示されている。また、炭酸水素ナトリウムによるスランプの低下を改善するために、分割練りや後添加による方法を検討しているが、フレッシュ性状が改善する結果は得られていない。スランプが大きく低下した要因は、炭酸水素ナトリウムが促進剤として作用した影響と考えられる。炭酸水素ナトリウムを添加したコンクリートの材齢 18 時間における圧縮強度は、炭酸リチウムを添加した場合と比較して約 4 倍の強度を示していることから、促進剤として作用したことが推察できる。

以上より、第 2 世代の自己治癒コンクリートとして、無機系結晶増殖材や炭酸塩を用いることで、第 1 世代よりも水粉体比 30~60% のように汎用的なコンクリートの領域においても、0.2~0.4mm 程度のひび割れ幅に対して自己治癒効果を示し、自己治癒コンクリートの適用範囲が拡大したと考えられる。しかしながら、例えば炭酸水素ナトリウムのような炭酸塩は、セメントの水和反応を促進する効果を有するため、流動性が著しく低下して構造物を施工する際に充填不良などの初期欠陥を生じさせてしまう可能性がある。これらの対策として、混和剤の添加量や単位水量を増加させたりすることが考えられるが、混和剤の過剰添加による凝結遅延やコスト増加などが課題として挙げられる。

#### ④ ジオマテリアル系材料を用いた事例

第 3 世代の自己治癒コンクリートでは、第 1 世代および第 2 世代の材料に加えて、ジオマテリアルを加えた材料の開発が行われた。ジオマテリアルとは、岩石、砂礫、粘土あるいはガスハイドレードなどの自然界で形成、堆積された地盤材料の総称を示しており、材料開発では粘土系材料が用いられている。

安ら[2.21, 2.29-30]は、CSA 系膨張材、ジオマテリアルおよび炭酸基系化学添加剤を混合した無機系ひび割れ自己治癒組成物（ジオマテリアル系材料）を開発し、例えばトンネル構造物の漏水抑制工法について検討している。図 2.4-13 にジオマテリアル系材料の材料設計の概念を示す。コンクリートの主な原料となる普通ポルトランドセメントに対して、各材料がどのような機能を担っているかを示している。図 2.4-14 にジオマテリアル系材料を用いたセメントペーストのひび割れ治癒性状を示す。配合は水結合材比 50% のセメントペーストであり、120 日間水中養生した後に 0.2mm のひび割れを導入し、再度水中養生を行った。図より、3 日以降からひび割れ部に自己治癒生成物が生成していることが確認できる。この生成物は、結晶の消失という変化をせずに存在していることから、化学的安定性が増進したと示されている。

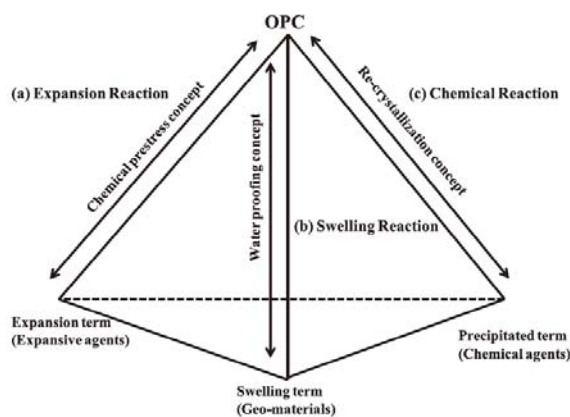


図 2.4-13 無機系ひび割れ自己治癒組成物の材料設計の概念[2.30]

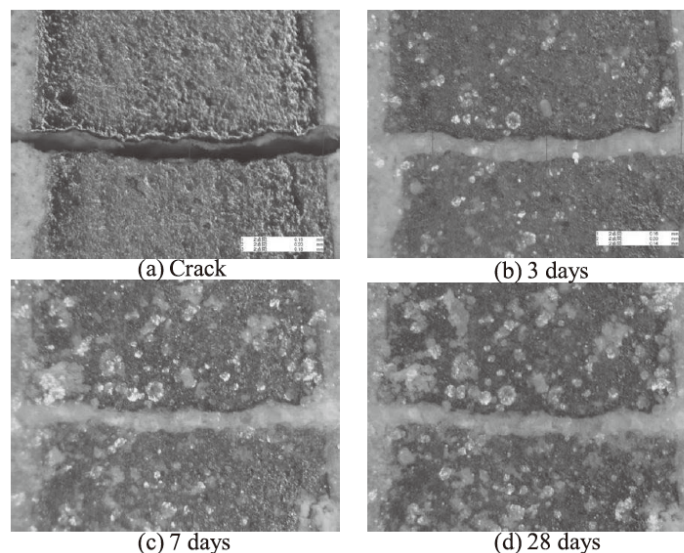


図 2.4-14 ジオマテリアル系材料を用いたセメントペーストのひび割れ治癒性状[2.30]

ジオマテリアル系材料を用いた場合、ひび割れ導入後、短期間でひび割れの閉塞が確認でき、さらにひび割れ部の生成部についても化学的安定性が増進しているため、第2世代の材料よりも自己治癒効果の面では向上したと考えられる。しかしながら、この材料には粘土系材料が用いられているため、コンクリートの流動性を大幅に低下させることが懸念される。図 2.4-15 にジオマテリアル系材料を用いたセメントペーストの流動性を示す。図より、所定のワーカビリティを確保するためには、通常よりも混和剤を過剰に添加する必要がある、現場打ちコンクリートの適用にはコスト増加や凝結遅延の面で課題があると考えられる。

そこで、村上や諸橋ら[2.31-33]は、地下鉄トンネル内の漏水箇所に補修材料として適用した事例を報告している。補修材料としては、薬液注入・Vカット工法および断面修復材の2種類について検討された。断面修復材の検討では、室内試験および現地試験施工が行われ

た。室内試験では硬化時間や強度、耐久性、通水量が検討され、現地試験施工では漏水発生箇所を対象に実施された。図 2.4-16 に室内試験における通水量を示す。図より、試験 5 日目から自己治癒-M および自己治癒-ML は通水量が継続的に低減し、最終的には試験 28 日目で約 75% 程度の低下が確認され、再びひ割れに対する高い止水性を有する結果となった。図-2.4.17 に現地試験施工の結果を示す。図より、自己治癒材料を用いた止水工①②ともに現場で問題なく使用できることが確認されている。今後、自己治癒材料の有無による止水効果などを継続的にモニタリングし、自己治癒効果を評価することが課題となっている。

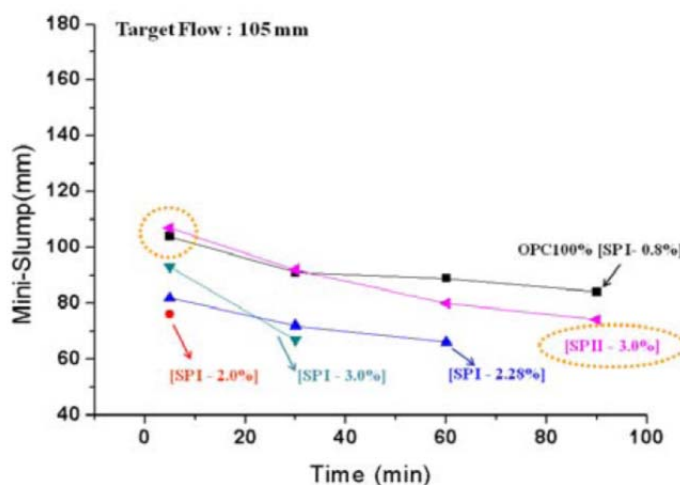


図 2.4-15 ジオマテリアル系材料を用いたセメントペーストの流動性[2.29]

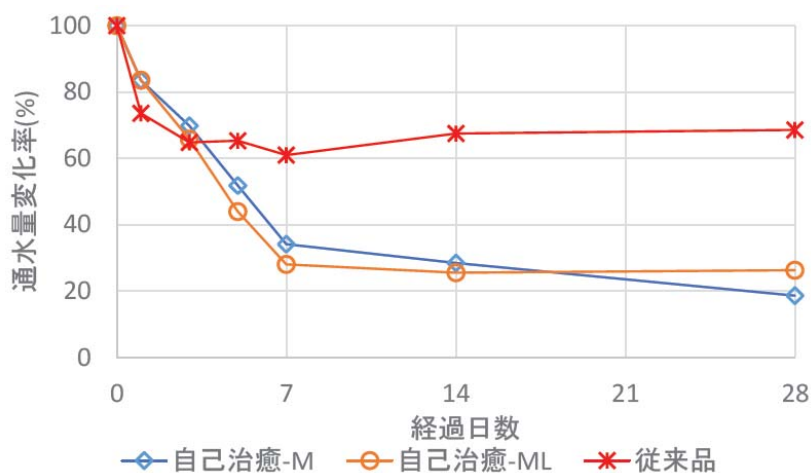


図 2.4-16 通水試験結果[2.33]

施工方法		止水材	急結材	水膨張性ゴム	断面修復材
自己治癒型	止水工①	従来品 ウレタン系	自己治癒入り	無し	自己治癒-M
	止水工②	従来品 ウレタン系	自己治癒入り	無し	自己治癒-ML

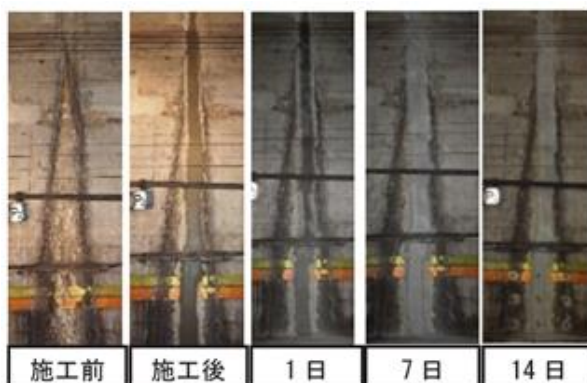


図 2.4-17 現地試験施工結果（止水工①）[2.33]

以上より、ジオマテリアル系材料を用いた場合、現場打ちコンクリートとして適用するには流動性低下の改善によるコスト増加や凝結遅延が課題として考えられる。一方、補修材料として適用するためには今後継続的なモニタリングにより長期間自己治癒効果を確保することが可能か検討していくことが課題として考えられる。

⑤無機系造粒物を用いた事例

第4世代の自己治癒コンクリートでは、第3世代に開発されたジオマテリアル系材料の流動性を改善するために無機系自己治癒材料の混和材化技術の開発が行われた。さらに、ひび割れの骨材界面を効率よく自己治癒させるために骨材界面への無機系自己治癒材料の選択的配置手法の開発が行われた。

まず、無機系自己治癒材料の混和材化技術の開発に関して、小出ら[2.34-36]は第3世代で開発されたジオマテリアル系材料を細骨材と同程度の粒径を有する造粒物を作製し、コンクリートに混和した際の流動性の改善を検討している。また、作製した造粒物をレディーミクストコンクリート工場で自己治癒コンクリートを実機製造し、諸物性を検討している。造粒物としては、ジオマテリアル系材料、低熱ポルトランドセメント、シリカフューム、水道水、ビニロン繊維の5種類の材料を用いて作製された。図2.4-18に造粒物の外観および粒度分布を示す。図より、作製した造粒物はJIS A 5308の標準粒度内に概ね収まっており、細骨材と同様の粒度分布を有することが確認された。表2.4-3にレディーミクストコンクリート工場において実機製造した際のフレッシュ性状および圧縮強度の結果を示す。なお、コンクリートの配合は、水セメント比56.5%、細骨材率52.3%、単位水量 $175\text{kg/m}^3$ とし、自己治癒材料は細骨材の一部に $40\text{kg/m}^3$ 置換している。表より、ジオマテリアル系材料を造粒物として用いることによって、高性能AE減水剤の添加量を低減可能であることが確認された。圧縮強度は、造粒時にバインダとして用いた低熱ポルトランドセメントおよびシリカフュームが未水で残存した影響で強度増進したと考察している。図2.4-19に連続通水条件下における円柱供試体の通水試験結果を示す。通水試験は、供試体を材齢120日で脱型した後にひび割れを導入し、約0.2~0.4mmのひび割れ幅に調整して水頭差約80mmの条件で行われた。図より、ジオマテリアル系材料を造粒物で用いた場合、ジオマテリアル系材料を粉体と用いた場合と同程度の自己治癒効果があると示されている。

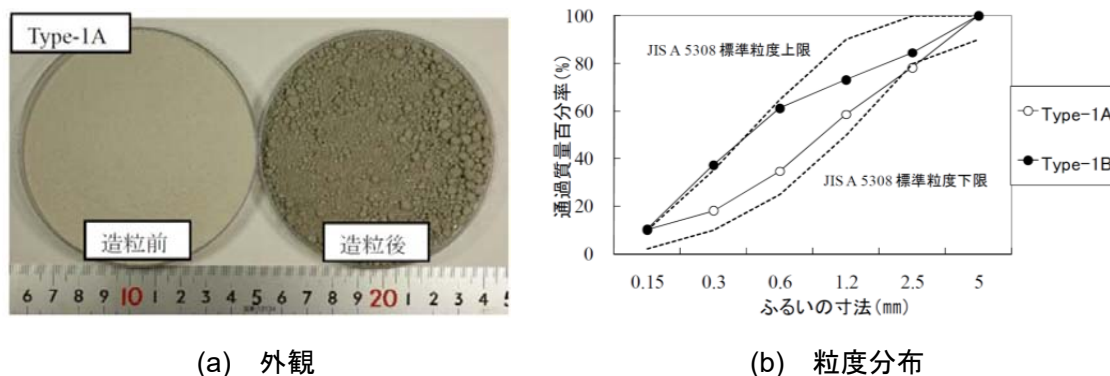


図 2.4-18 造粒物の外観および粒度分布[2.36]



表 2.4-3 実機製造コンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度[2.35]

コンクリート種類	製造量 (m <sup>3</sup> )	SP (G×%)	スランブ (cm)		空気量 (%)		温度 (°C)		圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )		
			出荷	荷卸	出荷	荷卸	出荷	荷卸	7日	28日	91日
FRC(プレーン)	2.0	1.30	24.5	20.5	3.7	5.3	30	32	20.0	25.2	47.6
FRC-SH粉体	1.5	2.75	20.5	17.5	4.2	6.2	31	32	20.6	27.3	58.1
FRC-SH造粒	1.5	2.50	23.0	23.5	2.0	4.5	30	34	25.3	32.1	61.8

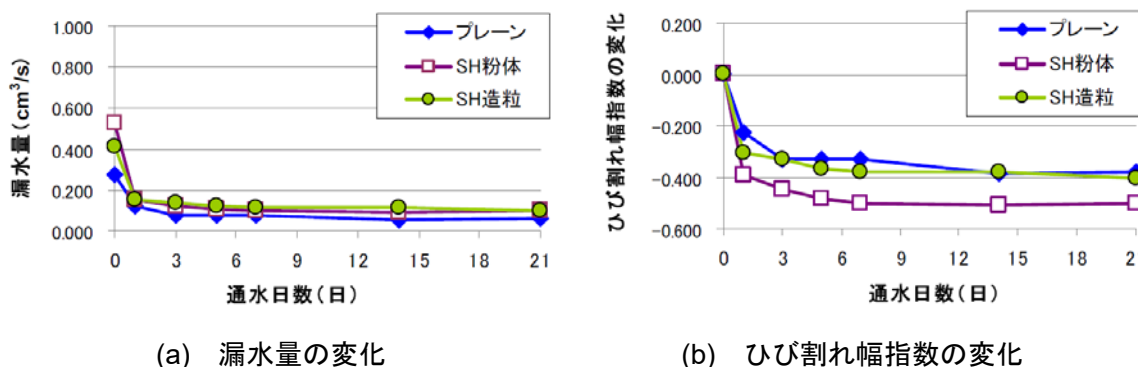


図 2.4-19 連続通水条件下における円柱供試体の通水試験結果[2.35]

次に、骨材界面への無機系自己治癒材料の選択的配置手法の開発に関して、小出ら[2.34, 2.37-39]は細骨材または粗骨材をコアとして、表面に自己治癒材料をコーティングさせた造粒物を作製し、モルタルおよびコンクリートの自己治癒効果について検討している。細骨材を用いた造粒物は、高炉スラグ細骨材に①アルミナセメント+Ca(OH)<sub>2</sub>+水、②早強ポルトランドセメント+無水石膏+水、をコーティングしたものであり、モルタルの配合は水セメント比 50%、コーティング細骨材の添加量 240kg/m<sup>3</sup> (①240kg/m<sup>3</sup>, ②240kg/m<sup>3</sup>, ①120kg/m<sup>3</sup>+②120kg/m<sup>3</sup>) としている。図 2.4-20 にモルタルの通水量結果を示す。図より、上記①②の造粒物を併用することで、通水開始 1~3 日における透水比が小さく推移する結果が示されている。表 2.4-4 に造粒物の原料、造粒物のコーティング材料、通水試験後のモルタルひび割れ面の析出物を XRD により定性分析した結果を示す。表より、コーティング細骨材 A からは、水和物として hidrogerネット (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、hidrokalmit (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Ca(OH)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O)、gibzait (Al(OH)<sub>3</sub>) が同定された。また、コーティング細骨材 B からは、水和物として Ca(OH)<sub>2</sub>、etringait が同定された。一方、モルタルひび割れ面の白色析出物は、水和物として hidrogerネット、etringait、Ca(OH)<sub>2</sub> が同定された。小出[2.34]は、上記白色析出物が自己治癒に寄与している可能性があると考えており、コーティング A および B の材料構成や混合比率を最適化することで、ひび割れ部における etringait 生成量を増やすことが可能であり、ひび割れ自己治癒効果向上の可能性を示唆している。

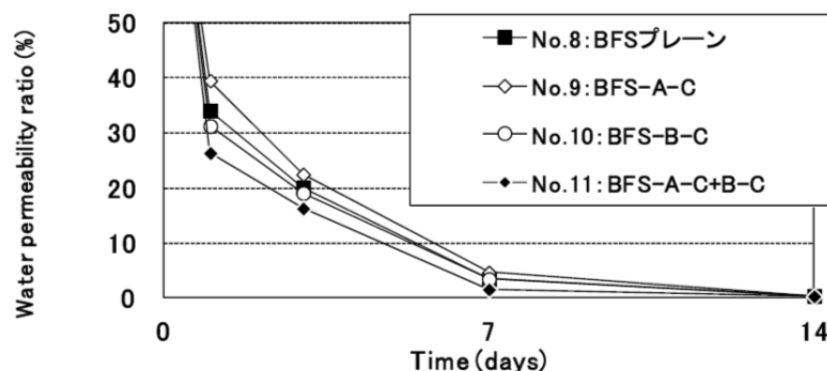


図 2.4-20 コーティング細骨材を用いたモルタルの通水量結果[2.34]  
 (φ50×100mm, ひび割れ幅 0.2mm, 1日1回通水, N=3 平均)

表 2.4-4 コーティング細骨材を用いた実験における XRD による定性分析結果[2.34]

同定された結晶性鉱物		未水和のセメント系材料					コア	コーティング		通水試験後の No.11モルタル 白色析出物
		コーティング原料				OPC		A	B	
		AC	CH	HC	AN		BFS	AC+CH+W	HC+AN+W	
CA	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◎					○			
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	△								
Gehlenite	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	△					×			
Calcium titanate	CaO·TiO <sub>2</sub>	△								
Hydrogarnet	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O						○		○	
Hydrocalumite	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O						△			
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>						△		×	
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>		◎					◎	△	
C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub>			◎	◎			○		
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>			△	○			△		
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			△	△					
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>				◎			◎	×	
Gypsum	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O			△	△			○		
Ettringite	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3CaSO <sub>4</sub> ·32H <sub>2</sub> O							△	○	
Calcite	CaCO <sub>3</sub>				△			○	×	
Halo peak near 2θ=29degrees to 33 degrees						□				

(◎: Strong peak, ○: Middle peak, △: Weak peak, ×: Trace, □: halo peak)

[注 1] AC : アルミナセメント, CH : Ca(OH)<sub>2</sub>, HC : 早強ポルトランドセメント, AN : 無水石膏,  
 OPC : 普通ポルトランドセメント, BFS : 高炉スラグ細骨材

[注 2] No.11 のモルタル : コーティング骨材 A 120kg/m<sup>3</sup>+コーティング骨材 B 120kg/m<sup>3</sup>

粗骨材を用いた造粒物は、セメントペーストと骨材の界面における自己治癒効果を改善するために、硬質砂岩砕石 2005 に①アルミナセメント+Ca(OH)<sub>2</sub>+水、②早強ポルトランドセメント+無水石膏+水、③ポルトランドセメント+膨張材+水などをコーティングしたものである。コンクリートの配合は、水セメント比 49%、コーティング粗骨材 953kg/m<sup>3</sup>（粗骨材全量置換）である。図 2.4-21 にコンクリートの通水量結果を示す。図より、コーティング粗骨材を用いた配合の透水比は、通水開始から 7 日間でプレーンよりも低く推移した。特に、上記①②を併用したケースにおいて、初期の透水比の低下が最も大きく、28 日目で透水比 0.03 まで低減した。表 2.4-5 に造粒物の原料、造粒物のコーティング材料、通水試験後のモルタルひび割れ面および底面の析出物を XRD により定性分析した結果を示す。表より、コンクリートひび割れ部の析出物からは、水和物としてエトリンガイトがわずかに同定された。これは、表 2.4-4 と同様に、CA および C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> などのカルシウムアルミネート水和物と石膏が反応して生成したと考察している。また、コンクリート底部の析出物は、いずれも CaCO<sub>3</sub> と同定された。これは、コーティングなどから溶脱した Ca(OH)<sub>2</sub> が炭酸化して生成したと考察している。

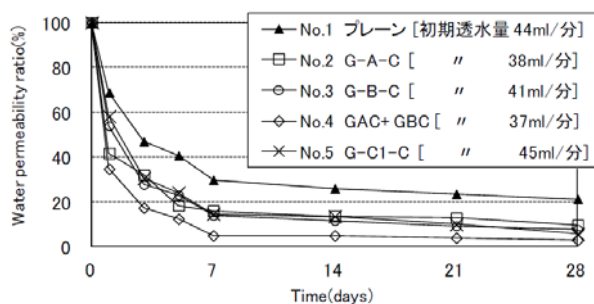


図 2.4-21 コーティング粗骨材を用いたコンクリートの通水量結果[2.34]

(φ 100×200mm, ひび割れ幅 0.2mm, 連続通水, N=3 平均)

表-2.4.5 コーティング粗骨材を用いた実験における XRD による定性分析結果[2.34]

同定された結晶性鉱物 (骨材由来の石英、長石等は割愛)		未水和のセメント系材料						コーティング			通水試験後のコンクリートひび割れ部の析出物								
		コーティング原料						OPC	A	B	C1	No.2		No.3		No.4		No.5	
		AC	CH	HC	AN	バインダ	断面					底面	断面	底面	断面	底面	断面	底面	
CA	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◎						△											
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	△																	
Gehlenite	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	△						×											
Calcium titanate	CaO·TiO <sub>2</sub>	△																	
Hydrogarnet	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O							○			△				×				
Hydrocalumite	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O							△											
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>							△											
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>		◎					×	◎	◎			×		×		×		
C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub>			◎		○	◎		○	△									
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>			△		○	○		△	○									
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			△		△	△												
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>				◎	○			◎	◎		△		×		△			
Gypsum	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O			△		△	△		○	△		×		×		×			
Ettringite	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3CaSO <sub>4</sub> ·32H <sub>2</sub> O								△	○		×		×		△		△	
Calcite	CaCO <sub>3</sub>							△	△	○	△	×	◎	△	◎	△	◎	△	◎

(◎: Strong peak, ○: Middle peak, △: Weak peak, ×: Trace)

以上より、細骨材と同程度の粒径を有する造粒物や無機系材料を骨材にコーティングした材料を自己治癒材として用いた場合、ジオマテリアル系材料を用いるよりも少ない混和剤の添加量で流動性を確保することが可能となった。しかしながら、自己治癒材を添加していない場合と同等の混和剤添加量で所定の流動性を得るまでには至っていないことが課題として考えられる。また、自己治癒材の製造には水を用いて作製しているため、表-2.4.4 および表 2.4-5 に示したように、コーティング骨材のコーティング部において、一部水和物を析出していることが確認された。コーティング部に水和物が析出していることは、モルタルやコンクリートに練混ぜる前における程度水和反応が進行していると考えられるため、自己治癒材の製造時に本来期待される自己治癒効果を完全に温存できているかまでは言及できない。よって、自己治癒材が長期間保存された場合においても、自己治癒効果の温存が確保できているかが課題として考えられる。

### ⑥短繊維を用いた事例

短繊維は、主に金属繊維と合成繊維に分類され、例えば短繊維補強コンクリートには鋼繊維、ポリビニルアルコール (PVA) 繊維やポリエチレン (PE) 繊維、ポリプロピレン (PP) 繊維などが用いられている。

短繊維を用いた自律治癒としては、マイクロクラックや 0.3mm 程度のひび割れのように、幅広い範囲のひび割れ幅を対象とした検討が行われている。国府田ら[2.40]は、種類の異なる短繊維を用いた繊維補強セメント系複合材料 (FRCC) のひび割れ自己修復能力について検討している。配合は水結合材比 45% のモルタルであり、短繊維には PE 繊維または PVA 繊維が用いられ、1.5vol.% 混入している。図 2.4-22 にひび割れ修復の経時変化を示す。図より、PE 繊維、PVA 繊維ともに良好なひび割れの修復が確認された。特に、繊維の架橋が多

くある部分のひび割れは0.1mm以上の場合においても、繊維周りを中心に修復することが確認されている。西脇ら[2.41]は、異なる化学的性質を有する短繊維が自己治癒効果に及ぼす影響を検討している。図2.4-23に使用した短繊維の物性および構造式を示す。配合は水結合材比45%のモルタルであり、短繊維を2.0vol.%混入している。図2.4-24に短繊維に生成した析出物の平均厚さの測定結果を示す。図より、短繊維に生成した析出物の厚さはPVA繊維が最も高くなる結果となった。これは、短繊維の親水性を示すOH基にはCa<sup>2+</sup>が吸着されやすいことが影響したと考察している。図2.4-25に透水係数比の経時変化を示す。なお、図中の透水係数比はひび割れ導入後の透水係数に対する比を示している。図より、PPシリーズの透水係数比はほぼ横ばいもしくは低下したが、PVAシリーズの透水係数比は使用した繊維の中で最も低下する結果となった。また、POMおよびEVOHシリーズについても、PVAシリーズの透水比よりも低下することはなかった。

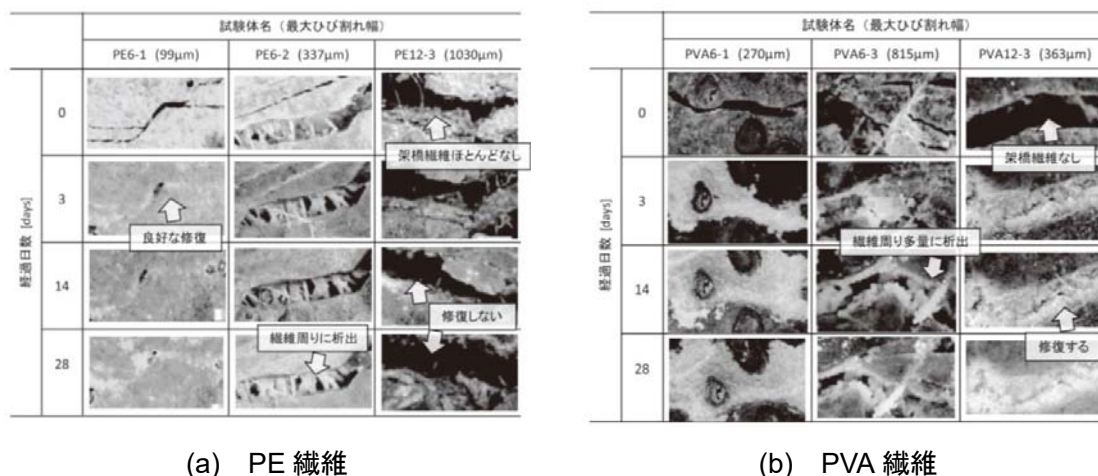


図 2.4-22 ひび割れ自己修復の経時変化[2.40]

Series	Type of Fiber	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Tensile Strength [N/mm <sup>2</sup> ]	Length [mm]	Diameter [μm]	Shape of Section
PP	Polypropylene	0.91	760	6	11	Circle
C-PP					18	Deformed
POM	Polyacetal	1.41	135	10	48	Circle
EVOH	Ethylene vinyl alcohol copolymer	1.04	231	5	15	Circle
PVA-I	Polyvinyl alcohol	1.30	1600	6	14	Circle
PVA-II					37	

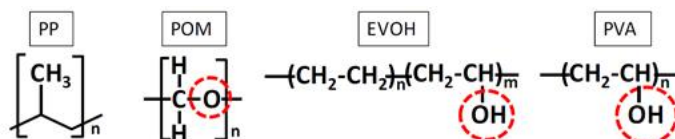


図 2.4-23 使用した短繊維の物性および構造式[2.41]

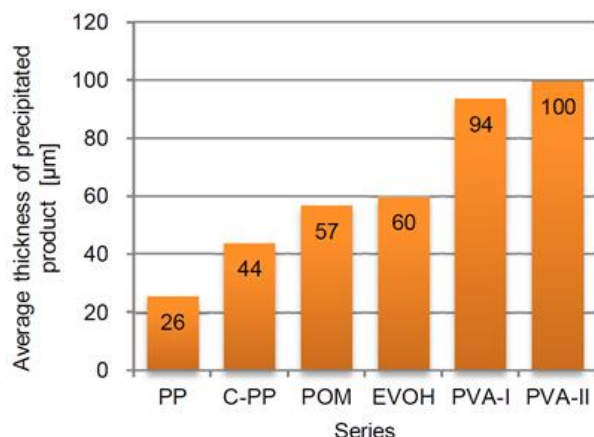
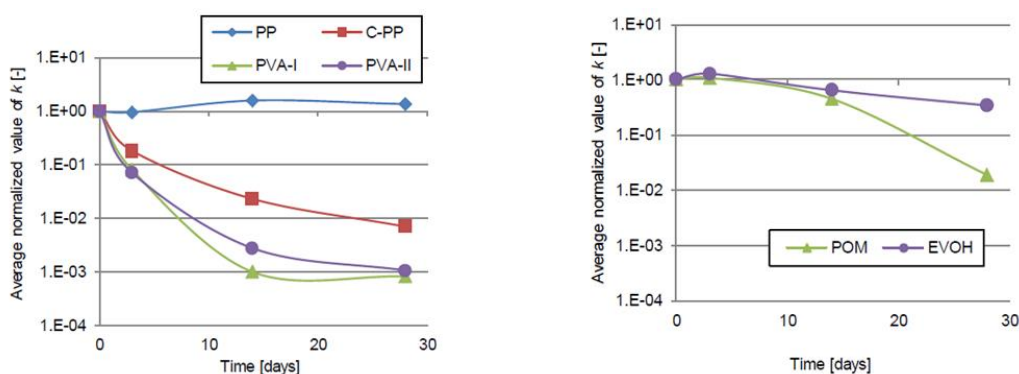


図 2.4-24 短繊維に生成した析出物の平均厚さの測定結果[2.41]



(a) PP・PVA シリーズ

(b) POM・EVOH シリーズ

図 2.4-25 透水係数比の経時変化[2.41]

Kan ら[2.42]は、高靱性繊維補強セメント系材料である ECC (Engineered Cementitious Composites) に 100μm 以下の微細なひび割れを導入し、乾湿繰返し作用を与えた後の自己治癒効果について検討している。配合は水結合材比 26.7% のモルタルであり、短繊維には PVA 繊維を用いている。微細ひび割れは、材齢 3 日または 90 日に一軸引張試験により 0.3 ~ 2.0% の引張変形量を与え、表 2.4-6 に示すひび割れを導入した。図 2.4-26 に乾湿繰返し 10 サイクル後の一次共鳴振動数比を示す。図より、乾湿繰返し作用を受けた後の一次共鳴振動数比は、いずれの引張変形量においても、損傷直後よりも高くなり、自己治癒により回復したと判断できる。そのため、ECC は微細なひび割れに対して、自己治癒効果を有することが示されている。

国枝ら[2.43]は、超高強度ひずみ硬化型セメント複合系材料である UHP-SHCC (Ultra High Performance-Strain Hardening Cementitious Composites) に 10~20μm 程度の微細なひび割れを導入し、気中もしくは水中養生した後に、透気性および透水性を測定して自己治癒効果を検討している。配合は水結合材比 22% のモルタルであり、短繊維には高強度 PE 繊維を用い

ている。微細ひび割れは、材齢36~37日に一軸引張試験により0.1~0.2%の引張ひずみまで載荷して導入した。

表 2.4-6 一軸引張試験により導入した ECC のひび割れ特性[2.42]

Tensile strain	Total number of cracks	Number of cracks, >10 μm	Average CW, μm (in.)	Maximum CW, μm (in.)
0.3% at 3 days	5	2	24 (0.00094)	40 (0.0016)
0.5% at 3 days	9	6	29 (0.0011)	50 (0.002)
1.0% at 3 days	19	11	29 (0.0011)	60 (0.0024)
2.0% at 3 days	27	21	35 (0.0014)	80 (0.0031)
0.3% at 90 days	6	6	14 (0.00055)	30 (0.0012)
0.5% at 90 days	9	9	13 (0.00052)	40 (0.0016)
1.0% at 90 days	24	17	15 (0.00059)	50 (0.002)
2.0% at 90 days	50	29	18 (0.00071)	70 (0.0028)

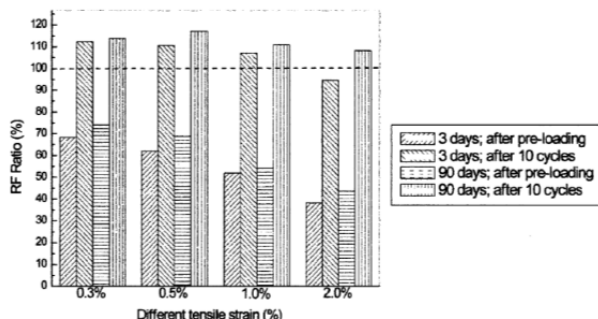


図 2.4-26 乾湿繰返しサイクル数と正規化した一次共鳴振動数比の関係[2.42]

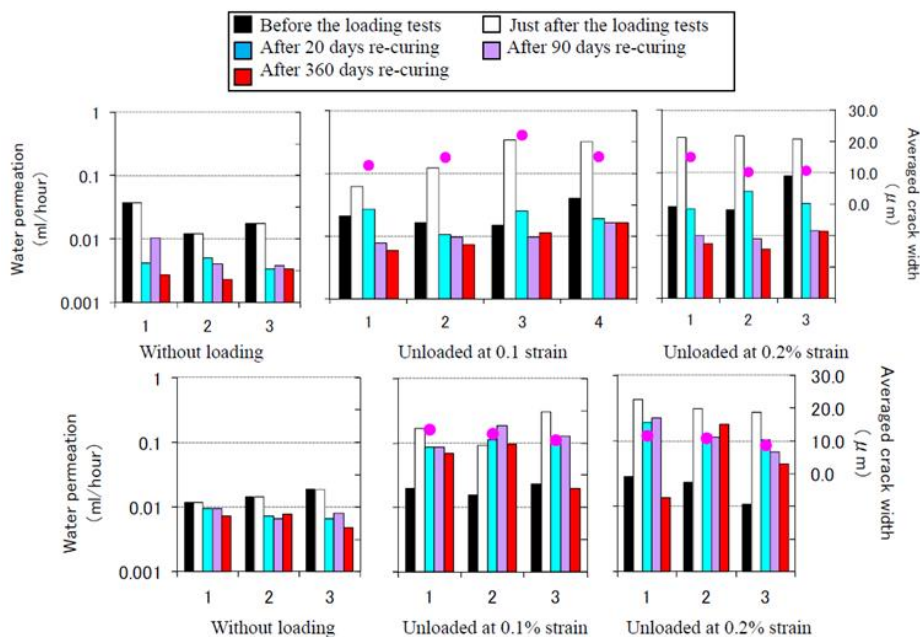


図 2.4-27 透水性の測定結果（上段：水中養生，下段：気中養生）[2.43]

図 2.4-27 に透水性の測定結果を示す。図より、通水量は気中養生よりも水中養生を行った場合に大きく低下した。また、引張ひずみの違いについてはそれほど大きな差は認められなかった。これより、ECC と同様に、UHP-SHCC においても微細なひび割れに対して、自己治癒効果を有することが示されている。

以上より、短繊維を用いた場合、微細なひび割れから 0.3mm 程度のひび割れのように、広範囲に渡るひび割れ幅を対象とした検討が行われており、例えば 0.3mm のひび割れにおいても、透水量が減少し、治癒していくことが確認されている。そのため、短繊維とその

他の自律治癒を示す材料と組み合わせることで、さらに自己治癒効果を高めることが可能と考えられる。

⑦低反応活性セメントを用いた事例

佐藤ら[2.44-45]は、ひび割れからの漏水防止を目的として、低反応活性セメントを主成分とする自己治癒材を混合したコンクリートの治癒性能について検討している。自己治癒材は、低反応活性セメント、ビニロン繊維および水和抑制剤の3種類の材料から構成されている。ここで、低反応活性セメントとは、市販のポルトランドセメントの水和を一部進行させて活性を下げた材料であり、結合材中のセメントよりも水和反応が遅れて進行する特徴を有する。また、水和抑制材は長期的に治癒性能を温存させるために用いている。実験は、水セメント比50%のモルタルまたはコンクリートで行われ、自己治癒材をモルタルでは約150kg/m<sup>3</sup>または420kg/m<sup>3</sup>、コンクリートでは約250kg/m<sup>3</sup>添加した。また、試験項目としては、モルタルでは表面ひび割れ部の観察や自由水量などを、コンクリートでは漏水量による治癒性能とした。モルタルの結果として、表2.4-7に表面ひび割れ部の観察結果、図2.4-28に自由水量の経時変化を示す。表より、PL-1およびSH-Aはひび割れ壁面から水和物が析出するのに対して、SH-Bでは上記に加えて繊維表面からも水和物が析出していることが確認された。図より、自由水量は自己治癒材に水和抑制剤を添加することによって、打設から半年間は水和反応が抑制され、治癒能力を温存できることが確認された。コンクリートの結果として、図2.4-29に漏水量比の経時変化を示す。図より、室内試験、屋外試験のいずれにおいても、自己治癒材を添加することで、試験開始初期から急激に漏水量が減少することが確認された。上記のように漏水量が低下した要因は、治癒によりひび割れ幅の減少が生じたと考察している。

表 2.4-7 表面ひび割れ部の観察結果[2.44]

	Initial	4days after	8days after
PL-1			
SH-A			
SH-B			



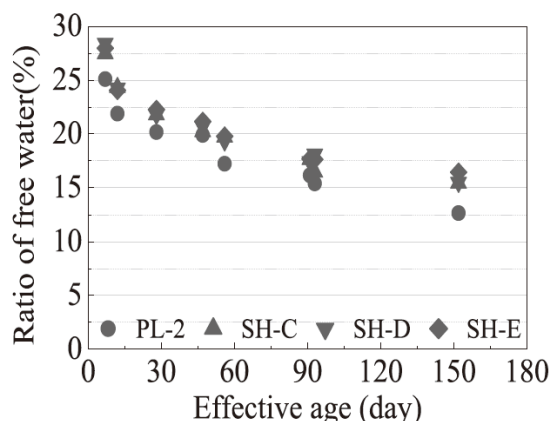


図 2.4-28 自由水量の経時変化[2.44]

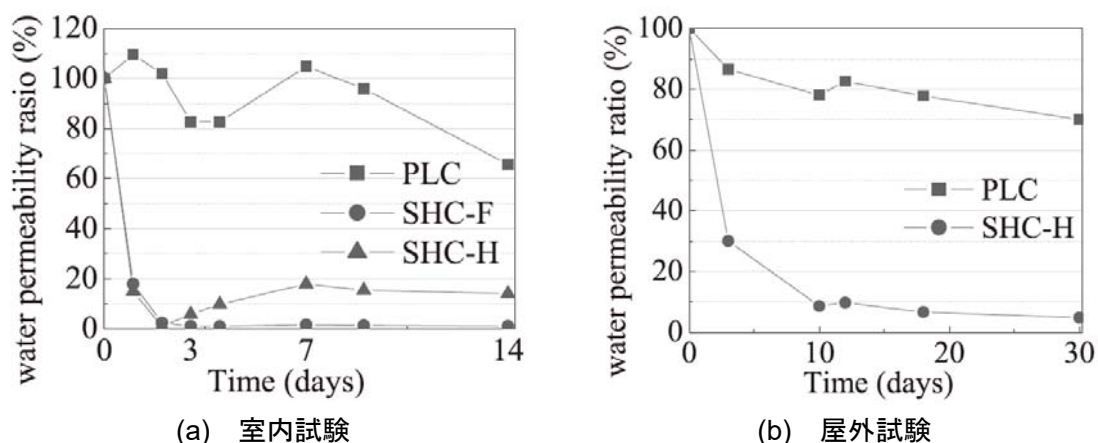


図 2.4-29 漏水量比の経時変化[2.44]

以上より、低反応活性セメントを用いた場合、水和抑制剤およびPVA繊維を組み合わせることで初期材齢から漏水量の低下が生じ、自己治癒効果を有することが確認された。しかしながら、セメント系材料を用いているために自己治癒材の長期温存が難しく、さらに自己治癒材の製造コストが高くなることが課題として考えられる。

### ⑧高吸水性ポリマーを用いた事例

高吸水性ポリマー (SAP : Superabsorbent polymer) [2.46]は、水と接触すると瞬時に吸水・膨潤して、水全体をゲル状にする性質を持つ合成高分子材料であり、その吸水力は数百倍～数千倍に達する材料とされている。図 2.4-30 に SAP の吸水の原理を示す。SAP は、架橋された三次元架橋構造を有するアニオン性高分子電解質であることから、水中におけるアニオン基 (-COO<sup>⊖</sup>) 同士のイオン反発による分子鎖の拡大と、三次元架橋構造による分子拡大の制御との相互作用によって吸収力が生じるとされている。吸収力は、イオンの浸透圧、高分子電解質の水との親和力、架橋密度で決まり、例えば溶液中の電解質の濃度により表

2.4-8 のように変化する。SAP の種類は、合成ポリマー系と天然物由来系に分類され、現在は吸水特性とコスト面からポリアクリル酸塩系ポリマーの架橋体が主流になっている。SAP は、主に紙おむつなどの衛生材料に用いられ、その他にも農業や食品、建設など多岐に渡る分野で用いられている。例えば、建設分野においては、SAP の持つ特性を活かして、コンクリート養生材やシーリング材、結露防止用建設資材などに適用されている。また、コンクリート分野における研究としては、自己治癒分野での適用以外に、SAP の混入がモルタルの自己および乾燥収縮特性に及ぼす影響[2.47]について検討されている他に、コンクリート用混和材としての適用性に関するレビューが報告されている[2.48]。

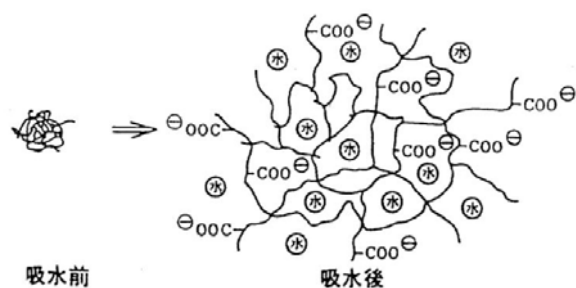


図 2.4-30 SAP の吸水原理[2.46]

表 2.4-8 SAP の吸水力[2.46]

吸収素材	液 体	吸収量 (g/g)
高吸水性 ポリマー	イオン交換水	1000
	生理食塩水	80
	人工尿	60
	0.1 N NaOH	70
	0.1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10
	メタノール	1
	トルエン	0
パルプ	イオン交換水	16
吸収紙	イオン交換水	12

(三洋化成：サンウェット IM-1000)

Lee ら[2.49-50]は、コンクリートの細孔溶液や塩水などのように、コンクリートに適用する上で想定される溶液の条件下において、SAP の膨潤率について検討している。また、SAP を混入したセメント硬化体に 0.1mm 以上のひび割れを導入し、通水量により self-sealing (自己止水) 性能を検討している。図 2.4-31 に SAP を用いたひび割れ自己止水メカニズムの模式図を示す。このメカニズムは、以下 a)~c) の順番に作用して自己止水するとしている。

- a) 練混ぜの段階では練混ぜ水の pH が 12.5~13, イオン濃度が 100~450mmol/L になるため、SAP はわずかに膨潤する。その後、セメントが水和するにつれて、SAP は水を放出して収縮し、セメントペースト中に数十~数百 μm の大きさで空隙に残る。
- b) SAP の空隙に沿ってひび割れが進展し、ひび割れ面に SAP が曝される。
- c) ひび割れ内に低イオン濃度の水が浸入することで、SAP が膨潤し、水の流れを抑制する。

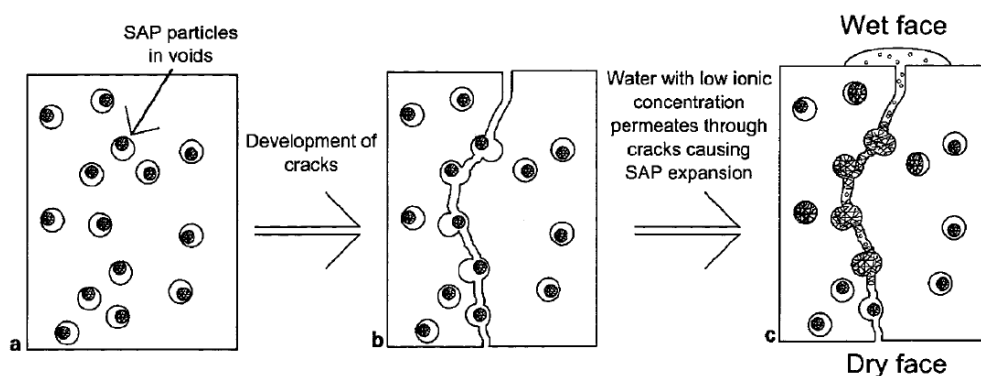


図 2.4-31 SAP を用いたひび割れ自己止水メカニズム[2.49]

表 2.4-9 使用した SAP の性質・膨潤率の測定結果[2.49]

SAP	Source	Diameter, $\mu\text{m}$	Bulk density, $\text{kg m}^{-3}$	Polymer type
S1	BASF, Germany	<100	600-700	Poly(AA)
S2	Evonik, Germany	100-300	n/a	Poly(AA)
S3	ETi, USA.	100-500	420	Poly(AA)
S4	Evonik	0-90	n/a	Poly(AA-co-AM)
S5	ETi	1-200	540	Poly(AA-co-AM)

Solution	Composition, $\text{mmol L}^{-1}$	Swelling ratio*, $\text{g g}^{-1}$				
		S1	S2	S3	S4	S5
Deionised water	...	214 (36)	222 (15)	259 (86)	313 (16)	208 (11)
Tap water	...	80 (13)	109 (7)	123 (41)	96 (5)	97 (5)
0.12 wt-% NaCl	NaCl (20)	77 (13)	79 (5)	82 (27)	87 (4)	73 (4)
0.9 wt-% NaCl	NaCl (153)	37 (6)	31 (2)	33 (11)	33 (2)	27 (1)
Synthetic shallow groundwater <sup>26</sup>	$\text{NaHCO}_3$ (8.2), $\text{CaSO}_4$ (1.04), $\text{MgSO}_4$ (2.08), $\text{CaCl}_2$ (0.14)	64 (11)	89 (6)	85 (28)	89 (4)	71 (4)
Synthetic pore solution (weak) <sup>18</sup>	$\text{CaSO}_4$ (17.6), KOH (25), NaOH (10)	6 (1)	15 (1)	3 (1)	20 (1)	19 (1)
Synthetic pore solution (strong) <sup>18</sup>	$\text{CaSO}_4$ (20.6), $\text{K}_2\text{SO}_4$ (163.4), KOH (71.2), NaOH (73.9)	16	21	22	29	23
Synthetic seawater <sup>27</sup>	NaCl (489), $\text{MgCl}_2$ (41), $\text{MgSO}_4$ (15), $\text{CaSO}_4$ (9.6), $\text{K}_2\text{SO}_4$ (5)	4 (0.6)	2 (0.1)	2 (0.7)	13 (0.7)	11 (0.6)

\*Value in brackets is the swelling ratio normalised to that of the 'weak' synthetic pore solution.

[注] S1~S3 : ポリアクリル酸ナトリウム架橋重合体

S4~S5 : ポリアクリル酸カリウムとアクリルアミドの架橋重合体

SAP の膨潤率に関する検討[2.49]では、市販の SAP を 5 種類用い、純水、水道水、NaCl 水溶液、地下水、細孔溶液および海水に浸漬させて、膨潤率を測定した。表 2.4-9 に使用した SAP の性質および膨潤率の測定結果を示す。表より、いずれの SAP も純水では大きく膨潤する一方で、溶液中にイオンが存在することで膨潤率は低下することが確認される。SAP を混入したセメント硬化体の通水量の検討[2.50]では、表 2.4-9 に示した S1, S2, S3, S5 の 4 種類を混入したセメント硬化体に 0.3mm 程度のひび割れを導入した供試体の通水量の変化を測定している。図 2.4-32 に通水量の測定結果を示す。なお、供試体は水セメント比 50% のモルタルに 0.3mm 程度のひび割れを導入し、供給水に地下水を想定した 0.15% の NaCl 水

溶液を用いた場合における結果を示している。図より、SAPにS1およびS2を用いた場合、通水量および累積通水量はSAP無添加よりも低下していることが確認される。しかしながら、SAP無添加においても、約8000分（約5～6日）程度で累積通水量が横ばい、すなわち通水量がほぼゼロになっており、SAPの効果はわずかであると考えられる。また、SAPを添加したセメント硬化体の圧縮強度についても、SAP無添加に対して80～87%程度低下しており、強度の面においても課題があると考えられる。

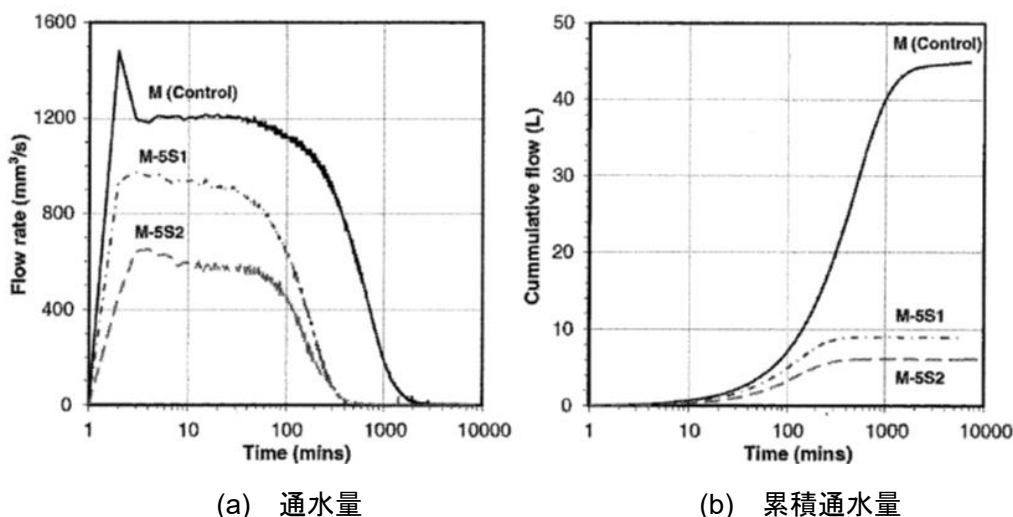


図 2.4-32 通水量の測定結果[2.50]

Mignonら[2.51-53]は、ある特定の pH 域に達したときに膨潤性を示す SAP を開発し、モルタルの強度や自己治癒効果について検討している。図 2.4-33 に異なる pH 溶液に浸漬した SAP の膨潤性能を示す。図中の Sample 1～7 は acrylic acid, acrylamide, *N,N'*-methylene bisacrylamide の 3 種類の各材料比率を変化させて合成した SAP であり、NaOH または HCl で pH 1～13 に調整した溶液中で膨潤性能を評価した。図より、すべての SAP において、pH が 1～9 までは膨潤率が小さいのに対して、pH が 10～12 において膨潤率が大きくなる結果となった。特に、2 種類の SAP (Sample 1, 4) の膨潤率は pH 12 で約 450g/g になり、従来の SAP と比較して高アルカリ溶液における膨潤性能が大幅に改善した。表 2.4-10 および図 2.4-34 に上記 2 種類の SAP を用いて、モルタルの強度および自己治癒効果を検討した結果を示す。モルタルの配合は水セメント比 50% であり、所定の水量に追加で水または高性能 AE 減水剤を加え、SAP の有無でワーカビリティが同程度になるようにしている。表より、追加で水を加えた場合、2 種類の SAP とともに、添加量の増加に伴って、曲げ強度および圧縮強度が低下した。一方、追加で高性能 AE 減水剤を加えた場合、曲げ強度、圧縮強度ともに一部のケースで強度の改善が確認された。図より、ひび割れを導入した供試体は SAP 添加量が増加するに伴って透水係数が小さくなり、自己治癒効果が向上した。特に、SAP を 1m% 添加したケースでは、SAP の種類によらず、高い効果が得られた。

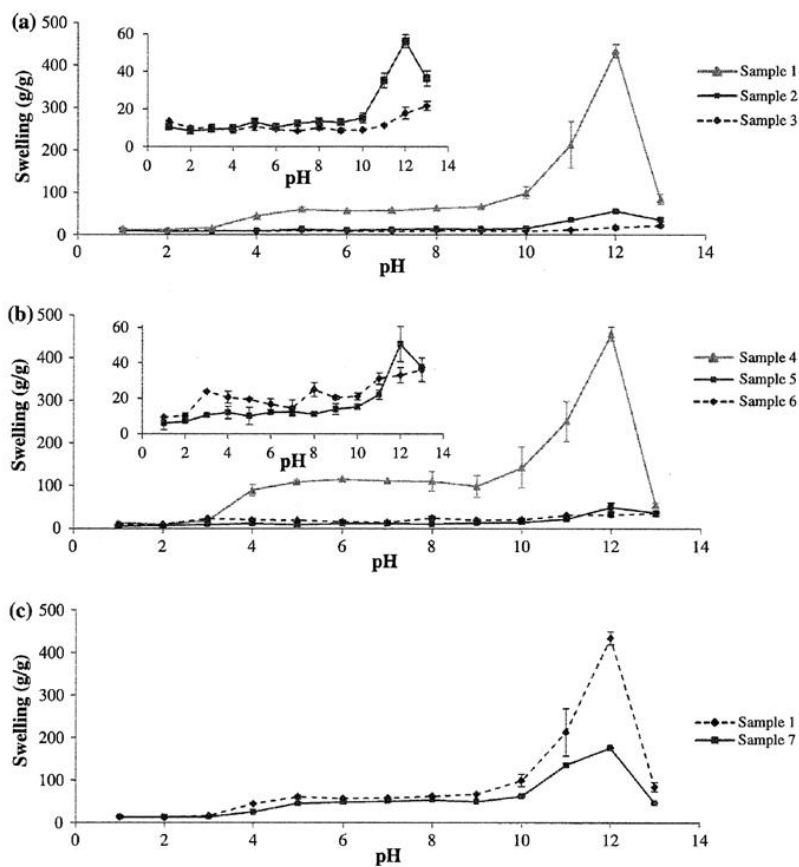


図 2.4-33 異なる pH 溶液に浸漬した SAP の膨潤性能[2.51]

表 2.4-10 SAP を添加したモルタルの強度[2.52]

		Bending strength [MPa]	Compressive strength [MPa]
SAP 1			
0.5 m%	(+ 60 mL water)	6.6 ± 0.4	47.0 ± 1.3
1 m%	(+ 130 mL water)	5.0 ± 0.1	30.6 ± 0.7
0.5 m%	(+ 6 mL superplasticizer)	7.4 ± 0.4	64.1 ± 2.5
SAP 2			
0.5 m%	(+ 55 mL water)	6.5 ± 0.6	51.9 ± 0.9
1 m%	(+ 95 mL water)	5.8 ± 0.1	44.2 ± 0.9
0.5 m%	(+ 3 mL superplasticizer)	7.5 ± 0.3	73.7 ± 1.6
1 m%	(+ 7 mL superplasticizer)	7.1 ± 0.3	57.2 ± 4.0
REF	No SAP	6.7 ± 0.4	63.8 ± 1.9

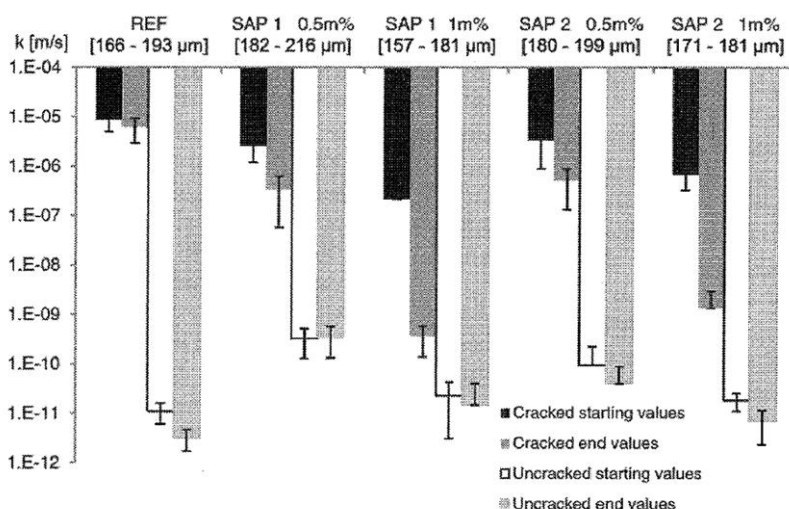


図 2.4-34 SAP を用いたモルタルの自己治癒効果[2.52]

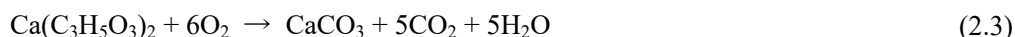
以上より、SAP を用いた場合、市販の SAP では溶液中のイオンの存在により、膨潤性能が損なわれるため、自律治癒への適用に向けてはより検討することが望まれる。一方、ある特定の pH 域に達したときに膨潤性を示す SAP を用いると、優れた自己治癒効果を示すため、実用性は高いと考えられる。

### ⑨バクテリアを用いた事例

バクテリア (bacteria) は、生物圏とされている環境にはほぼ分布している。また、バクテリアの生育には水分が必要であり、乾燥に対しては弱いとされている。一般に、コンクリート内部は強アルカリ環境下であり、非常に乾燥した状態に置かれることが多いため、バクテリアの生存に適した環境にならないものが多いと考えられる。しかしながら、大深度の地殻や砂漠といった過酷な環境に適応した活性バクテリアが発見されている。高アルカリ環境下または乾燥状態でも生存可能なバクテリアは、一般に芽胞 (spore) を形成して新陳代謝を抑えることにより、200 年の生存が可能な種類に確認されている[2.54]。

セメント系材料に着目した場合、バクテリアを利用し、コンクリートの改質や補修、自己治癒効果を付与することを目的とした試みが行われている。バクテリアの中には炭酸塩を形成するものが存在するとの報告[2.55]がある。セメント系材料の分野では、主に炭酸カルシウムの析出を利用した検討が行われている。バクテリアによる炭酸カルシウムの析出メカニズムは、酵素による尿素の加水分解反応、有機炭素の酸化による生化学反応とされている[2.56]。酵素による尿素の加水分解反応[2.54]は、酵素 (ウレアーゼ) が尿素の加水分解を促進させるものであり、尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) と水の反応により、 $\text{CO}_2$  とアンモニアが発生する。この反応は、 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  システムの pK 値 (解離定数) が約 9.2 と大きいため、反応の結果 pH は高くなる。炭酸塩の平衡状態 ( $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) が移動し、 $\text{Ca}^{2+}$  が十分に存在する場合に炭酸カルシウムが析出する。一方、有機炭素の酸化による生化学反応[2.56]

は、例えば乳酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ ) の場合、式(2.3)に示す代謝反応により炭酸カルシウムが析出する。この反応がコンクリートのひび割れで生じると、式(2.4)で示すように、セメント水和物である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が  $\text{CO}_2$  と反応し、炭酸カルシウムが析出する。いずれのメカニズムも、コンクリートにひび割れが発生するまでは細菌が死滅せずに休眠状態であり、ひび割れに水が供給されることで活動を開始してひび割れを閉塞することを期待している。



Wiktor ら[2.57-58]は、通常の骨材の一部に2成分で構成される自己治癒材を浸透させた軽量骨材を置換し、ひび割れ自己治癒効果について検討している。自己治癒材には、細菌芽胞と乳酸カルシウムが用いられている。モルタルの配合は水セメント比50%とし、供試体のひび割れ幅は0.05~1mmとした。図2.4-35に初期ひび割れ幅とひび割れ治癒率との関係を示す。図より、試験開始20日ではひび割れ治癒率は自己治癒材の有無で大きな差は認められなかった。しかしながら、自己治癒材を添加した場合のひび割れ治癒率は、材齢が経過するに伴って、自己治癒材無添加よりも高くなった。試験開始100日では、ひび割れ幅が0.1~0.46mmまでの範囲において、ひび割れ治癒率が100%となり、0.46mm以上の範囲においてもひび割れ治癒率が100%となっているケースが確認された。また、図2.4-36にひび割れ幅0.35mmのモルタルを対象に水中浸漬および乾湿繰返し条件下で通水試験を行った結果を示す。なお、図中のRWT (Recovery of water tightness) は、ひび割れ治癒後の水密性を示す指標であり、値が高いほど自己治癒効果が高いことを示す。図より、自己治癒材を添加したケース(図中のB)は水中浸漬および乾湿繰返しの条件においてもRWTが高くなり、高い自己治癒効果が得られることが確認された。

Wang ら[2.59]は、細菌芽胞をカプセル化したヒドロゲル (hydrogel) を用いた場合の自己治癒効果について検討している。モルタル配合は水セメント比50%であり、モルタルには細菌の栄養分(酵母エキス、尿素、硝酸カルシウム四水和物)も加えられた。自己治癒効果を評価した供試体のひび割れ幅は0.02~0.4mm程度であった。図2.4-37に初期ひび割れ幅とひび割れ治癒率との関係を示す。図より、初期ひび割れ幅が大きくなるに伴って、ひび割れ治癒率は低下する傾向を示している。しかしながら、ヒドロゲルを用いた供試体(図中のm-HS)のひび割れ治癒率は、それ以外の供試体よりも高くなった。特に300 $\mu\text{m}$ までの初期ひび割れ幅に対してはひび割れ治癒率が約80%以上となり、高い自己治癒効果を示すことが確認された。

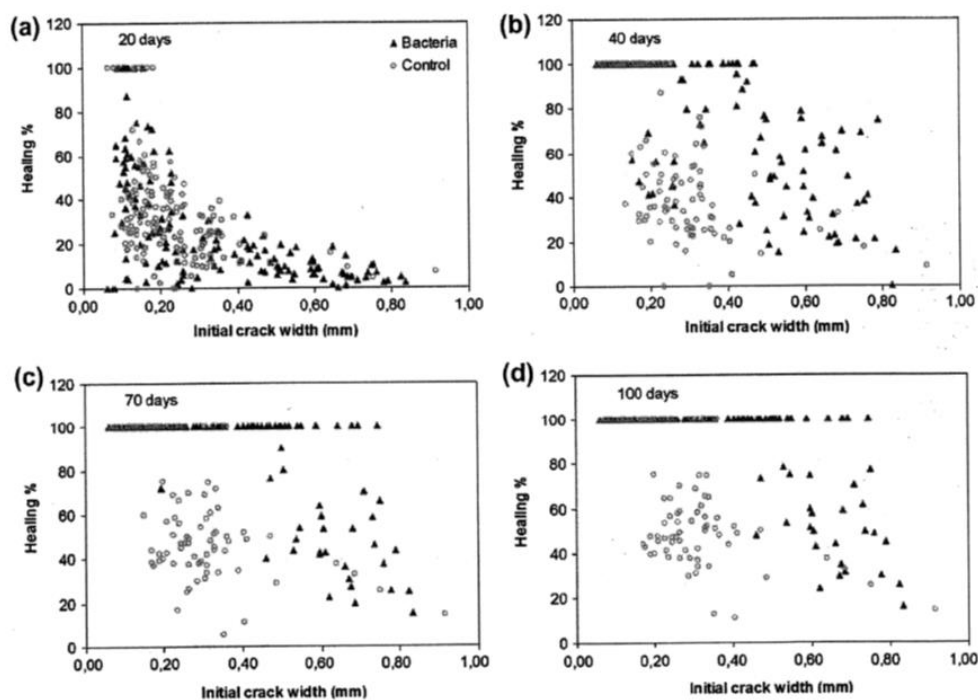


図 2.4-35 初期ひび割れ幅とひび割れ治癒率との関係[2.57]

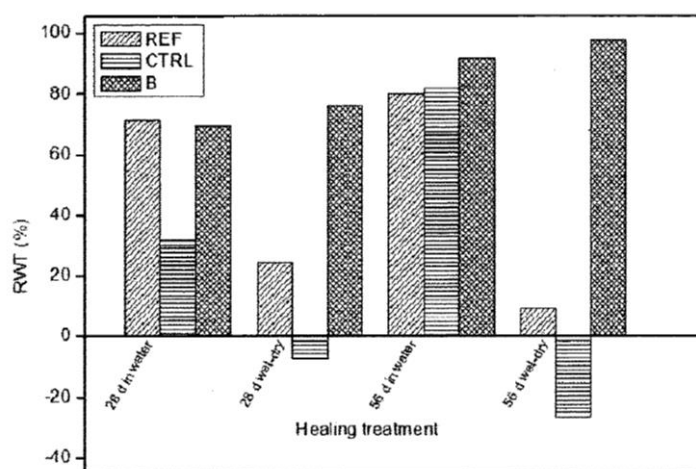


図 2.4-36 水中浸漬および乾湿繰返し条件下における通水試験結果[2.58]

(REF・CTRL：自己治癒材無添加，B：自己治癒添加)

Luo[2.60]らは、耐アルカリの芽胞を形成するバクテリアを用いた場合の自己治癒効果について検討している。バクテリアは、ペプトン (peptone) および酵母エキスを含む液状媒質で培養されたものである。セメントペーストの配合は水セメント比 32.6%であり、基質 (Substrate) およびバクテリアを添加した。自己治癒効果を評価した供試体はひび割れ幅 0.1~1mm であった。図 2.4-38 にひび割れ治癒面積率の経時変化を示す。図より、ひび割れ治癒面積率は、試験開始 20 日において、ひび割れ幅 0.1~0.3mm では 85%、0.3~0.5mm では



50～70%, 0.8mm 以上では 30%以下となった. ひび割れ幅が大きい場合にひび割れ治癒面積率が小さくなった要因として, 自己治癒材添加量が一定の条件で行ったこと, さらにひび割れから自己治癒材が外部に流れ出した影響と考察している.

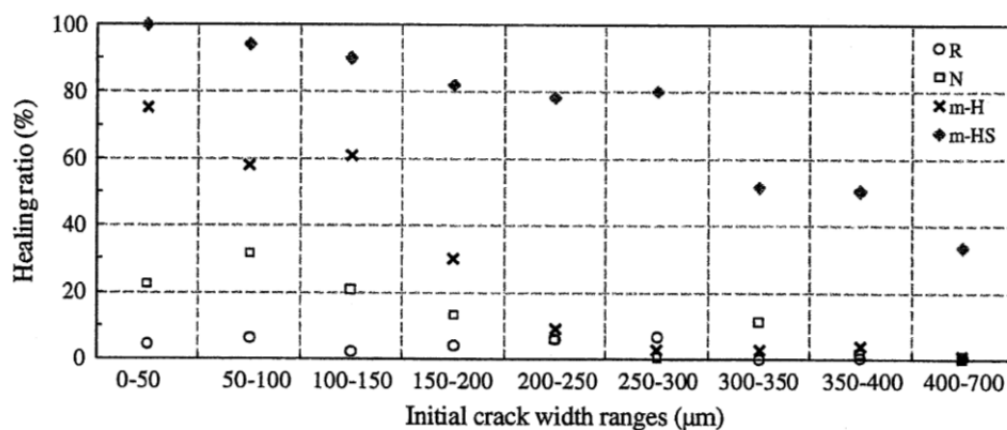


図 2.4-37 初期ひび割れ幅とひび割れ治癒率との関係[2.59]

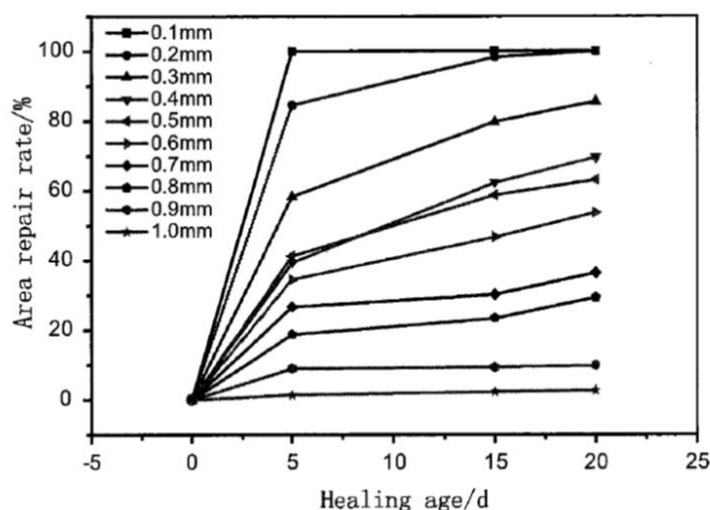


図 2.4-38 ひび割れ治癒面積率の経時変化[2.60]

以上より, バクテリアを用いた場合, 比較的大きなひび割れ幅に対しても自己治癒させることが可能である. しかしながら, 材料および製造コストが高くなること, 酵素による尿素の加水分解反応ではアンモニアが発生することなどが課題として考えられる.

#### ⑩クリンカー骨材を用いた事例

クリンカーは, セメント原料をロータリーキルンなどで焼成・急冷した後に得られる塊状の物質である. クリンカーは, セメントと同様に水と接することで水和反応するため, 自律治癒を示す材料として期待されている.

細田ら[2.15]は、クリンカー骨材を用いたモルタルを対象に、微細ひび割れを導入した後の自己治癒効果について検討している。配合は水セメント比 50%のモルタルであり、自己治癒効果の検討では圧縮载荷により 0.02~0.1mm の微細ひび割れを導入し、水中養生を行った後に真空脱気置換による吸水試験を行った。図 2.4-39 に吸水量の測定結果を示す。図より、圧縮载荷により微細ひび割れが導入されたことで吸水量は大幅に高くなっているが、その後水中養生を行うことで吸水量は低下し、自己治癒による回復が確認された。しかしながら、本検討では材齢 14 日の若材齢で微細ひび割れを導入しているため、さらに材齢が経過した後でも自己治癒効果が得られるかまでは不明である。

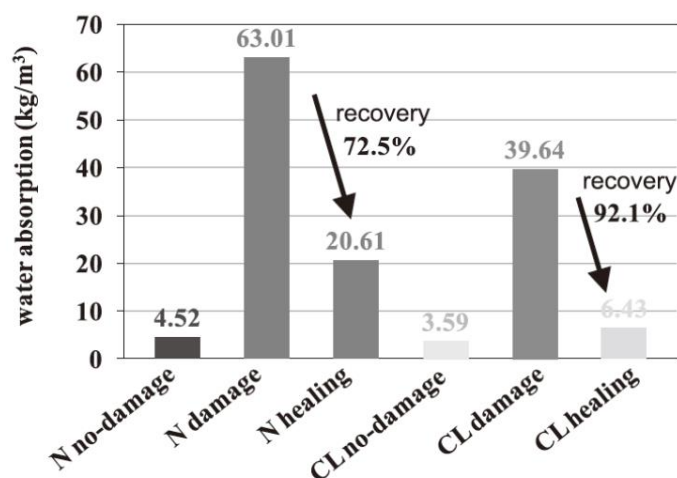


図 2.4-39 吸水量の測定結果[2.15] (N : 普通細骨材, CL : クリンカー細骨材)

川戸ら[2.61]は、普通セメントクリンカーよりも多くの廃棄物を原料として使用したビーライトゲーレナイト系クリンカーを細骨材として用いたセメント硬化体の基本性状について検討し、その一部でクリンカー骨材の水和反応性を活かした自己治癒性の可能性について検討している。配合は水セメント比 55%のモルタルであり、ビーライトゲーレナイト系クリンカーを細骨材に 0~100%置換した。供試体はφ100×200mm の円柱であり、60℃水中で 39 日間養生 (20℃水中で 91 日相当) した後に、0.3mm のひび割れ幅を導入して通水試験により自己治癒効果を確認した。図 2.4-40 に通水量減少率の推移を示す。図より、すべての配合において通水量は減少しているが、クリンカー細骨材の混入および置換率の影響はほとんど確認されなかった。

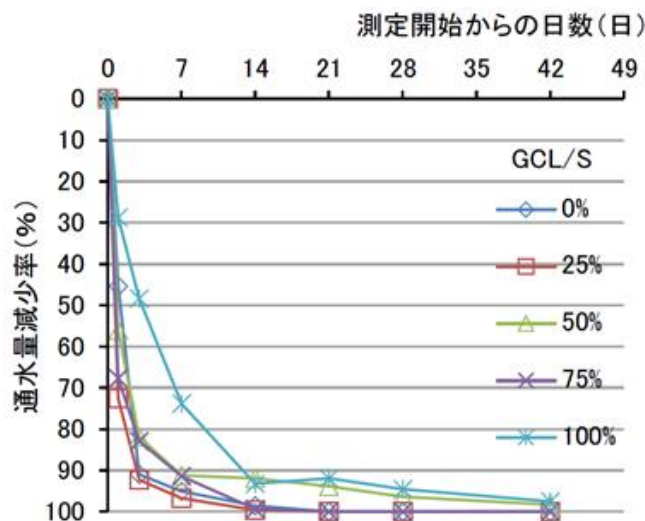


図 2.4-40 通水減少率の経時変化[2.61]

大塩[2.62]は、セメントクリンカーを骨材に用いた高強度コンクリートについて検討している。検討の一部でクリンカー骨材の破砕値を測定し、一般的な骨材との比較を行っている。図 2.4-41 に破砕値の測定結果を示す。なお、図中の縦軸は 10~15mm 骨材の 40t 破砕値で 5mm および 2.5mm ふるいの通過百分率を示している。図より、クリンカー骨材の破砕値は川砂利・玉砂利と人工軽量骨材の中間程度に位置付けられるが、クリンカー骨材の吸水が進むにつれて、クリンカー自体の水和反応が進行するため強度が増進する。例えば、クリンカー骨材を 28 日間吸水させた場合の破砕値は、鬼怒川玉砕石と同程度となることを確認できる。

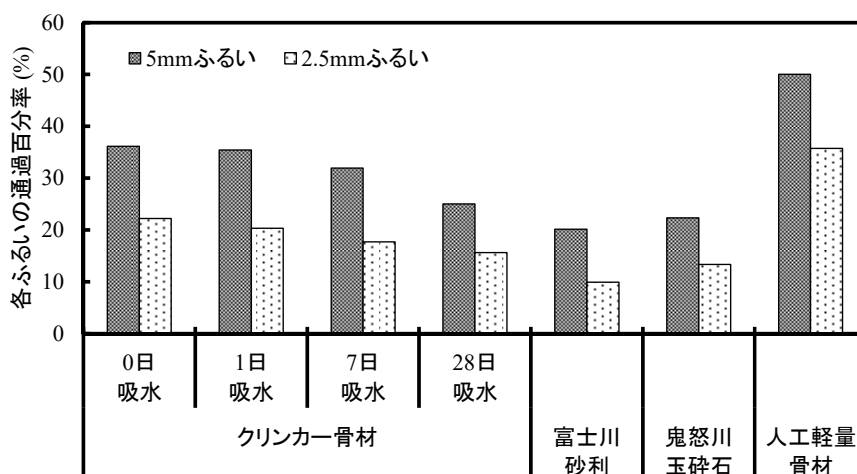


図 2.4-41 破砕値の測定結果[2.62 を元に作図]

以上より、クリンカー骨材を用いた場合、一部の既往の研究において自己治癒効果を示すことも報告されているが、自己治癒効果がどの程度の範囲のひび割れ幅まで得られるか不明である。クリンカー骨材は水と接することで水和反応が生じるが、水和反応が生じる範囲としては骨材の表面部と想定されるため、一度表面部が水和反応した場合、長期的に自己治癒の効果を期待するのは難しいと考えられる。また、大塩[2.62]の研究で示したように、クリンカー骨材は吸水することによって骨材自体の強度が増加する傾向を示す。よって、骨材自体の強度が高ければ、セメントマトリックスと骨材の界面にひび割れが発生し易くなると考えられるため、水分が供給されてもクリンカー骨材の表面部のみが反応することになり、自己治癒として効果が得られるとは考えにくい。そのため、クリンカー骨材については、今後の更なる研究により自己治癒効果を有するか検討していくことが望まれる。

### 2.4.3 自動修復に関する既往の研究

#### (1) メカニズム

自動修復は、デバイス類をあらかじめ埋設したコンクリートにおいて、ひび割れが閉塞する現象である。メカニズムとしては、コンクリート自体に何らかの方法により補修材などを埋設し、ひび割れの発生とともに放出、硬化してひび割れを閉塞するとされている。そのため、自然治癒および自律治癒とは異なり、外部からの水分の供給は必須ではなく、様々な環境下において適用できる可能性がある。例えば、上記補修材としては、1液型エポキシ樹脂が多く用いられている。

#### (2) 既往の研究事例

##### ① ガラス管に補修剤を封入した事例

マイクロカプセルは、保護材によって未反応の状態を保持した補修材であり、保護材の破損やひび割れの発生により補修剤が放出される技術である。コンクリート分野では、マイクロカプセル技術を応用して、保護材（主にガラス管）に補修剤を封入した事例が報告されている。

沼尾ら[2.63]は、短く切断したガラス管内に補修剤を封入して打設時にコンクリートに混入し、コンクリートに自己修復機能を付与できるか検討している。保護材にはガラス管、補修剤には1液型水ガラス系補修剤または2液型エポキシ系補修剤をそれぞれ用いた。図2.4-42に圧縮繰返し載荷後の供試体表面の状況を示す。1液型水ガラス系補修剤の場合には、繰返し圧縮載荷を行うことで補修剤なしと比較して圧縮強度が回復する結果が得られた。一方、2液型エポキシ系接着剤を用いた場合には、主剤と硬化剤の混練をひび割れ内で行うことが困難であったため、圧縮強度の回復は認められなかった。

田中ら[2.64]は、コンクリート内部に補修剤を注入したガラス管を鉄筋近傍に埋設し、ひび割れがガラス管に到達した際、自動的に補修剤がひび割れ部に放出され、ひび割れによる鉄筋の局所的な腐食を防ぐ自己修復システムについて検討している。保護材にはアクリルパイプを、補修剤には粘度の異なる1液型エポキシ樹脂をそれぞれ用いた。供試体の目標ひび割れ幅は $0.2 \pm 0.1\text{mm}$ （ひび割れ幅の平均値 $0.1 \sim 0.8\text{mm}$ 程度）とした。その結果、補修剤には極低粘度の1液型エポキシ樹脂が最も適する結果となった。また、補修剤が供試体外部まで放出された場合、漏水試験において1日経過後も漏水量は $0\text{ml}$ となった。

以上より、マイクロカプセル技術を応用した場合、補修剤が放出されることにより、圧縮強度の回復や漏水量の低下が確認された。しかしながら、実構造物での適用を考慮した場合、材料コスト、打設時における保護材の破損防止などが課題として考えられる。

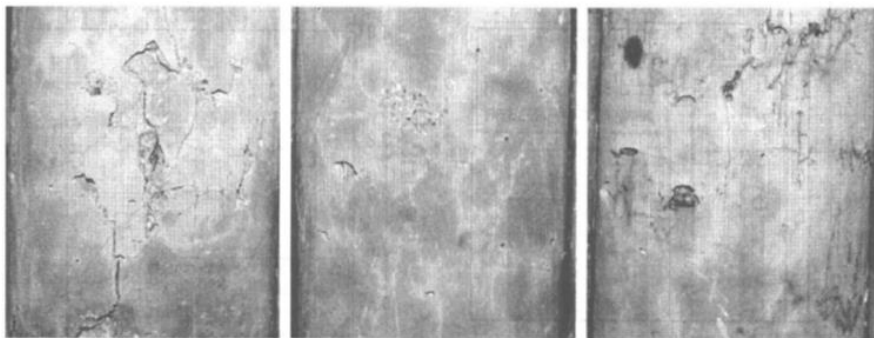


図 2.4-42 圧縮繰返し载荷後の供試体表面の状況[2.63]

### ②発熱デバイスを用いたシステムの事例

発熱デバイスを用いたシステムは、発熱デバイス（自己診断材料）と補修剤を内包する熱可塑性の材料で構成されたパイプを熱伝導率の高い銅板などにより連結し、ユニットとして一体化したものをコンクリート中に埋設したものである。ここで、自己診断材料とは、歪みを受けた場合にその歪みの発生箇所において局所的に抵抗値が上昇する特性を有する。そのため、局所的に歪みを受けた状態の自己診断材料に通電すると、その部分において発熱が集中する。すなわち、コンクリート中に埋設して利用することで、ひび割れ発生箇所を選択的に加熱することが可能となり、連結したパイプが融解して補修剤がひび割れ中に放出されると考えられる。図 2.4-43 に発熱デバイスを用いたシステムの概念図を示す[2.65].

西脇ら[2.65-66]は、発熱デバイスを用いたシステムに関する実験および解析的検討を行っている。図 2.4-44 にひび割れ発生後の供試体表面の温度分布を示す。図より、実験と解析結果から、温度分布の形状や広がり方を含めて両者は概ね一致する結果となった。図 2.4-45 にひび割れ発生前後、修復後に測定した超音波伝搬時間の変化を示す。図より、ひび割れ発生後に超音波伝搬時間は長くなっているが、修復後はそれよりも短くなっており、修復によりひび割れの充填状況を評価できた。なお、完全な回復（変化率 1.0）に至らなかった理由は、0.05mm に満たない微細なひび割れが存在した影響と考察している。

以上より、発熱デバイスを用いたシステムの場合、マイクロカプセル技術と同様に、ひび割れからの劣化因子の侵入を抑制する上で有用な技術である。しかしながら、実構造物での適用を考慮すると、発熱デバイスなどの材料・設置コストが課題として考えられる。

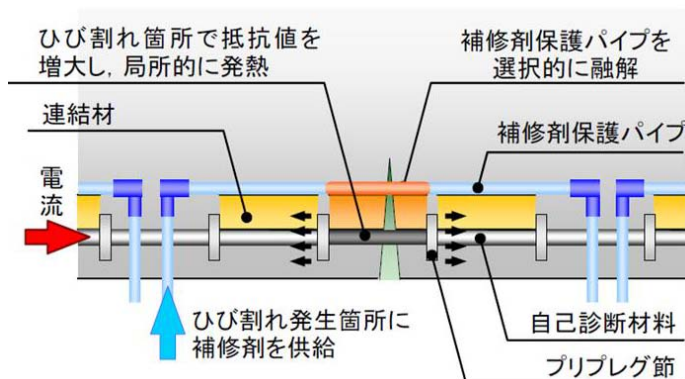


図 2.4-43 発熱デバイスを用いたシステムの概念図[2.65]

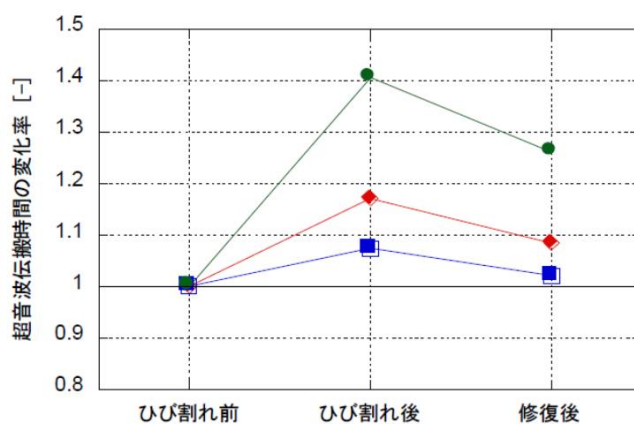


図 2.4-44 超音波伝搬時間の変化[2.66]

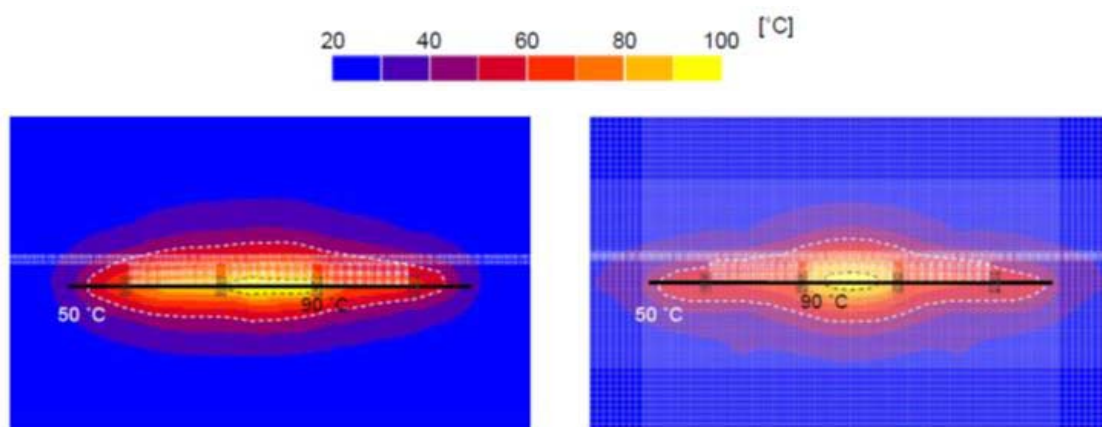


図 2.4-45 ひび割れ発生後の供試体表面の温度分布 (左：実験, 右：解析) [2.65]

③超弾性合金・自己修復ネットワークシステムを併用した事例

超弾性合金 (super-elastic alloy : SEA) は、弾性域を超えた変形ひずみを加え、通常の金属の弾性域に対して 10 倍程度変形をしたものが、外部応力を除くと変形ひずみが消えて元の形状に戻る材料である。図 2.4-46 に鋼材、形状記憶合金および超弾性合金の荷重-ひずみ関係を示す[2.67].

PAREEK ら[2.67]は、超弾性合金と自己修復ネットワークシステムを用いた RC 梁部材の曲げ性状について検討している。実験は、図 2.4-47 に示す流れで実施し、各载荷における最大ひび割れ幅および残留ひび割れ幅を測定した。図 2.4-48 に最大ひび割れ幅および残留ひび割れ幅を示す。図より、各試験体の最大ひび割れ幅および残留ひび割れ幅からひび割れの閉塞率を求めた結果、ひび割れ閉塞率は SD・SD-N 試験体（従来の配筋）では 20%，SEA・SEA-N 試験体では 82～86% となり、超弾性合金を用いることで残留ひび割れの抑止に効果を発揮することが確認された。

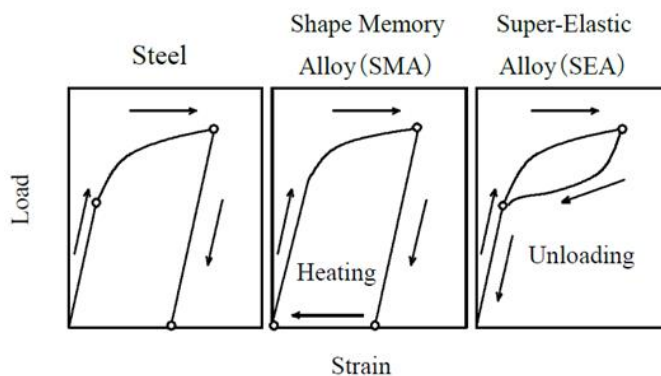


図 2.4-46 鋼材，形状記憶合金および超弾性合金の荷重-ひずみ関係[2.67]

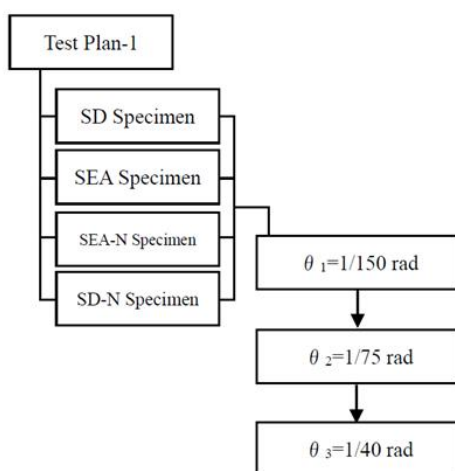


図 2.4-47 実験フロー[2.67]



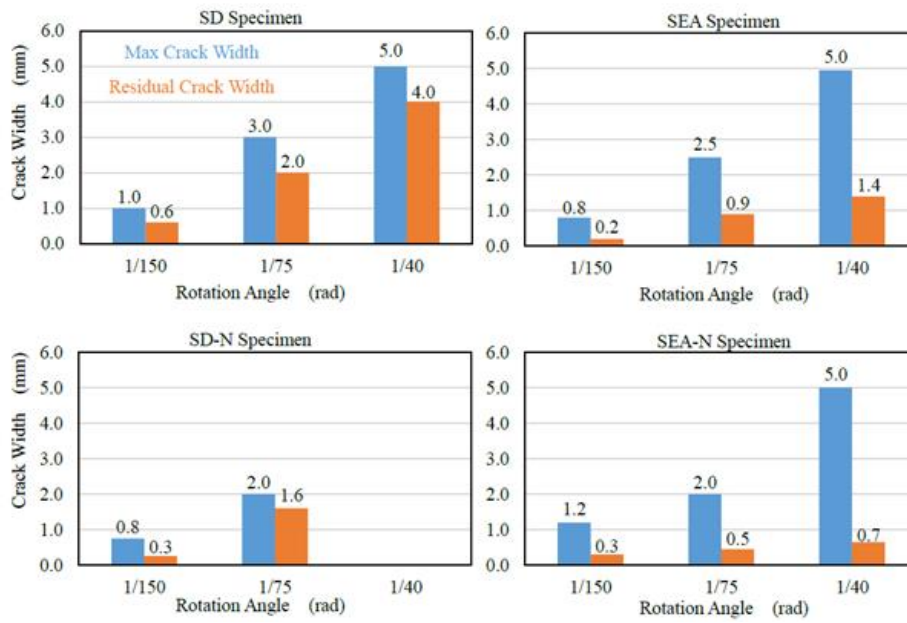


図 2.4-48 最大ひび割れ幅および残留ひび割れ幅[2.67]

以上より、超弾性合金を用いた場合、残留ひび割れの抑制に効果があることが確認された。しかしながら、実構造物での適用を考慮すると、超弾性合金の材料・設置コストが課題として考えられる。

## 2.4.4 自己治癒効果の評価方法に関する既往の研究

本項では、自己治癒効果の評価方法として、試験方法および評価指標の2つに分類して、既往の研究について整理した。

## (1) 試験方法に関する既往の研究

自然治癒、自律治癒および自動修復の各自己治癒効果を評価するために、様々な試験方法が検討されている。Tangら[2.68]は、セメント系材料における自己治癒効果の試験方法についてレビューしている。表2.4-11に自己治癒効果の評価方法の一例を示す。表より、評価カテゴリーは7種類に分類されており、例えば“物質透過性 (transport properties)”の場合、試験方法として透水性、透気性、吸水性、塩化物イオン拡散および浸透圧が示されている。

本研究では、ひび割れからの漏水防止を目的に、自己治癒による水密性の回復に重点を置いている。そのため、以下に試験方法の中でも透水性（通水量，透水量）に関する試験方法に着目し、試験条件および溶存空気の影響について記述する。

表 2.4-11 自己治癒効果の評価方法の一例[2.68]

Assessment category	Test method	Limitations
Microscopy	Optical microscopy	<ul style="list-style-type: none"> <li>The resolution of the optical microscope is limited due to thin section thickness and the wavelength of the light itself [137]</li> </ul>
	ESEM	<ul style="list-style-type: none"> <li>Limitation of the distant in the specimen chamber of the microscope</li> <li>Presence of surrounding gas may affect the accuracy of results</li> <li>The instrument operates at a very low pressure which dehydrates the concrete when it is placed in the instrument, altering the microstructure [138]</li> </ul>
	Petrographic examinations	<ul style="list-style-type: none"> <li>May not be used when the specimen contains white Portland cement or slag cement, and when the color of the matrix of concrete is in poor physical condition [123]</li> </ul>
Imaging	Radiography	<ul style="list-style-type: none"> <li>Examination of thick sections is difficult and time consuming</li> <li>Presence of reinforcements may negatively affect the accuracy of results</li> <li>Thin cracks or planar defects perpendicular to radiation beam may be difficult to detect [96]</li> </ul>
	Tomography	<ul style="list-style-type: none"> <li>Only applicable to small sizes</li> <li>Accessibility to both sides of the object is required [96]</li> </ul>
	Digital image correlation	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensitivity to external light sources [139]</li> </ul>
Spectroscopy	X-ray diffraction analysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>Not accurate result for too small and/or internally non-uniform crystals</li> </ul>
	X-ray spectroscopy	<ul style="list-style-type: none"> <li>May not be accurate in distinguishing between variations among isotopes of an element as well as ions of the same elements [140]</li> </ul>
	Raman spectroscopy Infrared analysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lack of established information on Raman spectra of various chemical species [141]</li> <li>Limited detection for some substances</li> <li>Presence of water may affect the accuracy of results</li> <li>May fail to detect very small amounts of minor components in specimen [142]</li> </ul>
Transport properties	Water permeability Air permeability Sorptivity Chloride diffusion Osmotic pressure	<ul style="list-style-type: none"> <li>Require water/air-tight seal</li> </ul>
Resistivity and continuity	Corrosion	<ul style="list-style-type: none"> <li>Moisture content and temperature of the surrounding environment as well as the specimen may affect the accuracy of results [143]</li> </ul>
	Frost/salt scaling	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensitive to temperature and presence of contaminants on/in concrete</li> <li>Insufficient oxygen or moisture may affect the accuracy of results [144]</li> </ul>
	Ultrasonic measurements	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensitive to the rate of temperature change [145]</li> <li>Moisture content and presence of reinforcing bars may affect the accuracy of results [96]</li> </ul>
Mechanical	Compression test	<ul style="list-style-type: none"> <li>The moisture content, size of the specimens and rate of application of load may affect the test results [146]</li> </ul>
	Bending test	
	Tensile test	
	Horizontal deformation Impact loading	
Non-mechanical	Acoustic emission	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensitive to environmental noises</li> <li>Requires high signal quality [147]</li> </ul>
	Resonance frequency analysis	<ul style="list-style-type: none"> <li>The size of the test object has important effects on results</li> <li>Geometrical effects due to limited size may cause misleading signals</li> <li>Crumbling of the surface on impact may affect the accuracy of results [96]</li> </ul>

①試験条件の影響

コンクリートのひび割れを通る水の流れは、ダルシー式やハーゲン・ポアズイユ式により表現することが可能とされている。式(2.4)および式(2.5)にダルシー式[2.69]およびハーゲン・ポアズイユ式[2.20]を示す。通水量は、ダルシー式では透水係数、断面積および動水勾配（水頭高さ、厚さ）の関数を、ハーゲン・ポアズイユ式では水圧差、ひび割れの長さ、ひび割れ幅、水の粘性係数および水路長の関数であることがわかる。また、ハーゲン・ポアズイユ式では、ひび割れの凹凸も補正係数として考慮されている。

$$q = k \cdot A \cdot h_L / L \tag{2.4}$$

ここに、 $q$  : 通水量 ( $\text{m}^3/\text{s}$ )、 $k$  : 透水係数 ( $\text{m/s}$ )、 $A$  : 断面積 ( $\text{m}^2$ )、 $h_L/L$  : 動水勾配

$$q = \xi \cdot \Delta p \cdot b \cdot w^3 / 12 \cdot \eta \cdot d \tag{2.5}$$

ここに、 $q$  : ひび割れからの通水量 ( $\text{m}^3/\text{s}$ )、 $\xi$  : ひび割れの凹凸を考慮した補正係数、 $\Delta p$  : 水圧差 ( $\text{N}/\text{m}^2$ )、 $b$  : ひび割れの長さ ( $\text{m}$ )、 $w$  : ひび割れ幅 ( $\text{m}$ )、 $\eta$  : 水の粘性係数 ( $\text{Ns}/\text{m}^2$ )、 $d$  : 水路長 ( $\text{m}$ )

既往の研究では、コンクリート配合、ひび割れ幅、水圧、部材厚、試験材齢などの試験条件を変化させ、通水量の変化について実験的に検討している[2.8, 2.20, 2.70-71]。いずれの検討においても、通水量は時間の経過に伴って減少していくことが示されている。図 2.4-49 に通水量の経時変化を示す[2.70]。図より、ひび割れ幅によって通水量の減少度合が異なっていることが確認される。特に、ひび割れ幅が 0.1mm 以下の場合に目詰りが顕著となり、通水量が減少すると考察している。

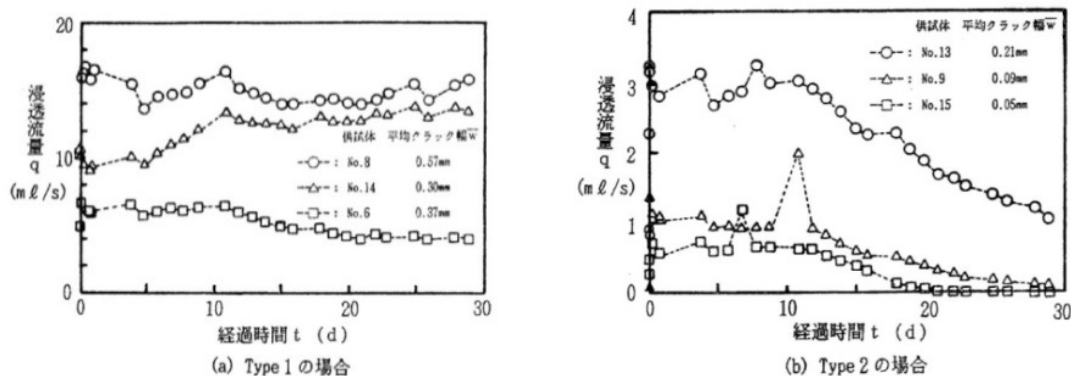


図 2.4-49 通水量の経時変化（その 1）[2.70]

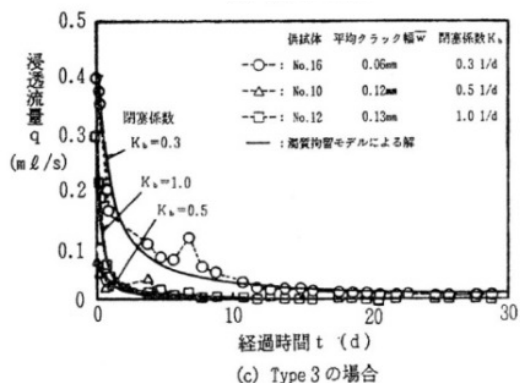


図 2.4-49 通水量の経時変化 (その 2) [2.70]

以上より、試験条件の影響については幾つかの検討結果が報告されているが、各試験条件が通水量にどの程度影響を及ぼすかまで言及した事例は確認されなかった。そのため、各試験条件が通水量に及ぼす影響を明らかにすることは有用と考えられる。

## ② 溶存空気の影響

ひび割れを有するコンクリートの自己治癒効果の試験方法として、通水試験が行われているが、近年供給水に含まれる溶存空気の影響について検討した事例が報告されている。

生駒ら[2.72]は、自己治癒現象の要因に整理した上で、各要因が通水量の抑制に与える影響について検討している。この検討では、通水開始直後の急激な通水量の減少に着目している。自己治癒現象の要因は、2.4.1 項に記述した、未水和で残存したセメントの再水合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の炭酸化による  $\text{CaCO}_3$  の生成、セメントマトリックスの膨潤、微粒子の目詰りを対象とした。その結果、通水開始直後の急激な通水量の減少に対しては、未水和で残存したセメントの再水合の影響は小さく、セメントマトリックスの膨潤および微粒子の目詰りは限定的であることを示した。また、図 2.4-50 に示すように、ひび割れ内部の流域の減少が初期通水量を急速に抑制していることを示し、コンクリート内部から生じる気泡の成長が流動抑制の主要因であることを指摘した。

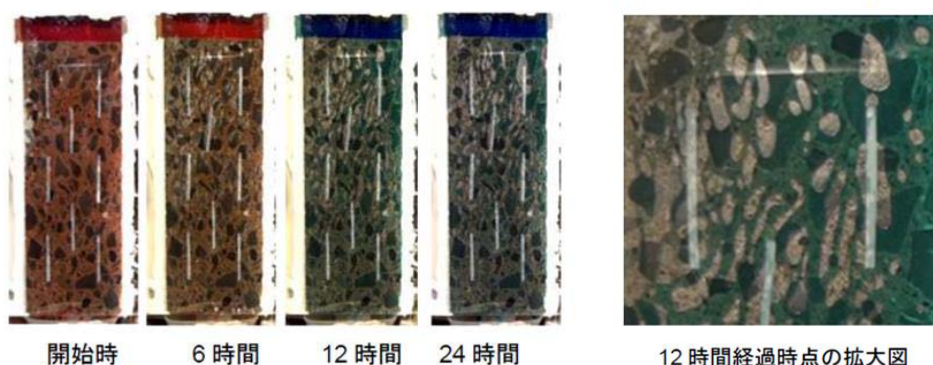


図 2.4-50 ひび割れ内部の通水性状 (ガラス板) [2.72]

佐藤ら[2.73]は、生駒らの結果を受け、コンクリート中のひび割れを流れる水から気泡が急速に生成・成長するメカニズムに関して既往の研究と実験により検討し、さらに気泡が成長する現象を速度に着目した新たな観点から考察して既往の影響を排除した通水試験について検討している。実験では、コンクリート平滑面とガラス板、コンクリート割裂面同士の隙間を 0.1mm に調整した供試体をそれぞれ作製し、供給水に過飽和な水道水 (supersaturated)、エアレーションにより過飽和を解消した水 (aeration)、脱気水 (degassed) の3種類を用いて、気泡および通水量の変化を測定した。図 2.4-51 に供給水の種類による気泡の変化を示す。図中の値は、通水量前後の気泡面積の割合、供給水の溶存酸素量(mg/L)・溶存酸素濃度(%)をそれぞれ示している。図より、過飽和な水道水では気泡面積の割合が増加する一方で、エアレーションにより過飽和を解消した水および脱気水では同等もしくは若干低下する結果となった。図 2.4-52 にコンクリート平滑面とガラス板、コンクリート割裂面同士の通水量の変化を示す。2つの条件ともに、溶存酸素濃度が高くなると、通水開始初期における大幅な通水量の抑制が確認された。これは、図 2.4-51 に示したように、水の流路断面の減少が影響したと考察している。

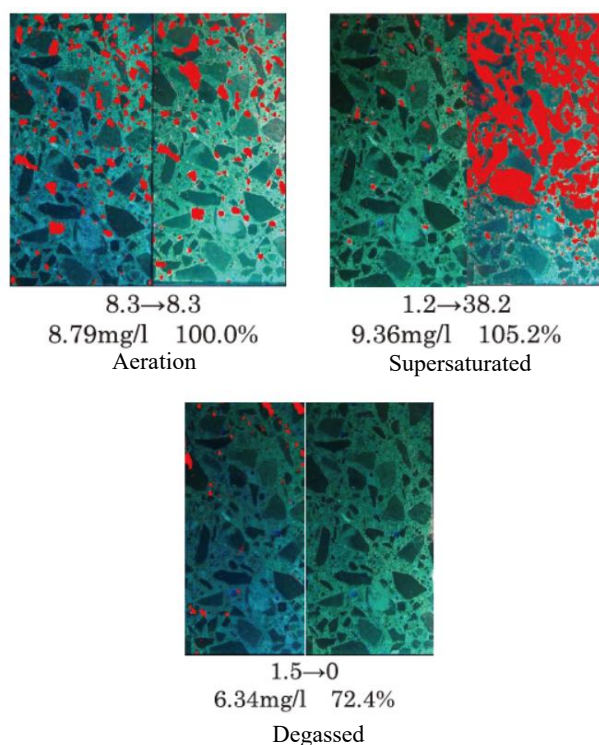


図 2.4-51 供給水の種類による気泡の変化[2.73]

Kayondo ら[2.74]は、コンクリートのひび割れのように狭い界面における通水量の減少と気泡発生メカニズムについて検討している。実験は、コンクリート平滑面とガラス板で作製した供試体に通水し、通水量と気泡面積との関係について検討した。図 2.4-53 にその結

果を示す。図より、時間の経過に伴って、通水量は減少する一方、気泡面積は増加する傾向を示した。この原因として、図 2.4-54 に示すように、物質の表面構造に固定、トラップされた目に見えないナノバブルおよびマイクロバブルが水の流れをブレーキし、水の流れが減少したと考察している。また、気泡の発生には、水の過飽和、核生成サイトの存在、通水条件および気液界面における他のメカニズムが必要条件となっている。気泡が一度生成すると、過飽和な水の存在が気泡の連続的な成長の支配的要因となっており、隣接する気泡が成長するにつれて、それらの気泡が1つの大きな気泡になることが考えられる。

以上より、これまで通水量の減少は、2.4.1 項に示したメカニズムが支配的になり、自己治癒現象が生じたと議論されてきた。しかしながら、上記溶存空気の影響についての検討結果を受けて、自己治癒効果として通水量を測定する場合には、供給水の溶存空気（溶存酸素量）についても配慮して検討する必要があることが示された。

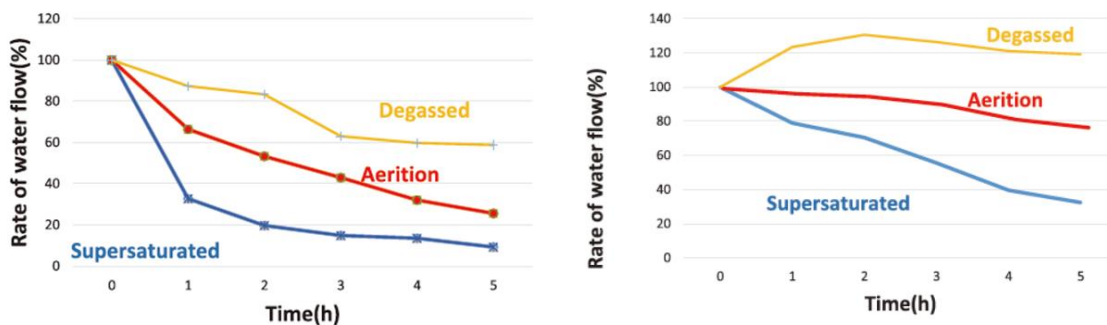


図 2.4-52 溶存酸素濃度の違いによる通水量の変化[2.73]

(左：コンクリート平滑面・ガラス板，右：コンクリート割裂面同士)

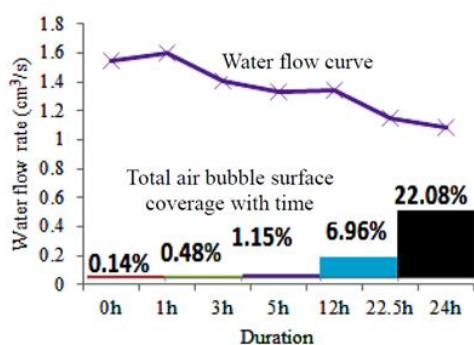


図 2.4-53 通水量と気泡面積の関係[2.74]

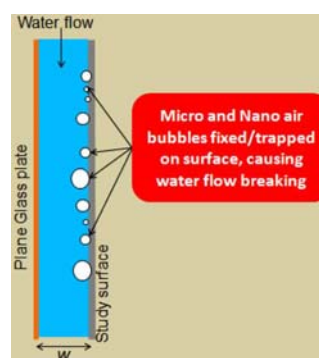


図 2.4-54 表面構造に固定・トラップされたナノバブルおよびマイクロバブル[2.74]

## (2) 評価指標に関する既往の研究

自己治癒効果の評価指標は、基本的にはひび割れの有無、さらには自己治癒前後など、自己治癒によりどの程度性能が回復したかを議論しているものが多い。例えば、圧縮強度の場合、圧縮载荷により微細ひび割れを導入した供試体に対して、自己治癒前後の強度を確認し、評価している事例がある[2.23]。上記では微細ひび割れの例を挙げたが、その他にも目視により確認可能な0.05mm以上のひび割れに対して、透水性（通水量、透水量）に関する評価指標を元に評価している事例も数多く報告されている。本研究では、ひび割れからの漏水防止を目的に、自己治癒による水密性の回復に重点を置いているため、透水性（通水量、透水量）に関する評価指標に着目して整理した。

ひび割れからの透水性に関する評価指標として、最も多く用いられているものは通水量であり、場合によって通水開始時の通水量に対して無次元化した通水量比を用いて評価している事例も報告されている[2.34, 2.72]。式(2.5)に通水量比の式を示す。

$$W = W_i(t)/W_0(t) \quad (2.5)$$

ここに、 $W$ ：通水量比、 $W_0(t)$ ：通水開始時における単位時間当たりの通水量（ $\text{cm}^3/\text{min}$ ）、 $W_i(t)$ ：通水開始から*i*日における単位時間当たりの通水量（ $\text{cm}^3/\text{min}$ ）

次に、多く用いられている指標には透水係数があり、通水量比と同様に、透水係数比を用いて評価している事例も報告されている[2.40-41, 2.75]。式(2.6)および式(2.7)に透水係数および透水係数比を示す。

$$k = V \cdot L / A \cdot h \cdot t \quad (2.6)$$

ここに、 $k$ ：透水係数（ $\text{m/s}$ ）、 $V$ ：通水量（ $\text{m}^3$ ）、 $L$ ：供試体厚さ（ $\text{m}$ ）、 $A$ ：供試体の断面積（ $\text{m}^2$ ）、 $h$ ：水頭差（ $\text{m}$ ）、 $t$ ：累積時間（ $\text{s}$ ）

$$\beta = PC_i / PC_0 \quad (2.7)$$

ここに、 $\beta$ ：透水係数比、 $PC_0$ ：通水開始時における透水係数（ $\text{m/s}$ ）、 $PC_i$ ：通水開始から*i*日における透水係数（ $\text{m/s}$ ）

さらに、表面ひび割れ幅や通水量の測定結果を元に、表面ひび割れ幅の変化率[2.57, 2.59, 2.75]および通水量の変化率[2.58]を定義し、評価した事例も報告されている。式(2.8)および式(2.9)に表面ひび割れ幅の変化率および通水量の変化率の式をそれぞれ示す。その他にも、表面ひび割れの変化をデジタルカメラで撮影して画像解析により二値化処理を行い、自己

治癒による表面ひび割れの修復率[2.60]を定義し、評価した事例も報告されている。式(2.10)に表面ひび割れの修復率を示す。

$$\text{Crack healing \%} = (Cw_i - Cw_t) \times 100 / Cw_i \quad (2.8)$$

ここに、Crack healing % : 表面ひび割れ幅の変化率 (%),  $Cw_i$  : 初期ひび割れ幅 (mm),  $Cw_t$  : 通水開始から  $t$  日におけるひび割れ幅 (mm)

$$\text{RTW} = (W_{n-h}(t) - W_h(t)) \times 100 / W_{n-h}(t) \quad (2.9)$$

ここに、RWT : 水密性の回復率 (Recovery of Water Tightness),  $W_{n-h}(t)$  : 自己治癒前の通水量 (g),  $W_h(t)$  : 自己治癒後の通水量 (g)

$$\text{Area repair rate} = (A_0 - A_t) \times 100 / A_0$$

ここに、Area repair rate : 表面ひび割れの修復率 (%),  $A_0$  : 自己治癒前のひび割れ面積のピクセル数,  $A_t$  : 自己治癒後のひび割れ面積のピクセル数

以上より、上記の式(2.5)~(2.9)は自己治癒材料の混和を問わず、ある1つの試験体を対象に評価指標を算出して、他の試験体と比較し、自己治癒効果がどの程度あるか評価している。例えば、自己治癒材料の有無を通水量比や透水係数比を評価指標とした場合、自己治癒材料を混和していない配合においても自然治癒により通水量や透水係数は徐々に減少していくが、自己治癒材を混和した配合において自然治癒の影響を考慮した上で評価した事例は報告されていない。そのため、自己治癒材料の良否や材料間の優劣を評価可能な指標を提案していくことが課題として挙げられる。



## 2.5 まとめ

2章では、セメント系自己治癒技術に関する既往の研究調査を行った。以下に、2章のまとめを示し、以降の章における研究方針を示す。

- (1) JCI および RILEM で提案された自己治癒／修復の定義を述べた。具体的には、JCI では自然治癒、自律治癒および自動修復、RILEM では Autogenic、Autogenic および Automatic に分類されている。また、JCI と RILEM で提案された自己治癒／修復の定義を比較し、それぞれの分類の位置付けについて示した。
- (2) 日本国内における既往の研究を元に自然治癒、自律治癒および自動修復の3種類の定義を対象に、セメント系自己治癒技術の変遷を整理した。日本国内においては、1950年代～1990年前半までは自然治癒に関する研究が行われ、その後1990年代後半から自律治癒および自動修復に関する研究が行われ始めた。また、現在では自然治癒、自律治癒および自動修復の各定義に関して研究が行われていること示した。
- (3) 自然治癒に関する既往の研究調査から、自然治癒のメカニズムは未水和で残存したセメントの再水合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化による $\text{CaCO}_3$ の生成、セメントマトリックスの膨潤、微粒子の目詰りによるとされている。このうち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化による $\text{CaCO}_3$ の生成が主要因であることを示した。しかしながら、セメントマトリックスの膨潤や微粒子の目詰りに着目した事例はほとんど報告されていないため、今後の研究により自然治癒のメカニズムを解明していくことが必要と考えられる。
- (4) 自律治癒に関する既往の研究調査から、自律治癒を生じさせるための材料はフライアッシュや高炉スラグ微粉末、膨張材、短繊維といった一般的なコンクリートに用いられる材料以外に、ジオマテリアル系材料や無機系造粒物、低反応活性セメント、高吸水性ポリマー、バクテリアのように多岐に渡っており、メカニズムも使用材料により異なることを示した。特に、ジオマテリアル系材料および無機系造粒物を自己治癒材料に用いた場合には、セメント硬化体混練時の流動性の大幅な低下や自己治癒効果の長期温存性が課題として考えられる。
- (5) 自動修復に関する既往の研究調査から、自動修復にはマイクロカプセル技術の応用、発熱デバイスを用いたシステム、超弾性合金を用いた方法が提案されているが、実構造物での適用を考えた場合、各材料や設置コストが課題として考えられる。
- (6) 自己治癒効果の評価方法に関する既往の研究調査から、試験方法に関して、ひび割れ導入までの養生期間やひび割れ幅などの各種試験条件が通水量に及ぼす影響は明

らかとなっていないことが課題であると考えられる。また、通水量の試験を行う上で、供給水の溶存空気（特に溶存酸素量）の影響も加味して評価する必要があることを示した。一方、評価指標に関して、ある1試験体を対象に通水量や透水係数などを算出して、他の試験体と比較している事例はあるものの、例えば自己治癒材料の良否や材料間の優劣を評価した事例はないことが課題として考えられる。

本研究では、徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発ならびに自己治癒効果の評価方法の2点を対象としている。既往の研究から抽出した課題を解決するために、本研究の目標を図2.5-1に示すように設定した。具体的には、徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発においては、流動性の低下および自己治癒効果の温存性を確保するために、徐放材料のコーティングによる準カプセル化を図った自己治癒材料の開発を行った。一方、自己治癒効果の評価方法の提案においては、統一的な試験方法がなく、自己治癒材料の良否や材料間の優劣を評価可能な評価指標がないことを受けて、自己治癒効果の評価することが可能な試験方法および評価指標の提案を行った。

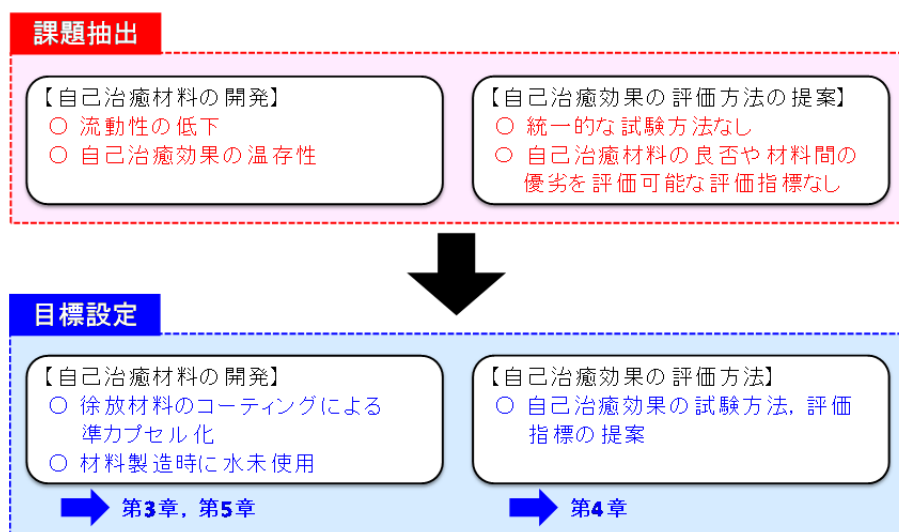


図 2.5-1 本研究の課題および目標

## 第2章の参考文献

- [2.1] K. van Breugel: Is there a market for self-healing cement-based materials?, *Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials*, pp.1-9, 2007
- [2.2] 下田孝：セメント製造技術の系統化調査，国立科学博物館技術の系統化調査報告，Vol.23， pp.7-9， 2016
- [2.3] 村田二郎：セメントペーストの癒着について，土木学会誌，Vol.37， No.1， pp.22-24， 1952
- [2.4] Nevill A. M.著・三浦尚訳：ネビルのコンクリートバイブル，技報堂出版， p.413， 2004
- [2.5] 日本コンクリート工学協会：セメント計材料の自己修復性の評価とその利用法研究専門委員会報告書，JCI-TC075B， pp.5-10， 2009
- [2.6] Mario de Rooji, Kim van Tittelboom, Nele de Belie, Erik Schlangen: Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials, *State-of-the-Art Report of RILEM Technical Committee 221-SHC*, pp.9-10, 2013
- [2.7] 高須富夫：セメントペーストおよびモルタルのきれつ面における自癒作用について，セメント技術年報， Vol.13， pp.276-282， 1960
- [2.8] 壹岐直之，清宮理，山田昌郎，高野誠紀：沈埋トンネル側壁のひびわれからの漏水と自癒効果の確認実験，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17， No.1， pp.737-742， 1995
- [2.9] 大地正紘，内藤大輔，五十嵐心一，柴山舞：若材齢期に力学的損傷を導入したコンクリートの自己修復性の評価に関する基礎研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.32， No.1， pp.1595-1600， 2010
- [2.10] 千石理沙，崔希燮，井上真澄：自己治癒によりセメント系材料のひび割れ部に生成する炭酸カルシウム化合物の結晶多形制御に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.39， No.1， pp.1447-1452， 2017
- [2.11] 辻正哲，奥山厚志，榎健太郎，スシープスクサワン：高吸水性膨張高分子材料を用いた漏水防止に関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，No.52， pp.418-423， 1998
- [2.12] 入江正明，柴崎孝樹：ひび割れたコンクリートの自己修復性能について，土木学会第56回年次学術講演会，CS6-057， pp.368-369， 2001
- [2.13] 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
- [2.14] 本間大輔，三橋博三，西脇智哉，水上卓也：繊維補強セメント系複合材料のひび割れ自己修復機能に関する実験的研究，セメント・コンクリート論文集，No.61， pp.441-449， 2007
- [2.15] 細田暁，渡辺優樹，樋口隆行，盛岡実：クリンカ細骨材によるモルタルの緻密化と

- 自己治癒機能, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.187-194, 2007
- [2.16] 渡邊宗幸, 大濱嘉彦, 出村克宜, 三橋博三: 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルにおける自己修復以降の検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集(九州), pp.89-90, 1998
- [2.17] 沼尾達弥, 福沢公夫, 三橋博三: 補修剤封入による自己修復機能付加に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.1, pp.97-102, 1999
- [2.18] 西脇智哉, 三橋博三, 張炳國, 杉田稔: 発熱デバイスを利用した自己修復機能を有するインテリジェントコンクリートの開発に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No.2, pp.81-88, 2005
- [2.19] 上野拓, 尾形雅人, Sanjay PAREEK: 自己修復システムによる超弾性合金を用いたRC梁部材の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1309-1314, 2015
- [2.20] Carola Edvardsen: Water Permeability and Autogenous Healing of Concrete in Concrete, *ACI Materials Journal/July-August*, pp.448-454, 1999
- [2.21] 安台浩: ジオマテリアを含有した自己治癒コンクリートの開発に関する研究, 東京大学博士論文, 2008
- [2.22] 藤原佑美, 濱幸雄, 山城洋一, 齋藤敏樹: 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
- [2.23] Mustafa Sahmaran, Suleymen B. Keskin, Gozde Ozerkan, Ismail O. Yaman: Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes with high volumes of fly ash, *Cement & Concrete Composites*, Vol.30, pp.872-879, 2008
- [2.24] 南部亮太: 膨張混和材による鉄筋コンクリートの変形とひび割れ制御, 東京大学修士論文, 1995
- [2.25] 山田啓介, 細田暁, 在田浩之, 岸利治: 膨張材を用いたコンクリートのひび割れ自己治癒効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.261-266, 2007
- [2.26] 入江正明: 無機材料によるコンクリートの長寿命化とリハビリテーション, 土木学会誌, Vol.85, No.6, pp.63-65, 2000
- [2.27] 平野勝彦, 細田暁, 石渡大嗣, 山田啓介: 水分供給条件や膨張作用の有無がひび割れ自己治癒効果に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.267-273, 2007
- [2.28] 細田暁, 小林薫, 松田芳範, 石渡大嗣: アルカリ炭酸塩を含むひび割れ自己治癒コンクリートのフレッシュ性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.253-258, 2009
- [2.29] Tae-Ho Ahn, Toshiharu Kishi: Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixture, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.8, No.2, pp.171-186, 2010
- [2.30] 安台浩, 森田卓, 戸部良太, 岸利治: 無機系ひび割れ自己治癒組成物を用いた効率

- 的な漏水抑制対策に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.477-484, 2010
- [2.31] 村上哲哉, 大泉政彦, 諸橋由治, 安台浩, 岸利治: 自己治癒補修材料を用いた地下鉄トンネルの漏水補修工法・材料の検討, 土木学会第69回年次学術講演会, V-351, 2014
- [2.32] 諸橋由治, 村上哲哉, 小柴康平, 安台浩, 橋本達朗, 小椋紀彦, 岸利治: 自己治癒材料を用いた新たな箱型トンネル漏水補修工法の検討, 土木学会第70回年次学術講演会, V-574, 2015
- [2.33] 村上哲哉, 鈴木拓, 安台浩, 橋本達朗, 小椋紀彦, 岸利治: 自己治癒材料を用いた新たな箱型トンネル漏水補修工法の検討 その2, 土木学会第71回年次学術講演会, VI-551, 2016
- [2.34] 小出貴夫: 無機系材料の造粒および骨材界面への選択的配置によるひび割れ自己治癒技術の開発, 東京大学博士論文, 2013
- [2.35] 小出貴夫, 岸利治, 安台浩, 森田卓: コンクリートのひび割れ自己治癒材料の造粒技術に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1451-1456, 2011
- [2.36] 森田卓, 小出貴夫, 安台浩, 岸利治: 無機系ひび割れ自己治癒組成物を造粒混和したコンクリートの漏水抑制対策に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1457-1462, 2011
- [2.37] 小出貴夫, 岸利治, 安台浩: 造粒したひび割れ自己治癒材料および高炉スラグ細骨材を用いた自己治癒コンクリートに関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1408-1413, 2012
- [2.38] 小出貴夫, 岸利治, 安台浩: 細骨材をコアとした自己治癒材料造粒物を用いたモルタルの基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.243-250, 2013
- [2.39] 小出貴夫, 岸利治: セメント系材料をコーティングした粗骨材を用いた自己治癒コンクリートに関する一検討, 第67回セメント技術大会講演要旨, pp.250-251, 2013
- [2.40] 国府田まりな, 三橋博三, 西脇智哉, 菊田貴恒: 合成繊維を用いた FRCC のひび割れ自己修復に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.667, pp.1547-1552, 2011
- [2.41] Tomoya Nishiwaki, Marina Koda, Makoto Yamada, Hirozo Mihashi, Takatsu Kikuta: Experimental Study on Self-Healing Capability of FRCC Using Different Types of Synthetic Fibers, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.10, pp.195-206, 2012
- [2.42] Li-Li Kan, Hui-Sheng Shi, Aaron R. Sakulich, Victor C. Li: Self-Healing Characterization of Engineered Cementitious Composites Materials, *ACI Material Journal/November-December*, pp.617-624, 2010
- [2.43] Minoru Kunieda, Kang Choonghyun, Naoshi Ueda, Hikaru Nakamura: Recovery of

- Protective Performance of Cracked Ultra High Performance-Strain Hardening Cementitious Composites (UHP-SHCC) Due to Autogenous Healing, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.10, No.9, pp.313-322, 2012
- [2.44] 佐藤良恵, 小田部裕一: 漏水防止を目的とした自己治癒コンクリートの治癒性能, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.312-318, 2011
- [2.45] 佐藤良恵, 小出貴夫, 小田部裕一, 岸利治: ひび割れの自己治癒機構に関する基礎的検討, 第64回セメント技術大会講演要旨, pp.160-161, 2010
- [2.46] 増田房義, 田中健治: 高吸水性ポリマーとその利用, 日本家政学会誌, Vol.40, No.8, pp.721-724, 1989
- [2.47] 桑原寛司, 五十嵐心一: 超吸水性ポリマーの混入がモルタルの収縮挙動に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1951-1956, 2013
- [2.48] 五十嵐心一: 超吸水性ポリマーの新しいコンクリート用混和材としての適用性に関する最新の研究動向, コンクリート工学, Vol.54, No.4, pp.403411, 2016
- [2.49] H. X. D. Lee, H. S. Wong, N. R. Buenfeld: Potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete, *Advanced in Applied Ceramics*, Vol.109, No.5, pp.296-302, 2010
- [2.50] H. X. D. Lee, H. S. Wong, N. R. Buenfeld: Self-sealing of cracks in concrete using superabsorbent polymers, *Cement and Concrete Research*, Vol.79, pp.194-208, 2016
- [2.51] Arn Mignon, Greet-Jan Graulus, Didier Snoeck, José Martins, Nele De Belie, Peter Dubrueel, Sandra Van Vlierberghe: pH-sensitive superabsorbent polymers: a potential candidate material for self-healing concrete, *Journal of Materials Science*, Vol.50, pp.970-979, 2015
- [2.52] Arn Mignon, Didier Snoeck, David Schaubroeck, Nathalie Luickx, Peter Dubrueel: pH-responsive superabsorbent polymers: A pathway to self-healing of mortar, *Reactive and Functional Polymers*, Vol.93, pp.68-76, 2015
- [2.53] Elke Gruyaert, Brenda Debbaut, Didier Snoeck, Pilar Díaz, Alejandro Arizo, Eirini Tziviloglou, Erik Schlangen, Nele De Belie: Self-healing mortar with pH-sensitive superabsorbent polymers: testing on the sealing efficiency by water flow tests, *Smart Materials and Structures*, Vol.25, pp.1-11, 2016
- [2.54] 西脇智哉, 安台浩: バクテリアを利用したコンクリートの自己治癒メカニズム, セメント系材料の自己修復性とその利用法研究専門員会報告書, 日本コンクリート工学会, pp.73-77, 2009
- [2.55] 幸村基世, 長沼毅: 炭酸塩岩と微生物, 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol.8, No.1, pp.3-7, 2008
- [2.56] Eirini Tziviloglou, Kim Van Tittelboom, Damian Palin, Jianyun Wang, M. Guadalupe Sierra-Berlrán, Yusuf Çagatay Erşan, Renée Mors, Virginie Wiktor, Henk M. Jokers, Erik Schlangen, Nele De Belie, Bio-Based Self-Healing Concrete: From Research to Field

- Application, *Advances in polymer sciences, volume on self-healing materials*, Springer International Publishing, pp.345-385, 2016
- [2.57] Virginie Wiktor, Henk M. Jonkers: Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete, *Cement & Concrete Composites*, Vol.33, pp.763-770, 2011
- [2.58] E. Tziviloglou, V. Wiktor, H. M. Jonkers, E. Schlangen: Bacteria-based self-healing concrete to increase liquid tightness of cracks, *Construction and Building Materials*, Vol.122, pp.118-125, 2016
- [2.59] Jianyun Wang, Jan Dewanckele, Veerle Cnudde, Sandra Van Vierberghe, Willy Verstraete, Nele De Belie: X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete, *Cement & Concrete Composites*, Vol.53, pp.289-304, 2014
- [2.60] Mian Luo, Chun-xiang Qian, Rui-yang Li: Factors affecting crack repairing capacity of bacteria-based self-healing concrete, *Construction and Building Materials*, Vol.87, pp.1-7, 2015
- [2.61] 川戸陸也, 藤原浩已, 丸岡正知, 林建佑: ビーライトゲーレンナイト系リンカーを骨材として用いたモルタルおよびコンクリートの基本性状, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.39, No.1, pp.55-60, 2017
- [2.62] 大塩明: セメントクリンカを骨材に用いた高強度コンクリート, *コンクリート工学*, Vol.14, No.3, pp.34-37, 1976
- [2.63] 沼尾達弥, 福沢公夫, 三橋博三: 補修剤封入による自己修復機能付加に関する基礎的研究, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.21, No.1, pp.97-102, 1999
- [2.64] 田中寛人, 今本啓一, 清原千鶴: コンクリートひび割れ部からの漏水防止を目的とした自己修復システムの開発に関する基礎的研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.39, No.1, pp.1453-1458, 2017
- [2.65] 西脇智哉, 三橋博三, 奥原芳樹: 自己修復コンクリートの性能回復に関する実験的検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, pp.2167-2172, 2009
- [2.66] 西脇智哉, 熊田廣樹, 大平旭洋, Sanjay RAREEK: 連結材ユニットを用いた自己修復コンクリートの RC 構造物への適用に関する実験的検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.33, No.1, pp.1463-1468, 2011
- [2.67] Sanjay PAREEK, 三浦祐騎, 荒木慶一, Kshitij SHRESTHA: 超弾性合金及び自己修復ネットワークシステムを用いた RC 梁部材の付着性が及ぼす曲げ性状, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.36, No.1, pp.1642-1647, 2014
- [2.68] Waiching Tang, Omid Kardani, Hogzhi Cui: Robust evaluation of self-healing efficiency in cementitious materials - A review, *Construction and Building Materials*, Vol.81, pp.233-247, 2015
- [2.69] 石井義明, 福本武明, 竹下貞雄, 西原晃, 芹生正己, 久武勝保, 桑山忠, 畠山直隆 著: 最新土質力学, 朝倉出版, pp.43-44, 2000

- [2.70] 伊藤洋, 阪口雄彦, 西山勝栄, 清水昭男: コンクリートクラック内の透水性に関する実験的研究, セメント技術年報, Vol.41, pp.217-220, 1987
- [2.71] 伊藤祐二, 青景平昌, 笹谷輝勝: 高水圧下におけるコンクリートのひび割れからの漏水に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.13, No.1, pp.447-452, 1991
- [2.72] 生駒勇人, 岸利治: 自己治癒現象に関わるコンクリートのひび割れ初期通水量の急速抑制メカニズムの解明, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1648-1653, 2014
- [2.73] 佐藤成幸, Muzafalu KAYONDO, 岸利治: コンクリート中のひび割れから通る液状水からの気泡発生メカニズムに関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.327-334, 2015
- [2.74] Muzafalu KAYONDO, Toshiharu KISHI: Water flow reduction and air bubble generation mechanisms in narrow interfaces such as concrete cracks, *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, Vol.38, No.1, pp.1671-1676, 2016
- [2.75] Zhengwu Jiang, Wenting Li, Zhengcheng Yuan: Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials, *Cement & Concrete Composites*, Vol.57, pp.116-127, 2015



---

## 第3章 徐放材料でコーティングした自己治癒材料の 開発に向けた基礎的検討

---

### 3.1 はじめに

2章の既往の研究調査では、自律治癒を目的とした自己治癒材料として、フライアッシュ、膨張材、無機炭酸塩、ジオマテリアル系材料、無機系造粒物、短繊維、低反応活性セメント、高吸水性ポリマー、バクテリアに関する事例を報告した。このうち、ひび割れからの漏水防止に着目し、かつセメントのような無機系材料を用いた自己治癒材料を取り上げると、膨張材、無機炭酸塩、ジオマテリアル系材料、無機系造粒物、低反応活性セメントが挙げられる[3.1-3.6].

表 3.1-1 に既往の自己治癒材料を用いた場合の課題を示す。表より、既往の自己治癒材料を用いた場合の課題は、自己治癒材料の材料構成により異なるものの、流動性の低下、混和剤添加量の増加および自己治癒効果の温存性、が挙げられる。流動性の低下および混和剤添加量の増加に関しては、例えば無機系炭酸塩およびジオマテリアル系材料を用いた場合に顕著であった。また、自己治癒効果の温存性に関しては、例えば無機系造粒物および液体コーティングした自己治癒材料を用いた場合、材料製造時に水を用いているため、製造時に一部水和物が生成していることが確認された。そのため、自己治癒材料が長期間保存された際に自己治癒効果が温存できているか不明であった。

本章では、流動性の低下および自己治癒効果の温存性を改善するためには、徐放性を有する有機系材料でコーティングした自己治癒材料を開発するための基礎的検討を行った。

図 3.1-1 に本章の検討の流れを示す。検討は大きく4つの項目について行った。まず、徐放材料を入手した後に、水溶性の評価を行った。次に、徐放材料をセメントペーストに混練し、初期の水和反応に及ぼす影響を検討した。さらに、徐放材料でコーティングした自己治癒材料は細骨材の代替として適用することを想定していたため、自己治癒材料のふるい分け試験を行い、粒度分布を検討した。最後に、徐放材料でコーティングした自己治癒材料を用いたモルタルを対象に、フレッシュ性状、強度性状および自己治癒性状について検討した。

表 3.1-1 既往の自己治癒材料を用いた場合の課題

自己治癒材料		対象とした ひび割れ幅	課題
材料名	材料構成		
膨張材	・膨張材	0.2mm	・製造コスト ・低水結合材比
無機炭酸塩	・炭酸水素ナトリウム ・炭酸リチウム	0.2~0.3mm	・流動性の低下 ・混和剤添加量の増加
ジオマテリアル系材料	・膨潤性粘土鉱物 ・膨張材 ・化学添加剤	0.2mm	・流動性の低下 ・混和剤添加量の増加
無機系造粒物	・骨材 ・セメント ・Ca(OH) <sub>2</sub> , 無水石膏	0.2mm	・流動性の低下 ・混和剤添加量の増加 ・自己治癒効果の温存性
液体コーティング	・セメント ・シリカフューム	0.2mm	・自己治癒効果の温存性
低反応活性セメント	・セメント ・水和抑制材 ・PVA 繊維	0.2mm	・自己治癒効果の温存性

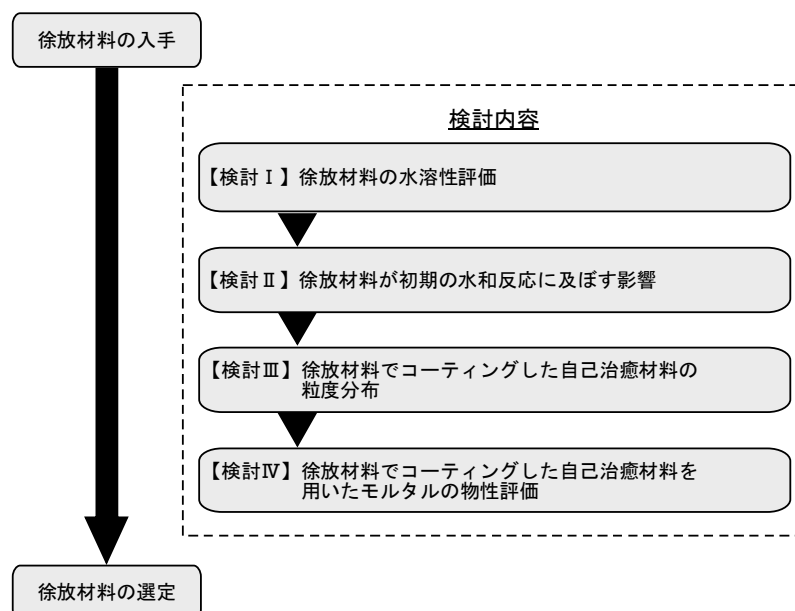


図 3.1-1 本章の検討の流れ

### 3.2 本研究の自己治癒材料のコンセプト

#### 3.2.1 構成材料

自己治癒材料は、自己治癒成分と徐放成分の2種類から構成される。自己治癒成分としては、既往の研究で自然治癒および自律治癒で効果が示されているセメント、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、膨張材、膨潤性粘土鉱物などが挙げられる。また、自然治癒のメカニズムで示した微粒子の目詰りを考慮した場合、石灰石微粉末や珪砂のような粒度の細かい砂なども挙げられる。一方、徐放成分としては、上述したように、水に対して徐々に溶解する性質を示す徐放材料である。この材料については、後述する3.3節で記述する。

#### 3.2.2 自己治癒材料に期待する機能

本研究の自己治癒材料は、あらかじめモルタルやコンクリートのセメント硬化体に混和していることを想定している。

図-3.2に本研究の自己治癒材料に期待する機能を表した模式図を示す。自己治癒材料を混和したセメント硬化体にひび割れが発生すると、自己治癒材料がひび割れ面に現れる。その後、ひび割れ表面から水分の供給を受けることによって、自己治癒材料の徐放成分が溶解し、自己治癒成分が水和反応による水和物の析出、吸水膨潤、または溶出することによって、ひび割れを閉塞して自己治癒することを期待している。

また、自己治癒材料は、徐放材料のコーティングにより準カプセル化を図るとともに、材料製造時に水を全く用いていないことを特徴としている。そのため、徐放成分の水溶性の程度を調整することにより、流動性の低下を抑えるとともに、自己治癒効果の温存性を確保できるものと考えられる。

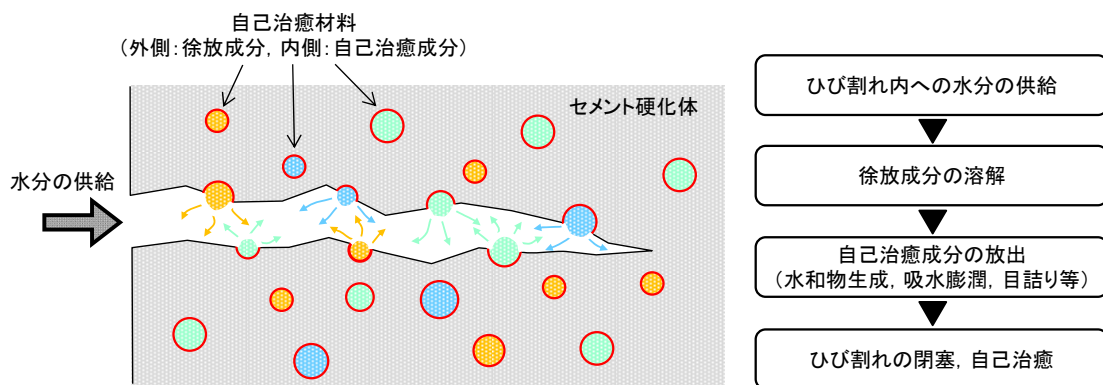


図-3.2 本研究の自己治癒材料に期待する機能

### 3.3 徐放性概論

#### 3.3.1 徐放とは

徐放 (Sustained-release) とは、成分や内容物など、中に含まれているものが徐々に放出していくことを示す。例えば、界面活性剤の分野では崩壊制御 (Controlled release) などを称している場合もある[3.7].

#### 3.3.2 セメント分野における徐放性を利用した技術

徐放性を利用した技術は、医薬品や農薬、肥料、化粧品、セメントなど、様々な分野において利用されている。本項では、セメント分野における徐放性を利用した技術について記述する。

##### ①マイクロカプセル

西谷ら[3.8]は、マイクロカプセル化技術を応用し、時間の経過に伴って、内包する徐放させる方法を提案するために、収縮低減剤をカプセル化して、その効果の発揮のタイミングを制御し、より効果的な収縮低減を図ることについて検討している。実験では、粉体の収縮低減剤、水に溶解もしくはアルカリ環境下で溶解する繊維をパラフィンワックス (融点 58°C)、でコーティングし、カプセル化を図っている。図 3.3-1 にカプセルの概念図を示す。カプセルは化学的手法を用いず、図 3.3-2 に示すパン型転動式造粒機を用いて簡便な設備において製造できるようにしている。

製造したカプセルは、アルカリ水溶液中における徐放性を評価している。ただし、アルカリ溶液中の収縮低減剤の量を直接的に図ることは困難であったため、収縮低減剤が水に溶解することで水の表面張力を低下させる性質を有していることから、アルカリ水溶液中の表面張力を測定している。図 3.3-3 にカプセル化した収縮低減剤の溶出割合の経時変化を示す。図より、パラフィンワックスを単層コーティングした BMC に比べて、二重コーティングを行った DCMC の収縮低減剤の方が溶出速度が遅くなっていることが確認できる。

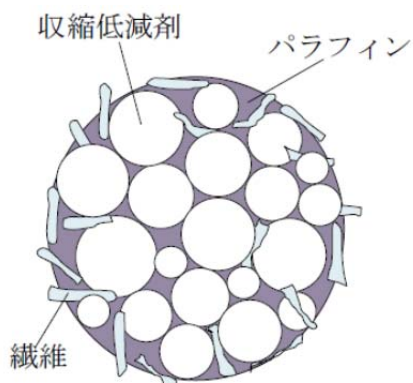


図 3.3-1 カプセルの概念図[3.8]



図 3.3-2 パン型転動式造粒機[3.8]

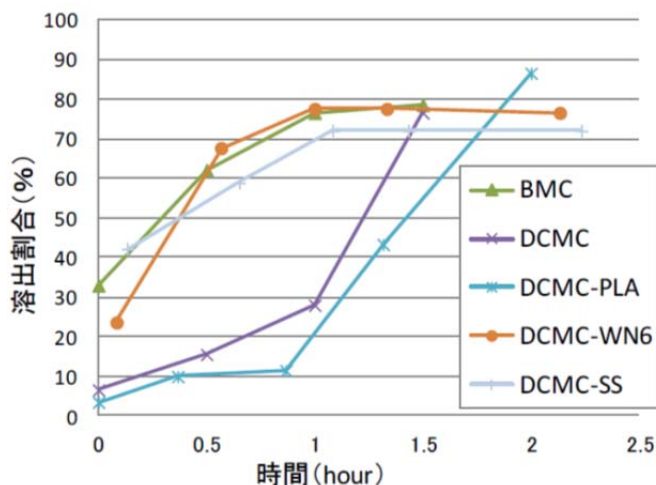
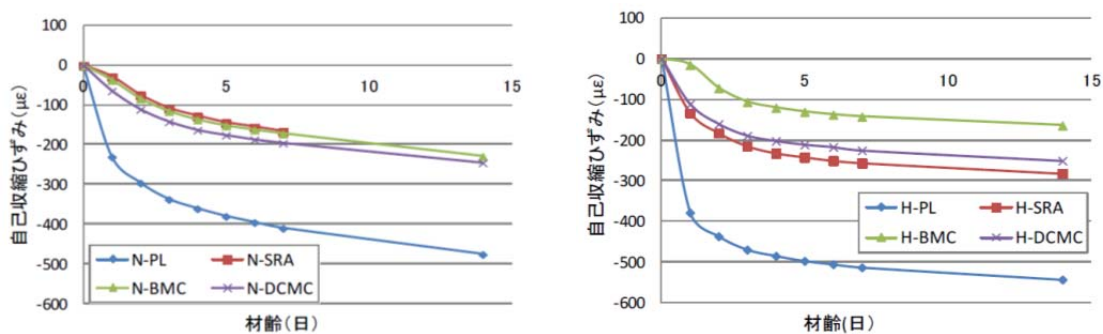


図 3.3-3 カプセル化した収縮低減剤の溶出割合の経時変化[3.7]



(a) 普通ポルトランドセメント

(b) 早強ポルトランドセメント

図 3.3-4 収縮低減剤を内包したマイクロカプセルを混和したコンクリートの自己収縮ひずみの測定結果[3.8]

図 3.3-4 に収縮低減剤を内包したマイクロカプセルを混和したコンクリートの自己収縮ひずみの測定結果を示す。図より、初期の収縮低減剤の放出を抑制すると、その効果は増加する一方で、必要なタイミングでの溶出までも抑制してしまうと、必要な有効成分量が得られずに効果を低下させてしまう結果が得られている。また、セメントの種類によって、その両者には適切なバランスが存在することを示した。

以上より、マイクロカプセル化した材料に徐放性の機能を付与することは、効果を発揮させるタイミングを制御することができる点で有用な技術であると考えられる。

## ②高性能 AE 減水剤への適用例

上述したマイクロカプセルへの適用例とは異なり、コンクリートの製造で一般的に用いられている化学混和剤においても徐放性を適用した事例が報告されている。

枚田ら[3.9]は、減水性とスランプ保持性を兼ね備えたポリカルボン酸系減水剤を開発することを目的に、高性能 AE 減水剤をアルカリ加水分解性の架橋剤で架橋させた徐放型スランプ保持剤について報告している。架橋反応は、架橋剤の2つのグリシジル基とポリカルボン酸系減水剤の-COOH 基との間でエステル結合を形成しながら三次元的に進むとされている。得られた架橋ポリマーは、コンクリート中で架橋剤内部の2つのエステル結合がセメントペースト溶液中のOH<sup>-</sup>イオンにより加水分解を受けてオルソフタル酸を脱離し、架橋ポリマーの重量平均分子量が低下して、原料のポリカルボン酸系減水剤に復帰し、初めて分散効果を示すとされている。その結果、使用した架橋ポリマーは、セメントペースト溶液中のOH<sup>-</sup>により架橋点が加水分解されてポリカルボン酸系減水剤を徐放し、図3.3-5に示すようなスランプ保持性能を発現するとしている。

以上より、コンクリートの製造には不可欠な化学混和剤においても、徐放性を利用した技術が用いられていることが確認された。しかしながら、セメント分野においては、一部の研究開発において徐放性の技術が利用されているが、製薬や農業などの他分野と比較すると、徐放性の技術が十分に活用されているとは言い難い。

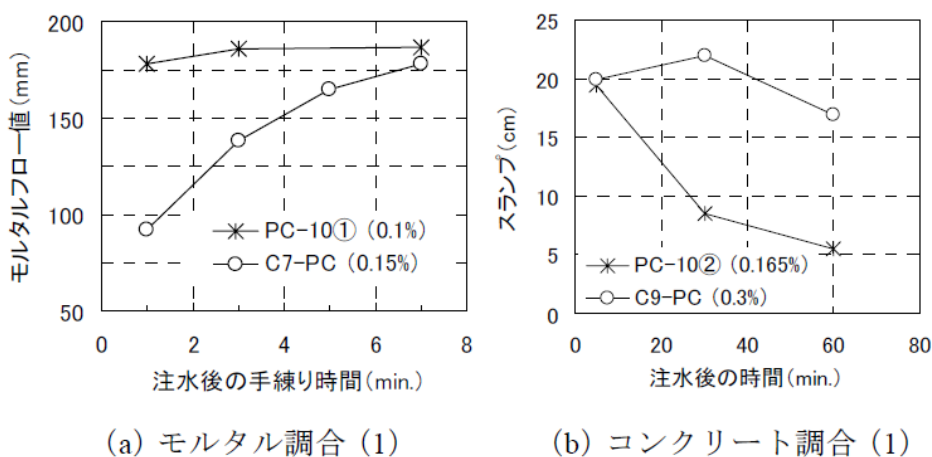


図 3.3-5 架橋ポリマーのスランプ保持性[3.9]

### 3.4 徐放材料の水溶性評価

#### 3.4.1 実験概要

本節では、自己治癒材料に用いる徐放材料として、固体の界面活性剤を入手し、その水溶性について評価した。

##### (1) 使用材料

表 3.4-1 に実験に用いた界面活性剤を示す。使用した界面活性剤は、天然脂肪酸の混合物を成分とするものを 1 種類、脂肪酸多価アルコールエステルを成分とするものを 2 種類、の計 3 種類とした。なお、3 種類の界面活性剤の主な用途として、界面活性剤 A は液体洗浄剤および粉末洗浄剤、界面活性剤 B および C は増粘剤および乳化剤（顔料、塗料、化粧品など）である。

表 3.4-2 に界面活性剤の特徴を、写真 3.4-1 に界面活性剤 A～C の外観を示す。いずれの界面活性剤も外観はフレーク状であるが、水への溶解性が異なっていることが特徴である。

表 3.4-1 実験に用いた界面活性剤

界面活性剤	成分	主な用途
A	天然脂肪酸の混合物	液体洗浄剤, 粉末洗浄剤
B	脂肪酸多価アルコールエステル	増粘剤, 乳化剤 (顔料, 塗料, 化粧品等)
C		

表 3.4-2 界面活性剤の特徴

界面活性剤	外観	融点 (°C)	HLB	水への溶解性
A	フレーク状	70 程度	10.5	難溶
B		60 程度	19.4	可溶
C		60 程度	18.9	ゲル化



写真 3.4-1 使用した界面活性剤の外観（左：A, 中央：B, 右：C）

表 3.4-2 に示した HLB (Hydrophilic Lipophile Balance) とは、界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す指標である。例えば、式(4.1)に示すグリフィン式によると、その値は 0～20 の範囲にあることが示されている[例えば 3.10]。式(4.1)より、この指標は値が小さいほど疎水性が強く、逆に値が大きいほど親水性が強いことを表している。すなわち、HLB=0 は親水基を全く持たない界面活性剤であり、HLB=20 は親水基のみを持つ界面活性剤であると理解することができる。図-3.4-1 に HLB と界面活性剤の性質・用途の関係を示す。図より、上述したように、HLB の値が大きくなるにつれて、水に溶解していくことが確認できる。よって、HLB の値を制御することができれば、徐放成分の水溶性の程度を調整することは可能と考えられる。

$$HLB = 20(MH/M) \tag{4.1}$$

ここに、 $MH$ ：親水基部分の分子量、 $M$ ：界面活性剤の分子量

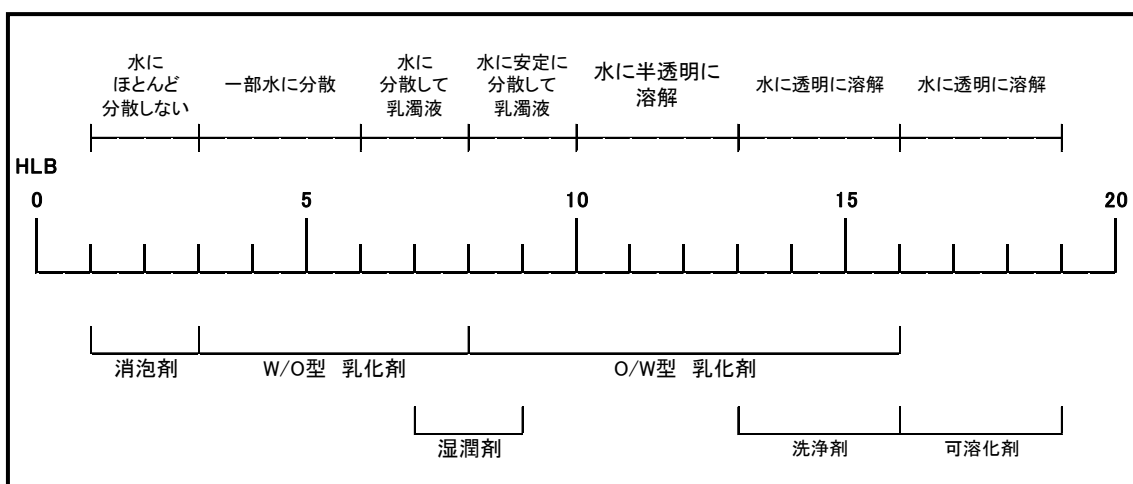


図 3.4-1 HLB と界面活性剤の性質・用途の関係

## (2) 実験方法

実験は、表 3.4-3 に示す界面活性剤の比率を変化させた試料を 11 種類作製して行った。試料の作製方法は、内寸φ40×14mm のステンレス製シャーレに合計で 15.0g に計量した界面活性剤を入れて混合し、各界面活性剤の融点以上の温度である 70～80℃に制御した炉乾燥機内に 1 時間程度静置して加熱溶解を行い、その後完全に溶解したのを確認してから 20℃の恒温室に移動させ、数時間自然冷却して硬化させた。試料の寸法は約φ40×8mm 程度であり、各ケースにおいて 2 体作製した。界面活性剤の水溶性は、作製した試料を 20℃の水中に浸漬して行った。測定項目は、水中浸漬前後の質量とし、式(4.2)に示す質量残存率を求めて評価した。なお、水中浸漬の期間は 7 日とし、浸漬開始から 0, 0.25, 1, 3, 7 日に水中か



ら引き揚げ、試料表面をウエスで軽く拭取った後に質量を測定した。図 3.4-2 に水溶性評価の流れを示す。

$$M = (m_i - m_0) / m_0 \times 100 \quad (4.2)$$

ここに、 $M$ ：質量残存率 (%),  $m_0$ ：水中浸漬開始時点の試料の質量 (g),  $m_i$ ：水中浸漬開始から  $i$  日における試料の質量 (g)

表 3.4-3 実験ケース

No.	界面活性剤の比率 (mass%)		
	A(難溶)	B(可溶)	C(ゲル化)
1	100	---	---
2	---	100	---
3	---	---	100
4	80	20	---
5	60	40	---
6	40	60	---
7	20	80	---
8	80	---	20
9	60	---	40
10	40	---	60
11	20	---	80

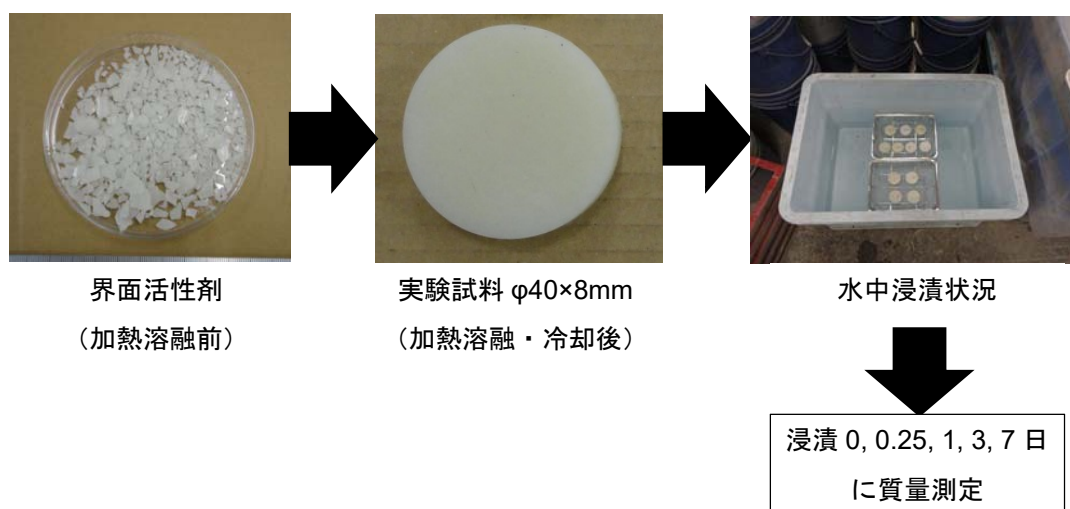
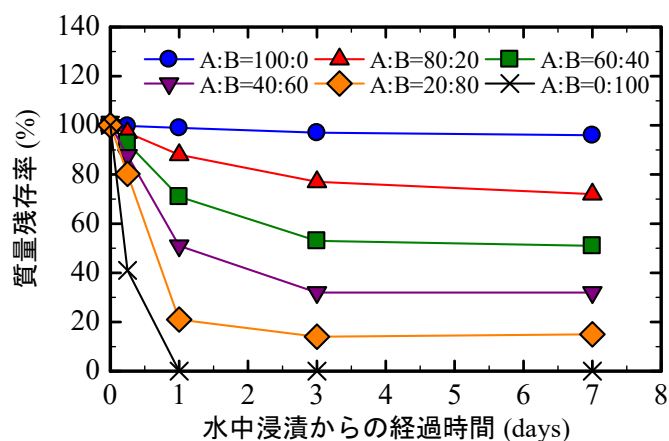


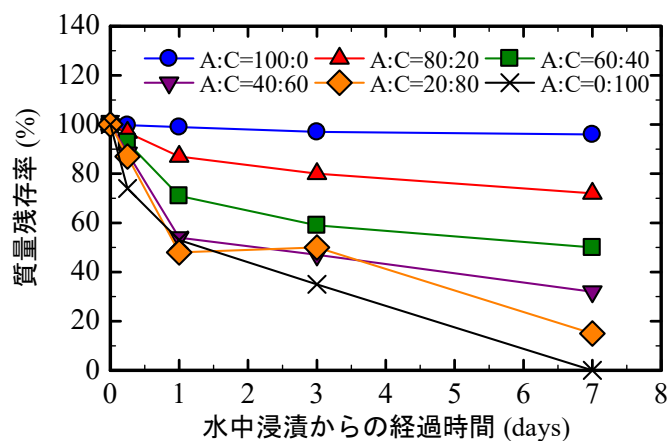
図 3.4-2 水溶性評価の流れ

### 3.4.2 実験結果

図 3.4-3 に質量残存率の経時変化を示す。界面活性剤単体 (No.1-3) の結果を比較すると、A 単体は浸漬 7 日間で 4% 質量が減少した一方で、B 単体は浸漬 1 日、C 単体は浸漬 7 日で水に完全に溶解した。親水性の程度を示す HLB は B 単体と C 単体で同程度であるにもかかわらず、質量残存率が異なる結果となった要因は、C 単体は水に溶解するとゲル化するため、溶解するのに時間を要したと考えられる。次に、界面活性剤 A と B を混合したケースでは、B の質量割合が増加するに伴って、浸漬 3 日まで質量残存率が減少、すなわち水に対する溶解の程度が大きくなり、浸漬 3 日から 7 日にかけてはほぼ横ばいの質量残存率となった。



(a) 界面活性剤 A と B を混合したケース



(b) 界面活性剤 A と C を混合したケース

図 3.4-3 質量残存率の経時変化

一方、界面活性剤 A と C を混合したケースでは、浸漬3日から7日にかけても質量残存率が減少する傾向を示し、界面活性剤 A と B を混合したケースとは若干異なる傾向が認められた。これは、上述したように、界面活性剤 B と C の水に対する溶解性の違いが影響したと考えられる。このように、HLB の異なる界面活性剤を混合することで、水溶性の違いを確認することができた。しかしながら、図 3.4-3 の結果のみでは界面活性剤の混合割合、すなわち HLB の値を設定することはできない。

そこで、2種類の界面活性剤を混合した際の HLB を求める方法について調査した結果、式(4.3)により複数の界面活性剤を混合した場合における HLB を推定できることが確認した [例えば 3.11]。表 3.4-4 に式(4.3)から算出した HLB の理論値を示す。HLB の理論値を用いて、質量残存率との関係性に評価することにした。

$$HLB_{A+B} = (HLB_A \cdot X + HLB_B \cdot Y) / (X + Y) \quad (4.3)$$

ここに、 $HLB_{A+B}$ :界面活性剤 A と B の HLB の理論値、 $HLB_A$ :界面活性剤 A の HLB、 $HLB_B$ :界面活性剤 B の HLB、 $X, Y$ :界面活性剤 A, B の混合割合 (%)

表 3.4-4 各ケースの HLB の理論値

No.	界面活性剤の比率 (mass%)			HLB の理論値
	A	B	C	
1	100	---	---	10.5
2	---	100	---	19.4
3	---	---	100	18.2
4	80	20	---	12.3
5	60	40	---	14.1
6	40	60	---	15.8
7	20	80	---	17.6
8	80	---	20	12.1
9	60	---	40	13.7
10	40	---	60	15.3
11	20	---	80	16.9

図 3.4-4 に HLB と浸漬 7 日における質量残存率との関係を一例として示す。界面活性剤 A と B, 界面活性剤 A と C を混合したいずれのケースにおいても, 浸漬 7 日における質量残存率と HLB との関係には非常に高い相関性が得られることが確認された。そのため, 2 種類の界面活性剤を混合した場合の HLB は, 式(4.3)で示した理論値で評価することが可能であることが示された。

以上より, 水溶解性実験結果から, HLB を調整することで, 水への溶解の程度を定量的に調整できることを示した。ただし, 界面活性剤 C は水を含むと膨潤してゲル化するため, 界面活性剤 C を用いて自己治癒材料を作製した場合, 自己治癒材料の自己治癒成分が流失しにくくなることが予想される。よって, 固体の界面活性剤を用いる場合は本節で用いた界面活性剤 A および B で検討を進めていくことにした。

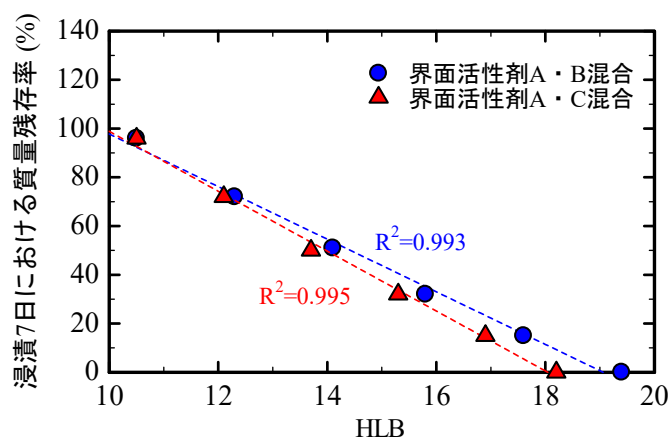


図 3.4-4 HLB と浸漬 7 日における質量残存率との関係

### 3.5 徐放材料が初期の水和反応に及ぼす影響

#### 3.5.1 実験概要

本節では、コンダクションカロリメーターにより徐放材料を添加したセメントペーストの水和発熱速度を測定し、徐放材料が初期の水和反応に及ぼす影響を検討した。

#### (1) 使用材料

表 3.5-1 にセメントペーストの使用材料を示す。

表 3.5-1 セメントペーストの使用材料

区分	材料名	略号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
セメント	普通ポルトランドセメント	OPC	3.15
水	上水道水	W	1.00
徐放材料	界面活性剤 A (HLB=10.5)	A	0.91
	界面活性剤 B (HLB=19.4)	B	1.00

#### (2) 配合

表 3.5-2 にセメントペーストの配合を示す。セメントペーストは W/C=50%一定とし、界面活性剤を配合の外割で添加した。界面活性剤 A および B は、1m<sup>3</sup>当たりの単位量に換算すると、それぞれ 2kg/m<sup>3</sup>、4kg/m<sup>3</sup>に相当する量である。

表 3.5-2 セメントペーストの配合

No.	配合名	W/C (%)	配合量 (g/バッチ)			
			W	OPC	A	B
1	プレーン	50	5	10	---	---
2	界面活性剤 A 混合		5	10	0.08	---
3	界面活性剤 B 混合		5	10	---	0.04

#### (3) 試験方法

セメントペーストの水和発熱速度は、コンダクションカロリメーター（東京理工製、MMC-511SV6）を用いて測定した。セメントペーストは、ポリプロピレン製容器の中でハンドミキサーを用いて3分間練り混ぜた後に、装置の容器に10g入れて測定を開始した。水和発熱速度の測定時間は注水から24時間までとした。

### 3.5.2 実験結果

図 3.5-1 に各セメントペーストの水和発熱速度を示す。界面活性剤 (NS-A, B) を単体で用いた場合の水和発熱速度は、誘導期、加速期および減速期において、プレーンと同様の挙動を示した。また、注水から 24 時間までの累積水和発熱速度を比較すると、プレーンでは 106.9J/g、界面活性剤 A 混合では 101.0J/g、界面活性剤 B 混合では 106.0J/g となり、徐放材料を添加しても、大きな差は認められなかった。

これより、界面活性剤をセメントペーストに添加しても水和反応の促進や遅延は認められないため、初期の水和反応に及ぼす影響は小さいと推察される。

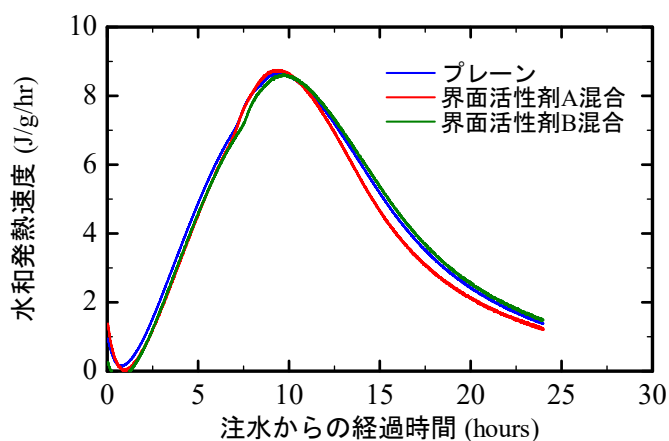


図 3.5-1 セメントペーストの水和発熱速度

### 3.6 徐放材料でコーティングした自己治癒材料の粒度分布

#### 3.6.1 実験概要

自己治癒材料をモルタルやコンクリートに適用する場合、セメントの内割や外割、あるいは配合の外割で用いることが考えられる。本研究の自己治癒材料は、結合材としてみなさないことを想定しているため、セメントの内割で用いると配合上のW/Cが増加し、当初の強度よりも低下することが懸念される。また、配合の外割で用いると、多量に添加した場合に流動性の低下を招くおそれがある。そこで、本研究の自己治癒材料は、セメントの外割（細骨材の一部に置換）に用いることで検討を進めることにした。

本節では、徐放材料でコーティングした自己治癒材料を作製して骨材のふるい分け試験を行い、どの程度の粒度分布を示すか検討した。

#### (1) 使用材料

表 3.6-1 に自己治癒材料の作製に用いた材料を示す。自己治癒成分には普通ポルトランドセメント、徐放成分には界面活性剤 A を用いて検討した。

表 3.6-1 自己治癒材料の作製に用いた材料

区分	材料名	略号
自己治癒成分	普通ポルトランドセメント	OPC
徐放成分	界面活性剤 A (HLB=10.5)	A

#### (2) 自己治癒材料の作製および粒度分布の測定

表 3.6-2 に自己治癒材料の配合割合を示す。普通ポルトランドセメントは質量比率で 65～90%、界面活性剤 A は質量比率で 10～35%に変化させた。

表 3.6-2 自己治癒材料の配合割合

No.	自己治癒材料の配合割合	
	質量比率 (mass%)	
	OPC	A
1	90	10
2	85	15
3	80	20
4	75	25
5	70	30
6	65	35

自己治癒材料の作製方法は、普通ポルトランドセメントと界面活性剤 A の合計が 1000g になるように計量した後に練り鉢に入れて、容量 1.5L のホバートミキサで 30 秒間練り混ぜ、練り鉢ごと 80℃の炉乾燥機に入れ、徐放材料が溶融した後に 1 分間練り混ぜることを 3~4 回繰り返して作製した。

作製した自己治癒材料の粒度分布は、骨材のふるい分け試験方法に準拠して測定し、ふるいの呼び寸法 0.075~5mm に対してふるいを通過するものの質量分率を求めた。

### 3.6.2 実験結果

表 3.6-3 に自己治癒材料の作製結果を示す。表より、界面活性剤 A の質量比率が 10~30% の範囲では自己治癒材料を細骨材相当に作製することが可能であった。一方、界面活性剤 A の質量比率が 35% の場合にはスラリー状となり、自己治癒材料を細骨材相当に作製することはできなかった。これは、界面活性剤 A の割合が増加したことで、普通ポルトランドセメントをコーティングするのに十分な量の徐放材料が存在したため、スラリー状となったと考えられる。

図 3.6-1 に自己治癒材料の粒度分布を示す。なお、図中の破線は細骨材の標準粒度を示す。図より、自己治癒材料の粒度分布は界面活性剤 A の質量比率が 10% と 15~30% で異なる結果となった。界面活性剤 A の質量比率が 10% の場合は 0.15~1.2mm の範囲の粒度が多いのに対して、界面活性剤 A の質量比率が 15~30% の場合は 0.15~1.2mm の範囲の粒度が少なくなる結果となった。また、界面活性剤 A の質量比率が 15~30% の場合は概ね同程度の粒度分布を示す結果となった。細骨材の標準粒度と比較すると、いずれの自己治癒材料の標準粒度から外れる結果となったが、細骨材の一部に置換して用いることを考えると、これらの自己治癒材料を細骨材代替として利用することは可能と判断した。

表 3.6-3 自己治癒材料の作製結果

No.	自己治癒材料の配合割合 (mass%)		自己治癒材料 の作製結果
	OPC	A	
1	90	10	○
2	85	15	○
3	80	20	○
4	75	25	○
5	70	30	○
6	65	35	× (スラリー状)

[作製結果] ○：細骨材相当に作製可能，×：細骨材相当に作製不可



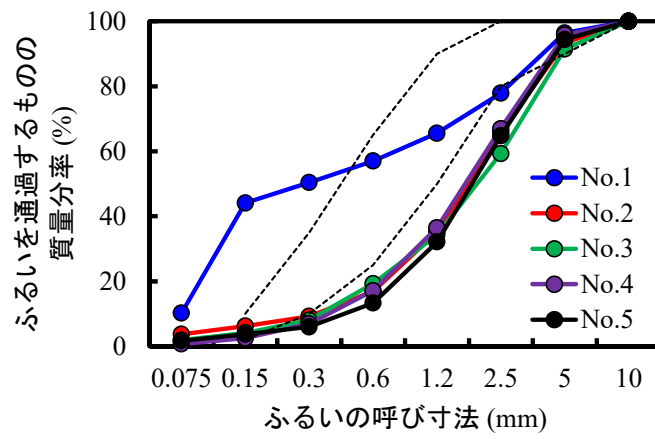


図 3.6-1 自己治癒材料の粒度分布

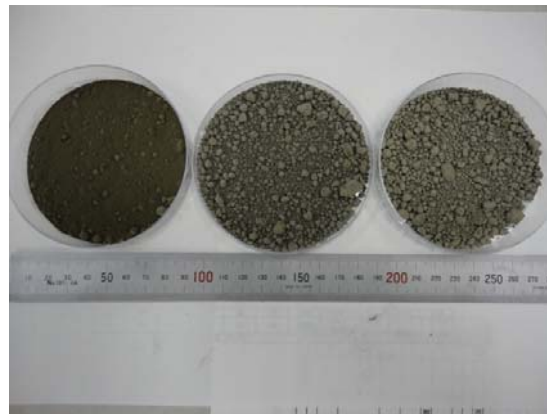


写真 3.6-1 自己治癒材料の外観 (左 : No.1, 中央 : No.3, 右 : No.5)

### 3.7 徐放材料でコーティングした自己治癒材料を用いたモルタルの物性評価

#### 3.7.1 実験概要

本節では、徐放材料のコーティングより準カプセル化を図った自己治癒材料を製造し、自己治癒材料を用いたモルタルのフレッシュ性状、強度性状および自己治癒性状を検討した。

##### (1) 自己治癒材料

本節で作製した自己治癒材料の徐放成分には、3.4節で検討した固体の徐放成分に加えて、液体の徐放成分も検討した。液体タイプの材料を加えた理由としては、固体の場合には一度加熱溶解した後に混合する必要があるため、製造過程において若干の手間を要することが挙げられた。種々材料を調査した結果、液体タイプの材料も水溶性を有する材料があることが判明したため、自己治癒材料の徐放成分の候補に加えた。

表 3.7-1 に徐放成分に用いた材料を示す。A～C は界面活性剤であり、3.4 節で検討した固体 2 種類と液体 1 種類とした。また、D～F は多価アルコールであり、界面活性剤のように親水性の程度を示す HLB は存在しないが、種類によって分子量が異なり、水溶性は  $F < E < D$  の順番に水溶性を示す性質を有する。

自己治癒材料は、自己治癒成分として普通ポルトランドセメント (OPC) を用い、徐放成分には表 3.7-1 に示した 6 種類の材料を用いた。自己治癒材料は、表 3.7-2 に示したように、自己治癒成分と徐放成分の比率を変化させ、計 10 種類を作製した。なお、比較として自己治癒成分のみ (OPC 単体) についても併せて検討した。

自己治癒材料の作製方法は、固体の徐放成分の場合には OPC と界面活性剤の合計が 1000g になるように計量した後に練り鉢に入れて、容量 1.5L のホバートミキサで 30 秒間練り混ぜ、練り鉢ごと 80℃ の炉乾燥機に入れ、固体の徐放成分が溶解した後に 1 分間練り混ぜることを 3～4 回繰り返して作製した。一方、液体の徐放成分の場合には、OPC と界面活性剤または多価アルコールの合計が 1000g になるように計量した後に練り鉢に入れて、容量 1.5L のホバートミキサで 2 分間練り混ぜて作製した。

表 3.7-1 徐放成分に用いた材料

区分	荷姿	記号	成分	HLB
界面活性剤	固体	A	天然脂肪酸の混合物	10.5
	固体	B	脂肪酸多価アルコールエステル	19.4
	液体	C	グリコール系	13.5
多価アルコール	液体	D	グリコール系	---
		E		---
		F		---

表 3.7-2 自己治癒材料の構成

自己治癒材 No.	自己治癒材料の質量割合 (mass%)						
	自己治癒成分	徐放成分					
	OPC	A	B	C	D	E	F
a	80	16	4	---	---	---	---
b	95	---	---	5	---	---	---
c	90	---	---	10	---	---	---
d	95	---	---	---	5	---	---
e	90	---	---	---	10	---	---
f	95	---	---	---	---	5	---
g	90	---	---	---	---	10	---
h	95	---	---	---	---	---	5
i	90	---	---	---	---	---	10
j	100	---	---	---	---	---	---

(2) モルタルの使用材料および配合

表 3.7-3 にモルタルの使用材料を、表 3.7-4 にモルタルの配合を示す。配合は、W/C=50%，S/C=2.5，AE 減水剤添加量 C×0.6%一定のもと、自己治癒材料の種類および添加量を変化させた計 19 ケースとした。なお、自己治癒材料の添加量は 0, 40, 80kg<sup>3</sup> とし、細骨材の一部に容積置換して用いた。

モルタルの製造は 20℃の恒温室で行い、容量 1.5L のホバートミキサを用いて 1 バッチあたりの練混ぜ量を 1.0L とした。モルタルの練り混ぜは図 3.7-1 に示す方法で行った。自己治癒材料は、アジテータ車から投入することを想定し、練上ったモルタルに投入して 30 秒間練り混ぜた。

表 3.7-3 モルタルの使用材料

区分	材料名	略号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
セメント	普通ポルトランドセメント	OPC	3.15
水	上水道水	W	1.00
細骨材	静岡県掛川市産 山砂	S	2.57
自己治癒材料	表 3.5-2 の材料	SH	-
混和剤	AE 減水剤 (標準形, 高機能タイプ)	AD	-

表 3.7-4 モルタルの配合

配合 No.	自己治癒材料		W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				AD (C×%)
	種類	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )			W	C	SH	S	
1	---	0	50	2.5	267	534	0	1334	0.60
2	a	40	50	2.5	263	525	40	1313	0.60
3		80	50	2.5	259	517	80	1293	0.60
4	b	40	50	2.5	263	526	40	1315	0.60
5		80	50	2.5	259	519	80	1297	0.60
6	c	40	50	2.5	263	526	40	1315	0.60
7		80	50	2.5	259	518	80	1296	0.60
8	d	40	50	2.5	263	526	40	1315	0.60
9		80	50	2.5	259	519	80	1297	0.60
10	e	40	50	2.5	263	526	40	1315	0.60
11		80	50	2.5	259	518	80	1296	0.60
12	f	40	50	2.5	263	526	40	1315	0.60
13		80	50	2.5	259	519	80	1297	0.60
14	g	40	50	2.5	263	526	40	1315	0.60
15		80	50	2.5	259	518	80	1296	0.60
16	h	40	50	2.5	263	526	40	1315	0.60
17		80	50	2.5	259	519	80	1297	0.60
18	i	40	50	2.5	263	526	40	1315	0.60
19		80	50	2.5	259	518	80	1296	0.60

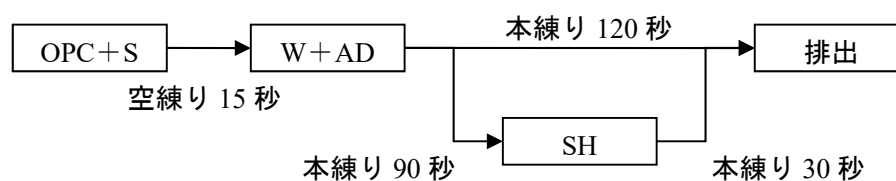


図 3.7-1 モルタルの練混ぜ方法

(3) 測定項目

表 3.7-5 にモルタルの測定項目を示す。

フレッシュ性状は、練上り直後のモルタルを用いて、モルタルフロー、空気量およびモルタル温度を測定した。

強度性状は、φ50×100mm の円柱供試体を作製し、材齢 1 日に脱型した後に標準養生を行い、材齢 7 日および 28 日に圧縮強度を測定した。

自己治癒性状は、図 3.7-2 に示すように、長さ 200mm×幅 200mm×厚さ 30mm の平板に φ6mm の丸鋼を 2 本配置した供試体を用いて評価した。図 3.7-3 に供試体打ち込みから通水実験開始までの流れを示す。供試体は、材齢 14 日まで型枠内で封かん養生した後に脱型した。脱型した供試体は、打込み面および底面の両方からそれぞれ 3 点曲げ载荷を行い、ひび割れを導入した。表面ひび割れ幅は、供試体両側面にステンレス製の板を設置してナットで締めて、クラックゲージで 0.3mm 程度になるように目視で調整し、より詳細な表面ひび割れ幅を計測するために、写真 3.7-1 に示すデジタルマイクロスコープ（倍率 100 倍，キーエンス(株)製）にて任意の 3 箇所測定した。表面ひび割れ幅を調整した供試体は、写真 3.7-2 に示すように、上面に内径 100mm×高さ 100mm の塩ビパイプを取り付け、通水実験を行った。

通水実験は、1 回あたり 500ml の上水道水を塩ビパイプ内に投入し、60 分間までの通水量を測定した。通水実験以外の期間は、20℃の上水道水を張った容器内に浸漬させた。なお、通水実験に用いた供給水は、あらかじめコンテナ容器に上水道水を汲み置き、ポータブル溶存酸素計で計測した溶存酸素量が 95～98%、すなわち過飽和状態でない水を用いた。これは、過飽和状態の供給水を用いることでひび割れ内に気泡が発生し、通水開始直後に急速な通水量の減少が生じる現象[3.12, 3.13]を避けるためである。

表 3.7-5 モルタルの測定項目

区分	項目	備考
フレッシュ性状	モルタルフロー	15 打フロー
	空気量	質量法
	モルタル温度	デジタル式温度計
強度性状	圧縮強度	寸法：φ50×100mm，材齢：7, 28 日
自己治癒性状	通水量	寸法：200×200×30mm 型枠存置期間：14 日 ひび割れ導入からの通水材齢：1, 3, 7, 14, 28 日 1 回当たりの通水時間：1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 分

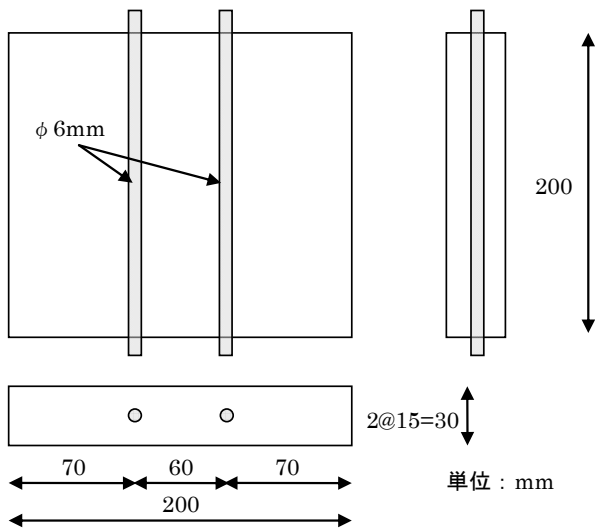


図 3.7-2 通水実験用の供試体寸法

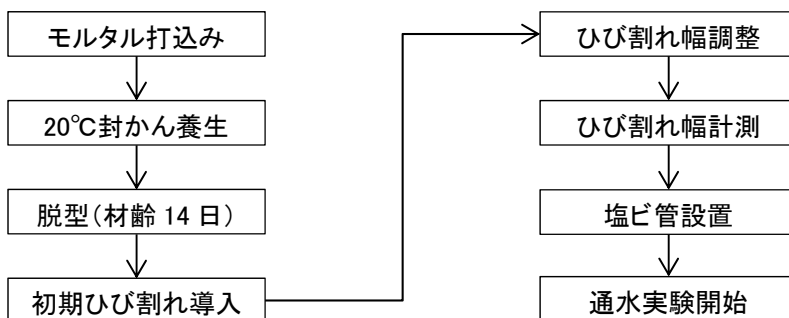


図 3.7-3 通水実験開始までの流れ



写真 3.7-1 デジタルマイクロスコープ

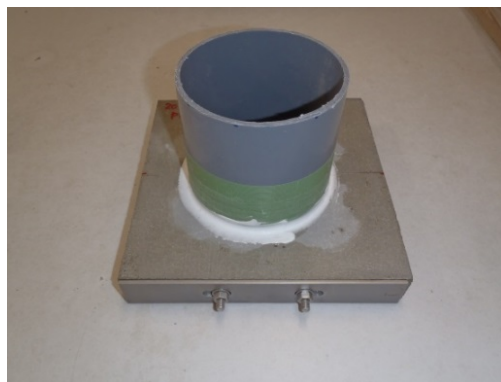


写真 3.7-2 通水試験供試体

## 3.7.2 実験結果

## (1) フレッシュ性状

表 3.7-6 にモルタルのフレッシュ性状を示す。液体材料に界面活性剤を用いた場合、モルタルフローは自己治癒材なし（配合 No.1）に対して、材 A～B を用いると同等以上の値を示した。また、空気量は自己治癒材なし（配合 No.1）に対して、自己治癒材の添加量が増加するに伴って増大した。これは、非イオン界面活性剤の起泡作用により、モルタル中に空気が連行されやすくなったと考えられる。液体材料に多価アルコールを用いた場合、モルタルフローは自己治癒材なし（配合 No.1）に対して、材 D～I を用いてもほぼ同程度であった。また、空気量についても材 D～I を用いてもほぼ同程度もしくは若干増加する程度であった。よって、液体材料に用いる場合、その材料の持つ特性により、特に空気連行性が異なることが明らかとなった。

表 3.7-6 モルタルのフレッシュ性状

配合 No.	自己治癒材料		モルタル フロー (mm)	空気量 (%)	モルタル 温度 (°C)
	種類	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )			
1	---	0	240	2.0	20
2	a	40	242	2.3	20
3		80	245	2.5	20
4	b	40	240	6.2	21
5		80	240	9.4	21
6	c	40	252	6.7	21
7		80	253	9.6	21
8	d	40	240	3.3	21
9		80	236	4.4	20
10	e	40	243	3.5	20
11		80	232	3.7	20
12	f	40	241	1.6	20
13		80	226	2.6	20
14	g	40	249	2.1	20
15		80	234	1.5	20
16	h	40	240	1.9	20
17		80	228	2.0	20
18	i	40	232	1.6	20
19		80	230	2.0	20

## (2) 強度性状

表 3.7-7 にモルタルの圧縮強度を示す。液体材料に界面活性剤を用いた場合、圧縮強度は自己治癒材なしに対して約 14～51%に低下した。圧縮強度の低下割合は、自己治癒材の添加量や自己治癒材中の非イオン界面活性剤が増加すると大きくなった。これは、非イオン界面活性剤を添加することでモルタルの空気量が増加した影響と考えられる。一方、液体材料に多価アルコールを用いた場合、圧縮強度は自己治癒材なしに対してほぼ同程度であった。

表 3.7-7 モルタルの圧縮強度

配合 No.	自己治癒材料		圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
	種類	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	材齢 7 日	材齢 28 日
1	---	0	41.3	53.4
2	a	40	41.8	49.9
3		80	39.7	48.9
4	b	40	39.3	48.8
5		80	31.5	37.6
6	c	40	27.7	35.2
7		80	26.4	33.4
8	d	40	43.7	56.7
9		80	48.9	62.0
10	e	40	43.2	58.0
11		80	45.3	58.9
12	f	40	46.6	60.0
13		80	51.1	66.2
14	g	40	46.7	62.0
15		80	47.0	63.1
16	h	40	45.8	61.0
17		80	48.2	64.0
18	i	40	44.4	59.2
19		80	48.0	62.6



(3) 自己治癒性状

図 3.7-5～図 3.7-8 に通水量比の経時変化を示す。図中の縦軸は通水量比であり，式(3.4)により求めた。液体材料に界面活性剤を用いた場合 (No.2～7) は，通水材齢 7, 14, 28 日のいずれかで通水量は 0 となった。このうち，材 A～C とともに，自己治癒材の添加量が増加するに伴って，通水量が 0 になる材齢は早くなる傾向を示した。次に，液体材料に多価アルコールを用いた場合 (No.8～19) は，通水材齢 7, 21 日で通水量が 0 になったものもあるが，まだすべての自己治癒材で通水量は 0 になってはいない。当初，自己治癒材に用いたポリオールの水酸基価の違いで通水量が変化すると想定していた。結果から水酸基価の高い（水溶解性が高い）PP400 を用いた方が通水量は減少しやすい傾向にある。これについては，今後も通水実験を継続して，傾向を確認する必要がある。さらに，自己治癒材に OPC のみを用いた場合 (No.20～21) は，自己治癒材なしよりも通水量の低下が大きく，OPC のみの添加でも自己治癒効果は有すると考えられる。

$$\text{通水量比} = \frac{\text{通水開始からの材齢}n\text{日の}60\text{分経過時の累積通水量 (ml)}}{\text{通水開始日の}60\text{分経過時の累積通水量 (ml)}} \quad (3.4)$$

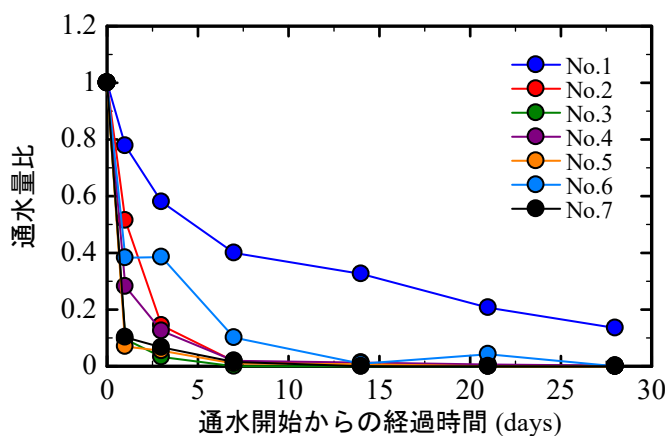


図 3.7-5 通水量比の経時変化

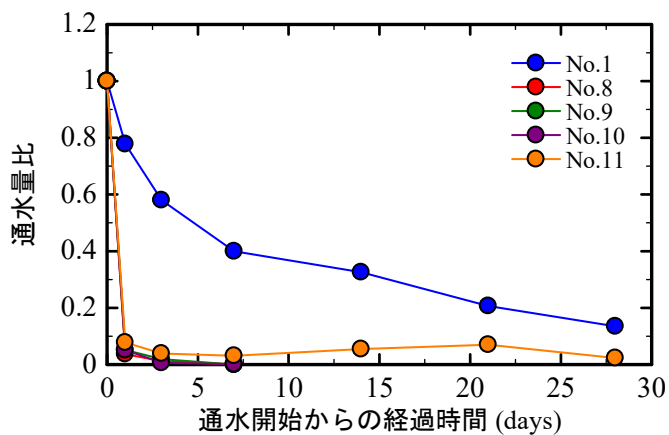


図 3.7-6 通水量比の経時変化

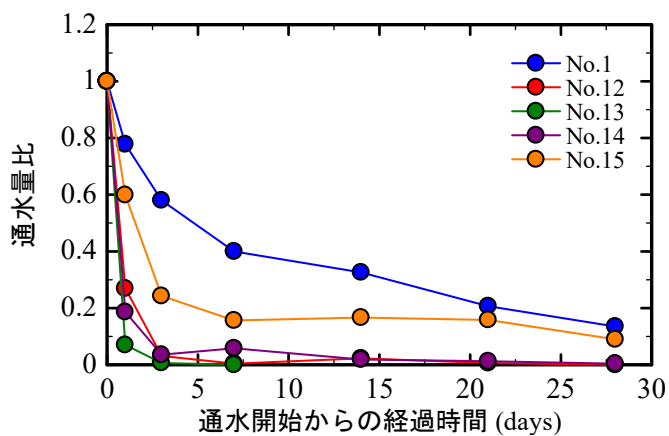


図 3.7-7 通水量比の経時変化

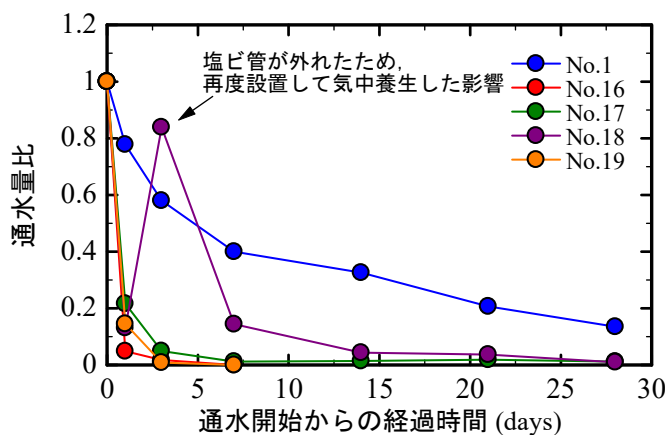


図 3.7-8 通水量比の経時変化

### 3.8 徐放成分の材料評価および選定

本節では、3.7節から得られた結果を元に、本研究の自己治癒材料に用いるのに好ましい徐放成分の材料評価を行い、選定した。

まず、フレッシュ性状に関して、界面活性剤（固体）および多価アルコールを用いた場合にはモルタルフロー、空気量ともに多少の増加は認められるものの、プレーンモルタルと同等の性能を有すると考えられえる。一方、界面活性剤（液体）を用いた場合には、材料自体に起泡性を有するため、自己治癒材料の添加量に伴って、空気量が過大に増加した。

次に、強度性状に関して、界面活性剤（固体）および多価アルコールを用いた場合には圧縮強度に大きな差は認められなかった。一方、界面活性剤（液体）は空気量が増加した影響で大きく低下した。

さらに、自己治癒性状に関して、いずれの徐放成分を用いた場合においても、自己治癒性を有する結果となった。

表 3.8-1 に自己治癒材料を用いたモルタルのフレッシュ性状、強度性状および自己治癒性状を、自己治癒材料を添加していないプレーンモルタルに対する性能比較した結果を示す。この結果から、自己治癒材料に用いる徐放成分としては、界面活性剤（固体）、多価アルコールが好ましいと判断し、以降に示す第5章においても同様の徐放成分を用いて検討をすることにした。

表 3.8-1 自己治癒材料を用いたモルタルの性能比較

徐放成分		プレーンモルタルに対する性能比較				総合評価
材料名	荷姿	モルタルフロー	空気量	圧縮強度	自己治癒性能	
界面活性剤	固体	若干増加	変化なし	若干低下	効果あり	○
	液体	若干増加	増加	低下	効果あり	△
多価アルコール	液体	変化なし	変化なし	変化なし	効果あり	○

### 3.9 まとめ

3章では、セメント硬化体混練時の流動性低下を改善し、自己治癒効果の温存性を確保するために、徐放材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料を試作し、その基本的な性能について検討した。以下に、本章で得られた知見を示す。

- (1) 本研究の自己治癒材料は、セメントや膨張材などの自己治癒成分と、水溶性を有する有機系材料でコーティングした徐放成分から構成される。また、本研究の自己治癒材料は、製造時に水を全く用いていないことを特徴としている。
- (2) 徐放成分の水溶性評価では、固体の界面活性剤を対象に検討を行った結果、界面活性剤の水と油への親和性の程度を表すHLB (Hydrophilic Lipophile Balance) を変化させることによって、水に対する溶解性を制御できることを示した。
- (3) 徐放成分として、固体または液体の界面活性剤、液体の多価アルコールを用いて自己治癒材料を作製し、モルタルのフレッシュ性状、強度性状および自己治癒性状を比較した結果、特に固体の界面活性剤または多価アルコールを徐放成分を用いた場合において、いずれの性状も自己治癒材料を用いていないプレーンモルタルと同等もしくは優れる結果となった。
- (4) 徐放材料のコーティングによる準カプセル化を図った自己治癒材料を用いることにより、自己治癒・修復技術への簡易コーティング適用の可能性を見出した。

### 第3章の参考文献

- [3.1] 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
- [3.2] 細田暁, 小林薫, 松田芳範, 石渡大嗣: アルカリ炭酸塩を含むひび割れ自己治癒コンクリートのフレッシュ性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.253-258, 2009
- [3.3] Tae-Ho Ahn, Toshiharu Kishi: Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixture, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.8, No.2, pp.171-186, 2010
- [3.4] 小出貴夫: 無機系材料の造粒および骨材界面への選択的配置によるひび割れ自己治癒技術の開発, 東京大学博士論文, 2013
- [3.5] 佐藤良恵, 小田部裕一: 漏水防止を目的とした自己治癒コンクリートの治癒性能, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.312-318, 2011
- [3.6] Biruktawit Taya TAREKEGNE: 自己治癒用混和材として水和反応性を温存させたセメント造粒物の開発, 東京大学博士論文, 2018
- [3.7] 角田光雄監修: 機能性界面活性剤～基本特性と効果的な利用技術～, シーエムシー出版, 2010
- [3.8] 西谷茉莉, 三橋博三, 西脇智哉, 菊田貴恒: マイクロカプセルを用いたコンクリート混和剤の性能制御手法に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.460-465, 2012
- [3.9] 枚田健, 名和豊春: アルカリ加水分解性架橋剤で架橋させた徐放型ポリカルボン酸系スランプ保持剤とその製造方法, 日本建築学会構造系論文集, 第73巻, 第627号, pp.685-691, 2008
- [3.10] 早野茂夫: Griffin の HLB 系の解釈について, 油化学, 第13巻, 第4号, pp.220-223, 1964
- [3.11] 堀内照夫: 特集解説 乳化技術の基礎と進化① 乳化基礎理論, 日本化粧品技術者会誌, Vol.44, No.1, pp.2-22, 2010
- [3.12] 生駒勇人, 岸利治: 自己治癒現象に関わるコンクリートのひび割れ初期通水量の急速抑制メカニズムの解明, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1648-1653, 2014
- [3.13] 佐藤成幸, M.kayondo, 岸利治: コンクリート中のひび割れを通る液状水からの気泡発生メカニズムに関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.327-334, 2015

---

## 第4章 ひび割れからの通水量に基づく自己治癒効果 の評価方法の提案

---

### 4.1 はじめに

3章では、流動性の低下および自己治癒効果の温存性を確保した自己治癒材料を開発するための基礎的検討を行った。具体的には、自己治癒成分を有するセメント系材料を徐放成分でコーティングした自己治癒材料を作製し、それを添加したモルタルの各種性能を検討した。実験において、コーティング成分の水溶性、ならびに試作した自己治癒材料の物性について検討した結果、水溶性を有する有機系材料として用いた界面活性剤は、その材料比率を変化させることで水に対する溶解性を制御できることを示した。次に、作製した自己治癒材料をモルタルに混練して各種性状を検討した結果、モルタルに自己治癒材料を添加しても流動性の低下は生じず、十分な自己治癒効果を有することを確認した。以上のことから、徐放材料のコーティングによる準カルセル化を図った自己治癒材料を用いることにより、自己治癒・修復技術への簡易コーティング適用の可能性を見出した。

本章では、自己治癒効果の試験方法および評価指標を提案することを目的に、実験的検討を行った。表 4.1-1 に既往の研究における自己治癒効果の試験方法の例を示す。自己治癒効果の試験方法に関しては、化学および物理的観点から自己治癒の程度を評価する試験方法が報告されている[4.1]が、ひび割れからの通水量に基づく評価に着目した場合、ひび割れ導入までの養生期間や表面ひび割れ幅、供試体寸法などの試験条件が自己治癒効果に及ぼす影響について体系的に検討した事例は報告されておらず、統一的な試験方法が定まっていない状況にある。そのため、上述した各種試験条件が自己治癒効果に及ぼす影響を検討し、それらの影響度合いを把握しておくことは試験方法および評価指標を定める上で重要と考えられる。

図 4.1-1 に実験の流れを示す。実験では、まず自己治癒材料を含まない普通モルタルを対象に各種試験条件が通水量に及ぼす影響について検討し、得られた結果から自己治癒効果の試験方法を提案した。次に、既往の研究[4.2]の自己治癒材料を用いたモルタルを対象に通水量の変化を検討し、提案した試験方法で自己治癒効果を評価することが可能か検討した。さらに、評価指標の提案として、自己治癒材料の有無を比較した通水量の変化から指標を求め、自己治癒材料の良否や材料間の優劣を判断か検討した。

表 4.1-1 自己治癒効果の試験方法の例

ひび割れの区分	ひび割れ導入方法	主な試験方法	
		化学的性質	物理的性質
マイクロクラック	✓凍結融解 ✓繰返し载荷	✓顕微鏡観察 ✓X線回折	✓相対動弾性係数 ✓超音波伝播速度 ✓強度
目視で判別可 (0.05mm～)	✓载荷 (割裂, 曲げ)		✓通水量(透水係数) ✓表面ひび割れ幅

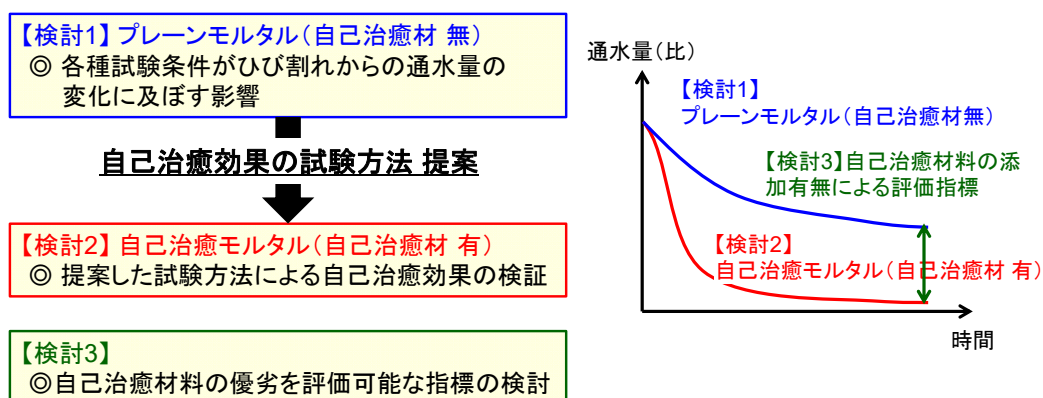


図 4.1-1 実験の流れ

## 4.2 検討1：各種試験条件がひび割れからの通水量の変化に及ぼす影響

### 4.2.1 実験概要

#### (1) 実験パラメータ

表 4.2-1 に実験パラメータを示す。実験パラメータは、ひび割れ導入までの養生期間（以下、養生期間）、表面ひび割れ幅、水頭差および供試体厚さの4種類とした。養生期間は14, 28, 91, 182日の4水準、表面ひび割れ幅は0.2, 0.3, 0.4mmの3水準、水頭差は100, 300, 500mmの3水準、供試体厚さは30, 60, 120, 180mmの4水準に変化させた48ケースについて検討した。

具体的には、表面ひび割れ幅を0.2~0.4mmとしたケースでは、水頭差を100~500mmに変化させ、供試体厚さを30mmに固定した条件で検討した。また、表面ひび割れ幅を0.3mmとしたケースでは、水頭差を100mmに固定し、供試体厚さを60~180mmに変化させた条件で検討した。なお、いずれのケースにおいても、養生期間は14~182日まで変化させた。

#### (2) モルタルの使用材料・配合

モルタルの材料には、セメントに市販の普通ポルトランドセメント（C：密度 $3.15\text{g/cm}^3$ ）、細骨材に静岡県掛川市産山砂（S：表乾密度 $2.57\text{g/cm}^3$ ）、混和剤にリグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体を主成分とする高機能型AE減水剤（AD：標準形）をそれぞれ用いた。

表 4.2-2 にモルタルの配合を示す。配合は $W/C=50\%$ 、 $S/C=2.5$ とし、目標モルタルフローが $240\pm 15\text{mm}$ 、目標空気量が $4.5\pm 1.5\%$ に収まるように、AE減水剤の添加量を調整して定めた。ここで、モルタルの $W/C$ を50%とした理由は、 $W/C$ を低くすると、未水和セメントの量が多くなり、プレーンモルタル自体でも自己治癒が生じやすいと考え、一般的な強度レベルの $W/C$ を設定して検討することにした。

モルタルの製造は温度 $20\pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室で行った。ミキサには容量50Lのパン型ミキサを用い、1バッチ当たりの練混ぜ量は30Lとした。練混ぜはセメントおよび細骨材を15秒間空練りした後に、混和剤を含む水を投入して2分間本練りを行い、練り舟に排出した。



表 4.2-1 実験パラメータ

ひび割れ導入 までの養生期間 (日)	表面ひび割れ幅 (mm)	水頭差 (mm)	供試体厚さ (mm)
14	0.2	100	30
28	0.3	300	
91	0.4	500	
182	0.3	100	60
			120
			180

表 4.2-2 モルタルの配合およびフレッシュ・強度性状

W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			AD (C×%)
		W	C	S	
50	2.5	267	533	1334	0.60

フレッシュ性状*			強度性状**				
Flow (mm)	Air (%)	M.T. (°C)	圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )				
			7d	28d	56d	91d	182d
235	3.9	21	41.1	48.1	53.4	61.0	66.6

\* Flow : モルタルフロー(JIS R 5201), Air : 空気量(JIS A 1128), M.T. : 練上がり温度(JIS A 1156)

\*\* 寸法 φ50×100mm(JIS A 1108)

### (3) 供試体

供試体はφ100mm×厚さ30~180mmの円柱とし、供試体数は1ケース当たり2体とした。供試体の作製手順を以下に示す。φ100×200mmの軽量鋼製型枠内に、長さ200mmのポリスチレン製L型アングル(断面10×10×厚さ1mm)を対になるように2本設置し、供試体側面の鉛直方向に切欠きを設けることによって、割裂引張試験によるひび割れが供試体断面の中心付近に発生しやすいようにした。写真4.2-1に型枠状況を示す。供試体は、所定の養生期間まで温度20±2°Cの恒温室で封かん養生を行った。脱型した供試体は厚さ30~180mmになるようにコンクリートカッターで切断し、割裂引張試験を行って、完全に破断させた。供試体割裂面の微粉は自己治癒現象における目詰まりを期待できる存在となるが、

各供試体の微粉の量が異なると、通水量の変化にも影響を与えると判断し、割裂面に付着した微粉はホウキを用いて取り除いた。その後、割裂面に10mm角にカットした厚さ0.2～0.4mmのフッ素樹脂シートを複数枚設置して供試体を組み合わせ、さらにステンレス製ホースクランプを用いて結束することで0.2～0.4mmの表面ひび割れ幅が再現できるように調整した。その後、100～500mmの水頭差が確保できるようにオーバーフロー孔を設けた内径75mmの硬質塩化ビニル製パイプ（以下、塩ビ管）を供試体上面に取り付け、通水実験に供した。なお、供試体側面および供試体上面と塩ビ管の設置面はシリコン樹脂にてコーティングし、通水実験時に漏水しないように施した。写真4.2-2に水頭差100mm、供試体厚さ30mmの供試体外観を示す。

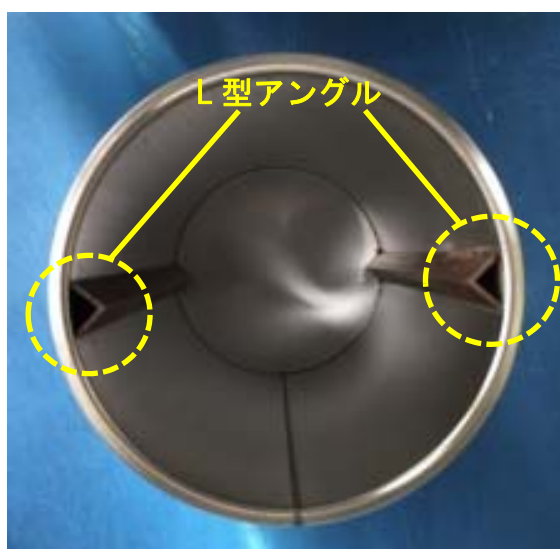


写真 4.2-1 供試体型枠内状況



写真 4.2-2 供試体写真外観

#### (4) 測定項目

測定項目は、表面・内部ひび割れ幅の計測および通水実験による通水量の測定とした。

表面ひび割れ幅は、通水実験開始前にデジタルマイクロスコープ（倍率 100 倍）を用いて計測した。測定数は供試体 1 体あたり 9 点とした。また、本供試体における表面ひび割れ幅と内部ひび割れ幅との関係性を把握するために、通水実験用供試体とは別にひび割れ幅計測用供試体を作製し、表面および内部ひび割れ幅を計測した。ひび割れ幅計測用の供試体は、φ100×厚さ 30mm の寸法とし、表面ひび割れ幅が 0.2～0.4mm 程度の範囲に分布するように、ステンレス製ホースクランプの結束具合を調整し、計 15 体作製した。供試体は、表面ひび割れ幅を 1 体あたり 9 点測定した後、ひび割れ部に赤色顔料を混合した超低粘度エポキシ樹脂を注入して硬化させた。エポキシ樹脂が硬化した後、供試体をコンクリートカッターで切断し、厚さ方向のひび割れ幅を 9 点計測した。

通水実験は、供試体をステンレス製グレーチング上に設置し、通水量の測定中は給水タンクから塩ビ管内に常時水を供給し、所定の水頭差を一定に保った状態で 5 分間の通水量を測定した。通水実験の状況を写真 4.2-3 に示す。通水実験は、開始日の通水量を初期通水量（0 日）として、以降 7, 14, 28, 56, 91, 182 日の経過時間で通水量を測定した。なお、各材齢で通水量の測定が終了した供試体は、次の測定材齢まで温度 20±2℃の水中環境下で静置させた。

通水実験の供給水には、あらかじめコンテナ容器に上水道水を汲み置き、ポータブル溶存酸素計で計測した溶存酸素量が 95～98%、すなわち過飽和状態でない水を用いた。これは、過飽和状態の供給水を用いることでひび割れ内に気泡が発生し、通水開始直後に急速な通水量の減少が生じる現象[4.3, 4.4]を避けるためである。



写真 4.2-3 通水実験の状況

## 4.2.2 実験結果

### (1) 表面・内部ひび割れ幅の計測結果

図 4.2-1 に表面ひび割れ幅の設定値と計測値の関係を示す。図より、表面ひび割れ幅の計測値は設定値に対して、一部の供試体を除いて、 $\pm 0.05\text{mm}$  の範囲に分布していた。本結果から表面ひび割れ幅は設定値を概ね再現できていると考えた。

図 4.2-2 に表面ひび割れ幅と内部ひび割れ幅の関係を示す。なお、図中には  $y=x$  の直線を示している。図より、内部ひび割れ幅は表面ひび割れ幅を概ね再現できていることが確認できる。 $y=x$  に対する内部ひび割れ幅の偏差は  $-0.033\sim 0.001\text{mm}$  となり、比較的高い精度で供試体を作製できていることが確認された。

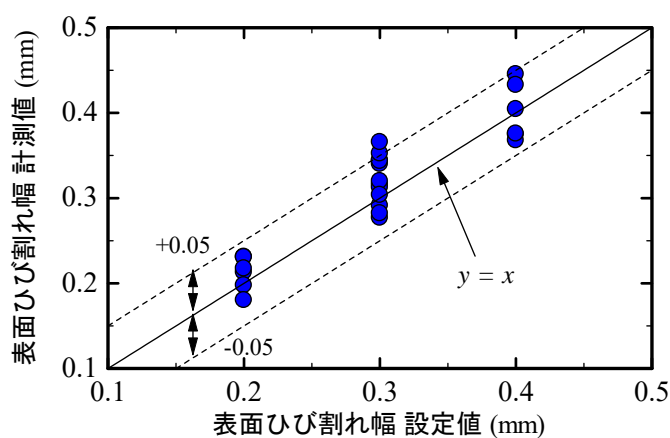


図 4.2-1 表面ひび割れ幅の設定値と計測値の関係

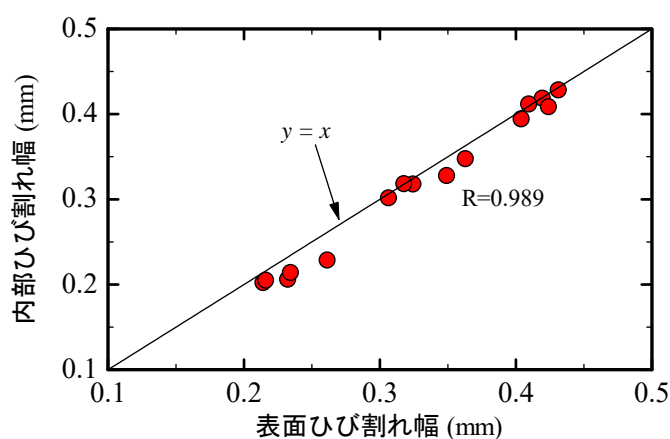


図 4.2-2 表面ひび割れ幅と内部ひび割れ幅の関係

(2) 各種試験条件と初期通水量の関係

図 4.2-3~4.2-5 に各種試験条件が初期通水量に及ぼす影響を評価するため、供試体厚さを 30mm 一定とした際の水頭差と初期通水量の関係を示す。なお、初期通水量は単位時間当たりの通水量で表している。図 4.2-3~4.2-5 より、水頭差の増加に伴って、初期通水量は増加する傾向を示した。特に、この傾向はひび割れ幅が増加するほど顕著となったが、表面ひび割れ幅が 0.4mm のケースにおいては水頭差が 300mm を超えると初期通水量が頭打ちとなる傾向が見られた。本実験では水頭圧を利用してひび割れから通水させていることから、その通水量には表面ひび割れ幅に応じた限界があるものと想定される。また、図 4.2-6 には供試体厚さと初期通水量の関係を示す。供試体の厚さが 30mm~180mm の範囲内においては、それらが初期通水量に及ぼす影響は認められない。

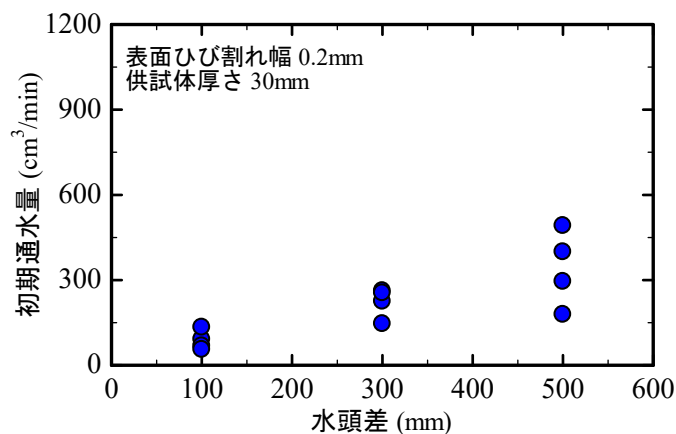


図 4.2-3 水頭差と初期通水量の関係①

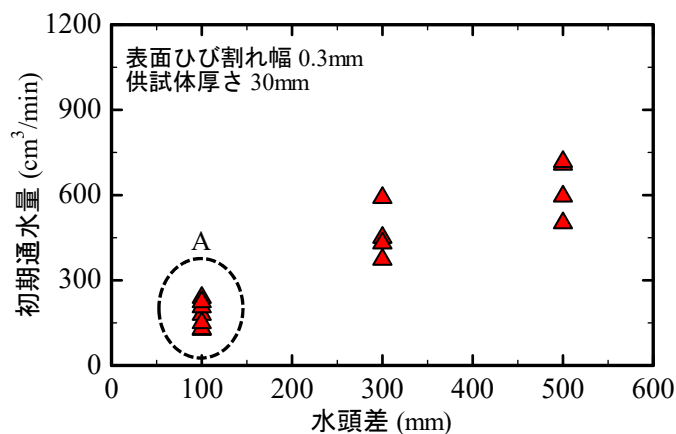


図 4.2-4 水頭差と初期通水量の関係②

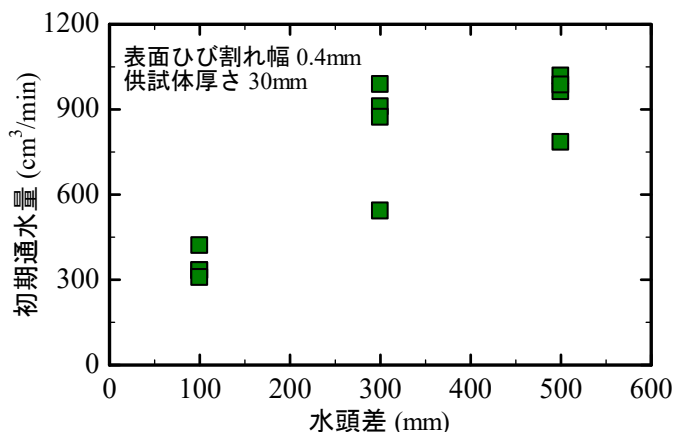


図 4.2-5 水頭差と初期通水量の関係③

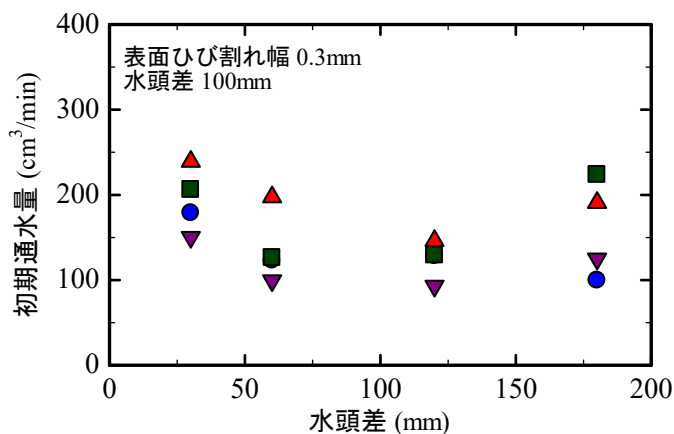


図 4.2-6 供試体厚さと初期通水量の関係

次に、同一ひび割れ幅および水頭差において、初期通水量のばらつきが認められた要因について検討した。例えば、図 4.2-4 中の領域 A の表面ひび割れ幅 0.3mm、水頭差 100mm および供試体厚さ 30mm のケースに着目すると、表面ひび割れ幅は 0.295~0.323mm であったにもかかわらず、初期通水量は 150~239cm<sup>3</sup>/min とばらつきが大きくなった。これは、式 (4.1) のハーゲン・ポアズイユ式[4.5]で示されるように、通水量は単にひび割れ幅や水圧差などの条件だけでなく、ひび割れ面の凹凸が影響したと考えられる。

$$q = \xi \frac{\Delta p \cdot b \cdot w^3}{12 \cdot \eta \cdot d} \quad (4.1)$$

ここに、 $q$ ：ひび割れからの通水量 (m<sup>3</sup>/s)， $\xi$ ：ひび割れの凹凸を考慮した補正係数， $\Delta p$ ：水圧差 (N/m<sup>2</sup>)， $b$ ：ひび割れの長さ (m)， $w$ ：ひび割れ幅 (m)， $\eta$ ：水の粘性係数 (Ns/m<sup>2</sup>)， $d$ ：水路長 (m)

次に、初期通水量が式(4.2-1)のハーゲン・ポアズイユ式で推定することが可能か検討した。式(4.2-1)のうち、ひび割れの凹凸を考慮した補正係数 $\xi$ は既往の文献[4.5]を参考に0.25と仮定し、その他の条件は実験値を入れて検討した。図4.2-7にハーゲン・ポアズイユ式による初期通水量を推定した結果を示す。図中の破線は推定した式である。図より、表面ひび割れ幅0.4mmの場合には初期通水量を概ね推定できていると判断できるが、表面ひび割れ幅0.2mmおよび0.3mmの場合には実験値と推定式の間には大きな乖離が認められた。

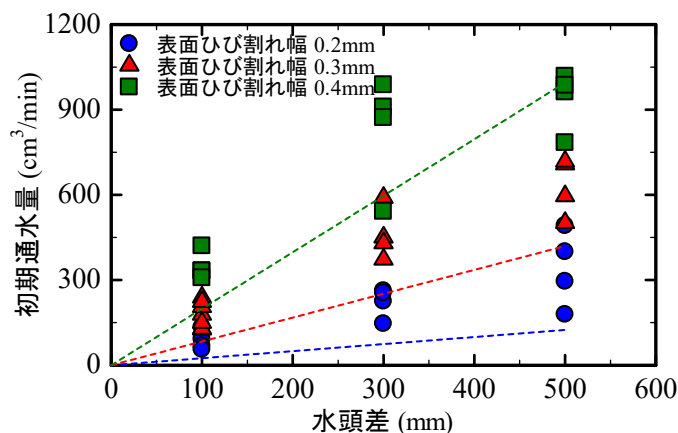


図 4.2-7 ハーゲン・ポアズイユ式による初期通水量の推定

### (3) 通水量(比)の経時変化

図4.2-8～図4.2-11に各種試験条件における通水量の経時変化の結果を示す。なお、図中の通水量は供試体2体の平均値を示している。いずれのケースにおいても、通水開始から材齢の経過によって通水量は減少していく傾向を示した。通水量が低下した要因は、供試体の表面ひび割れ部に白色の析出物が生成した影響によって、ひび割れ幅が減少した影響と考えられる。写真4.2-4～写真4.2-5に表面ひび割れ部の状況写真の一例を示す。この白色の析出物は、すべてのケースにおいて生成していることが確認された。なお、本実験では通水開始から182日まで通水量を測定しているが、通水量が0cm³/min、すなわち完全に止水したケースはなかった。

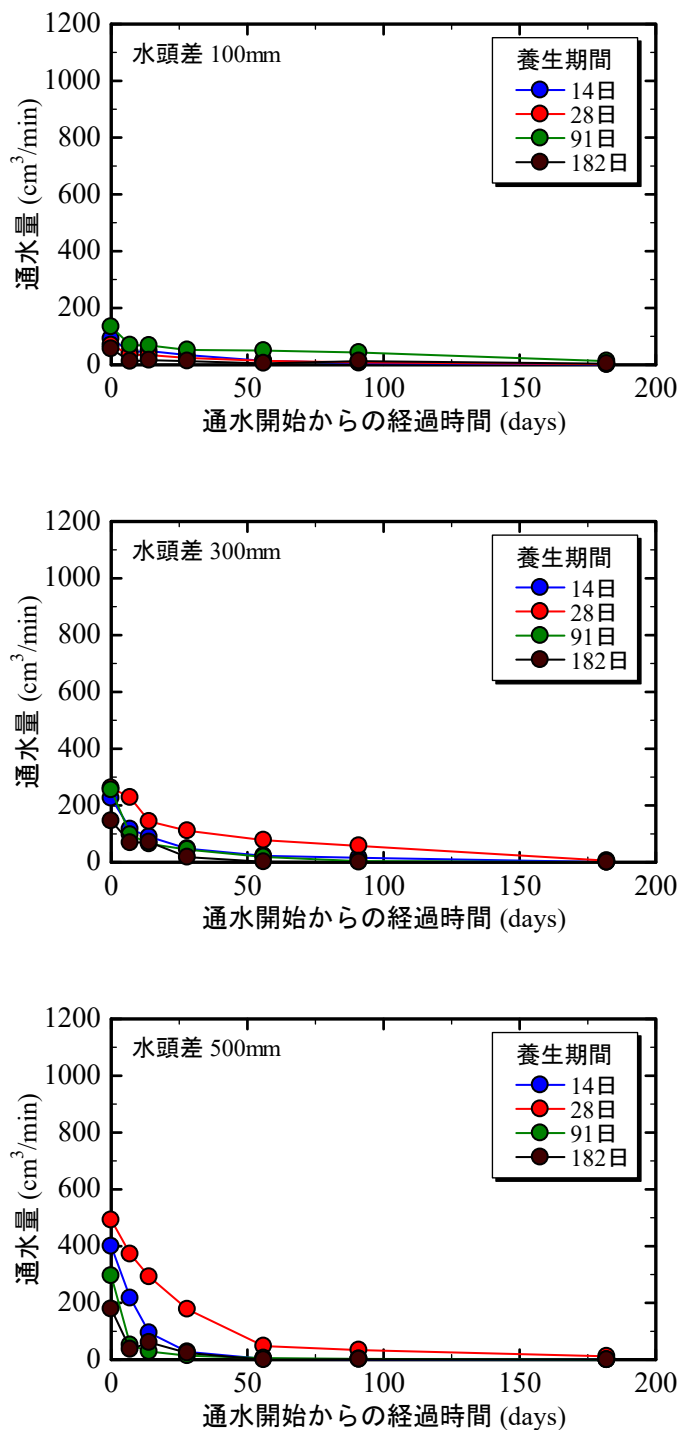


図 4.2-8 各種試験条件における通水量の経時変化①  
(表面ひび割れ幅 0.2mm, 供試体厚さ 30mm)



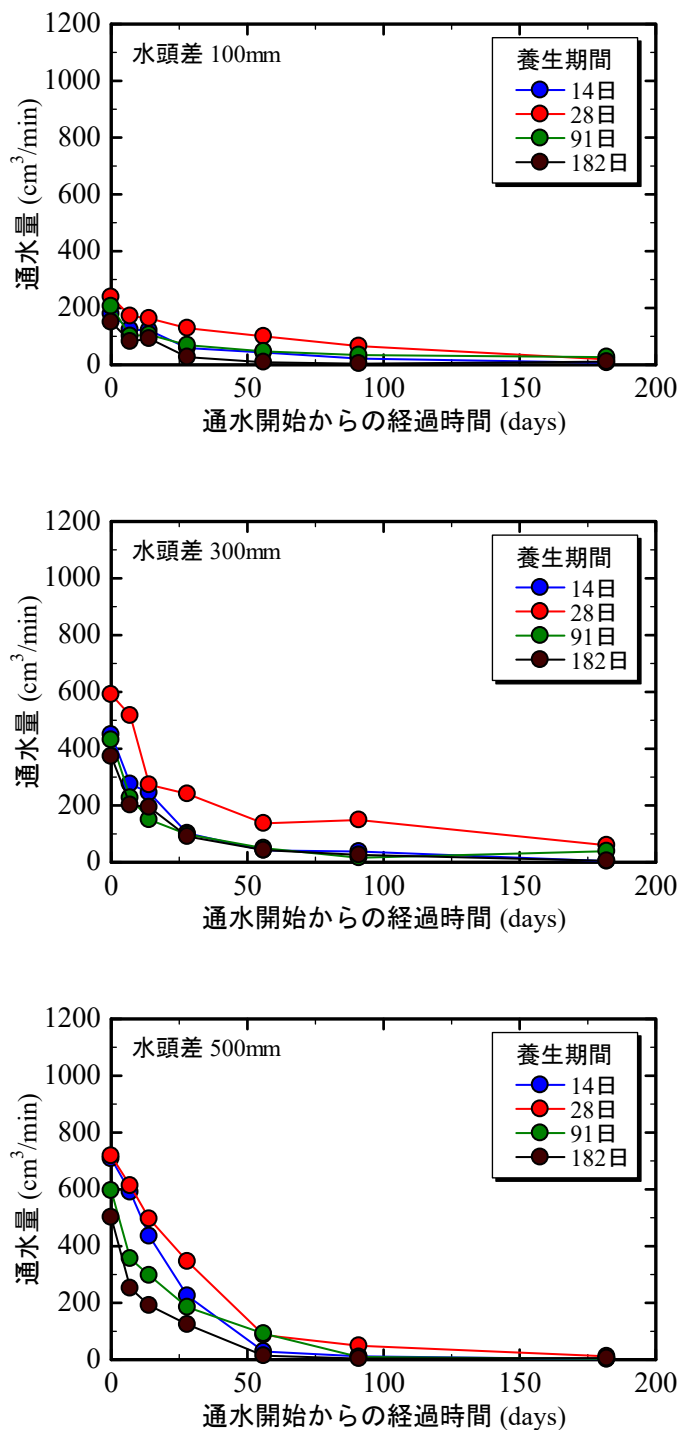


図 4.2-9 各種試験条件における通水量の経時変化②  
(表面ひび割れ幅 0.3mm, 供試体厚さ 30mm)

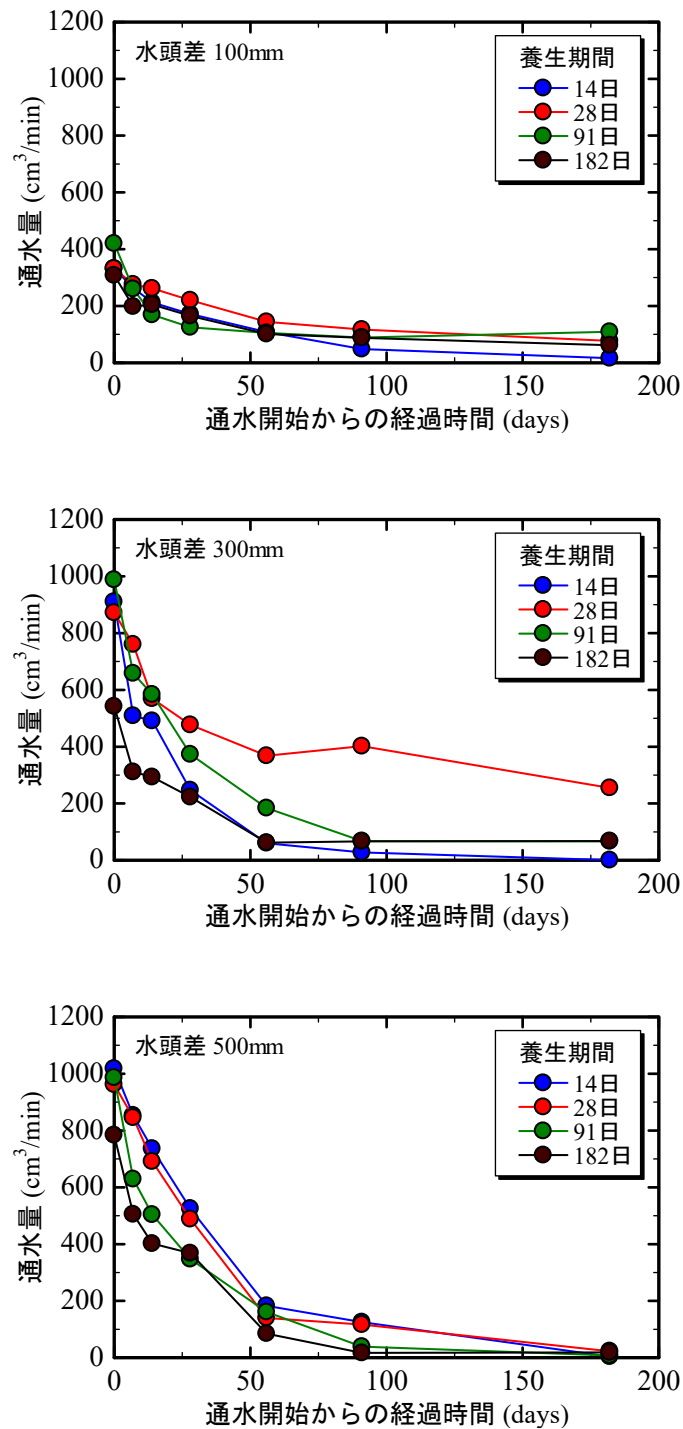


図 4.2-10 各種試験条件における通水量の経時変化③  
(表面ひび割れ幅 0.4mm, 供試体厚さ 30mm)

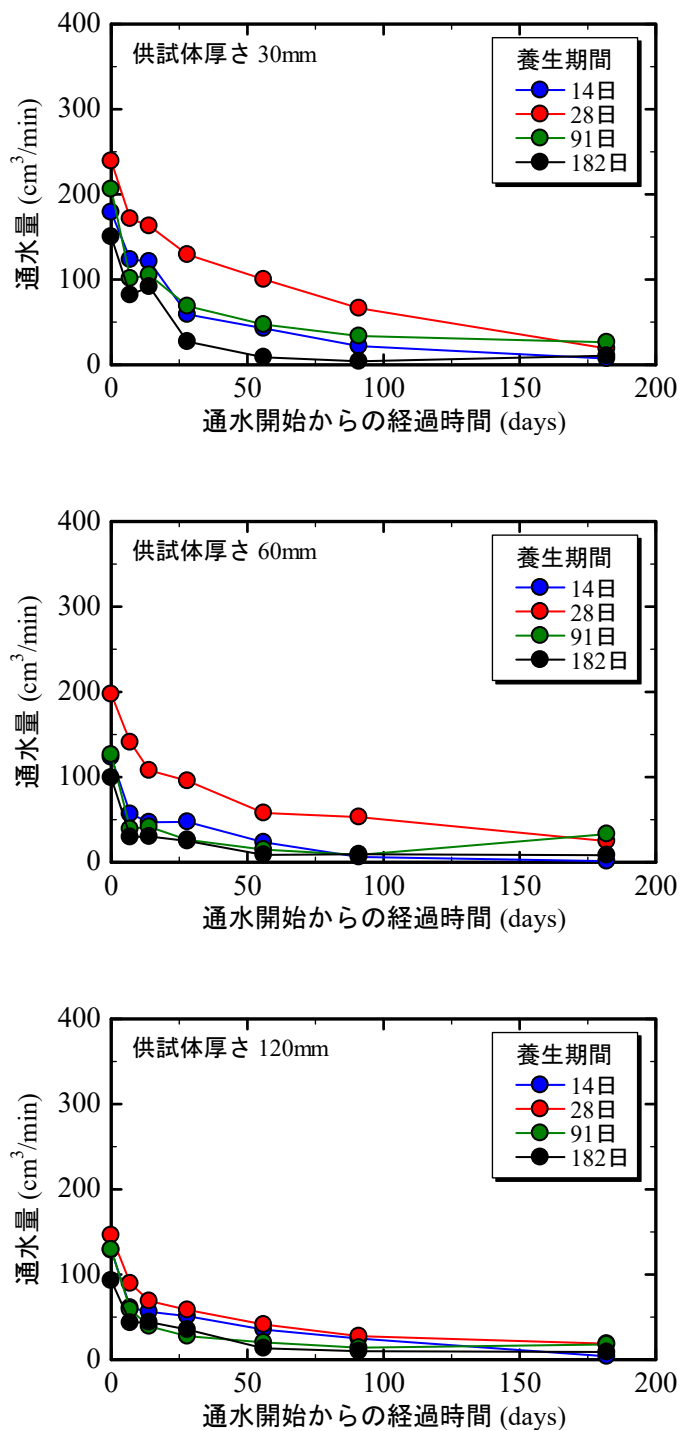


図 4.2-11 各種試験条件における通水量の経時変化④ (その 1)  
(表面ひび割れ幅 0.3mm, 供試体厚さ 30~180mm)

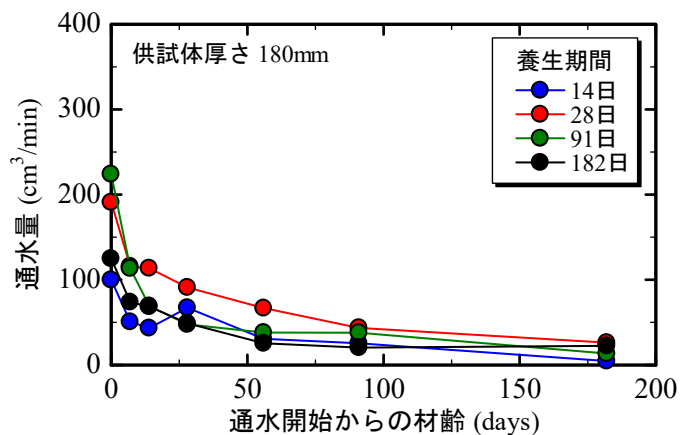


図 4.2-11 各種試験条件における通水量の経時変化④ (その 2)  
(表面ひび割れ幅 0.3mm, 供試体厚さ 30~180mm)

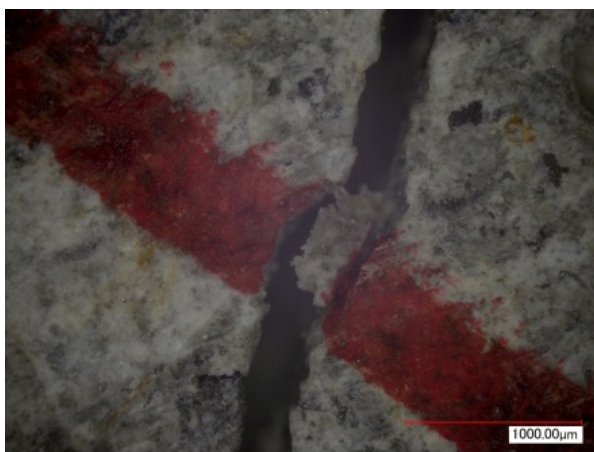


写真 4.2-4 表面ひび割れ部状況 (通水前)

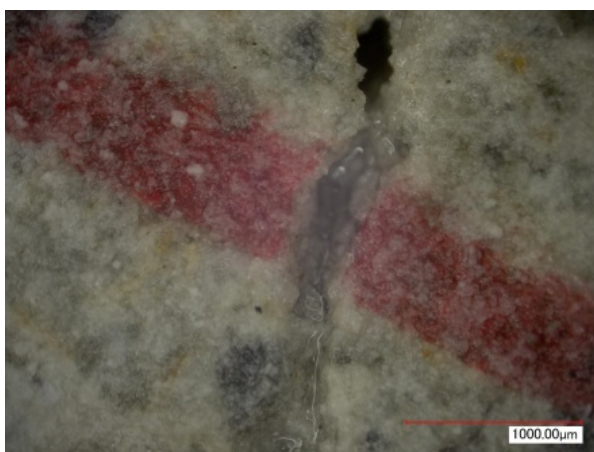


写真 4.2-5 表面ひび割れ部状況 (182 日後)

次に、4.2.2(2)で示したように、初期通水量は同一条件においてもある程度のばらつきが確認された。そこで、初期通水量に対する各材齢における通水量を通水量比と定義し、無次元化した値にて試験条件の影響について記述することにした。

図 4.2-12～図 4.2-15 に通水量比の経時変化の結果を示す。このうち図 4.2-13 の供試体厚さ 30mm 一定のケースにおける養生期間の影響に着目すると、養生期間が 28 日の場合、自己治癒における通水量比の低下が生じにくいことが全体的な傾向として確認できる。養生期間が 14 日の場合は、モルタル中に未水和セメントが多く残存するため、初期の材齢から通水量比が低下したと考えられる。一方、養生期間が 91 日および 182 日の場合は、未水和セメントが少なくなってきたにもかかわらず、通水量比の低下が大きくなっているケースが散見された。一般に養生期間が長くなると、未水和セメントの残存量が少なくなるため、通水量比の低下が生じにくくなると予想していたが、必ずしもそのような結果にはならなかった。これは、通水量比の変化が単に未水和セメントの残存量だけでなく、割裂面の凹凸や空隙に加えて、モルタル内部から生じる気泡や供給水中の溶存空気の存在が複合的に作用した影響と考えられる。

表面ひび割れ幅の影響に着目すると、図 4.2-3～図 4.2-5 に示したように、表面ひび割れ幅の増加に伴って、初期通水量は増加した。図 4.2-12～図 4.2-14 の同一水頭差で比較した場合、表面ひび割れ幅が大きくなると、通水開始から 182 日経過時点における通水量比が高くなる傾向を示した。これは、表面ひび割れ幅が大きくなると、自己治癒現象による通水量の低下が生じにくくなることを表していると考えられる。

水頭差の影響に着目すると、表面ひび割れ幅の場合と同様に、水頭差の増加によって初期通水量は増加した。通水量比の変化は、水頭差が 100mm の場合には材齢の経過により緩やかに低下した。一方、水頭差が 300mm, 500mm と大きくなるにつれて、通水開始から 56 日程度までの通水量比が急激に低下していく傾向が確認された。これは、水頭差が大きくなると、通水試験時にひび割れ間を通過する水の流速が大きくなり、それに伴い供給水中に含まれる溶存酸素がひび割れ面にトラップされた影響で通水量が見掛け上低下したと考えられる。

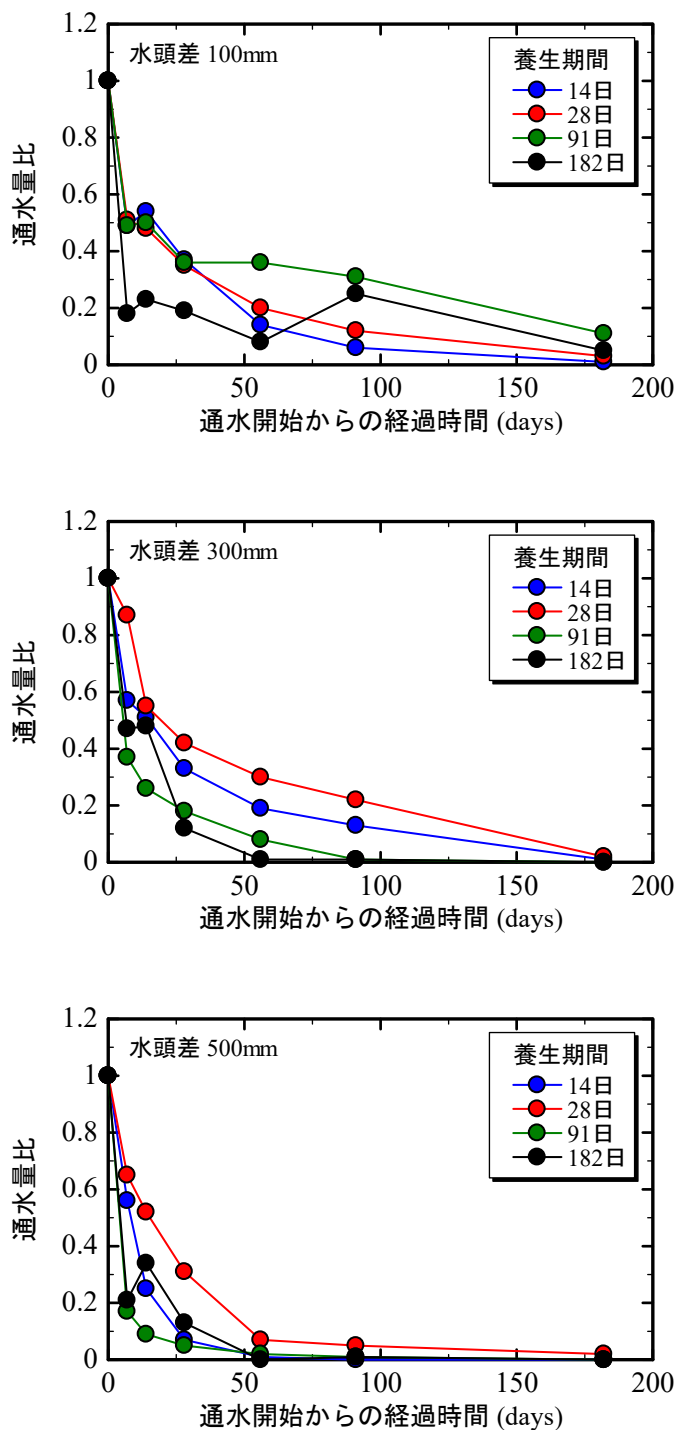


図 4.2-12 各種試験条件における通水量比の経時変化①  
(供試体厚さ 30mm 表面ひび割れ幅 0.2mm)

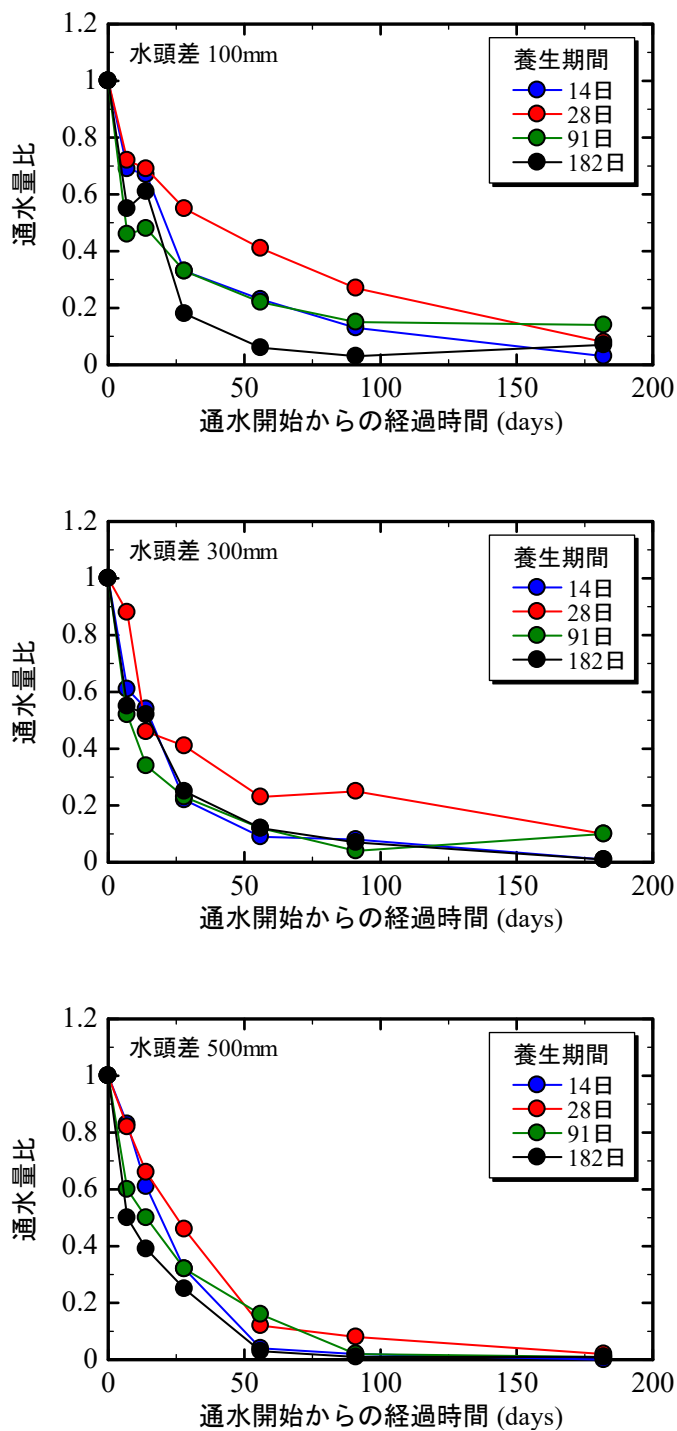


図 4.2-13 各種試験条件における通水量比の経時変化②  
(供試体厚さ 30mm 表面ひび割れ幅 0.3mm)

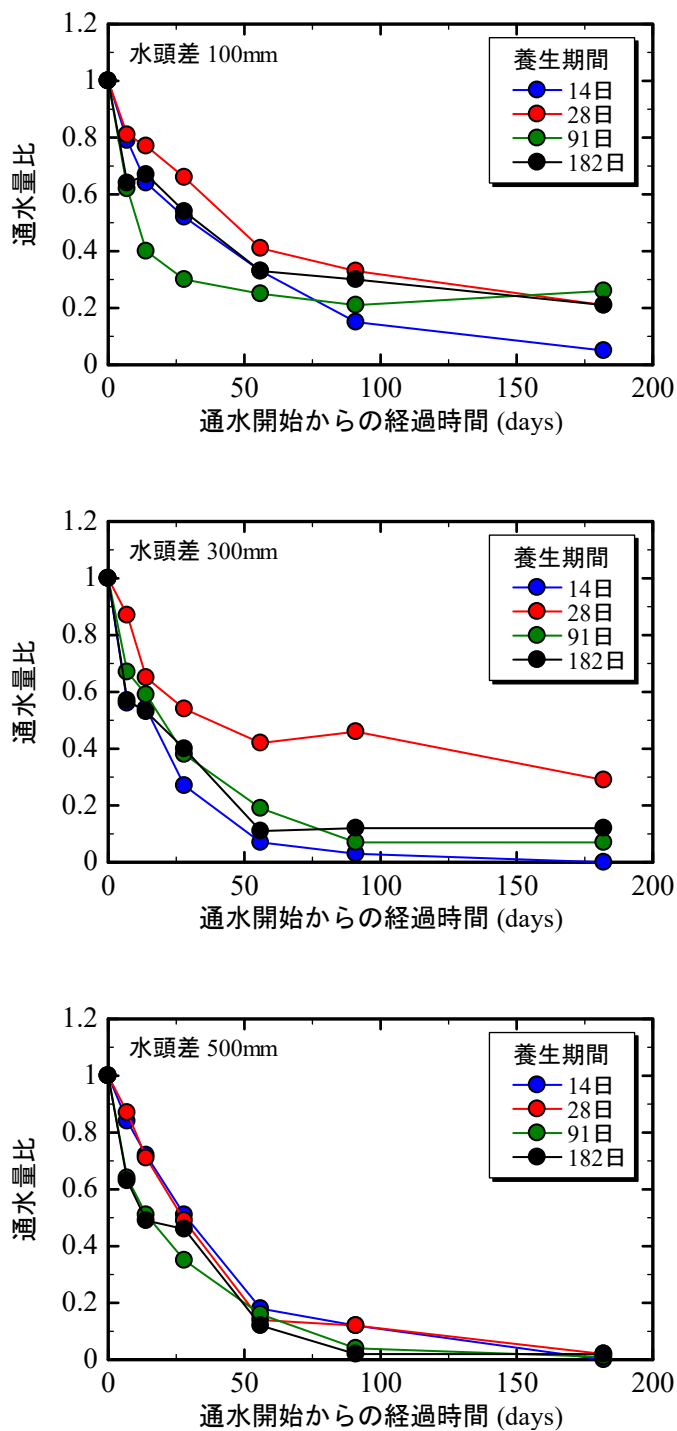


図 4.2-14 各種試験条件における通水量比の経時変化③  
(供試体厚さ 30mm 表面ひび割れ幅 0.4mm)



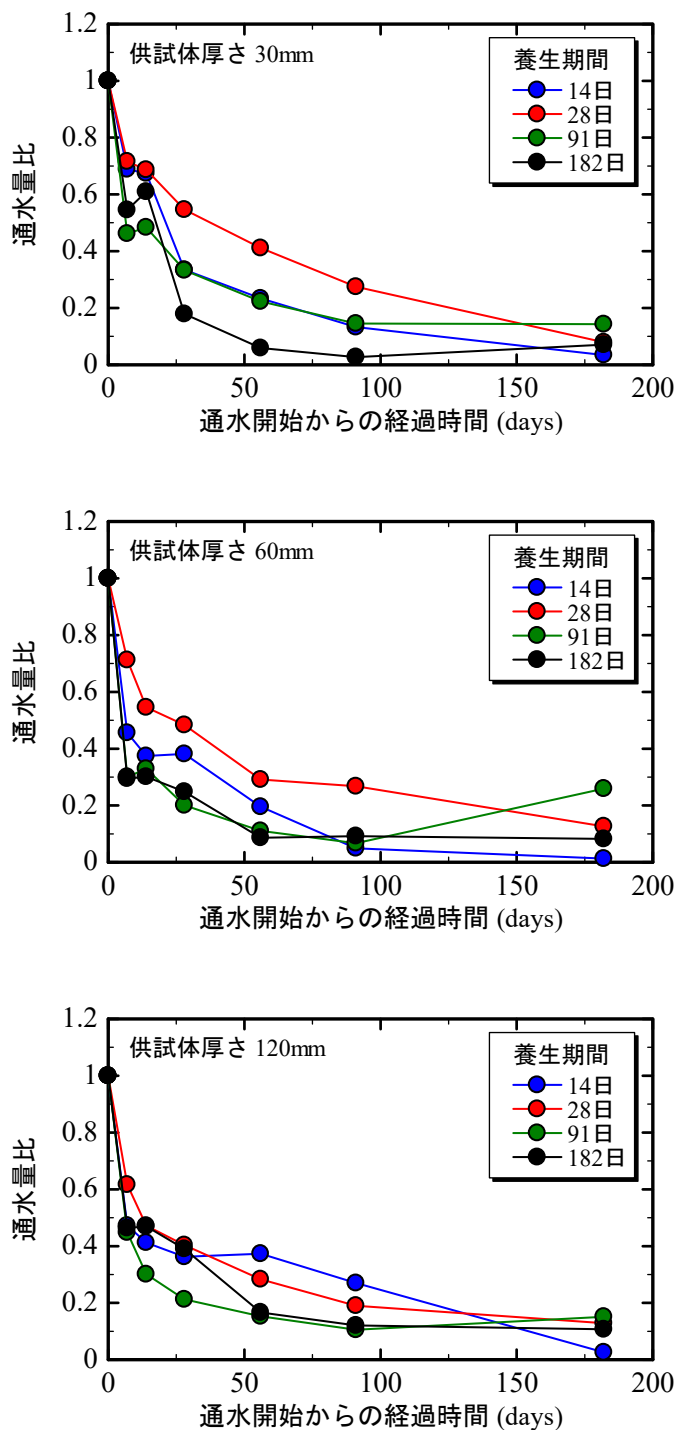


図 4.2-15 各種試験条件における通水量比の経時変化④ (その 1)  
(表面ひび割れ幅 0.3mm, 水頭差 100mm)

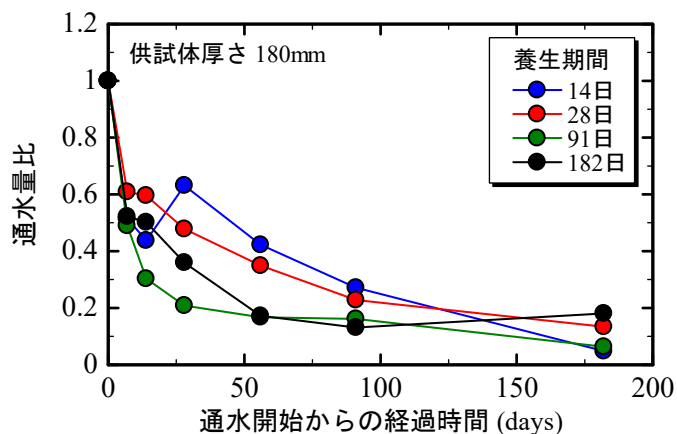


図 4.2-15 各種試験条件における通水量比の経時変化④（その2）  
（表面ひび割れ幅 0.3mm, 水頭差 100mm）

図4.2-16～図4.2-17に養生期間ごとに供試体厚さを30～180mmに変化させた際の通水量比の経時変化の結果を示す。図より、供試体厚さの影響に着目した場合、いずれのケースにおいても通水量比の変化は概ね同程度であり、供試体厚さによる顕著な差は認められなかった。

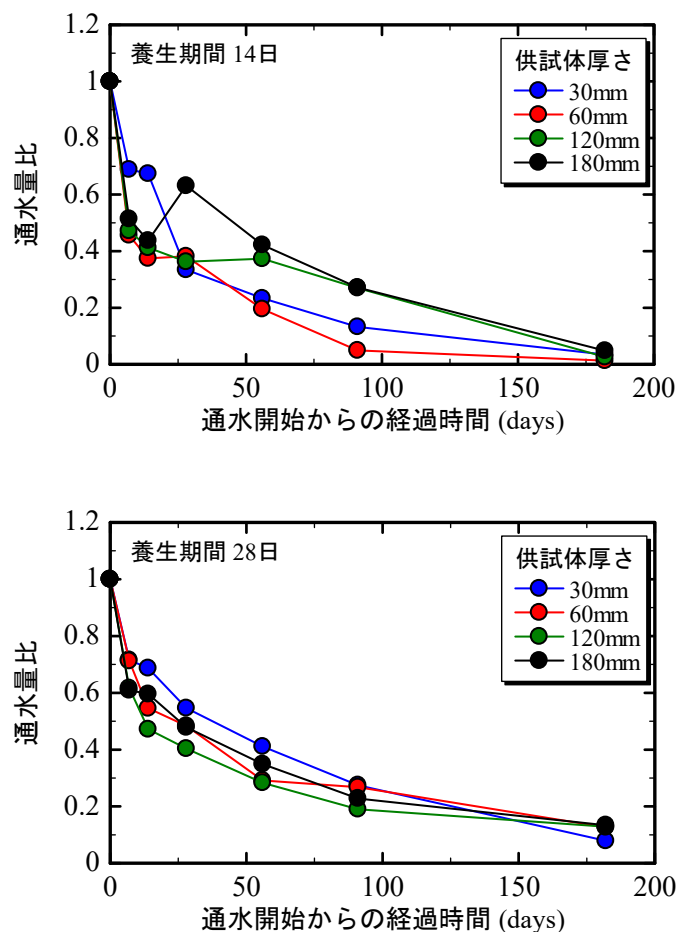


図 4.2-16 供試体厚さを変化させた通水量比の経時変化①（養生期間 14 日，28 日）

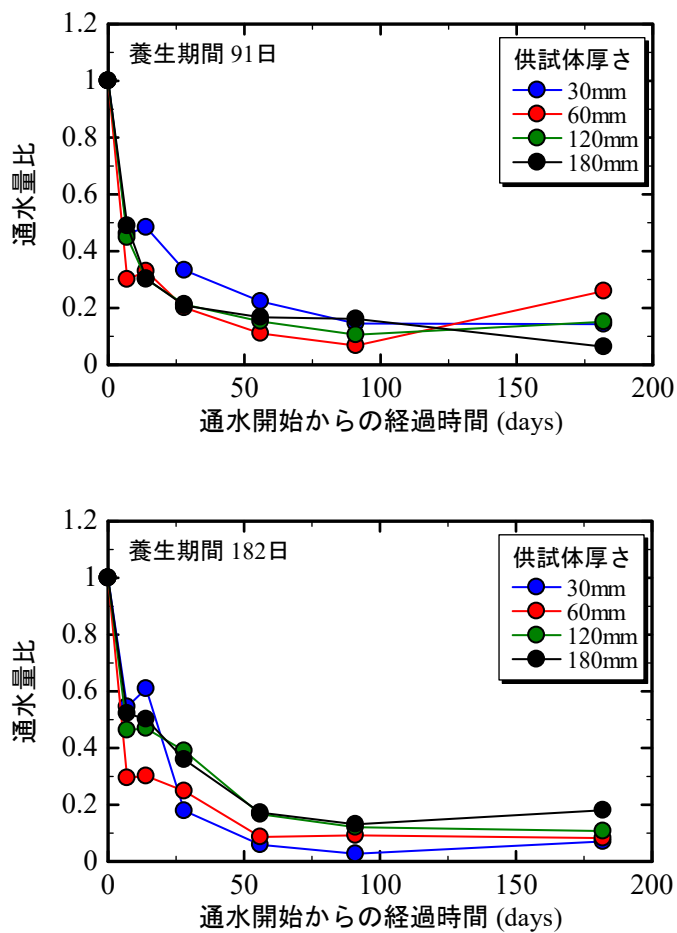


図 4.2-17 供試体厚さを変化させた通水量比の経時変化② (養生期間 91 日, 182 日)

### 4.2.3 自己治癒効果の試験方法の提案

本節では、これまでの検討結果に基づき、自己治癒効果の試験方法を提案するための検討を行った。

自己治癒効果の試験方法は、構造物の条件を想定した上で試験条件を設定し、自己治癒効果を評価することが望ましいと考えられる。図 4.2-18 に想定する条件、試験条件および自己治癒効果の評価までの流れを示す。

構造物の条件としては、(1)対象構造物、(2)対象ひび割れ、(3)環境条件の3点が考えられる。対象構造物は土木構造物、建築構造物のいずれかを想定する。構造物の例としては、土木構造物では地下構造物やトンネルなど、建築構造物では建造物の外壁などが挙げられる。対象ひび割れは、既往の文献[4.5]に示されている補修・補強分野における防水性・水密性の考え方を参考にした。既往の文献[4.5]によると、防水性・水密性の補修・補強において、ひび割れの種類は、①打込みから数年以内に収束すると考えられるひび割れ、②進行性と考えられるひび割れ、③①②に該当しないひび割れが挙げられている。ここで、①は乾燥収縮ひび割れや温度ひび割れなど、②は中性化や塩害、ASR など、③は複合劣化などを対象としている。環境条件は、常時水圧作用や雨掛りの有無などが想定される。

試験条件としては、(1)養生期間、(2)ひび割れ幅、(3)水頭差、(4)部材厚、(5)供給水の5点が考えられる。養生期間は、ひび割れの発生時期や評価に要する時間を勘案して設定する必要がある。ひび割れ幅は、既往の文献[4.5]に示されている表 4.2-3 を参考に、防水性・水密性の観点からひび割れが部材性能に及ぼす影響をみると、ひび割れ幅が 0.2mm より大きい場合に部材性能に及ぼす影響が大きくなるため、防水性・水密性の観点からは 0.2mm 以上のひび割れ幅を対象とすることが望ましいと考えられる。水頭差および部材厚は、構造物の条件にも関係してくるため、それらの条件を考慮した値を設定する必要がある。供給水は、近年の研究により過飽和状態の供給水を用いることでひび割れ内に気泡が発生し、通水開始直後に急速な通水量の減少が生じる現象が報告[4.3, 4.4]されている。気泡の発生により通水量が減少することは防水性・水密性の観点からは望ましいと考えられるが、自己治癒効果を評価する上では可能な限りその影響を排除する必要がある。そのため、今日給水には過飽和状態でない水、すなわち溶存酸素量 95～98%の水もしくは脱気水を用いることが望ましいと考えられる。

以上より、自己治癒効果の試験方法を提案するにあたり、構造物の条件は対象構造物には土木構造物、対象ひび割れには打込みから数年で収束すると考えられるひび割れ、環境条件には常時水圧作用することを想定することにした。また、試験条件は 4.2.2 項で得られた結果を勘案して、ひび割れ導入までの養生期間に関しては、未水和セメントの影響を受けにくく、供試体作製からひび割れ導入までの期間が短い条件であることが好ましいと考えられる。4.2.2(3)の結果から、養生期間 14 日では通水量比は未水和セメントの影響を受けて初期材齢から低下しているため、条件として好ましくないと判断した。また、養生期間 91 日および 182 日では、未水和セメントの影響は受けにくいと考えられるが、供試体作製

からひび割れ導入までの期間が長く、自己治癒効果を評価するために時間を要する。さらに、通水量比も未水和セメントの残存量が多いと思われる養生期間 28 日よりも低くなることが確認された。そのため、未水和セメントの影響を受けにくく、供試体作製から通水実験開始までの期間が短い条件としては、養生期間 28 日が好ましいと判断した。表面ひび割れ幅に関しては、防水性・水密性が部材性能に及ぼす影響を考慮して 0.2mm 以上を設定することが好ましいと判断した。水頭差に関しては、構造物の条件によって変化はするものの、4.2.2 項から得られた結果から水頭差が大きくなると急激な通水量の低下が生じる可能性が示唆されたため、水頭差 100m を設定することが好ましいと判断した。部材厚に関しては、構造物の条件によって変化はするものの、4.2.2 項から得られた結果から供試体厚さの影響は小さかったことを考慮して、モルタルの自己治癒効果を評価する場合には部材厚 30mm を設定しても問題ないと判断した。供給水に関しては、ひび割れ内に気泡を抑制するという観点からは脱気水を用いることが望ましいが、多くの自己治癒材料を評価する場合などにおいては多量の脱気水を準備することは困難な場合が想定される。そのため、供給水には溶存酸素量 95~98%の水を用いることが好ましいと判断した。

しかしながら、本研究で提案した試験方法により、全ての構造物の条件や試験条件を評価できるとは考えておらず、自己治癒効果を評価するための Step 1 のような試験方法に位置付けられることを想定している。そのため、今後は図 4.2-19 に示すように、段階的に試験条件を厳しく設定して評価していき、試験方法を確立していくことが課題として挙げられる。

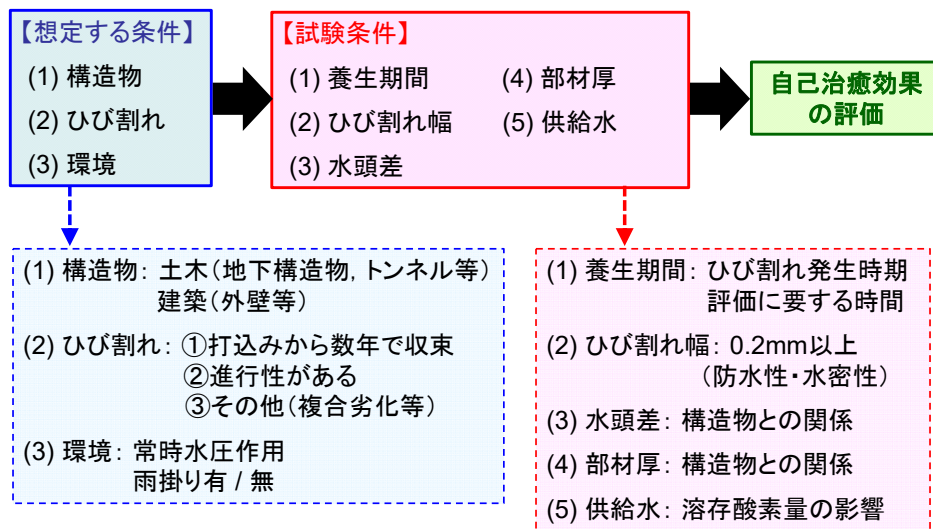


図 4.2-18 想定する条件，試験条件および自己治癒効果の評価までの流れ

表 4.2-3 防水性・水密性の観点からひび割れが部材性能に及ぼす影響[4.5]

環境条件		常時水圧作用下		左記以外	
部材厚 (mm)		180 未満	180 以上	180 未満	180 以上
表面 ひび割れ幅 (mm)	$0.20 < w$	大	大	大	大
	$0.15 < w \leq 0.20$	大	大	大	中
	$0.05 < w \leq 0.15$	中	中	中	小
	$w \leq 0.05$	小	小	小	小



図 4.2-19 自己治癒効果の試験方法確立に向けて

### 4.3 検討2：提案した試験方法による自己治癒効果の検証

#### 4.3.1 実験概要

本実験に用いた自己治癒材料は、既往の研究[4.2]に示される低活性セメントとした。自己治癒モルタルの配合は表 4.2-2 と同様とし、自己治癒材料は細骨材の一部に  $80\text{kg/m}^3$  置換した。また、モルタルの製造方法および供試体は、4.2.1 と同様とした。通水実験の条件は、表 4.3-1 に示すように、養生期間 28 日、表面ひび割れ幅 0.3mm、水頭差 100mm および供試体厚さ 30mm とした。なお、供給水には溶存酸素量 95-98%の水を用いた。

表 4.3-1 検討2における実験条件

区分	条件	設定値
モルタル配合	W/C	50%
	自己治癒材	$80\text{kg/m}^3$ (細骨材置換)
通水実験	養生期間	28 日
	表面ひび割れ幅	0.3mm
	水頭差	100mm
	供試体厚さ	30mm

#### 4.3.2 実験結果

図 4.3-1 に通水量比の経時変化として、自己治癒モルタルと普通モルタルを比較した結果を示す。図より、自己治癒モルタルの通水量比は、普通モルタルよりも低下することが確認された。自己治癒モルタルについても、普通モルタルと同様に、表面ひび割れ部に白色の析出物が生成した影響でひび割れ幅が減少し、通水量比が低下したと考えられる。

以上より、本研究の範囲では、提案した試験方法を用いることによって、自己治癒効果を評価できると考えられる。

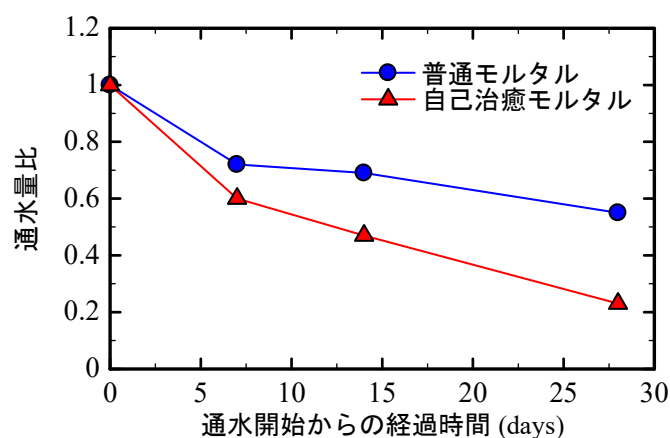


図 4.3-1 通水量比の経時変化（自己治癒モルタルと普通モルタルの比較）



#### 4.4 検討3：自己治癒効果の評価指標の提案

##### 4.4.1 既往の自己治癒効果に関する評価指標

前節では、自己治癒効果を評価するための試験方法として、ひび割れからの通水量を測定することを前提に自己治癒材の良否が最も明確となる試験条件について提案した。本節では、自己治癒材料の良否もしくは優劣を判断するための評価指標について検討した。

自己治癒材料の効果については、まずは試験方法ですら規格化されたものが皆無であったため、日本コンクリート工学協会に設立された研究委員会では、評価方法について取り纏め、報告書内でこれらを紹介した[4.8]。その代表的な方法が、自己治癒材料を混和したモルタルやコンクリートにひび割れを強制的に導入した後、そのひび割れからの通水量を経時的に測定するもの、ひび割れに自己治癒材料を含んだグラウトを注入後、再びひび割れを導入してから該ひび割れからの通水量を経時的に測定するものである。これらは前節で述べてきた方法と類似している。一方、自己治癒材料の性能を評価には、ひび割れ表面の修復過程を目視もしくは実態顕微鏡で確認する方法[4.9]、**図 4.4-1**に示すように二値化した画像で同じくひび割れの修復過程を観察する方法が挙げられる[4.10]。

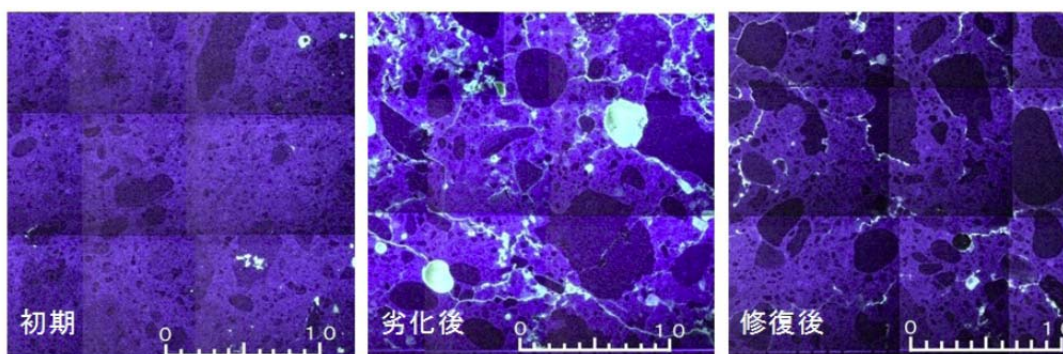


図 4.4-1 二値化した画像でのひび割れ修復過程の観察[4.10]

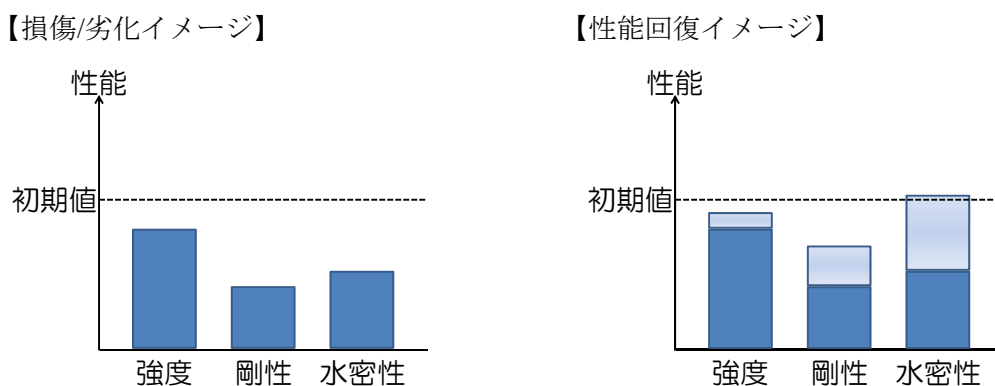


図 4.4-2 セメント・コンクリート分野の自己治癒技術における性能回復イメージ

これら試験方法は、セメント・コンクリート分野における自己治癒に求められる性能が図4.4-2に示すような水密性の初期値回復に限定されるのであれば、概ね妥当と考えられる。ただし、水密性の初期値回復に合わせて、強度、剛性を初期値に近いレベルにまで回復させようと考えた場合、ひび割れからの通水量やひび割れ修復過程の観察のみで自己治癒材料の効果を評価することは不十分であると思われる。その理由として、ひび割れの3次元空間を水和物で面状に覆っているだけでひび割れを介した水の流れは止まり、同じく表面のみを面状に水和物で覆っただけで、ひび割れは見かけ上修復されているように観察されるからである。この場合、自己治癒によって得られる効果として、強度や剛性は決して初期値に近いレベルにまで回復することはない。

自己治癒によって強度や剛性を初期値に近いレベルにまで回復させることをイメージした試験方法として、JIS A 1127に従った一時共鳴振動数の変化から評価する検討事例があり[4.11]、健全時の一次共鳴振動数 $f_0$ に対する自己治癒修復過程における一次共鳴振動数 $f_n$ の二乗比を式(4.2)に示すような相対値として表すことで剛性の回復状況を評価するのである。この評価に従うことで、ひび割れが水和物で完全に満たされるような自己治癒本来の現象を適切に現わすことができると考えられる。

$$P_n = \left[ \frac{f_n^2}{f_0^2} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

それでは、上述したようなひび割れからの通水、ひび割れの修復過程の観察、および一次共鳴振動数による相対動弾性係数といった自己治癒効果の評価方法において該自己治癒材料の良否もしくは材料間の優劣をどのように判断しているかといったことに着目すると、実は統一的な見解がないのが実状である。そこで、本節では、自己治癒材料の良否もしくは材料間の優劣を判断できるような自己治癒効果の評価指標について考えることとする。

#### 4.4.2 自己治癒効果の評価指標の提案

図4.4-1に示したような自己治癒による性能回復イメージにおいて、水密性の回復を考えた場合、その自己治癒効果の試験方法はひび割れからの通水量が妥当と言える。そして、その自己治癒効果の最終局面は、ひび割れからの通水量をゼロにする、すなわち、ひび割れからの通水（漏水）を止めることにある。ただし、単に通水（漏水）が止まったかどうかといった議論は科学的見地に立てば曖昧なように思える。そこで、単に通水（漏水）が止まったかどうかといった曖昧な判定でなく、これを数値化する手段について考えてみた。

図 4.4-2 に自己治癒材料を混和したモルタルのひび割れからの通水量と初期通水量に対する通水比の変化を示す。まずは、通水量と通水比どちらの表記が妥当かを考えると、無次元化させた通水比の方が、その数値が“1”（自己治癒しない）か“0”（自己治癒した）かで自己治癒効果を明確にできると考えられる。

一方、ひび割れからの通水量を測定し、初期通水量に対する通水比の変化を見た場合、自己治癒材料を混和していないモルタルやコンクリートであってもひび割れ内の微粉による目詰まり、通水中の水に溶存する気泡によって通水比は減少していく現象が確認されている[4.3][4.12]。ここで議論すべき事項が、自己治癒材料の良否もしくは材料間の優劣を判断するための自己治癒効果の評価指標であるならば、上述した微粉による目詰まりや気泡の影響を排除してこそ、真の自己治癒材料の性能を表した評価指標と言える。通常、自己治癒材料の効果を通水によって評価する場合、比較対象となる自己治癒材料無混和のモルタルもしくはコンクリートも試験水準に加える。そこで、自己治癒材料の良否もしくは材料間の優劣を判断するには、比較対象である自己治癒材料無混和の試料を基準に通水比の変化を捉えることが適当と考えた。つまり、自己治癒材料無混和の試料における微粉による目詰まりや気泡の影響を排除した上で自己治癒材料本来の効果を評価することとした。

評価指標を考える上で用いた自己治癒材料は、表 4.4-1 に示すような佐藤らが開発した低反応活性セメントを主成分に、ビニロン繊維、水和抑制剤の混合割合を変化させた計 8 種類である[4.8]。また、供試体作製には、表 4.4-2 に示すモルタルを使用した。

図 4.4-3～4.4-10 に自己治癒材料無(PL)と自己治癒材料をそれぞれ混和したケース(SH-A～H) のひび割れからの通水状況を初期通水量に対する通水比で表した結果を示す。

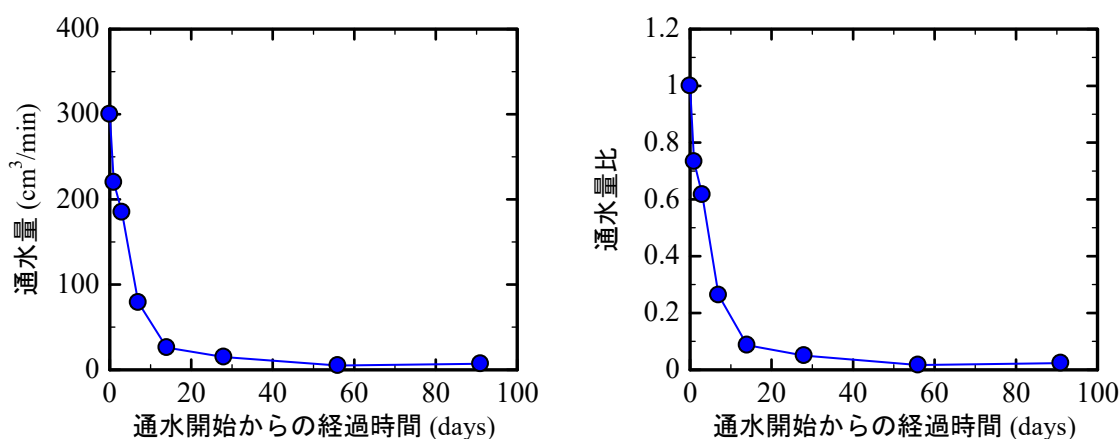


図 4.4-2 自己治癒効果の試験におけるひび割れからの通水量と通水比の一例

表 4.4-1 使用した自己治癒材料の構成

種類	構成比	混合割合 (%)		
		低反応活性セメント	ビニロン繊維	水和抑制剤
A		100	---	---
B		99.53	0.47	---
C		80.77	---	19.23
D		77.78	---	22.22
E		75.00	---	25.00
F		80.47	0.37	19.16
G		77.50	0.35	22.14
H		74.74	0.34	24.91

表 4.4-2 試験に供したモルタル配合

配合	W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		W	OPC	S*	SH
自己治癒材料無	50.0	292	583	1350	---
自己治癒材料有		285	571	979	419

\* 山砂 : (表乾密度 2.57g/cm<sup>3</sup>)

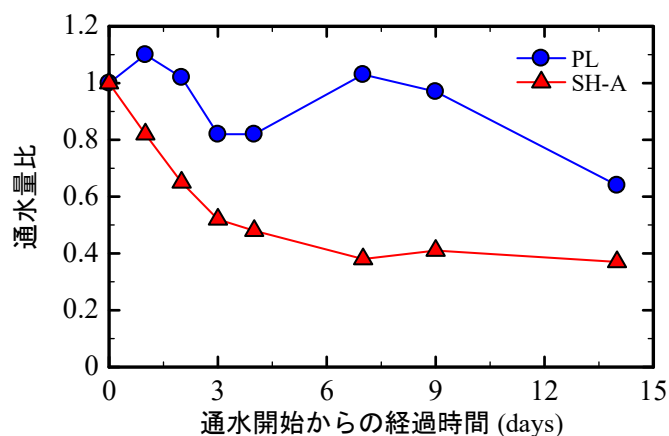


図 4.4-3 ひび割れ通水試験結果 (PL と SH-A のケース)

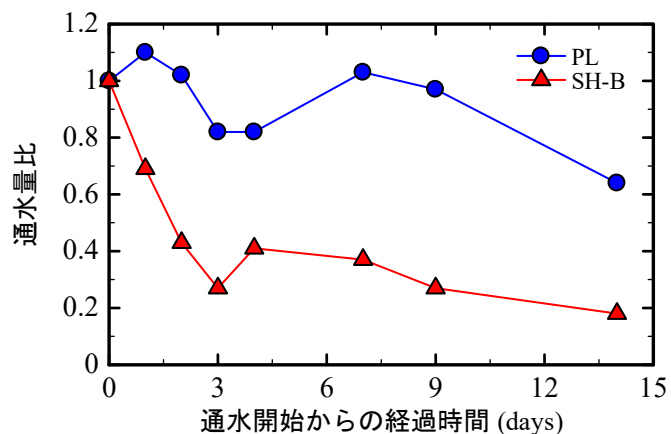


図 4.4-4 ひび割れ通水試験結果 (PL と SH-B のケース)

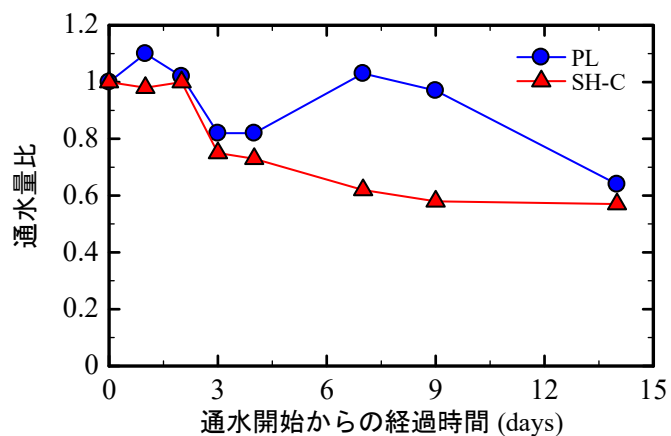


図 4.4-5 ひび割れ通水試験結果 (PL と SH-C のケース)

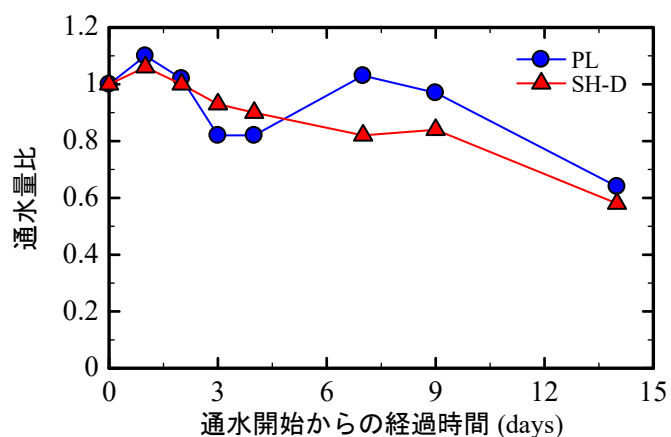


図 4.4-6 ひび割れ通水試験結果 (PL と SH-D のケース)

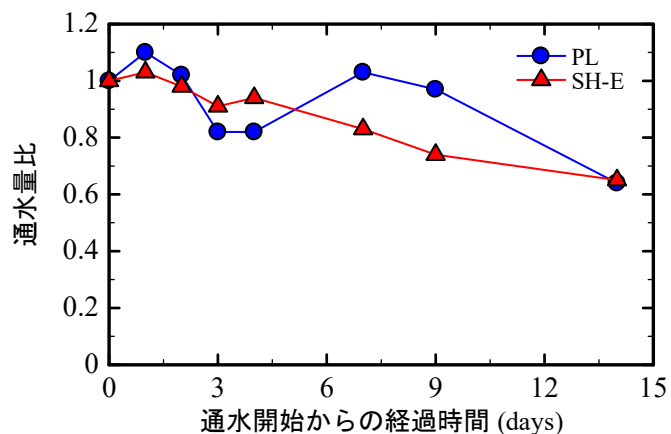


図 4.4-7 ひび割れ通水試験結果 (PL と SH-E のケース)

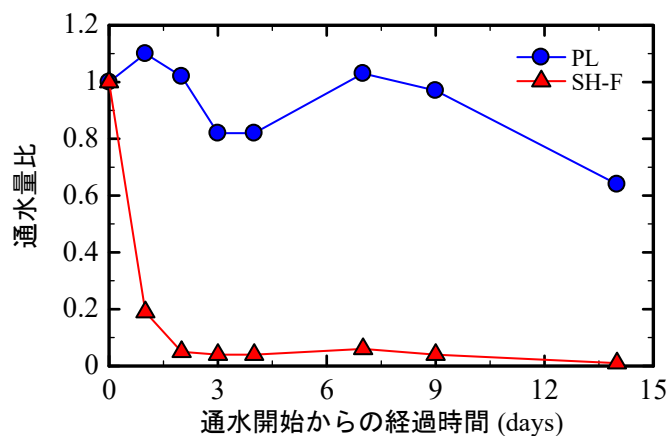


図 4.4-8 ひび割れ通水試験結果 (PL と SH-F のケース)

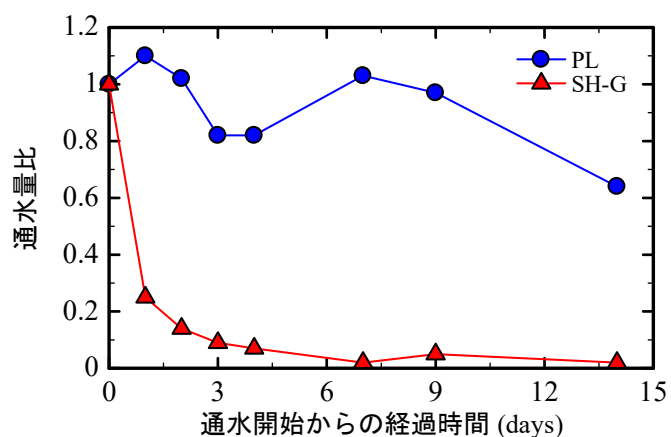


図 4.4-9 ひび割れ通水試験結果 (PL と SH-G のケース)

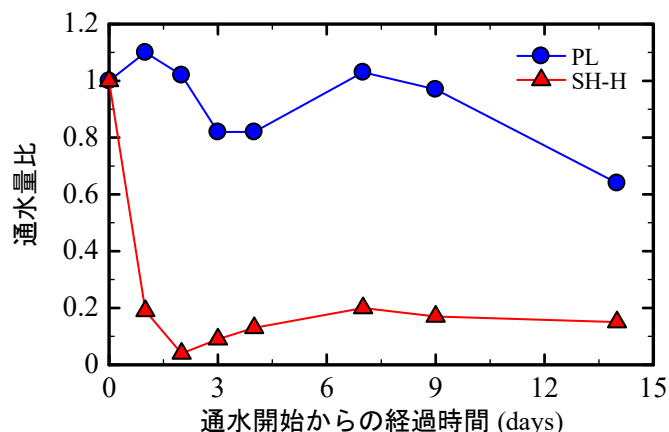


図 4.4-10 ひび割れ通水試験結果 (PL と SH-H のケース)

図 4.4-3～4.4-10 は PL との対比が可能ないように図示しているため、それぞれの自己治癒材料を使用した場合の性能が理解し易い。また、これらの結果は、同じ比較対象である PL を基準に性能を見比べるため、仮に PL を併記せずに SH-A から SH-H の結果のみを図示してもそれぞれの自己治癒効果を比較し易い状況にある。ただし、ここで議論すべき評価指標とは、評価試験の実施日が異なり、比較対象が異なった試料となった場合でも材料間の良否、優劣が判断し易い数値を意味している。この場合、自己治癒材料を混和したケースと無混和のケースの通水比の差を取ることも一つの解決手段となり得るが、その差が持つ意味が極めて曖昧となる。すなわち、自己治癒効果が良くない場合はその差は小さくなるが、自己治癒効果に優れる場合はその差が幾つになれば良いかといった議論が残される。

そこで、自己治癒効果の評価指標を自己治癒指数 ( $I_{SH}$ : Index of self-healing) と定義し、式(4.3)のように表すこととした。

$$I_{SHi} = \frac{W_{PLi} - W_{SHi}}{W_{PLi}} \quad (4.3)$$

ここに、 $I_{SHi}$ : 通水開始から経過時間  $i$  日における自己治癒指数、 $W_{PLi}$ : 比較対象となる自己治癒材料無混和試料の通水開始から経過時間  $i$  日の通水量比、 $W_{SHi}$ : 自己治癒材料混和試料の通水開始から経過時間  $i$  日の通水量比

式(4.3)に示した評価指標によって自己治癒効果を表すことで、自己治癒材料の効果が全く望めない場合には、その数値が“0”もしくは負の値となる一方で、自己治癒効果に優れ、ひび割れの通水（漏水）を止めるような場合は、その数値は“1.0”となる。自己治癒材料としての理想形は、評価指標が早い段階で“1.0”となり、その値が継続していくことである。

図 4.4-11～4.4-18 に図 4.4-3～4.4-10 の試験結果を整理し、自己治癒指数の経時変化を求めたものを示す。SH-F, SH-G, SH-H の自己治癒指数は 1.0 に近い数値を推移しており、他の材料に比べると自己治癒効果が高いと言える。ただし、その中でも SH-F は  $i=14$  日で  $I_{SHi}=1.0$  となり、ひび割れ間の通水（漏水）停止が認められる。また、SH-H は  $i=2$  日で  $I_{SHi}$  が 1.0 に近づくが、その後、 $I_{SHi}$  の値が下がっている。自己治癒材料に求められる効果として、通水もしくは漏水の止水性が継続することが望ましく、SH-H の  $I_{SHi}$  の推移は自己治癒本来の効果としては不十分である。一方、SH-D, SH-E に関して、 $I_{SHi}$  が負の値となっており、自己治癒材料の設計自体を見直す必要があるといった判断になり得る。具体的には、これら自己治癒材料に含まれる水和抑制剤の量が過剰であり、低反応活性セメントもしくは未水和セメントの水和による自己治癒効果を打ち消しているため、水和抑制剤の量を減じるといった判断に繋がる。

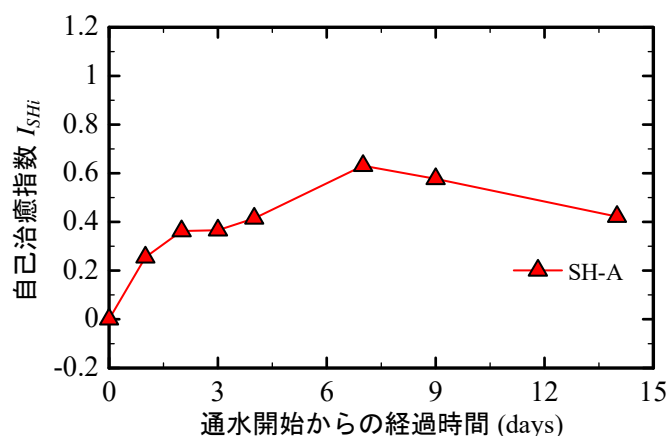


図 4.4-11 自己治癒指数の経時変化 (SH-A)

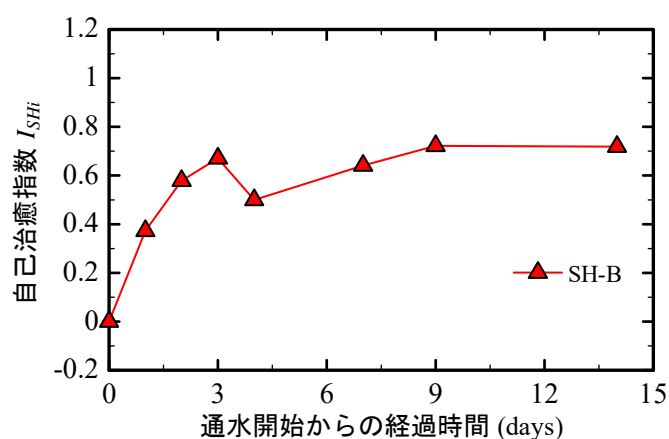


図 4.4-12 自己治癒指数の経時変化 (SH-B)



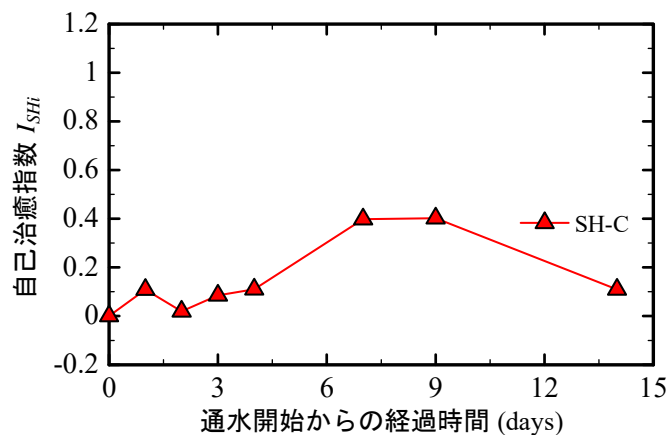


図 4.4-13 自己治癒指数の経時変化 (SH-C)

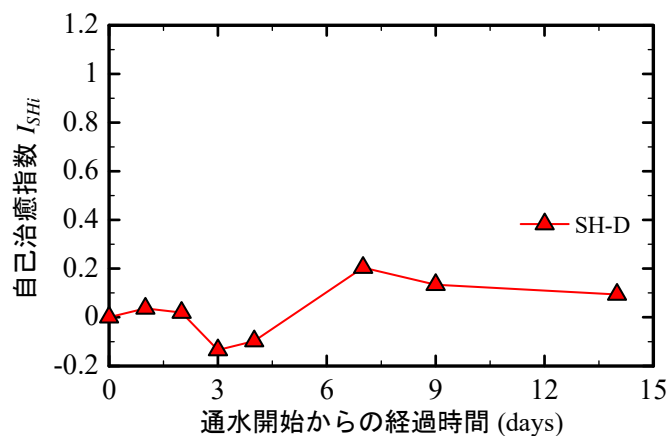


図 4.4-14 自己治癒指数の経時変化 (SH-D)

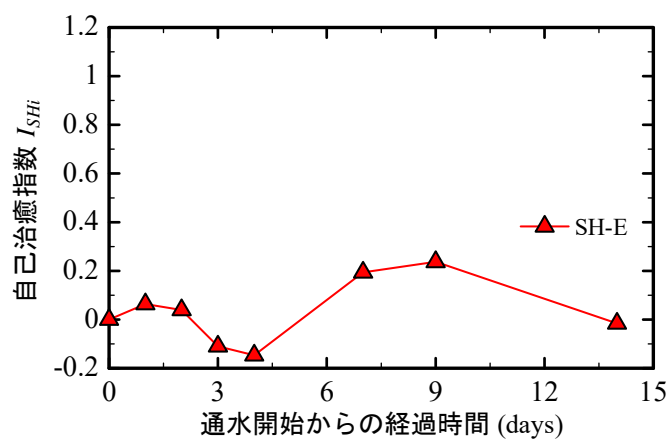


図 4.4-15 自己治癒指数の経時変化 (SH-E)

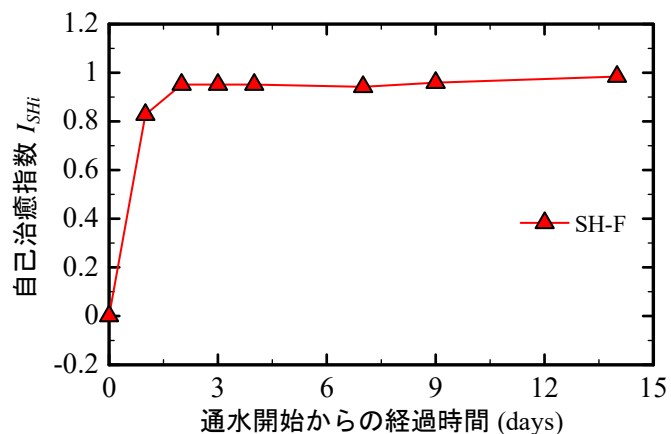


図 4.4-16 自己治癒指数の経時変化 (SH-F)

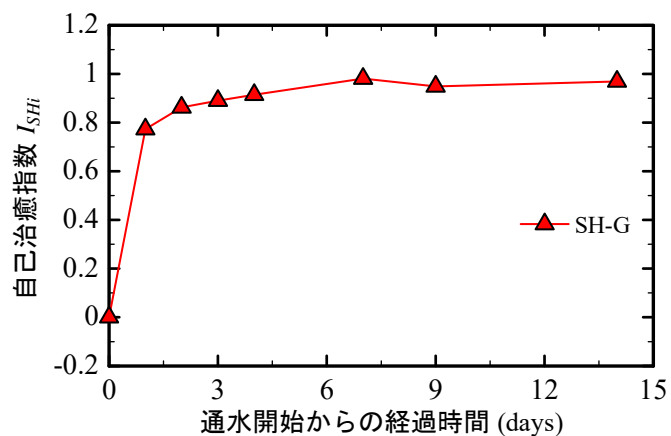


図 4.4-17 自己治癒指数の経時変化 (SH-G)

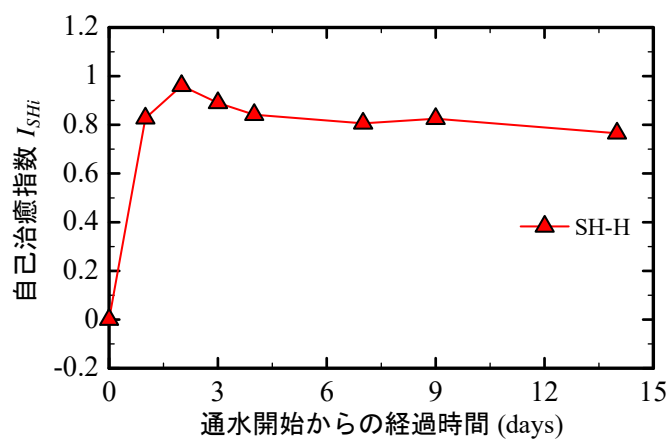


図 4.4-18 自己治癒指数の経時変化 (SH-H)

以上より、自己治癒効果の評価指標を新たに提案したことによって自己治癒材料の良否、優劣を容易に比較できるようになったと考えられる。また、自己治癒材料の設計を見直す際にも自己治癒指数  $I_{SHi}$  は活用できると考えられる。しかしながら、自己治癒指数がどの程度の値であれば自己治癒材料の設計を見直すなど、自己治癒材料の効果を判断するには評価基準を設ける必要がある。そこで、表 4.4-3 に経過時間  $i$  日における自己治癒指数の評価基準（案）を示す。表に示した評価基準（案）を活用することにより、さらに自己治癒材料の良否、優劣を比較することが可能と考えられる。今回示した評価基準（案）の自己治癒指数の範囲はあくまで暫定的なものであるため、今後様々な自己治癒材料のデータを蓄積し、評価基準を定めていくことが課題として挙げられる。

表 4.4-3 自己治癒指数の評価基準（案）

経過時間 $i$ 日における 自己治癒指数の範囲	自己治癒材料の効果
$I_{SH28} = 1.0$	完全止水
$0.75 < I_{SH28} < 1.0$	A
$0.25 < I_{SH28} \leq 0.75$	B
$0 < I_{SH28} \leq 0.25$	C
$I_{SH28} \leq 0$	なし

#### 4.5 まとめ

本章では、ひび割れからの通水量に基づく自己治癒効果の試験方法と評価指標を提案することを目的に、普通モルタルを対象に各種試験条件が通水量に及ぼす影響を実験的に検討し、得られた結果から自己治癒効果の試験方法を提案した。さらに、自己治癒材料の良否もしくは優劣を判断するのに活用できる評価指標について検討した。以下に、本研究の範囲で得られた結果を示す。

- (1) 割裂面にフッ素樹脂シートを設置することによって、供試体の内部ひび割れ幅は表面ひび割れ幅を概ね再現できることが確認された。
- (2) 初期通水量は水頭差の増加に伴って、増加する傾向を示した。この傾向は、表面ひび割れ幅が増加するほど顕著であった。
- (3) 通水量比の結果から、ひび割れ導入までの養生期間が長くなる、すなわち未水和セメントの残存量が少なくなっても、通水量比の低下が小さくなるとは限らなかった。これは、通水量比の変化が未水和セメントの量だけでなく、割裂面の凹凸や空隙に加えて、モルタル内部から生じる気泡や供給水中の溶存空気が複合的に作用した影響と考えられる。
- (4) 自己治癒効果の試験方法としては、「ひび割れ導入までの養生期間 28 日、表面ひび割れ幅 0.2mm 以上、水頭差 100mm、供試体厚さ 30mm、溶存酸素量 95-98%の供給水」を提案した。
- (5) 提案した評価試験方法により、自己治癒材料を用いたモルタルの自己治癒効果が評価可能と考えられる。
- (6) 自己治癒効果の試験方法に加えて、自己治癒効果の評価指標を提案した。この評価指標を活用することによって、自己治癒材料自体の性能を判断することが可能となり、自己治癒材料間の良否や優劣が簡便に比較できる。

#### 第4章の参考文献

- [4.1] 例えば, W.Tang, O.Kardani, H.Cui : Robust evaluation of self-healing efficiency in cementitious materials – A review, *Construction and Building Materials*, Vol.81, pp.233-247, 2015
- [4.2] 佐藤良恵, 小出貴夫, 小田部裕一, 岸利治 : ひび割れの自己治癒機構に関する基礎的検討, 第64回セメント技術大会講演要旨, pp.160-161, 2010
- [4.3] 生駒勇人, 岸利治 : 自己治癒現象に関わるコンクリートのひび割れ初期通水量の急速抑制メカニズムの解明, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.36, No.1, pp.1648-1653, 2014
- [4.4] 佐藤成幸, M.kayondo, 岸利治 : コンクリート中のひび割れを通る液状水からの気泡発生メカニズムに関する研究, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.69, pp.327-334, 2015
- [4.5] C.Edvardsen : Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete, *ACI Materials Journal/July-August*, pp.448-454, 1999
- [4.6] 日本コンクリート工学会 : コンクリート技術の要点'16, pp.102, 2016
- [4.7] 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, 2013
- [4.8] 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書, 日本コンクリート工学会, pp.8-24, 2011
- [4.9] 佐藤良恵, 小田部裕一 : 漏水防止を目的とした自己治癒コンクリートの治癒性能, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.65, pp.312-318, 2011
- [4.10] 濱幸雄, 谷口円, 桂修 : 早強・低熱系セメントおよびフライアッシュを用いたコンクリートの自己修復性能, *日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1*, pp.515-516, 2006
- [4.11] 小田部裕一, 小堺規行, 田沼毅彦 : 自己治癒性断面修復材の性能評価手法に関する一考察, *日本建築学会大会学術講演梗概集 (九州)*, pp.1269-1270, 2016
- [4.12] 齋藤尚, 岸利治 : ひび割れからの通水量に基づく自己治癒性能の評価試験方法の一提案, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.40, No.1, pp.1341-1346, 2018

---

## 第 5 章 徐放材料でコーティングした自己治癒材料を用いたモルタルの自己治癒性状

---

### 5.1 はじめに

第 3 章では、従来の自己治癒材料の課題であった流動性の低下の抑制，自己治癒効果の温存性の確保のために，有機系材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料を用いたモルタルの性状を検討し，自己治癒・修復技術への簡易コーティング適用の可能性を示した．また，第 4 章では，ひび割れからの通水量に基づく自己治癒効果の試験方法と評価指標を提案することを目的に実験的検討を行い，自己治癒効果を評価可能な試験方法を提案するとともに，新たに自己治癒指数と定義した指標を用いることによって，既往の研究では示されていなかった自己治癒材料の効果を評価することができ，新たな評価指標として適用できる可能性を示した．

本章では，自己治癒材料の構成として，第 3 章では自己治癒成分に普通ポルトランドセメントのみを用いて検討を行ってきたが，膨張材やベントナイトを追加して自己治癒効果の更なる検討を行った．なお，自己治癒効果の検討にあたっては，第 4 章で提案した試験方法を用いて行い，さらに通水試験から得られた結果から自己治癒指数を算出し，本研究の自己治癒材料の効果について検証した．

### 5.2 実験概要

#### (1) 自己治癒材料

表 5.2-1 に自己治癒材料に用いた材料を示す．自己治癒成分には，普通ポルトランドセメント（普通セメント），エトリンガイト・石灰複合系膨張材（以下，膨張材），Na 型ベントナイト（以下，ベントナイト），石灰石微粉末の 4 種類を用いた．自己治癒成分に期待する効果としては，既往の文献を参考に，普通セメントでは水和物の生成，膨張材では水和物の生成および追加膨張，ベントナイトでは吸水膨潤と設定した．なお，石灰石微粉末は不活性な粉体であるため，自己治癒としての効果はほとんどないと想定されるが，比較として検討に加えた．一方，徐放成分には，第 3 章で提案した固体の界面活性剤，液体の多価アルコールの 2 種類を用いた．

表 5.2-2 に自己治癒材料の構成を示す。自己治癒材料は、セメント系、膨張材系、ベントナイト系、石灰石微粉末系の 4 つに区分し、いずれの系においても界面活性剤または多価アルコールを徐放成分として用いた自己治癒材料を作製した。なお、各系において、自己治癒成分単体の効果を確認するために、徐放成分を用いていない場合についても検討に加えた。膨張材系の自己治癒材料については、徐放成分の比率、すなわち HLB を 2 種類変化させたものについても検討した。

自己治癒材料の作製方法は、第 3 章の 3.5 節と同様に、固体の徐放成分の場合には自己治癒成分と界面活性剤の合計が 1000g になるように計量した後に練り鉢に入れて、容量 1.5L のホバートミキサで 30 秒間練り混ぜ、練り鉢ごと 80℃の炉乾燥機に入れ、固体の徐放成分が溶融した後に 1 分間練り混ぜることを 3~4 回繰り返して作製した。一方、液体の徐放成分の場合には、自己治癒成分と多価アルコールの合計が 1000g になるように計量した後に練り鉢に入れて、容量 1.5L のホバートミキサで 2 分間練り混ぜて作製した。

表 5.2-1 自己治癒材料に用いた材料

自己治癒材料	
自己治癒成分	徐放成分
普通ポルトランドセメント エトリンガイト・石灰複合系膨張材 Na 型ベントナイト 石灰石微粉末	界面活性剤 (固体 : A) 界面活性剤 (固体 : B) 多価アルコール (液体 : C)

表 5.2-2 自己治癒材料の構成

区分	略号	自己治癒材料の質量割合 (mass%)			
		自己治癒成分	徐放成分		
			A	B	C
セメント系	OPC 単体	100	---	---	---
	SH-OPC	80	12	8	---
膨張材系	EX 単体	100	---	---	---
	SH-EX1	90	8	2	---
	SH-EX2	90	6	4	---
ベントナイト系	SB 単体	100	---	---	---
	SH-SB1	60	24	16	---
	SH-SB2	75	---	---	25
石灰石微粉末系	LSP 単体	100	---	---	---
	SH-LSP	85	9	6	---

(2) モルタルの使用材料および配合

表 5.2-3 にモルタルの使用材料を, 表 5.2-4 にモルタルの配合を示す. 配合は,  $W/C=50\%$ ,  $S/C=2.5$ , AE 減水剤添加量  $C \times 0.6\%$  一定のもと, 自己治癒材料の種類および添加量を変化させた計 19 ケースとした. なお, 自己治癒材料の添加量は, セメント系では  $80, 150, 300\text{kgm}^3$ , 膨張材系では  $20, 40\text{kgm}^3$ , ベントナイト系では  $80, 150, 300\text{kgm}^3$ , 石灰石微粉末系では  $80, 150, 300\text{kgm}^3$  とし細骨材の一部に容積置換して用いた.

モルタルの製造は  $20^\circ\text{C}$  の恒温室で行い, 容量 1.5L または 20L のホバートミキサを用いて 1 バッチあたりの練混ぜ量を 1.0L または 3.0L とした. モルタルの練り混ぜは図 5.2-1 に示す方法で行った. 自己治癒材料は, アジテータ車から投入することを想定し, 練上ったモルタルに投入して 30 秒間練り混ぜた.

表 5.2-3 モルタルの使用材料

区分	材料名	略号	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
セメント	普通ポルトランドセメント	OPC	3.15
水	上水道水	W	1.00
細骨材	静岡県掛川市産 山砂	S	2.57
自己治癒材料	表 5.2-2 の材料	SH	-
混和剤	AE 減水剤 (標準形, 高機能タイプ)	AD	-

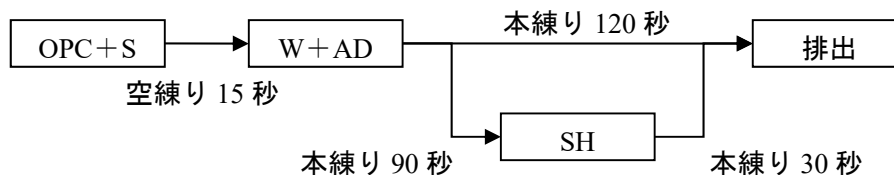


図 5.2-1 モルタルの練混ぜ方法



表 5.2-4 モルタルの配合

配合 No.	自己治癒材料		W/C (%)	S/C	単体量 (kg/m <sup>3</sup> )				AD (C×%)
	記号	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )			W	C	SH	S	
1	---	0	50	2.5	267	533	0	1334	0.60
2	OPC 単体	80	50	2.5	260	519	80	1298	0.60
3	SH-OPC	80	50	2.5	259	517	80	1293	0.60
4		150	50	2.5	251	503	150	1257	0.60
5		300	50	2.5	236	472	300	1179	0.60
6	EX 単体	40	50	2.5	267	533	40	1300	0.60
7	SH-EX1	20	50	2.5	267	533	20	1316	0.60
8		40	50	2.5	267	533	40	1298	0.60
9	SH-EX2	20	50	2.5	267	533	20	1316	0.60
10		40	50	2.5	267	533	40	1298	0.60
11	SB 単体	80	50	2.5	258	516	80	1291	0.60
12	SH-SB1	80	50	2.5	255	510	80	1275	0.60
13		150	50	2.5	245	490	150	1225	0.60
14		300	50	2.5	223	447	300	1117	0.60
15	SH-SB2	80	50	2.5	267	533	80	1241	0.60
16		150	50	2.5	267	533	150	1159	0.60
17		300	50	2.5	267	533	300	984	0.60
18	LSP 単体	80	50	2.5	258	517	80	1292	0.60
19	SH-LSP	80	50	2.5	257	515	80	1287	0.60
20		150	50	2.5	250	499	150	1248	0.60
21		300	50	2.5	232	465	300	1162	0.60

### (3) 測定項目

表 5.2-5 にモルタルの測定項目を示す。

フレッシュ性状は、練上り直後のモルタルを用いて、モルタルフロー、空気量およびモルタル温度を測定した。

強度性状は、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$  の円柱供試体を作製し、材齢 1 日に脱型した後に標準養生を行い、材齢 7 日および 28 日に圧縮強度を測定した。

自己治癒性状は、通水試験により評価した。供試体は、第 4 章で提案した方法と同様に、 $\phi 100\text{mm} \times$  厚さ  $30\text{mm}$  の円柱とし、供試体数は 1 ケース当たり 2 体とした。供試体の作製手順を以下に示す。 $\phi 100 \times 200\text{mm}$  の軽量鋼製型枠内に、長さ  $200\text{mm}$  のポリスチレン製 L 型アングル（断面  $10 \times 10 \times$  厚さ  $1\text{mm}$ ）を対になるように 2 本設置し、供試体側面の鉛直方向に切欠きを設けることによって、割裂引張試験によるひび割れが供試体断面の中心付近に発生しやすいようにした。供試体は、材齢 28 日まで温度  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  の恒温室で封かん養生を行った。脱型した供試体は厚さ  $30\text{mm}$  になるようにコンクリートカッターで切断し、割裂引張試験を行って、完全に破断させた。供試体割裂面の微粉は自己治癒現象における目詰まりを期待できる存在となるが、各供試体の微粉の量が異なると、通水量の変化にも影響を与えると判断し、割裂面に付着した微粉はホウキを用いて取り除いた。その後、割裂面に  $10\text{mm}$  角にカットした厚さ  $0.3\text{mm}$  のフッ素樹脂シートを複数枚設置して供試体を組み合わせ、さらにステンレス製ホースクランプを用いて結束することで  $0.3\text{mm}$  の表面ひび割れ幅が再現できるように調整した。その後、 $100\text{mm}$  の水頭差が確保できるようにオーバーフロー孔を設けた内径  $75\text{mm}$  の硬質塩化ビニル製パイプ（以下、塩ビ管）を供試体上面に取り付け、通水試験に供した。なお、供試体側面および供試体上面と塩ビ管の設置面はシリコーン樹脂にてコーティングし、通水試験時に漏水しないように施した。

表面ひび割れ幅は、通水実験開始前にデジタルマイクロSCOPE（倍率 100 倍）を用いて計測した。測定数は供試体 1 体あたり 9 点とした。

通水実験は、供試体をステンレス製グレーチング上に設置し、通水量の測定中は給水タンクから塩ビ管内に常時水を供給し、所定の水頭差を一定に保った状態で 5 分間の通水量を測定した。通水実験の状況を写真 4.2-3 に示す。通水実験は、開始日の通水量を初期通水量（0 日）として、以降 7, 14, 28, 56, 91, 182 日の材齢で通水量を測定した。なお、各材齢で通水量の測定が終了した供試体は、次の測定材齢まで温度  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  の水中環境下で静置させた。通水実験の供給水には、あらかじめコンテナ容器に上水道水を汲み置き、ポータブル溶存酸素計で計測した溶存酸素量が 95~98%、すなわち過飽和状態でない水を用いた。これは、過飽和状態の供給水を用いることでひび割れ内に気泡が発生し、通水開始直後に急速な通水量の減少が生じる現象[5.1, 5.2]を避けるためである。

表 5.2-5 モルタルの測定項目

区分	項目	備考
フレッシュ性状	モルタルフロー	15 打フロー
	空気量	質量法
	モルタル温度	デジタル式温度計
強度性状	圧縮強度	寸法：φ50×100mm，材齢：7, 28 日
ひび割れ性状	表面ひび割れ幅	デジタルマイクロスコープで 9 点計測
自己治癒性状	通水量	寸法：φ100×30mm 試験条件：①ひび割れ導入までの養生期間 28 日 ②表面ひび割れ幅 0.3mm ③水頭差 100mm ④供試体厚さ 30mm 供給水：溶存酸素量 95～98%の水 通水試験条件：5 分間の通水量を測定 通水材齢：1, 7, 14, 28, 56, 91 日 ※通水試験以外は常時水中浸漬

### 5.3 実験結果

#### (1) フレッシュ性状

図 5.3-1～図 5.3-4 にモルタルフローの測定結果を示す。図中の破線はプレーンモルタルのモルタルフロー（測定値 240mm）の結果を示す。図より、セメント系の場合には自己治癒材料の添加量が増加するに伴って、モルタルフローが若干低下するが大きな流動性の低下は認められなかった。膨張材系の場合には、自己治癒材料の添加量が増加しても、モルタルフローが概ね同程度であった。ベントナイト系の場合には、ベントナイトを単体で用いたケース（SB 単体）は練り混ぜができなかったため、試験は行わなかった。一方、界面活性剤または多価アルコールを徐放成分として用いると、SB 単体と比較して練り混ぜを行うことができた。しかしながら、プレーンモルタルと比較すると、自己治癒材料の添加量の増加に伴って、モルタルフローが低下する傾向が認められた。石灰石微粉末系の場合には、自己治癒材料の添加量が増加しても、モルタルフローが概ね同程度であった。

以上より、セメント系、膨張材系および石灰石微粉末系自己治癒材料のケースでは、大きな流動性の低下も認められず、従来の課題として挙げた流動性については問題にないと考えられる。一方、ベントナイト系自己治癒材料のケースでは、ベントナイトを単体で用いたケースと比較すると、流動性の改善は認められたが、その他の自己治癒材料よりは流動性の低下が確認された。このため、ベントナイト系自己治癒材料を用いる場合には、流動性が低下することも認識した上で用いることが必要と考えられる。

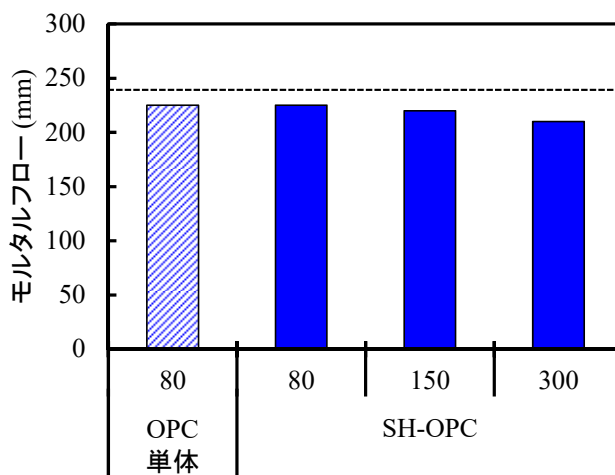


図 5.3-1 モルタルフローの測定結果（セメント系）

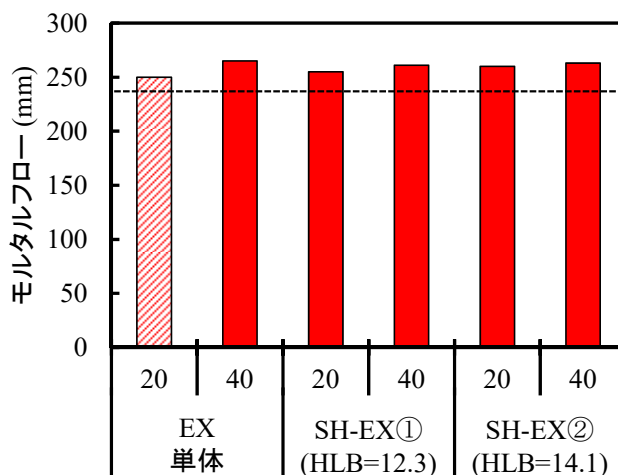


図 5.3-2 モルタルフローの測定結果（膨張材系）

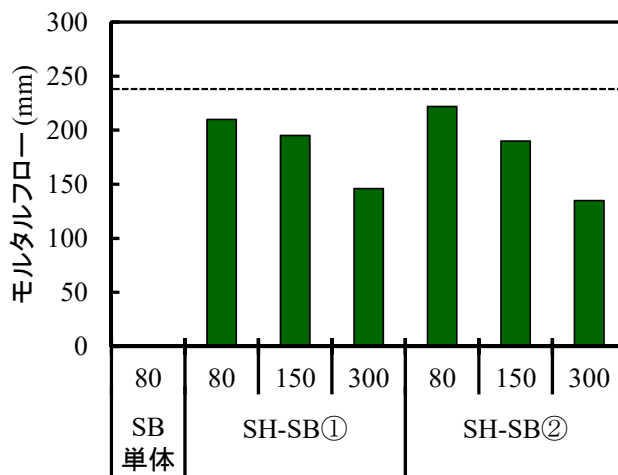


図 5.3-3 モルタルフローの測定結果（ベントナイト系）

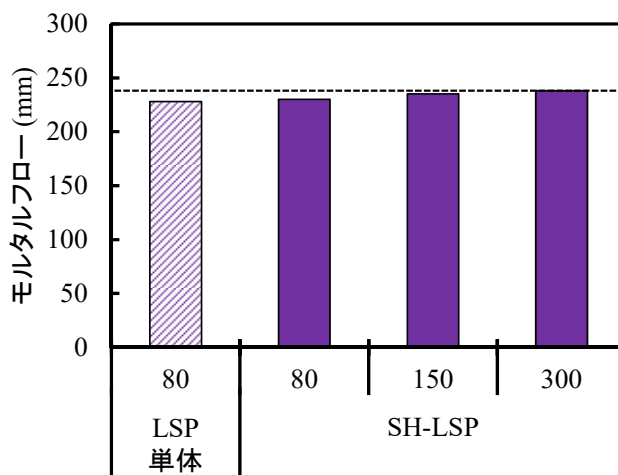


図 5.3-4 モルタルフローの測定結果（石灰石微粉末系）

(2) 強度性状

図 5.3-5～図 5.3-8 に圧縮強度の測定結果を示す。図中の破線はプレーンモルタルの 28 日圧縮強度（測定値  $47.4\text{N/mm}^2$ ）の結果を示す。図より，セメント系および膨張材系の場合には，自己治癒材料の添加量の増加に伴って，圧縮強度が低下する傾向を示した。しかしながら，圧縮強度の低下割合は 10～20%程度であるため，水セメント比を調整することで問題なく使用できる範囲と考えられる。ベントナイト系の場合には，モルタルフローと同様に，圧縮強度が大きく低下する傾向を示した。特に，徐放成分として界面活性剤を用いたケースにおいてその傾向は顕著となった。これほど圧縮強度が低下した要因は，ベントナイトのような水和に寄与しない材料を用いているため，圧縮強度に影響を及ぼしたと考えられる。石灰石微粉末系の場合には，モルタルフローの結果とは異なり，自己治癒材料の添加量の増加に伴って，大きく低下する傾向を示した。これは，ベントナイト系と同様に，石灰石微粉末自体が不活性な材料であるため，強度に寄与しないことが影響したと考えられる。

以上より，圧縮強度については，いずれの自己治癒材料を用いたケースにおいても，自己治癒材料の添加量の増加に伴って，低下する傾向を示した。セメント系および膨張材系の場合には，圧縮強度が大きく低下していないため，水セメント比で強度を調整することが可能と考えられるが，ベントナイト系や石灰石微粉末系の場合には自己治癒材料の添加量が増加すると圧縮強度が大きく低下してしまうため，自己治癒性状などその他の性能を踏まえて添加量を設定する必要があると考えられる。

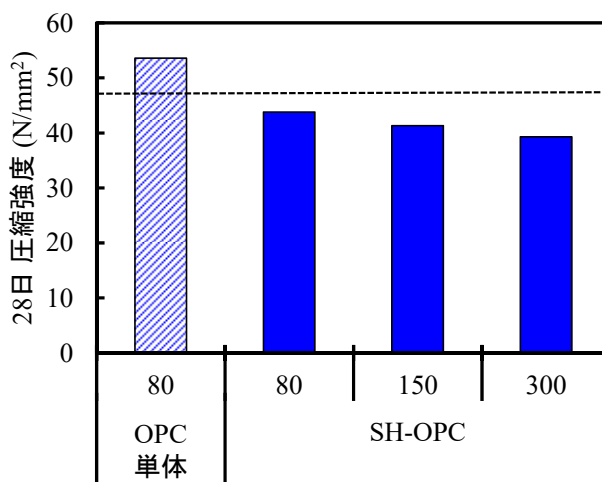


図 5.3-5 圧縮強度の測定結果（セメント系）

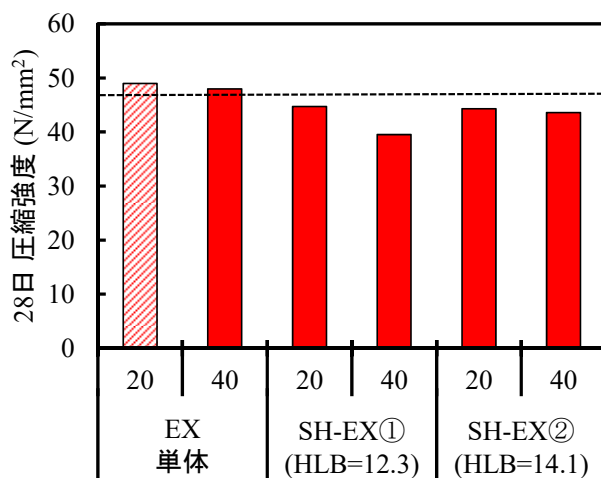


図 5.3-6 圧縮強度の測定結果 (膨張材系)

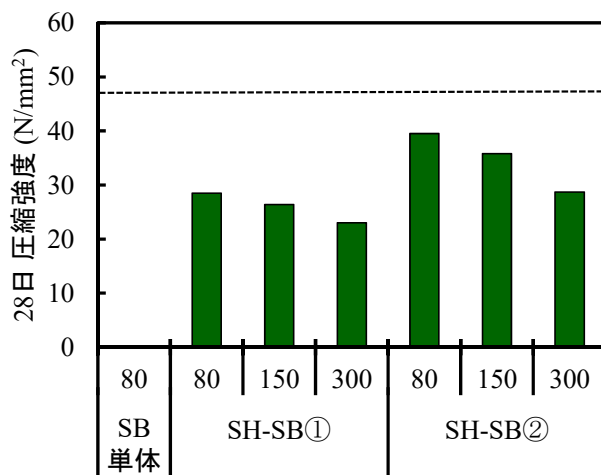


図 5.3-7 圧縮強度の測定結果 (ベントナイト系)

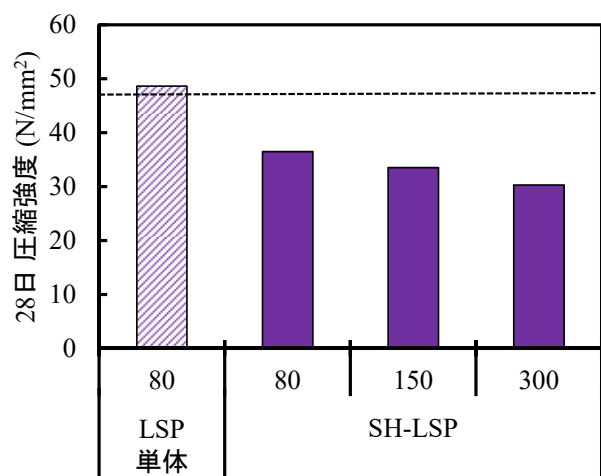


図 5.3-8 圧縮強度の測定結果 (石灰石微粉末系)

### (3) 自己治癒性状

図 5.3-9～図 5.3-12 に通水量比の経時変化を示す。

セメント系の場合には、普通セメントを単体で用いたケース（OPC 単体）はプレーンと同程度の通水量比の変化が生じたため、コーティングしていない普通セメントのみでは表面ひび割れ幅 0.3mm を自己治癒させることは難しい結果となった。一方、界面活性剤でコーティングしたケースでは、添加量  $80\text{kg/m}^3$  ではプレーンと同様の通水量比の変化となったが、添加量  $150, 300\text{kg/m}^3$  では通水量比が大きく低下し、高い自己治癒効果を有することが確認された。しかしながら、添加量が  $150\text{kg/m}^3$  と  $300\text{kg/m}^3$  では通水量比に大差は認められなかったため、モルタルフローや圧縮強度の結果も踏まえて添加量を設定する必要があると考えられる。

膨張材系の場合には、膨張材を単体で用いたケース（EX 単体）は OPC 単体と同様に、プレーンと同程度の通水量比の変化をした。一方、界面活性剤でコーティングしたケースでは、比較的少ない添加量である  $20, 40\text{kg/m}^3$  においても通水量の低下が認められた。特に、添加量が  $40\text{kg/m}^3$  で HLB が 14.1 のケースにおいては、最も通水量の低下が大きくなり、高い自己治癒効果を有する材料であることが確認された。これより、界面活性剤の材料比率を変化させて水への溶解性を調整することは重要であると考えられる。

ベントナイト系の場合には、界面活性剤、多価アルコールのいずれを用いたケースにおいても通水量の低下が大きく生じ、高い自己治癒効果を有することが確認された。また、界面活性剤、多価アルコールを用いた場合は、最終的な通水量の低下は添加量によらず同程度であることが確認された。特に、多価アルコールを用いた場合は、初期の通水量の低下から添加量によらず同様の挙動をしており、添加量の増加によってモルタルフローおよび圧縮強度の低下を考慮すると、添加量としては  $80\text{kg/m}^3$  が望ましいと考えられる。

石灰石微粉末系の場合には、自己治癒材料の添加量が増加しても、プレーンや石灰石微粉末を単体で用いたケース（LSP 単体）とほぼ同じ挙動を示した。これは、上述したように、石灰石微粉末は不活性な材料であることが影響したと考えられる。

以上より、セメント系、膨張材系、ベントナイト系自己治癒材料を用いたケースにおいては、通水量比がプレーンよりも大きく低下し、自己治癒効果を有することが確認できた。その中でも、膨張材系とベントナイト系自己治癒材料は、本実験のように、表面ひび割れ幅 0.3mm のような比較的大きなひび割れ幅に対して評価しても、高い自己治癒効果を有していることを示した。



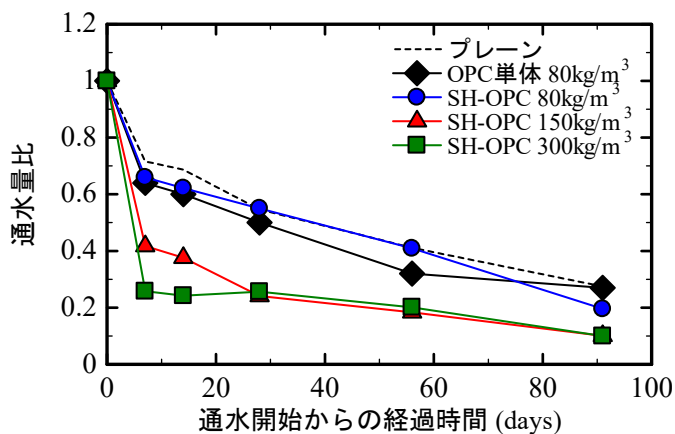


図 5.3-9 通水量比の経時変化 (セメント系)

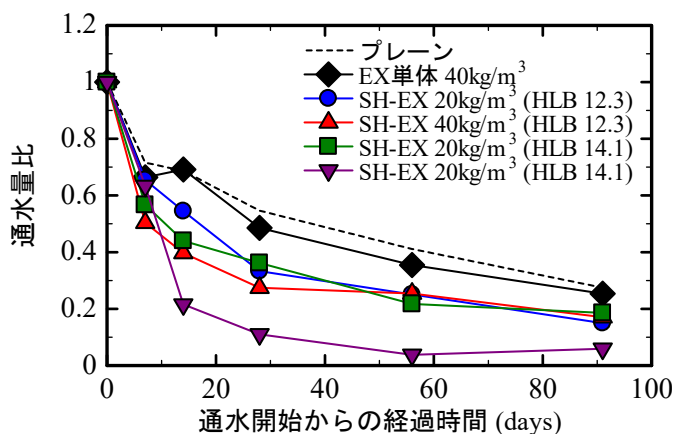
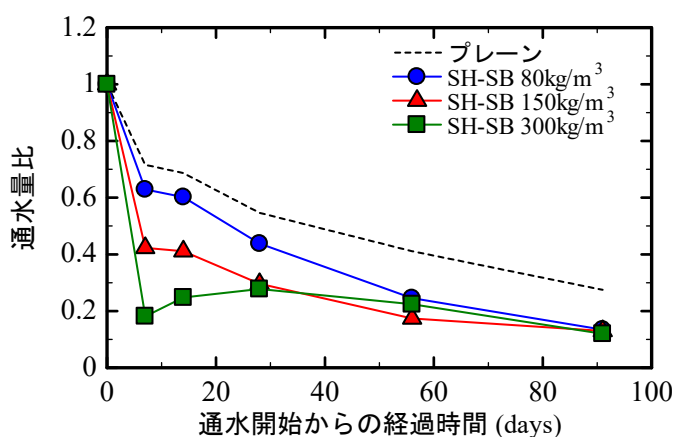
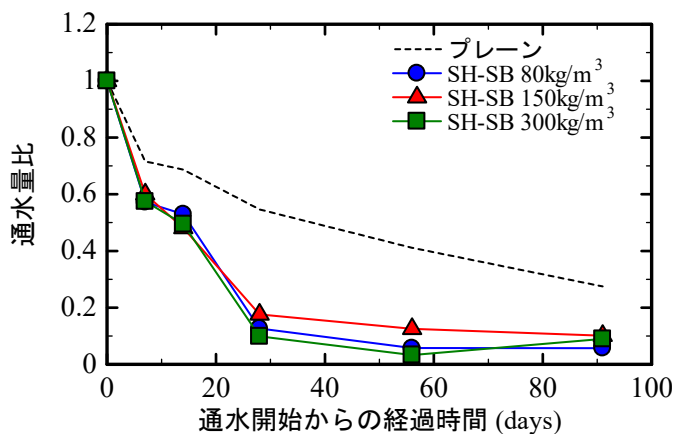


図 5.3-10 通水量比の経時変化 (膨張材系)



(a) 徐放成分/界面活性剤

図 5.3-11 通水量比の経時変化 (ベントナイト系) (その 1)



(b) 徐放成分／多価アルコール

図 5.3-11 通水量比の経時変化（ベントナイト系）（その2）

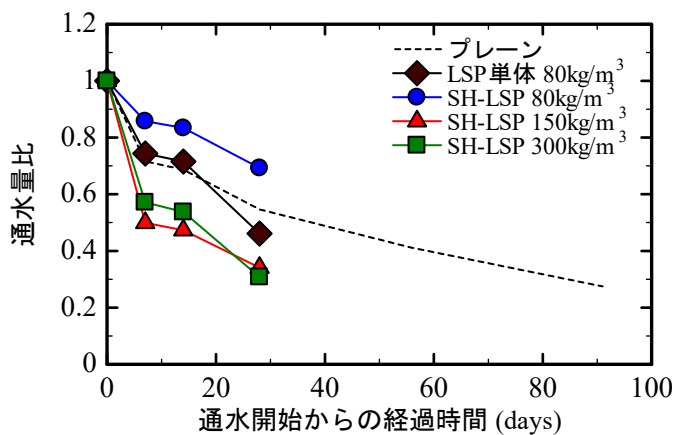


図 5.3-12 通水量比の経時変化（石灰石微粉末系）

(4) 長期間養生した供試体の再通水試験による通水量の変化

本節(3)では通水開始からの経過時間 91 日まで通水試験を行ったが、その後長期間養生した供試体を再通水試験した場合に通水量がどの程度変化するか検討することにした。供試体は膨張材系およびベントナイト系自己治癒材料を用いたものを対象に、通水開始からの経過時間 430~442 日まで水中浸漬を継続し、20°C60%R.H.の環境下で 14 日気中養生した後再度通水試験を行うことにした。通水試験の方法はこれまで行ってきた方法と同様である。

図 5.3-13~図 5.3-14 に膨張材系およびベントナイト系自己治癒材料を用いた場合における再通水試験による通水量比の変化を示す。図より、一部のケースを除いて、20°C乾燥を行うことで通水開始からの経過時間 91 日（水中浸漬 91 日）よりも通水量比が増加していることが確認できる。これは、供試体が乾燥したことにより、ひび割れ幅が大きくなったことが影響と考えられる。しかしながら、プレーンの通水量比に対して比較すると、徐放材料でコーティングした自己治癒材料の通水量比は膨張材系、ベントナイト系ともにプレーンよりも小さくなっていることが確認された。これは、長期間養生しても自己治癒材料の自己治癒効果が残存していると考えた。

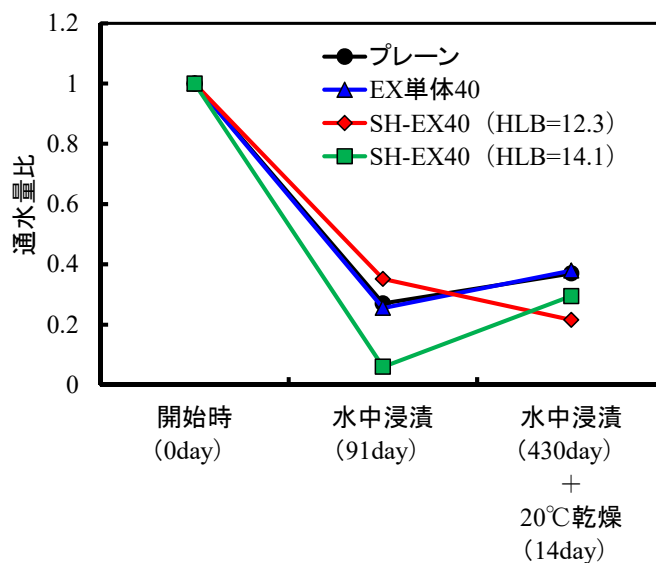


図 5.3-13 再通水試験による通水量比の変化（膨張材系）

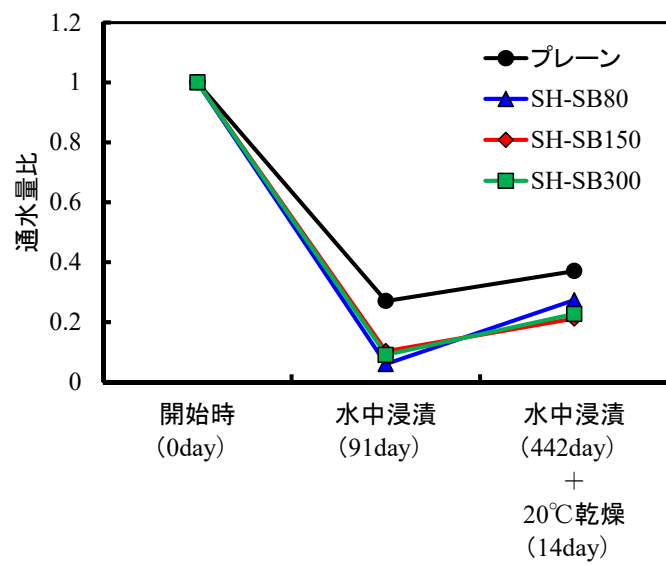


図 5.3-14 再通水試験による通水量比の変化 (ベントナイト系/多価アルコール)

### 5.4 自己治癒指数による評価

本節では、第4章の4.4節で提案した自己治癒指数を用いて、本章で検討した自己治癒材料の効果を検証した。図5.4-1～図5.4-4に自己治癒指数の経時変化を示す。セメント系の場合には、添加量 150, 300kg/m<sup>3</sup> のケースにおいて、自己治癒指数が 0.4～0.6 の範囲推移する結果となった。膨張材系の場合には、添加量が 40kg/m<sup>3</sup> で HLB が 14.1 のケースにおいて、自己治癒指数が 0.8～0.9 と非常に高い値を示した。それ以外のケースでは、自己治癒指数が 0.4 程度となり、セメント系よりも自己治癒指数で比較すると、若干低下する結果となった。ベントナイト系の場合には、界面活性剤を用いたケースでは自己治癒指数が 0.4～0.6、多価アルコールを用いたケースでは自己治癒指数が 0.6～0.8 となり、徐放成分の違いによって差が生じる結果が認められた。

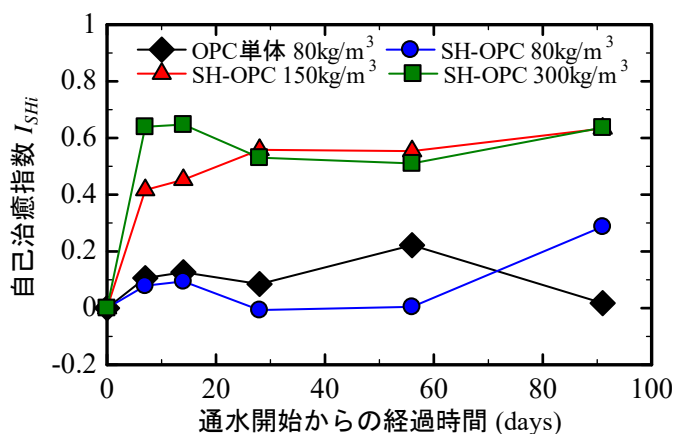


図 5.4-1 自己治癒指数の経時変化（セメント系）

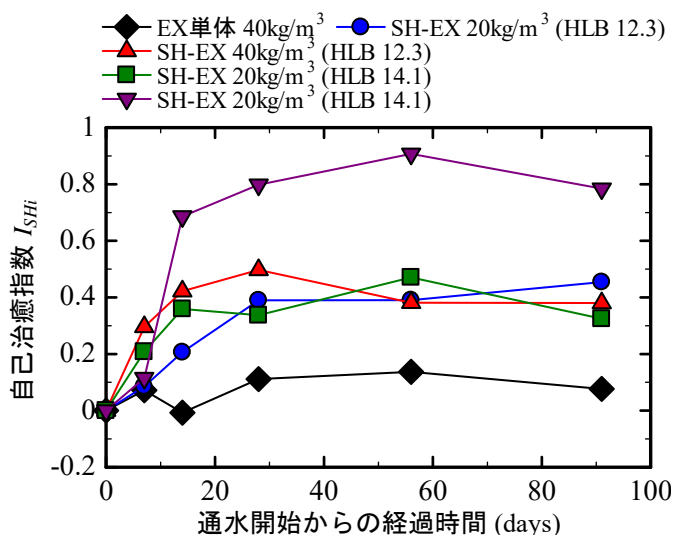
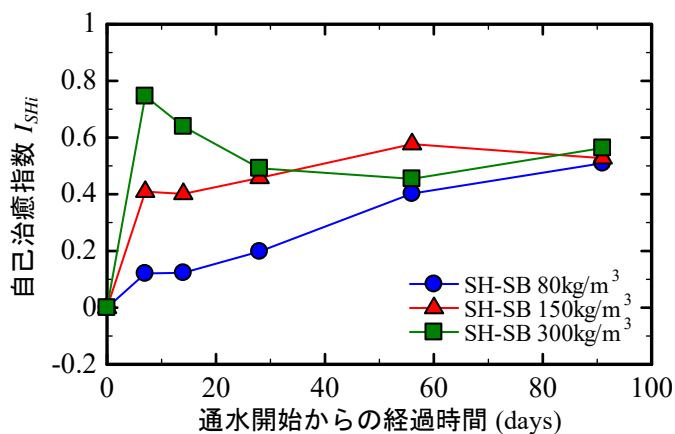
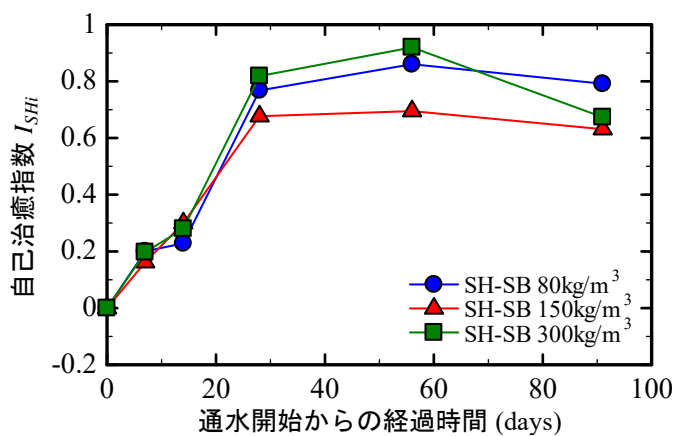


図 5.4-2 自己治癒指数の経時変化（膨張材系）



(a) 徐放成分／界面活性剤



(b) 徐放成分／多価アルコール

図 5.4-3 自己治癒指数の経時変化 (ベントナイト系)

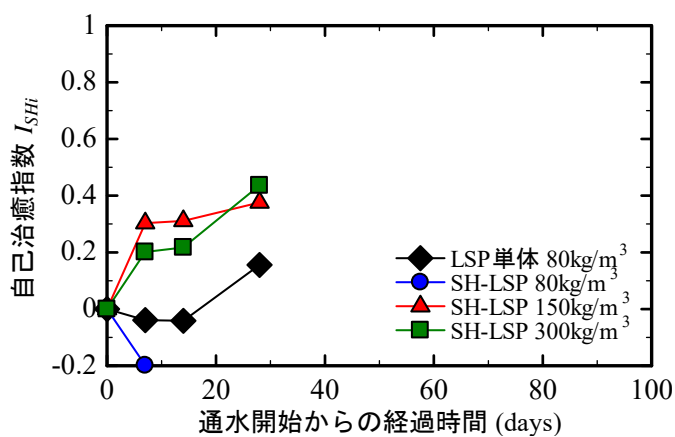


図 5.4-4 自己治癒指数の経時変化 (石灰石微粉末系)

次に、通水開始から28日の通水量比に着目し、各自己治癒材料の自己治癒指数を比較した。図5.4-5に通水開始から28日における自己治癒指数  $I_{SH28}$  を示す。図より、4.4節の表4.4-3で示した自己治癒指数の評価基準を元に比較すると、セメント系では添加量150, 300kg/m<sup>3</sup>のケースで“B”，膨張材系では“A”または“B”，ベントナイト系では“A”，“B”，“C”，石灰石微粉末系では“B”または“効果なし”のいずれかに区分される結果となった。

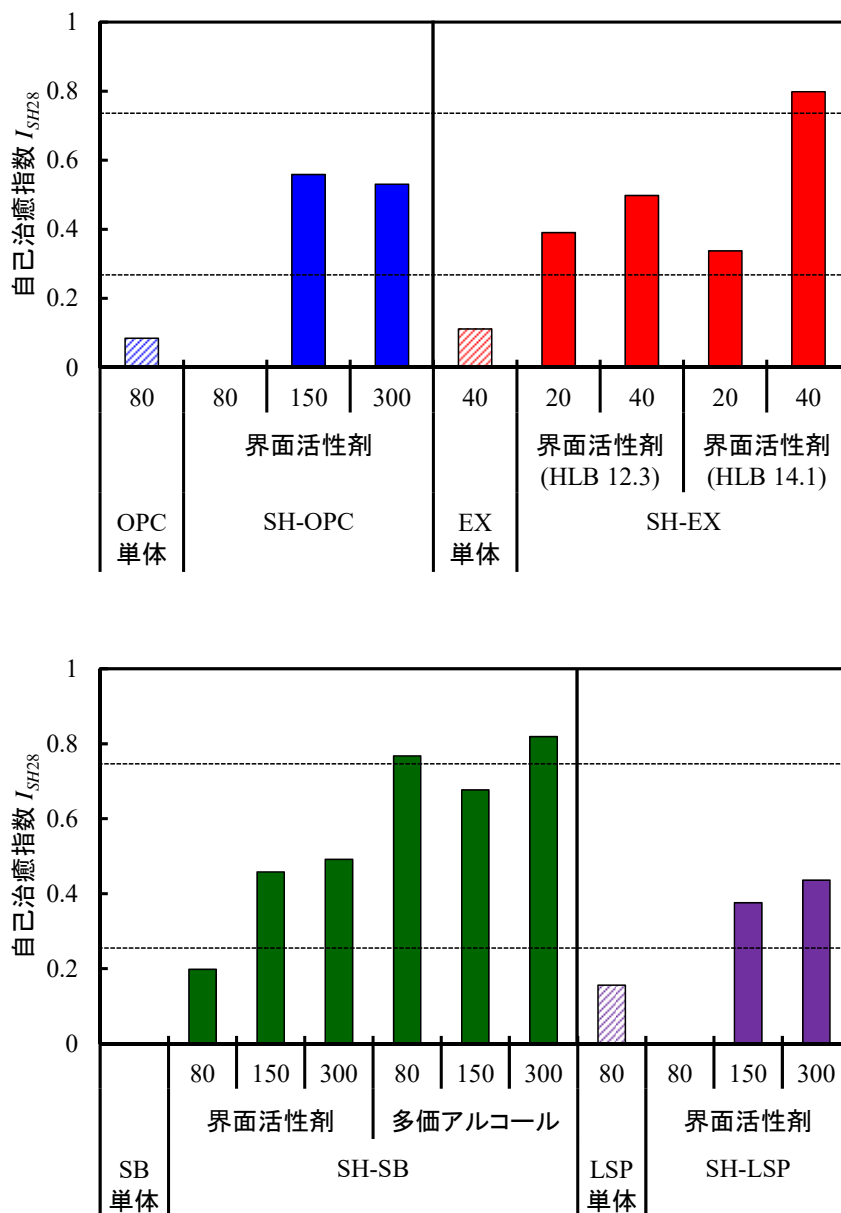


図 5.4-5 通水開始から28日における自己治癒指数  $I_{SH28}$

本章では、表面ひび割れ幅 0.3mm を対象に、自己治癒材料を用いたモルタルの自己治癒効果を評価した。図 5.4-5 に示した結果が既往の研究と比較して、どの程度の自己治癒効果を有するか検討することにした。Biruk[5.3]は、水和反応性を温存させたセメント造粒物を開発している。セメント造粒物は、普通セメントおよびシリカフェームを自己治癒成分として、水および水溶性を示す液体材料を用いて作製している。ここで、水溶性を示す液体材料は、ポリエチレングリコールが用いられている。図 5.4-6 に表面ひび割れ幅 0.3mm で通水試験を行った結果を一例に示す。

Biruk[5.3]の通水試験結果から、通水量比を求め、自己治癒指数を算出し、本章の結果と比較検討した。図 5.5-7 に本研究と既往の研究の自己治癒指数  $I_{SH28}$  を比較したものを示す。本研究の自己治癒材料は代表して、セメント系  $150\text{kg/m}^3$ 、膨張材系  $40\text{kg/m}^3$ 、ペントナイト系  $80\text{kg/m}^3$  の3 ケースについて示した。図より、本研究で得られた自己治癒指数は、既往の研究よりも高い自己治癒指数を示していることが確認できる。そのため、本研究の自己治癒材料は、表面ひび割れ幅 0.3mm に対しても、高い自己治癒効果を有していることが認められた。

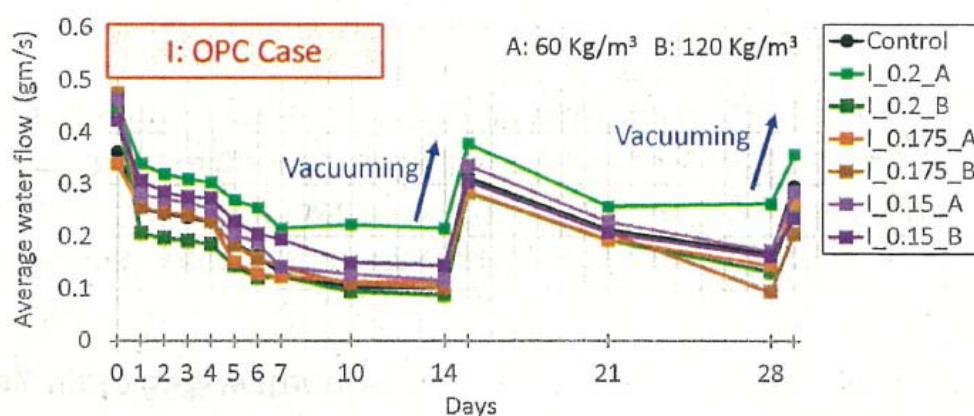


図 5.4-6 既往の研究における表面ひび割れ幅 0.3mm の通水量試験結果例[5.3]



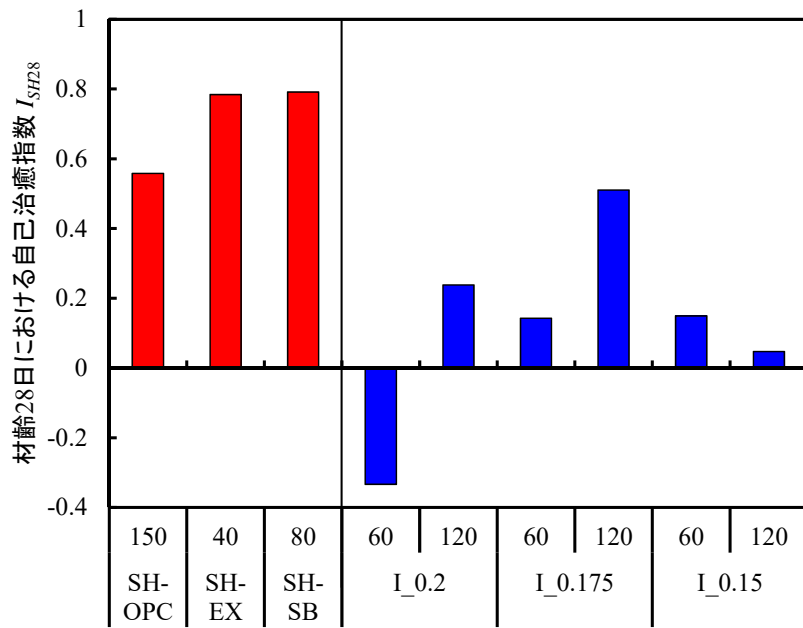


図 5.4-7 本研究と既往の研究の自己治癒指数  $I_{SH28}$  の比較

## 5.5 まとめ

本章では、徐放材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料のフレッシュ性状、強度性状を確認するとともに、第4章で示した試験方法および評価指標を用いて自己治癒効果を評価した。以下に、本章で得られた知見を示す。

- (1) 自己治癒材料の自己治癒成分として、普通ポルトランドセメント、膨張材およびベントナイトを用いることにより、自己治癒材料を用いていないモルタルよりも、ひび割れからの通水量を大幅に低下させることができ、高い自己治癒効果を有することを示した。
- (2) 特に膨張材系自己治癒材料を  $40\text{kg/m}^3$ 、ベントナイト系膨張材を  $80\text{kg/m}^3$  を用いたケースにおいては、表面ひび割れ幅が  $0.3\text{mm}$  と比較的大きなひび割れ幅を対象にしても、高い自己治癒効果を有していることを示した。
- (3) 本研究の自己治癒材料と既往の研究で開発された自己治癒材料を第4章で提案した評価指標である自己治癒指数で評価した結果、本研究で開発した自己治癒材料は、表面ひび割れ幅が  $0.3\text{mm}$  と比較的大きく、厳しい試験方法で評価した場合においても、既往の研究より高い自己治癒効果を有していることが示された。

## 第5章の参考文献

- [5.1] 生駒勇人, 岸利治 : 自己治癒現象に関わるコンクリートのひび割れ初期通水量の急速抑制メカニズムの解明, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1648-1653, 2014
- [5.2] 佐藤成幸, M.kayondo, 岸利治 : コンクリート中のひび割れを通る液状水からの気泡発生メカニズムに関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.327-334, 2015
- [5.3] Biruktawit Taya TAREKEGNE : 自己治癒用混和材として水和反応性を温存させたセメント造粒物の開発, 東京大学博士論文, 2018

---

## 第6章 結論

---

### 6.1 本研究の結論

本研究では、モルタルやコンクリートといったセメント硬化体にひび割れが生じた後、水が供給された際に、セメント硬化体自らひび割れを治癒できる機能を付与する技術を提案することを目的に、自己治癒材料および評価方法の観点から徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発および自己治癒効果の評価方法の提案を行った。徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発は、徐放性を有する有機系材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料を用いることで、自己治癒・修復技術への簡易コーティング適用の可能性を示した。また、本研究で提案した評価方法（試験方法、評価指標）を用いることにより、自己治癒材料の優劣を評価できる可能性を示した。さらに、本研究で高度化を図った自己治癒材料は、表面ひび割れ幅が0.3mmと比較的大きく、厳しい試験方法で評価した場合においても、既往の研究より高い自己治癒効果を有していることが示された。以下に本研究の構成および概要をまとめる。

第1章では、本研究の背景および目的について述べ、本研究の構成を概説した。

第2章では、セメント系自己治癒技術について既往の研究を調査した。既往の研究調査では、自然治癒、自律治癒および自動修復に関する研究事例、ならびに自己治癒効果の試験方法および評価指標に関する研究事例について整理し、セメント系自己治癒材料および自己治癒効果の評価方法に関する技術的課題を示した上で本研究の課題設定を行った。

まず、セメント系自己治癒材料としては、膨潤性粘土鉱物等を含む材料、無機系造粒物、低反応活性セメント、クリンカー骨材など様々な材料が開発されている。膨潤性粘土鉱物等を含む材料および無機系造粒物を例に挙げると、膨潤性粘土鉱物等を含む材料は粘土鉱物を含有するため、コンクリート混練時の流動性が低下することが課題であることを示した。また、無機系造粒物は材料製造時に水を用いるため、造粒物の表面が水和反応し、自己治癒効果の温存性を確保できないことが課題であることを示した。これらの課題に対して、後述する章において徐放材料でコーティングした自己治癒材料の開発を行った。

次に、自己治癒効果の試験方法に関しては、ひび割れからの通水量は試験方法に関して、ひび割れからの通水量はひび割れ導入までの養生期間やひび割れ幅、水頭差など様々な試

験条件の影響を受けると想定されるが、これらの試験条件の影響を体系的に検討した事例はなく、試験方法の提案には課題があることを示した。また、評価指標に関して、自己治癒材料の添加によらず、ある一試験体を対象に通水量や透水係数、ひび割れ治癒率などを用いて評価しているが、自己治癒材の良否や材料間の優劣を評価した事例がないことが課題であることを示した。これらの課題に対して、後述する章において自己治癒効果の試験方法および評価指標の提案を行った。

第3章では、セメント硬化体混練時の流動性低下を改善し、自己治癒効果の温存性を確保するために、徐放性を有する有機系材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料を試作し、その基本的な性能について検討した。本研究の自己治癒材料は、セメントや膨張材などの自己治癒成分と、徐放性を有する有機系材料の徐放成分から構成される。また、本研究の自己治癒材料は、製造時に水を全く用いていないため、自己治癒効果の温存性を確保することが可能と考えられる。上記自己治癒材料を混和したセメント硬化体にひび割れが発生して外部から水分の供給を受けると、有機系材料が水に徐々に溶解することで自己治癒成分が放出され、水和物の析出などの作用により、ひび割れを閉塞して自己治癒することを期待している。

実験では、数種類の徐放成分を示す材料を入手した後に、徐放成分の水溶性評価、自己治癒材料の試作および自己治癒材料を用いたモルタルの物性評価を行った。まず、徐放成分の水溶性評価では、有機系材料の材料比率を変化させることで水に対する溶解性を制御できることを示した。また、試作した自己治癒材料の粒度分布は、細骨材と同様の粒度分布であり、細骨材代替として適用可能であると考えた。次に、自己治癒成分として普通ポルトランドセメントを用いた自己治癒材料を作製し、それを用いたモルタルのフレッシュ性状、強度性状および自己治癒性状を検討した。その結果、モルタルに自己治癒材料を添加しても流動性の低下は生じず、自己治癒材料を用いていないモルタルよりも高い自己治癒効果を有することが確認された。以上の結果より、徐放材料のコーティングによる準カプセル化を図った自己治癒材料を用いることによって、自己治癒・修復技術への簡易コーティング適用の可能性を示した。

第4章では、ひび割れからの通水量に基づく自己治癒効果の評価方法として、試験方法および評価指標を提案するための検討を行った。まず、試験方法に関しては、自己治癒材料を用いていないモルタルを対象に各種試験条件がひび割れからの通水量に及ぼす影響を検討し、これらの試験条件の影響から試験方法の提案を行った。実験では、ひび割れ導入までの養生期間、表面ひび割れ幅、水頭差および供試体厚さをパラメータとして通水量の変化を測定した。その結果、試験方法の条件としては、ひび割れ導入までの養生期間28日、表面ひび割れ幅0.3mm、水頭差100mmおよび供試体厚さ30mmとし、さらに過飽和状態でない供給水を用いることが好ましいことを示した。さらに、提案した自己治癒効果の試験

方法に対して、既往の研究で示されている自己治癒材料を用いたモルタルを対象に、自己治癒効果を評価可能か検討した。実験では、自己治癒材料として低反応活性セメントを用いて通水量の変化を測定した。その結果、自己治癒材料を用いた場合、自己治癒材料を添加していないモルタルよりも通水量の低下が認められ、提案した試験方法により自己治癒効果を評価できる可能性を示した。

次に、評価指標に関しては、上記結果および既往の研究結果を元に通水量の経時変化から自己治癒材料の良否や材料間の優劣を評価可能な指標について検討した。評価指標は、通水量を初期値で無次元化した通水量比の経時変化から、自己治癒材料を用いていない通水量比に対する自己治癒材料の有無の通水量比の差を自己治癒指数と定義し、算定した。その結果、自己治癒指数を用いることによって、既往の研究では示されていなかった自己治癒材料の効果を評価することができ、新たな評価指標として適用できる可能性を示した。

第5章では、徐放材料のコーティングにより準カプセル化を図った自己治癒材料を用いたモルタルのフレッシュ性状、強度性状を確認するとともに、第4章で示した試験方法および評価指標を用いて自己治癒効果を評価した。その結果、自己治癒材料の自己治癒成分として、普通ポルトランドセメント、膨張材およびベントナイトを用いることにより、自己治癒材料を用いていないモルタルよりも、ひび割れからの通水量を大幅に低下させることができ、高い自己治癒効果を有することを示した。特に、膨張材系自己治癒材料を  $40\text{kg/m}^3$ 、ベントナイト系膨張材を  $80\text{kg/m}^3$  を用いたケースにおいては、表面ひび割れ幅が  $0.3\text{mm}$  と比較的大きなひび割れ幅の場合でも、高い自己治癒効果を有していた。また、本研究の自己治癒材料と既往の研究で開発された自己治癒材料を第4章で提案した評価指標である自己治癒指数で評価した結果、本研究で開発した自己治癒材料は、表面ひび割れ幅が  $0.3\text{mm}$  と比較的大きく、厳しい試験方法で評価した場合においても、既往の研究より高い自己治癒効果を有していることが示された。

第6章では、以上の検討をまとめ、本研究の結論を示した。

## 6.2 今後の展望

今後の展望を自己治癒材料，評価方法の2点に分けて記述する．

まず，本研究で開発した自己治癒材料は，コンクリートの場合には新設構造物，モルタルの場合には補修材料に適用することが可能と考えられる．しかしながら，コンクリートもしくはモルタルで適用するためには，各種構造物に適用可能な条件を把握することが必要となってくる．適用可能な条件としては，限界ひび割れ幅，自己治癒材料の添加量，環境条件などが挙げられる．新設構造物や補修材料で要求される条件は異なってくるため，室内実験や実構造物での実証実験などで検討していき，適用可能な条件を定めていくことが課題として挙げられる．

次に，自己治癒効果の評価方法は，試験方法と評価指標に分けて記述する．試験方法については，本研究で提案した以外の条件においても検討を進め，様々な条件に対応することが可能な試験方法を提案していく必要がある．また，自己治癒効果の試験方法には統一的方法が確立していないため，今後は試験方法の確立や規準化に向けて検討していくことが課題として挙げられる．一方，評価指標については，本論文で提案した評価基準を確立させていく必要がある．

## 謝辞

本論文は、東京大学生産技術研究所と住友大阪セメント株式会社の共同研究の成果を取り纏めたものです。

本論文を主査として審査頂きました、東京大学生産技術研究所 人間・社会系部門 教授 岸利治博士に感謝致します。副査として審査頂きました、東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 教授 野口貴文博士、東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 教授 石田哲也博士、東京大学生産技術研究所 人間・社会系部門 講師 酒井雄也博士、東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 講師 高橋佑弥博士に感謝致します。

主査である岸先生には、本研究を取り纏めるにあたり、懇切丁寧なる御指導と御教示を賜りましたこと、深く感謝致します。岸先生の常識に捉われずに物事の本質を追究する研究姿勢は、今後の研究活動において筆者が目標とするところです。また、岸先生との議論を深めた結果、本論文は筆者が当初想定していたものよりも格段に充実したものとなりました。深く感謝致します。

野口先生、石田先生、酒井先生、高橋先生には、御多忙の中、本研究の副査をお引き受け頂き、議論に多くの時間を割いて頂きました。自己治癒材料および評価方法に関して貴重な御教示、御助言を賜りましたこと、深く感謝致します。

本研究の機会を与えて頂きました住友大阪セメント株式会社の関根福一社長をはじめとし、山本繁美取締役専務執行役員、株式会社中研コンサルタント 社長 榎原弘幸博士（当時 執行役員セメント・コンクリート研究所長）に深く感謝致します。また、セメント・コンクリート研究所 所長 山田浩司氏、副所長 草野昌夫博士、副所長 大野晃氏、技術参与 小林哲夫氏、コンクリート技術センター長 小田部裕一博士、北陸支店 技術センター長 上原伸郎博士には、研究に専念できる環境を整えて頂き、様々な配慮と激励、御助言を頂きました。深く感謝致します。

筆者の現在の出向先である東京エスオーシー株式会社の松本正信社長、川村政喜常務、同 芝浦工場の中村明工場長、池田雅隆副工場長、岩柳充洋課長、降旗直樹課長をはじめ、品質管理課、業務課の皆様には論文を取り纏めるにあたり、日々の業務で様々なご配慮を頂きました。深く感謝致します。

山口大学 名誉教授 後藤誠史博士、東京大学生産技術研究所 准教授 長井宏平博士、東京大学生産技術研究所 特任講師 松本浩嗣博士、東京大学生産技術研究所 特任助教 鎌田知久博士、岸研究室の秘書 田畑和泉氏には研究に関して様々なご助言とご協力を頂きました。深く感謝致します。

住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所の小澤聡氏、金井謙介氏、清水準氏、西元央博士、城田昌泰氏、中島有一氏、福田道也氏、中上明久氏、那須英由希氏、宮藺雅裕氏、明石昌之氏、宮原健太氏、亀島博之氏、武藤貴彦氏、西山沙友里氏、株式会



社中研コンサルタントの岡崇司氏，には様々な配慮と激励，御助言，実験サポートなど多大なご支援を頂きました。広島支店 技術センター 小出貴夫博士には，本論文の取り纏めに際してご助言を頂きました。深く感謝致します。

株式会社中研コンサルタント 常務 技術本部長 鈴木康範博士には，筆者が住友大阪セメント株式会社に入社し，セメント・コンクリート研究所に配属されて以降，様々なコンクリートの研究開発でご指導頂きました。深く感謝致します。

大阪市立大学大学院 工学研究科都市系専攻 元教授 大内一博士，大阪市立大学大学院 工学研究科都市系専攻 教授 鬼頭宏明博士，大阪市立大学大学院 工学研究科都市系専攻 准教授 角掛久雄博士には，学部から前期博士課程までの3年間，卒業論文および修士論文でご指導頂きました。筆者がセメントメーカーの研究所に進むきっかけをつくって下さったのは先生方のおかげです。深く感謝致します。

最後に本研究を取り纏めるにあたり，常に暖かく声援を送ってくれた両親，そしていつも筆者を励まし支え続けてくれた最愛の妻 瑠美，息子 旬に心から感謝します。

本論文は，数多くの方々のご指導およびご支援があつて完成したものです。改めて感謝の意を表し，謝辞と致します。

2019年2月

齋藤 尚