

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

小出貴夫



# 目次

第 1 章 序論 .....	1
1.1 本研究の背景と目的 .....	2
1.2 本研究の対象とする範囲 .....	4
1.3 本研究の構成 .....	4
第 1 章の参考文献 .....	7
第 2 章 ひび割れ自己治癒技術に関する既往の研究調査 .....	9
2.1 ひび割れ自己治癒コンクリートの定義 .....	10
2.2 自然治癒・自律治癒のメカニズムを用いたひび割れ治癒特性 .....	12
2.2.1 膨張材を用いた低水結合材比コンクリートのひび割れ治癒 .....	13
2.2.2 無機炭酸塩等を用いたコンクリートのひび割れ自己治癒 .....	14
2.2.3 ジオマテリアルを用いたひび割れ自己治癒材料によるひび割れ治癒 .....	16
2.2.4 フライアッシュを用いたひび割れの自己治癒 .....	18
2.2.5 短繊維を用いたひび割れの自己治癒 .....	19
2.2.6 バクテリアを用いたひび割れの自己治癒 .....	21
2.3 自動修復のメカニズムを用いたひび割れ修復特性 .....	23
2.3.1 発熱デバイスを用いたコンクリートのひび割れ修復特性 .....	23
2.3.2 カプセル化技術を応用したコンクリートのひび割れ修復特性 .....	23
2.4 2 章のまとめ .....	25
第 2 章の参考文献 .....	28
第 3 章 造粒技術およびコーティング技術に関する既往の研究調査 .....	31
3.1 はじめに .....	32
3.2 造粒概論 .....	32
3.2.1 造粒の目的 .....	32
3.2.2 造粒の方法 .....	33
3.2.3 造粒の原理 .....	36
3.2.4 造粒物の性状・形態（大きさ, 形状, 密度） .....	37
3.2.5 粒子成長の決定因子 .....	39
3.2.6 種々の造粒プロセス .....	41
3.3 コーティング概論 .....	43
3.3.1 混練と捏和 .....	43
3.3.2 固液充填状態 .....	44
3.4 3 章のまとめ .....	46
第 3 章の参考文献 .....	47

第 4 章 造粒技術を用いたひび割れ自己治癒材料の混和材化手法の開発 .....	49
4.1 はじめに .....	50
4.2 造粒物によるひび割れ自己治癒のコンセプト .....	51
4.3 実験概要 .....	51
4.4 シリーズ 1：造粒物の作製 .....	52
4.4.1 使用材料および配合 .....	52
4.4.2 造粒方法の概要 .....	52
4.4.3 造粒物の物性測定方法 .....	54
4.4.4 第 1 回：攪拌造粒による造粒物 .....	54
4.4.5 第 2 回：転動造粒による造粒物 1 .....	55
4.4.6 第 3 回：転動造粒による造粒物 2 .....	56
4.4.7 造粒物の物性 .....	58
4.4.8 シリーズ 1 のまとめ .....	58
4.5 シリーズ 2：自己治癒コンクリートの実機製造 .....	59
4.5.1 実機試験の概要 .....	59
4.5.2 使用材料 .....	59
4.5.3 コンクリートの配合 .....	60
4.5.4 コンクリートの試験方法 .....	61
4.5.5 コンクリートの物理試験結果 .....	65
4.5.6 第 1 回実機試験：桁形 RC 試験体の通水試験結果 .....	66
4.5.7 第 1 回実機試験：円柱供試体の通水試験結果 .....	70
4.5.8 第 2 回実機試験：桁形 RC 試験体の通水試験結果 .....	73
4.5.9 第 2 回実機試験：円柱供試体の通水試験結果 .....	78
4.5.10 第 3 回実機試験：通水試験結果 .....	79
4.6 4 章のまとめ .....	80
第 4 章の参考文献 .....	81
第 5 章 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルおよびコンクリートの自己治癒 .....	83
5.1 はじめに .....	84
5.2 高炉スラグ細骨材 (BFS) .....	85
5.3 BFS を用いた自己治癒のコンセプト .....	87
5.4 実験概要 .....	87
5.5 モルタル試験 .....	88
5.5.1 モルタルの材料 .....	88
5.5.2 モルタルの配合 .....	89
5.5.3 モルタルの試験方法 .....	89
5.5.4 モルタルの試験結果 .....	90
5.5.5 モルタル試験のまとめ .....	93



5.6	コンクリート試験	94
5.6.1	コンクリートの材料	94
5.6.2	コンクリートの配合	94
5.6.3	コンクリートの試験方法	95
5.6.4	コンクリートの試験結果	96
5.6.5	通水試験後のコンクリートの分析結果	98
5.7	考察	100
5.8	5章のまとめ	100
	第5章の参考文献	101
第6章	骨材界面への選択的配置技術の開発 I	
	無機系材料をコーティングした細骨材を用いたモルタルの自己治癒	103
6.1	はじめに	104
6.2	実験概要	105
6.3	細骨材のコーティング	105
6.3.1	造粒物およびコーティング細骨材の材料	105
6.3.2	造粒物およびコーティング細骨材の材料構成	106
6.3.3	造粒およびコーティングの方法	106
6.3.4	造粒物およびコーティング粗骨材の物性	107
6.4	モルタル試験	110
6.4.1	モルタルの材料	110
6.4.2	モルタルの配合	110
6.4.3	モルタルの試験方法	111
6.4.4	モルタルのフレッシュおよび強度試験結果	112
6.4.5	モルタルの通水試験結果	113
6.5	コーティング細骨材(原料, 水和生成物等)の分析	115
6.5.1	分析方法	115
6.5.2	分析結果1: 粉末 X 線回折 (XRD)	115
6.5.3	分析結果2: SEM-EDS による表面分析	118
6.5.4	分析結果3: TG-DTA による水和物分析	120
6.6	考察	121
6.7	6章のまとめ	127
	第6章の参考文献	128
第7章	骨材界面への選択的配置技術の開発 II	
	無機系材料をコーティングした粗骨材を用いたコンクリートの自己治癒	129
7.1	はじめに	130
7.2	実験概要	136

7.3 シリーズ 1 : 混和材型コーティング粗骨材を用いたコンクリート .....	137
7.3.1 使用材料 .....	137
7.3.2 コーティング粗骨材の材料構成 .....	137
7.3.3 粗骨材のコーティング方法 .....	138
7.3.4 コンクリート配合 .....	139
7.3.5 コンクリートの試験方法 .....	139
7.3.6 コンクリートの試験結果 .....	140
7.3.7 コーティングおよび水和生成物の分析 .....	141
7.3.8 シリーズ 1 のまとめ .....	143
7.4 シリーズ 2 : 連続製造によるコーティング粗骨材を用いたコンクリート ...	144
7.4.1 使用材料 .....	144
7.4.2 第 1 工程: コーティング粗骨材の材料構成 .....	144
7.4.3 第 1 工程: コーティング粗骨材の製造方法 .....	145
7.4.4 第 2 工程: 凝結遅延剤入り高流動モルタルの材料構成 .....	146
7.4.5 第 2 工程: 凝結遅延剤入り高流動モルタルの製造方法 .....	146
7.4.6 第 3 工程: 連続プロセスによる自己治癒コンクリート製造 .....	147
7.4.7 連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートの物性 .....	148
7.4.8 連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートの通水試験結果 .....	149
7.4.9 シリーズ 2 の考察 .....	153
7.4.10 シリーズ 2 のまとめ .....	156
7.5 7 章のまとめ .....	157
第 7 章の参考文献 .....	159
第 8 章 総括 .....	161
8.1 総括 .....	162
8.2 今後の展望 .....	164
付録 .....	167
付録 1 通水試験に使用した上水道水の水質測定 .....	168
付録 2 本研究で使用した普通ポルトランドセメントの物性 .....	171
付録 3 発表論文, 出願特許一覧 .....	174
謝辞 .....	176

## 第 1 章 序論

## 1.1 本研究の背景と目的

近年、コンクリート構造物の耐久性の問題がクローズアップされている。構造物を構成する鉄筋コンクリートは、施工時の温度応力、施工後の乾燥収縮、疲労、凍結融解など様々な要因によってひび割れが発生する。鉄筋コンクリートにひび割れが発生すると、コンクリートの中性化の原因となる二酸化炭素、鋼材の腐食原因となる塩化物、酸素、水などの劣化因子が外部環境からひび割れを通して侵入することでコンクリートの劣化が進行し、コンクリート構造物の健全性および耐久性の低下を招く<sup>例えば, 1.1),1.2)</sup>。

したがって、社会基盤を担う重要な建設材料であるコンクリートのひび割れを減少させることの社会的ニーズは高く、コンクリートのひび割れ低減技術およびひび割れの補修技術の開発意義は、極めて大きいと考えられる。

本研究では、セメントに代表される無機系材料の水和反応、膨張作用、膨潤作用等を利用したひび割れの自己治癒機構に着目し、コンクリート硬化体にひび割れが発じた後、水が供給された際に、そのひび割れをコンクリート自らが治癒できる機能をコンクリートに付与する技術の開発を目的とする。そしてこの技術が、商業実施可能なコストで提供することができれば、従来の標準的なコンクリートを代替し、コンクリート構造物の長寿命化および長期信頼性の向上に大きく資するものと考えられる。

既往の研究開発では、ひび割れの発生を抑制するために様々な検討が行われている。その手法は、コンクリート全体を改質する方法と、コンクリート表面のみを改質する方法に大別される。前者は、膨張材をはじめとする混和材料、収縮低減剤、石灰石骨材等を用いた収縮低減コンクリートとすることで、ひび割れの発生を低減し、耐久性向上を図るものである。一方、後者は、けい酸塩系水溶液あるいはシラン系撥水剤等の表面改質剤をコンクリート硬化体の表面に塗布することで、二酸化炭素や塩化物などの劣化因子の浸入を防ぎ、耐久性の向上を図るものである<sup>例えば, 1.3),1.4),1.5),1.6)</sup>。

しかし、実際のコンクリート構造物においては、施工不良、温度応力、乾燥収縮など様々な要因が複合的に作用するため、ひび割れの発生は不可避であり、実際上ひび割れを完全に抑制することは極めて困難である。そこで、ひび割れの発生をある程度許容し、コンクリート構造物の耐久性向上、劣化抑制用の数多くの補修方法や工法が提案されている<sup>例えば, 1.7)</sup>。また、近年、諸外国においても、土木建設分野において、構造物の維持補修効果を減じることなく、そのコストをいかに抑制するかが大きな課題となっている。そして発注者の考え方は、従来のスタンスである「構造物の寿命に対する施工者の責任は限定的である」とするものから、「施工者は、構造物の寿命に対する責任とモニタリング、維持および補修に対して責任を持つ」とするスタンスに移行しつつあり、コンクリート構造物の維持管理費用を大幅に削減させうる『ひび割れ自己治癒コンクリートの実用化』に大きな関心が寄せられ、国内外で研究開発が行われている<sup>1.8),1.9),1.10),1.11)</sup>。

日本国内では、例えば、トンネル、地下連続壁、浄水場（貯水池）などの大規模な地下コンクリート構造物においては、漏水対策として防水シート等を用いた防水工が施される

が、完全な防水を実現することは、現状困難な場合が多い。

そこで、ひび割れが生じたとしてもコンクリート自体がひび割れを治癒し、水密性を回復する機能を持たせることを目指し、コンクリート用膨張材、無機炭酸塩等の無機系材料をコンクリートに混和することで、ひび割れからの漏水を低減し、水密性を回復させる研究が報告されている<sup>1.12),1.13),1.14)</sup>。

さらに膨潤性粘土鉱物（アルミノシリケートを含むジオマテリアル）等を含有する無機系材料を混和した自己治癒コンクリートが提案されている<sup>1.15),1.16),1.17)</sup>。この膨潤性粘土鉱物等を含有する無機系材料は、 $W/C=50\%$ 前後のコンクリートにおいて比較的少ない量（ $30\text{kg/m}^3$ 程度）を混和した場合、水を供給することによって幅  $0.2\text{mm}$  程度のひび割れを自己治癒させることが可能である。

しかしながら、膨潤性粘土鉱物は、吸水性が極めて高い材料であるため、コンクリートの流動性（スランプ）を大幅に低下させる。そのため、打設時のワーカビリティを確保するため、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を混和剤メーカーの推奨添加量よりかなり過剰に添加しなければならず、凝結遅延やコスト面で課題がある<sup>1.15),1.16),1.17)</sup>。

本研究では、膨潤性粘土鉱物を含有する無機系材料をコンクリートに混和した際の流動性（スランプ）低下を改善するため、造粒技術を用いて膨潤性粘土鉱物を含有する無機系材料（微粉末）を細骨材と同程度の粒径を有する造粒物に加工した。すなわち、膨潤性粘土鉱物を含有する無機系材料の粒径および嵩密度を増大させることで、吸水性（反応性）を低下させ、コンクリートに混和した際の流動性（スランプ）を改善した。そして、実機試験として 3 シーズンに渡ってレディーミクストコンクリート工場において、ひび割れ自己治癒コンクリートを製造し、諸物性を検討した。<sup>1.18),1.19),1.20),1.21)</sup>。

一方、モルタルおよびコンクリートの硬化体に発生するひび割れは、一般にペーストと骨材の界面を通過する場合が多いと考えられる。

骨材の界面は、遷移帯やブリーディング由来の空隙が存在するため、コンクリートの水密性を確保する上での弱点となっていると考えられる<sup>例えば、1.22),1.23),1.24),1.25)</sup>。そのため本研究では、ひび割れの自己治癒性能向上の

ため、骨材の界面に自己治癒に資する無機系材料（未水和のセメント系材料等）を選択的に配置することにより、ひび割れの骨材界面を効率よく自己治癒させることを目的として検討を行った。

さらに、この自己治癒材料の選択的配置手法をレディーミクストコンクリートの実製造プロセスに組み込むことによって、廉価な自己治癒コンクリートの連続製造を可能とする要素技術を開発するべく検討を行った<sup>1.26),1.27)</sup>。

以上のように本研究では、上記課題を解決するべく種々の検討を行うことにより、ひび割れ自己治癒技術に関する多くの知見を得ることとなり、ひび割れ自己治癒コンクリートの実用化に資するものと考えている。

## 1.2 本研究の対象とする範囲

本研究で対象とするコンクリートのひび割れの自己治癒性能は、ひび割れの漏水防止を主な目的としている。すなわち、水密性の回復に重点をおいたものである。

また、レディーミクストコンクリート工場において、ひび割れ自己治癒コンクリートを廉価に連続製造するために必要となる要素技術の開発を目指した。

## 1.3 本研究の構成

本研究の構成を図1に示す。

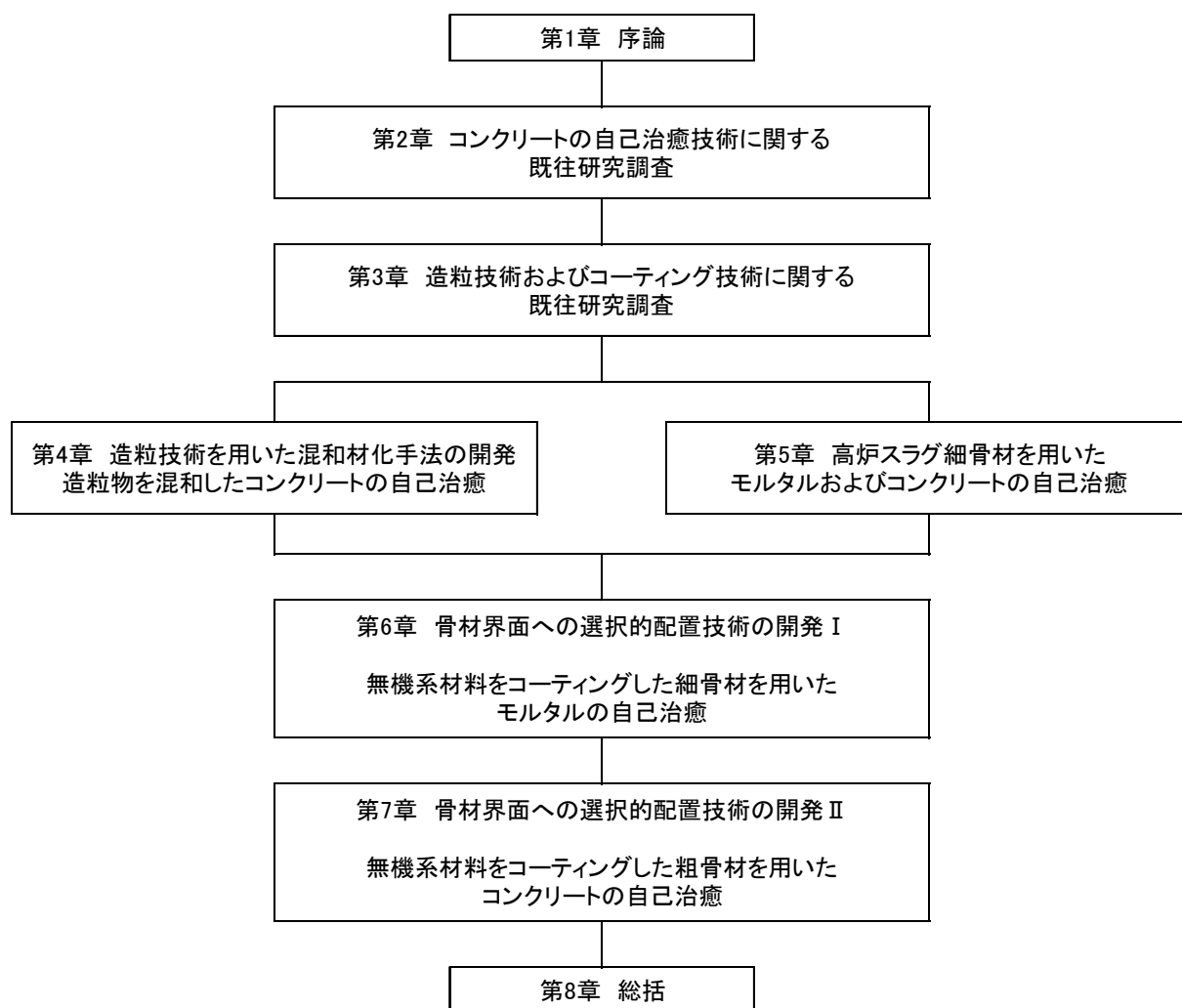


図 1.1 本研究の構成

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。

2 章では、本研究に関するコンクリートのひび割れ自己治癒に関する既往の研究をまとめ、本研究における研究の位置づけについて記述した。

3 章では、本研究に関する造粒技術およびコーティング技術に関する既往の研究をまとめ、本研究における研究の位置づけについて記述した。

ひび割れからの漏水防止を目的とした自己治癒コンクリートの実用化に伴う課題および目標性能を以下のように抽出した。

課題 1) 無機系自己治癒材料の高性能化（改良）技術の開発

- ・自己治癒の対象とするひび割れ幅；0.2～0.3 mm程度
- ・長期間に渡る自己治癒性能の担保（温存）

課題 2) 実用的な自己治癒コンクリート製造技術の開発

- ・フレッシュコンクリートの基本性能確保（スランプロス対策，耐久性確認など）
- ・レディーミクストコンクリート工場にて実施可能な連続製造プロセスの開発（材料の供給およびコスト面；廉価材料，単純な製造プロセスの導入必要）

上記の課題に対して，本研究の基本となる開発目的を以下のように定めた。

目的) ひび割れ自己治癒材料の性能向上手法およびレディーミクストコンクリート工場において自己治癒コンクリートを廉価に連続製造することを可能とする要素技術として，以下手法を開発する。

開発 1) 無機系自己治癒材料の混和材化技術の開発

- ・ひび割れの自己治癒性能は高いが，高吸水性の膨潤性粘土鉱物を含む無機系自己治癒材料の混和によるコンクリートのフレッシュ性状の改善手法を開発する。
- ① 造粒技術を用いた高吸水性自己治癒材料の混和材化（細骨材置換で混和可能）
  - ② 実機製造によりコンクリートのフレッシュ性状確認，屋外暴露した桁形 RC 試験体を用いた長期的な自己治癒性能検証

開発 2) 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

- ・ひび割れは，ペーストと骨材の界面を通過するが多いと考えられる。また，骨材の界面は，遷移帯やブリーディング由来の空隙の影響で水密性を確保する上での弱点となっていると考えられる。ひび割れを効率よく自己治癒させるため，骨材界面に自己治癒材料を選択的に配置する手法を開発する。
  - ・さらにこの選択的配置手法をレディーミクストコンクリートの実製造プロセスに組み込んだ自己治癒コンクリートの製造手法の開発を行う。
- ① 細骨材に対して無機系自己治癒材料をコーティング（種類の異なる無機系材料の組合せ効果，高炉スラグ細骨材の活用）
  - ② 粗骨材に対して無機系自己治癒材料をコーティング（種類の異なる無機系材料の組合せ効果を利用）
  - ③ レディーミクストコンクリート工場における連続製造を想定したプロセス検討（工場の設備，常備材料を活用した廉価な製造方法の可能性を検討）

4章では、造粒技術を用いて、高吸水性の粘土鉱物を含む無機系材料を細骨材と同等の粒度分布を有する造粒物に加工した。そして、この自己治癒材料造粒物（混和材）を細骨材置換で使用し、レディーミクストコンクリート工場にて3シーズンに渡って実機製造したコンクリートの諸物性および屋外暴露した桁形RC試験体の通水試験の結果を記述した。

5章では、潜在水硬性を有する高炉スラグ細骨材および刺激剤となりうる無機系材料を用いたモルタルおよびコンクリートの自己治癒に関して検討を行った結果を記述した。

6章では、ひび割れの自己治癒に資する無機系材料を細骨材の界面に選択的に配置する試みⅠとして、セメント系材料をコーティングした細骨材（細骨材をコアとした造粒物）を作製し、このコーティング細骨材（造粒物）を用いたモルタルの物性について記述した。

7章では、ひび割れの自己治癒に資する無機系材料を粗骨材の界面に選択的に配置する試みⅡとして、セメント系材料をコーティングした粗骨材を作製し、そのコーティング粗骨材を用いたコンクリートの物性について記述した。さらに、レディーミクストコンクリート工場における連続製造を想定し、製造プロセスに粗骨材に対する無機系自己治癒材料のコーティング工程を組み込んだ自己治癒コンクリートの製造方法に関する検討結果を記述した。

8章では、本研究の各章で得られた知見の総括および今後の展望について記述した。

本研究は、無機系自己治癒材料を使用し、造粒技術および骨材界面への選択的配置手法（コーティング技術）を用いてコンクリートにひび割れ自己治癒性能を付与する要素技術を開発することによって、自己治癒コンクリートの性能向上およびレディーミクストコンクリート工場における廉価な自己治癒コンクリートの連続製造に資するものである。



## 第1章の参考文献

- 1.1) 小林一輔：コンクリートが危ない，岩波新書，616，pp.2-70，1999
- 1.2) 日本コンクリート工学会：第3章 変質劣化モデルの検証，コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会報告書，pp.22-44，2000
- 1.3) 友澤史紀：第1章 総論 コンクリート混和材料の技術の進展と今後の開発動向，コンクリート混和剤技術，CMCテクニカルライブラリー，シーエムシー出版，pp.3-11，2001
- 1.4) 副田孝一，羽原俊裕，小早川誠，高橋 茂，大濱嘉彦：第3章 コンクリート混和材各論，コンクリート混和剤技術，CMCテクニカルライブラリー，シーエムシー出版，pp.193-253，2001
- 1.5) 安達良光：第4章 コンクリート関連ケミカルス，コンクリート混和剤技術，CMCテクニカルライブラリー，シーエムシー出版，pp.257-273，2001
- 1.6) 安田和弘，渡邊賢三，横関康祐，坂田 昇：シラン・シロキサン系浸透性吸水防止材によるコンクリートの耐久性向上に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，2002
- 1.7) セメント協会：すぐに役立つセメント系補修・補強材料の基礎知識，pp.1-9，2006
- 1.8) 三橋博三：自己修復型コンクリート実現の夢，コンクリート工学，Vol.44，No.1，pp.91-96，2006
- 1.9) 三橋博三：自己治癒・自己修復型コンクリート，建材試験センター，建材試験情報2010年12月号，pp.7-12，2010
- 1.10) 細田 暁，岸 利治：ひび割れ自己治癒コンクリートの国内外の研究動向，コンクリート工学，Vol.45，No.10，pp.3-6，2007
- 1.11) 五十嵐心一：第1章序論，日本コンクリート工学会：JCI-C79セメント系材料の自己治癒に関するシンポジウム委員会報告書，pp.1-3，2011
- 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) 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
- 1.14) 小松 怜史，細田 暁，安 台浩，池野 誠司：ひび割れ間で通水する自己治癒コンクリートの治癒性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.117-122，2008
- 1.15) 安 台浩：ジオマテリアルを含有した自己治癒コンクリートの開発に関する研究，東京大学博士学位論文，2008
- 1.16) Tae-Ho Ahn, T. Kishi : "New method as the self-healing design to repair cracks in cracked concrete", Proc. of 4<sup>th</sup> International Conference on Construction Materials : Performance, Innovations and Structural Implications, pp. 1339-1346, Nagoya, Japan, Aug. 24-26, 2009

- 1.17) Tae-Ho Ahn, T. Kishi : Crack Self-Healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixture, ACT, Vol.8, No.2, pp.171-186, 2010
- 1.18) 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
- 1.19) 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効果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
- 1.20) 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, 日本コンクリート工学会, 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
- 1.21) 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
- 1.22) 内川 浩 : セメントペーストと骨材の界面の構造組織がコンクリートの品質に及ぼす影響, コンクリート工学, Vol.33, No.9, pp.5-17, 1995
- 1.23) 菅谷秀幸 : 骨材-セメントペースト界面, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.113-115, 1996
- 1.24) 小川晴果, 青山 幹, 林 好正, 中根 淳, 久保田昌吾 : RC 高層建物用コンクリートに関する研究 (その 8) セメントと骨材の接着強度に及ぼす骨材表面処理の効果, 日本建築学会大会講演梗概集 (九州), pp.569-570, 1989
- 1.25) 魚本健人監修 : コンクリート構造物のマテリアルデザイン, オーム社, pp.78-82, 2007
- 1.26) 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
- 1.27) 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

## 第 2 章 ひび割れ自己治癒技術に関する 既往の研究調査

## 2.1 ひび割れ自己治癒コンクリートの定義

コンクリート構造物のひび割れが水分の供給によって自然に治癒（閉塞）する現象は、ポルトランドセメントが発明されて間もない 1836 年に既に報告があり，autogenous healing（癒着）として古くから知られている現象である。そして，この現象は，コンクリートの材齢が若いほど，また水セメント比（W/C）が低いほど治癒しやすいと報告されている（例えば，2.1),2.2),2.3)。

近年，日本国内においては，高度経済成長期に建設された構造物の早期劣化が顕著に表れてきている中，イニシャルコストが増加するものの，供用後の維持管理コストを低減しうるひび割れ自己治癒コンクリートに期待が寄せられ，様々な研究が進められている。

しかし，コンクリートの自己治癒に関する技術的な知見は，コンクリート構造物の設計に反映できるほどのデータの蓄積および定量的な評価には至っていない。そこで，2007～2011 年にかけて日本コンクリート工学会（JCI ; Japan Concrete Institute）の「セメント系材料の自己修復性とその利用法研究専門委員会」および「セメント系材料の自己修復性とその利用法研究専門委員会」によって，コンクリートの自己治癒（自己修復）に関する既往の研究を再整理し，セメント系材料の自己修復機能の定量化が試みられ，ひび割れ自己治癒コンクリートに関する定義が行われた（2.4),2.5)。

上記研究委員会において，図 2.1 に示すように自己治癒（自己修復）の現象やメカニズムによって，「自然治癒，自律治癒，自動修復」の 3 つに分類・定義されている（2.4),2.5)。

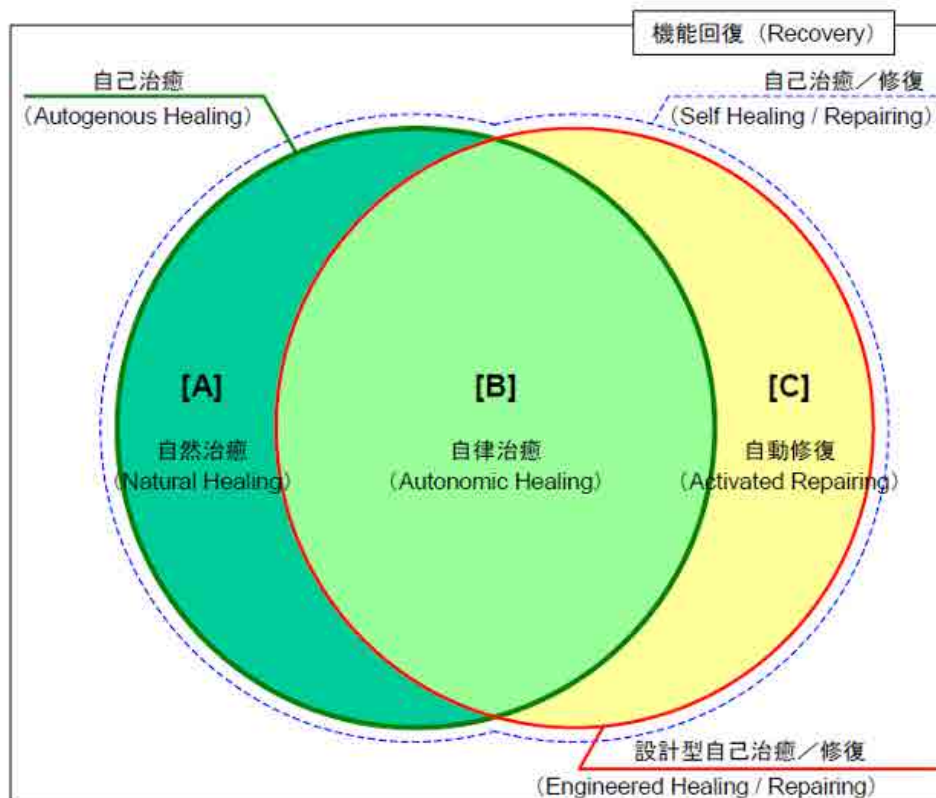


図 2.1 ひび割れの自己治癒／修復のコンクリートの定義（2.4),2.5)）

図 2.1 の定義は、表 2.1 に示すような分類がなされている<sup>2.4),2.5)</sup>。また、図 2.1 の分類は、表 2.2 に示すような研究事例がある<sup>2.4),2.5)</sup>。

表 2.1 自己治癒の各現象のメカニズムと分類<sup>2.4),2.5)</sup>

<p><b>自然治癒 (natural healing)</b> : 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</p> <p><b>自律治癒 (autonomic healing)</b> : 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</p> <p><b>自動修復 (activated healing)</b> : 自動的な補修作業を行うことを目的としたデバイス類が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</p> <p><b>自己治癒 (autogenous healing)</b> : 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</p> <p><b>設計型自己治癒/修復 (engineered healing / repairing)</b> : 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</p> <p><b>自己治癒/修復 (self healing / repairing)</b> : これらの人間の手に拠らないひび割れ閉塞現象の全体</p> <p>【参考】 Healing, Autogenous --- A natural process of filling and sealing cracks in concrete or in mortar when kept damp. ACI (American Concrete Institute ; 米国コンクリート学会) の定義より</p>
--

表 2.2 各用語に対応する研究事例<sup>2.4),2.5)</sup>

	用語	研究事例	治癒/修復	発現の種類
[A]	自然治癒	低水セメント比の残存未水和セメントの再水和 水理構造物に見られるひび割れの再水和	治癒	潜在型
[B]	自律治癒	フライアッシュ(石炭灰)の利用 特殊混和材(膨張材)の利用 ECC 材料に見られる治癒現象 バクテリアの利用 など		修復
[C]	自動修復	マイクロカプセル等の混入 脆性パイプネットワークの利用 発熱デバイスの利用 形状記憶合金の利用 モニタリング技術との融合 など		

## 2.2 自然治癒・自律治癒のメカニズムを用いたひび割れ治癒特性

自然治癒，自律治癒の現象の中には，図 2.2 に示すように，コンクリートのひび割れに水が供給された場合，セメントの水和反応によって生じた水酸化カルシウムの炭酸化（炭酸カルシウムの生成），未水和で残存したセメントの再水和，膨張材の追加膨張，微粒子の目詰まり等による治癒機構があることが，安らにより報告されている<sup>2.6)</sup>。

岸が提唱する自己治癒コンクリート開発フェーズ<sup>2.7)</sup>の第 1 世代となる自己治癒コンクリートとして，下村らが提案した低水結合材比の膨張コンクリートがある<sup>2.8),2.9),2.10),2.11)</sup>。

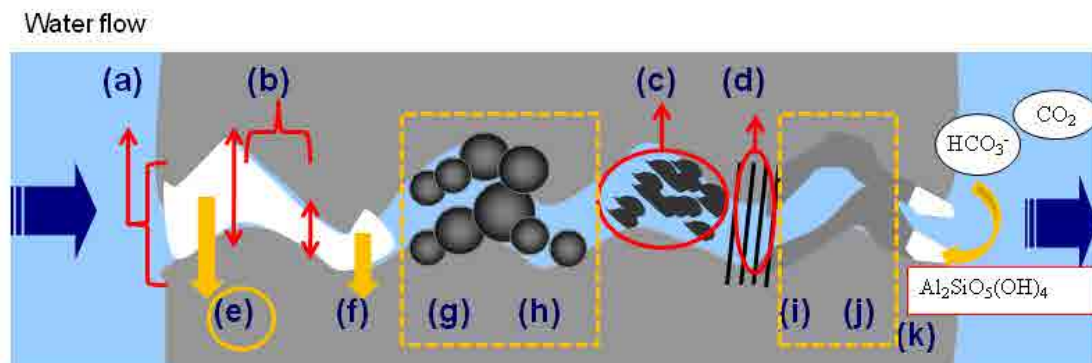
第 2 世代の自己治癒コンクリートとして，山田らが提案した炭酸ナトリウムなどアルカリ金属の炭酸塩を添加したひび割れ自己治癒技術がある<sup>2.9),2.12),2.13),2.15)</sup>。

第 3 世代の自己治癒コンクリートとして，安らが提案したジオマテリアル（粘土鉱物等）を用いた無機系材料を混和したひび割れ自己治癒技術がある<sup>2.6),2.16),2.17),2.18),2.19)</sup>。

本研究で使用したひび割れ自己治癒コンクリートおよび既往の研究は，図 1.1 および表 2.2 の[B]自律治癒に該当し，ひび割れ部に水分供給がある条件下で，ひび割れが閉塞（治癒）する。

以下，その詳細を記述する。

### • Possible cause of self-healing mechanisms



#### Physical mechanisms for self-healing

- (a) Reasonable crack width for self-healing (Below 100  $\mu\text{m}$ )
- (b) Narrow of crack width (blocking effect)
- (c) Sedimentation of particles (cement particles & sands)
- (d) Usage of fibers (PVA, PP, Nylon : Hydrophilic fiber)

#### Chemical mechanisms for self-healing

- (e) Formation of calcium carbonate (calcite) or calcium hydroxide (portlandite)
- (f) Formation of brucite  $(\text{MgOH})_2$  or  $\text{MgCO}_3$  or  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$
- (g) Continued hydration of cement particles
- (h) Pozzolanic materials (Alumina Silicate Materials)
- (i) Swelling of the cement matrix
- (j) Expansion of the cement matrix (mineral admixtures)
- (k) Chemical weathering (various type of feldspars)

図 2.2 水分の供給されたコンクリートのひび割れの自己治癒メカニズム<sup>2.6)</sup>

### 2.2.1 膨張材を用いた低水結合材比コンクリートのひび割れ治癒

第1世代の自己治癒コンクリートとして、膨張材を用いた低水結合材比のコンクリートが提案された経緯は、東京大学コンクリート研究室にて、1995年度の南部の修士論文<sup>2.8)</sup>において、膨張コンクリートで作製した供試体のひび割れが、見掛け上、閉塞したという知見が得られたことである。これを受けて、岸らが、低水結合材比の膨張コンクリートの追加膨張によるひび割れ閉塞の研究を開始した<sup>2.9),2.10)</sup>。

そして、下村らが、このアイデアを持続曲げ荷重を受ける部材に適用し、曲げひび割れ導入後に荷重を保持したまま水中養生した結果、膨張コンクリートにおいては、ひび割れの壁面同士が接近し、治癒することを確認した<sup>2.11)</sup>。

下村らが検討した低水結合比の膨張コンクリートは、水結合材比(W/B)が25%、カルシウムサルフォアルミネート(CSA)系膨張材(標準添加量 $30\text{kg/m}^3$ )の混和量が $75\text{kg/m}^3$ であり、図2.3に示すように、材齢7日で有筋コンクリート角柱試験体(10×10×40cm)に載荷を行って人工的にひび割れを導入している。そして地下構造物の環境条件を想定し、ひび割れを導入後、20°Cで水中養生を行っている。なお、カルシウムサルフォアルミネート(CSA)系膨張材は、エトリンガイト( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ )を積極的に生成させて膨張性を付与するコンクリート用の混和材料(JIS A 6202)であり、一般に収縮補償およびケミカルプレストレス導入目的で用いられている。

その結果、図2.4に示すように、ひび割れ導入後28~29日(材齢35~36日)において、膨張材無混和の場合は、ひび割れの一部だけが閉塞(自己治癒)したのに対して、膨張コンクリートでは、ひび割れ全域が迅速に閉塞することが確認された。この現象からひび割れの治癒機構として、未水和セメントの再水和だけではなく、未水和の膨張材による追加膨張が寄与していることが示唆された。

一方、この研究で用いた低水結合比の膨張コンクリートは、セメントおよび膨張材の単位量が過大であるため、遅れ膨張破壊への懸念、温度ひび割れへの対応が必要、コストが高くなる等の課題があると考えられている。

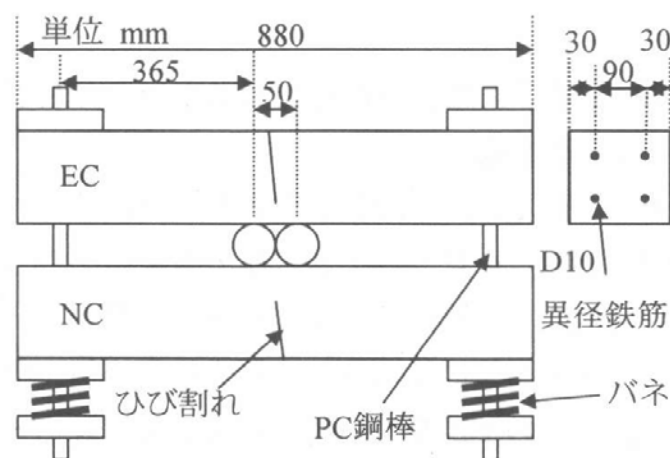


図2.3 有筋コンクリート試験体の載荷方法の略図<sup>2.11)</sup>

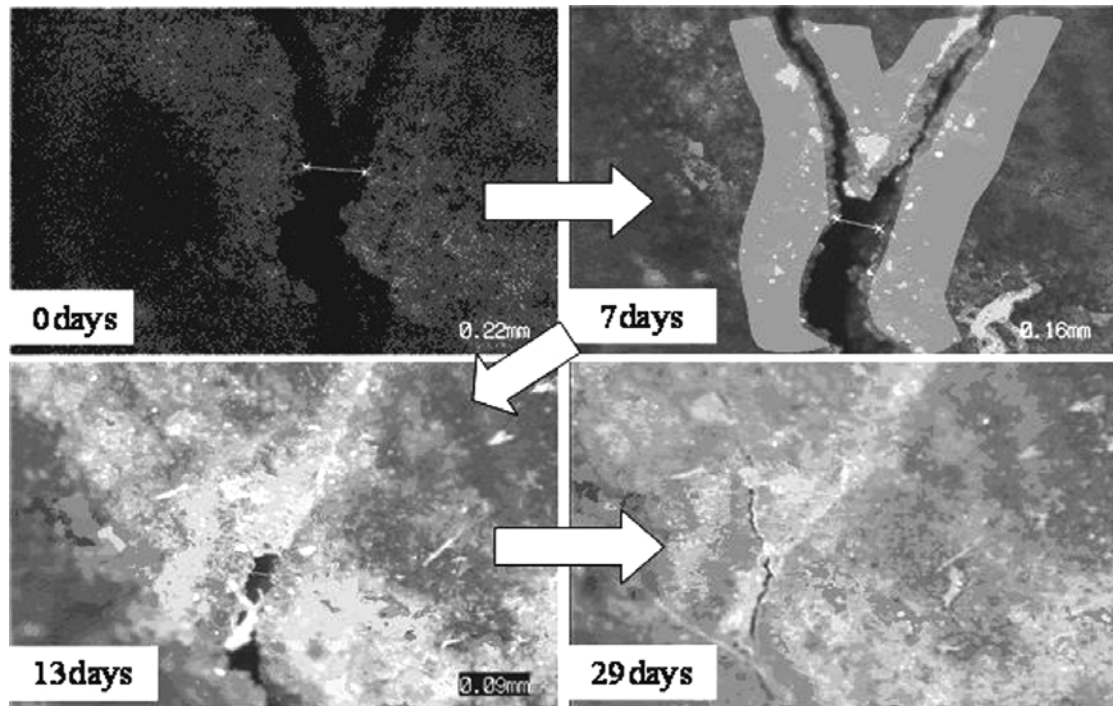


図 2.4 低結合材比の膨張コンクリートのひび割れ閉塞過程<sup>2.11)</sup>

### 2.2.2 無機炭酸塩等を用いたコンクリートのひび割れ自己治癒

第2世代の自己治癒コンクリートとして、第1世代より水結合材比を高くした W/B=30～50%の領域において、ひび割れが自己治癒するコンクリートの研究が進められた。

平野らの研究<sup>2.12)</sup>では、膨張作用がひび割れの自己治癒の要因であるか検討を行った。その結果、膨張作用のない消石灰 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、無機炭酸塩 (炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム) を添加したコンクリートにおいてもひび割れの治癒が確認された。また、ひび割れ治癒部分の析出物は、主成分が炭酸カルシウムであり、ひび割れ部に供給される水の量によって左右され、水の量が多いほど析出量が多いと報告されている。

山田らの研究<sup>2.13)</sup>では、カルシウムサルフォアルミネート (CSA) 系膨張材 (標準添加量  $30\text{kg/m}^3$ ) およびカルシウムサルフォアルミネート-石灰複合系膨張材 (標準添加量  $20\text{kg/m}^3$ ) を標準添加量より多い  $50\text{kg/m}^3$  混和し、さらに無機質セメント結晶増殖材を混和したコンクリートの自己治癒性能を検討している。

この無機質セメント結晶増殖材は、ひび割れ部分に難溶性水和物および炭酸カルシウム等の析出を増大させる効果を有する材料である<sup>2.14)</sup>。またこの研究では、水和反応の遅い  $\text{C}_2\text{S}$  を多く含む低熱ポルトランドセメントを使用し、W/B=35, 45, 50%のコンクリートを用いている。材齢7日でひび割れを導入し、水中養生を行った結果、膨張材  $50\text{kg/m}^3$  および無機質セメント結晶増殖材  $4\text{kg/m}^3$  を混和した場合、最大で幅  $0.4\text{mm}$  までのひび割れが、材齢28日程度で閉塞することが確認された。また、膨張コンクリートの W/B が45%程度であれば、ひび割れが閉塞することを報告している。

図 2.5 にコンクリートのひび割れ閉塞状況を示す。



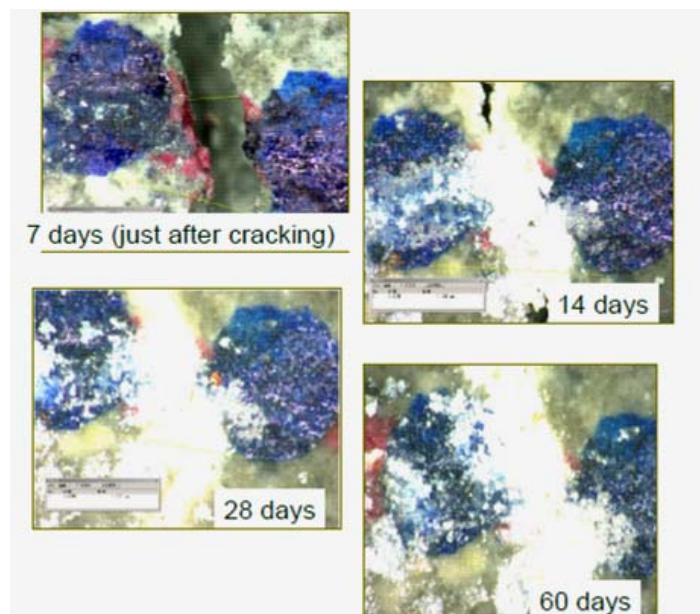


図 2.5 低熱ポルトランドセメントに膨張材を  $50\text{kg}/\text{m}^3$  混和および無機質セメント結晶増殖材  $4\text{kg}/\text{m}^3$  を混和した  $W/B=45\%$  コンクリートのひび割れ閉塞<sup>2.13)</sup>

さらに池野らの研究<sup>2.15),2.16)</sup>では、図 2.6 に示すように、ひび割れに通水後、ひび割れが析出物により充填され、通水後 46 日目では完全に閉塞することが報告されている。

なお、この研究で用いたコンクリートの水結合材比は 45%であり、自己治癒用の材料も市販の膨張材 (JIS A 6202) および比較的入手が容易な無機炭酸塩が使用された。そのため、第 1 世代に比べて適用可能なコンクリートの水結合材比が拡大したと考えられる。

しかしながら、池野らの用いた無機炭酸塩 (炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム等) は、 $C_3S$  などのセメント鉱物の水和反応を著しく促進する性質を有するため、モルタルやコンクリートの流動性を大幅に低下させる。結果的に所要のワーカビリティを確保するため、高性能 AE 減水剤を過剰添加しなければならないという課題があると考えられる<sup>2.16),2.17)</sup>。

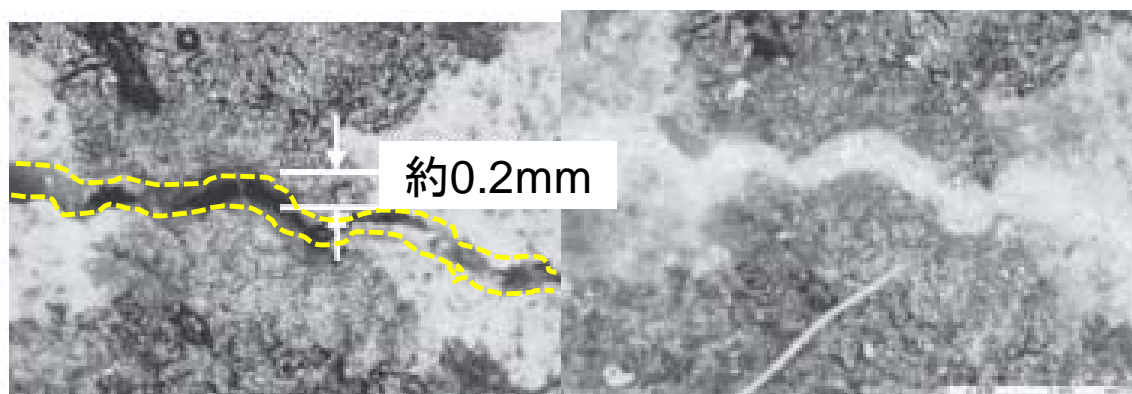


図 2.6 膨張材および無機炭酸塩を混和した  $W/B=45\%$  コンクリートのひび割れ閉塞<sup>2.15)</sup>

### 2.2.3 ジオマテリアルを用いたひび割れ自己治癒技術によるひび割れ治癒

第3世代の自己治癒コンクリートとして、安らによって、2.2.1および2.2.2の低水結合材比の膨張コンクリート、無機炭酸塩等を混和した自己治癒コンクリートの検討で得られた知見を生かし、新たにジオマテリアル (geo-materials) を加えた無機系自己治癒材料を用いたひび割れ自己治癒技術が提案された<sup>2.6),2.16),2.18),2.19),2.20)</sup>。

図2.7は、安が提案した第3世代の材料設計の概念を表したものであり、コンクリートに使用される水硬性材料のベースとなる普通ポルトランドセメントに対して、混和される各無機系材料の機能分担を示している<sup>2.6)</sup>。

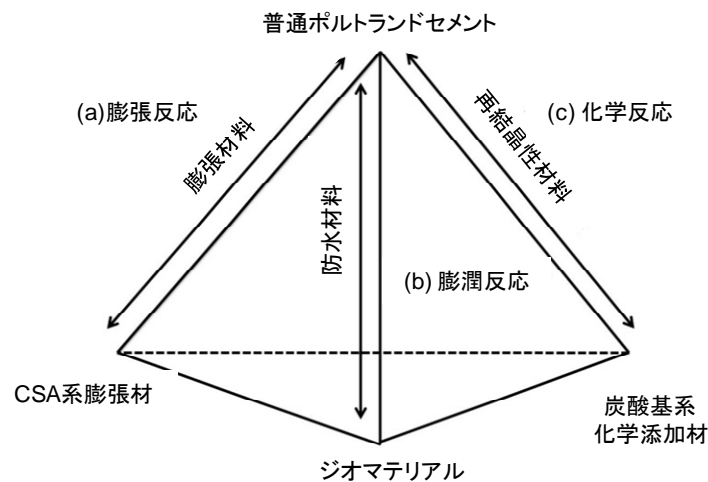


図 2.7 ひび割れ自己治癒材料の設計概念<sup>2.6)</sup>

ジオマテリアル (geo-materials) とは、岩石、砂礫、粘土あるいはガスハイドレート等の自然界で形成、堆積された地盤材料の総称<sup>2.21)</sup>であり、安らはジオマテリアルとして、水を吸収して膨潤する粘土鉱物および水に難溶性の化合物を生成させるための有効成分の供給源となる粘土鉱物の2種類の材料を併用している<sup>2.6),2.18),2.19)</sup>。

そして安らは、上記ジオマテリアルに対してカルシウムサルフォアルミネート (CSA) 系膨張材、炭酸基系化学添加材等を加えた自己治癒材料を開発した<sup>2.20)</sup>。

図2.8にジオマテリアルを含む自己治癒材料を混和したセメントペースト硬化体のひび割れ閉塞過程を示す。W/B=50%でペースト硬化体を作製し、120日間水中養生後、幅0.2mmのひび割れを導入し、再度水中で養生した。その結果、再度の水中養生開始3日目からひび割れ部に自己治癒による水和物が生成することを確認している。一方、比較用に作製した第2世代の自己治癒材料を混和したセメントペースト硬化体は、再度の水中養生中にいったん水和物が生成した後、28日後に生成物が消失するという現象が見られた。

図2.9および図2.10にジオマテリアルを含む自己治癒材料を混和したセメントペースト硬化体のひび割れ部分の走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した水和物を示す。

また図2.11にジオマテリアルを含む自己治癒材料を混和したセメントペースト硬化体のひび割れ部分の化学組成を走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型蛍光 X線検出器

(SEM-EDS) で半定量した結果を示す。

図 2.9 および図 2.10 の SEM の反射電子像からは、ひび割れ部位に C-A-H (カルシウムアルミネート水和物), geopolymeric gel 相,  $\text{CaCO}_3$  等の複合水和物が確認された。

図 2.11 の SEM-EDS の半定量結果から、ひび割れの閉塞部分には、エトリンガイト (AFt) 相とともに化学的に安定なカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) の生成が確認されている。

以上の結果より、ジオマテリアルを含む第 3 世代の自己治癒材料を混和した場合、ひび割れ導入後、短期間でひび割れの閉塞が確認でき、またひび割れ部の生成物は、第 2 世代の自己治癒材料を用いた場合の生成物に比べて生成量が多く、また安定していると考えられるため、第 2 世代の自己治癒材料よりも性能が向上したと考えられる。

しかしながら、ジオマテリアル (膨潤性粘土鉱物) は、吸水性が極めて高い微粉末材料であるため、コンクリートの流動性 (スランプ) を大幅に低下させる<sup>2.15),2.17)</sup>。フレッシュコンクリートに所要のワーカビリティを確保するため、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を過剰添加しなければならず、凝結遅延やコスト面で課題があると考えられる。

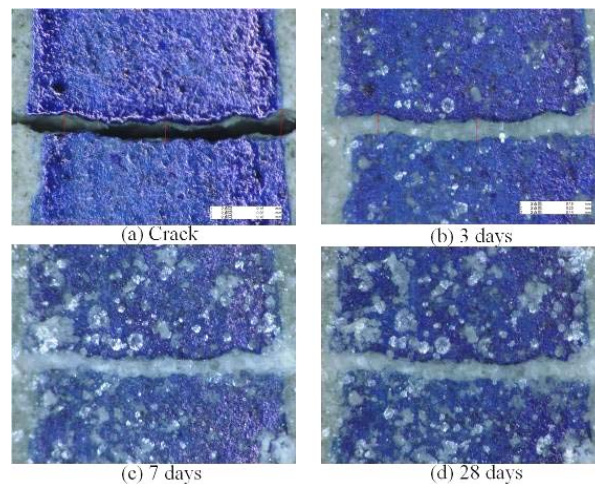


図 2.8 ジオマテリアルを含む自己治癒材料を混和したペーストのひび割れ閉塞過程<sup>2.6)</sup>

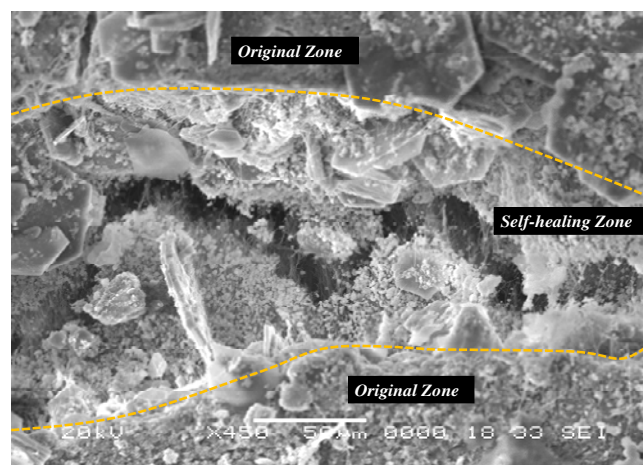


図 2.9 ジオマテリアルを含む自己治癒材料を混和したセメントペーストのひび割れ部の水和物 (通水後 SEM 観察)<sup>2.6)</sup>

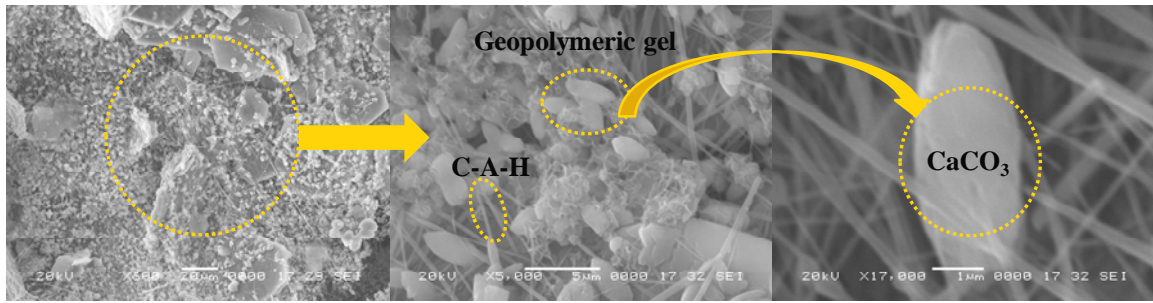


図 2.10 ジオマテリアルを含む自己治癒材料を混和したセメントペーストのひび割れ部の水和物（通水後 SEM 観察）<sup>2.6)</sup>

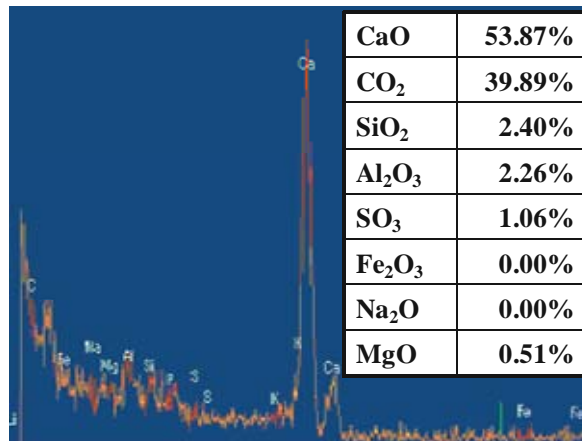


図 2.11 ジオマテリアルを含む自己治癒材料を混和したセメントペーストのひび割れ部の水和物の化学組成半定量結果（SEM-EDS）<sup>2.6)</sup>

#### 2.2.4 フライアッシュを用いたひび割れの自己治癒

藤原らの研究<sup>2.22),2.23)</sup>では、コンクリートにフライアッシュ（石炭灰）を細骨材置換で混和した場合、数十 $\mu\text{m}$ 程度の微細なひび割れが自己治癒すること、例えば、凍結融解作用を受けて低下した相対動弾性係数が回復することが報告されている。

フライアッシュは、非晶質シリカを含有するポゾラン材料であり、セメント鉱物（ $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ ）の水和反応で生成した水酸化カルシウム（portlandite： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）と徐々に水和反応（ポゾラン反応）することが知られている。

この自己治癒機構においては、水酸化カルシウムの炭酸化反応ではなく、高アルカリ性によるフライアッシュとのポゾラン反応を利用している。コンクリート中に多量に存在する水酸化カルシウムに対して、化学量論的に反応しうる量のフライアッシュを混和することにより、不特定位置に発生する微細なひび割れを高い確率を持って捕捉し、それらを治癒させることを意図したものと考えられることができる。実際、藤原らは、フライアッシュの混入率を増大させるほど、自己治癒効果が向上することを報告している。

図 2.12 に普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュを用いた  $\text{W/C}=55\%$  のモルタルの凍結融解後および再養生後の相対動弾性係数の変化を示す。フライアッシュは、セメ



ント質量に対して 20%を細骨材置換で混和し、促進劣化試験前の前養生期間は、20℃4 週間の水中養生とし、凍害劣化後の再養生は 20℃および 40℃の水中養生としている。

その結果、普通ポルトランドセメント単体およびフライアッシュを併用したモルタルは、いずれも凍害劣化後の再養生で相対動弾性係数が回復した。その治癒効果は、フライアッシュを併用した場合は、普通ポルトランドセメントのみを用いた場合より高く、特に 40℃で 4 週間水中養生した場合に著しく高くなったことが報告されている。

フライアッシュを用いたコンクリートは、自己治癒可能なひび割れ幅が数十  $\mu\text{m}$  程度に留まるため適用場所が限定されるが、フライアッシュは安価な材料であり、また混合セメント (JIS R 5213 ; フライアッシュセメント) およびコンクリート用混和材 (JIS A 6201) としての使用実績があるため、実用性は高いと考えられる。

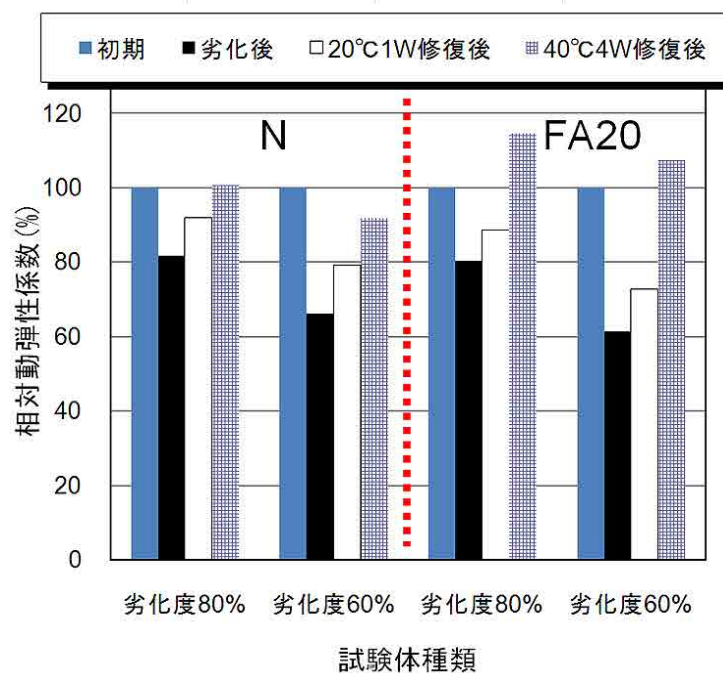


図 2.12 普通セメントおよびフライアッシュセメントを用いた W/B=55%モルタルの相対動弾性係数の変化<sup>2, 22)</sup>

### 2.2.5 短繊維を用いたひび割れの自己治癒

西脇らの研究<sup>2,24),2,25)</sup>では、モルタルに短繊維を混和した場合、ひび割れの自己治癒性能がプレーンモルタルより向上し、さらに短繊維の種類 (材質の違い) によって、その効果が異なることが報告されている。

モルタルは、結合材に普通ポルトランドセメントおよびシリカフェーム、細骨材に珪砂を使用し、W/B=45%、短繊維をモルタル体積に対して 2vol%混和している。

図 2.13 に実験に使用した短繊維の物性および構造式を示す。

図 2.14 に短繊維混和モルタルの水中養生による短繊維上の析出物比較試験の概要を示す。

図 2.15 に短繊維混和モルタルの短繊維上析出物の比較およびひび割れ治癒状況を示す。

図 2.15 に示すように、PVA（ポリビニルアルコール=ビニロン）短繊維を混和した場合が、短繊維上の析出物の量が多く、ひび割れの治癒状況も良好であると報告されている。

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	

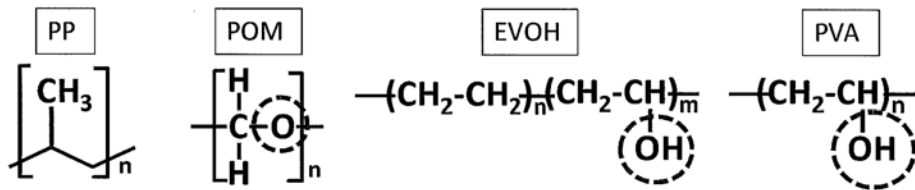


図 2.13 短繊維の物性および構造式<sup>2.24)</sup>

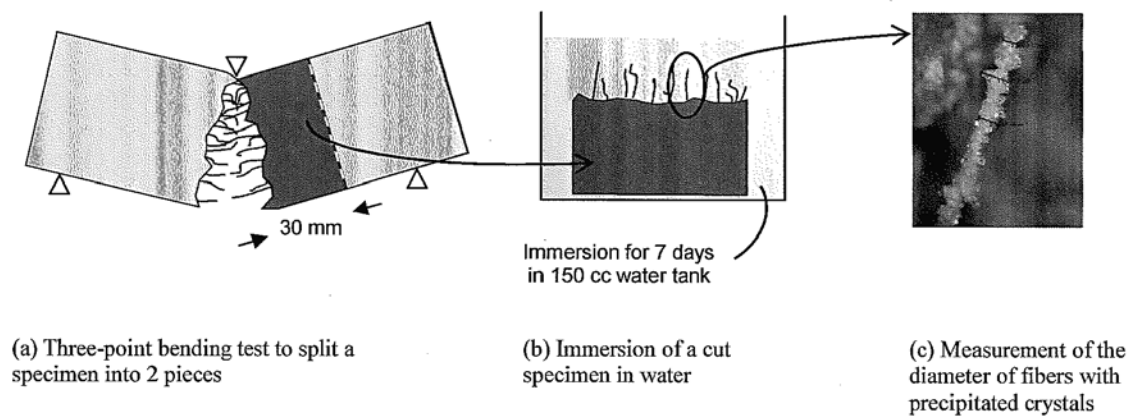


図 2.14 短繊維混和モルタルの水中養生による短繊維上の析出物比較試験の概要<sup>2.24)</sup>

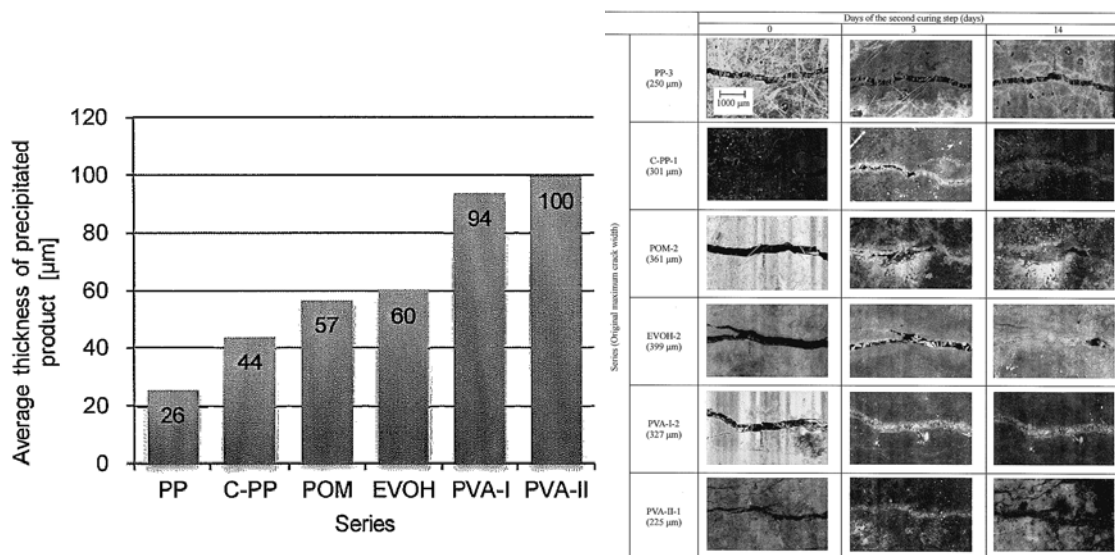


図 2.15 短繊維混和モルタルの短繊維上析出物の比較およびひび割れ治癒状況<sup>2.24)</sup>

図 2.16 に水中における炭酸カルシウム析出の化学反応式を示す。

西脇らは、図 2.15 に示すように短繊維の種類によって繊維上の析出物（炭酸カルシウムが主成分）の量が異なるのは、繊維に含まれる親水性の OH 基が影響していると考察している。すなわち、親水性の OH 基にはカルシウムイオン（Ca<sup>2+</sup>）が吸着されやすく、繊維上において、図 2.16 に示す化学反応により炭酸カルシウムが多く析出すると考えられる。特に PVA は、構造上 OH 基の量が最も多いため、自己治癒効果が高いと考えられている。

短繊維を用いたモルタル（コンクリート）は、自己治癒可能なひび割れ幅が 100μm 程度に留まるため適用場所が限定されるが、短繊維はモルタル（コンクリート）の補強および補修用途としての使用実績があるため、実用性は高いと考えられる。

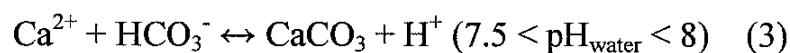
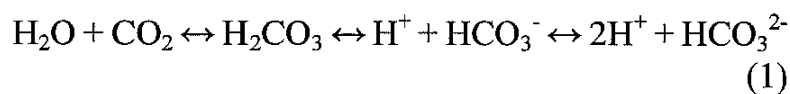


図 2.16 水中における炭酸カルシウム析出の化学反応式<sup>2.24)</sup>

このほか Li ら<sup>2.26)</sup>によって、高靱性繊維補強セメント複合材料である ECC (Engineered Cementitious Composites) における微細なひび割れが、水分供給により自己治癒することが報告されている。国枝ら<sup>2.27)</sup>によって、超高強度ひずみ硬化型セメント系複合材料である UHP-SHCC (Ultra High Performance-Strain Hardening Cementitious Composites) においても、水分供給により微細なひび割れが自己治癒することが報告されている。

### 2.2.6 バクテリアを用いたひび割れの自己治癒

炭酸塩を形成するバクテリア<sup>2.28)</sup>を利用して、コンクリートの改質や補修、自己治癒性能を付与することを目指した新しい試みが行われている。これは、バクテリアの生理活性上、適切な環境を整えることで、バクテリアの代謝生成物として炭酸カルシウムが析出することを利用したものである。この手法は、従来混和材として使用されていない要素を自己治癒目的に追加したものとして、図 2.1 の [B] 自律治癒に分類できるものと考えられる<sup>2.29)</sup>。

一般にコンクリート内部は、強アルカリ性環境であり、乾燥状態にもよるがバクテリアの生存に適した環境ではない。しかしながら、高温の温泉、高濃度の塩湖、大深度の地殻、砂漠等の過酷な環境に適応した活性バクテリア (active bacteria) が発見されている。高アルカリ性環境下あるいは乾燥状態でも生存可能なバクテリアは、一般的に種子 (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も確認されている<sup>2.30)</sup>。

生物が炭酸カルシウムを作り出すプロセスは、バイオミネラル化

(biomineralization) と呼ばれ、サンゴ虫の生成するサンゴ、軟体動物の生成する貝殻や真珠、脊椎動物の持つ歯や骨等が代表例として挙げられる。バイオミネラリゼーションは、生物制御起因のものと、生物誘発の 2 種類に分類される<sup>2.30)</sup>。

前者は、生物体にあらかじめ計画されたもので、サンゴ、貝殻、骨格形成等である。後者は、生物活動に誘発されて、骨や歯のような硬組織ではなく、生物体表面を含めた生物体内外で炭酸塩を形成するものをいう<sup>2.30)</sup>。

バクテリアによるバイオミネラリゼーションの大部分は、生物誘発である。そして、バクテリアによる炭酸カルシウム析出メカニズムは、基本的に酵素（ウレアーゼ）による培培养基（尿素）の加水分解反応である。ウレアーゼ（Ureaze）による加水分解反応は、尿素（炭酸ジアミド； $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ）および水の反応により、 $\text{CO}_2$ およびアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）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、反応系の pH（水素イオン濃度）は高くなる。そのため、炭酸塩の平衡状態が移動（ $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ）し、 $\text{Ca}^{2+}$  が十分に共存する場合に、溶解度の小さい  $\text{CaCO}_3$  が析出する。

図 2.17 は、上記の一連の流れの概念図を示す。コンクリートに混和されたバクテリアは、ひび割れが入るまで死滅せず、休眠状態に入り、ひび割れに水が供給されることで休眠から覚め、活動を開始してひび割れを閉塞させることを期待している。

しかしながら、このようなバクテリアを用いて実際にコンクリートのひび割れを治癒させるためには、コンクリートに添加したバクテリア、酵素（ウレアーゼ）、培培养基（炭酸ジアミド=尿素）が、長期間にわたって安定的に保持されることが必要である。また、バクテリアの培養コスト、ウレアーゼのコスト、尿素的分解抑制措置が必要になる等の課題が残されている。さらにウレアーゼおよび尿素を利用する反応系では、炭酸カルシウムが析出する際に多量のアンモニアが発生するため、環境安全上の問題もある。そのため、コンクリートに適用する場合、バクテリアと共に環境親和性のあるバイオミネラル前駆化合物（biomineral precursor compound）を使用することが望ましいと考えられている。

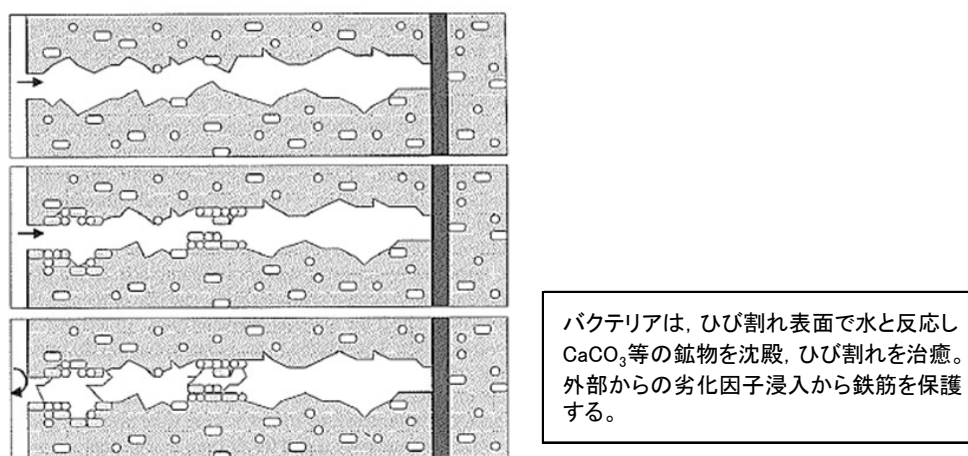


図 2.17 炭酸塩を生成するバクテリアによるひび割れ自己治癒の概念図<sup>2.30)</sup>



## 2.3 自動修復のメカニズムを用いたひび割れ修復特性

### 2.3.1 発熱デバイスを用いたコンクリートのひび割れ修復特性

図 2.1 の [C] 自動修復の例としては、図 2.18 に示す西脇らの研究<sup>2.31)</sup>によって、補修材を封入したガラスパイプおよび発熱デバイスを埋設したコンクリートが提案されている。

自動修復のメカニズムとしては、ひび割れの発生時、ひび割れの周囲が発熱デバイスによって加熱され、コンクリートの内部にあらかじめ埋設されたパイプから補修材（有機系樹脂等）が供給され、ひび割れを自動的に修復することが可能であると報告されている。

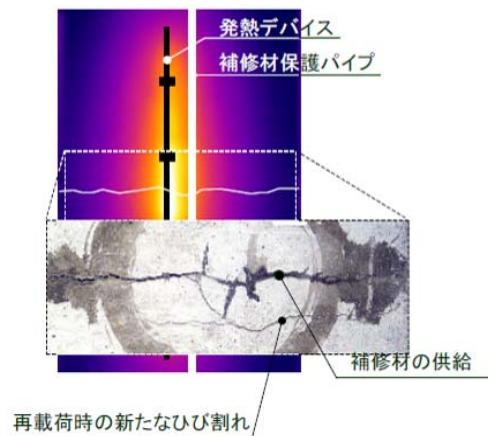


図 2.18 コンクリートに埋設したパイプから補修材を供給する自動修復<sup>2.31)</sup>

### 2.3.2 カプセル化技術を応用したコンクリートのひび割れ修復特性

カプセル化技術を応用した自動修復の例として、コンクリートに補修剤を封入したカプセルを混和し、ひび割れ修復効果を検討した研究がある。

沼尾ら<sup>2.32)</sup>は、短く切断したガラス管の内部に補修剤を充填したカプセル化材料を提案している。補修材の種類としては、1液型の水ガラス系補修材、2液型のエポキシ系補修材が使用されている。その結果、図 2.19 に示すように1液型の補修材は、コンクリート強度の回復が確認されているが、2液型の補修材は、ひび割れ導入時に主剤および硬化剤のガラス管が同時に割れて混じり合う可能性が低く、補修効果は得られないと報告されている。

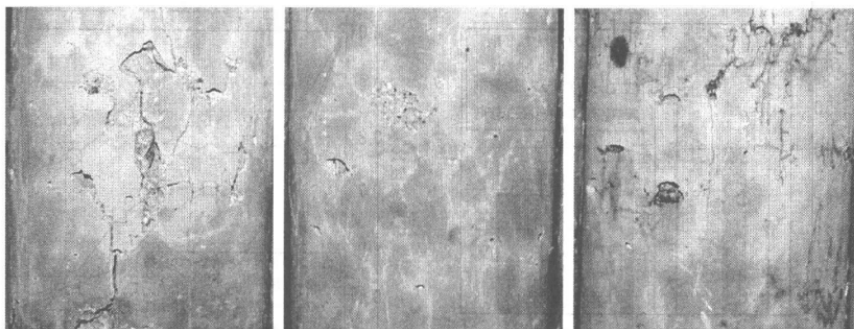


図 2.19 補修剤を封入したガラス管を混和したコンクリートの自動修復<sup>2.32)</sup>

(左：補修剤なし，中央：水ガラス系補修剤，右：エポキシ系補修剤)

Dry ら<sup>2.33)</sup>は、ポリプロピレン繊維内に鉄筋腐食防止剤（防錆剤）を封入し、コンクリートに混和することで、塩分濃度がある一定値を超えると繊維が溶解して鉄筋腐食防止剤が流出することで、鉄筋の腐食を抑制する研究を行っている。

Li ら<sup>2.26)</sup>は、高靱性繊維補強セメント複合材料である ECC（Engineered Cementitious Composites）に対して、補修材を封入した細いガラスパイプを混和した場合、ひび割れの修復機能が確認されるが、ECC 本来の特性として、ひび割れを自己治癒させるためには、数十  $\mu\text{m}$  程度の多数の微細なひび割れに分散させることが重要であると報告している。ベースとなる ECC は、フライアッシュを大量に混和しているため、2.2.4 の既往研究のように微細なひび割れに対しては、水分供給により自己治癒することが報告されている。

また、コンクリートのひび割れ補修技術ではないが、西山、三橋ら<sup>2.34),2.35)</sup>によって、マスコンクリートの温度ひび割れ対策として、凝結遅延剤をパラフィン製のマイクロカプセルに封入した材料が提案されている。このカプセル化された凝結遅延剤を混和することで、コンクリートの温度が所定温度に達するとカプセルが溶解して凝結遅延剤が放出され、温度上昇を抑えることが可能であると報告されている。

しかしながら、これらのカプセル化技術は、高価な補修剤を用いる点、カプセル化工程が高コストである点、補修剤が有機系材料であるため紫外線、熱、湿分に対する長期安定性が低い等の課題があると考えられる。

そこで、O. Copuroglu らの研究<sup>2.36)</sup>は、上記課題を解決するため、図 2.20 に示すカルシウムアルミネート系材料を使用したひび割れ自己治癒材料をカプセル化する技術を提案している。この無機系カプセル材料を用いた場合、水中養生を行うことで治癒効果を確認している。しかしながら、コンクリートに混和した場合の自己治癒効果は未確認である。

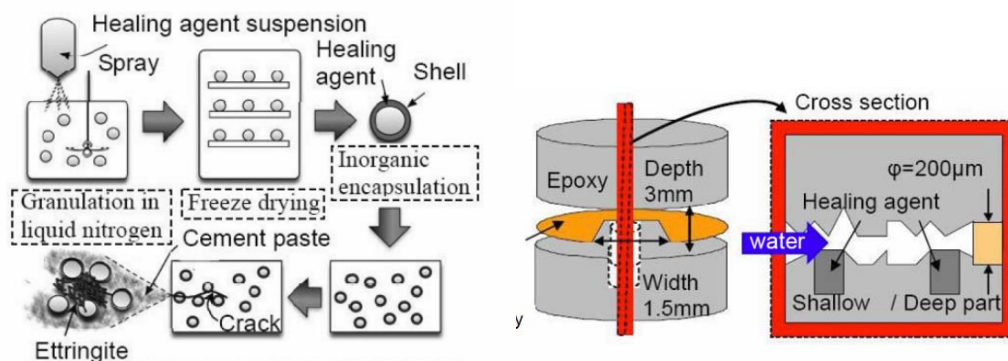


図 2.20 カルシウムアルミネート系材料のカプセル化と治癒効果検討方法<sup>2.36)</sup>

以上のようにカプセル化技術を応用した自己治癒材料は、補修剤のカプセル化コスト、補修剤の長期安定性（信頼性）、さらにガラスパイプ等の脆い材料の混和によるコンクリートの強度上の問題等の課題が考えられる<sup>2.37)</sup>。

また、レディーミクストコンクリート工場における実機規模で、ひび割れ自己治癒コンクリートを製造した事例は、未だ少ない。

## 2.4 第2章のまとめ

2章では、ひび割れの自己治癒技術に関する既往研究の調査を行った。以下、2章のまとめおよび4章以降の開発方針を示す。

- (1) JCI「セメント系材料の自己修復性とその利用法研究専門委員会」が提唱するひび割れ自己治癒コンクリートの定義を述べ、その治癒機構のうち、「自然治癒・自律治癒」、「自動修復」に関する既往研究の概要を示した。
- (2) 岸の提唱する自己治癒コンクリート開発フェーズにおける第1世代の自己治癒技術として、未水和の結合材の反応を利用した低水結合材比の膨張コンクリートが提案されている。また、第2世代の自己治癒技術として、ひび割れ部に炭酸カルシウムを生成させる無機炭酸塩等の混和が提案されている。さらに膨張材、無機炭酸塩、ジオマテリアル（膨潤性粘土鉱物）を含む第3世代の自己治癒技術が提案されている。
- (3) 第3世代のジオマテリアル（膨潤性粘土鉱物）を含む自己治癒材料は、第2世代の材料を用いた場合より短い水中養生期間で、幅0.2mm程度のひび割れが治癒し、またひび割れ部の生成物の安定性が高いことが確認されている。しかしながら、ジオマテリアル（膨潤性粘土鉱物）は、吸水性が極めて高い微粉末材料であるため、コンクリートの流動性（スランプ）を大幅に低下させる。そのため、フレッシュコンクリートに所要のワーカビリティを確保するため、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を多量に添加しなければならず、凝結遅延やコスト面で課題があると考えられる。
- (4) 自動修復のメカニズムとしては、発熱デバイスやマイクロカプセルを用いたひび割れ補修技術が提案されているが、複雑なモジュール、化学的に不安定な有機系補修材料、高コストのカプセル化技術を使用しているため、コスト面や長期的な性能面に課題があると考えられる。
- (5) 上記の既往研究では、ほとんどが実験室レベルの検討であり、レディーミクストコンクリート工場における実機製造の検討、あるいは屋外暴露したコンクリートのひび割れ治癒に関する検討は、ほとんど報告されていない。

既往研究から抽出した課題を解決するため、ひび割れからの漏水防止を目的とした自己治癒コンクリートの実用化に伴う課題および目標性能を以下のように抽出した。

**課題 1) 無機系自己治癒材料の高性能化（改良）技術の開発**

- ・自己治癒対象とするひび割れ幅；0.2～0.3 mm程度
- ・長期間に渡る自己治癒性能の担保（温存）

**課題 2) 実用的な自己治癒コンクリート製造技術の開発**

- ・フレッシュコンクリートの基本性能確保（スランプロス対策，耐久性確認など）
- ・レディーミクストコンクリート工場にて実施可能な製造プロセスの開発（材料の供給およびコスト面；廉価材料，単純な製造プロセスの導入必要）

上記の課題に対して，4章以降の開発目的および開発項目を以下のように定めた。

**目的)** ひび割れ自己治癒材料の性能向上手法およびレディーミクストコンクリート工場において廉価な自己治癒コンクリートの連続製造を可能とする要素技術として，以下の手法を開発する。

**【第4章】 無機系自己治癒材料の混和材化技術の開発**

- ・ひび割れの自己治癒性能は高いが，高吸水性の膨潤性粘土鉱物を含む無機系自己治癒材料の混和によるコンクリートのフレッシュ性状の改善手法を開発する。
  - ① 造粒技術を用いた高吸水性自己治癒材料の混和材化（細骨材置換で混和可能）
  - ② 実機製造によりコンクリートのフレッシュ性状確認，屋外暴露した桁形 RC 試験体を用いて長期的な自己治癒性能検証

**【第5～7章】 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**

- ・ひび割れは，ペーストと骨材の界面を通過するが多いと考えられる。また，骨材の界面は，遷移帯やブリーディング由来の空隙の影響で水密性を確保する上での弱点となっていると考えられる。ひび割れを効率よく自己治癒させるため，骨材界面に自己治癒材料を選択的に配置する手法を開発する。
- ・さらにこの選択的配置手法をレディーミクストコンクリートの実製造プロセスに組み込んだ自己治癒コンクリートの連続製造手法の開発を行う。
  - ① 細骨材に無機系材料をコーティング（種類の異なる無機系材料の組合せ効果，高炉スラグ細骨材の活用）
  - ② 粗骨材に無機系材料をコーティング（種類の異なる無機系材料の組合せ効果を利用）
  - ③ レディーミクストコンクリート工場における連続製造を想定したプロセス検討（工場の設備，常備材料を活用した廉価な連続製造方法の可能性を検討）

4章において、膨潤性粘土鉱物を含む無機系微粉末材料を細骨材程度の粒径を有する造粒物に加工し、細骨材で混和した自己治癒コンクリートについて検討を行う。

5章において、ひび割れの自己治癒性能を向上させるため、潜在水硬性を有する高炉スラグ細骨材および刺激剤を活用した自己治癒モルタルおよびコンクリートの自己治癒性能を検討する。

6章において、ひび割れの自己治癒性能を向上させるため、コンクリートの水密上の弱点となる骨材界面へ無機系材料の選択的配置するため、細骨材に無機系材料をコーティングし、これを混和したモルタルの自己治癒性能を検討する。

7章において、6章と同様に骨材界面へ無機系材料の選択的配置するため、粗骨材に無機系材料をコーティングし、これを混和したコンクリートの自己治癒性能を検討した。さらにこの選択的配置手法をレディーミクストコンクリート工場に適用して、廉価な自己治癒コンクリート製造の要素技術となりうるか検討する。

## 第2章の参考文献

- 2.1) 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
- 2.2) A.M.Neville 著, 三浦尚 訳, ネビルのコンクリートバイブル, 技報堂出版, pp.413, 2004
- 2.3) Van Breugel K. : Is there a market for self-healing cement-based materials?, Proceedings of First International Conference on Self Healing Materials, pp.1-9, 2007
- 2.4) 西脇智哉, 五十嵐心一: 第1章序論, セメント系材料の自己修復性とその利用法研究専門委員会報告書, 日本コンクリート工学会, pp.1-21, 2009
- 2.5) 五十嵐心一: 第1章序論, セメント系材料の自己治癒に関するシンポジウム委員会報告書, 日本コンクリート工学会, pp.1-3, 2011
- 2.6) 安 台浩: ジオマテリアルを含有した自己治癒コンクリートの開発に関する研究, 東京大学博士学位論文, 2008
- 2.7) 岸 利治: ハイポテンシャルコンクリートの実現に向けたひび割れ自己治癒技術の開発, コンクリート工学, vol.49, No.5, pp.74-77, 2011
- 2.8) 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
- 2.9) 細田 暁, 安 台浩: 膨張材を利用した自己治癒コンクリート, セメント系材料の自己修復性とその利用法研究専門委員会報告書, 日本コンクリート工学会, pp.52-62, 2009
- 2.10) Liu, L. and Kishi, T. : Effects on Re-expansion of Restrained Expansive Concrete, IABSE Colloquium: Concrete Model Code for Asia, pp.139-144, Phuket, Thailand, 1999
- 2.11) 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
- 2.12) 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.1, No.1, pp.267-272, 2007
- 2.13) 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
- 2.14) 公開特許公報: 特開 2007-332010, セメント組成物及びこれを含むコンクリート, 特許公報: 特許第 3658568 号, コンクリート
- 2.15) 池野誠司, 山田啓介, 小林薫, 増田達: ひび割れ自己治癒コンクリートの実構造物への適用に向けた開発, JR EAST Technical Review-No.27
- 2.16) 小松怜史, 細田 暁, 安 台浩, 池野誠司: ひび割れ間で通水する自己治癒コンクリ

- ートの治癒性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.117-122, 2008
- 2.17) 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
- 2.18) Tae-Ho Ahn, T. Kishi :”New method as the self-healing design to repair cracks in  
cracked concrete”, Proc. of 4<sup>th</sup> International Conference on Construction  
Materials : Performance, Innovations and Structural Implications, pp. 1339-  
1346, Nagoya, Japan, Aug. 24-26, 2009
- 2.19) Tae-Ho Ahn, T. Kishi : Crack Self-Healing Behavior of Cementitious Composites  
Incorporating Various Mineral Admixture, ACT, Vol.8, No.2, pp.171-186, 2010
- 2.20) 公開特許公報 : 特開 2009-190937, セメント組成物及びこれを含むコンクリート
- 2.21) 岡 二三生 : ジオマテリアルの力学特性の把握と構成モデルの開発, 京都大学大学  
院,2010, オンライン入手先 (2013年2月28日接続確認)  
<http://www.ce.t.kyoto-u.ac.jp/ja/information/laboratory/ground#anchor-2>
- 2.22) 藤原佑美, 濱 幸雄, 山城洋一, 斎藤敏樹 : 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) 藤原佑美, 濱 幸雄, 山城洋一, 斎藤敏樹 : モルタルの自己修復性能に及ぼすフライ  
アッシュの種類・置換率の影響, 日本建築学会学術講演梗概集(九州), pp.1241-1242,  
2007
- 2.24) Tomoya Nishiwaki, Marina Koda, Makoto Yamada, Hirozo Mihashi and  
Takatsune Kikuta : Experimental Study on Self-Healing Capability of FRCC  
Using Different Types of Synthetic Fibers, ACT, Vol.10, No.6, pp.195-206, 2012
- 2.25) 国府田まりな, 三橋博三 : 繊維種類が繊維補強セメント系複合材料のひび割れ自己  
修復性能に与える影響に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (北陸)  
pp.811-812, 2010
- 2.26) Li V C. et al: Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious  
composites, Composite part B: Engineering29(6), pp.819-827, 1988
- 2.27) Minoru Kunieda, Kang Choonghyun, Naoshi Ueda and Hikaru Nakamura :  
Recover of Protective Performance of Cracked Ultra High Performance-Strain  
Hardening Cementitious Composites(UHP-SHCC) Due to Autogenous Healing,  
ACT, Vol.9, No.10, pp.313-322, 2012
- 2.28) 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
- 2.29) 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委員会報告書, 日本コンクリート  
工学会, pp.73-77, 2009

- 2.30) Jonkers H.M.: Self-healing concrete: A biological Approach, Self-healing materials (an alternative approach to 20 centuries of materials science), S. van der Zwaag (editor), Springer Series in MATERIALS SCIENCE, pp.195-204, 2007
- 2.31) 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評価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
- 2.32) 沼尾達也, 福沢公夫, 三橋博三: 補修材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集, Vol.21, No.1, pp.97-102, 1999
- 2.33) Dry C.M : Design of Self-growing, Self-sensing and Self-repairing Materials for Engineering Applications, Proceedings of SPIE , Vol.4234, pp.223-29, 2001
- 2.34) 西山直洋, 三橋博三, 小林利充, 花田南: インテリジェント材料によるセメントの水和熱制御に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.1, pp.79-84, 1999
- 2.35) 佃有射, 三橋博三, 浅井功, 遅延型内包マイクロカプセルを用いた温度応力低減工法に関する実験的検討, 土木学会第 65 回年次学術講演会 (平成 22 年 9 月), pp.1311-1322
- 2.36) O. Copuroglu, K. Sisomphon, and S. Komatsu : SELF HEALING OF CEMENT PASTE BY CALCIUM ALUMINATE BASED AGENTS, 2nd International Conference on Self-Healing Materials 2009, Chicago
- 2.37) 小石真純, 江藤 桂, 日暮久乃: 造る+使うマイクロカプセル, 工業調査会, pp.202-271, 2005



### 第3章 造粒技術およびコーティング技術に関する 既往の研究調査

### 3.1 はじめに

3章では、2章の既往研究調査で明らかとなった既存の自己治癒材料（吸水性の高い微粉末材料）の有する課題を改善し、自己治癒コンクリートの性能向上に資する技術として4章以降で使用する造粒技術およびコーティング技術に関する既往研究を調査した。

### 3.2 造粒概論

#### 3.2.1 造粒の目的

造粒（granulation）とは、文字どおり「つぶ（粒）をつくる（造）操作」である<sup>3.1)</sup>。Perry<sup>3.2)</sup>は、著書 *Chemical Engineer's Handbook* において、造粒操作を sizeenlargement（粒径増大法）と定義している。要求される造粒物のスペックに対して、それを満足するのに適した造粒方法および造粒条件を選択する必要がある<sup>3.1)</sup>。

表 3.1 に造粒の目的を示す。粉体工学における造粒の目的は、大きく分けて「粉体自身の処理」および「粉体管理上の対策」の2つが挙げられる。

表 3.1 造粒の目的<sup>3.1)</sup>

分類	造粒目的	造粒操作による効果
粉末自身の処理	流動性の向上	粒子間の相互作用を減少させ、流動性を向上させる。
	偏析の防止	異成分混合粉体の、密度、粒度、形状の差による偏在をなくし、均一性を保持する。 造粒物内の微量成分（主薬）の含有均一性を維持する。
	圧密・圧縮作用	粉体の嵩を軽減し、カプセルや容器等への充填効率を向上させる。 錠剤成形時の応力伝達の向上、キャッピング・スティッキングの防止、錠剤硬度の向上などの機能性を付与するための予備造粒。
	長期保存性の確保	原料の吸湿を防止し、長期保全性、長期安定性を維持する。
	溶解・崩壊速度の制御	粉体の溶解速度、および造粒物、錠剤等の崩壊速度を制御する。
	商品価値の付加	外観を改善し、商品価値を付与する。
管理上の対策	輸送効率の向上	容器内壁への付着・凝集防止、輸送容器の低減、輸送効率の向上など。
	保全対策	発塵防止による作業環境の向上、粉塵爆発の防止、長期保存性の向上。
	計量などの精度向上	供給、包装などの自動化、計量精度の向上。

#### 「粉体自身の処理」

- ・粉体自身の処理は、粉体を造粒することにより、その物性自体を変化させることが第一目的となる。
- ・例えば、付着性微粉体の場合、造粒物とすることで、表面積の減少、表面形状の平滑化がなされるので、粉体の流動性を向上させることが可能となる。つまり造粒物に加工することで、粉体の取り扱い（ハンドリング）が容易になる<sup>3.1)</sup>。
- ・また 2 種類以上の異なる粉体を混合する場合、粒子径、形状、密度の差により偏在（偏析現象）が生じる。この場合、粉体原料を造粒することにより、2 種類以上の異なる粉体を 1 つの造粒物の中に均一に保持することができる。偏析の防止は、最終製品（造粒物）の品質向上に大きく寄与することができる<sup>3.1)</sup>。
- ・粉体の造粒は、成形の前処理としても重要である。例えば、溶解速度、崩壊速度の制御も重要な課題である。造粒物の性状および形態により、造粒物の溶解（崩壊速度）を制御することができる。溶解（崩壊速度）の制御は、医薬品や農薬製剤の分野で薬物の放出制御に用いられ、非常に重要な物性制御である<sup>3.1)</sup>。

#### 「粉体管理上の対策」

- ・粉体自身の処理に加え、造粒は粉体管理上の対策としても重要である。造粒操作によって粉体自身の粒子径を増大させることにより発塵が防止できることに加え、容器内壁面との静電気力およびファンデルワールス力（分子間力）が粉体自身の重力と比べて非常に小さくなるため、容器内壁面での付着や凝集を防止することができる<sup>3.1)</sup>。
- ・これは、輸送効率を向上させるだけでなく、供給、包装等の自動化を実現し、計量精度を向上させることができる。また、有機系材料の場合、発塵の防止や粒子径の増大によって、粉塵爆発や火災等の災害防止にも寄与する<sup>3.1)</sup>。

### 3.2.2 造粒の方法

造粒の方法には、目的とする物性や原料粉末の物性、処理量等により、多種多様なものを選択することができる。

粉体工学において造粒は、その機構から、以下の 3 つの形式に分類できる。表 3.2 に造粒方法の分類を示す<sup>3.1)</sup>。

- ① 混合造粒（自足造粒）
- ② 強製造粒
- ③ 熱を利用する造粒

表 3.2 造粒方法の分類<sup>3.1)</sup>

分類	造粒方法	概略図	造粒方法の特徴
混合(自足)造粒	転動造粒		傾斜回転皿あるいは傾斜回転円筒に粉体と結合液を供給し、転動作用により造粒を行う。球形造粒物を得る。
	流動層造粒		熱風により粉体を流動化させ、これに結合液を噴霧することにより造粒を行う。軽質で不定形の造粒物を得る。混合、造粒、乾燥を1台で処理可能。処理効率が高い。近年、攪拌機構のついた転動(攪拌)流動層や、回転板の遠心転動作用により造粒を行う遠心流動層も開発されている。
	攪拌造粒		粉体と結合液を高速攪拌混合して細粒または顆粒状の造粒物を得る。重質な造粒物をえることができる。短時間で造粒が終了するため、処理効率が高い。
強制造粒	圧縮造粒		乾燥粉体または、粉体に適当な結合液を混合した湿潤粉体を圧縮し、造粒物を得る。造粒物の形状をしたモールドが回転ロールにあるタイプでは、最終製品(造粒物)を得ることができる。圧縮ロールのみでは、まず、板状に成形し、その後、解砕して微粉あるいは細粒の造粒物を得る(解砕造粒)。打錠は圧縮造粒に分類される。
	押し出し造粒		粉体に適当な結合液を混合した湿潤粉体を、穴の開いたスクリーンから押し出し、円柱状の造粒物を得る。重質な造粒物を大量生産することが可能。
熱利用	噴霧造粒		ノズルによって、スラリー・水溶液・熔融液等を微粒化し、この液滴を熱風あるいは冷風により乾燥固化し、造粒物を得る。表面積が大きく、軽質な造粒物を製造できる。溶解性に優れた造粒物を得る。

① 混合造粒(自足造粒)形式<sup>3.1)</sup>

- ・混合造粒形式は、転動造粒、流動層造粒、攪拌造粒等のように、造粒容器内で粉体同士の凝集作用を利用して造粒粒子を成長させる方法である。
- ・原料粉体に結合液(バインダ:結合剤を溶媒や水に溶解したもの)を添加し、粒子間に形成される液体架橋の付着力等を利用し、粒子同士を付着・凝集させて造粒物を得る。
- ・転動造粒では、傾斜させたパン状あるいはドラム状の回転体の作用により、造粒粒子が転動(ころがり)作用を受け、圧密化、球形化されて造粒物を得る。比較的簡易な装置で大規模かつ連続的に造粒が行えるため、工業的には、製鉄用コールドペレット、人工軽量骨材、金平糖(コンペイトウ)等の製造に使用されている<sup>3.1),3.7)</sup>。
- ・攪拌造粒では、容器底部に設置されたメインブレード(アジテータ)のせん断作用により、造粒粒子が圧密、球形化される。
- ・流動層造粒は、容器底部から供給される熱風空気の流れによって原料粉体が流動化さ

れ、そこに結合液を噴霧し粒子同士を付着、凝集させていく方法である。ただし、原料粉体が空気中に浮遊、懸濁している状態であり、基本的に粒子同士あるいは粒子と壁面との衝突、粉体層内における気泡の破裂以外には、顕著な外力が存在しないため、粒子の圧密化は望めない。得られる造粒物は、表面細孔が多いポーラスな構造になるので、形状は不定形の溶解性、崩壊性に優れた軽質な造粒物が形成される。結合液が全て噴霧されるまでは、ある程度の滞留時間（造粒時間）が必要となるため、他の造粒方法と比較して運転時間は長くなる<sup>3.1),3.7)</sup>。

## ② 強製造粒形式<sup>3.1)</sup>

- ・強製造粒形式は、圧縮造粒や押し造粒のように、機械的な外力により、造粒物を強制的に製造する方法である。
- ・圧縮造粒は、乾燥粉体あるいは低水分含量粉体を、回転している 2 対のロール間に供給し、強力な圧縮力を加えることにより成形体を形成する造粒法である。成形後に解砕（粉砕）を行い、細かい造粒物を得る方法もある。
- ・押し造粒法では、あらかじめ粉体と結合液を混練した湿潤粉体を、多数の孔を開けた多孔板（スクリーン）に押し付け、それらの孔から円柱状の顆粒を強制的に排出させる造粒法である。この場合、湿潤粉体へ機械的な圧縮力を加えることにより、湿潤粉体を塑性変形させ、円柱状の高密度顆粒を得ることができる。この方法では、短軸方向の長さはスクリーンの孔径で決定され、また、長軸も長さ分布が比較的揃うため、粒子径分布が均一な円柱状顆粒が大量製造できる。工業的には、医薬品、農薬の顆粒剤、食品調味料、家畜用飼料、猫砂等の製造に用いられる<sup>3.1),3.6)</sup>。

## ③ 熱を利用する造粒方法<sup>3.1)</sup>

- ・上記①および②と全く異なる造粒機構を持つ方法として、熱を利用する噴霧造粒、熔融造粒がある。
- ・噴霧造粒は、粉体を溶解または懸濁させた溶液を、ノズルを用いて微粒化させて熱風中に噴霧することで、微粒化した液滴を瞬時に乾燥（固化）させ、造粒物を得る方法である。液滴が蒸発する際に造粒物に細孔が多数形成されるため、他の造粒方法に比べ、ポーラスな造粒物が得られる。特に速やかな崩壊性・溶解性が要求されるインスタントコーヒー、粉末スープ、調味料、粉末洗剤等の製造に利用される<sup>3.1),3.7)</sup>。
- ・熔融造粒は、熔融物質を噴霧造粒と同様にノズルを用いて噴霧し、空気によって冷却、固化させて粒状物を得る方法であり、フェロニッケルスラグ細骨材（JIS A 5011-2；風砕品）の製造等に利用されている<sup>3.1),3.6),3.8)</sup>。

以上のように、原料粉体の物性、造粒物に要求される性能目的に応じて、最適な造粒方法を選択する必要があると考えられる。

### 3.2.3 造粒の原理

造粒形式には 3.2.2 に記述した 3 つの形式があり、それぞれ全く異なるメカニズムにより造粒が行われる。混合造粒の場合、想定される粒子間に作用する付着力は、2 粒子間に形成される液体架橋の付着力<sup>3.3)</sup>、ファンデルワールス力 (分子間力)、静電気力のいずれかであると考えられる<sup>3.1)</sup>。図 3.1 にこれらの力の大小関係を粒子径の関数として示す<sup>3.1)</sup>。

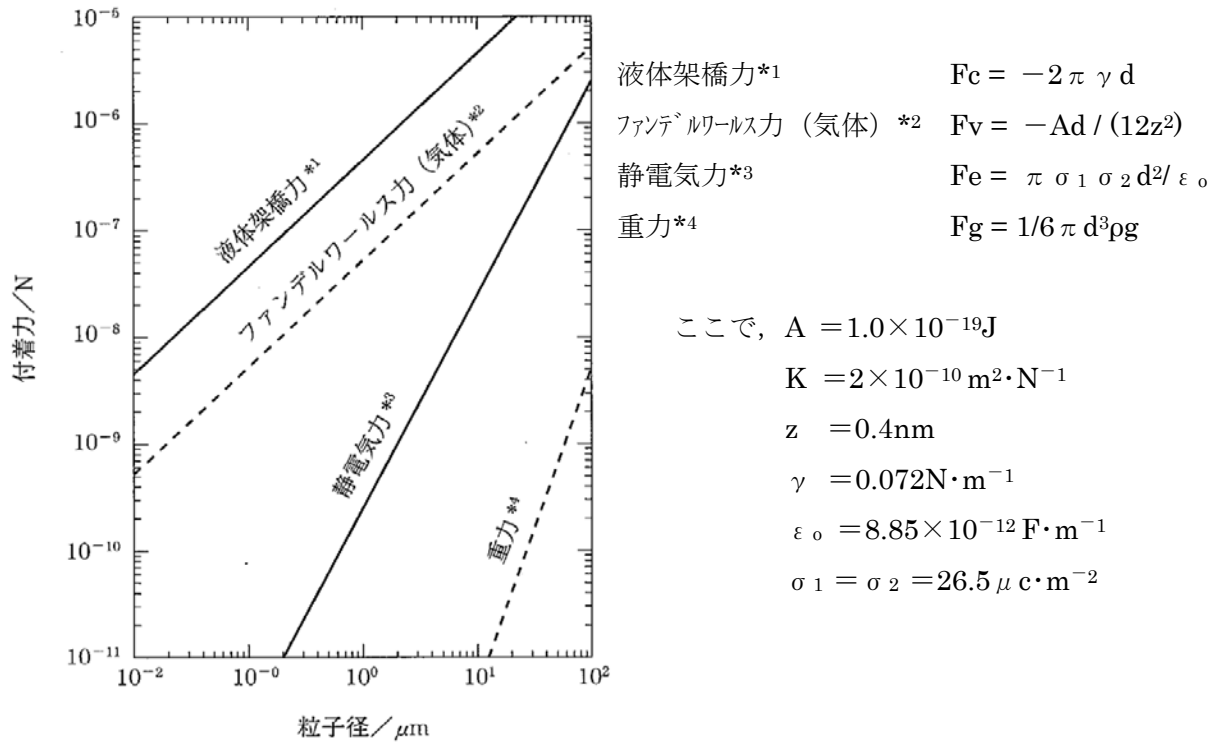


図 3.1 粒子間に作用する各種付着力の大きさ<sup>3.1)</sup>

図 3.2 に示すように 2 つの大きさの等しい球体の間に形成した液体架橋を考えた場合、2 つの球体の間に間隙  $h$  [m] が存在すると、液体架橋に起因する付着力  $F$  [N] は、毛管負圧に起因する力  $F_c$  [N] と、液体架橋の最も狭い部分の表面張力による力  $F_s$  [N] との和で表すことができる<sup>3.1)</sup>。

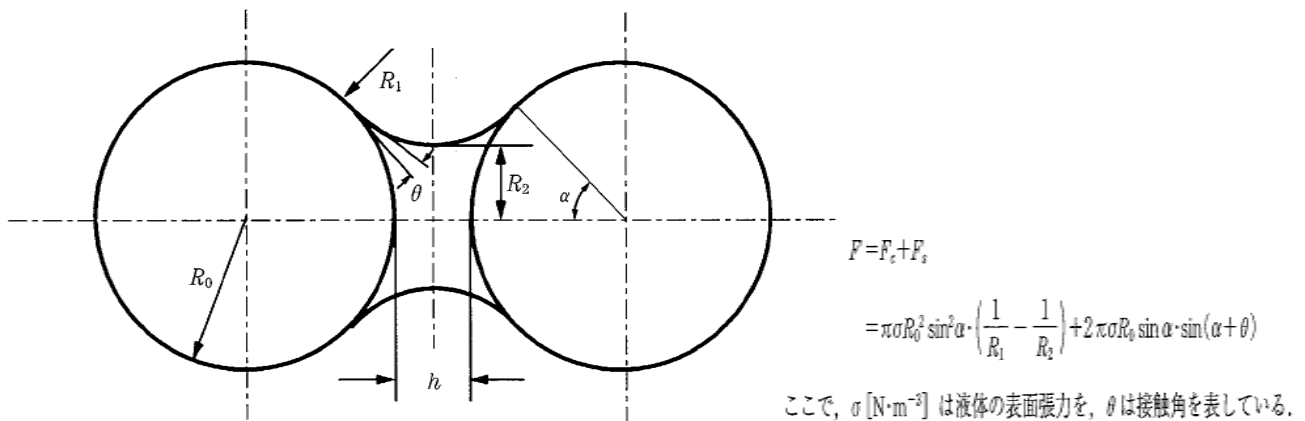


図 3.2 等径 2 粒子間に形成される液体架橋<sup>3.1)</sup>

図 3.3 に一定湿度下において、粒子密度を  $1000\text{kg/m}^3$  とした場合、図 3.2 で計算される付着力と粒子に作用する重力の比を粒子の大きさを変化させた結果を示す<sup>3.1)</sup>。

図 3.3 より、粒子径が小さくなると液体架橋の付着力は減少する傾向がみられた。さらに粒子径が小さくなると、粒子に作用する重力は著しく減少するため、付着力と重力の比は著しく増加した<sup>3.1)</sup>。

以上より、粒子径が小さくなるほど付着、凝集しやすくなることがわかる。

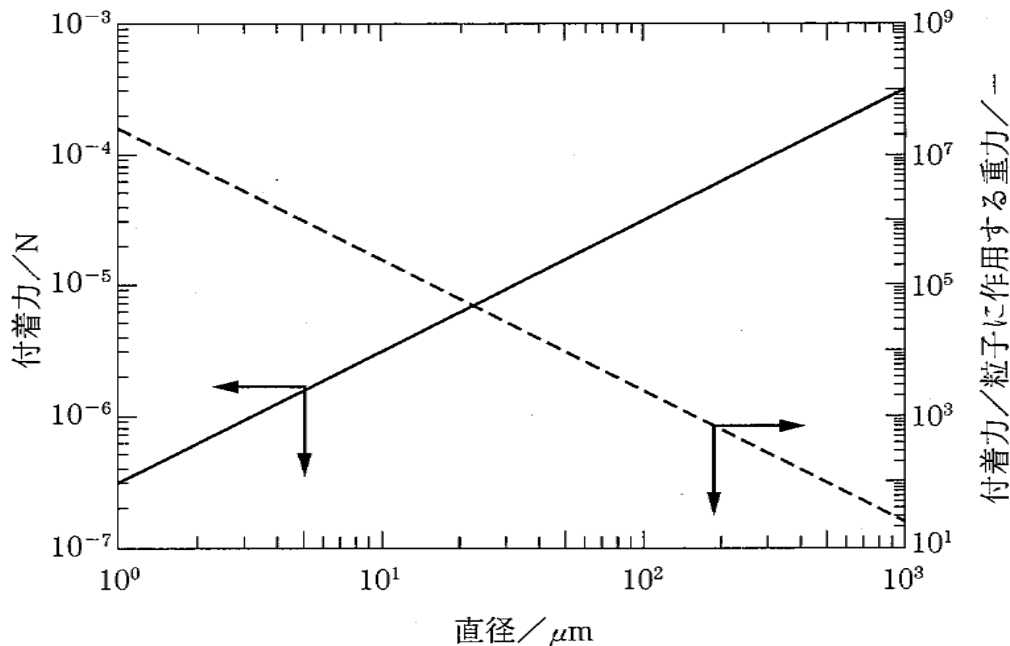


図 3.3 液体架橋付着力と重力の比<sup>3.1)</sup>

### 3.2.4 造粒物の性状・形態（大きさ、形状、密度）

造粒物 (granule あるいは agglomerate) には、一般に微粒、細粒、顆粒、丸薬、ピル (pill)、ペレット (pellet)、ビーズ (beads)、マイクロカプセル (micro capsule)、マイクロスフェア (microsphere)、錠剤 (tablet)、ブリケット (briquette) 等のように、造粒方法、大きさ、形状、構造、適用される業種等によって様々な名称がある<sup>3.1)</sup>。

表 3.3 に各種造粒方法と造粒体の大きさについて示す。造粒物の大きさは一般に数  $\mu\text{m}$  から数十 mm まで広い範囲にあり、造粒方法や条件によって製造できる粒子径の範囲も大きく異なる<sup>3.1)</sup>。

なお、日本薬局方<sup>3.4)</sup>等のように、業種によっては、その粒子径範囲により剤形（細粒剤、顆粒剤等）が定義され、剤形の粒子径範囲が明確に規定されているものもある<sup>3.1)</sup>。

表 3.3 造粒物の大きさと造粒方法<sup>3.1)</sup>

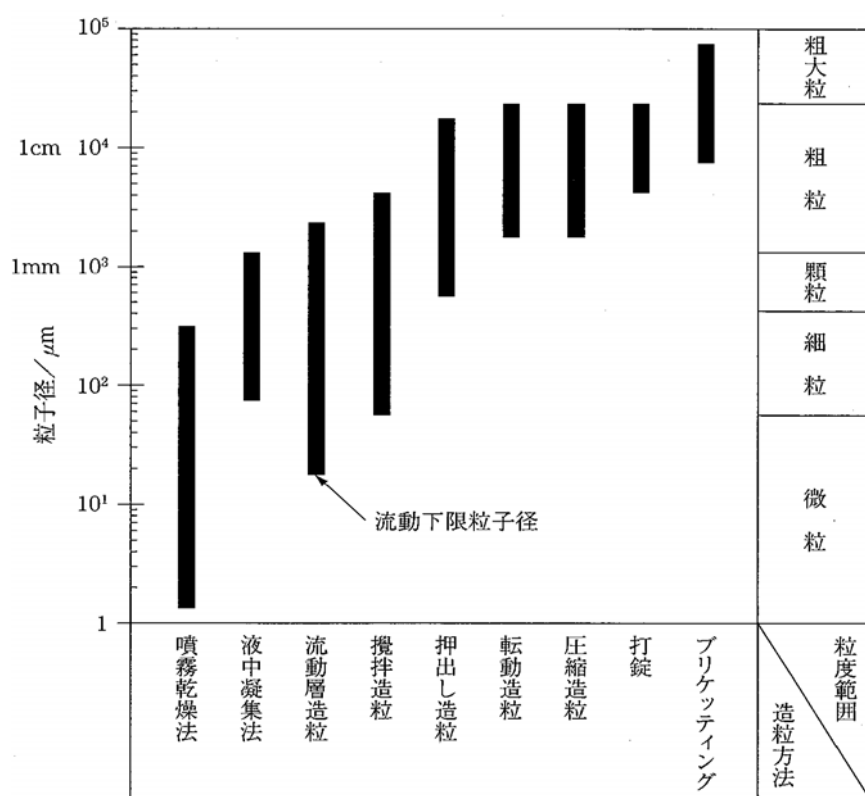


表 3.4 に、各種造粒法によって得られる造粒物の形状、密度、粒子径分布、適応例を示す。造粒方法が異なると造粒物の物性が大きく異なり、また、得られる造粒物の形状、密度（空隙率）、粒子径分布が大きく異なる。すなわち、目的とする造粒物の物性、処理量が決まれば、その要求を満足する造粒方法が決定される<sup>3.1)</sup>。

表 3.4 造粒物の形状、密度、粒度分布、適応例<sup>3.1)</sup>

分類	造粒方法	造粒物の形状	造粒物の密度	粒度分布	適用例
混合（自足）造粒	転動造粒	球形～真球状	中～高密度	かなり広い ( $\sigma_g \approx 2.0 \sim 3.0$ )	化学肥料、セメント用原料（湿式）
	流動層造粒	不定形 (攪拌付きの場合：球形)	軽～中程度 (攪拌付きの場合：中程度)	非常に狭い ( $\sigma_g \approx 1.3 \sim 1.5$ )	医薬品、農薬、食品、化成品
	攪拌造粒	やや球形	中～高密度	広い ( $\sigma_g \approx 1.8 \sim 2.5$ )	医薬品、農薬、化成品
強制造粒	圧縮造粒	円盤（打錠）、ラグビーボール状（ブリケット）、不定形（解砕）	高密度	ほぼ単分散 (解砕造粒の場合は広い)	石炭、活性炭、焼却灰、鉱石、化学肥料、医薬品、食品
	押し造粒	円柱状	高密度	単軸方向は単分散 長軸方向に分布あり (アスペクト比 1.5~10.0)	医薬品、農薬、化学肥料、飼料、化成品、廃棄物
熱利用	噴霧造粒	不定形	軽質	やや広い (液粘度により異なる)	食品（粉乳、コーヒー、調味料）、医薬品、セラミック、合成洗剤

※ $\sigma_g$ ：幾何標準偏差（対数正規分布）



### 3.2.5 粒子成長の決定因子

粒子成長を決定するパラメータは、造粒方法によって異なる。一般的には、結合液の種類、濃度、液添加量（含水率）、運転条件等が重要なパラメータとなる<sup>3.1)</sup>。

「結合剤（バインダ）の選定」<sup>3.1)</sup>

表 3.5 に医薬品、食品分野で多用される造粒用の結合剤（増粘剤）の種類、適用濃度とその特性について示す。造粒時に粒子成長を適正に進行させるためには、最適な結合剤の選定が重要であり、使用目的や運転条件に応じて濃度や粘度を調整する必要がある<sup>3.1)</sup>。

結合剤の添加は、造粒開始前に他の粉体試料とともに混合して使用する粉末添加法と、あらかじめ結合液に溶解した状態で噴霧あるいは滴下する溶液添加法が用いられる<sup>3.1)</sup>。

表 3.5 造粒に用いられる結合剤（増粘剤）の種類および適用濃度とその特性<sup>3.1)</sup>

種類	適用濃度 [mass %]	特徴
ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)	1~5	水に易溶。無水のメタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、塩化メチレンおよびこれらとアセトン、クロロホルム、トルエン類との混合溶剤等多くの有機溶媒に可溶。非イオン性。薬物との反応性ない、安定性：大。分子量の異なるグレード、低置換型あり。
ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)	1~5	水+エタノール混液、エタノール+クロロメタン混液に可溶。分子量の異なるグレードあり。分子量が大きいほど水溶液は高粘性。非イオン性。広い pH で安定した粘性。
メチルセルロース (HPMC)	0.5~2	水に可溶。熱水に不溶。無水エタノール、エーテル等に不溶。非イオン性。塩類との相溶性に乏しい。
カルボキシメチルセルロース (CMC)	0.5~2	低温度において高粘性。酸性条件でゲル化。
ポリビニルピロリドン (PVP)	5~10	水・エタノールまたはイソプロパノールに可溶。アセトンには溶けにくく、エーテルに不溶。吸湿性がある。分子量 25,000 (K25) および 40,000 (K30) を結合剤として使用。
ポリビニルアルコール (PVA)	2~3	熱水に可溶。部分けん化されたものは、常温水に可溶。低粘性で造粒性に優れる。
プルラン	1~3	常温水に可溶、エタノール・エーテルには難溶。分子量分布が狭く、結晶化・ゲル化がない。他の高分子との相溶性に優れる。非イオン性。濃度による粘度変化大。結合力は強い。
パレイショデンプン	2~5	強い吸水性。結合剤・崩壊剤として使用。コムギ・コメ・トウモロコシ由来のデンプンは、結合剤よりもむしろ医薬用錠剤等の賦形剤、崩壊剤として有用。
デキストリン	2~5	熱水に可溶。常温水にやや可溶。エタノール・エーテルに不溶。安定性に優れるが、結合力は弱い。調整が容易。
グアガム (天然ガム)	0.1~0.5	熱水に可溶。常温水にやや可溶。低濃度で高粘性。水溶性バインダとして食品の造粒に多用。

「結合液の含水率（固液充填状態）」<sup>3.1)</sup>

結合剤の種類および濃度が決定した後、結合剤を有機溶媒あるいは水に溶解し、所定の濃度の溶液を調整する。原料粉体に対する溶液の添加量は、造粒物性を決定する上で最も重要な因子となる<sup>3.1)</sup>。

表 3.6 に、湿潤粉体の固液充填状態を示す。造粒方法により、処理できる粉体の湿潤度（固液充填状態）は異なる<sup>3.1)</sup>。

表 3.6 湿潤粉体の充填状態と造粒方法<sup>3.1)</sup>

固液の状態						
水分域	水分 0% ← 水分量 → 水分 100%					
充填状態	吸湿域	懸垂域 (pendular域)	索状域 (funicular 域)		毛管域 (capillary域)	泥しょう域 (slurry 域)
結合液(水) の状態	吸着水	架橋液 (収縮限界)	架橋液	不飽和毛管液 (塑性限界)	飽和毛管液 (液性限界)	重力水
造粒方法	← 圧縮造粒 →		← 流動層造粒 転動造粒 →			← 噴霧 乾燥法 →
	← 攪拌造粒 押出造粒 →					

Capes<sup>3.5)</sup>によると、粉体と結合液（水）との混合状態（固液充填状態）は下記の 4 領域に分類することができる。

- ・ 懸垂（ペンジュラー：pendular）域
- ・ 索状（ファニキュラー：funicular）域
- ・ 毛管（キャピラリー：capillary）域
- ・ 泥しょう（スラリー：slurry）域

また Capes<sup>3.5)</sup>は、ファニキュラー域をさらに 2 つに分類し、前期をファニキュラー I 域、後期をファニキュラー II 域と呼んでいる。

粉体の含水率が低い状態では、粉体同士を付着させるために強力な圧縮作用が必要となり、3.2.2で述べた強製造粒（圧縮造粒法）が必要となる。湿潤粉体の含水率が次第に増加すると、粒子同士の付着・凝集作用が増大し、比較的容易に造粒が可能となる。粒子表面に液体架橋が生じ始めるペンジュラー域から、粒子表面が液体架橋で覆われるファニキュラーⅠ域までが通常の造粒法で適した水分域となる<sup>3.1)</sup>。

ファニキュラーⅡ域になると水分が多くなるため粒子表面だけでなく、粒子内の毛細管の一部までが結合液で充填されるようになり、通常の造粒操作が困難となる<sup>3.1)</sup>。

粒子内の毛細管に結合液が充満し、飽和状態になるキャピラリー域では、水分が多すぎるため、造粒操作は、ほとんど不可能となる<sup>3.1)</sup>。

さらに、加水が進むと、湿潤粉体の固液充填状態は、スラリー域となり、粉体が結合液中に分散した状態となる。この状態では、これらのスラリーを噴霧し乾燥する造粒法（熱利用の噴霧乾燥法）のみが適用可能となる<sup>3.1)</sup>。

### 3.2.6 種々の造粒プロセス

代表的な造粒プロセスを取り挙げ、それらの特徴について概説する<sup>3.1)</sup>。

#### (1) 転動造粒法

表面ができるだけ平滑な造粒物が必要な場合、あるいは、機能性の問題から球形の造粒物が必要な場合には、転動造粒法が適している。粒子径分布がかなり広がるが、密度が高く、球形度の高い造粒物を得ることができる<sup>3.1)</sup>。

原料粉体を容器内で転がして造粒物を作る転動造粒法は、比較的コストで造粒物を生産することができる。この造粒法では、回転容器、回転板、攪拌羽根、振動等の機械的な作用によって粉体を転がし、結合液を添加しながら雪だるま式に徐々に粒子を成長させる方式がとられている。また転動造粒法は、原料粉体に結合液を添加し、球形の造粒物を製造するだけでなく、押し出し造粒等によって得られた円柱状顆粒を球形化させるための仕上げプロセスとしても用いられている。

転動造粒法で得られる造粒物は、表 3.7 に示すように直径 2mm 程度から 20mm までの比較的大きな造粒物が得られ、粒子分布が広い<sup>3.1)</sup>。

転動造粒用の装置は、円錐ドラム型造粒機、皿型造粒機等が開発されている<sup>3.4)</sup>。

図 3.4 に転動造粒の機構を示す。転動造粒は、(i) 核生成、(ii) 塑性変形による粒子成長、(iii) 破壊・付着による粒子成長の 3 段階に分類できる<sup>3.1)</sup>。

#### (i) 核生成<sup>3.1)</sup>

造粒容器内に投入された原料粉体は、添加された結合液と接触し、粉体表面に液体架橋を形成する。造粒初期の段階では、非常にゆるい凝集体が形成されるが、これらに転動作用が加えられ次第に凝集体は圧密化され、粒子間の空隙が減少し、核が形成される。

(ii) 塑性変形による粒子成長<sup>3.1)</sup>

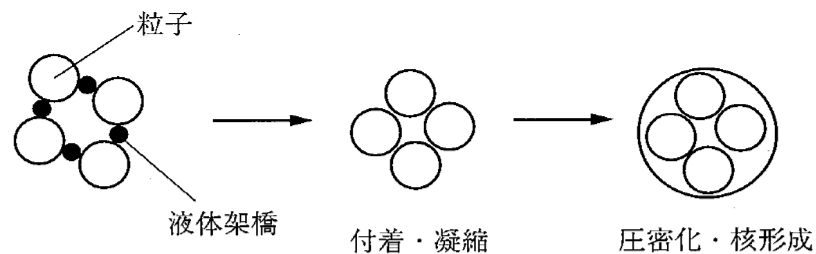
生成した核は、適度な湿潤度をもっているため、可塑性を有している。したがって、他の凝集体と衝突した際には、自らが変形して他の凝集体を取り込むか、あるいは、他の凝集体を破壊し、その破片を自らの表面に取り込み、転動作用によって球形化する。

以上のプロセスを繰り返し、造粒粒子は成長していく。

(iii) 破壊・付着による粒子成長<sup>3.1)</sup>

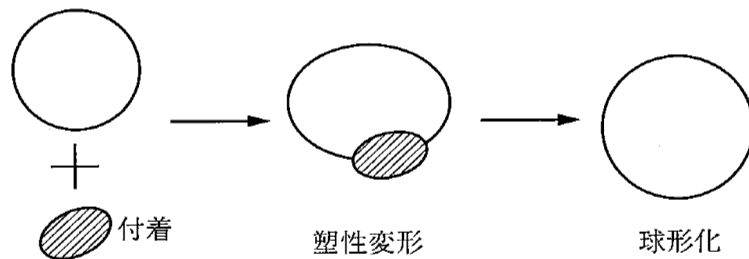
結合液の供給を停止すると、粒子表面にあった液滴は、濃度勾配によって粒子内部へと移動する。そのため粒子表面では、付着等の作用が生じなくなる。その後、ある程度転動作用を続けると、粒子のサイズは増加せず、球形度が向上する。

1) 造粒初期 (核形成)



2) 粒子成長期

i) 塑性変形による成長



ii) 破壊・付着による成長

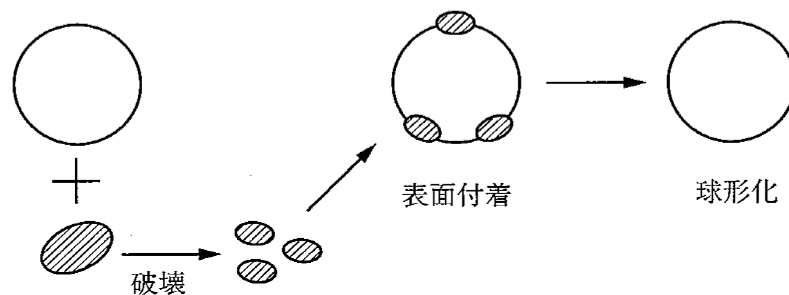


図 3.4 転動造粒による粒子成長<sup>3.1)</sup>

### 3.3 コーティング概論

コーティング (coating) とは、物体の表面を、定着可能な物質あるいは物体で覆うことを意味する。本研究で取り扱う自己治癒材料あるいはセメント等の無機材料 (粉末) を骨材の表面にコーティングするためには、混練操作が不可欠であると考えられる。

#### 3.3.1 混練と捏和

混練は、混練と捏和 (ねっか) に区別されることもあるが、明確な違いはなく、産業分野別の習慣的な呼称である。混練は「まぜて (混), ねる (練)」操作であり、捏和は「こねて (捏) あえる (和)」操作である<sup>3.7,3.9)</sup>。

あえて両者の違いを挙げると、表 3.7 に示すように、混練は、比較的大きな粒子を取り扱い、粒子周りへの液体の最低限のコーティングを行う操作である。

表 3.8 に示す粉体、液体、および気体の充填状態でいえば、主に表 3.6 のファニキュラー (funicular) 領域の I および II, キャピラリー (capillary) 領域の初期段階にあてはまる<sup>3.1)</sup>。

練混操作は、工業的には、セラミックス、耐火物、医薬品、農薬、食品、飼料、レディミクストコンクリートの製造等に使用される<sup>3.7,3.9)</sup>。

一方、捏和は、粒度の細かい粒子を取り扱い、粒子表面に液体をコーティングして粒子を濡らし、マトリックス全体として可塑性を持たせる操作であり、表 3.8 に示す粉体、液体、および気体の充填状態をでは、ファニキュラー II からキャピラリー全域に相当する<sup>3.7,3.9)</sup>。

捏和操作は、工業的には、練り歯磨き、チョコレート、接着剤、磁気記録材料の製造、微粒子の高分子溶液中への分散操作等に使用される<sup>3.7,3.9)</sup>。

なお、英語では、混練、捏和操作ともに “kneading” であり、両者の区別はない<sup>3.7)</sup>。

表 3.7 混練と捏和の区別<sup>3.7)</sup>

操作	定義	粒子径	液体の 添加割合	固液充填状態	実施例
混練	粒子周りへの液体の最小限のコーティング	比較的大	少ない	ファニキュラー I・II キャピラリーの 初期段階	セラミックス、耐火物、医薬品・農薬、食品・飼料
捏和 (ねっか)	粒子表面に液体をコーティングして粒子を濡らし、全体として可塑性を持たせる操作	細かい	多い	ファニキュラー II ～ キャピラリー全域	練り歯磨き、チョコレート、接着剤、磁気記録材料

### 3.3.2 固液充填状態

表 3.8 に粉体，液体，および気体の充填状態を示す<sup>3.7)</sup>。

状態 1 (ドライ) では，固相，気相はともに連続の状態にある。この粉体に液体を添加していくと，毛細管現象により粒子間に液体が浸透し粒子間の摩擦力が減少する。その毛細管現象のために，粒子間距離が減少し，容積が減少する (状態 2~4)。







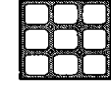
状態 2 (ペンジュラー) では，固相と気相は連続の状態にあるが，粒子に液体が十分に覆われておらず，液相が不連続の状態にある。

状態 3 (ファニキュラー I) では，固相，液相，および気相全てが連続の状態にある。さらに状態 4 (ファニキュラー II) では，粒子に液体がコーティングされて固相および液相は連続の状態にあるが，粒子間に気体が存在し，気相は不連続の状態にある。

さらに液体を添加していくと，粒子間の液体が飽和状態となり，粒子の周り全てに液体が充満し，容積が最小になる (状態 5: キャピラリー)。その後，粒子が液体の中に懸濁している状態になり，液体の体積増加に伴い全体の体積も増加する (状態 6: スラリー)。

コンクリートミキサ等の混練機内に一定量の粉体と液体を添加し混練を開始すると，混練機内では場所により「ドライ~スラリー域」の状態が混在するが，スラリー，キャピラリー域の粉体に「ドライ~ペンジュラー域 (状態 1~2)」の粉体が付着することで，液体の移動が起こる。最終的にある領域の固液充填状態 (通常ファニキュラー~キャピラリー域) に平均化される。さらに力が加わると，混練機内で圧縮，せん断などの作用が起き，粒子間距離が減少する。最終的に粒子の塑性変形が起こり，空隙が減少する (状態 7: 捏和体<sup>3.7),3.9)</sup>。

表 3.8 粉体，液体，および気体の充填状態<sup>3.7)</sup>

	1	2	3	4	5	6	7		
固液充填状態									
状態	ドライ	ペンジュラー	ファニキュラー I	ファニキュラー II	キャピラリー	スラリー	捏和体 (kneaded mass)		
固相	連続	連続	連続	連続	不連続	不連続	不連続		
液相	0 あるいは微量	不連続	連続	連続	連続	連続	連続		
気相	連続	連続	連続	不連続	不連続 (微量)	0 (脱気)	0 (脱気)		
単位操作	← 混合 →		← 混練 →			← 捏和 →		← 分散 →	

混練の進行する機構は、一般に粒子混合と類似している場合が多い。すなわち、個々の粉体は、自己拡散的な性質を持たないため、攪拌等の強力な外力を加えて粒子と結合液を混合させる必要がある。

混練の主な機構としては、粒子混合と同様に以下の3つの機構が考えられる<sup>3.7)</sup>。

- ① 対流（移動）混合：容器内の粒子群と結合液の大きな移動の繰返し
- ② せん断混合：粒子と結合液の速度分布の差によって生じる粒子および結合液のすべり等による分布・分散過程
- ③ 拡散混合：圧延、折りたたみ、圧縮、解砕等の作用により、近接した粒子同士の移動と結合液の拡散的な微視的混合による均質化

最終的には、粒子の塑性変形が生じることで、空隙が減少し、表 3.8 の状態 7 となる。このような粒子状材料と結合液の巨視的・微視的な混合の度合い（均質性）は、粒子混合の場合における混合度で定性的に評価できるが、それだけでは不十分である。

すなわち、巨視的な混合度（均質性）が同じであっても、微視的な混ざり具合が異なる場合があるからである。特に、混練操作は、そのほとんどが造粒や成形の前処理であり、混練時の状態が最終製品の品質や生産性に大きく影響する。したがって、混練状態の微視的な評価が別途必要と考えられる<sup>3.7,3.9)</sup>。

### 3.4 第3章のまとめ

以上のように造粒技術およびコーティング技術には、処理対象物（本研究の場合、自己治癒材料に代表される無機系材料の微粉末）に対して、粉体のキャラクタリゼーションを考慮して適切な条件を設定する必要があることが分かった。

また、本研究で開発した技術の適用を想定しているセメント・コンクリート分野では、実用上許容されるコスト（端的に言えば、生コン単価※）の上限が存在する。

そのため、製薬・食品等の分野で使用されている高度な造粒技術（流動層式造粒技術、噴霧乾燥式造粒技術等<sup>3.9),3.10)</sup>あるいはコーティング技術（粉体表面に熱可塑性、撥水性、遮水性等の機能を有するコーティング膜を形成させるマイクロカプセル化技術等<sup>3.11)</sup>）は、本研究の造粒技術として適用可能であるが、これらは非常に高価な装置を必要とし、また装置の処理能力（生産効率あるいは製造能力）が低いため、コスト的に無機系ひび割れ自己治癒材料の改質技術に適用するのが困難であると判断した。

したがって、本研究（4章および6章）の造粒技術としては、3.3.2の「混合造粒（自足造粒）形式」が比較的簡易な装置を用いて、かつ低コストで造粒物を製造できる可能性があると考え、「攪拌造粒」、「転動造粒」を採用することとした。

なお、造粒条件（造粒装置に対する無機系材料粉体の仕込み量、バインダ（セメント、水等）の添加量、転動造粒装置の回転ドラム（パン）仰角（傾斜角）および回転数、造粒時間等のパラメータは、予備造粒試験を行って決定することとした。

さらに本研究（6章および7章）のコーティング技術は、特殊な装置を使用せず、一般的なコンクリートミキサ（強制二軸式、強制パン型）を用いた「混練」によるコーティング操作を行うこととした。

自己治癒コンクリートの商業製造を想定した場合、レディーミクストコンクリート工場等の既存設備を活用することは、コスト低減上、非常に重要なファクターと考えられる。なお、コーティング技術に関しても、コーティング条件（コーティング対象となる骨材に対して、コーティング材を構成するセメント系材料および水の添加量）は、予備試験を行って決定することとした

※筆者らが、生コンの大口ユーザー（鉄道会社、道路会社、建設会社等）からヒアリングを行った結果、強度ランクにもよるが、自己治癒コンクリートの価格は、ベース生コン価格の1.5～2倍程度まで低減しなければ、実際の物件（構造物）への使用は難しいとの意見があった。



### 第3章の参考文献

- 3.1) 粉体工学会：粉体工学叢書 第5巻 粉体粒子の組織制御による機能付与，pp141-178，2008
- 3.2) Perry C. E.: "Chemical Engineer's Handbook" 3rd ed., p. 1179 MacGrawHill, 1950
- 3.3) Rumpf H.: "The Strength of Granules and Agglomerates" Agglomeration, Interscience Publishers, New York, 1962
- 3.4) 厚生労働省：第十六改正日本薬局方，厚生労働省告示第65号，製剤総則10，2011
- 3.5) Capes C. E.: "Particle Size Enlargement", Elsevier, 1980
- 3.6) 日本建築学会：フェロニッケルスラグ細骨材を用いるコンクリートの設計施工指針・同解説， pp.68，1994
- 3.7) 粉体工学会：粉体工学叢書 第5巻 粉体粒子の組織制御による機能付与，pp101-104，2008
- 3.8) 伊藤光弘：図解粉体機器・装置の基礎知識，工業調査会， pp.92-106，2005
- 3.9) 伊藤光弘：図解粉体機器・装置の基礎知識，工業調査会， pp.314-338，2005
- 3.10) 林 恒美：粉の技術 便利帳，工業調査会， pp.131-137，2005
- 3.11) 小石眞純，江藤 桂，日暮久乃：造る+使うマイクロカプセル，工業調査会， pp.202-271，2005



## 第 4 章 造粒技術を用いたひび割れ自己治癒材料の 混和材化手法の開発

## 4.1 はじめに

2章の既往研究の調査で述べたように、ひび割れからの漏水防止を目的とした膨潤性粘土鉱物、膨張材、無機炭酸塩、ポゾラン材料等を含む無機系材料を用いた自己治癒コンクリートの報告がなされている<sup>4.1),4.2)</sup>。

膨潤性粘土鉱物を含む無機系材料のひび割れ自己治癒機構は、自己治癒材料と水との反応による膨張作用、膨潤作用、ポゾラン反応、水中に溶存するCO<sub>2</sub>との炭酸化反応等の複合作用と考えられている<sup>4.1)</sup>。

そして、この膨潤性粘土鉱物等を含む無機系自己治癒材料は、W/C=50%前後のコンクリートに対して比較的少ない量(30kg/m<sup>3</sup>程度)で混和した場合、水を供給することによって幅0.2mm程度のひび割れを自己治癒させることが可能である。

しかしながら、膨潤性粘土鉱物は、吸水性が極めて高い材料であるため、コンクリートの流動性(スランプ)を大幅に低下させる。そのため、打設時のワーカビリティを確保するため、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤(以下、SPと略記する)を過剰添加しなければならず、凝結遅延、コスト面で大きな課題がある<sup>4.1),4.2)</sup>。

4章では、膨潤性粘土鉱物を含有する無機系自己治癒材料をコンクリートに混和した際のスランプ低下を改善するため、3章で調査した造粒技術を用いて無機系自己治癒材料(粉体)を細骨材と同程度の粒径を有する造粒物に加工した。

粒径および嵩密度を増大させた造粒物とすることにより、無機系自己治癒材料の吸水性(反応性)を低下させ、コンクリートに混和した際のフレッシュ性状(ハンドリング)の改善を試みた。

そして、この造粒物を使用してレディーミクストコンクリート工場(以下、生コン工場と略記)で3シーズンに渡ってひび割れ自己治癒コンクリートを実機製造し、その物性を検討した。

## 4.2 造粒物によるひび割れ自己治癒のコンセプト

図 4.1 に造粒物を用いたひび割れ自己治癒のコンセプトの模式図を示す。

図 4.1 より、あらかじめコンクリートにひび割れ自己治癒性能を有する細骨材サイズの造粒物を混和した場合、コンクリート構造物にひび割れが発生した際にひび割れ断面に存在する造粒物が割れ、水分の供給により造粒物が内包する有効成分（Ca イオン、炭酸イオン、硫酸イオン等）が溶出、あるいは未水和セメント等が水和反応することによって、ひび割れ部に水和物等が析出し、ひび割れを閉塞させる効果を期待している。

また、造粒物に加工することで吸水率が小さくなるため、従来技術（粘土鉱物を含む自己治癒材料の粉体を混和）で課題となっていたコンクリートのフレッシュ性状が改善される。さらに自己治癒材料の粒径が大きくなることにより、反応性を抑えることができるため、ひび割れ自己治癒性の長期間温存効果も期待できると考えられる。

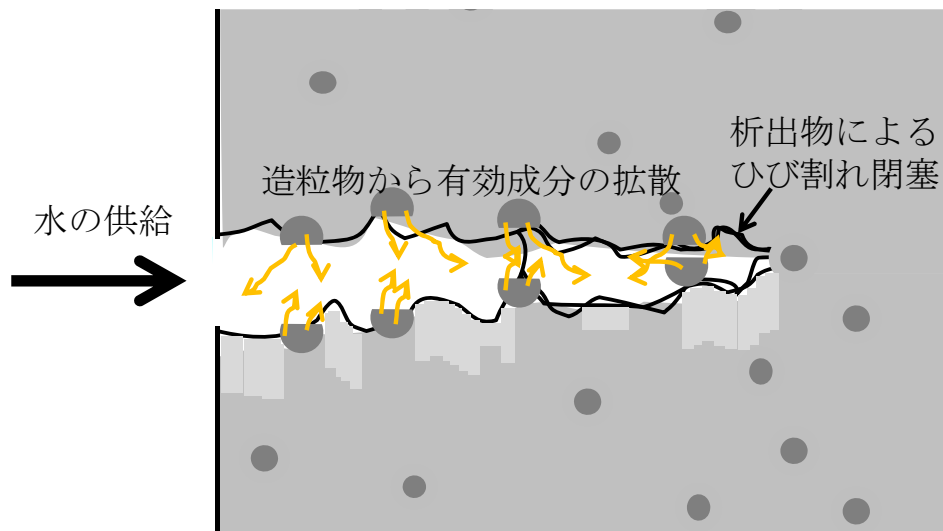


図 4.1 造粒物によるひび割れ自己治癒のコンセプト

## 4.3 実験概要

4章では、実験を2つのシリーズに分割した。シリーズ1では、膨潤性粘土鉱物を含有する無機系自己治癒材料（粉体）を造粒物に加工し、その物性を検討した。

シリーズ2では、シリーズ1で作製した造粒物をコンクリートの細骨材置換で混和した自己治癒コンクリートを生コン工場を実機製造した。そして、コンクリートのフレッシュ性状を未造粒の自己治癒材料（粉体）を使用した場合と諸物性を比較した。さらに、桁形RC試験体（有筋、コンクリート使用量：約0.5m<sup>3</sup>、貯水量：約0.2m<sup>3</sup>）を作製して人工的にひび割れを導入し、屋外環境にてひび割れの自己治癒性能を検証した。

生コン工場における造粒物を用いた自己治癒コンクリートの製造試験は、2010年3月（標準期）、2010年8月（夏期）、2010年11月（冬期）の3回実施した。また、生コン工場（強制二軸式、公称容量3.0m<sup>3</sup>）における製造量は、1配合あたり1.0～2.0m<sup>3</sup>とした。

#### 4.4 シリーズ1：造粒物の作製

##### 4.4.1 使用材料および配合

表 4.1 に自己治癒材料造粒物の使用材料および配合を示す。

シリーズ 2 では、生コン工場における実機製造試験を 3 回実施した。表 4.1 に示すように、実機試験に使用する造粒物は、毎回、ひび割れ自己治癒材料の構成および造粒用バインダの添加量等を変更して作製した。

造粒用の粉体バインダには、水和反応の遅い C<sub>2</sub>S を多く含有し、セメントそのものが、ある程度のひび割れ自己治癒性能を有することが確認されている低熱ポルトランドセメント（JIS R 5210；以下 LC と略記する）<sup>4.3)</sup>を使用した。また第 2 回のみ、シリカフェーム（JIS A 6207；以下 SF と略記する）を LC に 3.3%混合した。液体バインダには、上水道水（第 1 回のみ、エタノールを 30vol%混合）を使用した。

その他の材料として、また、ひび割れ部における水和物析出量を増大させ、自己治癒性能を高める目的でφ27μm×長さ6mmのビニロン短繊維<sup>4.1)</sup>を使用した。また、第 1 回は、造粒物の遮水を目的として、ステアリン酸飽和エタノール溶液を使用した。

表 4.1 自己治癒材料造粒物の使用材料および配合（単位：mass %）

	種類	無機系ひび割れ自己治癒材料 (粉体)	造粒用バインダ		その他 材料
			粉体	液体	
第 1 回	Type-1A	T1A：粘土鉱物＋炭酸塩＋膨張材等 42.0	LC 42.0	水＋エタノール 16.0	ビニロン 短繊維  遮水剤※
	Type-1B	T1B：粘土鉱物＋炭酸塩等 33.0	LC 49.0	水＋エタノール 18.0	
第 2 回	Type-2	T2：粘土鉱物＋炭酸塩＋膨張材等 49.4	LC+SF 32.9	水 17.7	ビニロン 短繊維
第 3 回	Type-3	T3：粘土鉱物＋炭酸塩＋膨張材等 70.0	LC 15.0	水 15.0	ビニロン 短繊維

※造粒物にステアリン酸飽和エタノール溶液を含浸、自然乾燥を行ってステアリン酸の薄膜を形成させた

##### 4.4.2 造粒方法の概要

表 4.2 に自己治癒材料の造粒方法、使用装置、製造能力を示す。

表 4.2 に示すように、第 1 回は、攪拌造粒機を使用した。第 2, 3 回は、コンクリート用傾胴式ミキサを使用した。また、材料の配合および仕込み量は、毎回変更して行った。

表 4.2 自己治癒材料の造粒方法、使用装置、製造能力

	種類	造粒方式	使用装置	1 バッチ製造能力（処理時間）
第 1 回	Type-1A Type-1B	攪拌造粒	攪拌造粒機（造粒専用装置） 容量：0.025m <sup>3</sup>	12.0kg（約 10 分）
第 2 回	Type-2	転動造粒	傾胴式ミキサ（コンクリート用） 容量：0.05m <sup>3</sup> ，回転数：40rpm	18.2kg（約 30 分）
第 3 回	Type-3		傾胴式ミキサ（コンクリート用） 容量：0.1m <sup>3</sup> ，回転数：40rpm	60.0kg（約 30 分）

図 4.2 に自己治癒材料の造粒フローを示す。写真 4.1～4.3 に造粒装置を示す。

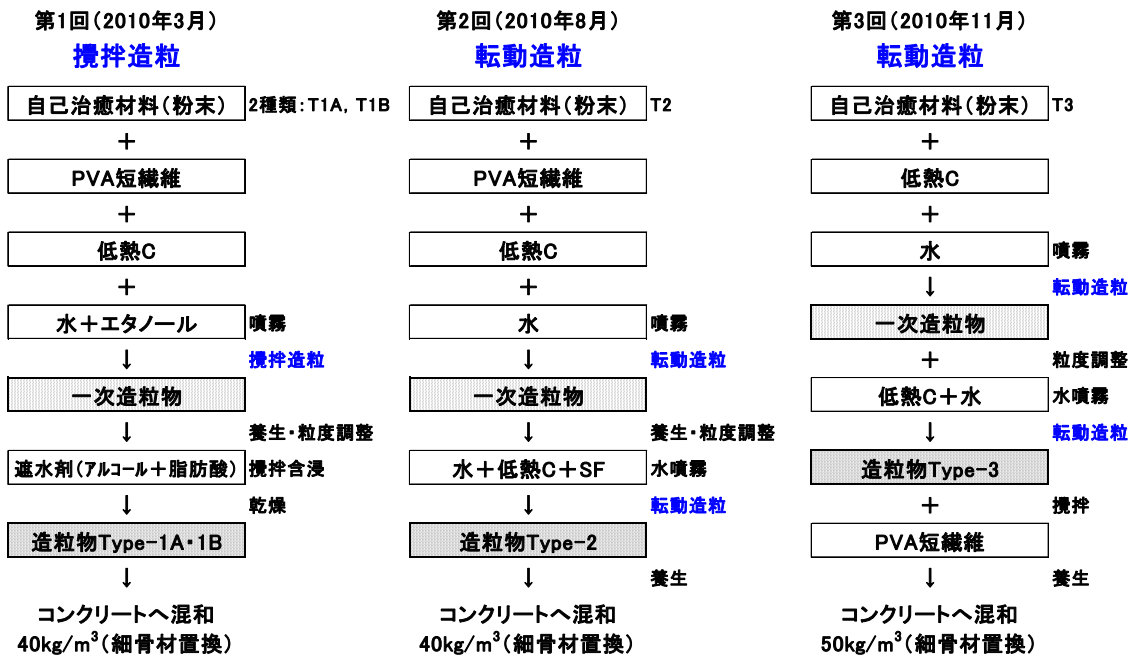


図 4.2 自己治癒材料の造粒フロー



写真 4.1 第1回の造粒に使用した0.025m<sup>3</sup>攪拌造粒機(攪拌造粒)



写真 4.2 第2回:0.05m<sup>3</sup>傾胴式ミキサ 写真 4.3 第3回:0.1m<sup>3</sup>傾胴式ミキサ(転動造粒)

#### 4.4.3 造粒物の物性測定方法

造粒前の無機系自己治癒材料（粉体）の粒度分布は、エタノールを分散溶媒としてレーザ一回折・散乱式粒子径粒度分布測定装置で測定した。

造粒物の粒度分布は、ふるい分け（JIS A 1102）で測定した。高密度（見掛け密度）は、JIS K 7365「プラスチック-規定 漏斗から注ぐことができる材料の見掛け密度の求め方」に準じて測定し、密度は、He ガスを用いた気体置換法によって測定した。

#### 4.4.4 第1回：攪拌造粒による造粒物

表 4.1 の材料および写真 4.1 の装置を用いて、図 4.2 のフローで造粒を行った。

3 章で述べたとおり、粉体を造粒物とするためには、バインダとして水（液体）が必要で、さらにバインダおよび機械的な操作（圧密化）が加わって粉体が凝集し、造粒物が得られる。しかし、粘土鉱物を含む自己治癒材料を液体バインダ（水）のみで造粒した造粒物は、粒子が脆く、コンクリートに混和した段階で造粒物が崩壊する可能性が予想された。そのため、造粒物の形状保持用にセメント等の水硬性材料を添加することとした。

造粒装置（写真 4.1）は、医薬／食品製造用の攪拌造粒機（公称容量 0.025m<sup>3</sup>）を用いた。

バインダ用セメントは、セメントそのものが、ある程度の自己治癒性能を有することが確認されている LC<sup>4.3)</sup>を使用した。

バインダ用の液体は、セメントの水和反応を抑制するため、上水道水にエタノールを 30vol% 混合した水溶液を使用した。なお、造粒に適したバインダ用の液体添加量、セメントの水和を抑制可能なエタノール混合量は、予備試験<sup>4.4)</sup>から決定した。また、ひび割れ部に炭酸カルシウム（カルサイト）等の析出量を増大させ、自己治癒性能を高める目的でφ 27 μm × 長さ 6mm のビニロン短繊維<sup>4.5)</sup>を添加した。ビニロン短繊維の添加量は、コンクリートに対して 0.08kg/m<sup>3</sup>となる量（造粒物中 0.2%含有）を外割り添加した。

自己治癒材料は、硬化コンクリートのポップアウトの懸念があったことから、膨張材の有無によって 2 種類の造粒物（膨張材あり Type-1A, 膨張材なし Type-1B）を作製した。

攪拌造粒した造粒物は、遮水層を形成させることを目的として、ステアリン酸飽和エタノール溶液を含浸させた後、自然乾燥してステアリン酸の薄い膜を表面に形成させた。

写真 4.4 に自己治癒材料、造粒物 Type-1A および Type-1B の写真を示す。

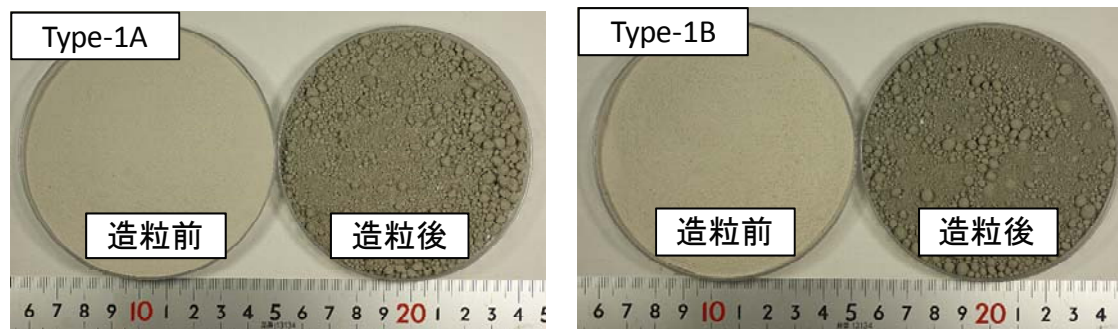


写真 4.4 造粒物 Type-1A, 1B (左：膨張材あり，右：膨張材なし)



造粒物は、屋外で7日間気乾養生し、コンクリートに細骨材置換で40kg/m<sup>3</sup>混和した。

図4.3にType-1A, 1Bの造粒前の自己治癒材料(粉体)の粒度分布を示す。

図4.4にType-1A, 1Bの造粒物の粒度分布を示す。

写真4.4より、攪拌造粒によって、粘土鉱物を含む自己治癒材料から造粒物が得られたことが確認された。また、図4.3より、作製した造粒物はJIS A 5308の標準粒度の範囲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。

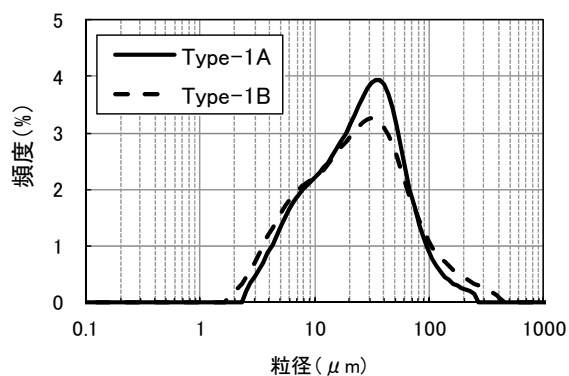


図4.3 造粒前の粒度分布

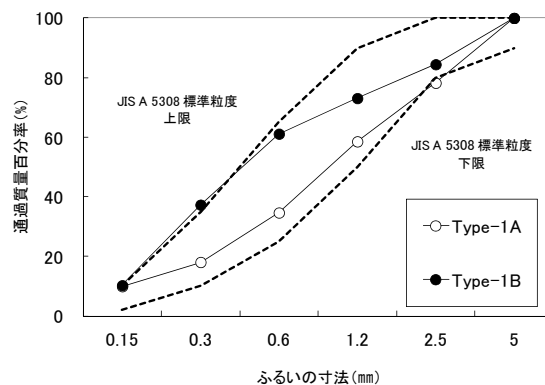


図4.4 造粒物のふるい分け試験結果

#### 4.4.5 第2回：転動造粒による造粒物1

表4.1の材料および写真4.2の装置を用いて、図4.2の造粒フローで造粒を行った。

バインダ用セメントは、LCおよびSFを使用した。SFは、造粒物の表層に緻密な層を形成させるため、転動造粒の2段階目に使用した。

バインダ用の液体は、4.4.4で使用したエタノールが高価かつ可燃性液体で取扱いに問題があったことから、上水道水のみを使用した。ビニロン短繊維は、4.4.4と同様に、コンクリートに対して0.08kg/m<sup>3</sup>となる量(造粒物中0.2%含有)を外割り添加した。

第2回の造粒は、4.4.4で用いた攪拌造粒より単純な転動造粒としたが、パンペレタイザに代表される専用装置を使用せず、構造が単純かつ安価なコンクリート用傾胴式ミキサ(公称容量0.05m<sup>3</sup>, 回転数40rpm, モータ出力2.2kW, ミキサ仰角15°)で代用した。

図4.2より、転動造粒は、傾胴式ミキサに自己治癒材料、ビニロン短繊維、LC(粉体バインダ所要量の68.3%)を投入し、転動しながら水(液体バインダ所要量の87.3%)を手動式スプレーで噴霧し、約15分間転動を行って一次造粒物とした。

一次造粒物は、最大粒径を5mm以下とするため目開き4.75mmのふるい(JIS Z 8801)を用いて分級し、ふるいの上に残った粒径の大きな一次造粒物は、粉碎後、再度転動式造粒を行って4.75mmふるいを全通させた。ふるいを通過した一次造粒物は、傾胴式ミキサに戻し、LCおよびSF(粉体バインダ所要量の31.7%)を加え、水(液体バインダ所要量の12.7%)を噴霧しながら約5分間転動し、二次造粒物を得た。二次造粒物は、20℃で7日間密封養生し、コンクリートに細骨材置換で40kg/m<sup>3</sup>混和した。

なお、第2回の造粒操作1バッチあたりの仕込み量は18.2kgとした。

写真 4.5 に自己治癒材料，造粒物 Type-2 の写真を示す。

図 4.5 に Type-2 の造粒前の自己治癒材料（粉末）の粒度分布を示す。

図 4.6 に Type-2 の造粒物の粒度分布を示す。

写真 4.5 より，転動造粒によって，膨潤性粘土鉱物を含む自己治癒材料（粉末）から造粒物が得られたことが確認された。また，図 4.5 より，作製した造粒物は JIS A 5308 の標準粒度の範囲をやや外れ，粗大な造粒物を含有することが確認された。

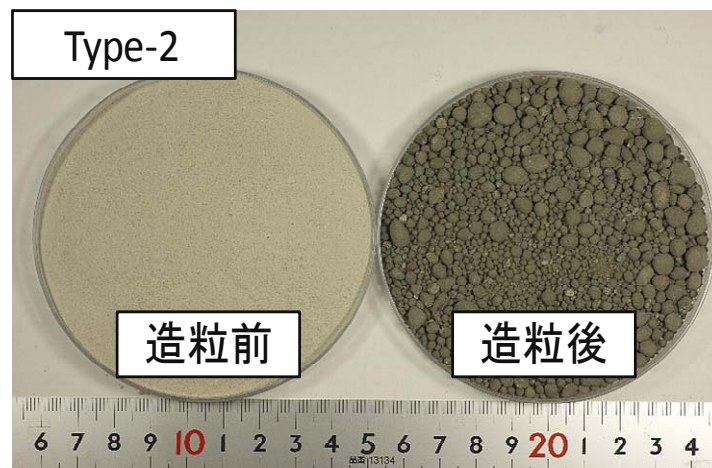


写真 4.5 造粒前の自己治癒材料（粉末），造粒物 Type-2

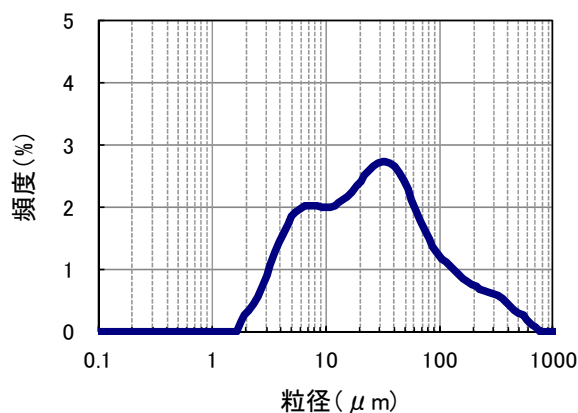


図 4.5 造粒前の粒度分布

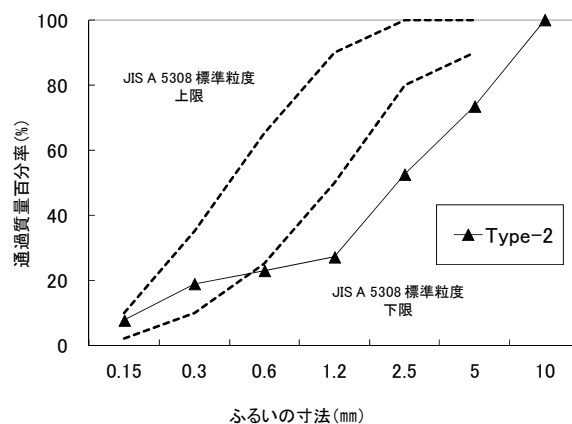


図 4.6 造粒物のふるい分け試験結果

#### 4.4.6 第3回：転動造粒による造粒物 2

表 4.1 の材料および写真 4.3 の装置を用いて，図 4.2 の造粒フローで造粒を行った。

バインダ用セメントは，LC を使用した。バインダ用の液体は，上水道のみを使用した。ビニロン短繊維は，ひび割れの自己治癒促進効果を期待して 4.4.4 および 4.4.5 より増量し，コンクリートに対して  $0.65\text{kg}/\text{m}^3$  となる量（造粒物中 1.3%含有）を外割り添加したが，ファイバボールの生成を避けるため，造粒の完了した造粒物と混合した。

造粒装置は，1 バッチあたりの製造量を増やすため，4.4.5 で使用したものより容量の大

きいコンクリート用傾胴式ミキサ（公称容量 0.1m<sup>3</sup>，回転数 40rpm，モータ出力 3.7kW，ミキサ仰角 15°）を使用した。

図 4.3 より，転動式造粒は，傾胴式ミキサに自己治癒材料および LC を投入し，転動しながら水を電動式スプレーで噴霧し，30 分間転動を行って造粒物とした。造粒物は，最大粒径を 5mm とするため 5mm のふるいを用いて分級し，ふるいの上の粗粒分は粉碎後，再度造粒を行って 5mm ふるいを全通させた。この後，ビニロン短繊維を加えて，30 秒間混合した後，20℃で 7 日間密封養生し，コンクリートに細骨材置換で 50kg/m<sup>3</sup> 混和した。

なお，第 3 回の造粒操作 1 バッチあたりの仕込み量は 60kg とした。

写真 4.6 に造粒物の写真を示す。

図 4.7 に Type-3 の造粒前の自己治癒材料（粉末）の粒度分布を示す。

図 4.8 に Type-3 造粒物の粒度分布を示す。

写真 4.5 より，転動造粒によって膨潤性粘土鉱物を含む自己治癒材料（粉体）から造粒物が得られたことが確認された。また，図 4.5 より，作製した造粒物は JIS A 5308 の標準粒度の範囲をわずかに外れ，0.3mm の粒子が多く，2.5mm の粒子が少なかった。

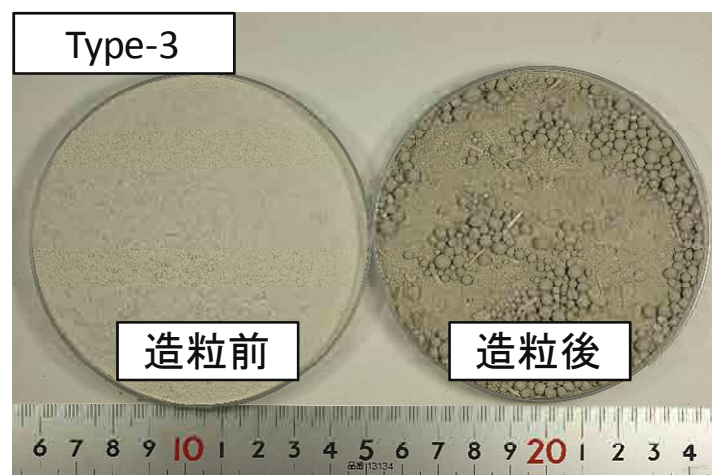


写真 4.6 造粒前の自己治癒材料（粉体），造粒物 Type-3

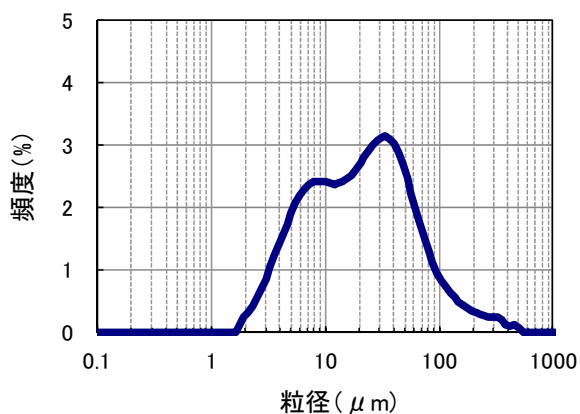


図 4.7 造粒前の粒度分布

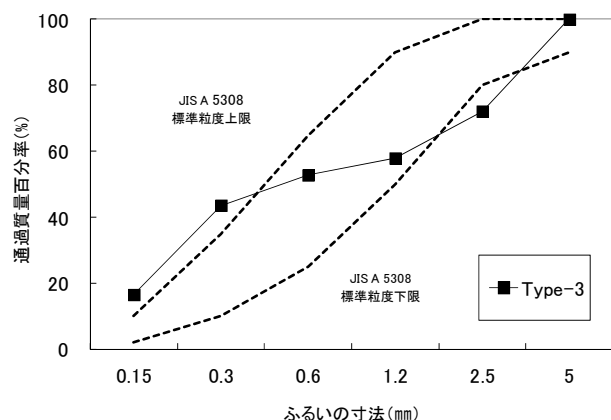


図 4.8 造粒物 Type-3 のふるい分け試験結果

#### 4.4.7 造粒物の物性

表 4.3 に第 1～3 回の自己治癒材料造粒物の物性を示す。

表 4.3 より、造粒前の無機系自己治癒材料（粉体）は、各回構成材料が異なるため、密度は約 2.5～2.6g/cm<sup>3</sup> であるが、嵩密度は約 0.6～0.7g/cm<sup>3</sup> と非常に小さい。また粒径は、約 1～700 μm の範囲内で、BET 比表面積が 20～30m<sup>2</sup>/g に達する。

これは、多孔質の材料あるいは層状構造を有する材料（粘土鉱物）を含有するためであり、これらが、粉体状態でコンクリートに混和した際にフレッシュ性状を低下させる一因と考えられる。

一方、造粒物は、粒径 0.6～5mm のものを多く含有する球状の粗大粒子である。造粒物の密度は 2.3～2.7g/cm<sup>3</sup> である。Type-2 および Type-3 は、造粒前の粉体より小さくなっているが、これは造粒時に添加した水および SF 等の影響と考えられる。また、造粒物の嵩密度は、造粒前の粉体より全般に大きくなっている。

以上より、膨潤性粘土鉱物を含む無機系自己治癒材料（粉体）を造粒物とすることにより、粒径および嵩密度を増大させることが可能であることを確認した

表 4.3 自己治癒材料の造粒物の物性（粗粒率、密度）

	種類	最小粒径 (μm)	最大粒径 (mm)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) ※	FM (粗粒率)	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
第 1 回	T1A 粉体	2～3	約 0.3	約 20～25	—	約 0.7	2.60
	Type-1A	約 75	約 5	—	3.01	約 1.1	2.66
	T1B 粉体	1～2	約 0.3	約 20～25	—	約 0.7	2.64
	Type-1B	約 75	約 5	—	2.34	約 1.1	2.74
第 2 回	T2 粉体	1～2	約 0.7	約 20	—	約 0.7	2.64
	Type-2	約 75	約 5	—	3.97	約 1.0	2.41
第 3 回	T3 粉体	1～2	約 0.5	約 25～30	—	約 0.6	2.51
	Type-3	約 75	約 5	—	2.57	約 1.0	2.35

※BET 比表面積：JIS R 1626「ファインセラミックス粉体の気体吸着 BET 法による比表面積の測定方法」に準じて、105℃乾燥後、窒素ガス吸着法で測定した

#### 4.4.8 シリーズ 1 のまとめ

以上のように、膨潤性粘土鉱物を含む無機系自己治癒材料にバインダとして LC および水等を加えて、攪拌造粒または転動造粒を行うことによって、細骨材と同程度の粒度分布を有する造粒物が作製できることを確認した。また造粒物に加工することで、造粒前の粉体より、嵩密度を高くできることを確認した。

造粒物は、粒径が大きく、嵩密度が高いため、造粒前の粉体より吸水性が抑制されると考えられる。シリーズ 2 において、造粒物は、全て細骨材置換で混和することとした。

## 4.5 シリーズ2：自己治癒コンクリートの実機製造

### 4.5.1 実機試験の概要

シリーズ2では、シリーズ1で作製した造粒物を用いて、生コン工場にて自己治癒コンクリートを実機製造した。なお、自己治癒材料（粉体、造粒物）は、すべて手投入によりコンクリートに混和した。

実機製造は、千葉県内の JIS A 5308 認定を有する生コン工場で行った。練混ぜは、公称容量 3.0m<sup>3</sup>の二軸強制ミキサを使用し、1バッチの練混ぜ量を 1.0~2.0m<sup>3</sup>として、全材料を投入後、ミキサの負荷電力値が安定するまで 120 秒間練り混ぜた。

フレッシュ性状を確認した後、トラックアジテータ（積載能力 2.0m<sup>3</sup>または 4.5m<sup>3</sup>）に積み込み、生コン工場から約 60 分間かけて実験場所（東京大学生産技術研究所千葉実験所）に運搬した。荷降し後、フレッシュ性状を確認した後、ひび割れ通水試験用桁形 RC 試験体（1配合1体ずつ）およびφ100mm×h200mmの円柱供試体を作製した。

図 4.9 にひび割れ通水試験用桁形 RC 試験体の模式図を示す。

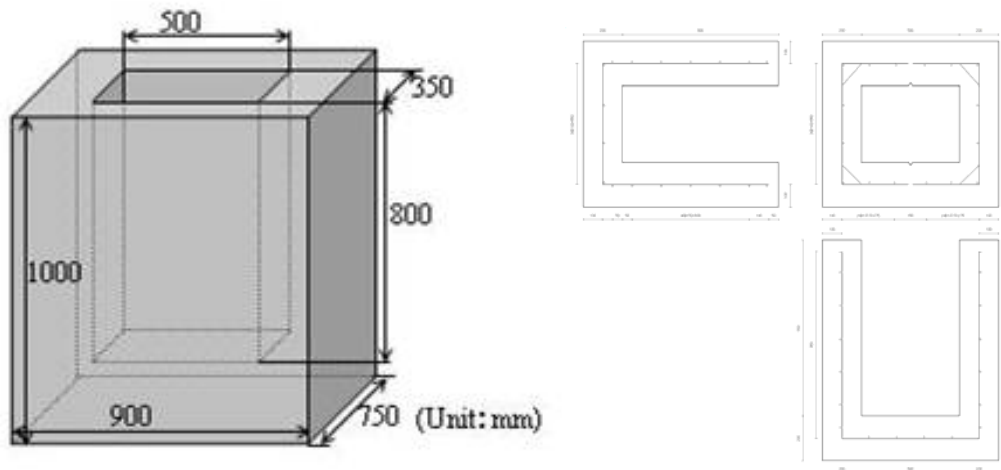


図 4.9 ひび割れ通水試験用桁形 RC 試験体（コンクリート使用量：約 0.5m<sup>3</sup>）

### 4.5.2 使用材料

全 3 回の実機試験において、自己治癒材料（粉体、造粒物）以外の材料は、生コン工場の常備品を使用した。すなわち、セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm<sup>3</sup>）を、細骨材は陸砂および砕砂の混合砂（密度 2.59g/cm<sup>3</sup>，吸水率 1.3%，FM2.50）を、粗骨材は硬質砂岩砕石 2005 および石灰石砕石 2005 の混合砕石（密度 2.62g/cm<sup>3</sup>，吸水率 0.6%，FM6.60）を使用した。化学混和剤は、膨潤性粘土鉱物を含む無機系自己治癒材料（粉体、造粒物）を混和した際にコンクリートのスランプが大幅に低下する可能性があったため、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤（SP）を使用し、フレッシュコンクリートの状態によって添加量を調整した。

なお、第 2 回の実機試験のみ、FRC とするため、φ 660 μ m × 長さ 30mm のビニロン繊維をコンクリートに対して外割り添加した。

### 4.5.3 コンクリートの配合

表 4.4 に実機製造コンクリートの配合概要を示す。

表 4.5～表 4.7 に第 1～3 回の実機製造コンクリートの配合を示す。

実機試験は、毎回ベースコンクリートの配合を変更した。

自己治癒材料は、粉体および造粒物のいずれも細骨材とみなし、40～50kg/m<sup>3</sup>置換した。この際、自己治癒材料の密度は、細骨材と同一とみなして配合修正は行わなかった。高性能 AE 減水剤 (SP) は、固形分も含め練混ぜ水の一部とみなした。

表 4.4 および表 4.6 より、第 2 回のみ、ベースコンクリートは、φ 660 μ m×30mm のビニロン繊維 (密度 1.3kg/m<sup>3</sup>) を混合した FRC とした。ビニロン繊維の混合量は、ベースコンクリートに対して外割りで 0.5vol%=6.5kg/m<sup>3</sup> とし、打設現場にて、アジテータ車に手投入し、60 秒間高速攪拌して FRC とした。

表 4.4 実機製造コンクリートの配合概要

	配合	ベースコンクリート					自己治癒材料混和量 (kg/m <sup>3</sup> )	その他材料 (kg/m <sup>3</sup> )	W/P※ (%)
		W/C (%)	s/a (%)	呼び強度 (N/mm <sup>2</sup> )	目標 SL (cm)	目標 Air (%)			
第 1 回	プレーン	57.9	45.2	24	12±2.5	4.5±1.5	—	—	57.9
	T1A 粉体						細骨材置換 40	—	50.9
	Type-1A								
	Type-1B								
第 2 回	プレーン	56.5	52.3	27	21±3	4.5±1.5	—	φ 660 μ m × 30 mm PVA 繊維 6.5	56.5
	T2 粉体						細骨材置換 40		50.0
	Type-2								
第 3 回	T3 粉体	49.6	51.3	33	21±3	4.5±1.5	細骨材置換 50	—	43.4
	Type-3								

※細骨材置換した自己治癒材料 (粉末, 造粒物) を P (粉体) 換算した場合

表 4.5 第 1 回実機製造コンクリートの配合

コンクリート種類 自己治癒材料	製造量 (m <sup>3</sup> )	W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	単位数 (kg/m <sup>3</sup> )				W/P (%)	
					W	C	S			G
							自己治癒材料	混合砂		
プレーン	2.0	57.9	45.2	4.5	168	290	—	826	1019	57.9
T1A粉体 (膨張材あり)	1.5						40	786		50.9
Type-1A (膨張材あり)										
Type-1B (膨張材なし)										

表 4.6 第 2 回実機製造コンクリートの配合

コンクリート種類 自己治癒材料	製造量 (m <sup>3</sup> )	W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					W/P (%)	
					W	C	S		G		ビニロン 繊維
							自己治癒材料	混合砂			
FRC: プレーン	2.0	56.5	52.3	4.5	175	310	—	934	869	6.5	56.5
FRC: T2粉体	1.5						40	894			50.0
FRC: Type-2造粒物											

表 4.7 第 3 回実機製造コンクリートの配合

コンクリート種類 自己治癒材料	製造量 (m <sup>3</sup> )	W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					W/P (%)
					W	C	S		G	
							自己治癒材料	混合砂		
T3粉体	1.0	49.6	51.3	4.5	175+20	353	50	850	869	48.4
Type-3造粒物					175					43.4

4.5.4 コンクリートの試験方法

実機製造したコンクリートは、出荷時および荷降し直後（約 60 分後）にフレッシュ性状として、温度、スランプ、空気量を測定した。

その後、図 4.9 に示す桁形 RC 試験体（有筋、外部寸法 0.9m×0.75m×h1.0m、溜水部内寸法 0.5m×0.5m×h0.9m、桁壁厚 0.10~0.15m、有筋、コンクリート量 0.48m<sup>3</sup>、各配合 1 体）およびφ100mm×h200mm 円柱供試体（無筋）を作製し、通水試験および圧縮強度試験（JIS A 1108）を行った。

写真 4.7 に桁形 RC 試験体の打設風景を示す。図 4.10 に桁形 RC 試験体の形状寸法を示す。写真 4.8 に桁形 RC 試験体のひび割れ導入、注水、水面低下深さの測定の様子を示す。

桁形 RC 試験体は、材齢 7 日で脱型し、上部に蓋をして雨水が溜まらない状態で屋外気中養生した。南面と北面で部材厚さが異なるのは、ひび割れを南面、北面にそれぞれ導入し、流路長の違いによる自己治癒効果を確認するためである。

写真 4.8 より、通水試験は、材齢 46~148 日で油圧ジャッキを用いて内部壁面から荷重をかけ、南面および北面にひび割れを導入し、ひび割れ幅の保持を目的として部分的にφ0.2mm の針金を挿入した。この後、上水道水を溜め、漏水量の経時変化を測定した。



写真 4.7 桁形 RC 試験体の打設の様子

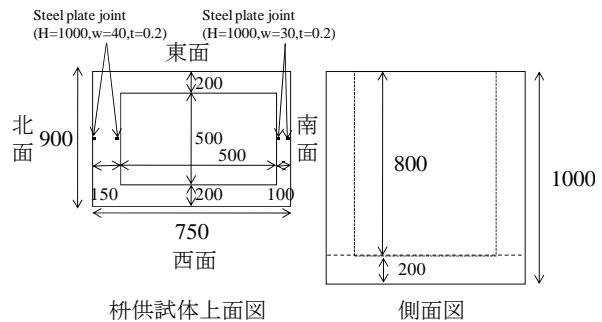


図 4.10 RC 桁形試験体の形状寸法 (mm)



屋外通水試験は、桁形 RC 試験体に初回満水状態とした時点を 0 日目とし、上面 1cm からの水面低下深さの経時変化を、10 分間隔で測定した。なお、桁形 RC 試験体は、概ね 1 週間に 1 回満水状態（乾湿繰り返し）とした。



ジャッキによるひび割れ導入(上部) ジャッキによるひび割れ導入(下部)



ジャッキによるひび割れ開口

ひび割れ保持の様子



供試体の給水の様子

水面低下深さの測定の様子

写真 4.8 桁形 RC 試験体のひび割れ導入および注水、水面低下深さの測定の様子



φ100mm×h200mm 円柱供試体は、所定の材齢まで 20℃封かん養生を行った。圧縮強度 (JISA 1108) の測定材齢は、7~270 日とした。

写真 4.9 に割裂用アングルを敷設した鋼製簡易型枠を示す。写真 4.10 に割裂によるひび割れ導入方法を示す。写真 4.11 に万力を用いたひび割れ幅の調整方法を示す。写真 4.12 に円柱供試体を用いた通水試験の様子を示す。

写真 4.9 より、第 3 回実機試験の円柱供試体は、ひび割れの導入を容易にするため、鋼製簡易型枠の内面に 2 本のポリスチレン製アングル (φ100mm×h200mm : △10mm×10mm×14mm, φ50mm×h100mm : △5mm×5mm×7mm) を対極するように敷設した。

写真 4.10 より、ひび割れの自己治癒性能を評価するための通水試験用の円柱供試体は、所定の材齢で圧縮試験機を用いて供試体を割裂した。なお第 3 回の供試体は、切欠部に三角形鋼棒を 2 本、上下に敷設して耐圧試験機を用いて割裂した。

割裂した円柱供試体の断面は、高圧空気を吹き付けて微粒分を除去し、自己治癒に有利な目詰まり効果の発生を抑制した。割裂後、割裂面両側端部に長さ 100mm×幅 5mm×厚さ 0.3mm のパラフィン製フィルムを挟んだ後、鋼製ホースクランプ (2~3 本) で拘束して円柱供試体の上下端面の表面ひび割れが約 0.2~0.3mm となるようにマイクロスコープで確認しながら調整した。供試体上面に内径 100mm×h80mm の塩ビ管を水頭が約 80mm (水压=約 0.8kPa) となるように接続し、接続部分をシリコーン樹脂でシーリングした。通水試験用円柱供試体は、全て N=3 とした。

写真 4.11 より、第 2 回の FRC コンクリートのみ、割裂を行った後のひび割れ幅調整は、万力を用いて拘束することによって行った。

写真 4.12 より、通水試験は、常時通水を行う連続式、あるいは 1 日 1 回注水を行う乾湿繰り返し式とした。

常時通水を行う連続式の通水試験は、20℃恒温室内で鋼製グレーチングの上に通水試験用供試体を鉛直に静置し、供試体上面の塩ビ管 (内容積=約 600ml) に上水道水を連続注水して 10 分間満水状態を維持した。この後、注水を止め、満水状態から 10 分間の漏水量を測定し、初回の漏水量 (0 日) とした。この後、1 日に 1 回、塩ビ管を満水状態にした後、



写真 4.9 円柱供試体、割裂用のアングル敷設状況 (写真は φ50×h100mm の場合)

注水を止め、5～10 分間の漏水量を測定した。なお、初回の漏水量（0 日）とした。

乾湿繰り返し式は、1 日 1 回、試体上面の塩ビ管（内容積=約 600ml）に上水道水を注水し、直ちに 5～10 分間の漏水量を測定した。なお、初回の漏水量（0 日）とした。



写真 4.10 耐圧試験機および鋼製アングルを用いた割裂（ひび割れ導入）  
（左；切欠部なし＝第 1～2 回実機試験， 右；△切欠部あり＝第 3 回実機試験）



写真 4.11 万力を用いたひび割れ幅の調整（第 2 回実機試験の FRC コンのみ適用）

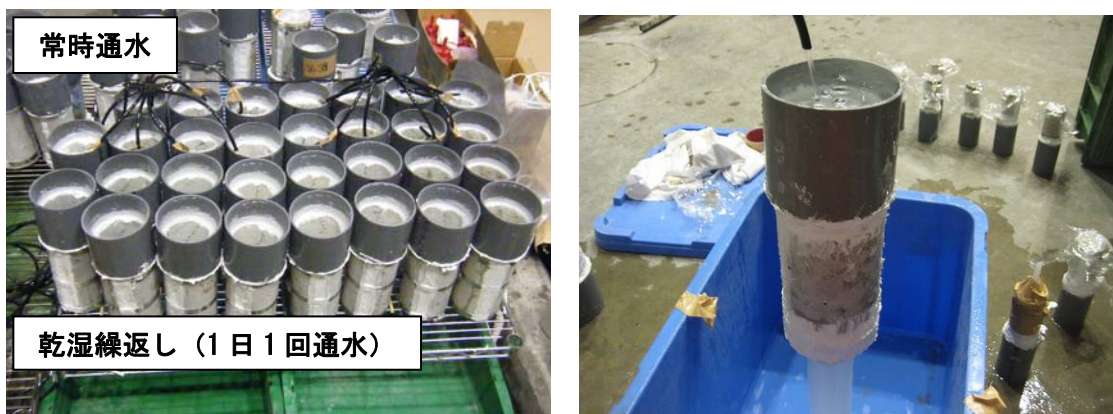


写真 4.12 円柱供試体を用いた通水試験の様子（左：通水試験時，右：通水量測定）

#### 4.5.5 コンクリートの物理試験結果

表 4.8～表 4.10 に第 1～3 回の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を示す。

表 4.8～表 4.10 より、スランブは、コンクリートの配合および環境温度が毎回異なるが、自己治癒材料を造粒物の形で混和することで、粉体で混和した場合より、少ない SP 添加量同等以上のスランブを確保することができることを確認した。

空気量は、コンクリートの配合および自己治癒材料の種類によって目標の範囲を外れる場合があった。

圧縮強度試験は、いずれの配合も材齢の経過によって増進した。コンクリートの配合によるが、自己治癒材料を混和した場合は、いずれもプレーンコンクリートより強度が高くなった。これは、自己治癒材料を細骨材置換で 40～50kg/m<sup>3</sup> 混和したため、コンクリートの実質的な水結合材比が小さくなった影響と考えられる。特に造粒物を混和した場合は、造粒時にバインダとして使用した LC および SF が未水和のまま残存したため、これらが強度増進に寄与した可能性が考えられる。

表 4.8 第 1 回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

コンクリート種類 (自己治癒材料)	SP (C×%)	スランブ (cm)		Air (%)		温度 (°C)		20°C封かん養生 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	270日
プレーン	0.8	14.0	12.0	5.0	3.5	14	15	24.7	32.2	38.5
T1A粉体(膨張材あり)	3.0	16.5	14.5	10.2	5.2	14	15	26.4	33.5	42.6
Type-1A(膨張材あり)	3.0	23.5	SF※ 40	3.8	3.4	14	15	25.4	32.6	42.2
Type-1B(膨張材なし)	3.0	19.0	19.0	2.0	3.4	14	15	22.7	28.7	40.1

※SF=スランブフロー(平均値)

表 4.9 第 2 回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

コンクリート種類 自己治癒材料	SP (C×%)	スランブ (cm)		Air (%)		温度 (°C)		20°C封かん養生 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	1.30	24.5	20.5	3.7	5.3	30	32	20.0	25.2	47.6
FRC:T2粉体	2.75	20.5	17.5	4.2	6.2	31	32	20.6	27.3	58.1
FRC:Type-2造粒物	2.50	23.0	23.5	2.0	4.5	30	34	25.3	32.1	61.8

表 4.10 第 3 回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

コンクリート種類 自己治癒材料	SP (C×%)	スランブ (cm)		Air (%)		温度 (°C)		20°C封かん養生 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	1年
T3粉体	2.50	13.5	16.5	2.8	1.4	17	18	18.9	25.5	31.4	32.3
Type-3造粒物	2.00	20.0	23.0	2.0	2.4	18	19	37.6	46.5	54.7	59.7

#### 4.5.6 第1回実機試験：桁形 RC 試験体の通水試験結果

図 4.10 に材齢 148 日でひび割れを導入して通水開始した桁形 RC 試験体の屋外通水試験結果（水面低下深さの経時変化）を示す。

写真 4.13 にひび割れを導入した桁形 RC 試験体の注水直後の様子を示す。写真 4.14 に桁形 RC 試験体 通水開始 63 日後の様子を示す。

図 4.10 より、いずれの配合も通水経過に伴い、水面低下深さが減少した。しかしながら、桁形 RC 試験体は、N=1 であり、導入したひび割れの状態（幅、長さ、数）が一定でないため、漏水量を定量的に比較することは困難である。

なお、プレーンは、長期材齢における水面低下深さが減少しているように見えるが、油圧ジャッキによるひび割れ導入時に桁の北面にひび割れが導入できなかった影響（ひび割れ幅および長さが少ない、初期の漏水量が少ないため）が大きいと考えられる。

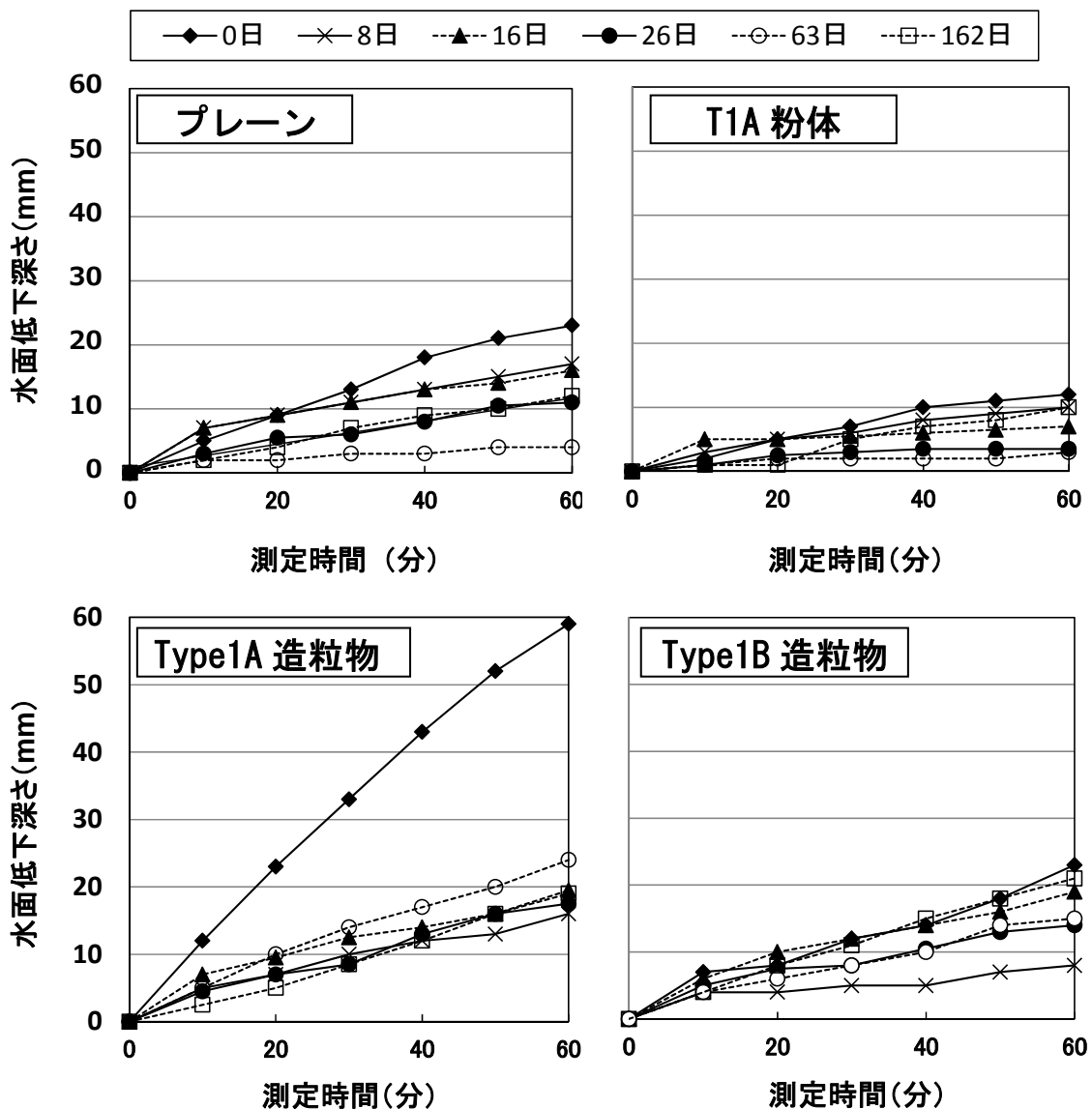


図 4.10 第1回実機試験の桁形 RC 試験体（材齢 148 日から通水開始）屋外通水試験結果



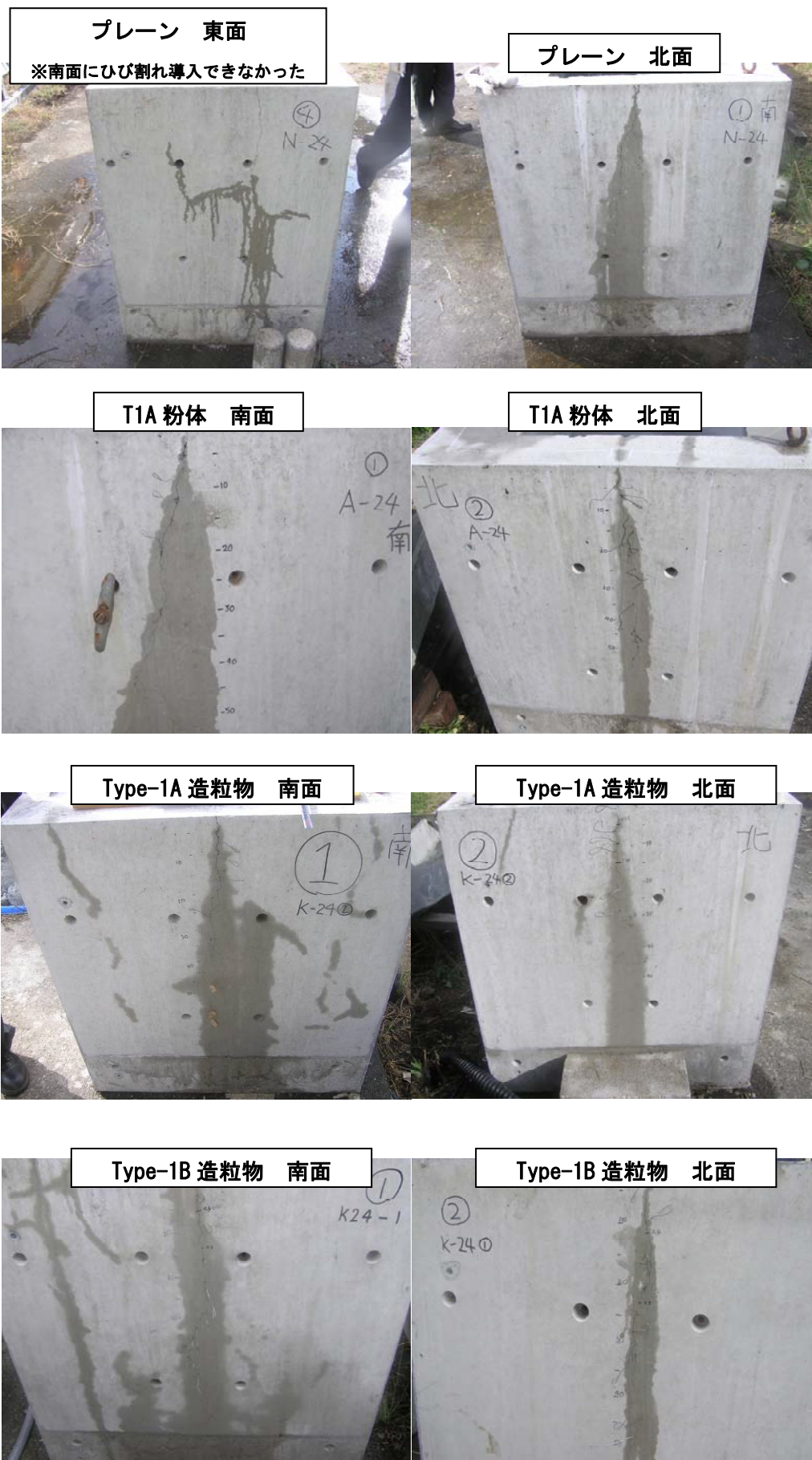


写真 4.13 第 1 回実機試験：ひび割れを導入した桁形 RC 試験体 (N=1) の注水直後の様子

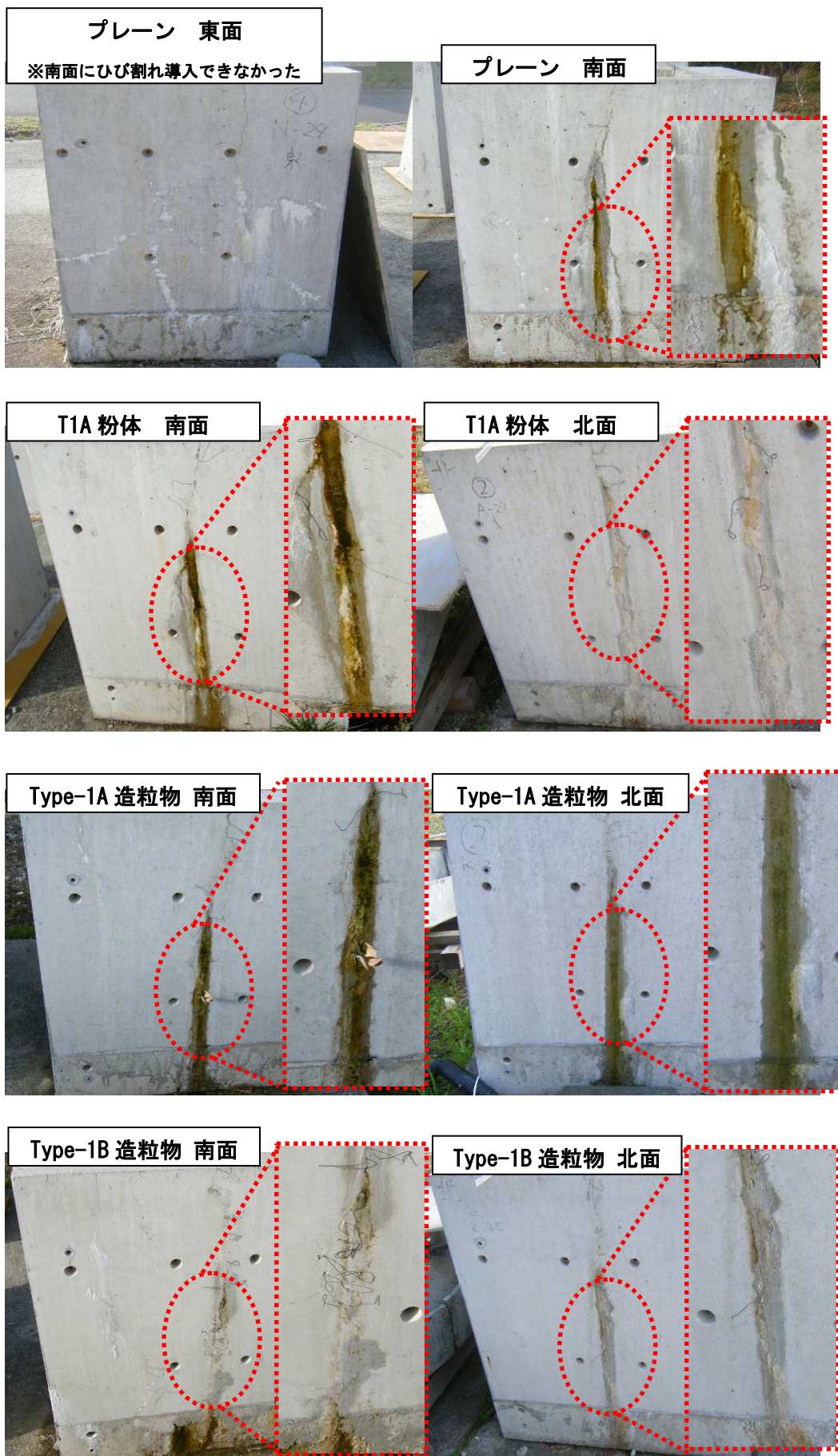


写真 4.14 第 1 回実機試験：桁形 RC 試験体 (N=1) 通水開始 63 日後の様子



写真 4. 15 に Type-1A の桁形 RC 試験体の押し抜き損傷部（ひび割れ導入時に底部損傷）を示す。

写真 4-15 および図 4. 10 より，Type-1A 造粒物を用いた桁形 RC 試験体は，ひび割れ導入時に油圧ジャッキで底面部を押し抜いてしまったため，初期の水面低下深さが最も大きくなった。

しかしながら，通水 8 日目において水面低下深さが大きく低下していることから，膨張材を含む造粒物を使用したことで止水効果が発揮された可能性が考えられる。



写真 4. 15 Type-1A の桁形 RC 試験体の押し抜き損傷部（ひび割れ導入時に損傷）

また写真 4. 14 より，通水日数の経過に伴い，桁形 RC 試験体（南面，北面）のひび割れ部分に白い析出物が確認された。白色析出物をステンレス製スパチュラで採取し，粉末 X 線回折（XRD）を用いて結晶性物質の定性分析を行った。

図 4. 11 に白色析出物の XRD プロファイル（定性分析結果）を示す。

図 4. 11 より，桁形 RC 試験体のひび割れ部の白色生成物主成分は，いずれの配合も炭酸カルシウム（カルサイト： $\text{CaCO}_3$ ）であると同定された。この炭酸カルシウムを主成分とする白色析出物は，ひび割れからの漏水に含まれる水酸化カルシウムに大気中の二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）が供給されたことにより，生成したものと考えられる。

しかしながら，プレートのひび割れ部にも炭酸カルシウムが生成し，自己治癒材料（粉体，造粒物）との差は明確でなかったため，ベースコンクリートに用いた普通ポルトランドセメントの水和によって生成した水酸化カルシウムが炭酸カルシウムの由来になっている可能性が考えられた。

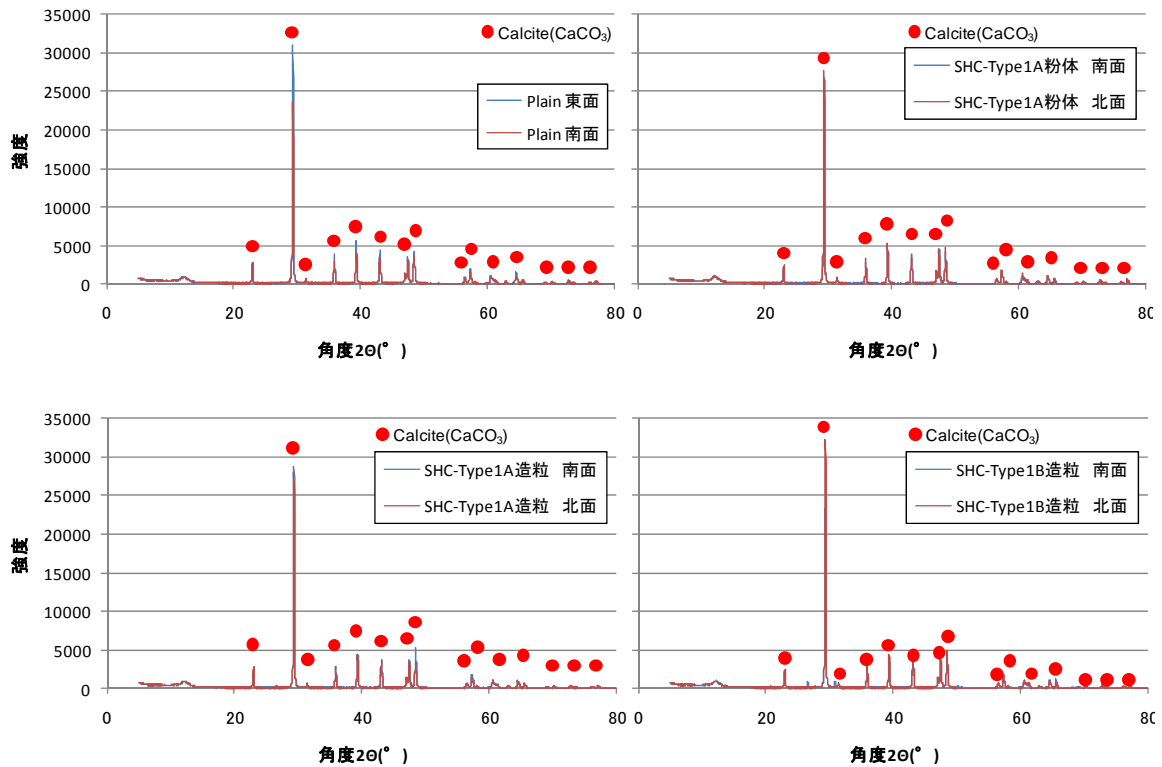


図 4.11 桁形 RC 試験体のひび割れ部の白色析出物 XRD 定性分析結果

#### 4.5.7 第 1 回実機試験：円柱供試体の通水試験結果

図 4.12 に円柱供試体 (N=3) を用いた屋内通水試験結果を示す。図 4.14 に通水試験時の漏水の pH の経時変化を示す。写真 4.16 に通水試験前後の円柱供試体底面のひび割れ面の様子を示す。

図 4.12 より、各配合 3 体ずつ作製した供試体の値をプロットしている。各供試体のひび割れ幅を 0.2~0.3mm 程度に調整したが、初期値にばらつきが見られた。これは、各供試体によってひび割れ面の表面形状が異なっているためであると考えられる。

しかし、プレーン配合に比べて、自己治癒材料を用いた配合は、造粒の有無、造粒した際の膨張成分の有無によらず初期値が抑えられている傾向が見られた。これは、自己治癒材料に含有される膨潤性粘土鉱物等の反応によりひび割れが閉塞し、初期から止水効果が得られているものと考えられる。

図 4.13 より、プレーンは、通水 1 日目で pH が大きく下がり、その後は大きな変化が見られなかった。一方、自己治癒材料を混和した場合は、いずれも pH の低下は緩やかであった。ひび割れからの漏水量と pH 低下は、相関がみられるため、漏水の pH を測定することで、自己治癒材料の有する止水性能をある程度判定できる可能性があると考えられる。



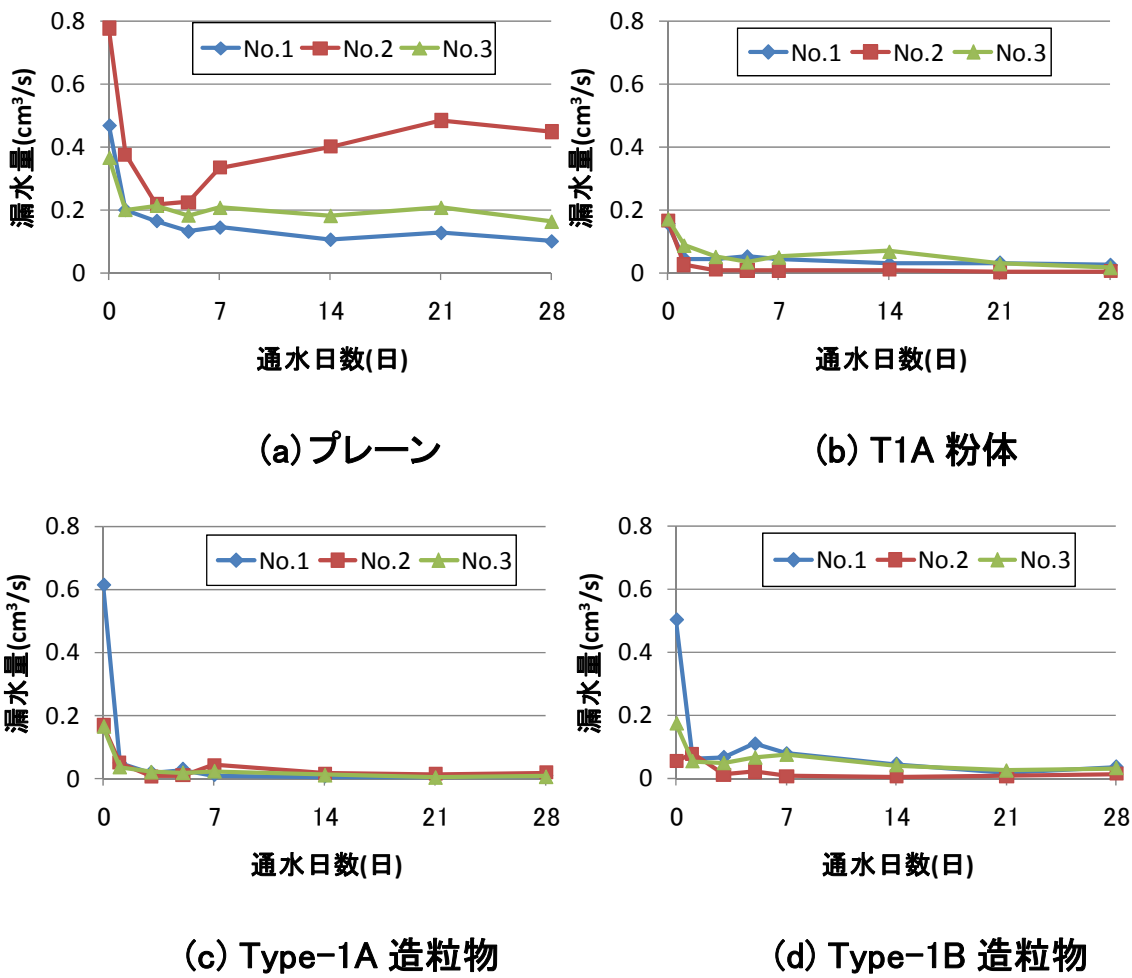


図 4.12 円柱供試体（材齢 241 日で通水開始）屋内通水試験結果（常時通水，N=3）

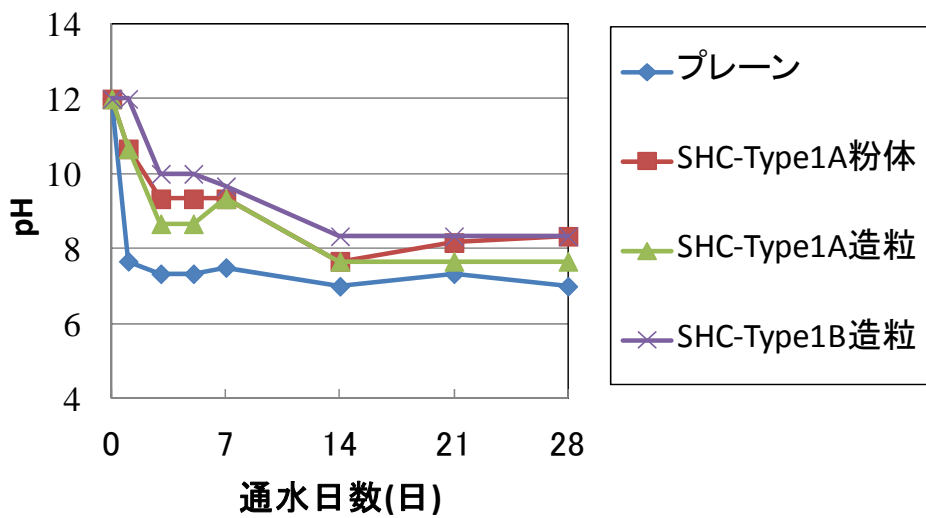


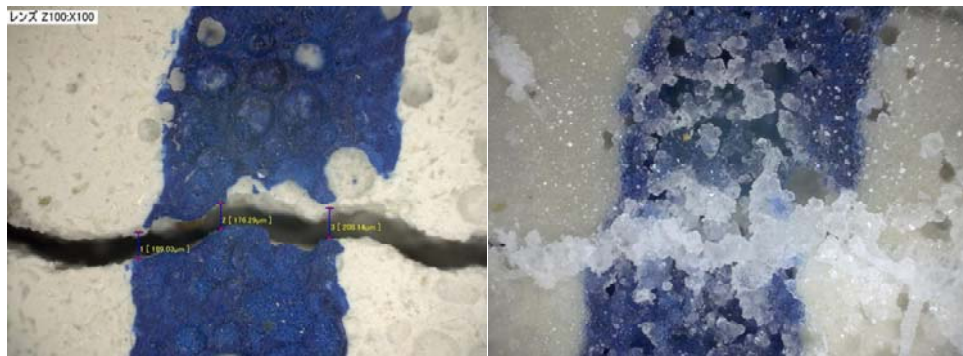
図 4.13 円柱供試体（材齢 241 日で通水開始）屋内通水試験の漏水 pH の経時変化（常時通水，N=3 の平均値）



(a) プレーン



(b) T1A 粉体 (膨張材あり)



(c) Type-1A 造粒物 (膨張材あり)



(d) Type-1B 造粒物 (膨張材なし)

写真 4.16 円柱供試体底面のひび割れ面の様子(左：通水前，右：常時通水 28 日後)

写真 4.16 より、通水試験開始から 28 日後のひび割れ部は、プレーンは、ほとんど白色析出物の生成が見られないのに対して、自己治癒材料の粉体 (T1A) および造粒物 Type-1A および Type-1B は、ひび割れ部に白色析出物 (結晶) が析出していることが確認できた。

以上の結果より、材齢 240 日の円柱供試体では、自己治癒材料の造粒の有無、造粒した際の膨張成分の有無によらず、ひび割れが自己治癒していることが確認できた。そのため、造粒による自己治癒材料 (有効成分) の温存効果の有無を確認することができなかった。しかしながら、造粒物とした場合、バインダ (LC および水) を添加している分、自己治癒材料が希釈されているにも関わらず、自己治癒効果を損なわれていないことが確認できた。よって、造粒物もある程度の自己治癒性能を有すると考えられる。

また、ひび割れからの漏水を効果的に止めるためには、通水初期の漏水量を抑性することが重要であると考えられる。それにより、ひび割れの自己治癒に寄与すると考えられる有効成分 (Ca イオン等) の濃度を保持することが可能となり、長期的にひび割れの治癒 (止水) 効果が得られると考えられる。

#### 4.5.8 第 2 回実機試験：桁形 RC 試験体の通水試験結果

表 4.11 に桁形 RC 試験体に導入したひび割れ幅の測定結果 (通水前) を示す。

図 4.14 および表 4.12 に、材齢 86 日でひび割れを導入して通水開始した桁形 RC 試験体の屋外通水試験結果 (水面低下深さの経時変化) を示す。

表 4.11 より、桁の南北に面した外壁 2 面に関して、桁の上端面から 100mm 間隔でひび割れ幅を測定した。ひび割れの幅は、いずれの配合も上端面に近いほど大きく、桁底面に近くなるほど小さくなった。また、ひび割れ幅の平均値は、プレーンおよび T2 粉体が約 0.2mm であったが、Type-2 造粒物は 0.4~0.5mm と大きかった。これは、側面の中央付近にひび割れ幅制御目的で横方向に設置した埋込み鉄筋の長さが短かったため、鉄筋の定着長が足りずに付着切れが生じ、ひび割れ幅の制御が不可能になったためである。

表 4.11 第 2 回実機試験の桁形 RC 試験体に導入したひび割れ幅の測定結果 (通水前)

桁上端部からの距離 (mm)	プレーン (mm)		T2粉体 (mm)		Type-2造粒物 (mm)	
	北面	南面	北面	南面	北面	南面
100	0.43	0.36	0.30	0.33	0.59	0.65
200	0.39	0.24	0.26	0.27	0.68	0.71
300	0.23	0.36	0.47	0.40	0.71	0.62
400	0.29	0.40	0.16	0.26	0.65	0.44
500	0.12	0.21	0.21	0.18	0.58	0.30
600	0.08	0.12	0.13	0.12	0.26	0.25
700	0.11	0.10	0.08	0.10	0.30	0.14
800	0.07	0.07	0.05	0.04	0.20	0.14
平均	0.22	0.23	0.21	0.21	0.50	0.41

※桁壁のコンクリート厚さ:北面=150mm, 南面=100mm

写真 4.17 および写真 4.18 に、フレッシュコンクリート中および円柱供試体の端面（研磨面）に確認された Type-2 造粒物を示す。今回使用した造粒物は、コンクリートの実機製造時に崩壊せず、残存することが確認された。

写真 4.19 にひび割れを導入した桁形 RC 試験体の注水直後の様子を示す。写真 4.20 に桁形 RC 試験体 通水開始 63 日後（材齢 149 日）の様子を示す。

図 4.14 および表 4.12 より、桁に注水を開始し、満水となった直後の水面低下深さを 10 分間隔で 90 分後まで測定した。

Type-2 造粒物を用いた桁型 RC 形試験体は、ひび割れ幅が過大で漏水が激しく水面が大きく低下した。そのため、Type-2 造粒物を用いた桁型 RC 形試験体は、ひび割れ幅の修正が困難であったため測定を行わなかった。

T2 粉体を用いた桁形 RC 試験体は、経時に伴って水面の低下速度がプレーンの桁形 RC 試験体よりも遅くなり、止水性が確認された。

以上より、桁形 RC 試験体を用いた通水試験では、自己治癒材料（T2 粉体）を用いた場合の止水効果は、プレーンより高いと考えられた。

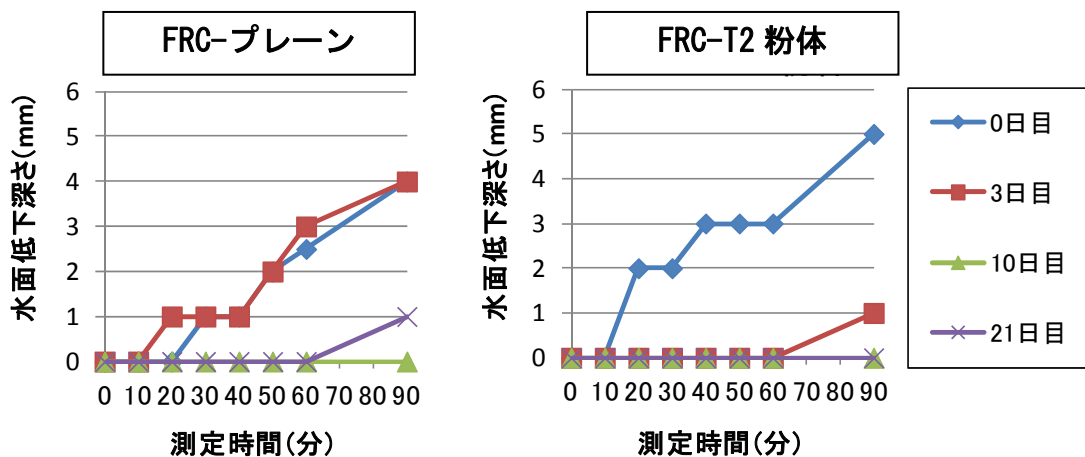


図 4.14 第 2 回実機試験：桁形 RC 試験体（材齢 86 日で通水開始）の屋外通水試験結果

表 4.12 第 2 回実機試験：桁形 RC 試験体の通水試験結果（水面低下深さの変化）

	水面低下深さ(cm)			
	0-3日間	3-10日間	10-21日間	21-32日間
	73時間経過	160時間経過	263時間経過	256.5時間経過
プレーン	6.8	11	5.5	3.6
T2粉体	7.1	8.2	3.5	2.5





写真 4.17 フレッシュコンクリート中の自己治癒材料造粒物 (Type-2 造粒物)



写真 4.18 円柱供試体端面 (研磨面) の自己治癒材料造粒物 (Type-2 造粒物)

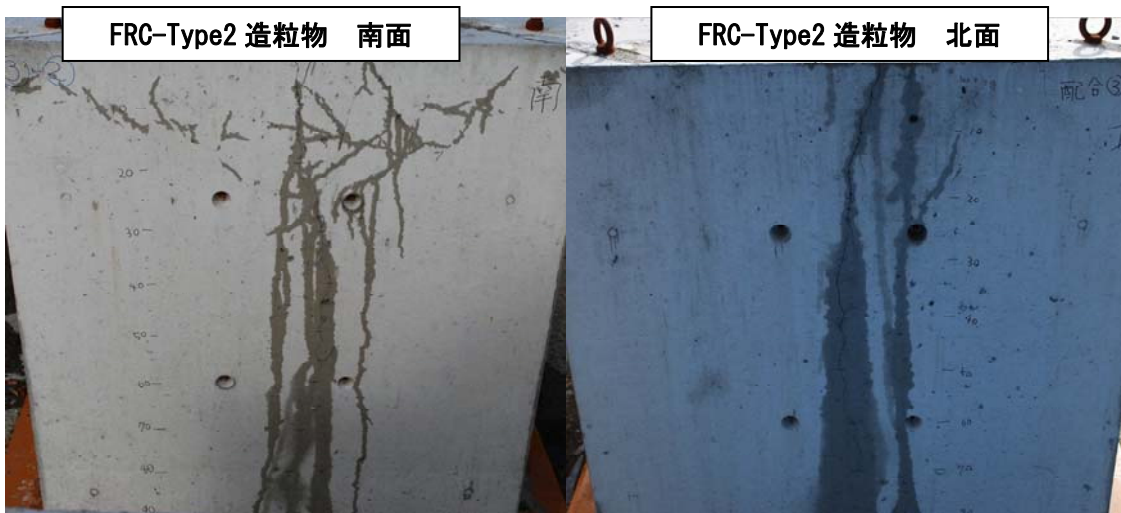
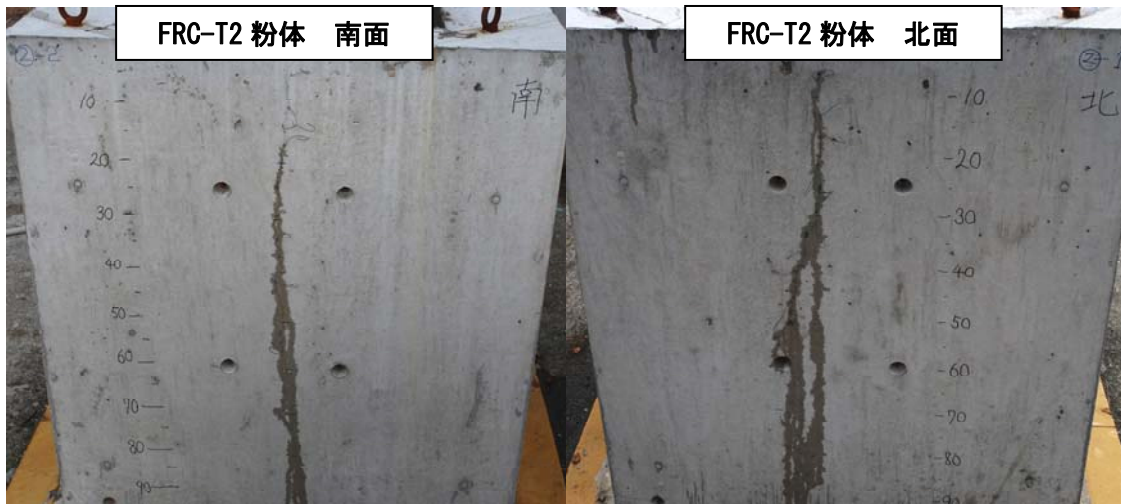


写真 4.19 第 2 回実機試験：ひび割れを導入した桁形 RC 試験体 (N=1) の注水直後の様子



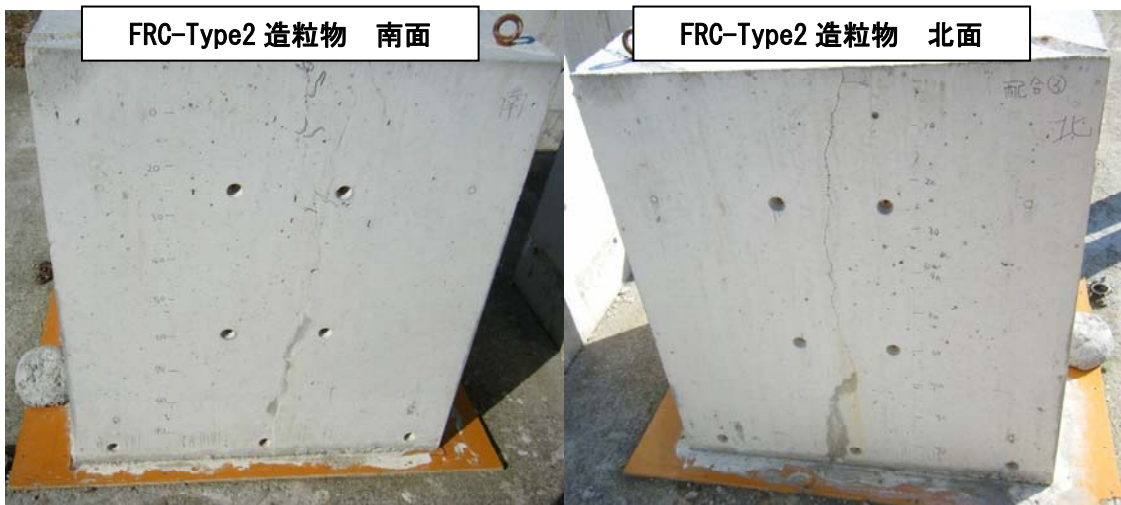
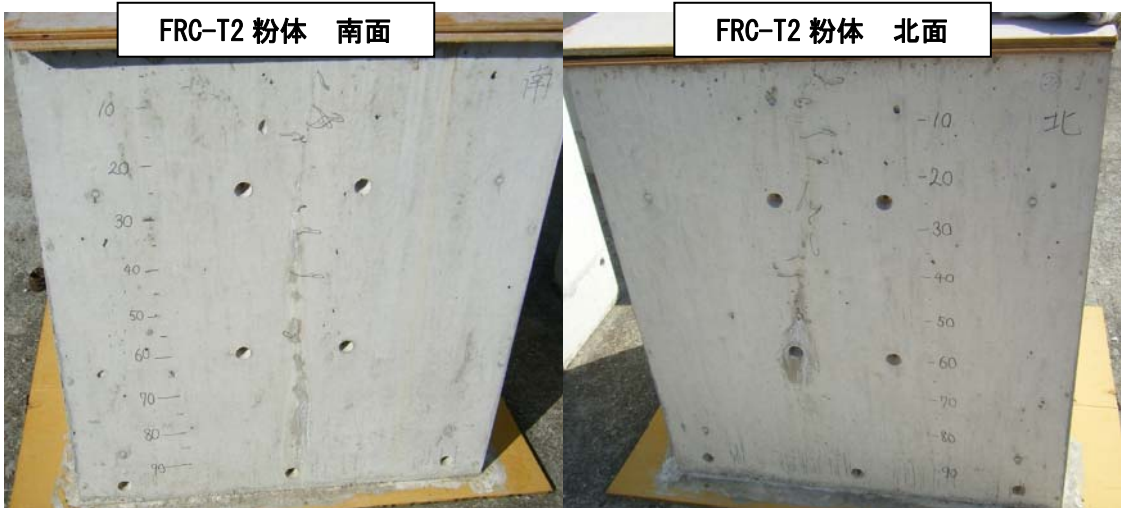
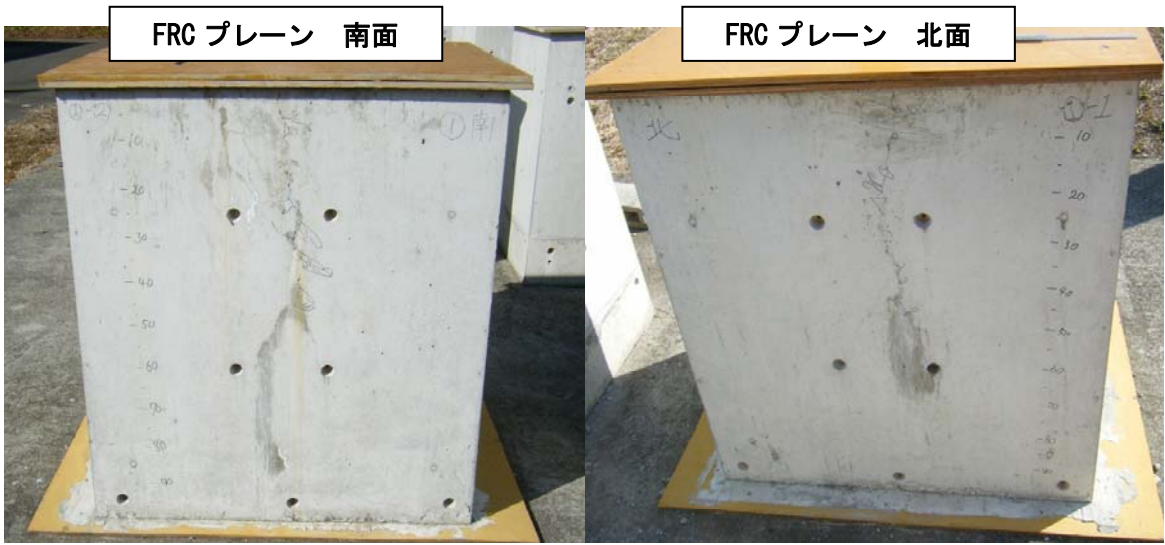


写真 4.20 第 2 回実機試験：桁形 RC 試験体 (N=1) 通水開始 63 日後の様子

#### 4.5.9 第2回実機試験：円柱供試体の通水試験結果

図4.15に材齢120日でひび割れを導入し、通水試験を開始した円柱供試体（N=3）を用いた屋内通水試験結果を示す。

図4.15より、各配合3体の円柱供試体（N=3）の5分間の漏水量の平均値をプロットしている。常時通水を行った場合および乾湿繰返し通水を行った場合である。

通水試験の結果より自己治癒材料の使用の有無によらず、漏水量の初期値のばらつきが多く、漏水は十分に低減されなかった。これは、円柱供試体に割裂によってひび割れを導入した後、万力で拘束して供試体表面のひび割れを0.2~0.3mmに調整したが、ビニロン繊維の影響で供試体断面内部のひび割れ幅が十分に制御できず、漏水が低減できなかったためと考えられる。

常時通水した場合、自己治癒材料の有無による漏水量の差は、見られなかった。一方、乾湿繰返し通水した場合は、常時通水条件より通水条件が厳しくないため、自己治癒材料（T2粉体、Type-2造粒物）を使用した場合は、通水21日目までプレーンよりやや低下する傾向が確認できた。これは、乾湿繰返し条件によって有効成分の初期流出は抑えることができたため、止水効果を徐々に発揮しているものと考えられる。

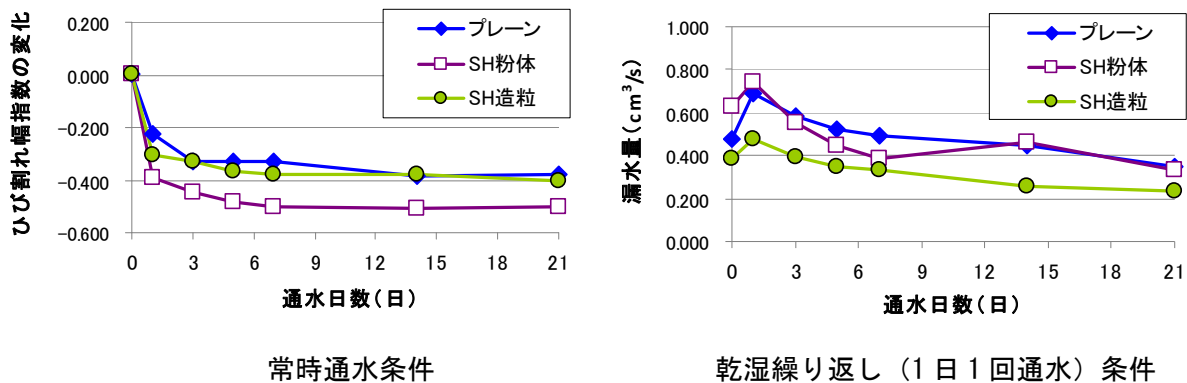


図4.15 円柱供試体（材齢120日で通水開始）の屋内通水試験結果 (N=3 平均)



#### 4.5.10 第3回実機試験：通水試験結果

図 4.16 に材齢 46 日でひび割れを導入して通水開始した桁形 RC 試験体の屋外通水試験結果（水面低下深さの経時変化）を示す。

図 4.17 に材齢 46 日でひび割れを導入し、通水試験を開始した円柱供試体（N=3）を用いた屋内通水試験結果を示す。

図 4.16 より、桁形 RC 試験体は、注水後、満水となった直後の水面低下深さを 5～60 分間隔で最大 180 分後まで測定した。その結果、自己治癒材料（T3 粉体、Type-3 造粒物）を用いた場合は経時に伴って水面の低下速度が減少した。桁形 RC 試験体に導入したひび割れの状態（幅、長さ等）は、1 体ごとに異なるため、同一条件で比較することはできないが、自己治癒材料（T3 粉体、Type-3 造粒物）を混和したコンクリートは、冬期においても、ある程度の止水性を有することを確認した。

図 4.17 より、各配合 3 体ずつ作製した供試体（N=3）の 5 分間の漏水量の平均値をプロットしている。常時通水を行った場合および乾湿繰り返し通水を行った場合である。

円柱供試体頭部の塩ビ管を満水状態（水頭約 80mm）にした後、円柱供試体下面のひび割れから流出する漏水量を 10 分間計測した。その結果、通水開始 1～3 日で漏水量は急減し、3 本全てがほぼ止水された。

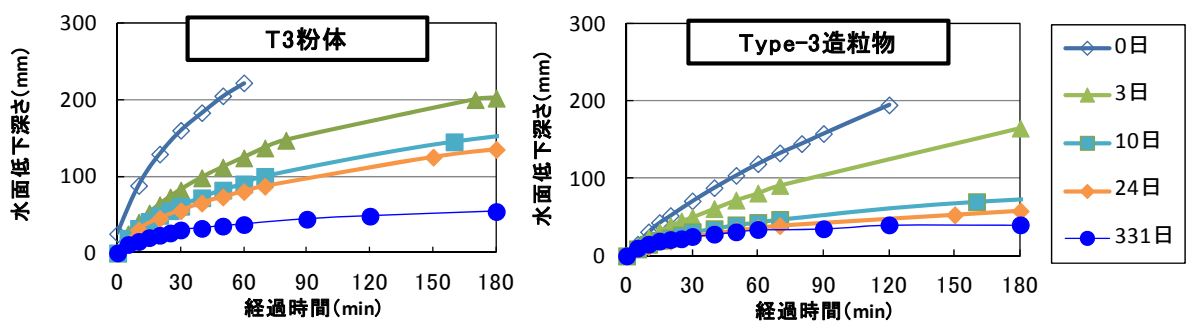


図 4.16 第3回実機試験の桁形 RC 試験体（材齢 46 日で通水開始）の屋外通水試験結果

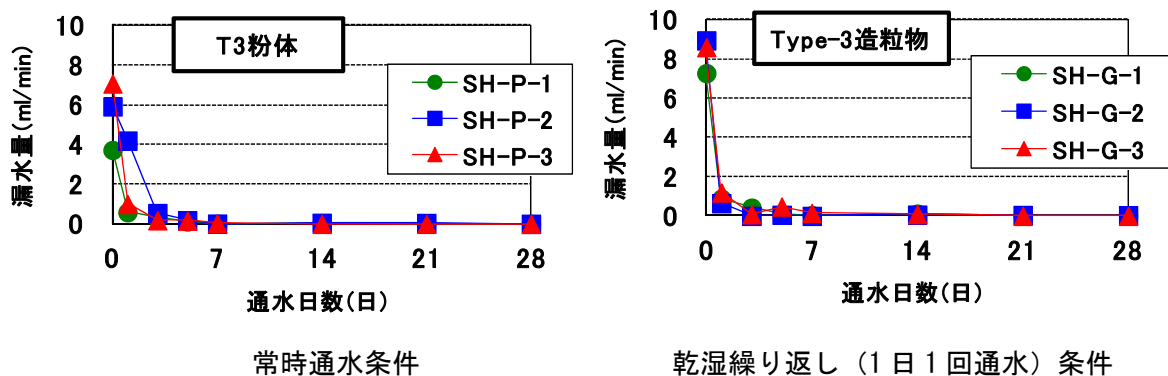


図 4.17 円柱供試体（材齢 46 日で通水開始）の屋内通水試験結果 (N=3)

## 4.6 4章のまとめ

4章で得られた知見は、以下の通りである。

- (1) 粘土鉱物を含む無機系自己治癒材料にバインダ（水、低熱ポルトランドセメント等）を加えて、攪拌造粒または転動造粒を行うことによって、粒度および嵩密度を増大し、細骨材と同程度の粒度分布を有する造粒物を安定して作製できた。
- (2) 造粒には、高価な造粒専用装置（医薬品、食品製造用）以外でも、構造が単純で安価なコンクリート用傾胴式ミキサを用いても造粒物を製造可能であることを確認した。
- (3) レディーミクストコンクリート工場において、無機系自己治癒材料の造粒物をコンクリートの細骨材に対して  $40\sim 50\text{kg/m}^3$  置換して混入した自己治癒コンクリートを3シーズンに渡って製造（1配合  $1.0\sim 2.0\text{m}^3$ ）することができた。
- (4) コンクリートに対して、無機系自己治癒材料の造粒物を混和した場合は、未造粒の粉体状態で混和した場合より、スランプ等の流動性の低下が少なかった。そのため、高性能AE減水剤の添加量を低減可能であった。ただし、空気量は、配合および造粒物によるばらつきが大きかった。
- (5) 3シーズンに渡って実機製造した自己治癒コンクリートは、約60分間運搬した後もスランプロスが少なく、桁形RC試験体（約  $0.5\text{m}^3$ ）の打設を問題なく行うことができた。
- (6) コンクリートに対して無機系自己治癒材料の造粒物を混和した場合、圧縮強度は、プレーンより高くなった。これは、造粒に使用した粉体バインダ（未水和の低熱ポルトランドセメント等）の影響と考えられる。
- (7) 桁形RC試験体を用いたひび割れの導入は、壁厚や配筋の影響で、ひび割れ幅の制御が困難であった。特にFRC（第2回実機試験）の場合は、円柱供試体において、ひび割れ幅の制御が困難であった。
- (8) 桁形RC試験体を用いたひび割れの通水試験は、材齢2~8ヶ月でひび割れを導入し、通水を行った結果、無機系自己治癒材料を混和した場合は、ある程度の漏水防止効果が確認された。しかしながら、桁に導入したひび割れ幅（漏水量）が小さい場合は、プレーンコンクリートのひび割れもある程度治癒することが確認された。
- (9) 桁形RC試験体のひび割れ部に析出した白色析出物の主成分は、コンクリートの配合に関係なく  $\text{CaCO}_3$  であることを確認した。このことから、乾湿の繰り返し（乾燥）と大気中の  $\text{CO}_2$  は、ひび割れの自己治癒と大きな関係があると考えられた。
- (10) 円柱供試体を用いた室内試験の結果から、ひび割れの自己治癒と漏水の量およびpHと相関があることが示唆された。

以上より、無機系材料の造粒物を用いた場合、コンクリートのフレッシュ性状を改善可能であり、ある程度の止水効果を発揮することから、ひび割れ自己治癒コンクリートの混和材として適用できる可能性を見い出せた。

#### 第4章の参考文献

- 4.1) 安 台浩：ジオマテリアルを含有した自己治癒コンクリートの開発に関する研究，東京大学博士学位論文，2008
- 4.2) Tae-Ho Ahn, T. Kishi :”New method as the self-healing design to repair cracks in cracked concrete”, Proc. of 4<sup>th</sup> International Conference on Construction Materials : Performance, Innovations and Structural Implications, pp. 1339-1346, Nagoya, Japan, Aug. 24-26, 2009
- 4.3) 小松 怜史，細田 暁，安 台浩，池野 誠司：ひび割れ間で通水する自己治癒コンクリートの治癒性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.29, No.1, pp.117-122, 2008
- 4.4) 森田 卓：無機系ひび割れ自己治癒コンクリートの性能向上に関する基礎的研究，東京大学修士論文，2011
- 4.5) 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



## 第 5 章 高炉スラグ細骨材を用いたモルタル およびコンクリートの自己治癒

## 5.1 はじめに

4章において、吸水性（反応性）の高い自己治癒材料を造粒物に加工し、この造粒物を細骨材置換でコンクリートに混和することで、フレッシュ性状の改善が可能であり、また、ある程度のひび割れ自己治癒性能を有することを確認した。膨潤性粘土鉱物を含有する自己治癒材料（粉体）は、造粒物に加工して粒径を増大させることで吸水性が抑えられ、また、造粒物の内部に含まれるセメント等の無機系材料が未水和で残存する（温存される）可能性が高くなるため、ひび割れに対する長期的な自己治癒効果を期待できる。

一方、未反応のセメントそのものを意図的に残存させることにより、モルタルあるいはコンクリートにひび割れ自己治癒性能を付与する技術（アイデア）として、未水和のポルトランドセメントクリンカ（粒度調整した粗粒クリンカ）を骨材として使用する特許<sup>5.1)</sup>が公開されている。

図5.1にセメントクリンカを細骨材としたモルタルのひび割れ自己治癒の模式図を示す。この技術に関しては、実証データが開示されていないため、実際の自己治癒性能は不明であるが、4章で記述した造粒物と同様にモルタルあるいはコンクリート硬化体にひび割れが入るまで、セメントクリンカが未水和の状態に残存するため、長期に渡って自己治癒性能を温存できるものと考えられる。

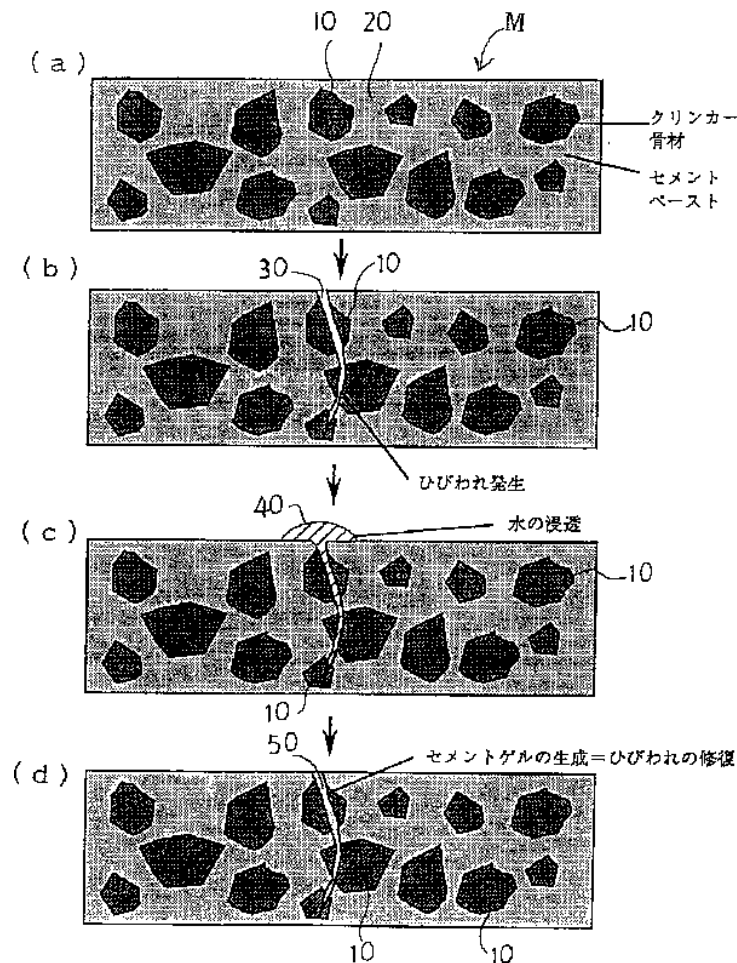


図 5.1 セメントクリンカを骨材としたモルタルのひび割れ自己治癒の模式図<sup>5.1)</sup>

本研究の 5 章では、未水和の無機系材料（水硬性材料）を硬化したモルタルあるいはコンクリート中に意図的に残存させる技術として、4 章で検討した造粒物ではなく、粒子径が大きく潜在水硬性を有する高炉スラグ細骨材に着目し、この高炉スラグ細骨材を用いたモルタルおよびコンクリートのひび割れの自己治癒について検討することとした。

## 5.2 高炉スラグ細骨材 (BFS)

近年、地球環境に対する負荷低減（CO<sub>2</sub> 排出量削減）および持続可能な産業活動（サステナビリティ）のため、土木建築分野等において、鉄鋼製造時に副生される鉄鋼スラグの利用拡大が求められている。

図 5.2 に鉄鋼スラグの製造フロー(5.2),5.3)を示す。製鋼スラグの中でも高炉スラグの国内発生量は、2009 年度で約 2100 万 t/年と莫大である(5.3),5.4),5.5)。

JIS A 5011-1「コンクリート用スラグ骨材第 1 部：高炉スラグ骨材」に規定されている高炉スラグ細骨材（以下、BFS と略記）の生産量は、約 200 万 t/年である。BFS は、水砕品であり、JIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」の原料であるため、潜在水硬性を有している(5.5),5.6),5.7)。潜在水硬性とは、単に水と接しただけでは反応しないが、刺激剤（水酸化カルシウム等の強アルカリ性物質、石膏等の硫酸塩）が共存する場合に水和反応を起こす性質のことである(5.8),5.9)。

なお、BFS は、夏期に湿潤状態で保管すると固結することが多く、現在市販されている BFS には、固結防止剤（ポリアクリル酸ナトリウム、グルコン酸誘導体等）が BFS に対して固形分質量で 0.05%程度添加されている(5.10),5.11)。これら固結防止剤は、Ca のキレート剤として作用し、BFS から溶出する Ca イオンと結合して BFS 粒子表面に吸着膜を形成、その後の Ca 溶出および水和反応を抑制することによって、固結を防止している(5.10),5.11)。

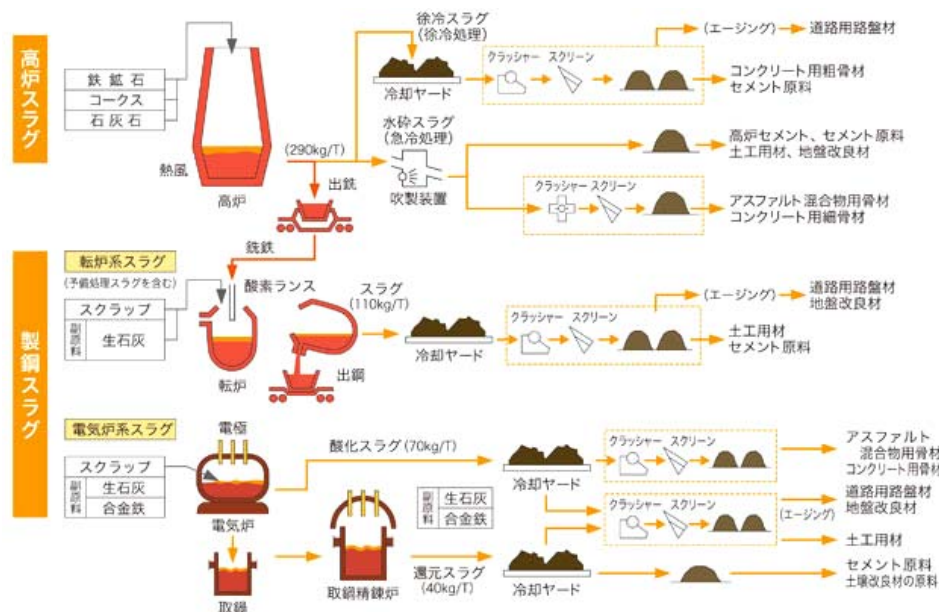


図 5.2 鉄鋼スラグの製造フロー(5.2),5.3)

表 5.1 に鉄鋼スラグの化学組成例および主要鉱物組成を示す。鉄鋼スラグは、高炉スラグおよび製鋼スラグに大別される。高炉スラグのうち、水砕スラグ (BFS) は、非晶質 (ガラス質) で高い潜在水硬性をもつものに対して、結晶性の除冷スラグは、潜在水硬性をわずかしか持たない。一方、転炉スラグ等の製鋼スラグの物理的性質は、一般の天然骨材に似ているが、遊離石灰 (f-CaO) を含むため、水と反応して膨張崩壊する場合がある。

BFS は、アルカリ骨材反応性の心配がない (無害)、塩化物等の有害な成分を含まない細骨材であるが、吸水性の乏しいガラス質で角ばった粒子を多く含む細骨材であるため、モルタルおよびコンクリートの細骨材として 100%使用すると、流動性が低下し、ブリーディングが増大するという性質を有する<sup>5.4),5.5),5.6)</sup>。

表 5.1 鉄鋼スラグの化学組成例および主要鉱物組成<sup>5.5), 5.6), 5.12), 5.13), 5.14), 5.15)</sup>

スラグ種類		化学組成例 (mass %)								主な鉱物組成 および成分等	
		SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ※ <sub>1</sub>	MgO ※ <sub>2</sub>	S ※ <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>		
高 炉 ス ラ グ	水砕スラグ (BFS)									非晶質、水砕 (急冷) 時に 自然に細骨材大に碎かれる	
	除冷スラグ	33.7	41.7	14.4	0.41	6.4	0.98	0.50	1.1	ゲーレンナイト (2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> ), オケルマナイト (2CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> ), および上記の固溶体 (メリライト等), 硫化カルシウム等	
製 鋼 ス ラ グ	転炉スラグ	13.8	44.3	1.5	25.0	6.4	0.07	5.3	1.5	カルシウムシリケート (C <sub>3</sub> S、C <sub>2</sub> S) および上記の CaO 固溶体、カルシウムフェ ライト (2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 遊離 石灰 (f-CaO) 等	
	電 気 炉 ス ラ グ	酸化 スラグ	19.0	38.0	7.0	21.7	6.0	0.38	6.0	0.7	カルシウムシリケート (C <sub>3</sub> S、C <sub>2</sub> S) および上記の CaO 固溶体、カルシウムフェ ライト (2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 遊離 石灰 (f-CaO) 等
		還元 スラグ	27.0	51.0	9.0	2.1	7.0	0.50	1.0	0.7	
【参考】普通ポルト ランドセメント		22.0	63.7	5.1	2.9	1.5	SO <sub>3</sub> 2.0	0.14	0.29	C <sub>3</sub> S, C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A, C <sub>4</sub> AF, 二水石膏, 混合材	

※<sub>1</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 鉄鋼スラグは、金属鉄を含むため普通ポルトランドセメント以外は、換算値で標記した。

※<sub>2</sub> MgO: 普通ポルトランドセメントクリンカ中の MgO は 5%を超えると、遊離マグネシアによる異常膨張を起こすため有害であるが、鉄鋼スラグの場合、MgO は固溶体に含まれるため 6%程度含んでも無害である。

※<sub>3</sub> S: 鉄鋼スラグ中の硫黄は、主に還元性の硫化カルシウム等として含有されている。



### 5.3 BFS を用いた自己治癒のコンセプト

5.2 で述べたとおり、BFS は潜在水硬性を有するため、BFS をモルタルあるいはコンクリートの細骨材として使用した場合、ひび割れの自己治癒に寄与することが期待できる。また、副産物である BFS をモルタルあるいはコンクリートの細骨材として、天然骨材と全量を置き換えることができれば、天然骨材の採掘および製造（粉砕、分級等）に伴う環境負荷を低減することができる。

細骨材を全量 BFS に置き換えたモルタルおよびコンクリートを製造するための技術的課題としては、流動性の低下およびブリーディングを低減する必要があると考えられる。

土木学会の「高炉スラグ骨材コンクリートの施工指針」には、BFS は微粒分が少なく、保水性が乏しいため、ブリーディングが増えることが報告されている。ブリーディングを低減するため細骨材の粒度調整を行うことが推奨され、BFS の細骨材混合量は、絶対容積比で 20～60% の範囲内が一般的であると記載されている<sup>5.4)</sup>。

本研究の 5 章では、BFS の使用量を減らさずにブリーディングの低減および潜在水硬性の発現を達成することを目的として、BFS および刺激剤（微粒分）を併用する方法を検討した。

モルタル試験には、潜在水硬性の刺激剤となる高アルカリ性の粉末（水酸化カルシウム、f-CaO を含む転炉スラグ粉末）および硫酸塩の粉末（無水石膏、硫酸アルミニウム）を BFS と併用した。

コンクリート試験には、モルタル試験結果から刺激剤として水酸化カルシウム（CH）を選定し、さらに高炉スラグ細骨材（BFS2.5）を粉砕して粒径 0.3mm ふるいを全通させた高炉スラグ細骨材の微粒分（以下、BFS0.3 と略記）を併用して微粒分の不足を補った。

### 5.4 実験概要

まず BFS の潜在水硬性を利用したひび割れの自己治癒性能を予備検討するため、モルタル試験を行った。細骨材は、BFS および陸砂（比較用）を使用し、刺激剤（4 種類）を変えた W/C=50.0% のモルタルを練り混ぜ、フレッシュ性状（流動性、ブリーディング）、圧縮強度、ひび割れの自己治癒性能を比較検討した。モルタルのひび割れ自己治癒性能は、 $\phi 50\text{mm} \times h100\text{mm}$  円柱試験体を用いた通水試験で評価を行った。

次にモルタル試験の結果を踏まえ、コンクリート試験を行った。W/C は 50.0% とし、細骨材を全量 BFS（粒径 2.5mm の高炉スラグ細骨材：804kg/m<sup>3</sup> および粒径 0.3mm ふるいを全通させた高炉スラグ細骨材：50kg/m<sup>3</sup> を併用）とし、また刺激剤として水酸化カルシウムを 50kg/m<sup>3</sup>（細骨材置換）を使用した。このコンクリートは、4 章と同様の桁形 RC 試験体を 1 体作製し、屋外暴露環境下でひび割れ自己治癒性能の評価を行った。

## 5.5 モルタル試験

### 5.5.1 モルタルの材料

表 5.2 にモルタル試験の材料を示す。セメントは、普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は、表乾状態に調整した陸砂（比較用）および BFS を使用した。

BFS は、JIS A 5011-1 に規定された BFS 2.5（最大粒径 2.5mm）を使用した。写真 5.1 に BFS に原寸大写真を示す。また、図 5.3 に粉末 X 線回折（XRD）プロファイルを示す。

図 5.3 より BFS の粉末 X 線回折プロファイルは、 $2\theta=29\sim 33^\circ$ 付近を中心とするハローのみ確認され、明確なピークが現われなかったため、非晶質であることが確認された。

刺激剤は、水酸化カルシウム（工業用特号消石灰）、無水石膏（天然無水石膏の微粉碎品）、転炉スラグ粉末（徐冷スラグ、蒸気等によるエージング未処理品、含有する f-CaO の膨張によるポップアウトを避けるため 0.3mm ふるいを全通するまでボールミルで粉碎）、無水硫酸アルミニウム（試薬、粉末）の 4 種類を使用した。

高性能 AE 減水剤は、4 章で使用したものと同銘柄のポリカルボン酸系のものを使用した。

表 5.2 モルタルの材料

材料	種類	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	適合 JIS, その他の物性等	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	3.15	JIS R 5210, $\text{C}_3\text{S}=52\%$ , プレーン比表面積= $3400\text{cm}^2/\text{g}$	OPC
水	上水道水	1.00	千葉県船橋市産	W
細骨材	静岡県産陸砂	表乾2.57	吸水率=2.2%, FM=2.65, 最大粒径=5mm	S
	高炉スラグ細骨材	表乾2.76	JIS A 5011-1, 吸水率=0.5%, FM=2.32, 最大粒径=2.5mm	BFS 2.5
刺激剤	A=水酸化カルシウム	2.25	JIS R 9001の特号消石灰, $\text{CaO}=75\%$	CH
	B=無水石膏	2.97	$\text{SO}_3=56\%$ , プレーン比表面積= $6800\text{cm}^2/\text{g}$ , 天然産	AN
	C=転炉スラグ(徐冷滓)	3.30	エージングなし, $\text{CaO}=52\%$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3=26\%$ , 最大粒径=0.3mm	CS
	D=無水硫酸アルミニウム	2.71	試薬, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 純度=92%以上, 最大粒径=2.5mm	AS
化学混和剤	高性能AE減水剤	1.05	JIS A 6204 標準形 I 種, ポリカルボン酸系, 低空気連行型	SP



写真 5.1 高炉スラグ細骨材  
(BFS2.5) 原寸大

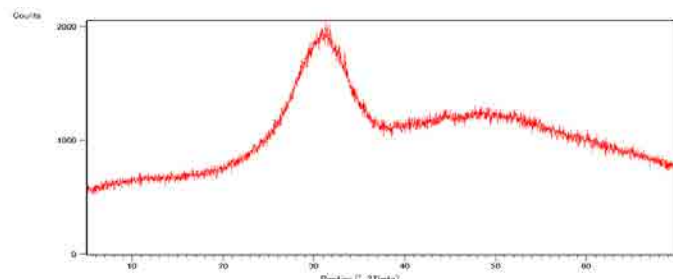


図 5.3 BFS の粉末 X 線回折 (XRD) プロファイル

### 5.5.2 モルタルの配合

表 5.3 にモルタルの配合を示す。モルタルは W/C=50.0%，目標空気量 4.5%，セメントおよび細骨材の容積比を 1.00 : 3.12 とした。なお，この配合は，同じ W/C=50.0%のコンクリート (W=175kg/m<sup>3</sup>) から，粗骨材 (G=898kg/m<sup>3</sup>) を取り除いたモルタルを想定したものである。刺激剤は，細骨材の容積に対して 7.5vol% (水酸化カルシウム，無水石膏，転炉スラグ) または 1.0vol% (無水硫酸アルミニウム) となる量を細骨材置換で添加した。

無水硫酸アルミニウムのみ置換量を少なくした理由は，硫酸アルミニウムはセメントの硬化促進剤として作用し，モルタルにこぼりが生じるため，細骨材容積の 1.0%に留めた。高性能 AE 減水剤 (SP) 添加量は，陸砂を用いたプレーンは C×1.00%とし，BFS を用いた場合は C×1.25%とした。

表 5.3 モルタルの配合

細骨材および刺激剤の種類	W/C (%)	目標 Air (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					SP 添加量 (C×%)	
			W	C		S			
				OPC	刺激剤	BFS 2.5	陸砂		
陸砂プレーン	50.0	4.5	264	528	-	-	1345	1.00	
BFSプレーン					-	1445	-		
BFS + 水酸化カルシウム					87	1350			
BFS + 無水石膏					116				
BFS + 転炉スラグ					112				
BFS + 無水硫酸アルミニウム					14	1430	1.25		

### 5.5.3 モルタルの試験方法

モルタルは，20℃恒温室内で 1 バッチの練混ぜ量を 3ℓ とし，公称容量 10ℓ のモルタルミキサを使用して 120 秒間練り混ぜた。練上り後，直ちに温度，フロー値 (JIS R 5201)，空気量 (JIS A 1128 準拠) を測定し，圧縮強度 (JIS A 1108 準拠) および通水試験用の φ 50mm×h100mm 円柱供試体を作製し，所定の材齢まで 20℃封かん養生した。

ひび割れ自己治癒性能を評価するための通水試験用供試体は，材齢 28 日で円柱供試体を割裂し，割裂面両側端部に長さ 100mm×幅 5mm×厚さ 0.3mm のパラフィン製フィルムを挟んだ後，鋼製ホースクランプ 2 本で拘束して円柱供試体の上下端面の表面のひび割れが約 0.2~0.3mm となるようにマイクロスコープで観察しながら調整した。その後，供試体上面に φ 50mm×h100mm の塩ビ管を水頭が約 80mm (水圧=約 0.8kPa) となるように接続し，接続部分をシリコン樹脂でシーリングした。通水試験用円柱供試体は，全て N=3 とした。通水試験は，20℃恒温室内で鋼製グレーチングの上に通水試験用供試体を鉛直に静置し，供試体上面の塩ビ管 (内容積=約 157ml) に上水道水を連続注水して 60 分間満水状態を維持した。この後，注水を止め，満水状態から 10 分間の漏水量を測定し，初回の漏水量 (0 日) とした。この後，1 日に 1 回，塩ビ管を満水状態にした後，注水を止め，10 分間の漏水量を測定した。

### 5.5.4 モルタルの試験結果

表 5.4 にモルタルのフレッシュ性状および圧縮強度を示す。モルタルの温度は、転炉スラグおよび無水硫酸アルミニウムを用いた場合、BFS プレーンより若干高くなった。これは、転炉スラグに含まれる遊離石灰 (f-CaO) の水和反応あるいは、硫酸アルミニウムがセメントと水和反応（急速にエトリンガイト等を生成）した際の発熱の影響と考えられる。

BFS を用いたモルタルは、SP 添加量を比較用モルタル（陸砂）より 25%増やしたが、フロー値は、0 打および 15 打のいずれも陸砂を用いた場合より大幅に低かった。また、BFS を使用したモルタルは、全般にブリーディング（目視による定性的評価）が多かった。

これらの原因は、BFS が吸水性の乏しいガラス質で角ばった粒子を多く含み、保水性が低いため<sup>5.4)</sup>と考えられた。ブリーディングは、刺激剤として水酸化カルシウム、無水石膏を混和した場合はやや減少し、転炉スラグを混和した場合は減少せず、無水硫酸アルミニウムを混和した場合は、モルタルがこわばったため大幅に減少した。

図 5.4 にモルタルの圧縮強度を示す。圧縮強度は、刺激剤を併用しなかった BFS のみの場合は、陸砂より大幅に低かった。一方、BFS に刺激剤として水酸化カルシウム、無水石膏を併用した場合は、BFS プレーンより圧縮強度が改善された。

表 5.4 モルタルのフレッシュ性状および圧縮強度

細骨材および刺激剤の種類	フレッシュ性状					圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
	温度 (°C)	Air (%)	JIS R5201フロー(mm)		ブリーディング (目視による定性的評価)	7日	28日
			0打	15打			
陸砂プレーン	21	4.4	165	260	少ない	37.5	48.8
BFSプレーン	21	4.5	105	204	多い	36.4	38.8
BFS + 水酸化カルシウム	20	4.3	112	205	やや多い	41.0	45.0
BFS + 無水石膏	22	4.6	112	206	やや多い	47.4	54.9
BFS + 転炉スラグ	23	5.5	111	204	多い	36.1	40.2
BFS + 無水硫酸アルミニウム	25	5.1	100	154	少ない	34.2	39.8

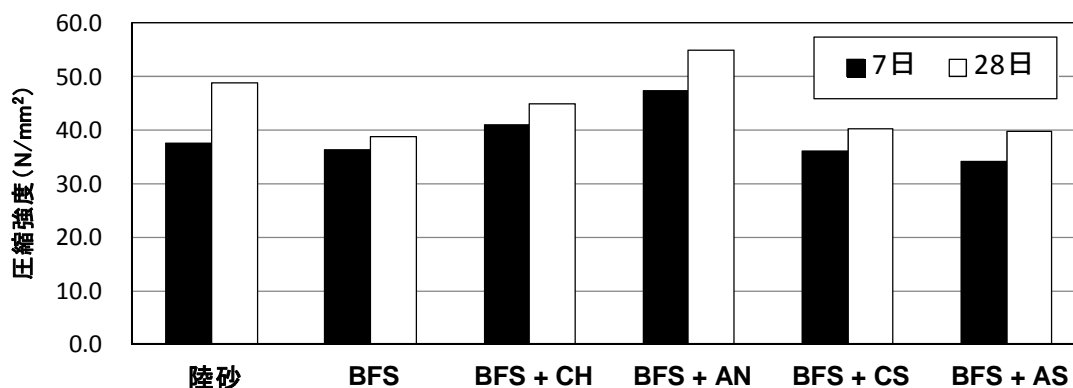


図 5.4 モルタルの圧縮強度 (20°C封かん養生)

特に刺激剤として無水石膏（ブレン比表面積 6800cm<sup>2</sup>/g と普通ポルトランドセメントよりも細かい）を併用した場合は、BFS プレーンより 20% 近く増大した。また、転炉スラグ、無水硫酸アルミニウムを混和した場合は、圧縮強度は改善されず、BFS プレーンと同程度であった。

刺激剤として転炉スラグを併用した場合の圧縮強度が低かった原因は、最大粒径 0.3mm と粗かったこと、および高アルカリ性の f-CaO の含有量が少なく、刺激剤としての作用が少なかったためと考えられる。

刺激剤として無水硫酸アルミニウムを併用した場合の圧縮強度が低かった原因は、硫酸アルミニウムの混和によりモルタルが大きくこわばり、良好な供試体が作製できなかったことが考えられる。

図 5.5 および図 5.6 に円柱供試体の通水試験結果を示す。陸砂あるいは BFS のみのモルタルは、徐々に漏水量が減少したのに対して、BFS と刺激剤を併用した場合は、漏水量の減少が速まる傾向がみられ、特に水酸化カルシウムを併用した場合は、初期に漏水量が大きく減少した。なお、材齢 28 日（未水和セメントが多い状態）で通水試験を開始したため、プレーン（陸砂）モルタルも通水開始から 28 日までに漏水量は大幅に減少した。

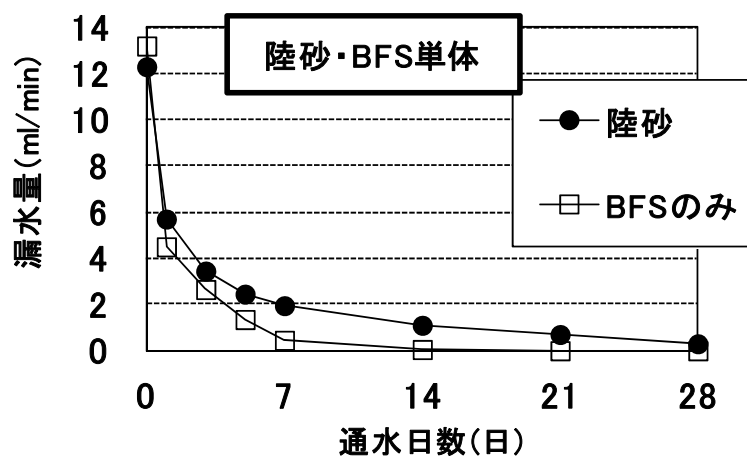


図 5.5 モルタルの通水試験結果 1 (1 日 1 回通水, N=3 平均)

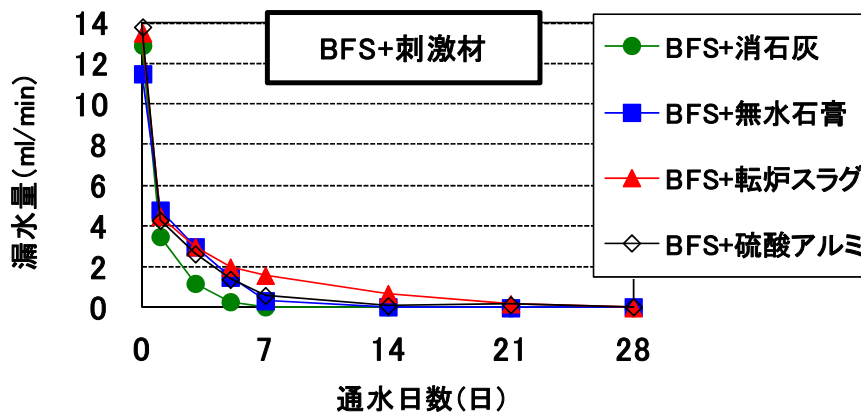
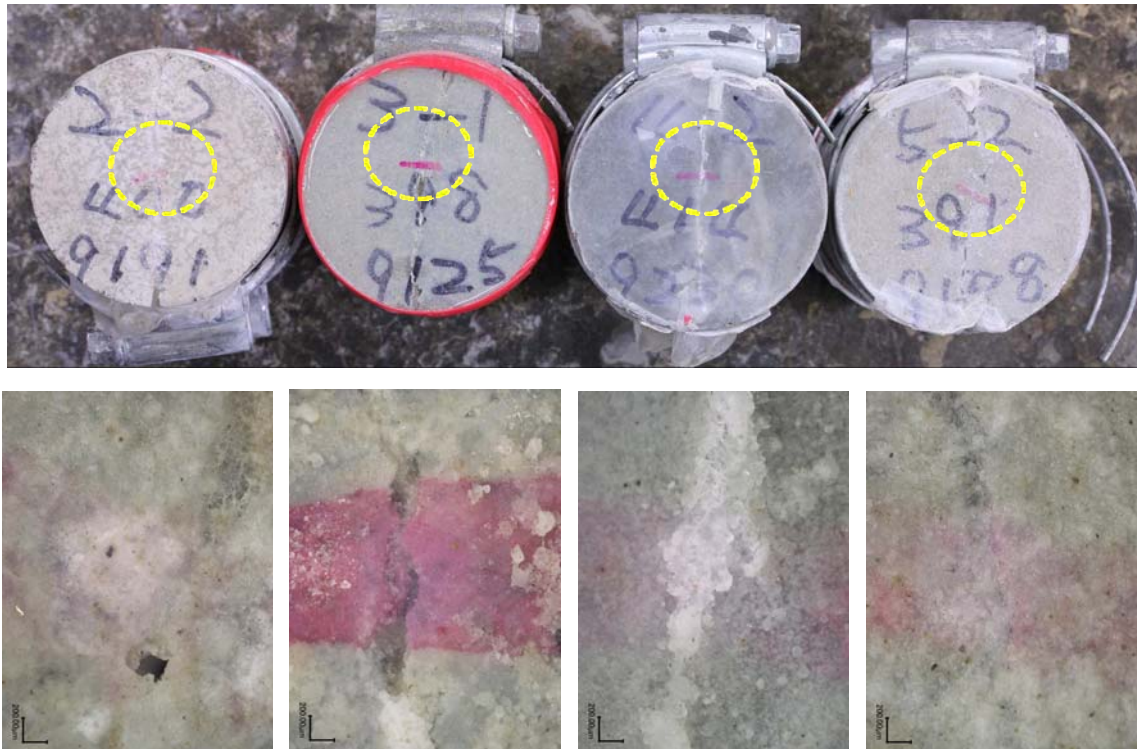


図 5.6 モルタルの通水試験結果 2 (1 日 1 回通水, N=3 平均)

写真 5.2 に通水試験を 1 年間継続した後の円柱供試体底面（下面）のひび割れ部分の閉塞状況を示す。

写真 5.2 より、通水試験（1 日 1 回注水）を 1 年間継続した結果、細骨材に BFS を使用した配合は、すべての供試体においてひび割れが完全に閉塞することが確認された。

ただし、刺激剤として無水石膏（細骨材に対して 7.5vol%=116kg/m<sup>3</sup>）を使用した場合は、供試体の遅れ膨張が確認されたため、混和量に注意が必要と考えられる。



BFS プレーン

BFS+CH

BFS+無水石膏

BFS+転炉スラグ

写真 5.2 通水試験を 1 年間継続後の円柱供試体底面（下面）ひび割れ部分の閉塞状況

図 5.7 に通水試験を 1 年間継続した後の刺激剤として水酸化カルシウム (CH) を併用した BFS モルタルのひび割れ断面から採取したモルタルの XRD プロファイルを示す。

図 5.7 より、水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) および  $\text{CaCO}_3$  ; calcite, aragonite) のやや大きなピークが確認された。このことより、通水試験を 1 年間継続後のモルタル中には、刺激剤として併用した水酸化カルシウムが残存していると考えられる。 $\text{CaCO}_3$  の由来は、モルタルに使用した普通ポルトランドセメントに元々含まれる混合材 (石灰石微粉末) 由来の可能性と、普通ポルトランドセメントの水和で生成した水酸化カルシウムまたは刺激剤の水酸化カルシウムが炭酸化されて生成した可能性が考えられる。

また BFS の水和生成物と考えられる kuzelite ( $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{SO}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), meixnerite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) の小さなピークが確認された。

以上のように刺激剤である水酸化カルシウムが残存していることから、BFS (モルタル) そのものの水硬性も残存していると考えられる。すなわち、ひび割れが再度発生した場合においても、残存する未水和の BFS の水和反応によって、ひび割れが自己治癒する可能性が示唆される。

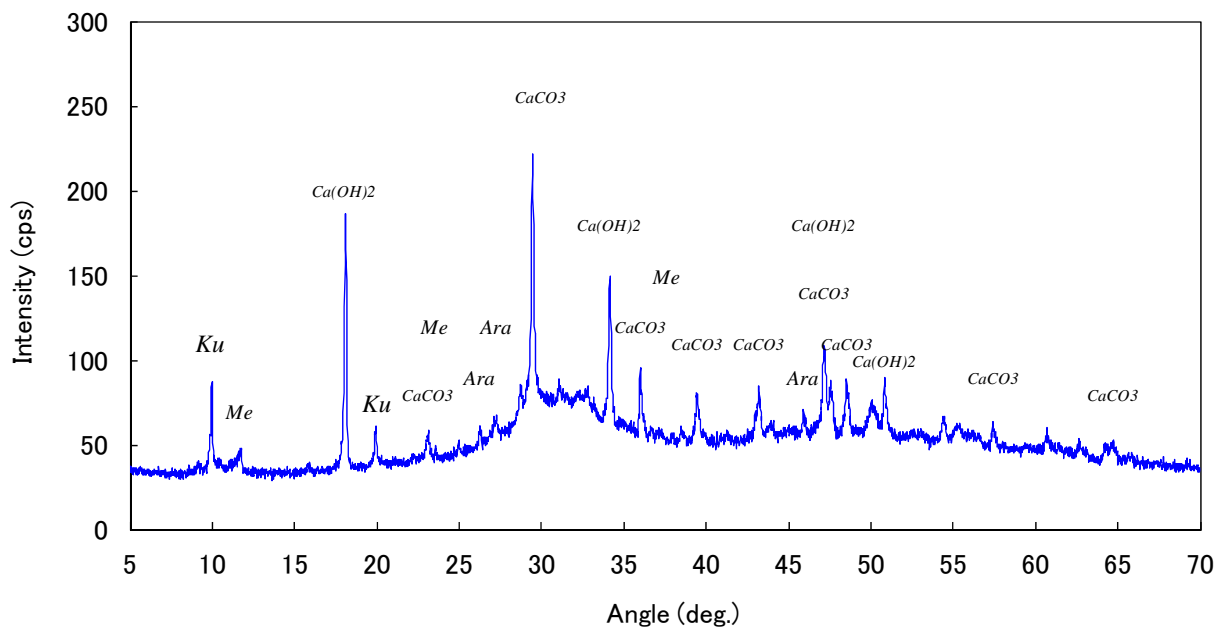


図 5.7 通水試験を 1 年間継続した「BFS+水酸化カルシウム」モルタルのひび割れ破断面から採取したモルタルの XRD プロファイル  
(Ku= kuzelite, Me= meixnerite, Ara= aragonite)

### 5.5.5 モルタル試験のまとめ

以上の結果から、コンクリート試験の刺激剤には、ブリーディング、圧縮強度、膨張等に問題が生じなかった水酸化カルシウム (CH) を選定して使用することとした。



## 5.6 コンクリート試験

### 5.6.1 コンクリートの材料

表 5.5 にコンクリートの材料を示す。セメントは、普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は、表乾状態に調整した BFS2.5 を使用した。細骨材は、全量 BFS としたが、ブリーディングを低減するため、BFS の 0.3mm 粉砕品 (BFS2.5 を 0.3mm ふるい全通するまでブラウンミルで粉砕、気乾状態) を細骨材 (BFS2.5) 置換で 50kg/m<sup>3</sup> 使用した。

刺激剤は、5.5 のモルタル試験の結果から水酸化カルシウム (CH) を選定した。

粗骨材は、硬質砂岩碎石 2005 を使用した。繊維は、ひび割れの自己治癒促進を期待して 4 章で使用したものと同銘柄のビニロン短繊維を使用した。高性能 AE 減水剤は、4 章で使用したものと同銘柄のポリカルボン酸系のものを使用した。

表 5.5 細骨材に BFS を使用したコンクリートの材料

材料	種類	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	適合 JIS, その他の物性等	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	3.15	JIS R 5210, C <sub>3</sub> S=52%, プレーン比表面積=3400cm <sup>2</sup> /g	OPC
水	上水道水	1.00	千葉県船橋市産	W
細骨材	高炉スラグ細骨材	表乾2.76	JIS A 5011-1, 吸水率=0.5%, FM=2.32, 最大粒径=2.5mm	BFS 2.5
	高炉スラグ細骨材粉砕品	2.73	吸水率=0.6%, FM=0.47, 最大粒径=0.3mm	BFS 0.3
刺激剤	A=水酸化カルシウム	2.25	JIS R 9001 の特号消石灰, CaO=75%	CH
粗骨材	茨城県産硬質砂岩碎石	表乾2.65	JIS A 5005 の碎石 2005, 吸水率=0.7%, FM=6.40	G
繊維	ビニロン短繊維	1.30	φ 27 μm × 長さ 6mm	PVA-f
化学混和剤	高性能 AE 減水剤	1.05	JIS A 6204 標準形 I 種, ポリカルボン酸系, 低空気連行型	SP

### 5.6.2 コンクリートの配合

表 5.6 にコンクリート配合を示す。ベースコンクリートは、4 章で使用したレディーミクストコンクリート工場の配合を参考として、W/C=50.0% (W=175kg/m<sup>3</sup>), 呼び強度 33N/mm<sup>2</sup>, 目標スランプ 21±3cm, 目標空気量 4.5±1.5% とした。

刺激剤は、水酸化カルシウム (CH) を細骨材 (BFS2.5) 置換で 50kg/m<sup>3</sup> 使用した。刺激剤の密度は、BFS と同一とみなして配合修正は行わなかった。高性能 AE 減水剤は、固形分も含め練混ぜ水の一部とみなした。ビニロン短繊維は、コンクリートに対する外割りで 0.65kg/m<sup>3</sup> 添加した。なお、W/P は 43.8% (水酸化カルシウムのみ P 換算) となる。

表 5.6 細骨材に BFS を使用したコンクリートの配合

W/C (%)	W/P (%)	s/a (%)	目標 スランプ (cm)	目標 Air (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						PVA-f 外割添加 (kg/m <sup>3</sup> )
					W	C	S			G	
							OPC	刺激剤 CH	BFS 2.5		
50.0	43.8	49.6	21±3	4.5±1.5	175	350	50	804	50	898	0.65

### 5.6.3 コンクリートの試験方法

コンクリートは、2010年12月1日に20℃恒温室で公称容量0.1m<sup>3</sup>の二軸強制ミキサを使用し、1バッチの練混ぜ量を0.08m<sup>3</sup>、練混ぜ時間120秒間として練混ぜを9回行った。

練上り後直ちに温度、スランプ、空気量を測定した。その後、4章の4.5の第3回実機試験と同様の桁形RC試験体（外部寸法0.9m×0.75m×h1.0m、溜水部内寸法0.5m×0.35m×h0.8m、桁壁厚0.2m、有筋、コンクリート量0.54m<sup>3</sup>、材齢2日で屋外に搬出）1体およびφ100mm×h200mm円柱供試体を作製し、通水試験および圧縮強度試験を行った。

桁形RC試験体は、材齢7日で脱型し、上部に蓋をして雨水が溜まらない状態で屋外気中養生した。通水試験は、4章の4.5.3の第3回実機試験と同様の方法を用いた。すなわち、材齢56日で油圧ジャッキを用いて内部壁面から荷重をかけ、南面および北面にひび割れを導入し、ひび割れ幅の保持を目的として部分的にφ0.2mmの針金を挿入した。この後、上水道水を1週間に1回注水し、漏水量の経時変化を測定した。

円柱供試体はすべて20℃で封かん養生し、通水試験方法は、4章の4.5.3と同様の方法で行った。圧縮強度の試験材齢は、7日、28日、91日、1年とした。

写真5.3に実験に使用した0.1m<sup>3</sup>二軸強制練りミキサと材料（0.08m<sup>3</sup>×9回分）および桁形RC試験体の型枠を示す。

写真5.4にBFSを用いたコンクリートの練混ぜおよび桁形RC試験体の打設の様子を示す。



写真5.3 0.1m<sup>3</sup>二軸強制ミキサと材料（0.08m<sup>3</sup>×9回分）



桁形RC試験体の型枠



写真5.4 BFSを用いたコンクリートの練混ぜおよび桁形RC試験体（0.54m<sup>3</sup>）の打設

#### 5.6.4 コンクリートの試験結果

表 5.7 にフレッシュ性状および圧縮強度を示す。細骨材に BFS を使用したコンクリートの練混ぜに問題はなかった。フレッシュ試験は、2 バッチにつき 1 回実施した。

SP 添加量を C×1.60% とした結果、スランプは平均 20.5cm であり、微粒分 (BFS 0.3, 消石灰) を増やしたためブリーディング (目視による定性的評価) も少なく、フレッシュ性状は良好であった。空気量は、平均 4.3% と目標範囲内であった。

圧縮強度は、20°C 封かん養生；材齢 28 日=36.0N/mm<sup>2</sup>、材齢 91 日=51.9N/mm<sup>2</sup> であったが、材齢 1 年では 51.0N/mm<sup>2</sup> と強度増進は、ほとんどなかった。

写真 5.5 に BFS を用いたコンクリートで作製した桁形 RC 試験体、ひび割れ導入後の通水試験の様子 (ひび割れ幅が大きく、漏水が激しい) を示す。写真 5.6 に通水 1 年後の桁形 RC 試験体を示す。図 5.8 に桁形 RC 試験体の通水試験結果を示す。

今回、桁形 RC 試験体にひび割れを導入した際、ひび割れ幅が過大で漏水が激しかったため、通水 1 日目で桁形 RC 試験体周囲を鋼材で拘束してひび割れ幅を修正した後、通水試験を再開した。

その結果、経時に伴って水面の低下速度は徐々に減少した。漏水量 (経過時間 60 分時点) は、通水再開 0 日目を 100% とした場合、通水再開 23 日目で約 57% とあまり減少していなかったが、通水再開 330 日目で約 24% と大幅に減少したため、細骨材に BFS を用いたコンクリートは、長期間に渡って徐々にひび割れが治癒しているものと考えられる。

写真 5.7 に BFS を用いたコンクリートで作製した円柱供試体のひび割れ導入および通水試験の様子を示す。図 5.9 に円柱試験体 (N=3) の通水試験結果を示す。

図 5.9 より通水開始 1~3 日で漏水量は急減し、3 本全てがほぼ止水された。

表 5.7 細骨材に BFS を使用したコンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度

W/C (%)	W/P (%)	SP 添加量 (C×%)	フレッシュ性状			20°C 封かん養生 圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )			
			スランプ (cm)	Air (%)	温度 (°C)	7日	28日	91日	1年
50.0	43.8	1.60	20.5	4.3	20	25.0	36.0	51.9	51.0



写真 5.5 BFS コンクリートの桁形 RC 試験体



ひび割れ導入後、通水開始 (漏水激しい)





写真 5.6 通水 1 年後の桁形 RC 試験体

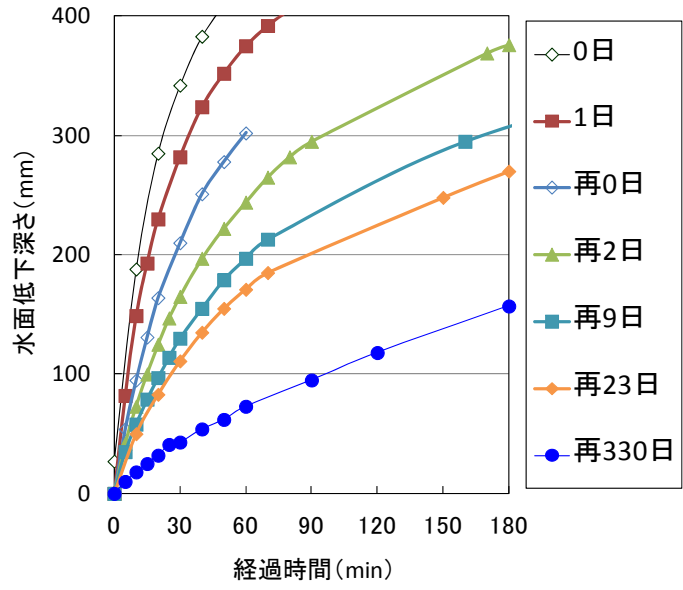


図 5.8 桁形 RC 試験体の通水試験結果 (N=1)



写真 5.7  $\phi 100\text{mm} \times h200\text{mm}$  円柱供試体の割裂, 通水試験 (常時通水) の様子

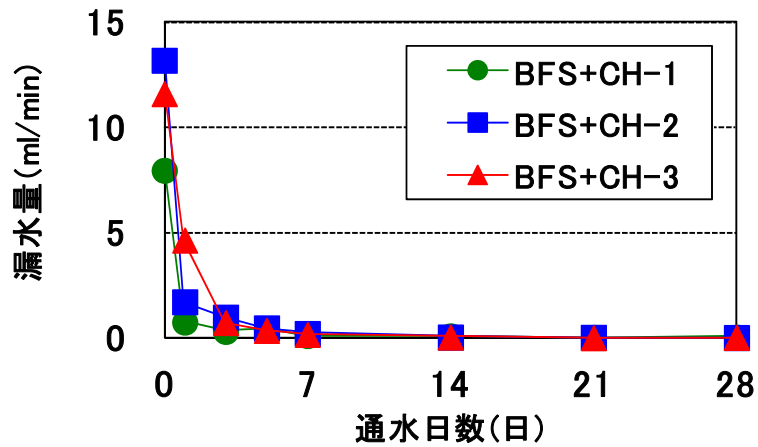


図 5.9  $\phi 100\text{mm} \times h200\text{mm}$  円柱供試体の通水試験結果 (常時通水, N=3)

### 5.6.5 通水試験後のコンクリートの分析結果

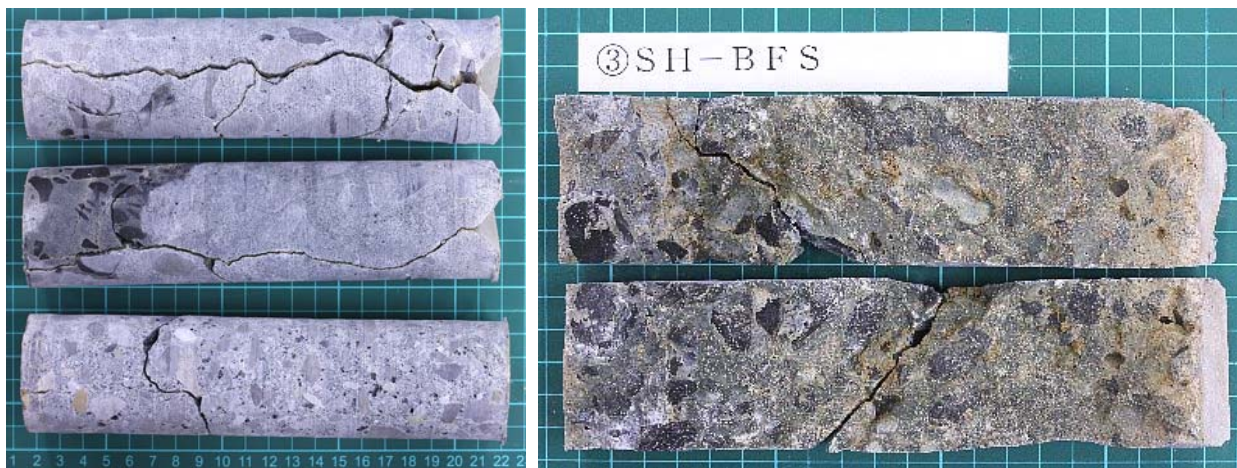
通水試験開始から1年間を経過した桁形 RC 試験体（材齢 約 14 ヶ月）の北面のひび割れ部分から  $\phi 46\text{mm}$  のコアを 3 本採取し、コアのひび割れ断面部の観察および SEM-EDS による分析を行った。

写真 5.8 および写真 5.9 にコア採取の様子と採取したコアの断面を示す。

写真 5.9 より、桁形 RC 試験体のコア断面（導入したひび割れ面）には、茶褐色の析出物が生成しているのが確認された。



写真 5.8 通水試験開始から1年間経過した BFS コンクリート桁形 RC 試験体からコア採取



← 北面（外壁） 桁内部（貯水部） → ← 北面（外壁） 桁内部（貯水部） →

写真 5.9 通水試験開始から1年間経過（材齢 約 14 ヶ月）した BFS コンクリート桁形 RC 試験体から採取した  $\phi 46\text{mm}$  コア断面

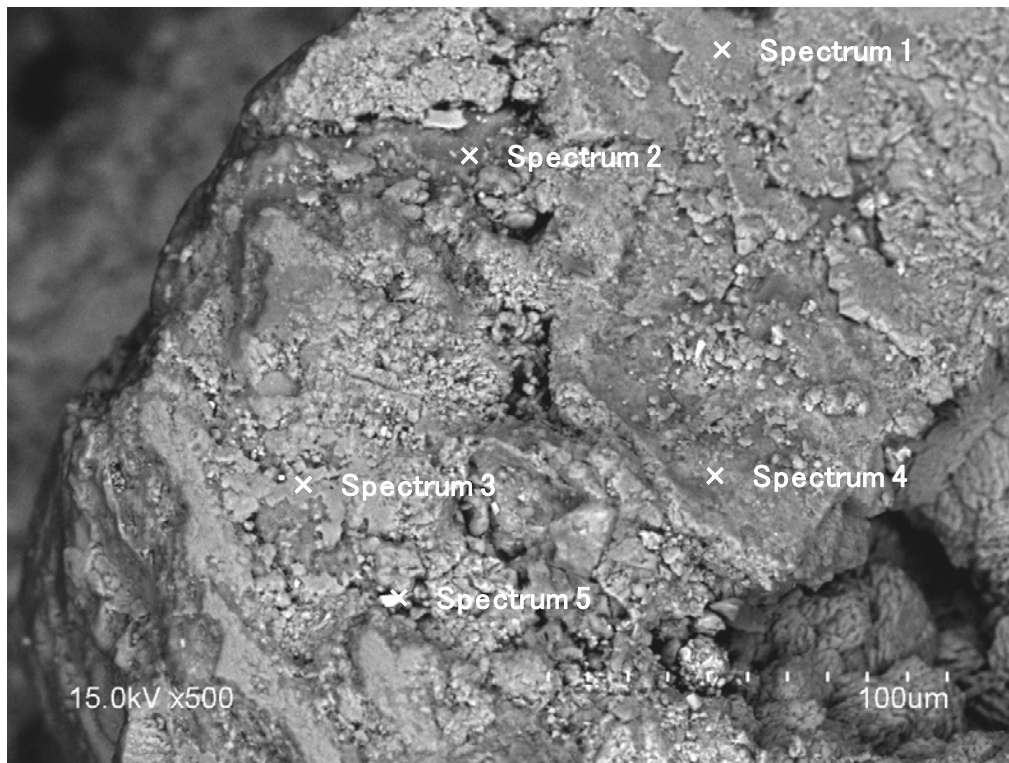
図 5.10 にコア断面の茶褐色析出物の SEM-EDS (500 倍) による分析結果を示す。

図 5.10 より、茶褐色の析出物を EDS により元素の半定量分析を行った結果、Spectrum 1 および Spectrum 3 の部分は、 $\text{CaCO}_3$  が存在すると考えられる。この  $\text{CaCO}_3$  の由来は、コンクリートに使用した普通ポルトランドセメントに元々含まれる混合材（石灰石微粉末）由来の可能性と、普通ポルトランドセメントの水和で生成した水酸化カルシウムまたは刺激剤の水酸化カルシウムが炭酸化されて生成した可能性が考えられる。

Spectrum 2 および Spectrum 4 の部分は、Mg 含有量が高いため BFS 由来の組成と考えられる。また Spectrum 2 の部分は、Fe を約 3 mass % 含んでいた。

Spectrum 5 の部分は、Sn (スズ) が約 58 mass % と極めて高く、また Fe を約 4 mass % 含んでいた。SEM-EDS は、化学組成（元素量）をある程度の精度で定量可能であるが、元素の結合状態（化合物の形態）は測定できないため、断定はできないが、Spectrum 5 の部分は、Sn および Fe の固溶体（スラグまたは合金？）を含む可能性が考えられる。

以上の結果から、茶褐色の析出物は、 $\text{CaCO}_3$ 、スズ、鉄を含有していると推定された。



Spectrum	mass %										Total
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sn	
1	16.34	57.10	1.49	-	1.61	-	-	23.47	-	-	100.0
2	23.42	49.84	9.84	1.60	11.35	-	0.50	0.70	2.75	-	100.0
3	14.56	56.89	0.49	-	0.49	-	-	27.57	-	-	100.0
4	16.75	56.30	5.26	1.15	5.91	-	-	13.78	0.84	-	100.0
5	5.43	23.76	-	0.50	0.87	0.66	-	7.53	3.54	57.71	100.0

図 5.10 通水開始から約 1 年を経た桁形 RC 試験体から採取した BFS コンクリートコア断面の茶褐色析出物の SEM-EDS 分析結果 (500 倍)



## 5.7 考察

高炉スラグ細骨材 (BFS) を使用したモルタルおよびコンクリートにおけるひび割れの自己治癒を考えた場合、BFS の反応速度、あるいは、材齢に伴う反応率が重要になると考えられる。

既往の研究より、佐藤ら<sup>5.16)</sup>は、20°C恒温下において水酸化ナトリウム雰囲気 (pH=約13) 下で水和させた高炉スラグ微粉末の水和に伴う反応層の厚さは、高炉水砕スラグの粒径によらず、材齢3日で0.05 $\mu$ m、材齢28日で0.2~0.3 $\mu$ mと報告している。

また、壇<sup>5.17)</sup>は、80年間経過した高炉セメントを使用したW/C=50%のコンクリート硬化体を調査した結果、残存する200 $\mu$ mの粗大な高炉水砕スラグ粒子の水和に伴う反応層は、20~30 $\mu$ m程度であり、高炉水砕スラグの粗大な粒子は、大部分が未反応で残存していることを報告している。

上記の知見から、BFSを用いたコンクリートは、かなりの材齢を経ても、スラグ表面の水和反応層の厚さは、数十 $\mu$ m程度に留まると考えられる。

本研究で使用したBFSは、最大粒径が約2.5mm (2500 $\mu$ m)であるため、未反応のBFSが非常に長期に渡って残存すると考えられる。したがって、長期材齢を経ても水酸化カルシウム等の刺激剤が、モルタルあるいはコンクリート中に残存していれば、ひび割れは自己治癒する可能性が高いと考えられる。

ただし、水酸化カルシウム等の強アルカリ性刺激剤は、大気中のCO<sub>2</sub>により炭酸化される。そのため、モルタルあるいはコンクリートの中性化が進行した場合は、強アルカリ性が失われ、未反応のBFSが残存していても潜在水硬性 (= 自己治癒性能) が発揮されない可能性が考えられるため、中性化の抑制措置等が必要と考えられる。

## 5.8 第5章のまとめ

以上より、W/C=50%のモルタルおよびコンクリートに対して、細骨材の全量をBFSとし、刺激剤として水酸化カルシウムを併用した場合、ひび割れが自己治癒することを確認した<sup>5.18)</sup>。

BFSは、高炉を有する製鉄所(2013年6月現在、日本国内13箇所、臨海部に偏在)<sup>5.2), 5.3)</sup>にて製造されるため、物流面(レディーミクストコンクリート工場への輸送コスト等)で解決すべき課題がある。

しかしながら、産業副産物であるBFSを大量に活用したコンクリートは、環境負荷低減効果が大きく、かつ優れたひび割れ自己治癒性能を発揮する可能性があるため、今後の検討および利用拡大が期待される。

BFSを用いた自己治癒コンクリートの実用化のためには、スランプの確保やブリーディング低減のため、BFSの粒度構成の最適化、刺激剤の種類および混和量の最適化、また、コンクリートの耐久性照査等、今後さらなるデータの蓄積が必要と考えられる。



## 第5章の参考文献

- 5.1) 特許公報:特許第 3503092 号:ひびわれ自己修復性水和硬化物のひびわれ補修方法, 清水建設
- 5.2) 鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用, 鉄鋼スラグ協会編, 2004
- 5.3) 鉄鋼スラグ協会のホームページ, オンライン入手先 (2013年2月28日接続確認)  
<http://www.slg.jp/slag/process.htm>
- 5.4) 高炉スラグコンクリート施工指針, 土木学会コンクリートライブラリー第76号, pp.1-60, pp.4-6, 1993
- 5.5) 依田彰彦:コンクリート用スラグの基礎知識, アース&eco コンクリートマガジン 2009年春号(第5号), セメントジャーナル社, pp.8-25, 2009
- 5.6) 横室 隆, 宮澤伸吾, 川上勝弥:コンクリート用高炉スラグ活用ハンドブック, セメントジャーナル社, pp8-14, 2011
- 5.7) 森山容州:高炉スラグ, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.94-95, 1996
- 5.8) 沼田晋一:スラグの作用, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.98-100, 1996
- 5.9) 福林幸雄, 内田清彦:潜在水硬性, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.101-103, 1996
- 5.10) 平井直樹:高炉水砕スラグの固結挙動の温度依存性, 材料, 18, pp.265-270, 2011
- 5.11) 光藤浩之, 吉澤千秋, 高橋智雄, 木之下光男:高炉スラグ細骨材の固結防止技術, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.87-92, 2004
- 5.12) 笠井芳夫, 小林正凡:セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp.101-119, 1986
- 5.13) コンクリート混和材料ハンドブック, 日本材料学会編, NTS, 2004
- 5.14) 瀬尾文一郎:製鋼スラグ, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.96-97, 1996
- 5.15) Prof.Dr.Phil.Ffitz Keil (翻訳/沼田晋一):高炉スラグ, セメントジャーナル, 2001
- 5.16) 佐藤和義, 小西英一郎, 深谷一夫:スラグ粉末の粒度と水和反応性, セメント技術年報 39, pp.49-52, 1985
- 5.17) 壇 康弘:高炉セメントの技術史~100年の歩み~, コンクリート工学, Vol.48, No.11, pp.3-8, 2010
- 5.18) 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



第 6 章 骨材界面への選択的配置技術の開発 I  
無機系材料をコーティングした細骨材を用いた  
モルタルの自己治癒

## 6.1 はじめに

4章において、ひび割れからの漏水防止を目的とし、コンクリート中に未反応の無機系材料を意図的に残存させるため、膨潤性粘土鉱物、膨張材、炭酸塩等を含有する吸水性の高い自己治癒材料（粉体）を細骨材と同程度の粒度および密度を有する造粒物に加工した。そして、この造粒物を細骨材置換で  $40\sim 50\text{kg/m}^3$  混和した  $W/C=50\%$  のコンクリートを実機プラントで製造し、造粒物の混和によってコンクリートのフレッシュ性状が改善可能であり、さらにある程度のひび割れ自己治癒性能を有することを確認した。

5章において、未反応の水硬性材料を意図的に残存させるため、潜在水硬性を有する高炉スラグ細骨材（BFS）および刺激剤（水酸化カルシウム）を用いたモルタルおよびコンクリートを検討した。その結果、長期間に渡って、ひび割れが自己治癒することを確認した。

6章では、「骨材界面への無機系材料の選択的配置技術の開発Ⅰ」として、細骨材の表面にセメントに代表される種々の無機系材料をコーティングした。そして、このコーティング細骨材をモルタルに混和し、ひび割れの自己治癒について検討を行った。

図 6.1 に 4章で使用した造粒物および 6章で使用するコーティング細骨材の断面模式図を示す。

一般にモルタルおよびコンクリートの硬化体のひび割れは、骨材（細骨材および粗骨材）とセメントペーストの界面を通過する場合が多いと考えられる<sup>6.1)</sup>。

6章では、4章の造粒物を混和した場合より、ひび割れ自己治癒性能を向上させることを目的とし、細骨材をコアとして細骨材表面に無機系材料をコーティングしたコーティング細骨材について検討を行った。

すなわち、細骨材をコア材料とし、ひび割れが通過する可能性の高い骨材界面に意図的に自己治癒材料を配置することで、自己治癒材料を単純に造粒物としてモルタルに混和した場合より、ひび割れの自己治癒性能を向上させることを主な開発目的とした。

また、5章で使用した BFS 等に代表される粒子形状の悪いスラグ骨材の粒子形状の改善と保水性の改善により、モルタルのフレッシュ性状の改善効果も期待した。



図 6.1 4章で使用した造粒物および 6章で使用するコーティング細骨材の断面模式図

## 6.2 実験概要

6章では、細骨材をコア材料とし、無機系材料（自己治癒材料）を転動造粒方法によってコーティングする、すなわち無機系材料を細骨材表面に選択的に配置することとした。

6章のコア材料となる細骨材は、一般的な細骨材（陸砂）および5章で使用した高炉スラグ細骨材（BFS）の2種類を使用した。

コーティング材料は、4章で使用した吸水性の高い自己治癒材料（膨潤性粘土鉱物、膨張材、炭酸塩等を含む微粉末材料）およびセメントを含む無機系材料（A=アルミナセメント75%+水酸化カルシウム25%、B=早強ポルトランドセメント75%+無水石膏25%）の合計3種類を使用した。

上記材料でコーティング細骨材を作製し、細骨材置換でW/C=50.0%のモルタルに混和し、フレッシュ性状（流動性、ブリーディング）、圧縮強度、ひび割れの自己治癒性能を比較検討した。ひび割れ自己治癒性能は、φ50mm×h100mm 円柱試験体を用いた通水試験で評価を行った。また、使用材料および通水試験後のひび割れ部の水和物の分析を行った。

## 6.3 細骨材のコーティング

### 6.3.1 造粒物およびコーティング細骨材の材料

表6.1に造粒物およびコーティング細骨材の材料を示す。比較用として4章で使用した自己治癒材料の粉体（SH-P）、自己治癒材料に低熱ポルトランドセメントおよび水を加えて作製した造粒物（SH-G）を使用した。

コーティング細骨材は、陸砂をコア材料として膨潤性粘土鉱物を含む自己治癒材料（粉末）に低熱ポルトランドセメントおよび水を加えてコーティングを行った細骨材（S1-SH-C）、5章で使用したBFSをコア材料として2種類のセメント系材料および水を加えてコーティングした細骨材（BFS-A-C、BFS-B-C）の計3種類を作製した。

表 6.1 造粒物およびコーティング細骨材の材料

種類	構成材料		密度 (g/cm <sup>3</sup> )	その他の物性等	記号 (材料構成 mass %)		
比較用粉体	膨潤性粘土鉱物を含む自己治癒材料		2.64	BET比表面積=20~30m <sup>2</sup> /g, 粒径1~600μm	SH-P		
SH造粒物	膨潤性粘土鉱物を含む自己治癒材料		2.64	BET比表面積=20~30m <sup>2</sup> /g, 粒径1~600μm	SH (40)	SH-G	
	バインダ	低熱ポルトランドセメント	3.24	C <sub>2</sub> S=52%, SO <sub>3</sub> =1.9%, 比表面積=3400cm <sup>2</sup> /g	LC (40)		
		上水道水	1.00	—	W (20)		
コーティング細骨材SH	細骨材	静岡県産陸砂	表乾2.57	吸水率=2.2%, FM=2.65, 最大粒径=5mm	S1 (50)	S1-SH-C	
	コーティングSH	膨潤性粘土鉱物を含む自己治癒材料		2.64	BET比表面積=20~30m <sup>2</sup> /g, 粒径1~600μm		SH (20)
		低熱ポルトランドセメント		3.24	C <sub>2</sub> S=52%, SO <sub>3</sub> =1.9%, 比表面積=3400cm <sup>2</sup> /g		LC (20)
		上水道水		1.00	—		W (10)
コーティング細骨材A	細骨材	高炉スラグ細骨材	表乾2.76	JIS A 5011-1のBFS2.5, 吸水率=0.5%, FM=2.32	BFS (50)	BFS-A-C	
	コーティングA	アルミナセメント		3.02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =55%, 比表面積=4500cm <sup>2</sup> /g		AC (30)
		水酸化カルシウム		2.37	JIS R 9001特号消石灰, CaO=75%		CH (10)
		上水道水		1.00	—		W (10)
コーティング細骨材B	細骨材	高炉スラグ細骨材	表乾2.76	JIS A 5011-1のBFS2.5, 吸水率=0.5%, FM=2.32	BFS (50)	BFS-B-C	
	コーティングB	早強ポルトランドセメント		3.13	C <sub>3</sub> S=66%, 比表面積=4400cm <sup>2</sup> /g		HC (30)
		無水石膏		2.97	SO <sub>3</sub> =56%, 比表面積=6800cm <sup>2</sup> /g, 天然産		AN (10)
		上水道水		1.00	—		W (10)

### 6.3.2 造粒物およびコーティング細骨材の材料構成

表 6.2 に粘土鉱物を含む自己治癒材料を使用した造粒物および陸砂にコーティングした細骨材の材料構成を示す。

表 6.3 に BFS にセメント系材料をコーティングした細骨材の材料構成を示す。

表 6.2 および表 6.3 よりコーティング細骨材のバインダとコアの質量比は、すべて 100% とした。また、コーティングの水結合材比（水粉体比）は、すべて 25% とした。

表 6.2 自己治癒材料の造粒物および陸砂をコアとしたコーティング細骨材の材料構成

種類	バインダ/コア (%)	バインダ (コーティング) W/B (%)	材料構成 (mass %)			
			コア	バインダ(コーティング)		
			S1	SH-P	LC	W
SH-G	—	25	—	40	40	20
S1-SH-C	100		50	20	20	10

表 6.3 BFS をコアとしたセメント系材料コーティング細骨材の材料構成

種類	コーティング/コア (%)	コーティング W/B (%)	材料構成 (mass %)						
			コア	コーティングA			コーティングB		
			BFS	AC	CH	W	HC	AN	W
BFS-A-C	100	25	50	30	10	10	—	—	—
BFS-B-C				—	—	—	30	10	10

### 6.3.3 造粒およびコーティングの方法

表 6.2 に示す材料構成で、自己治癒材料 (SH-P) にバインダ (低熱ポルトランドセメント, 水) を加えて転動造粒し、造粒物 (SH-G) を作製した。また、陸砂をコアとして自己治癒材料およびバインダを加えて転動造粒し、陸砂の表面に自己治癒材料を付着させたコーティング細骨材 (S1-SH-C) を作製した。

また表 6.3 に示す材料構成で、BFS をコアとして 2 種類のコーティング材料 (BFS の刺激剤になりうるセメント系材料, 水) を加えて転動造粒し、2 種類のコーティング細骨材 (BFS-A-C, BFS-B-C) を作製した。

写真 6.1 に転動造粒による細骨材コーティングの様子を示す。

転動造粒は、写真 6.1 に示す小型パン型造粒機 (パン内径=φ 300mm×深さ 120mm, モータ出力 10W, 乾燥用 260W ヒーター内蔵) を使用し、仰角 (傾斜角) 45 度, 回転数 40rpm, 加熱乾燥なし, 材料仕込み量を 1 バッチ 1kg の条件で行った。

表 6.2 に示す自己治癒材料 (SH-P) のみの造粒物 (SH-G) は、転動造粒機のパンに粉体 (自己治癒材料および低熱ポルトランドセメントの混合物) を全量投入後、パンを回転させ、ハンドスプレーで上水道水を噴霧して 10 分間転動し作製した。

一方、コーティング細骨材は、写真 6.1 に示すように造粒機に細骨材を全量投入後、転動しながら水および粉体 (製菓用小麦粉ふるい器使用) を交互に加えて 10 分間で作製した。



写真 6.1 小型パン型造粒機を用いた転動造粒による細骨材コーティングの様子

作製した造粒物およびコーティング細骨材は、自重によって圧密され、粒子同士が癒着することを防ぐため、縦 700mm×横 400mm×厚さ 0.1mm のポリエチレン製の袋の中に入れ、薄く広げた状態で密封し、20℃恒温で7日間養生した。

#### 6.3.4 造粒物およびコーティング粗骨材の物性

作製した造粒物およびコーティング細骨材の粒度分布は、ふるい分け (JIS A 1102) によって測定した。嵩密度は、JIS K 7365「プラスチック-規定 漏斗から注ぐことができる材料の見掛け密度の求め方」に準じ、密度は He ガスを用いた気体置換法によって測定した。

図 6.2 に陸砂 (S1)、粘土鉱物を含む自己治癒材料の造粒物 (SH-G)、陸砂をコアとしたコーティング細骨材 (S1-SH-C) のふるい分け試験結果を示す。

写真 6.2 に自己治癒材料の造粒物および陸砂をコアとしたコーティング細骨材を示す。

表 6.4 にモルタルに使用した自己治癒材料、造粒物、コーティング細骨材の物性を示す。

表 6.4 に示すように自己治癒材料の粉体 (SH-P) は、密度=2.64g/cm<sup>3</sup>と陸砂よりやや高く、嵩密度は、約 0.7g/cm<sup>3</sup>と低かった。また粒径は、約 1~600 $\mu$ m の範囲内で、BET 比表面積が 20~30m<sup>2</sup>/g に達する。これは、多孔質または層状構造を有する材料 (粘土鉱物) を含有するためであり、4章で述べたように自己治癒材料の粉体をコンクリートに混和した際にスランプを低下させる一因と考えられる。



一方、図 6.3 より造粒物およびコーティング細骨材の粒度分布は、いずれも JIS A 5308 の標準粒度の範囲内であった。FM（粗粒率）は、陸砂をコアとしたコーティング細骨材（S1-SH-C）が 3.24 で、陸砂の 2.65 より大きくなった。これは、陸砂の表面に自己治癒材料がコーティングされた結果、粒径が陸砂より大きくなったためと考えられる。

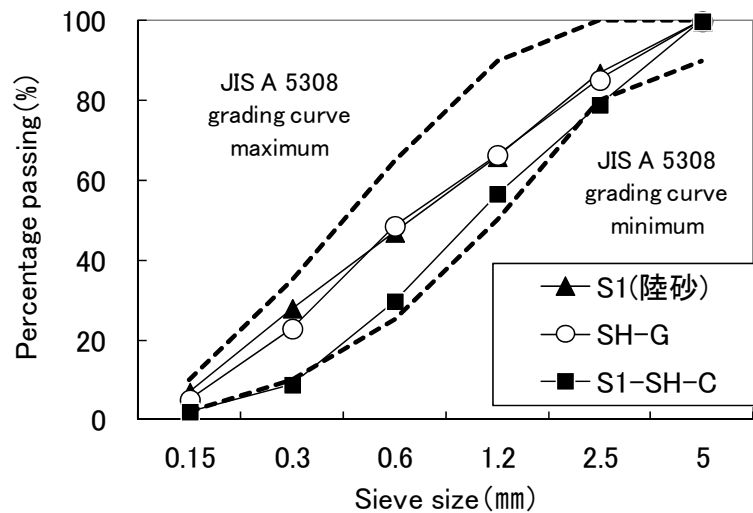


図 6.2 陸砂，造粒物，コーティング細骨材のふるい分け試験結果

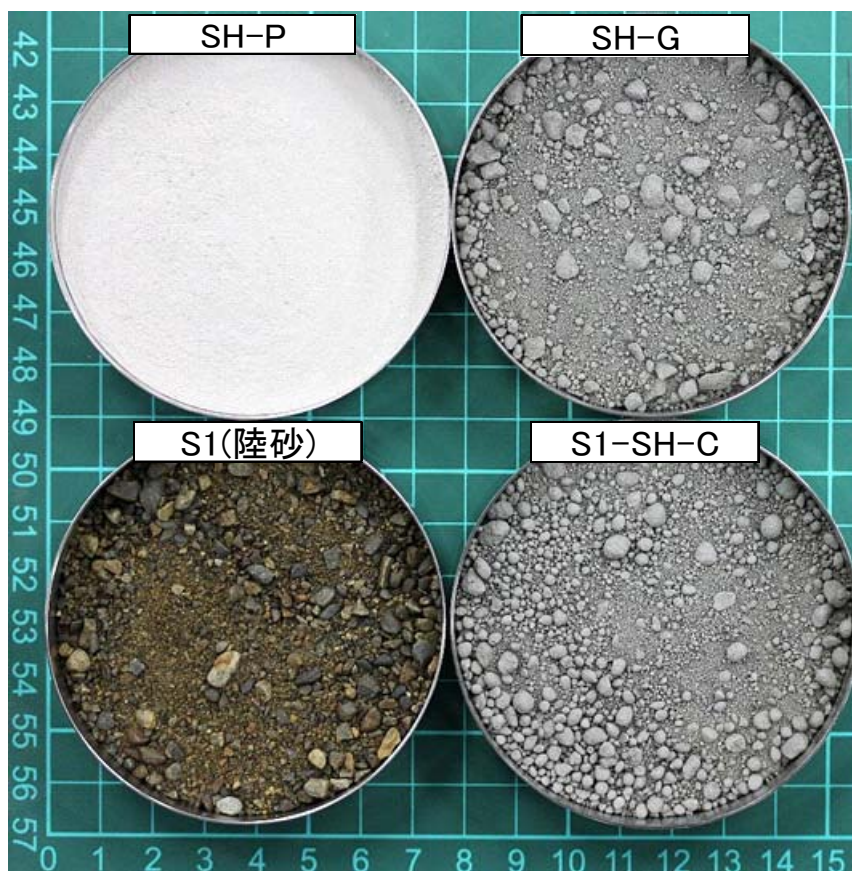


写真 6.2 自己治癒材料 (SH-P)，造粒物 (SH-G)，陸砂 (S1)，コーティング細骨材 (S1-SH-C)

図 6.3 に BFS, コーティング細骨材 (BFS-A-C, BFS-B-C) のふるい分け試験結果を示す。写真 6.3 に BFS およびコーティング細骨材を示す。

表 6.4 にモルタルに使用した BFS およびコーティング細骨材の物性を示す。

図 6.3 より, BFS およびコーティング粗骨材の粒度分布は, いずれも JIS A 5308 の標準粒度の範囲内であった。

表 6.4 より, FM (粗粒率) は, コーティング細骨材が 2.83 および 2.97 で, BFS の 2.32 より大きくなった。これは, 図 6.2 の結果と同様に BFS の表面にセメント系材料がコーティングされた結果, 粒径が BFS より大きくなったためと考えられる。

写真 6.3 より, BFS は, ガラス質で角ばった粒子を多く含む細骨材であることが明らかである。一方, コーティング細骨材は, 球状の粒子を多く含むことが分かる。

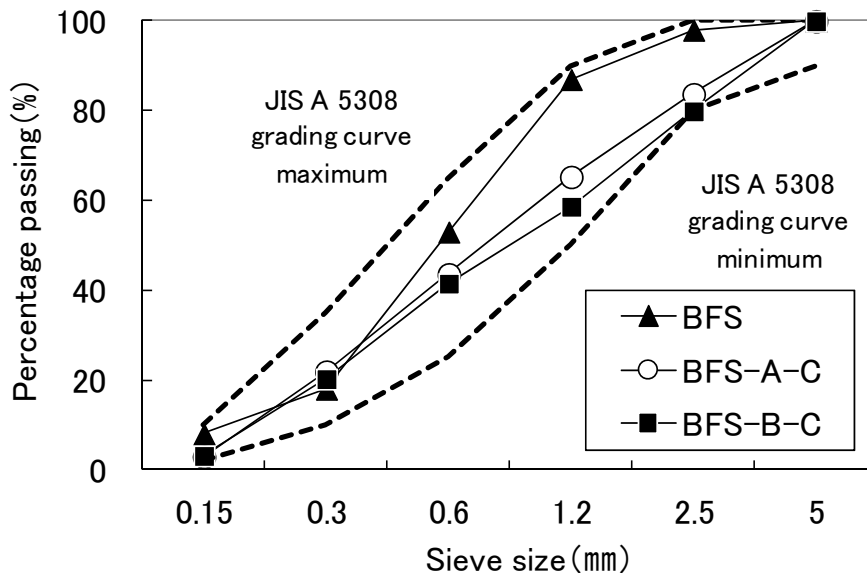


図 6.3 BFS, コーティング細骨材のふるい分け試験結果

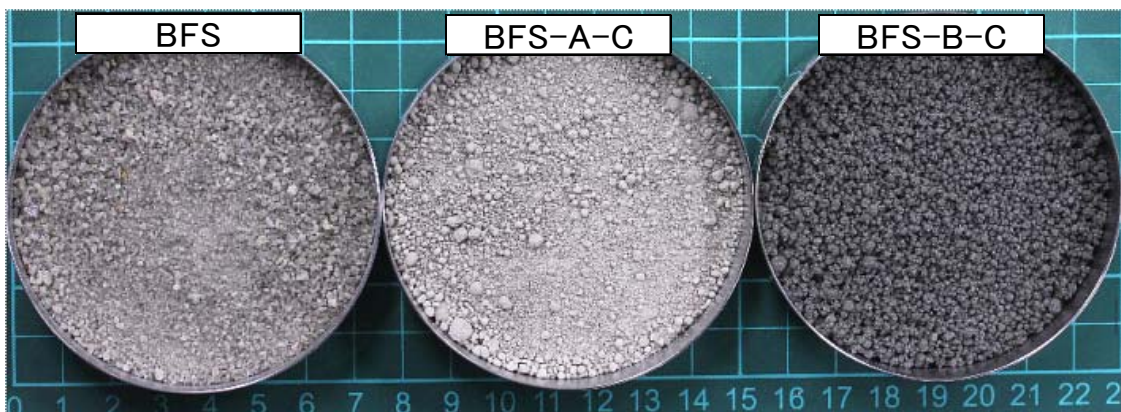


写真 6.3 高炉スラグ細骨材 (BFS), コーティング細骨材 (BFS-A-C, BFS-B-C)

## 6.4 モルタル試験

### 6.4.1 モルタルの材料

表 6.4 にモルタルの材料を示す。

プレーンモルタルの材料は、5章で使用したのと同じ普通ポルトランドセメント、細骨材（表乾状態に調整した陸砂および BFS2.5）、高性能 AE 減水剤（SP）を使用した。

細骨材は、6.3 で作製したコーティング細骨材を 60~240kg/m<sup>3</sup> 細骨材と置換して使用した。また、比較用に自己治癒材料の粉末および造粒物を 60~120kg/m<sup>3</sup> 細骨材と置換して使用した。

表 6.4 モルタルの材料

材料	種類	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	適合JIS, その他の物性等	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	3.15	約1.0	JIS R 5210, C <sub>3</sub> S=52%, プレーン比表面積=3400cm <sup>2</sup> /g	OPC
水	上水道水	1.00	-	千葉県船橋市産	W
細骨材	① 静岡県産陸砂	表乾2.57	約1.0	吸水率=2.2%, FM=2.65, 最大粒径=5mm	S1
	② 粘土鉱物を含む自己治癒材料	2.64	約0.7	粉末, BET比表面積=20~30m <sup>2</sup> /g, 粒径1~600μm	SH-P
	③ ②自己治癒材料の造粒物	2.72	約1.0	FM=2.83, 最大粒径=5mm	SH-G
	④ ②自己治癒材料コーティング陸砂	3.24	約1.1	FM=2.83, 最大粒径=5mm	S1-SH-C
	⑤ 高炉スラグ細骨材	表乾2.76	約1.0	JIS A 5011-1, 吸水率=0.5%, FM=2.32, 粒径=2.5mm	BFS
	⑥ セメント系材料AコーティングBFS	2.46	約1.0	FM=2.83, 最大粒径=5mm	BFS-A-C
	⑦ セメント系材料BコーティングBFS	2.63	約1.1	FM=2.83, 最大粒径=5mm	BFS-B-C
化学混和剤	高性能AE減水剤	1.05	-	JIS A 6204, ポリカルボン酸系, 低空気連行型	SP

### 6.4.2 モルタルの配合

表 6.5 および表 6.6 にモルタルの配合を示す。

モルタルの配合は、5章と同じ W/C=50.0%とし、目標空気量 4.5%、セメントおよび細骨材の容積比を 1.00 : 3.12 とした。なお、この配合は、同じ W/C=50.0%のコンクリート（W=175kg/m<sup>3</sup>）から粗骨材（W=898kg/m<sup>3</sup>）を取り除いたモルタルを想定したものである。

表 6.5 より、自己治癒材料の粉体（No.2, 3 モルタル）および造粒物（No.4 モルタル）、コーティング細骨材（No.5~7 モルタル）は、いずれも陸砂とみなして 60~240kg/m<sup>3</sup> 置換した。

表 6.6 より、コーティング細骨材（No.9~11 モルタル）は、BFS とみなして 240kg/m<sup>3</sup> 置換した。

なお、上記のモルタルは、いずれもコーティング細骨材の密度は、細骨材と同一とみなして配合修正は行わなかった。また、高性能 AE 減水剤は、固形分も含め練混ぜ水の一部とみなした。

BFS のコーティング材料として、2 種類のセメント系材料ペーストを選定した理由は、セメント系材料 A（アルミナセメント 60%+水酸化カルシウム 20%+水 20%）、または、セメント系材料 B（早強ポルトランドセメント 60%+無水石膏 20%+水 20%）を用いたコーティング細骨材を単独でモルタルに混和した場合（No.9 および No.10 モルタル）には、

コーティング A に含まれる水酸化カルシウム，またはコーティング B に含まれる早強ポルトランドセメント（水和で生じた水酸化カルシウム）および無水石膏を BFS の刺激剤として作用させるためである。

さらにコーティング細骨材 A およびコーティング細骨材 B を併用した場合（No.11 モルタル）は，ひび割れを導入後，通水を開始した時点でコーティング A に含まれるカルシウムアルミネート水和物およびコーティング B に含まれる石膏を反応させて，膨張性のエトリンガイト（6.2,6.3,6.4）をひび割れ部分に能動的に生成させ，ひび割れを自己治癒させることを目的とした。

表 6.5 モルタルの配合 1（陸砂，造粒物，コーティング細骨材）

No.	自己治癒材料 （細骨材に対する 置換量 kg/m <sup>3</sup> ）	W/C （%）	目標 Air （%）	単位量(kg/m <sup>3</sup> )					SP (C×%)	W/[C+SH] （%）	
				W	C	S					
						S1	SH-P	SH-G			S1-SH-C
1	S1プレーン	50.0	4.5	264	528	1345	-	-	-	0.90	50.0
2	SH-P(60)					1285	60	-	-	2.50	44.9
3	SH-P(120)					1225	120	-	-	40.7	
4	SH-G(60)					1285	-	60	-	1.25	47.9
5	S1-SH-C(60)					-	-	60	-	48.9	
6	S1-SH-C(120)					1225	-	-	120	1.50	47.9
7	S1-SH-C(240)					1105	-	-	240	46.2	

表 6.6 モルタルの配合 2（BFS，コーティング細骨材）

No.	自己治癒材料 （細骨材に対する 置換量 kg/m <sup>3</sup> ）	W/C （%）	目標 Air （%）	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				SP (C×%)	W/[C+SH] （%）	
				W	C	S				
						BFS	BFS-A-C			BFS-B-C
8	BFSプレーン	50.0	4.5	264	528	1445	-	-	1.10	50.0
9	BFS-A-C(240)					1205	240	-	1.50	40.7
10	BFS-B-C(240)					-	240			
11	BFS-A-C(120) BFS-B-C(120)					120	120			

#### 6.4.3 モルタルの試験方法

モルタル試験方法は，5章と同一とした。

すなわち，20℃恒温室内で1バッチの練混ぜ量を3ℓとし，公称容量10ℓのモルタルミキサを使用して120秒間練り混ぜた。練上り後，直ちに温度，フロー値（JIS R 5201），空気量（JIS A 1128 準拠）を測定し，圧縮強度（JIS A 1108 準拠）および通水試験用のφ50mm×h100mm 円柱供試体を作製し，所定の材齢まで20℃封かん養生した。

ひび割れの自己治癒性能を評価するための通水試験用供試体は，材齢28日で円柱供試体を割裂し，割裂面両側端部に長さ100mm×幅5mm×厚さ0.3mmのパラフィン製フィルム

を挟んだ後、鋼製ホースクランプ 2 本で拘束して円柱供試体の上下端面の表面ひび割れが約 0.2~0.3mm となるようにマイクロスコープで観察しながら調整した。供試体上面にφ 50mm×h100mm の塩ビ管を水頭が約 80mm (水圧=約 0.8kPa) となるように接続し、接続部分をシリコン樹脂でシーリングした。通水試験用円柱供試体は、全て N=3 とした。

通水試験は、20℃恒温室内で鋼製グレーチングの上に通水試験用供試体を鉛直に静置し、供試体上面の塩ビ管 (内容積=約 157ml) に上水道水を連続注水して 60 分間満水状態を維持した。この後、注水を止め、満水状態から 10 分間の漏水量を測定し、初回の漏水量 (0 日) とした。この後、1 日に 1 回、塩ビ管を満水状態にした後、注水を止め、10 分間の漏水量を測定した。通水試験の結果は、各供試体における漏水量の変化を明確にするために、初回の漏水量に対する比で表し、図中では water permeability ratio (透水比: %) として表記した。圧縮強度の試験材齢は、7 日、28 日とした。なお、供試体数は、全ての試験において N=3 とした。

#### 6.4.4 モルタルのフレッシュおよび強度試験結果

表 6.7 にモルタルのフレッシュ性状および圧縮強度を示す。

表 6.7 の No.1~7 モルタルより、自己治癒材料粉体 (SH-P) を混和した No.2 および No.3 モルタルは、SP を化学混和剤メーカー推奨値の上限に近い C×2.5% 添加したが、60kg/m<sup>3</sup> 混和では、No.1 プレーンよりフロー値が低下し、120kg/m<sup>3</sup> 混和では、練混ぜが不可能であった。そのため No.3 モルタルは、フレッシュ試験および供試体作製を行わなかった。

一方、造粒物 (SH-G) およびコーティング細骨材 (S1-SH-C) を 60kg/m<sup>3</sup> 混和した No.4 および No.5 モルタルは、SP 量 C×1.25% でいずれも No.1 プレーンよりフロー値は大きくなった。さらにコーティング細骨材 (S1-SH-C) は、120~240kg/m<sup>3</sup> 混和した No.6 および No.7 モルタルでも、SP 添加量 C×1.5% でフロー値は No.1 プレーンモルタルと同等であった。これはコーティング細骨材の混和により流動性が改善されたと考えられる。

圧縮強度は、自己治癒材料を混和した場合、いずれもプレーンより高くなった。これは、自己治癒材料を細骨材置換で混和したためであり、特に造粒物の場合、バインダに用いた低熱ポルトランドセメントが未水和のまま残存し、強度増進に寄与したことが考えられる。また、コーティング細骨材の場合、自己治癒材料をコーティングしたため、細骨材とペースト界面の遷移帯<sup>6.1),6.5)</sup>が、改善された影響が考えられる。

表 6.7 の No.8~11 モルタルより、BFS のみの No.8 プレーンモルタルは、陸砂の No.1 プレーンモルタルに対して SP 添加量を増やしたが、No.1 プレーンよりフロー値は小さく、ブリーディングも確認された。これは、BFS が吸水性に乏しい角ばった粒子を多く含有している影響と考えられる。

一方、BFS をコアとしたコーティング細骨材を 240kg/m<sup>3</sup> 混和した No.9~11 モルタルの場合、SP 添加量 C×1.5% でいずれも No.8 プレーンモルタルよりフロー値は改善され、ブリーディングも低減された。これは、細骨材の形状が改善された影響と考えられる。

圧縮強度は、コーティング細骨材を混和した No.9~11 モルタルは、いずれも No.8 プレーンモルタルより高くなった。これは、コーティング細骨材を細骨材置換で混和したため、コーティングに含まれるセメント系材料が強度増進に寄与したことが考えられる。また、セメント系材料をコーティングしたため、細骨材とペースト界面の遷移帯<sup>6.1),6.5)</sup>が、改善された可能性が考えられる。

表 6.7 モルタルのフレッシュ性状および圧縮強度

No.	自己治癒材料種類	細骨材に対する置換量 (kg/m <sup>3</sup> )	フレッシュ性状				20℃封かん養生圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
			温度 (°C)	Air (%)	JIS R 5201フロー (mm)		7日	28日
					0打	15打		
1	S1プレーン	-	21	4.5	233	277	38.1	49.2
2	SH-P	60	21	4.4	134	220	40.5	53.7
3	SH-P	120	練混ぜ不可				-	-
4	SH-G	60	21	4.3	265	>300	42.3	54.4
5	S1-SH-C	60	21	4.4	265	>300	40.7	50.2
6	S1-SH-C	120	21	4.4	256	300	42.5	53.6
7	S1-SH-C	240	22	4.5	230	279	44.1	55.6
8	BFSプレーン	-	21	4.5	105	204	36.4	38.8
9	BFS-A-C	240	22	4.7	145	232	41.5	45.6
10	BFS-B-C	240	21	4.3	161	255	43.7	48.9
11	BFS-A-C	120	21	4.6	153	241	42.3	48.2
	BFS-B-C	120						

#### 6.4.5 モルタルの通水試験結果

図 6.4 に No.1, No.2, No.4 モルタルの通水試験結果を示す。

図 6.5 に No.5~7 モルタルの通水試験結果を示す。

いずれの配合も試験開始から 1~3 日で透水比は、大幅に低くなった。自己治癒材料を混和した配合は、いずれも No.1 プレーンモルタルより透水比が低く、7 日の透水比は、自己治癒材料の混和量増加に伴って透水比は減少した。

造粒物 (SH-G) およびコーティング細骨材 (S1-SH-C) は、混和量 60kg/m<sup>3</sup> で比較した場合は、透水比に明確な差はなかった。コーティング細骨材は、混和量を 240kg/m<sup>3</sup> まで増やすことで、通水開始 7 日で透水比は 1% まで小さくなり、漏水はほとんどなくなった。

なお、自己治癒材料の造粒物 (SH-G) の自己治癒材料 (SH-P) 含有量は 40% であるため、60kg/m<sup>3</sup> 混和した場合、モルタルの自己治癒材料含有量は 24kg/m<sup>3</sup> となる。また、コーティング細骨材 (S1-SH-C) の自己治癒材料含有量は 20% であるため、60~240kg/m<sup>3</sup> 混和した場合、モルタルの自己治癒材料含有量は 12~48kg/m<sup>3</sup> となる。

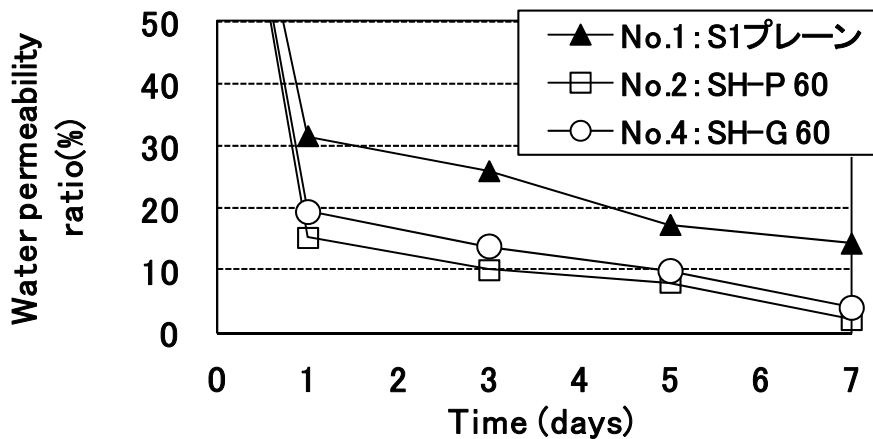


図 6.4 No. 1~3 モルタルの通水試験結果 (1 日 1 回通水, N=3 平均)

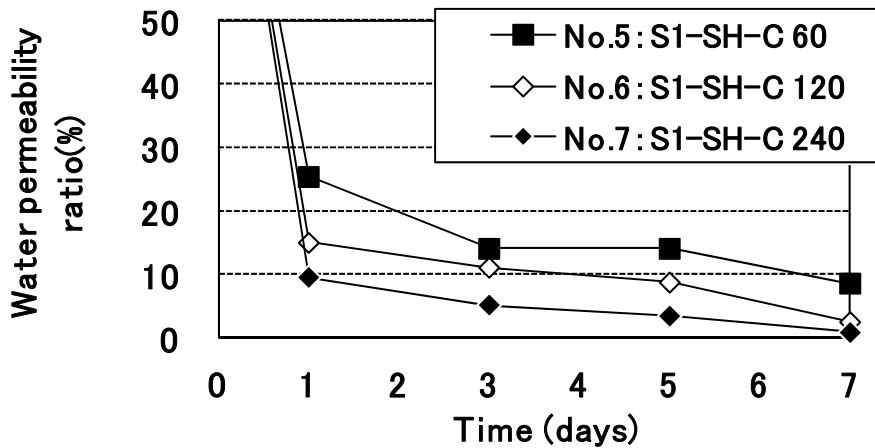


図 6.5 No. 5~7 モルタルの通水試験結果 (1 日 1 回通水, N=3 平均)

図 6.6 に BFS を用いた No.8~11 モルタルの通水試験結果を示す。

図 6.6 より, No.8 の BFS プレーンモルタルも含めた全ての配合が, 通水開始 1~3 日で透水比は大幅に小さくなり, 通水開始 14 日で漏水は, ほとんどなくなった。

No.8 の BFS プレーンモルタルの漏水が止まった理由は, 5 章で述べたように BFS が有する潜在水硬性によるものと考えられる。この場合, モルタルに使用した普通ポルトランドセメントの水和で生成した水酸化カルシウムが刺激剤となっているものと考えられる。

コーティング細骨材を 240kg/m<sup>3</sup> 混和した No.9~11 モルタルは, No.8 プレーンモルタルと大きな差は確認できなかったが, コーティング細骨材 A およびコーティング細骨材 B を 50% (120kg/m<sup>3</sup>) ずつ混和した場合は, コーティング細骨材 A および B をそれぞれ単独で 240kg/m<sup>3</sup> 混和した場合より, 通水開始 1~3 日における透水比が小さく推移した。

これは, ひび割れ部分においてコーティング細骨材 A およびコーティング細骨材 B に使用したセメント系材料が水和反応し, ひび割れからの漏水量低減に寄与した可能性が考えられる。



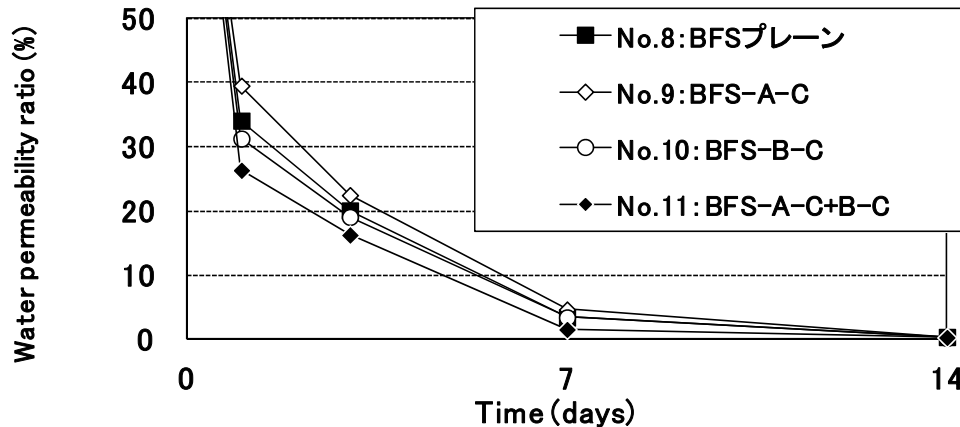


図 6.6 BFS を用いた No. 8~11 モルタルの通水試験結果 (1 日 1 回通水, N=3 平均)

## 6.5 コーティング細骨材 (原料, 水和生成物等) の分析

### 6.5.1 分析方法

図 6.6 より, 通水試験開始初期に透水比が最も小さくなった No.11 モルタルに関して, ひび割れ部分に生成した水和物の分析を行った。

No.11 モルタルは, 通水開始 14 日後に供試体ひび割れ面を再度割裂し, ひび割れ破断面に生じた白色生成物をステンレス製スパチュラを用いて採取し, 粉末 X 線回折 (XRD) により結晶性物質の同定, 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光器 (SEM-EDS) により試料表面の観察および元素分析, 熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) により水和生成物の分析を行った。

また, 比較用としてコーティング材料 A および B に用いた 4 種類の原料および BFS 単体の XRD 分析を行った。コーティング材料 A および B そのものについても XRD および SEM-EDS による分析を行った。

コーティング材料 A および B の分析用試料採取方法は, コーティング細骨材をメノウ乳鉢に入れ, コア部分の BFS を粉砕しないようにメノウ乳棒で軽く打撃を加え, コーティング部分を摩砕しながら採取した。

分析用試料の前処理は, アセトンを用いて 24 時間水和停止を行った後, アセトンを除去, その後, エトリンガイト等の不安定な水和生成物の変質を少なくするため, 試料をガラスデシケータに入れて循環式アスピレータを用いて減圧し, 約 10~20hPa で 6 時間乾燥した。

### 6.5.2 分析結果 1: 粉末 X 線回折 (XRD)

表 6.8 に XRD による結晶性鉱物の定性分析結果を示す。

分析試料は, 通水試験後の No.11 モルタルのひび割れ部 (再割裂面) から採取した白色析出物および, 比較用として未水和のセメント系材料 (コーティング原料 4 種, モルタルに使用した普通ポルトランドセメント), 細骨材 (BFS), モルタルに混和する前のコーティング細骨材 A (BFS-A-C) およびコーティング細骨材 (BFS-B-C) から採取したコーテ

リング部分 (AC+CH+W, HC+AN+W) の合計 9 種類とした。

コーティング材料 A の原料であるアルミナセメント (AC) は、モノカルシウムアルミネート ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の大きなピークと、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , ゲーレンナイト ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), カルシウムチタナイト ( $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ) の小さなピークが確認された。また水酸化カルシウム (CH) は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の大きなピークのみ確認された。

コーティング材料 B の原料である早強ポルトランドセメント (HC) は、 $\text{C}_3\text{S}$  の大きなピークと、 $\text{C}_2\text{S}$  および二水石膏 ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の小さなピークが確認された。無水石膏 (AN) は、 $\text{CaSO}_4$  の大きなピークのみ確認された。

表 6.8 XRD による結晶性鉱物の定性分析結果

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	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	◎					○			
$\text{C}_{12}\text{A}_7$	$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	△								
Gehlenite	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	△					×			
Calcium titanate	$\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$	△								
Hydrogarnet	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$						○		○	
Hydrocalumite	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$						△			
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$						△		×	
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		◎					◎	△	
$\text{C}_3\text{S}$	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$			◎	◎			○		
$\text{C}_2\text{S}$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$			△	○			△		
$\text{C}_3\text{A}$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			△	△					
Anhydrite	$\text{CaSO}_4$				◎			◎	×	
Gypsum	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$			△	△			○		
Ettringite	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$							△	○	
Calcite	$\text{CaCO}_3$				△			○	×	
Halo peak near $2\theta=29$ degrees to 33 degrees						□				

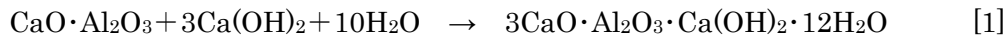
(◎:Strong peak, ○:Middle peak, △:Weak peak, ×:Trace, □:halo peak)

モルタルに使用した普通ポルトランドセメント (OPC) は、 $\text{C}_3\text{S}$  の大きなピークと、 $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ , 二水石膏, カルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) の小さなピークが確認された。

コアである BFS は、水砕品 (非晶質) であるため、5 章の図 5.3 に示すように明確なピークは認められず、 $2\theta=29\sim 33^\circ$  付近を中心とするハローが確認された。

コーティング細骨材 A から採取したコーティング部分 (AC+CH+W) は、水和物として hidroガネット ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hidroカルマイト ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), ギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) が同定された。これらは、コーティング細骨材 A のコーティング材料 (AC+CH) の水和反応に由来するものと考えられる<sup>6.6),6.7),6.8)</sup>。その他、未水和のモノカルシウムアルミネート ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が同定された。これは、コーティング A の水結合比が 25% と小さく、モノカルシウムアルミネートが完全水和して hidroガネットとなるのに必要な水量 (30.4%) を下回っているためと考えられる<sup>6.8)</sup>。

一方、水酸化カルシウムは、ピークがほとんど消失していたため、式[1] に示すように水酸化カルシウムの大部分は、アルミナセメントの主要構成鉱物であるモノカルシウムアルミネートと反応して、ヒドロカルマイトに変化したと考えられる<sup>6.9)</sup>。



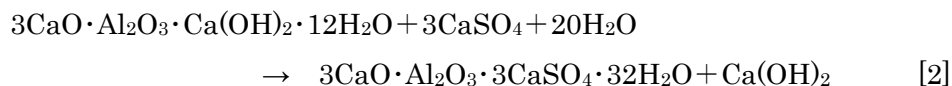
なお、アルミナセメントに高炉水砕スラグ微粉末を混和した場合の水和生成物であるストラトリングイト ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )<sup>6.10)</sup>のピークは確認されなかった。そのため、コーティング細骨材 A において、コアである BFS は、コーティング材料に含まれるアルミナセメントと、ほとんど反応していないと考えられる。

コーティング細骨材 B から採取したコーティング部分 (HC+AN+W) は、水和物として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の大きなピークおよびエトリングイトのピークが同定された。これらは、コーティング細骨材 B のコーティング材料 (HC+AN) の水和に由来すると考えられる。その他、未水和のセメント鉱物 ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ )、二水石膏、無水石膏、炭酸カルシウムが同定された。コーティング B の水結合比も 25%と小さいため、未水和の HC が多く、また無水石膏は、HC に含まれるアルミネートに対して過剰量であるため、残存したと考えられる。なお、モノサルフェート ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) のピークは、確認されなかった。モノサルフェートが生成していない理由は、未反応の石膏が共存するためと考えられる<sup>6.1)</sup>。

通水試験後の No.11 モルタルの白色析出物は、水和物としてヒドロゲーネットおよびエトリングイトのやや大きなピーク、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の小さなピークが同定された。また、未水和のセメント鉱物として  $\text{C}_2\text{S}$  の小さなピークが確認された。これらは、コーティング細骨材 A および B のコーティング材料由来と考えられる。

また、通水試験後の No.11 モルタルから採取した白色析出物は、コーティング細骨材 A において同定されたヒドロカルマイトのピークが消失していた。さらにコーティング細骨材 B において同定された石膏のピークも消失していた。

したがって、式[2] に示すように、通水試験時にひび割れ部分においてヒドロカルマイトおよび石膏が反応してエトリングイトを生成したと考えられる<sup>6.11),6.12)</sup>。



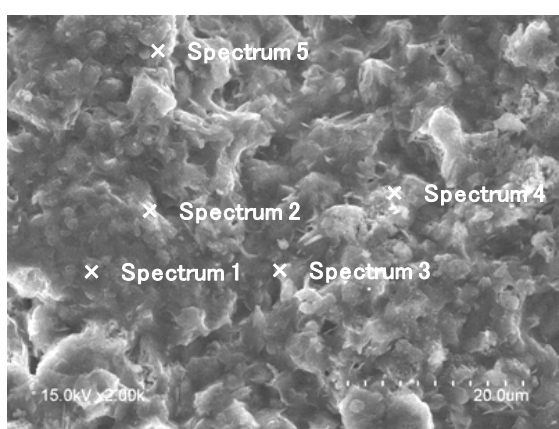
なお、コーティング細骨材 B のコーティング部分および通水試験後の No.11 モルタルの白色析出物は、炭酸カルシウムの小さなピークが同定された。この  $\text{CaCO}_3$  の由来は、モルタルに使用した普通ポルトランドセメントに含まれる混合材 (石灰石微粉末) 由来の可能性と、セメントの水和で生成した水酸化カルシウムまたはコーティング中の水酸化カルシウムが炭酸化されて生成した可能性が考えられる。

### 6.5.3 分析結果 2 : SEM-EDS による表面分析

図 6.7 および図 6.8 にコーティング細骨材 A およびコーティング細骨材 B から採取したコーティング部分の SEM-EDS (2000 倍) による分析結果を示す。

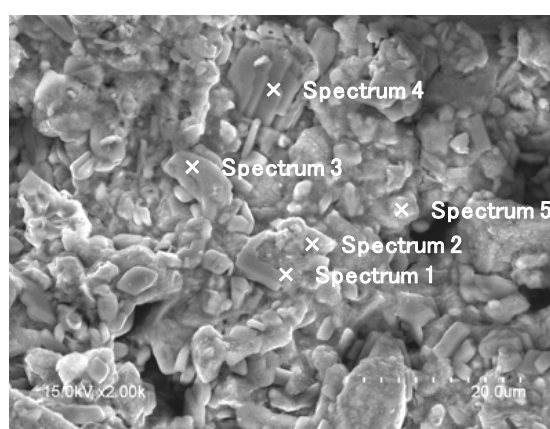
図 6.7 より、コーティング細骨材 A のコーティング部分は、6.6.2 の XRD および、6.6.3 の SEM-EDS の分析結果より、主にカルシウムアルミネート水和物(ハイドロガーネット、ハイドロカルマイト)、未水和の  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  等を含有すると考えられる。

図 6.8 より、コーティング細骨材 B のコーティング部分は、XRD および SEM-EDS の分析結果より、主に水酸化カルシウム、無水石膏、二水石膏、炭酸カルシウム、未水和セメント鉱物 ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ) 等を含有すると考えられる。



Spectrum	mass %							Total
	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	
1	6.4	46.0	-	23.0	0.8	23.9	-	100.0
2	5.6	54.3	0.4	15.3	3.7	18.8	1.8	100.0
3	9.0	64.1	0.2	10.9	0.8	15.0	-	100.0
4	7.1	65.9	0.2	10.7	1.1	14.6	0.4	100.0
5	6.1	56.2	-	15.9	-	21.8	-	100.0

図 6.7 コーティング A の SEM 観察像  
EDS による化学組成半定量分析結果



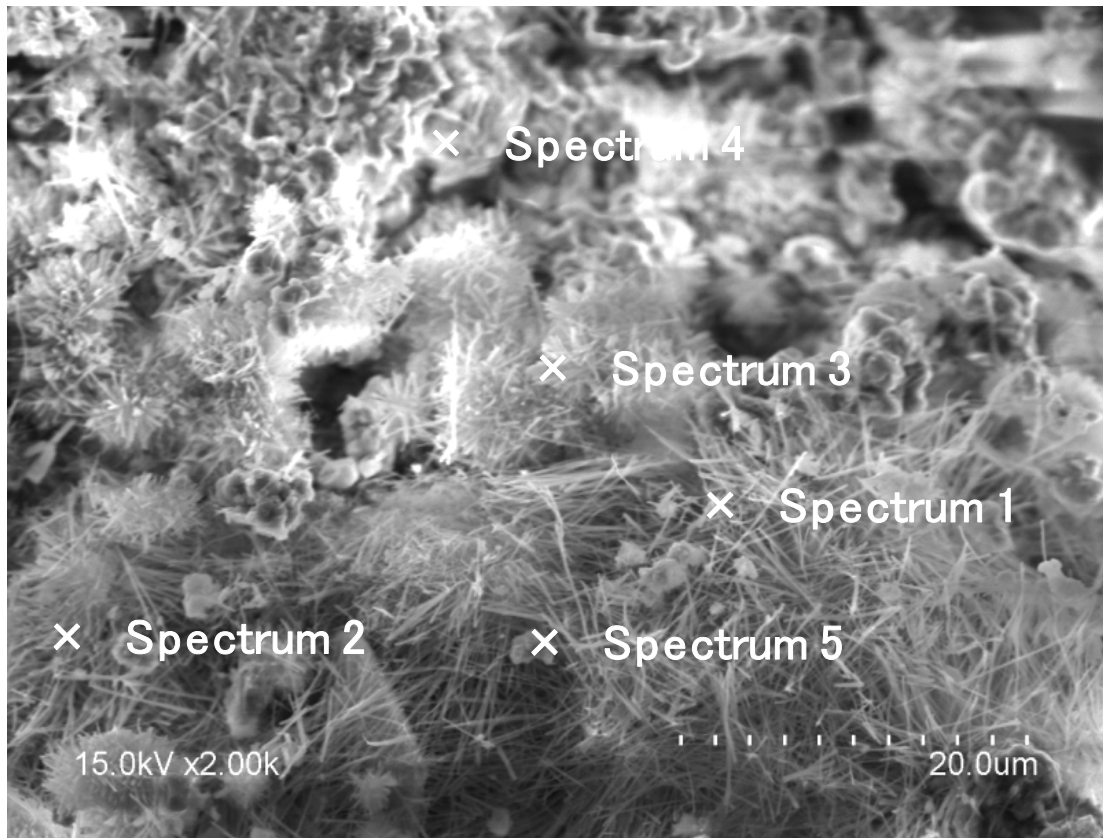
Spectrum	mass %							Total
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	
1	9.7	63.9	-	0.5	1.5	11.2	13.2	100.0
2	17.3	41.7	-	0.8	8.8	5.4	26.0	100.0
3	11.8	49.9	-	-	-	19.0	19.3	100.0
4	12.6	48.5	-	-	-	18.9	20.1	100.0
5	12.1	41.2	0.4	0.9	9.3	3.1	33.1	100.0

図 6.8 コーティング B の SEM 観察像  
EDS による化学組成半定量分析結果

図 6.9 および写真 6.4 に通水試験後の No.11 モルタルの白色析出物の SEM-EDS による分析結果を示す。

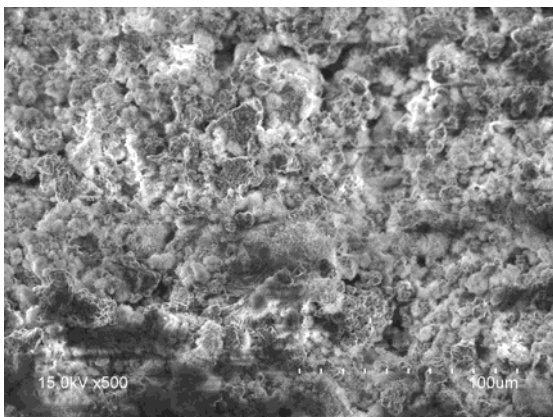
通水試験後の No.11 モルタルの白色析出物は、6.6.2 の XRD からエトリンガイトが同定されている。また、図 6.9 (2000 倍) および写真 6.4 (500 倍, 5000 倍) より、エトリンガイトの針状結晶が確認された。

以上より、No.11 モルタルの通水試験初期の漏水量が小さくなったことは、このエトリンガイトの生成と関係があると考えられる。

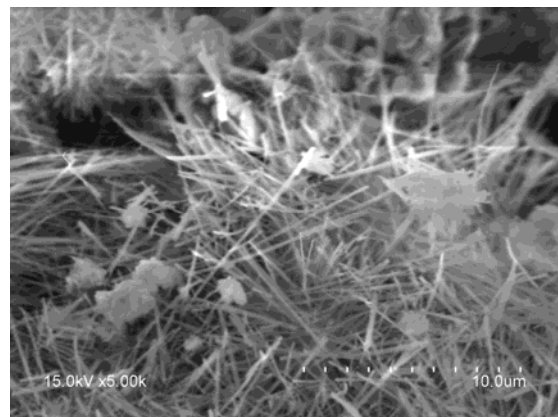


Spectrum	mass %							
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Total
1	13.8	62.7	-	4.5	0.6	5.6	12.8	100.0
2	12.3	58.1	-	4.9	1.0	6.9	16.7	100.0
3	14.8	62.6	-	4.1	0.7	5.2	12.6	100.0
4	13.9	59.6	-	14.9	-	-	11.7	100.0
5	9.3	64.5	-	11.4	0.8	-	14.0	100.0

図 6.9 No. 11 モルタルの白色析出物の SEM 観察像, EDS による化学組成半定量分析結果



(500 倍)



(5000 倍)

写真 6.4 No. 11 モルタルの白色析出物の SEM 観察像

エトリンガイトの針状結晶が確認された

#### 6.5.4 分析結果3：TG-DTAによる水和物分析

図 6.10 に通水試験後の No.11 モルタルの白色析出物の熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) の結果 (チャート) を示す。

図 6.10 の DTA 曲線より、105°C 付近を中心とする吸熱ピークが確認された。これは、主にエトリンガイトの脱水によるものと推定される。TG 曲線より 15~130°C における加熱減量は、約 12%であった。

さらに DTA 曲線より、292°C 付近を中心とする吸熱ピークが確認された。これは、ハイドロガーネット、ギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 等の脱水によるものと推定され、TG 曲線より 130~300°C における加熱減量は、約 12%であった。

なお、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムに由来する吸熱ピークは、ほとんど確認されなかった。

TG 曲線より、15°C から 1000°C までの加熱減量は、約 32% であり、大部分が水和物の脱水に由来するものと考えられる。

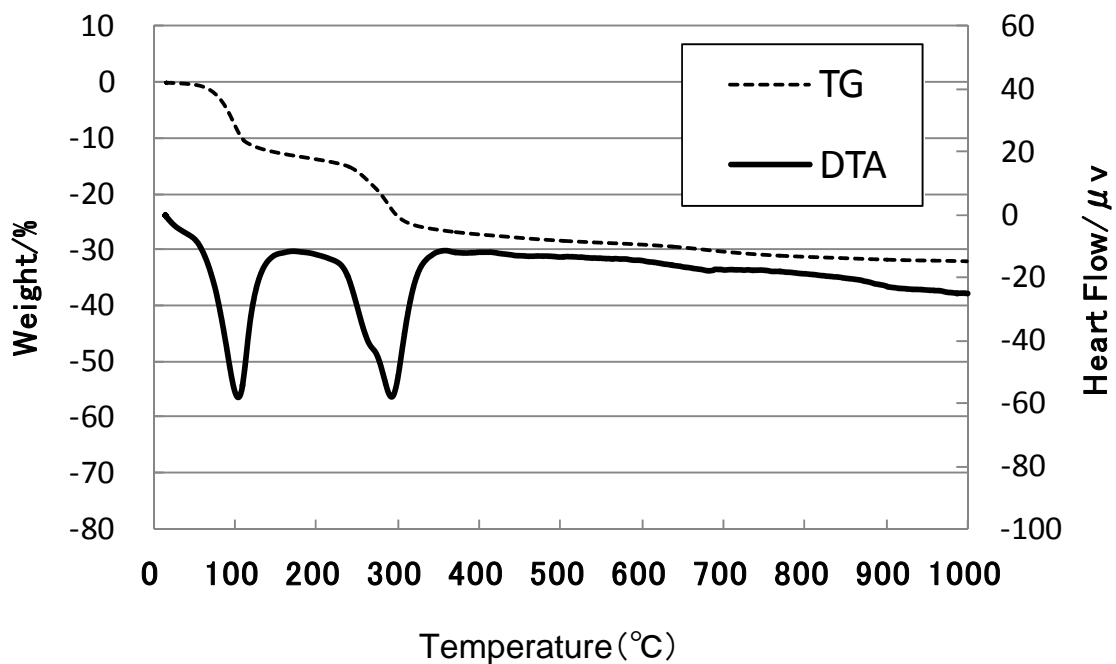


図 6.10 No. 11 モルタルの白色析出物の TG-DTA チャート

## 6.6 考察

漏水防止を目的としたひび割れの自己治癒技術として、膨張性を有し、かつ多数の水分子を含有するエトリンガイトをひび割れ部に生成させることは、ひび割れ自己治癒の機構上、重要と考えられる<sup>6.13)</sup>。

6章後半では、細骨材をコアとしたコーティング細骨材 A のコーティング部分に hidroカルマイト等のカルシウムアルミネート水和物を、コーティング細骨材 B のコーティング部分に無水石膏を残存させ、これら 2 種類のコーティング細骨材をモルタルに混和することによって、通水試験後のひび割れ部にエトリンガイトを生成させることができた<sup>6.14)</sup>。

しかしながら、今回細骨材として使用した BFS は、5章で述べたとおり潜在水硬性を有し、BFS プレーンモルタルがある程度の漏水防止（ひび割れ自己治癒）能力を有するため、2種類のコーティング材料の違いおよび併用効果は、明確に確認できなかった。

また、ひび割れ部にエトリンガイトを効率よく生成させるためには、コーティング細骨材 A およびコーティング細骨材 B を併用した際の混合割合、すなわちコーティング A（hidroカルマイト、hidroガーネット等のアルミネート水和物）に対するおよびコーティング B（石膏等の硫酸塩）の最適混合割合について、さらなる検討が必要と考えられる。

表 6.9 にポルトランドセメントの C<sub>3</sub>A 水和による生成相<sup>6.2)</sup>を示す。

表 6.9 より、C<sub>3</sub>A の水和生成物は、共存する二水石膏 (CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O) の量によって様々に変化する。C<sub>3</sub>A の水和は、石膏が全く存在しない場合には、hidroカルマイト (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>) および C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> 等を生成する。C<sub>3</sub>A と共存する石膏量が増えるに伴って、モノサルフェートの生成量が増加する。C<sub>3</sub>A に対して石膏が十分に共存する場合は、エトリンガイトを生成する。エトリンガイトが安定的に存在する（モノサルフェートへ変化しない）ためには、二水石膏および C<sub>3</sub>A のモル比が 3.0 以上必要である<sup>6.2)</sup>。

カルシウムアルミネートおよび石膏の水和反応によるエトリンガイトの生成は、各材料の形態、粒径、溶解度等の影響を受けるため、単純に比較することは難しいが、仮定条件として、カルシウムアルミネートに対する二水石膏および無水石膏の反応系が同等であり、ポルトランドセメント中の C<sub>3</sub>A とアルミナセメント中の CA の反応系が同等とした場合、化学量論的には、無水石膏およびモノカルシウムアルミネートのモル比 (CaSO<sub>4</sub>/CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が 3.0 以上の場合、エトリンガイトが安定して生成すると考えられる。

表 6.9 ポルトランドセメントの C<sub>3</sub>A 水和による生成相<sup>6.2)</sup>

CaSO <sub>4</sub> ・2H <sub>2</sub> O / C <sub>3</sub> A モル比	安定な生成物
> 3.0	エトリンガイト
3.0—1.0	エトリンガイト+モノサルフェート相
1.0	モノサルフェート
< 1.0	モノサルフェート-C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> 固溶体
0	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (hidroガーネット) C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> (hidroカルマイト) + C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>



表 6.1 より、コーティング A に用いたアルミナセメントの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (分子量 102) 含有量は、55%である。同じくコーティング B に用いた無水石膏の  $\text{SO}_3$  (分子量 80) 含有量は、56%である。表 6.3 および表 6.6 より、No.11 モルタルに使用したコーティング A 中のアルミナセメントおよびコーティング B 中の無水石膏の混合割合は、質量比で 3:1 である。

したがって、式[3] に示すよう No.11 モルタルのコーティング材料の  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  を計算すると、約 0.4※となる。

$$\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = (56 \div 80) / (55 \div 102) \times 1/3 = 0.433 \quad [3]$$

※コーティング B に用いた早強ポルトランドセメント ( $\text{SO}_3=2.8\%$ ) およびモルタルに用いた普通ポルトランドセメント ( $\text{SO}_3=1.9\%$ ) に含まれる  $\text{SO}_3$  やアルミネートは、除外して計算

以上のように、No.11 モルタルにおけるコーティング材料 (A および B 併用) の  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  は約 0.4 であり、エトリンガイトが安定的に生成する理論値 ( $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$  以上) より大幅に低かった。そのため、コーティング B の無水石膏含有量を高める、あるいはコーティング粗骨材 B のコーティング粗骨材 A に対する混合割合を増やすことにより、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  を高めてエトリンガイト生成量を増やすことができると考えられる。

その一方、石膏 ( $\text{SO}_3$ ) の含有量を高めることは、モルタルあるいはコンクリートの異常膨張の原因となる等、耐久性に悪影響を及ぼす可能性があるため、長期的に問題が発生しないかどうか慎重に確認する必要があると考えられる。

なお、JIS R 5210「ポルトランドセメント」の品質規格には、OPC および HC の  $\text{SO}_3$  上限値は 3.5%以下と定められている。また JIS R 5211「高炉セメント」の品質規格には、高炉 B 種の  $\text{SO}_3$  上限値は 4.0%以下、高炉 C 種の  $\text{SO}_3$  上限値は 4.5%以下と定められている。

図 6.11 に硫酸塩およびカルシウムアルミネートの水和反応<sup>6.3)</sup>を示す。

図 6.11 より、カルシウムアルミネート(この場合、ポルトランドセメント中の  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ) の水和は、共存する硫酸塩 (石膏) の量によって、水和物に変化することが知られている。

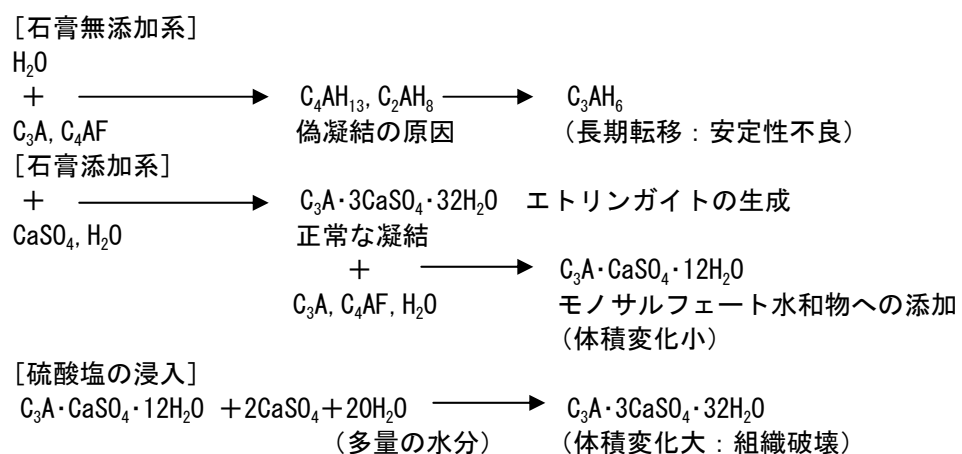


図 6.11 硫酸塩およびカルシウムアルミネートの水和反応<sup>6.3)</sup>

表 6.10 に石膏の形態と名称を示す<sup>6.15)</sup>。表 6.11 に石膏の各形態の生成条件および物性を示す<sup>6.16)</sup>。表 6.12 に、化学石膏（副産石膏）の主な生成反応を示す<sup>6.16)</sup>。

表 6.11 より、石膏は、その形態によって溶解度が異なる<sup>6.16)</sup>。ポルトランドセメントの原料に使用される石膏は、主に二水石膏（gypsum； $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）であり、さらにセメントの仕上げ（粉砕）工程で生じる熱履歴のため二水石膏の一部が半水化され、 $\alpha$ 型の半水石膏（hemihydrate gypsum； $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）等を含む場合もある。

また 6 章、7 章で使用した無水石膏は、天然産の II 型無水石膏（anhydrite II； $\text{CaSO}_4$ ）である。そのため、 $\text{SO}_3$ 含有量が同一であっても、使用する石膏の形態によって水（液相）に溶解する硫酸イオンの量が異なる。また、石膏の比表面積（粒径）等によっても、水に対する硫酸イオンの溶解量は、大きく異なる場合がある。

表 6.10 石膏の形態と名称<sup>6.15)</sup>

分類	名	二水石膏	半水石膏		III型無水石膏		II型無水石膏	I型無水石膏
	型	—	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	—	—
別称	石膏 (広義には全体の 総称)		焼石膏 硬質石膏		$\gamma$ 型無水石膏 可溶性無水石膏		$\beta$ 型無水石膏 (低温型無水石膏) 硬石膏 (天然無水石膏) 不溶性無水石膏 難溶性無水石膏	$\alpha$ 型無水石膏 (高温型無水石膏)
慣用されて いる石膏 (英名)	calcium sulfate dihydrate gypsum selenite natural gypsum raw gypsum	calcium sulfate hemihydrates plaster plaster of paris calcined gypsum hemihydrate gypsum			anhydrite III soluble anhydrite half anhydrite		anhydrite II anhydrite insoluble anhydrite natural anhydrite	anhydrite I high-temperature anhydrite

表 6.11 石膏の各形態の生成条件および物性<sup>6.16)</sup>

分類		二水石膏	半水石膏		III型無水石膏		II型無水石膏		I型 無水石膏
			$\alpha$ 型	$\beta$ 型	$\alpha$ 型	$\beta$ 型	難溶性	不溶性	
平衡生成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )			>97 水中	>45 大気中	>50 真空中 100 大気中 107 大気中		$\alpha$ 型半水石膏から 177 $\beta$ 型半水石膏から 300		>1180
工業的生成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )			105~150	125~160	110~220	180~220	>350	>400	
示性式		$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\beta \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	III $\alpha \cdot \text{CaSO}_4$	III $\beta \cdot \text{CaSO}_4$	II $\cdot \text{CaSO}_4$		I $\cdot \text{CaSO}_4$
分子量		172.17	145.15		136.14		136.14		136.14
結晶水 (%)	理論値	20.92	6.21		0.00		0.00		0.00
	実験値	20.92	6.21~8.0	6.21~8.9	0.02~ 0.05	0.2~0.9	0.00		
密度 (g/cm <sup>3</sup> )		2.315	2.757	2.619~ 2.637	2.587	2.484	2.93~2.98		
標準定圧モル比熱 (J/mol·K)		186.02	119.41		99.66		99.66		
水和熱 (KJ/mol)			17.16± 0.08	19.26± 0.08	25.74± 0.08	30.18± 0.08	16.87±0.08		
溶解度 (g/100g 水)	3 $^{\circ}\text{C}$	0.1810	0.825	1.006	1.15		0.377		
	50 $^{\circ}\text{C}$	0.2038	0.426	0.426	0.48		0.184		

さらに表 6.12 に示す化学石膏は、起源によって結晶性や不純物の種類および量が異なり、水（液相）に対する硫酸イオンの溶解量が異なる場合がある<sup>6.16)</sup>。

以上のことから、コーティング B に使用する石膏に関しては、コーティング A のカルシウムアルミネート水和物との反応によるエトリングタイトに及ぼす石膏の形態、粒度等について詳細な検討が必要と考えられる。

表 6.12 化学石膏（副産石膏）の主な生成反応<sup>6.16)</sup>

石膏の種類	生成反応
(1) 排煙脱硫石膏	a) 直接石灰・石膏法（吸収材：消石灰） $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
	b) 間接石灰・石膏法（吸収材：亜硫酸ナトリウム） $\text{NaSO}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_3$ $2\text{NaHSO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $2\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
(2) リン酸石膏	a) 二水石膏法 $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{CaF}_2 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 20\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HF}$
	b) 半水・二水石膏法 $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{CaF}_2 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10[\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}] + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HF}$ $2[\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}] + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
(3) チタン石膏	$\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{TiO}_2 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{TiOSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{FeSO}_4$ $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
(4) ふっ酸石膏	$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$ $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

また、コーティング A およびコーティング B を併用した場合のエトリングタイト生成量をコントロールするためには、コーティング A のアルミナセメントおよび水酸化カルシウムの混合割合も検討する必要があると考えられる。

図 6.12 および図 6.13 にモノカルシウムアルミネート（CA；アルミナセメントの主成分）の水和反応を示す<sup>6.6), 6.8)</sup>。表 6.13 にカルシウムアルミネート水和物の物性を示す<sup>6.8)</sup>。

図 6.12 および図 6.13 より、モノカルシウムアルミネートの水和は、温度および材齢によって変化する（水和物の転移＝転化を伴う）ことが知られている<sup>6.6), 6.8), 6.17)</sup>。

CA の水和は、以下の反応式に示すように一通りではなく、温度により生成物が異なる。

約 20°C 以下の比較的低温では①の反応が主に進行し、20~30°C では②の反応が主に生じる。30°C 以上になると③、④、⑤の反応が中心である。

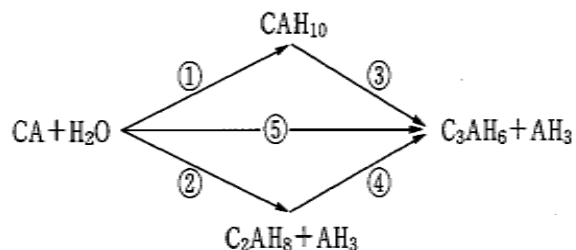


図 6.12 モノカルシウムアルミネート（CA）の水和反応<sup>6.6)</sup>



表 6. 14 より、水和 1 時間後において、アルミナセメント単独およびアルミナセメントに対して CH を 5~20%混合した場合は、アルミナセメントの水和反応はあまり進まず、主成分である未水和の CA のピークが残存している。

一方、アルミナセメントに対して CH を 35%以上混合すると、急速に水和反応が進み、ヒドロガーネット ( $C_3AH_6$ ) およびヒドロカルマイト ( $C_4AH_{13}$ ) が生成する。そして、ヒドロカルマイトが多く生成するのは、アルミナセメントに対して CH を 66%以上混合した場合であると報告されている<sup>6.9)</sup>。

カルシウムアルミネート水和物に対して石膏(硫酸塩)を供給することにより、エトリンガイトを効率よく生成させることを目的とした場合、コーティング A に生成させるカルシウムアルミネート水和物は、比較的安定なヒドロガーネット ( $C_3AH_6$ ) より、エトリンガイトを生成しやすいヒドロカルマイト ( $C_4AH_{13}$ ) が好ましいと考えられる。

そのため、コーティング A の材料構成は、アルミナセメントに対する水酸化カルシウムの混合割合を高めることで、ヒドロカルマイト ( $C_4AH_{13}$ ) の生成量を増やすことができると考えられる。

以上より、コーティング A およびコーティング B の材料構成およびこれらの混合比率を最適化することで、ひび割れ部におけるエトリンガイト生成量を増やす、すなわち、ひび割れの自己治癒性能向上の可能性が示唆された。

表 6. 14 アルミナセメント - 水酸化カルシウム混合系の水和生成物<sup>6.9)</sup>

Ca(OH) <sub>2</sub> [ g ]	Hydration products			
	Strong	Medium	Weak	Very Weak
0.0	CA ( before hydration )			
0.0	CA			
5.0	CA		CH	
10.0	CA		CH	
15.0	CA	CH		$C_4AH_{13}$
20.0	CA	CH		$C_4AH_{13}$
25.0	CA	CH	$C_4AH_{13}$	$C_3AH_6$
35.0		$C_3AH_6$	CA	CH $C_4AH_{13}$
40.0	$C_3AH_6$	CA		$C_4AH_{13}$
50.0	$C_3AH_6$	CA		$C_4AH_{13}$ CH
66.0	CH	$C_3AH_6$	$C_4AH_{13}$	CA
100.0	CH	$C_3AH_6$	$C_4AH_{13}$	CA
150.0	CH	$C_4AH_{13}$		$C_3AH_6$
200.0	CH	$C_4AH_{13}$		$C_3AH_6$

CH : Ca(OH)<sub>2</sub>, ( W / C = 50 wt % )

## 6.7 第6章のまとめ

6章で得られた知見は、以下の通りである。

- (1) 粘土鉱物を含む自己治癒材料の造粒物および陸砂をコアとしたコーティング細骨材は、 $W/C=50\%$ のモルタルに細骨材置換で  $60\text{kg/m}^3$  混和した結果、自己治癒材料を粉末状態で混和した場合より流動性が改善された。また、自己治癒材料を混和することで、ひび割れからの漏水量をプレーンモルタルより低減できた。
- (2) 粘土鉱物を含む自己治癒材料は、粉体状態でモルタルに混和すると流動性を大きく低下させるため  $60\text{kg/m}^3$  までしか混和できなかった。一方、自己治癒材料の造粒物または、陸砂をコアとしたコーティング細骨材を混和した場合は、モルタルの諸物性を低下させずに、 $60\sim 240\text{kg/m}^3$  混和できた。
- (3)  $WC=50\%$ プレーンモルタルにおいて、細骨材に BFS を使用した場合は、陸砂を用いた場合と比較すると、BFS の粒子形状が悪いためフレッシュ性状は低下したが、ひび割れからの漏水量を低減された。これは、BFS の有する潜在水硬性に起因すると考えられる。
- (4) BFS をコアとして、コーティング A (アルミナセメント+水酸化カルシウム+水)、コーティング B (早強ポルトランドセメント+無水石膏+水) を用いてコーティング細骨材 A および B を作製し、これらをモルタルに細骨材置換で  $240\text{kg/m}^3$  混和した結果、BFS プレーンモルタルより流動性が改善され、漏水量は同等程度に低減された。
- (5) コーティング細骨材 A およびコーティング細骨材 B を  $120\text{kg/m}^3$  ずつ混和した場合は、BFS プレーンモルタルおよびコーティング細骨材をそれぞれ単独で  $240\text{kg/m}^3$  ずつ混和したモルタルと比較すると、通水試験における初期の漏水量が低減された。
- (6) コーティング細骨材 A およびコーティング細骨材 B を  $120\text{kg/m}^3$  ずつ混和したモルタルの白色析出物は、エトリンガイトおよび hidrogerネットを含有していた。これらが、自己治癒に寄与している可能性があると考えられた。
- (7) コーティング A (アルミナセメント+水酸化カルシウム+水) およびコーティング B (早強ポルトランドセメント+無水石膏+水) の材料構成およびこれらの混合比率を最適化することで、ひび割れ部におけるエトリンガイト生成量を増やすことが可能であり、ひび割れ自己治癒性能向上の可能性が示唆された。
- (8) エトリンガイトの生成量を増やすためには、コーティング A に含まれるカルシウムアルミネート水和物 (hidroカルマイト等) およびコーティング B に含まれる石膏 ( $\text{SO}_3$ ) の混合比率が重要であると考えられた。また、コーティング A のアルミナセメント (CA 等) および水酸化カルシウムの混合比率および反応温度を最適化することで hidroカルマイトの生成量を増やすことが重要であると考えられた。

## 第6章の参考文献

- 6.1) 内川 浩:セメントペーストと骨材の界面の構造組織がコンクリートの品質に及ぼす影響, コンクリート工学, Vol.33, No.9, pp.5-17, 1995
- 6.2) 大門正機 編訳:JME 材料科学 セメントの科学ーポルトランドセメントの製造と効果ー, 内田養鶴圃, pp.4, pp.21, pp.51-55, 1989
- 6.3) 後藤誠史, 大門正機:エトリングライト, セメント協会, セメント化学雑論, pp. 57-60, 1999
- 6.4) 羽原俊祐:エトリングライトと硬化体の性質, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.34-35, 1996
- 6.5) 菅谷秀幸:骨材ーセメントペースト界面, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.113-115, 1996
- 6.6) 廣瀬 哲:アルミナセメント, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.14-15, 1996
- 6.7) 小出重明:アルミナセメントの水和反応, 窯業協會誌, No. 69 [2], pp.C43-C51, 1961
- 6.8) 串橋和人:アルミナセメント, 耐火物, No. 61 [2], pp.515-519, 2009
- 6.9) 露木尚光, 広瀬孝志, 笠井順一:アルミナセメント-  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  系水和物における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の作用機構, 窯業協會誌, No.87 [12], pp.24-32, 1979
- 6.10) 廣瀬 哲, 山崎之典: Hydration of High Alumina Cement mixed with Blast Furnace Slag, 石膏と石灰, No.233, pp.216-220, 1991
- 6.11) 森 茂二郎編:実用コンクリート技術, 下巻, 建築技術, pp101-107, 1974
- 6.12) 盛岡 実:高性能膨張材および高性能膨張コンクリート, 高性能膨張コンクリートの性能評価とひび割れ制御システムに関する研究委員会報告書, 日本コンクリート工学会, pp.72-75, 2011
- 6.13) 樋口隆行, 江口政孝, 吉田晴亮, 細田 暁:自然治癒したコンクリート電柱のひび割れの治癒機構, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1415-1420, 2011
- 6.14) 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, No.66, pp.243-250, 2013
- 6.15) 松里広昭:硫酸塩の作用《ポルトランドセメント中の石膏の役割》, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.50-52, 1996
- 6.16) 内田清彦, 吉田秀司:セメント用石膏《副産石膏の種類と製造過程》, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.53-56, 1996
- 6.17) 大門正機, 浅賀喜与志:セメントの水和反応ーポルトランドセメントとアルミナセメントー, 耐火物, 34-634, pp.18-24, 1982



第7章 骨材界面への選択的配置技術の開発Ⅱ  
無機系材料をコーティングした粗骨材を用いた  
コンクリートの自己治癒

## 7.1 はじめに

6章にて、「骨材界面への無機系材料の選択的配置技術の開発Ⅰ」として、細骨材の表面に粘土鉱物を含む自己治癒材料、あるいはセメント系材料をコーティングした細骨材を製作し、それを混和したモルタルの物性を検討した。その結果、コーティング細骨材を混和した場合は、4章で述べた造粒物を混和した場合より、ひび割れの自己治癒性能が向上する可能性があることが分かった。

7章では、「骨材界面への無機系材料の選択的配置技術の開発Ⅱ」として、粗骨材の表面にセメントに代表される種々の無機系材料をコーティングした。そして、このコーティング粗骨材をコンクリートに混和し、ひび割れの自己治癒について検討を行った。

一般にコンクリート硬化体のひび割れは、セメントペーストと骨材の界面を通過する場合が多いと考えられる<sup>7.1)</sup>。骨材の界面は、細骨材および粗骨材によるものが存在するが、コンクリートのひび割れ断面における粗骨材の界面は、骨材1粒子あたりの面積が大きいため、水が供給されても水和物の析出が少なく、細骨材の界面よりひび割れが自己治癒され難いと考えられる<sup>7.2)</sup>。また、粗骨材は、ブリーディングにより形成される骨材界面の空隙あるいは遷移帯<sup>7.1),7.3),7.4),7.5)</sup>に関しても、骨材1粒子あたりの面積が大きくなるため、ひび割れの自己治癒の機構上、弱点になると考えられる。

図7.1に既往研究の遷移帯の構造モデル<sup>7.3),7.6),7.7),7.8),7.9)</sup>を示す。

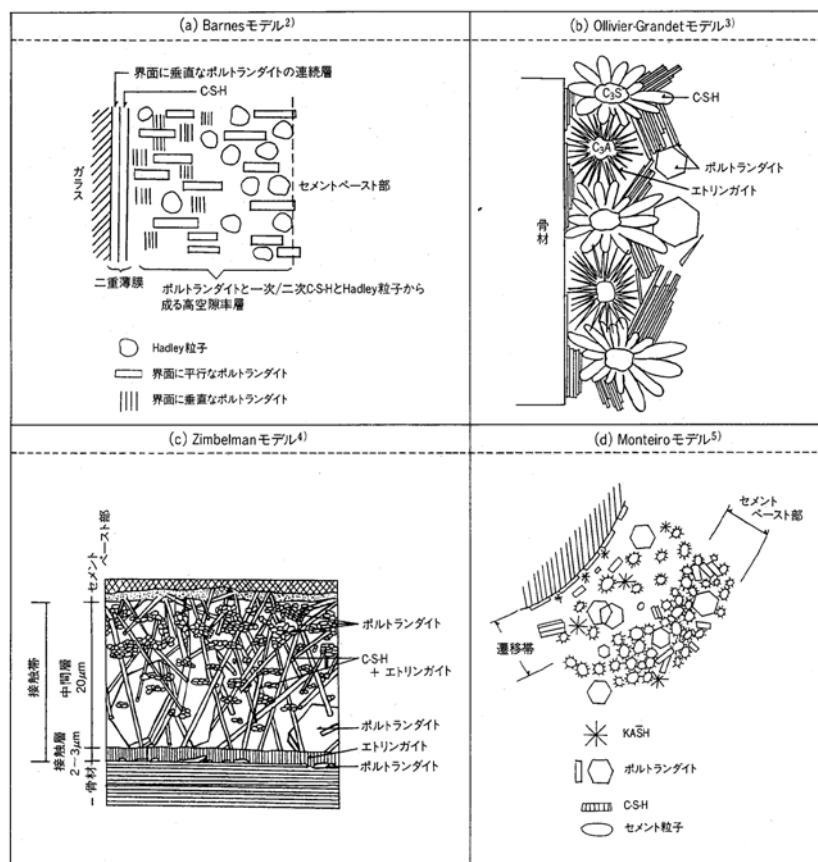


図7.1 既往研究の遷移帯の構造モデル<sup>7.2),7.6),7.7),7.8),7.9)</sup>

図 7.1 より、遷移帯は、ポルトランドセメントの水和で生成したポルトランダイト（水酸化カルシウム）等の水和物からなる空隙量の大きな部分であり、骨材表面から  $40\mu\text{m}$  以内の領域に形成される (7.1), (7.3)。

コンクリート硬化体中に占める遷移帯の体積は、骨材量および骨材径の影響を受ける。例えば、骨材径が大きくなるほど、あるいは水セメント比が高いほど、遷移帯は厚くなる。また、骨材量が多いほど、あるいは骨材径が小さいほど、コンクリート硬化体中に占める遷移帯の総体積は増加する (7.1), (7.3)。

遷移帯は、コンクリートの水密性および耐久性を確保する上での弱点となると考えられる。そのため 7 章では、ひび割れが通過する可能性の高い粗骨材の界面に、意図的に自己治癒材料（セメント系材料）を配置し、すなわちコーティング粗骨材を用いることで、コンクリートのひび割れ自己治癒性能を向上させることを主な開発目的とした。

図 7.2 にコーティング粗骨材を用いたコンクリートのひび割れのイメージを示す。

図 7.2 より、ひび割れが通過する場所（ひび割れ断面）に自己治癒材料（未水和のセメント系材料等）を意図的に選択的配置することが可能になれば、水が供給された際にひび割れを効果的に自己治癒させることが期待できる。

また 7 章では、自己治癒材料としてセメント系材料（未水和セメント、膨張成分等を含む）をコーティングした粗骨材を用いたコンクリートをレディーミクストコンクリート工場（生コン工場と略記）において連続製造することを想定し、連続製造プロセスの検討を行った。

この連続製造プロセスを検討した理由は、コンクリートに必要とされる大量のコーティング粗骨材をあらかじめ製造し、さらに生コン工場にデリバリーすることが、許容コストおよび生コン工場の保有設備の観点から現実的ではないと考えられたためである。

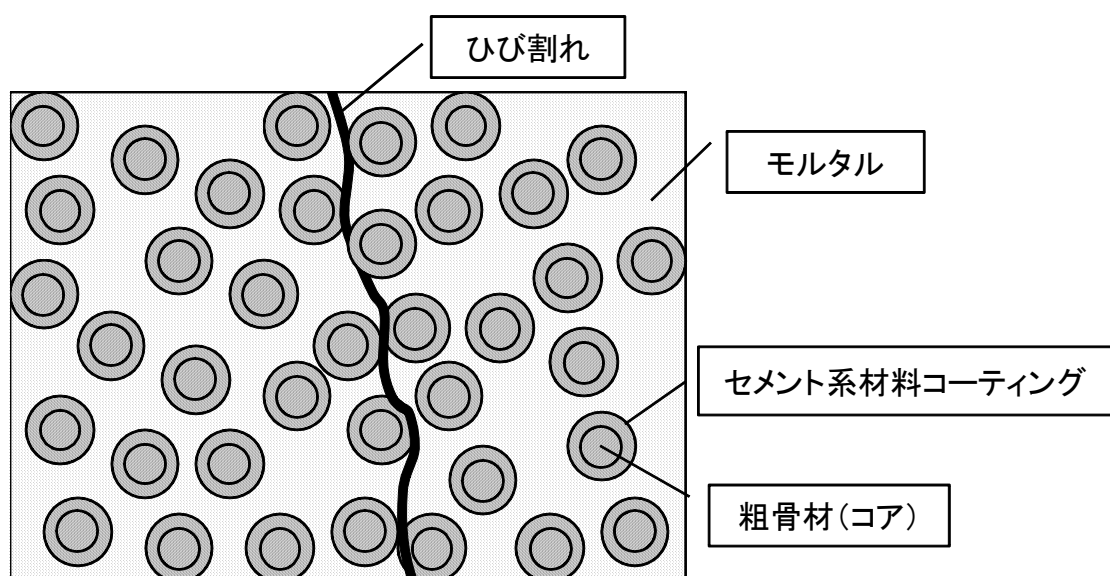


図 7.2 コーティング粗骨材を用いたコンクリートのひび割れのイメージ

表 7.1 に「混和材型の自己治癒材料を生コン工場に適用した場合に想定される課題」を示す。

表 7.1 より、混和材型の自己治癒材料（4章：造粒物，6章：コーティング細骨材，7章：コーティング粗骨材）を生コン工場に適用した場合、「製造コスト，物流コスト，工場設備上の制約」が，自己治癒コンクリートの商業製造を実現する上での課題になると考えられる。7章では，これら課題を解決するため連続製造プロセスの要素技術の開発を行った。

図 7.3 に生コン工場におけるコーティング粗骨材を用いた自己治癒コンクリートの連続製造プロセス（製造フロー例）を示す。

表 7.1 混和材型の自己治癒材料を生コン工場に適用した場合に想定される課題

課題	項目	具体的な問題点
1	製造コスト	造粒およびコーティングは，3章で述べたとおり，専用装置を用いた半湿式工程が必要となり，製造能力が低い → <b>高コスト</b>
2	物流コスト	混和材型の自己治癒材料（粉体，造粒物，コーティング骨材）は，保管，包装，輸送等のコスト別途必要 → <b>高コスト</b>
3	工場設備上の制約	生コン工場の設備上の制約あり（予備サイロ，供給装置，計量器等に余裕がない），新たな設備投資 → <b>高コスト</b>

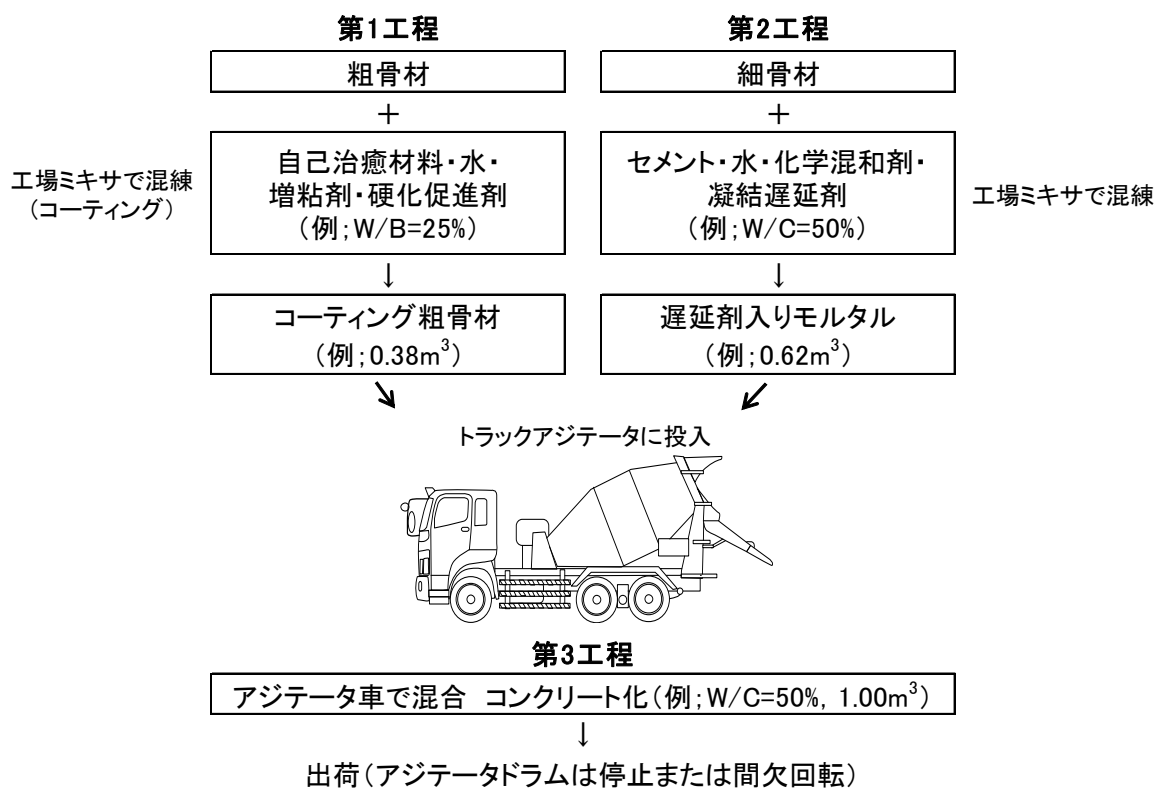


図 7.3 生コン工場におけるコーティング粗骨材を用いた自己治癒コンクリートの連続製造プロセス（1m<sup>3</sup>分の製造フロー）の例

図 7.3 より、この製造プロセス（製造フロー）は、表 7.1 に挙げた各課題を解決するため、生コン工場が常備する設備および材料を最大限活用する方法である。

表 7.2 に生コン工場におけるコーティング粗骨材を用いた自己治癒コンクリートの連続製造プロセスの設備および材料の概要を示す。

表 7.2 および図 7.3 より、使用する生コン工場の常備設備は、サイロ、供給系、ミキサ、トラックアジテータ（複数台）等である。また、使用する生コン工場の常備材料は、セメント、混和材、骨材、水、化学混和剤等である。

外部から持ち込む必要のある材料は、第 1 工程では、粗骨材のコーティング材料のエッセンス（自己治癒材料；セメント系材料、増粘剤、硬化促進剤）があり、第 2 工程では、モルタル用の凝結遅延剤がある。これらの合計使用量は、製造する自己治癒コンクリートの種類（性能）にもよるが、40～100kg/m<sup>3</sup>程度と比較的少量と見積もられる。

つまり、この連続製造プロセスは、最小限の材料のみ生コン工場へ持ち込み、基本的に工場常備の設備および材料を用いて自己治癒コンクリートを製造する方法である。そのため、混和材型自己治癒材料の製造およびデリバリーが不要になり、表 7.1 の課題を解決可能となる。特に、輸送コスト、生コン工場の固定費（自己治癒材料がサイロを占有することによる設備費、材料入れ替えに伴うコスト）を低減できる点は、大きいと考えられる。

表 7.2 生コン工場におけるコーティング粗骨材を用いた自己治癒コンクリートの連続製造プロセスの設備および材料の概要

使用設備	<p>生コン工場の常備設備一式</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・サイロ（骨材用、セメント用、混和材用、化学混和剤用）</li> <li>・供給系（ベルトコンベア、圧送系、計量器、ホッパー等）</li> <li>・ミキサ</li> <li>・トラックアジテータ（複数台）等</li> </ul>
使用材料	<p>生コン工場の常備材料一式</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・セメント（ポルトランドセメント、混合セメント）</li> <li>・混和材（膨張材、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等）</li> <li>・骨材（粗骨材、細骨材）</li> <li>・水</li> <li>・化学混和剤（SP 等の減水剤、AE 剤）等</li> </ul>
外部から持ち込む必要のある材料	<p>第 1 工程：粗骨材のコーティング材料（自己治癒材料）エッセンス</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・セメント系材料（使用量：数十 kg/m<sup>3</sup>、種類等による）</li> <li>・増粘剤（使用量：1kg 未満/m<sup>3</sup>）</li> <li>・硬化促進剤（使用量：数 kg/m<sup>3</sup>）</li> </ul> <p>投入方法：セメント系材料＝小型投入装置使用 or 手投入 増粘剤、硬化促進剤＝セメント系材料にプレミックス可</p> <p>第 2 工程：モルタル用凝結遅延剤（使用量：1kg 前後/m<sup>3</sup>） ※化学混和剤の供給系を利用＝SP にプレミックス可</p>

表 7.3 に生コン工場におけるコーティング粗骨材を用いた自己治癒コンクリートの連続製造プロセスの各工程の概要を示す。

図 7.3 および表 7.3 より，第 1 工程では，ミキサ（強制二軸式等）に粗骨材，粉体として工場常備セメント+持ち込んだコーティング材料エッセンス（セメント系材料，増粘剤，硬化促進剤等），水を投入し，約 2 分間攪拌して粗骨材表面に W/B=25%のペーストをコーティングする。この後，コーティング粗骨材をトラックアジテータ（以下，アジ車と略記）に排出する。アジ車は，ドラムを低速回転（約 1rpm）させながら待機し，その間に硬化促進剤の作用を利用して粗骨材表面のペースト（コーティング）を硬化させる。

表 7.3 生コン工場におけるコーティング粗骨材を用いた自己治癒コンクリートの連続製造プロセスの各工程の概要

第 1 工程	<ul style="list-style-type: none"> <li>・工場ミキサに粗骨材，粉体（工場常備セメント+持ち込みセメント系材料エッセンス，増粘剤，硬化促進剤等），水を投入し，約 2 分間攪拌してコーティング粗骨材製造。直ちにアジ車へ排出</li> <li>・コーティングの W/B=25%が目安（SP 不使用）</li> <li>・増粘剤：3 章の 3.2.5 に示したように粉体相互の付着力を上げてコーティング効率上げる MC 系増粘剤の場合：セメント系材料×0.3%添加</li> <li>・硬化促進剤：セメント水和反応を促進し短時間でコーティングを定着させる。硫酸塩系の場合：セメント系材料×固形分 3~5%添加（温度により調節）</li> <li>・コーティング粗骨材の製造量：最終的に製造するコンクリート容積の 38vol% 程度（通常コンクリートの粗骨材容積と同じ）</li> </ul>
第 2 工程	<ul style="list-style-type: none"> <li>・工場ミキサ（第 1 工程後，洗浄未実施）に細骨材，セメント，水，SP，凝結遅延剤を投入し，約 2 分間攪拌して遅延剤入りモルタル製造。第 1 工程のコーティング細骨材を積んだアジ車に排出</li> <li>・モルタルの W/C=50%（通常のコンクリートの W/C 同一）</li> <li>・SP：第 1 工程で用いた増粘剤の影響を低減するため，通常のコンクリートより増量：C×1%前後（温度により調節）</li> <li>・凝結遅延剤：第 1 工程で用いた硬化促進剤の影響を低減するため添加：オキシカルボン酸系超遅延剤の場合：C×0.1~1%添加（温度により調節）</li> <li>・遅延剤入りモルタル製造量は，最終的に製造するコンクリート容積の 62vol% 程度（空気量込み，通常コンクリートのモルタル容積と同じ）</li> </ul>
第 3 工程	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アジ車のドラムを 1 分間高速回転（約 10rpm）し，コーティング粗骨材と遅延剤入りモルタルを混合してコンクリート化。その後，ドラム停止または低速で間欠回転（約 1rpm）しつつ，打設現場へデリバリー</li> </ul>
想定製造能力	約 20m <sup>3</sup> /h（3m <sup>3</sup> ミキサ使用，1 バッチ 2m <sup>3</sup> ，10 バッチ/h，アジ車 10 台の場合）
目標コスト	ベース生コン価格の 1.5~2 倍程度（持ち込む材料の種類，使用量による）

第 2 工程では、ミキサ（第 1 工程後、洗浄は行わない）に細骨材、セメント、水、化学混和剤、凝結遅延剤を投入し、約 2 分間攪拌する。練上がった遅延剤入りモルタル W/C=50%（通常のコンクリートの W/C と同一、SP を多めに添加して高流動化）を、コーティング細骨材を積んだアジ車に排出する。

第 3 工程では、アジ車のドラムを約 1 分間高速回転（約 10rpm）させて、コーティング粗骨材および遅延剤入りモルタルを混合し、コンクリート化する。

この連続製造プロセスにおける技術的に重要な点は、以下の 3 点である。

- ① 第 1 工程において、増粘剤および硬化促進剤の作用を利用してコーティング粗骨材を生コン工場で製造し、かつアジ車（複数台数使用、ドラム回転継続）にストックしている間にコーティングを硬化（定着）させる点
- ② 第 2 工程において、第 1 工程のコーティング粗骨材に用いた増粘剤および硬化促進剤の影響を低減するため、モルタルに対して、高性能 AE 減水剤（SP）を増量すること、および凝結遅延剤を添加することで、コンクリートとした際の流動性低下を防ぐ点
- ③ 第 3 工程でアジ車をミキサとして利用し、コンクリート化する点
  - ※ コーティング粗骨材の製造量：最終的に製造するコンクリート容積の 38vol% 程度（通常コンクリートの粗骨材容積と同じ）
  - ※ 遅延剤入りモルタルの製造量：最終的に製造するコンクリート容積の 62vol% 程度（空気量込み、通常コンクリートのモルタル容積と同じ）

また、連続製造プロセスにおいて、想定される製造能力は、約 20m<sup>3</sup>/時間（生コン工場：公称容量 3m<sup>3</sup> ミキサ使用、1 バッチ練混ぜ量 2m<sup>3</sup>、10 バッチ/時間、アジ車 10 台使用と仮定した場合）である。また、目標コストは、ベースの生コン価格の 1.5～2 倍程度（持ち込む材料の種類、使用量、製造効率等による）である。

この連続プロセスの利点は、混和材型の自己治癒材料（粉体、造粒物、コーティング骨材）が実用上（生コン工場のサイロ容量、供給能力等により）混和量の上限が存在するのに対して、コンクリートに使用する全ての粗骨材（単位粗骨材量；約 900～1000kg/m<sup>3</sup>）に対して、生コン工場においてコーティングを施すことが可能である点。さらにコーティングの材料構成およびコーティング量を任意に設定できる自由度の高さが挙げられる。

以上のように 7 章では、セメント系材料をコーティングした粗骨材および、それを用いたコンクリートの自己治癒性能を含む物性を検証した。さらに図 7.3 に示す生コン工場におけるコーティング粗骨材を用いた自己治癒コンクリートの連続製造プロセスを開発するための検討を行った。



## 7.2 実験概要

7章では、一般的なコンクリートミキサ（パン型強制式，二軸強制式）を用いて，粗骨材および無機系材料（セメント系材料）を混練することで，低水結合材比のペーストを粗骨材表面に選択的に配置（コーティング）することとした。

コーティング対象となる粗骨材は，一般的な砕石（硬質砂岩砕石 2005）を使用した。

表 7.4 に 7章の実験シリーズ別のコーティング粗骨材（材料）の概要を示す。

表 7.4 より，実験は，2つのシリーズに分割した。シリーズ 1 では，6章と同様に混和材型のコーティング粗骨材を作製し，20℃恒温で 1 週間養生後，コンクリートに混和して，その諸物性を検討した。

一方，シリーズ 2 では，図 7.3 に示す生コン工場における連続製造プロセスを想定した。すなわち，硬化促進剤を用いてコーティング粗骨材を作製し，凝結遅延剤入りモルタルと混合してコンクリート化し，その物性を検討した。ただし，シリーズ 2 では，実際の生コン工場ではなく，公称容量 0.1m<sup>3</sup> の二軸強制ミキサ（生コン工場ミキサ模擬）および公称容量 1m<sup>3</sup> の小型アジテータ（アジ車を模擬）を用いて，1 バッチ練混ぜ量 0.3m<sup>3</sup> の自己治癒コンクリートを製造した。

表 7.4 より，粗骨材のコーティング材料は，主材として 3 種類のセメントを含む無機系材料（6章で使用した：A=アルミナセメント+水酸化カルシウム，B=早強ポルトランドセメント+無水石膏）に加えて，新たに C1，C2=ポルトランドセメント+膨張材等）を使用した。また，助剤としてシリーズ 1 は，高性能 AE 減水剤，増粘剤，硬化促進剤を使用し，シリーズ 2 は，増粘剤，硬化促進剤を使用した。なお，シリーズ 2 においては，コーティングの硬化（定着）時間を短縮するため，凝結遅延効果をもつ高性能 AE 減水剤（ポリカルボン酸系）は，使用しなかった

シリーズ 1 および 2 いずれも，コーティング粗骨材を用いて W/C=50.0%のコンクリートとし，フレッシュ性状，圧縮強度，ひび割れの自己治癒性能を比較検討した。ひび割れ自己治癒性能は，φ 50mm×h100mm 円柱試験体を用いた通水試験で評価を行った。

また，シリーズ 1 の通水試験後のひび割れ部に生成した水和物の分析を行った。

表 7.4 7章のシリーズ別のコーティング粗骨材（材料）の概要

Series	コーティング粗骨材	コーティング材料	
		主材	助剤
1	混和材型 (作り置きタイプ)	A : アルミナセメント+水酸化カルシウム B : 早強ポルトランドセメント+無水石膏	AD1 : 高性能 AE 減水剤+増粘剤
		C1 : ポルトランドセメント+膨張材等	AD2 : 高性能 AE 減水剤+増粘剤+硬化促進剤
2	連続製造プロセス (生コン工場想定)	C2 : ポルトランドセメント+膨張材等	AD3 : 増粘剤+硬化促進剤

### 7.3 シリーズ1：混和材型コーティング粗骨材を用いたコンクリート

#### 7.3.1 使用材料

表 7.5 にコーティング粗骨材およびコンクリートの材料を示す。

表 7.5 より、硬質砂岩碎石をコア材料として 3 種類のコーティング材料（主材，助剤，水）を加えてコーティングしたもの（G-A-C，G-B-C，G-C1-C）の計 3 種類を作製した。

コンクリート用の材料は，5 章で使用したのと同じ，普通ポルトランドセメント，陸砂，硬質砂岩碎石 2005，高性能 AE 減水剤を使用した。

表 7.5 シリーズ1の材料

材料	種類	密度(g/cm <sup>3</sup> )	その他の物性等	記号(材料構成 mass%)			
粗骨材 コーティング用	粗骨材	硬質砂岩碎石2005	表乾 2.64	吸水率=0.7%, FM=6.61	G	G-A-C	
	コーティング A	アルミナセメント	3.02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =55%, 比表面積=4500cm <sup>2</sup> /g	AC (56)		G-B-C
		水酸化カルシウム	2.37	JIS R 9001特号消石灰, CaO=75%	CH (24)		
		上水道水	1.00	—	W (19)		
		増粘剤+高性能減水剤	0.95	MC系増粘剤+ポリカル系減水剤	AD1 (1)		
	粗骨材	硬質砂岩碎石2005	表乾 2.64	吸水率=0.7%, FM=6.61	G	G-C1-C	
	コーティング B	早強ポルトランドセメント	3.13	C <sub>3</sub> S=66%, 比表面積=4400cm <sup>2</sup> /g	HC (56)		
		無水石膏	2.97	SO <sub>3</sub> =56%, 比表面積=6800cm <sup>2</sup> /g	AN (24)		
		上水道水	1.00	—	W (19)		
		増粘剤+高性能減水剤	0.95	MC系増粘剤+ポリカル系減水剤	AD1 (1)		
	粗骨材	硬質砂岩碎石2005	表乾 2.64	吸水率=0.7%, FM=6.61	G	G-C1-C	
	コーティング C1	ポルトランドセメント, 膨張材等	約3	無機系材料	バインダ (77)		
上水道水		1.00	—	W (20)			
	増粘剤+硬化促進剤	約2	MC系増粘剤+硫酸塩系硬化促進剤	AD2 (3)			
コンクリート用	セメント	普通ポルトランドセメント	3.15	C <sub>3</sub> S=52%, 比表面積=3400cm <sup>2</sup> /g	OPC		
	水	上水道水	1.00	—	W		
	細骨材	陸砂	表乾 2.57	吸水率=2.2%, FM=2.65	S		
	粗骨材	硬質砂岩碎石2005	表乾 2.64	吸水率=0.7%, FM=6.61	G		
	化学混和剤	高性能AE減水剤	1.02	ポリカルボン酸系, 低空気連行型	SP		

#### 7.3.2 コーティング粗骨材の材料構成

表 7.6 にコーティング粗骨材の材料構成を示す。

表 7.5 および表 7.6 よりコーティング粗骨材のコーティングおよび粗骨材の質量比は，すべて 11.7%とした。また，コーティングの水結合材比は，すべて 25.0%とした。

表 7.6 コーティング粗骨材の材料構成

種類	コーティング/ [粗骨材+コーティング] (%)	コーティング/ 粗骨材 (%)	コーティングの [W+AD]/結合材 (%)	材料構成 (mass%)											
				粗骨材	コーティングA				コーティングB				コーティングC1		
					G	AC	CH	W	AD1	HC	AN	W	AD1	B	W
G-A-C	10.5	11.7	25.0	89.5	5.9	2.5	2.0	0.1	—	—	—	—	—	—	—
G-B-C					—	—	—	—	5.9	2.5	2.0	0.1	—	—	—
G-C1-C					—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.2	2.0

### 7.3.3 粗骨材のコーティング方法

表 7.5 の材料および表 7.6 の材料構成で、硬質砂岩碎石 (G) に 3 種類のコーティング材料 (セメント系材料, 水, 助剤) を加えてコンクリート用ミキサで混練し, 3 種類のコーティング粗骨材 (G-A-C, G-B-C, G-C1-C) を作製した。

コーティングは, 20℃恒温にてコンクリート用パン型強制ミキサ (公称容量 0.05m<sup>3</sup>, パン内径=φ700mm×深さ 300mm, モータ出力 3.7kW) を使用し, 回転数 40rpm, 材料仕込み量を 1 バッチ 30kg の条件で行った。材料は, ミキサに表乾状態の粗骨材, 水, コーティング材料の順で投入し, 2 分間混練してコーティングを行った。

作製したコーティング細骨材は, 自重によって圧密され, 粒子同士が癒着することを防ぐため, 縦 900mm×横 550mm×厚さ 0.1mm のポリエチレン製の袋の中に入れ, 薄く拡げた状態で密封し, 20℃恒温で 7 日間養生した。

写真 7.1 にパン型強制ミキサを用いたコーティング粗骨材 (G-A-C) の作製例を示す。

写真 7.2 に粗骨材 (G), コーティング粗骨材 A (G-A-C) および B (G-B-C) を示す。



写真 7.1 パン型強制ミキサを用いたコーティング粗骨材 (G-A-C) の作製例



写真 7.2 左から粗骨材 (G), コーティング粗骨材 A (G-A-C), コーティング粗骨材 B (G-B-C)

### 7.3.4 コンクリート配合

表 7.7 にコンクリート配合を示す。

表 7.7 により、ベースコンクリートは、4 章で使用した生コン工場の配合を参考とし、W/C=49.0% (W=171kg/m<sup>3</sup>)、呼び強度 33N/mm<sup>2</sup>、目標スランプ 21±3cm、目標空気量 4.5±1.5%とした。

表 7.5 の材料および表 7.7 の配合を用いてコンクリートを練り混ぜた。コーティング粗骨材は、粗骨材 (953kg/m<sup>3</sup>) と全量置換した。なお、コーティング粗骨材 953kg/m<sup>3</sup> に含まれるコーティング材料は 100kg/m<sup>3</sup> (セメント系材料 80kg/m<sup>3</sup>+水等 20kg/m<sup>3</sup>) である。

この際、コーティング粗骨材 (密度 2.60~2.62g/cm<sup>3</sup>) の密度は、粗骨材と同一とみなして配合修正は行わなかった。高性能 AE 減水剤は、固形分も含め練混ぜ水の一部とみなした。

表 7.7 シリーズ 1 のコンクリート配合

No.	種類 (コンクリート中のコーティング材料:kg/m <sup>3</sup> )	W/C (%)	s/a (%)	目標 Air (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						SP 添加量 (C×%)	
					W	C	S	G				
						OPC		G	G-A-C	G-B-C		G-C1-C
1	プレーン	49.0	41.2	4.5	171	349	702	953	-	-	-	0.4
2	G-A-C (A:100)							-	953	-	-	
3	G-B-C (B:100)							-	-	953	-	1.0
4	G-A-C (A:50) G-B-C (B:50)							-	476.5	476.5	-	
5	G-C1-C (C1:100)							-	-	-	953	

### 7.3.5 コンクリートの試験方法

コンクリートは、20℃恒温室にて公称容量 0.05m<sup>3</sup>の二軸強制ミキサ (モータ出力 3.7kW) を使用し、1 バッチの練混ぜ量を 0.03m<sup>3</sup>、練混ぜ時間 120 秒間とした。

練上り後、直ちに温度、スランプ (JIS A 1101)、空気量 (JIS A 1128) を測定した。さらに φ100mm×h200mm 円柱供試体を作製し、所定の材齢まで 20℃で封かん養生し、圧縮強度試験 (JIS A 1108) および通水試験を行った。圧縮強度の試験材齢は、7 日、28 日、91 日とした。なお、供試体数は、全ての試験において N=3 とした。

円柱供試体を用いた通水試験方法は、4 章および 5 章とほぼ同様の方法としたが、通水開始材齢は 91 日とし、連続通水条件で供試体数は N=3 とした。

さらに粉末 X 線回折 (XRD) により、コーティングの原料 (未水和のセメント系材料)、コーティング粗骨材から採取したコーティング、通水 28 日後の円柱供試体のひび割れ部から採取した析出物 (供試体底面および供試体を再割裂した粗骨材界面から採取) の結晶性鉱物の同定を行った。

### 7.3.6 コンクリートの試験結果

表 7.8 にフレッシュ性状および圧縮強度を示す。コーティング粗骨材を使用したコンクリートの練混ぜに問題はなかった。

コーティングを行った粗骨材は、コーティングに残存する未水和セメントおよび増粘剤の影響でスランプロスが大きくなるため、高性能 AE 減水剤を C×1.0%まで増やすことでプレーン同等のスランブを確保できた。空気量も、目標範囲内であり問題はなかった。

圧縮強度は、コーティング粗骨材を用いた場合、6章で述べたコーティング細骨材を用いた場合と同様に、いずれもプレーンより高くなった。これは、コーティングに残存する未水和のセメント系材料の影響と考えられる。特に No.3 の強度が高いのは、残存する未水和の早強ポルトランドセメントおよび無水石膏の影響と考えられる。

図 7.4 に通水試験結果を示す。試験結果は、透水開始から 1 時間後の透水量を基準とし、透水比で表した。

図 7.4 より、いずれの配合も透水開始から 7 日間で透水比は大きく低下した。コーティング粗骨材を用いた配合は、いずれもプレーンより透水比が低く推移した。特に No.4 (G-A-C+G-B-C) は、初期の透水比の低下が最も大きく、28 日目で透水比 0.03 まで低減された。

表 7.8 シリーズ 1: コンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度

No.	種類 (コンクリート中のコーティング材料:kg/m <sup>3</sup> )	SP 添加量 (C×%)	フレッシュ性状			圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )		
			温度 (°C)	Air (%)	スランブ (cm)	7日	28日	91日
1	プレーン	0.4	20	4.9	20.5	30.1	35.5	41.1
2	G-A-C (A:100)	1.0	20	5.4	18.5	33.9	38.1	43.1
3	G-B-C (B:100)		20	6.0	19.5	40.8	52.7	59.8
4	G-A-C (A:50) G-B-C (B:50)		20	6.0	19.5	36.6	43.0	47.2
5	G-C1-C (C1:100)		20	5.1	21.0	37.5	43.1	50.3

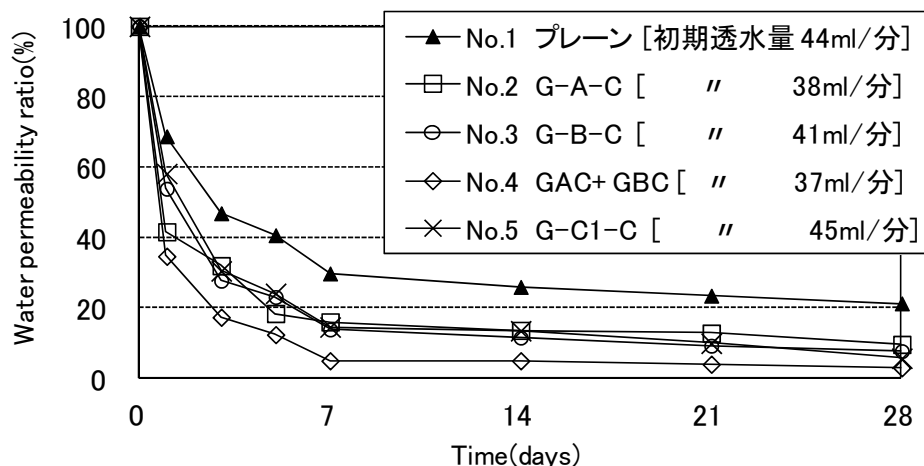


図 7.4 コーティング粗骨材を用いたコンクリートの通水試験結果 (連続通水, N=3 平均)



### 7.3.7 コーティングおよび水和生成物の分析

写真 7.3～7.5 に、通水試験前後の No.4 コンクリート (G-A-C+G-B-C) の円柱供試体底面のひび割れ部の様子を示す。コーティング粗骨材 A～C を用いた配合は、いずれも写真 7.4 および写真 7.5 に示すように供試体底部のひび割れ部が白色析出物で覆われていた。

これらひび割れ部に生成した水和物の分析を行った。通水開始 28 日後に円柱供試体ひび割れ面を再度割裂し、ひび割れ破断面 (主に粗骨材界面部分) および供試体底面に生じた白色生成物をステンレス製スパチュラおよびワイヤーブラシで研掃しながら採取し、粉末 X 線回折 (XRD) により結晶性鉱物の同定を行った。

また、比較用としてコーティング材料に用いた 5 種類の原料の XRD 分析を行った。またコーティング A～C そのものについても XRD による分析を行った。

コーティング A～C の分析用試料採取方法は、コーティング粗骨材の表面をステンレス製スパチュラおよびワイヤーブラシで研掃しながら採取した。分析用試料の前処理は、アセトンを用いて 24 時間水和停止を行った後、アセトンを除去、その後、エトリンナイト等の不安定な水和生成物の変質を少なくするため、試料をガラスデシケータに入れて循環式アスピレータを用いて減圧し、約 10～20hPa で 6 時間乾燥した。

分析試料は、通水試験後の No.2～5 コンクリートのひび割れ部 (再割裂面、供試体底面) の各 2 箇所から採取した白色析出物 8 種類、比較用の未水和セメント系材料 (コーティング原料 5 種、コンクリートに使用した OPC) 6 種類、コンクリートに混和する前のコーティング粗骨材 A～C から採取したコーティング部分 3 種類の合計 17 種類とした。



写真 7.3 通水試験前の No.4 (G-A-C+G-B-C) の円柱供試体底面のひび割れ部



写真 7.4 通水試験後の No.4 (G-A-C+G-B-C) の円柱供試体底面のひび割れ部



写真 7.5 No. 4 (G-A-C+G-B-C) の円柱供試体割裂断面 (左：通水前, 右：通水後)

表 7.9 に XRD による結晶性鉱物の定性分析結果 (骨材由来の石英等は割愛) を示す。

表 7.9 より, 比較用の未水和セメント系材料, コーティング部分の定性分析結果は, 6 章で述べた表 6.8 の結果と同様であった。コーティングは, 未水和セメントおよびその水和物が同定された。これらがひび割れの自己治癒に寄与した可能性が考えられる。

通水試験後のコンクリートのひび割れ部の析出物は, No.4 および No.5 の割裂断面からは, エトリンガイトがわずかに同定された。これは 6 章の結果と同様に G-A-C に残存する CA および  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_{13}$  等のカルシウムアルミネート水和物と, G-B-C に残存する石膏が反応して生成したものと考えられる。

表 7.9 XRD による結晶性鉱物の定性分析結果

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	$CaO \cdot Al_2O_3$	◎					△											
$C_{12}A_7$	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	△																
Gehlenite	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	△					×											
Calcium titanate	$CaO \cdot TiO_2$	△																
Hydrogarnet	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$						○			△				×				
Hydrocalumite	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$						△											
Gibbsite	$Al(OH)_3$						△											
Portlandite	$Ca(OH)_2$		◎				×	◎	◎			×		×		×		
$C_3S$	$3CaO \cdot SiO_2$			◎		○	◎	○	△									
$C_2S$	$2CaO \cdot SiO_2$			△		○	○	△	○									
$C_3A$	$3CaO \cdot Al_2O_3$			△		△	△											
Anhydrite	$CaSO_4$				◎	○		◎	◎			△		×		△		
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$			△		△	△	○	△			×		×		×		
Ettringite	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$							△	○			×		△		△		
Calcite	$CaCO_3$						△	△	○	△	×	◎	△	◎	△	◎	△	◎

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



一方、No.2～5の供試体底面の析出物は、いずれも  $\text{CaCO}_3$  と同定された。これは、コーティング等から溶脱したポルトランドイト（水酸化カルシウム）が炭酸化されて生成したと考えられる。

#### **7.3.8 シリーズ1のまとめ**

以上のように、セメント系材料を粗骨材表面にコーティングした粗骨材（混和材型）を使用したコンクリートは、材齢 91 日で開始したひび割れ通水試験において、プレーンコンクリートより透水比が低減された。これは、あらかじめ粗骨材にセメント系材料のコーティングを施したため、水の供給を受け、ひび割れ部の粗骨材界面において、未水和のセメント系材料および種々のセメント水和物が反応したためと考えられる。

## 7.4 シリーズ2：連続製造プロセスによるコーティング粗骨材を用いたコンクリート

### 7.4.1 使用材料

表 7.10 にシリーズ2 の連続製造プロセスによる第1工程（コーティング粗骨材）および第2工程（遅延剤入り高流動モルタル）の材料を示す。

表 7.10 より、第1工程において、硬質砂岩砕石にセメント系材料を含むコーティング材料 C2（W/B=25.0%）を加えてコーティング粗骨材（G-C2-C）を作製した。

第2工程において、普通ポルトランドセメント、細骨材、高性能 AE 減水剤、オキシカルボン酸系の凝結遅延剤を用いて遅延剤入り高流動モルタル（W/C=49.0%）を作製した。

表 7.10 シリーズ2 の材料

	材料	種類	密度(g/cm <sup>3</sup> )	その他の物性等	記号(構成mass%)	
第1工程 粗骨材コー ティング用	粗骨材	硬質砂岩砕石2005	表乾 2.64	吸水率=0.7%, FM=6.61	G	G-C2-C
	コーティング C2	ポルトランドセメント, 膨張材等	約3	無機系材料	バインダ (76)	
		上水道水	1.00	—	W (20)	
		増粘剤+硬化促進剤	約2	MC系増粘剤+硫酸塩系促進剤	AD3 (4)	
第2工程 遅延剤入り モルタル用	セメント	普通ポルトランドセメント	3.15	C <sub>3</sub> S=52%, 比表面積=3400cm <sup>2</sup> /g	OPC	
	水	上水道水	1.00	—	W	
	細骨材	陸砂	表乾 2.57	吸水率=2.2%, FM=2.65	S	
	化学混和剤	高性能AE減水剤	1.02	ポリカルボン酸系, 低空気連行型	SP	
	凝結遅延剤	超遅延剤	約2	オキシカルボン酸系遅延剤	Retarder	

### 7.4.2 第1工程：コーティング粗骨材の材料構成

表 7.11 に連続製造プロセスによるコーティング粗骨材の材料構成を示す。

表 7.10 および表 7.11 よりコーティング粗骨材のコーティング C2 と粗骨材の質量比は、15.7%とした。また、コーティングの水結合材比は、25.0%とした。

なお、コーティング C2 は、7.3 のシリーズ1 で使用したコーティング C1 の材料構成（セメント系材料、硬化促進剤の混合比率）を変えたものである。また、シリーズ2 は、連続プロセスで自己治癒コンクリートを製造する際に、コーティング粗骨材からコーティングが脱落等によってロスすることを考慮し、コーティングの量をシリーズ1 の1.5倍（コンクリート中のコーティングの量=150kg/m<sup>3</sup>）とした。

表 7.11 連続製造プロセスによるコーティング粗骨材の材料構成

種類	コーティング/ [粗骨材+コーティング] (%)	コーティング /粗骨材 (%)	コーティングの [W+AD]/結合材 (%)	材料構成(mass%)			
				粗骨材		コーティングC2	
				G	B	W	AD2
G-C2-C	15.7	18.7	25.0	84.3	11.9	3.1	0.7

### 7.4.3 第1工程：コーティング粗骨材の製造方法

表 7.10 の材料および表 7.11 の材料構成で、硬質砂岩砕石 (G) にコーティング材料を加えてコンクリート用ミキサで混練し、コーティング粗骨材 (G-C2-C) を作製した。

写真 7.6 に強制二軸ミキサを用いたコーティング粗骨材 (G-C2-C) の作製例を示す。

写真 7.7 に 1 m<sup>3</sup> 小型アジテータ (アジ車を模擬) を示す。

写真 7.6 より、コーティングは、生コン工場を想定して二軸強制ミキサ (公称容量 0.1 m<sup>3</sup>, モータ出力 5.5 kW) を使用し、1 バッチ 150 kg, 混練時間 2 分間の条件で行った。材料は、ミキサに表乾状態の粗骨材、水、コーティング材料の順で投入し、2 分間混練してコーティングを行った。コーティングは、2 バッチ繰り返してコーティング粗骨材を合計 300 kg (約 0.114 m<sup>3</sup>) 作製した。作製したコーティング粗骨材は、ミキサから排出し 2t フォークリフトを用いて、写真 7.7 の小型アジテータ (公称容量 1 m<sup>3</sup>, モータ出力 7.5 kW) に投入した。



写真 7.6 第1工程 コーティング粗骨材 (増粘剤+硬化促進剤を使用) の製造



写真 7.7 1 m<sup>3</sup> 小型アジテータ (トラックアジテータを模擬)

#### 7.4.4 第2工程：凝結遅延剤入り高流動モルタルの材料構成

表 7.12 に凝結遅延剤入り高流動モルタルの材料構成を示す。

表 7.10 および表 7.12 より、凝結遅延剤入り高流動モルタルの水セメント比は、49.0%とした。また、第 1 工程で製造したコーティング粗骨材に含まれる増粘剤および硬化促進剤の影響を低減するため、高性能 AE 減水剤 (SP) の添加量は、 $C \times 1.00\%$ とし、凝結遅延剤の添加量は、 $C \times 0.15\%$ とした。

表 7.12 凝結遅延剤入り高流動モルタルの材料構成

種類 (コンクリート中のコーティング材料: kg/m <sup>3</sup> )	W/C (%)	s/a (%)	目標 Air (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				SP 添加量 (C×%)	凝結遅延剤添加量 (C×%)
				W	C	S	G※		
					OPC		G-C2-C		
G-C2-C (C2:150)	49.0	41.2	4.5	171	349	702	953	1.00	0.15

※コーティング粗骨材は、第3工程のアジテータ内で混合

#### 7.4.5 第2工程：凝結遅延剤入り高流動モルタルの製造方法

表 7.10 の材料および表 7.12 の材料構成で、二軸強制ミキサを用いて遅延剤入り高流動モルタルを製造した。

写真 7.8 に強制二軸ミキサを用いた凝結遅延剤入り高流動モルタルの製造例を示す。

モルタルは、生コン工場における製造を想定して第 1 工程で使用したミキサを洗浄せず、そのまま継続使用して練混ぜを行った。材料は、ミキサに表乾状態の細骨材、普通ポルトランドセメント、高性能 AE 減水剤および凝結遅延剤を溶かした上水道水の順で投入し、2 分間混練してモルタルを製造した。凝結遅延剤入り高流動モルタルは、2 バッチ繰り返して合計 390kg (約 0.186m<sup>3</sup>, 空気量 4.5%込み) 作製した。

凝結遅延剤入り高流動モルタルは、ミキサから排出して 2t フォークリフトを使用して写真 7.7 の 1m<sup>3</sup> 小型アジテータに投入した。なお、第 1 工程のコーティング粗骨材と第 2 工程のモルタルを混合するまでの作業間隔は、約 40 分間であった。



モルタルの材料とミキサ



練上り直後の遅延剤入り高流動モルタル

写真 7.8 凝結遅延剤入り高流動モルタルの製造



### 7.4.6 第3工程：連続製造プロセスによる自己治癒コンクリート製造

7.4.4で製造したコーティング粗骨材および7.4.5で製造した遅延剤入り高流動モルタルを小型アジテータで混合し、連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートを製造した。

表 7.13 に連続製造プロセスにより製造した自己治癒コンクリートの配合を示す。

写真 7.9 に連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートの製造例を示す。

1m<sup>3</sup>小型アジテータに投入した第1工程のコーティング粗骨材 300kg (約 0.114m<sup>3</sup>) および第2工程の遅延剤入り高流動モルタル 390kg (約 0.186m<sup>3</sup>, 空気量 4.5%込み) は、ドラムを1分間高速回転 (約 10rpm) させて、コンクリート化 (690kg, 約 0.3m<sup>3</sup>) した。

コンクリート化した直後に約 0.05m<sup>3</sup>排出して、コンクリートの温度、スランプ、空気量を測定し、通水試験用の円柱供試体を作製した。この後、小型アジテータのドラムを30分間停止させた後、低速 (約 1rpm) で30分間回転させ、コンクリート化から60分後のコンクリートの温度、スランプ、空気量を測定し、通水試験用の円柱供試体を作製した。

表 7.13 連続製造プロセスにより製造した自己治癒コンクリートの配合

種類 (コンクリート中のコーティング材料:kg/m <sup>3</sup> )	W/C (%)	s/a (%)	目標 Air (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
				遅延剤入りモルタル			コーティング粗骨材
				W	C	S	G
					OPC		G-C2-C
G-C2-C (C2:150)	49.0	41.2	4.5±1.5	171	349	702	953



写真 7.9 連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートの製造の様子

#### 7.4.7 連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートの物性

表 7.14 に連続製造プロセスにより製造した自己治癒コンクリートの物性を示す。

写真 7.10 にコンクリート化直後および 60 分後のフレッシュ試験結果を示す。

表 7.14 より、外気温 14℃、コンクリート温度 18～19℃であった。スランプは、経時に関係なく約 24cm で目標範囲内にあり、分離もスランプロスもなく良好であった。空気量は、直後が 4.0%で目標範囲内にあり、60 分後は 3.3%とやや低下したが、問題はなかった。

圧縮強度は、すべての材齢において、コンクリート化直後に採取した供試体より、60 分後に採取した供試体の方が高かった。これは、アジテータで低速回転中に骨材どうしの摩擦等によりコーティング粗骨材からコーティングが脱落してモルタルに混入し、実質的な水結合材比が小さくなった影響と考えられる。

また、今回の試験範囲内では、第 1 工程のコーティング粗骨材に使用した増粘剤および硬化促進剤による悪影響（スランプ低下、こわばり、異常凝結等）は確認されなかった。また、第 2 工程のモルタルに使用した凝結遅延剤による悪影響（異常凝結、硬化不良、強度低下等）も確認されなかった。

表 7.14 連続製造プロセスにより製造した自己治癒コンクリートの物性

コンクリートの状態	SP 添加量 (C×%)	外気温 (°C)	フレッシュ性状				圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )			
			温度 (°C)	Air (%)	スランプ (cm)	スランプフロー (cm)	20℃封かん			40℃
							2日	7日	28日	28日
コンクリート化直後	1.0	14	19	4.0	24.0	47×46	12.8	31.9	40.9	49.0
60分後(ドラム回転30分間)		14	18	3.3	23.5	46×43	15.3	37.0	50.0	57.9
比較用プレーンコンクリート	0.6	20	21	4.2	20.5	—	14.5	32.3	41.3	47.6



写真 7.10 連続製造プロセスにより製造した自己治癒コンのフレッシュ試験結果  
(左：直後に採取したコンクリート，右：60 分後に採取したコンクリート)

#### 7.4.8 連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートの通水試験結果

図 7.5 に連続製造プロセスにより製造した自己治癒コンクリートおよび別途同一配合で作製したプレーンコンクリート (W/C=49.0%, 普通ポルトランドセメント, コーティングを行っていない粗骨材, 細骨材のみ使用) の通水試験結果を示す。

通水試験用の円柱供試体は, 20℃封かん養生では, 時間的な制約で長期材齢を確保することができなかつたため, 促進養生方法として, JIS A 1805「コンクリート生産工程管理用試験方法」を参考とし, 20℃恒温で 24 時間養生を行った後, 40±1℃の温水に鋼製簡易型枠に入れたまま浸漬 (型枠頭部のみ温水と接触) し, 27 日間促進養生を行った。

円柱供試体を用いた通水試験方法は, 4 章の 4.5 と同様の方法で行ない, 40℃封かん養生後, 材齢 28 日から通水試験を常時通水条件で行った。試験結果は, 透水開始から 1 時間後の透水量を基準とし, 透水比で表した。

図 7.5 より, いずれの配合も透水開始から 7 日間で透水比は低下し, 連続製造プロセス (コーティング粗骨材) で得られた 2 種類のコンクリートは, いずれもプレーンより透水比が低く推移した。ただし, 透水比は, 透水開始 21 日の時点で, 連続製造プロセスで直後に採取した供試体が約 8%, 60 分後に採取した供試体が約 15%であり, いずれも完全に止水はされなかつた。

連続製造プロセス (コーティング粗骨材) を用いた 2 種類のコンクリートのうち, 60 分後に採取した供試体の透水比は, プレーンより小さく推移したが, 直後に採取した供試体の透水比ほど低減されなかつた。

これは, アジテータの回転中にコンクリート中のコーティング粗骨材が骨材どうしの摩擦等を受けてコーティングが脱落した影響が考えられる。

つまり, ひび割れ部の骨材界面において水和反応に寄与する無機系材料 (コーティング) の量が減少したためと考えられる。

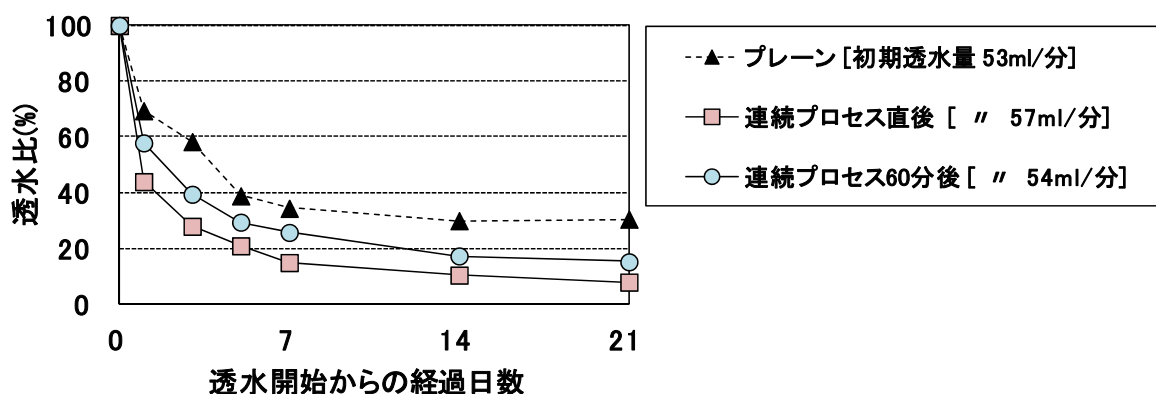


図 7.5 円柱供試体 (40℃温水養生 27 日間 材齢 28 日で通水開始) の通水試験結果 (連続通水, N=3 平均値)



写真 7.11 に、連続製造プロセスで製造したフレッシュコンクリート（直後および 60 分後）から、水洗（目開き 4.75mm のふるいに入れ、水を張ったバケツ内でパンニングしてモルタル除去）により分離回収したコーティング粗骨材（湿潤状態）を示す。

写真 7.12 に、コーティング粗骨材（第 1 工程で作製後未使用，40℃乾燥品），連続製造プロセスで製造したフレッシュコンクリート（直後および 60 分後）から、水洗により分離回収したコーティング粗骨材（40℃乾燥品）を示す。

写真 7.11 および写真 7.12 より、製造直後および 60 分後のフレッシュコンクリートから分離回収した粗骨材の表面には、コーティングが残存していることを確認した。コーティングの残存量を定量的に測定することはできなかったが、目視では、60 分後のコンクリートから回収した粗骨材は、コーティングが減少していることが確認された。



写真 7.11 水洗により分離回収したコーティング粗骨材（左：直後，右：60 分後）



コーティング粗骨材（未使用） 直後に水洗回収 60 分後に水洗回収

写真 7.12 コーティング粗骨材（40℃乾燥品）のコーティング残存状況



写真 7.13 および写真 7.14 に、40℃で 27 日間密封養生した円柱供試体の割裂面（通水試験前）を示す。

写真 7.13 より、プレーンコンクリートの粗骨材界面のペースト層（白色部分）の面積が少なかったのに対して、連続製造プロセスにより製造したコンクリートでは、粗骨材界面のコーティング=ペースト層（白色部分）の面積が明らかに大きいことが確認された。

写真 7.14 より、連続製造プロセスにより製造したコンクリートの粗骨材界面のペースト層（白色部分）の面積は、目視では、採取時間の違いは確認できなかった。

以上より、連続製造プロセスによる製造したコンクリートにおいて、自己治癒に寄与すると考えられる粗骨材界面のコーティングを残存させうることを確認した。



プレーンコンクリート      直後に採取した供試体      60分後に採取した供試体  
写真 7.13 40℃で 27 日間養生したコンクリートの割裂面（通水試験前）

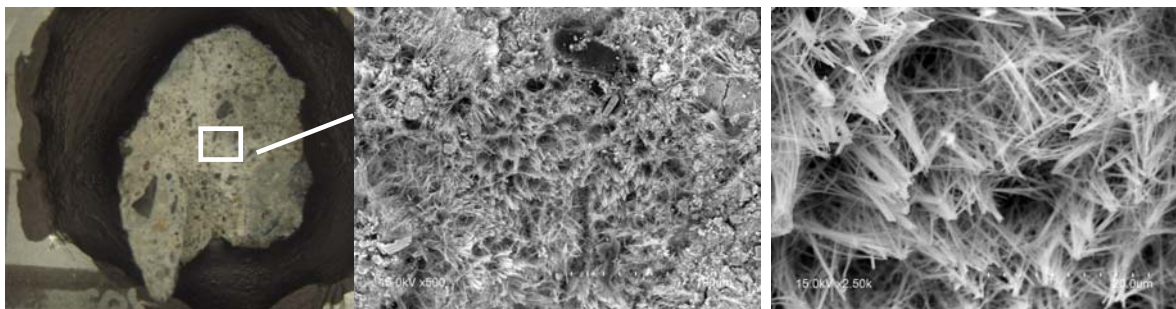


直後に採取した供試体      60分後に採取した供試体  
写真 7.14 40℃で 27 日間養生した連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートの割裂面

写真 7.15 から写真 7.16 に、通水試験 28 日後の円柱供試体のひび割れ部（再割裂面）の白色析出物の SEM 観察像を示す。

写真 7.15 および写真 7.17 より、通水試験後のひび割れ部（再割裂面）に骨材界面に針状のエトリンガイトの比較的大きな結晶が多数確認された。写真 7.16 より、エトリンガイトのほかに六角板状のモノサルフェートの結晶も確認された。

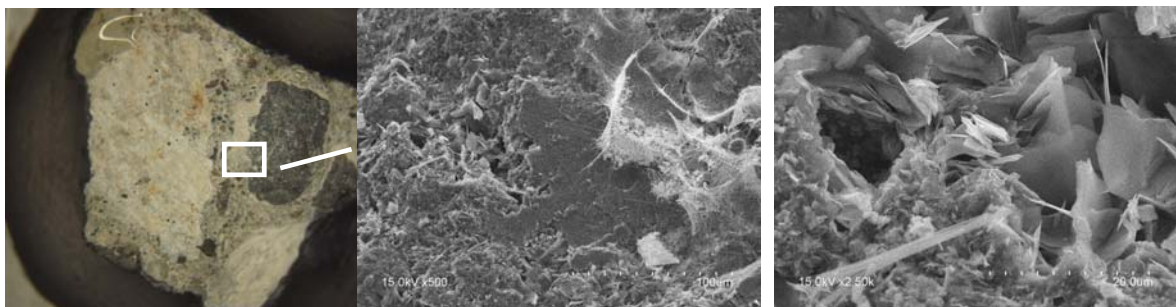
これらエトリンガイト、モノサルフェートの結晶は、コーティング粗骨材に使用したセメント系材料および硬化促進剤等が、通水試験時に反応して生成したものと考えられ、これらの結晶の生成により、ひび割れが治癒した可能性があると考えられる。



(500 倍)

(2500 倍)

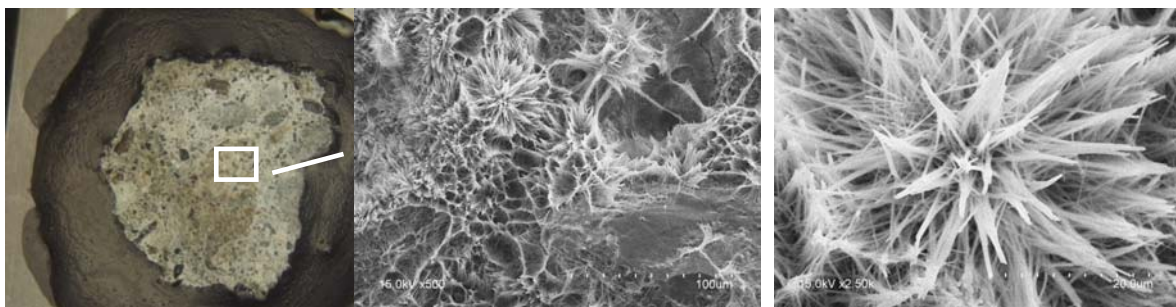
写真 7.15 通水試験後コンクリート断面の SEM 観察像（エトリンガイトの針状結晶）



(500 倍)

(2500 倍)

写真 7.16 通水試験後コンクリート断面の SEM 観察像（モノサルフェートの結晶）



(500 倍)

(2500 倍)

写真 7.17 通水試験後コンクリート断面の SEM 観察像（エトリンガイトの針状結晶）



#### 7.4.9 シリーズ2の考察

既往の研究より、コンクリートのブリーディングの低減あるいは圧縮強度等の物性を改善する練混ぜ方法として、練混ぜ水を2回に分割して投入するSEC (Sand Enveloped with Cement) 法あるいはDM (Double Mixing) 法が実用化されている<sup>7.1),7.10)</sup>。

SEC 法あるいはDM 法は、あらかじめセメントおよび骨材を15~35%の低い水セメントで練り、骨材表面に低水セメント比のセメントペーストを付着させて遷移帯の形成を阻害し、続いて残りの水を加えてコンクリートを練り上げる方法である。

一方、本研究7章で開発した連続製造プロセスによりコーティング粗骨材を作製する自己治癒コンクリートは、SEC 法あるいはDM 法の配合が、あくまでベースとなるコンクリートと同じであるのに対して、使用するセメント系材料(粉体)が、大幅に多い(水粉体比が低い)のが特徴である。

例えば、単位水量=171kg/m<sup>3</sup>, W/C=49.0%の普通コンクリートは、単位セメント量=349kg/m<sup>3</sup>であるのに対して、本研究7章の7.4では、粗骨材のコーティングを150kg/m<sup>3</sup>(セメント等を含む粉体120kg/m<sup>3</sup>)使用しているため、コンクリート中の総粉体量=469kg/m<sup>3</sup>(水粉体比=42.9%)である。

本研究7章で開発した連続製造プロセスにより製造したコンクリートは、SEC 法あるいはDM 法とは異なり、セメントを含む材料を硬化コンクリート中に意図的に非均質に残存させることで、自己治癒性能を付与させるものである。特に、ひび割れが通過する可能性の高い粗骨材界面に自己治癒に寄与する未水和セメント等を多く含むペーストを選択的に配置させるものである。

なお、本研究7章で開発した連続製造プロセスの第1工程のコーティング粗骨材は、硬化促進剤を添加しない場合は、数十分程度の短時間ではコーティングが硬化(定着)しないため、第2工程のモルタルと混合した際にコーティングの大部分が脱落する。粗骨材から脱落したコーティングは、モルタルの実質的な水セメント比を下げるため、コンクリートのフレッシュ性状が大幅に低下、また圧縮強度が著しく高くなってしまう。また、粗骨材表面のコーティングが失われるため、ひび割れ自己治癒性能も発揮されなくなる

表7.15に比較用として表7.11と同一材料を用いて別途行ったコーティング材料(水30kg/m<sup>3</sup>, C2粉体120kg/m<sup>3</sup>)をそのまま粗骨材置換で混和したコンクリートの配合を示す。

表7.16に表7.14(連続製造プロセスにより製造した自己治癒コンクリート)および表7.15(コーティング材料をそのまま粗骨材置換で混和した場合)の物性を示す。

表 7.15 コーティング材料をそのまま混和したコンクリートの配合

種類 (コンクリート中のコーティング材料: kg/m <sup>3</sup> )	W/P (%)	s/a (%)	目標 Air (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
				W	C	S	G
					OPC+C2粉体		
C2粉体 粗骨材置換(C2:150)	42.9	47.3	4.5±1.5	171+30	349+120	702	803

表 7.16 コーティング材料をそのまま混和したコンクリートの物性

連続プロセス	コンクリートの状態	SP添加量 (C×%)	外気温 (°C)	フレッシュ性状			20°C封かん圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )		
				温度 (°C)	Air (%)	スランプ (cm)	2日	7日	28日
実施	コンクリート化直後採取	1.0	14	19	4.0	24.0	12.8	31.9	40.9
	60分後(ドラム回転30分間)採取		14	18	3.3	23.5	15.3	37.0	50.0
未実施	G2粉体 粗骨材置換 (C2:150)	1.0	20	21	4.6	14.5	—	40.2	58.9

表 7.15 より、コーティング材料をそのまま混和した場合は、コンクリートの単位水量=171 + 30kg/m<sup>3</sup> (=201kg/m<sup>3</sup>)、総粉体量=469kg/m<sup>3</sup> (水粉体比=42.9%) である。

表 7.16 より、コーティング材料をそのまま混和した場合は、連続製造プロセスで作製したコンクリートより、スランプが小さく、圧縮強度が高いことが明らかである。

また、ひび割れの自己治癒性能は、粗骨材界面にコーティングが残存しないため、同一水セメント比のプレーンコンクリートと同程度しか期待できないと考えられる。

以上より、本研究 7 章で開発した連続製造プロセスによる自己治癒コンクリートの製造方法は、第 1 工程で粗骨材のコーティングに硬化促進剤を使用し、さらに第 2 工程のモルタルに凝結遅延剤を使用する点が、重要かつ独創的な技術であると考えられる。

表 7.17 にセメント用の硬化促進剤、凝結遅延剤の種類と化合物例を示す (7.11), (7.12), (7.13)

表 7.17 セメント用の硬化促進剤、凝結遅延剤の種類と化合物例 (7.11), (7.12), (7.13)

種類	硬化促進剤	凝結遅延剤 (超遅延剤)
無機系化合物	<ul style="list-style-type: none"> <li>塩化物 (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl)</li> <li>亜硝酸塩 (Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub>)</li> <li>硝酸塩 (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>)</li> <li>硫酸アルカリ塩 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNaSO<sub>4</sub>)</li> <li>硫酸アルミニウム (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)</li> <li>チオシアン酸塩 (NaSCN, KSCN)</li> <li>強アルカリ (NaOH, KOH, LiOH)</li> <li>炭酸アルカリ塩 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</li> <li>水ガラス (Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub>)</li> <li>アルミナ系材料 (Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ケイフッ化物 (MgSiF<sub>6</sub>)</li> <li>ホウ酸類 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 等)</li> <li>リン酸塩 (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 等)</li> <li>亜鉛化合物 (ZnO, ZnSO<sub>4</sub> 等)</li> <li>鉛化合物 (PbO 等)</li> <li>銅化合物 (CuO 等)</li> </ul>
有機系化合物	<ul style="list-style-type: none"> <li>アミン類 (ジエタノールアミン, トリエタノールアミン)</li> <li>有機酸 (ギ酸, 酢酸, アクリル酸) の Ca 塩</li> <li>無水マレイン酸</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>オキシカルボン酸 (グルコン酸, グルコヘプトン酸, ケエン酸, 酒石酸) とその塩</li> <li>ケト酸 (2ケトカルボン酸) とその塩</li> <li>アミノカルボン酸 (グルタミン酸) とその塩</li> <li>糖類, 糖アルコール類</li> <li>高分子有機酸 (リグニンスルホン酸, フミン酸, タニン酸) とその塩</li> <li>水溶性アクリル酸 (ポリアクリル酸) とその塩</li> </ul>

表 7.17 に示すように、硬化促進剤および凝結遅延剤は種々存在するが、本研究 7 章の 7.4 では、コンクリートへの使用実績、コスト等を勘案し、無機硫酸塩系の硬化促進剤およびオキシカルボン酸系の凝結遅延剤（超遅延剤）を選定した。

これらがセメントの凝結に及ぼす影響を確認するため、7.4 で使用した普通ポルトランドセメント、無機硫酸塩系の硬化促進剤、オキシカルボン酸系の凝結遅延剤を用いて、セメントペースト（標準軟度水量  $W/C=28.0\%$ ）の凝結試験を行った。凝結試験方法は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」附属書 1 のビガー針による貫入試験方法に準じた。

図 7.6 にセメントペーストにおける硬化促進剤添加量と凝結時間の関係を示す。

図 7.7 にセメントペーストにおける凝結遅延剤添加量と凝結時間の関係を示す。

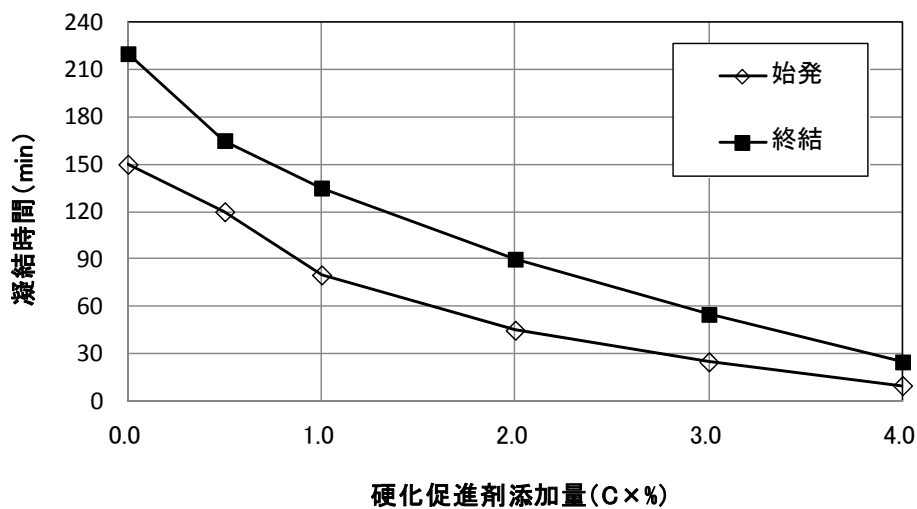


図 7.6 普通ポルトランドセメントペーストにおける硬化促進剤添加量と凝結時間の関係  
（環境温度：20°C，凝結試験方法：JIS R 5201，標準軟度水量：28.0%）

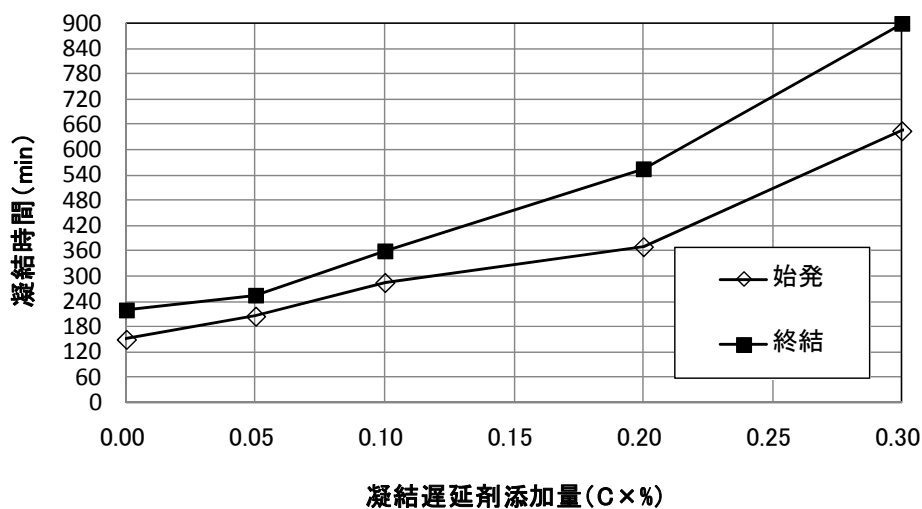


図 7.7 普通ポルトランドセメントペーストにおける凝結遅延剤添加量と凝結時間の関係  
（環境温度：20°C，凝結試験方法：JIS R 5201，標準軟度水量：28.0%）

図 7.6 より、20℃環境下における普通ポルトランドセメントペーストは、硬化促進剤の添加量に伴って始発および終結時間が短縮された。今回使用した無機硫酸塩系の硬化促進剤の場合、20℃環境下では、C×4.0%添加することで、始発を 10 分程度、終結を 20 分程度にそれぞれ短縮することが可能であった。

図 7.7 より、20℃環境下における普通ポルトランドセメントペーストは、凝結遅延剤の添加量に伴って始発および終結時間が遅延された。今回使用したオキシカルボン酸系の凝結遅延剤の場合、20℃環境下では、C×0.3%添加することで、始発を 10 時間程度、終結を 15 時間程度にそれぞれ遅延させることが可能であった。しかしながら、本研究 7 章で開発した連続製造プロセスでは、第 3 工程で硬化促進剤入りコーティング粗骨材および凝結遅延剤入りモルタルを混合するため、硬化促進剤および凝結遅延剤が共存する場合のセメント凝結時間に関して、環境温度等を変えて更に検討する必要があると考えられる。

また、硬化促進剤および凝結遅延剤は、セメントの種類、環境温度によってもその作用が大きく変化するため<sup>7.11),7.12),7.13)</sup>、7 章で開発した連続製造プロセスを実用化するためには、様々な環境下における実証データが必要になると考えられる。

#### 7.4.10 シリーズ 2 のまとめ

以上のように、生コン工場における自己治癒コンクリートの連続製造を模擬して 0.1m<sup>3</sup> 強制二軸ミキサおよび 1m<sup>3</sup> 小型アジテータを使用して実験を行った結果、セメント系材料を粗骨材表面に残存させたコーティング粗骨材を含むコンクリート 0.3m<sup>3</sup> を連続製造プロセスによって製造できることを確認した。

今回の試験の範囲内では、第 1 工程のコーティング粗骨材に使用した増粘剤および硬化促進剤、第 2 工程のモルタルに使用した凝結遅延剤がコンクリートに悪影響を及ぼさないことを確認した。

連続製造プロセスによって製造したコンクリート中の粗骨材表面に第 1 工程でコーティングしたセメント系材料が残存することを目視確認できた。しかしながら、60 分後（アジテータを 30 分間回転しながら保持）に採取したコンクリート中の粗骨材表面に残存するコーティングは、製造直後に採取したコンクリートより減少する傾向がみられた。

圧縮強度は、すべての材齢において、コンクリート化直後に採取した供試体より、60 分後に採取した供試体の方が高かった。これは、アジテータで低速回転中に骨材どうしの摩擦等によりコーティング粗骨材からコーティングが脱落し、モルタルに混入して水結合材比が小さくなった影響と考えられる。

また、連続製造プロセスで製造した自己治癒コンクリート（直後に採取、60 分後に採取）は、40℃で 27 日養生後に行ったひび割れ透水試験において、プレーンコンクリートより透水比が低減されることを確認した。これは、粗骨材表面にコーティング（選択的配置）したセメントを含む無機系材料が、水の供給を受け、ひび割れ部の粗骨材界面において、水和反応したためと考えられる。



## 7.5 第7章のまとめ

7章では、「無機系材料の骨材界面への選択的配置技術の開発Ⅱ」として、粗骨材の表面にセメントを含む無機系材料をコーティング（選択的配置）した。そして、このコーティング粗骨材をコンクリートに混和し、ひび割れの自己治癒について、2つのシリーズに分割して検討を行った。

シリーズ1では、6章で用いた手法を用いて、あらかじめ骨材表面に無機系材料をコーティングした混和材型（作り置き型）のコーティング粗骨材を作製し、これをコンクリートに混和して検討を行った。

その結果、コーティング粗骨材（混和材型）を使用したコンクリートは、材齢91日で開始したひび割れ通水試験において、プレーンコンクリートより透水比が低減されることを確認した。これは、あらかじめ粗骨材にセメント系材料のコーティング（未水和のセメント系材料を含む）を施しておいたため、ひび割れ導入後、水の供給によりひび割れ断面に露出する粗骨材界面において、未水和のセメント系材料および種々のセメント水和物が反応（カルシウムアルミネート水和物+石膏+水 → エトリンガイト等）したためと考えられる。

シリーズ1より、セメント系材料を粗骨材表面にコーティング（選択的配置）することは、漏水を伴うひび割れの自己治癒に有効であることを確認した。

シリーズ2では、シリーズ1の混和材型のコーティング粗骨材を実際に生コン工場に持ち込んで自己治癒コンクリートの製造を行った場合、コーティング粗骨材の製造コスト、生コン工場のサイロ等設備上の制約、輸送コストが高くなる等の問題が予想された。

そのため、生コン工場における連続製造を行うため、コーティング粗骨材を用いた自己治癒コンクリートの連続製造プロセスの開発を行った。

この連続製造プロセスは、生コン工場の常備する設備および材料を活用する方法である。このプロセスは、以下の3工程からなる。

- ・第1工程：生コン工場のみキサを用いてコーティング粗骨材を製造する。この際、コーティング材料に増粘剤および硬化促進剤を加える点、アジテータ車の回転ドラム内で骨材表面のコーティングを数十分間で硬化させる点が重要なファクターとなる。
- ・第2工程：生コン工場のみキサを用いて遅延剤入り高流動モルタルを製造する。この際、モルタルに高性能AE減水剤および凝結遅延剤を加える点が重要なファクターとなる。
- ・第3工程：第1工程のコーティング粗骨材および第2工程の遅延剤入り高流動モルタルをアジテータ車の回転ドラム内で混合し、コンクリート化させる。アジテータ車そのものをサイロおよびみキサとして活用する点が重要なファクターとなる。

上記、連続製造プロセスを実証するため、生コン工場における自己治癒コンクリートの製造を模擬して、公称容量 0.1m<sup>3</sup> 強制二軸ミキサおよび公称容量 1m<sup>3</sup> 小型アジテータを使用して実験を行った結果、セメント系材料を粗骨材表面に残存させたコーティング粗骨材を含むコンクリート 0.3m<sup>3</sup> を連続製造プロセスによって製造できることを確認した。

今回の試験の範囲内では、連続製造プロセスの第 1 工程のコーティング粗骨材に使用した増粘剤および硬化促進剤、第 2 工程の高流動モルタルに使用した凝結遅延剤がコンクリートに悪影響を及ぼさないことを確認した。

連続製造プロセスによって製造したコンクリート中の粗骨材の表面に第 1 工程で配置したコーティング（セメント）が残存することを目視確認した。しかしながら、コンクリート化 60 分後（アジテータを 30 分間回転しながら保持）に採取したコンクリートの粗骨材表面に残存するコーティングは、製造直後に採取したコンクリートより、減少する傾向がみられた。

圧縮強度は、すべての材齢において、コンクリート化直後に採取した供試体より、60 分後に採取した供試体の方が高かった。これは、アジテータで低速回転中に骨材どうしの摩擦等によりコーティング粗骨材からコーティングが脱落し、モルタルに混入して水結合材比が小さくなった影響と考えられる。

また、連続製造プロセスで製造した自己治癒コンクリート（直後に採取、60 分後に採取）は、40℃で 27 日養生後に行ったひび割れ通水試験において、プレーンコンクリートより透水比が低減されることを確認した。これは、粗骨材表面に選択的に配置したセメント系材料（コーティング）が、水の供給を受け、ひび割れ部の粗骨材界面において、水和反応したためと考えられる。

以上より、粗骨材表面に無機系材料を選択的に配置したコーティング粗骨材を用いることでコンクリートにひび割れ自己治癒性を付与できることを確認した。

また、生コン工場における自己治癒コンクリートの連続製造を想定し、生コン工場の常備する設備および材料を活用する連続製造プロセスの要素技術の開発に成功した。

## 第7章の参考文献

- 7.1) 内川 浩:セメントペーストと骨材の界面の構造組織がコンクリートの品質に及ぼす影響, コンクリート工学, Vol.33, No.9, pp.5-17, 1995
- 7.2) 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, pp312-318, 2012
- 7.3) 菅谷秀幸:骨材-セメントペースト界面, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.113-115, 1996
- 7.4) 魚本健人監修, コンクリート構造物のマテリアルデザイン, オーム社, pp.78-82, 2007
- 7.5) A.M.Neville 著, 三浦尚 訳, ネビルのコンクリートバイブル, 技報堂出版, pp.379-381, 2004
- 7.6) 図 7.1 (a) Barnes モデル: Barnes, B.D., Diamond, S. and Dolch, W.L., The contact zone between portland cement paste and glass "aggregate" surfaces. , Cement.Concrete.Research, 8 [2 ], pp.233-244, 1978
- 7.7) 図 7.1 (b) Ollivier-Grandet モデル: Ollivier .J, P. and Grandet, J. , P rocessus de formation de l'aureole de transition, Liaison pates de ciment materiaux associes, Coll. , Int., Toulouse, France, pp.A -14aA -22, 1982
- 7.8) 図 7.1 (c) Zimbelman モデル: Zimbelman, R., Contribution of cement-aggregate bond, Cement.Concrete.Research, 15 [5], pp.801-808, 1985
- 7.9) 図 7.1 (d) Monteiro モデル: Monteiro, P. J. M., Improvement of the aggregate-cement paste transition zone by grain refinement of hydration products, 8 th Int. Cong. On the Chem. of Cement, Rio, Brasilia, 3, pp.433-437,1986
- 7.10) 田澤榮一:練混ぜ方法とセメントの初期水和, コンクリート工学, vol.46, No.4, 2008
- 7.11) 半田栄一:セメント・コンクリートと無機工業薬品, 日本化学工業株式会社 CREATIVE (技術報告書), No.4, pp.23-31, 2003
- 7.12) 田麦典房:遅延と促進, セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.135-137, 1996
- 7.13) 牧保峯, 三浦義雅:凝結・硬化遅延剤, コンクリート混和剤技術, CMC テクニカルライブラリー235, pp.97, pp.96-105



## 第 8 章 総括

## 8.1 総括

本研究の各章の検討内容および得られた知見は、以下の通りである。

### 第1章

- ・本研究の背景を述べ、技術的課題を抽出し、課題設定を行った。

### 第2章

- ・モルタルおよびコンクリートのひび割れの自己治癒に関する既往研究の調査を行い、その技術的概要を述べた。

### 第3章

- ・本研究で使用する造粒技術およびコーティング技術に関する既往研究（粉体工業技術）の調査を行い、その技術的概要を述べた。

### 第4章

- ・ひび割れからの漏水防止を目的とし、膨潤性粘土鉱物、膨張材、炭酸塩等を含有する吸水性の高い自己治癒材料（微粉末材料）を細骨材と同程度の粒度および密度を有する造粒物に加工した。そして、この造粒物を細骨材置換で 40～50kg/m<sup>3</sup> 混和した W/C=50%前後のコンクリートをレディーミクストコンクリート工場で3シーズンに渡って実機製造し、造粒物の混和によってコンクリートのフレッシュ性状を改善可能であり、さらにある程度のひび割れ自己治癒性能を有することを確認した。
- ・細骨材程度の粒度分布を有する自己治癒材料の造粒物は、自己治癒混和材として使用できると考えられた。

### 第5章

- ・潜在水硬性を有する高炉スラグ細骨材（BFS）および刺激剤（水酸化カルシウム等）を用いたモルタルおよびコンクリートを検討した。その結果、いずれも長期間に渡って、ひび割れが自己治癒することを確認した。

### 第6章

- ・モルタルあるいはコンクリート硬化体のひび割れは、ペーストと骨材の界面を通過する場合が多いと考えられ、また骨材界面は、遷移帯やブリーディング由来の空隙が存在するため、コンクリートの水密性を確保する上での弱点となっていると考えられた。
- ・6章では、ひび割れの自己治癒性能向上のため、骨材の界面に自己治癒に資する無機系材料（未水和のセメント系材料等）を選択的に配置することにより、骨材界面を効率よく自己治癒させることを目的として、細骨材（モルタル）で検討を行った。
- ・「無機系材料の骨材界面への選択的配置技術の開発Ⅰ」として、細骨材の表面にセメントに代表される種々の無機系材料をコーティングした。そして、このコーティング細骨材をモルタルに混和し、ひび割れの自己治癒について検討を行った。
- ・その結果、細骨材の表面に未水和セメントあるいはセメント水和物を選択的に配置することで、効果的にひび割れを治癒させうることを確認した。

## 第7章

- ・7章では、ひび割れの自己治癒性能向上のため、粗骨材の界面に自己治癒に資する無機系材料（未水和のセメント系材料等）を選択的に配置することにより、骨材界面を効率よく自己治癒させることを目的として、粗骨材（コンクリート）で検討を行った。
- ・「無機系材料の骨材界面への選択的配置技術の開発Ⅱ」として、粗骨材の表面にセメントに代表される種々の無機系材料をコーティングした。そして、このコーティング粗骨材をコンクリートに混和し、ひび割れの自己治癒について検討を行った。
- ・その結果、粗骨材の表面に未水和セメントあるいはセメント水和物を選択的に配置することで、効果的にひび割れを治癒させうることを確認した。
- ・さらに、この無機系材料の選択的配置手法をレディーミクストコンクリートの連続製造プロセスに組み込み、廉価な自己治癒コンクリートの製造を可能とする要素技術を開発するべく検討を行なった結果、硬化促進剤等を用いたコーティング粗骨材および凝結遅延剤を添加したモルタルを時間差を設けて製造してアジテータ車のドラムで混合してコンクリート化し、このコンクリートが自己治癒性能を有すること確認した。

表 8.1 に本研究で検討した自己治癒材料（混和材型・連続製造プロセス）の一覧を示す。

図 8.1 に本研究で検討した自己治癒技術のコスト&パフォーマンス相対比較を示す。

表 8.1 本研究で検討した自己治癒材料（混和材型、連続製造プロセス）の一覧

	セメント系 自己治癒材料の種類	混和方法	メリット、コスト評価	デメリット、今後の課題
4章	粘土鉱物含有 粉末 (混和材型※)	セメント or 細骨材 置換	・一般的な乾式混合装置使用可 ・乾式混合のため、製造コスト比較的低い	・生コンフレッシュ性状 大幅低下 ・材齢に伴い自己治癒性能 低下 ・セメント量減少に伴う強度 低下 ・生コン工場の貯蔵供給系の負担 大
	粘土鉱物含有 造粒物 (混和材型※)	細骨材 置換	・生コンフレッシュ性状に及ぼす影響少ない ・自己治癒性能の温存可?	・造粒は半湿式プロセスのため製造コストが高い、輸送費必要 ・生コン工場の貯蔵供給系の負担 大
5章	高炉スラグ細骨材 (連続製造プロセス)	細骨材 置換	・市販の BFS (JIS A 5011-1) 使用、製鉄所近傍では安価に調達可能 ・JIS 品のため、コンクリート耐久性に問題ない	・BFS の輸送費必要 ・大量使用する場合、大容量サイロ必要 ・生コンの流動性低下、ブリーディング増大
6章	コーティング細骨材 (混和材型※)	細骨材 置換	・生コンのフレッシュ性状に及ぼす影響少ない ・造粒物より効率よく混和可 ・自己治癒性能の温存可?	・コーティングは半乾式プロセスのため製造コスト 高い、輸送費必要 ・生コン工場の貯蔵供給系の負担 大 ・長期自己治癒性能不明
7章	コーティング粗骨材 (混和材型※)	粗骨材 置換	・生コンフレッシュ性状に及ぼす影響 少ない ・造粒物より効率よく混和可 ・自己治癒性能の温存可?	・コーティングは半乾式プロセスのため製造コスト 高い、輸送費必要 ・生コン工場の貯蔵供給系の負担 大 ・長期自己治癒性能不明
	コーティング粗骨材 (連続製造プロセス)	粗骨材 置換	・生コン工場の既存設備、常備材料を活用するため製造費、輸送費不要 → 大幅な低コスト化可能 ・自己治癒性能の温存可?	・若干の材料の持ち込み必要 ・要素技術の最適化必要 ・生コン工場での実証データ必要 ・長期自己治癒性能不明

※混和材型：あらかじめ混合、造粒、コーティング処理を施した材料（生コン工場ヘデリバリー必要）



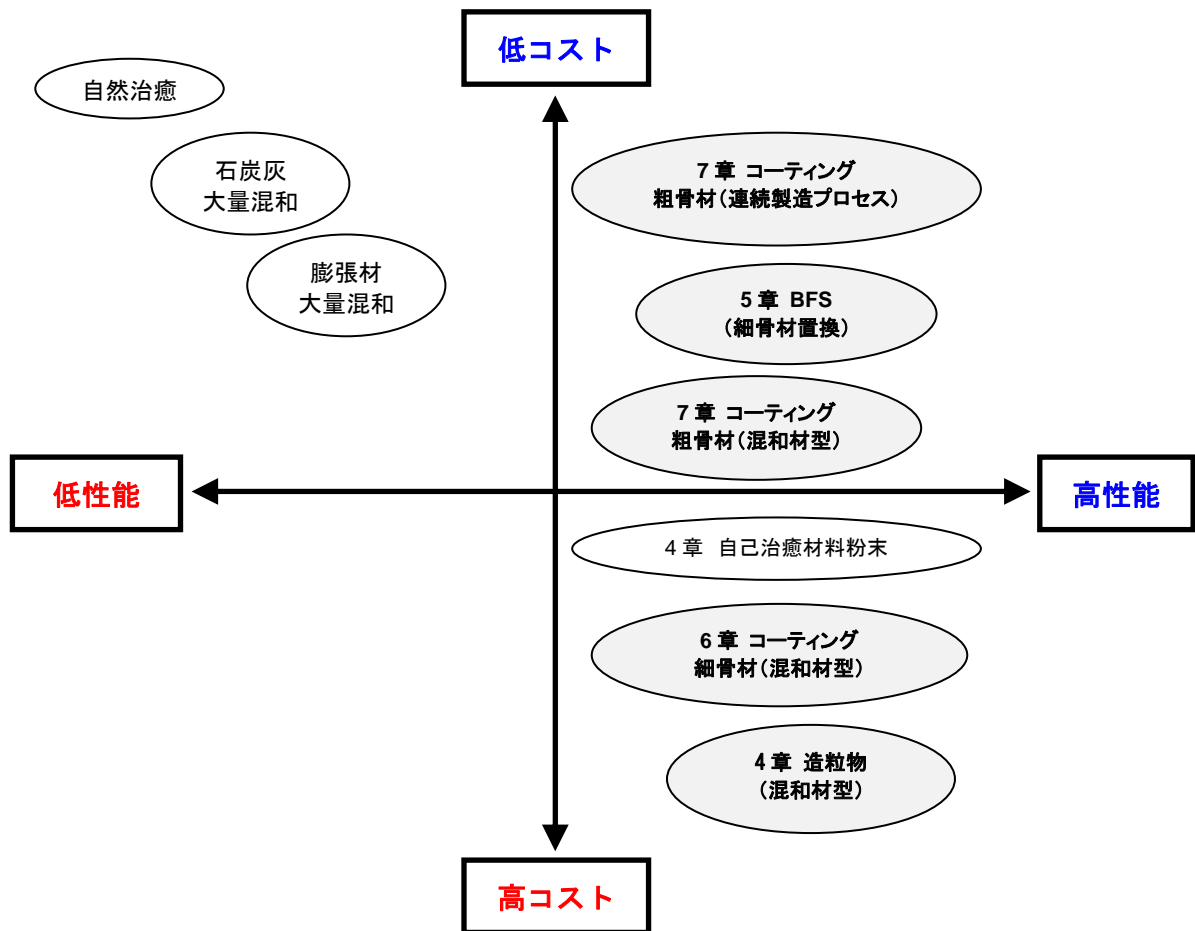


図 8.1 本研究で検討した自己治癒技術のコスト&パフォーマンス相対比較

## 8.2 今後の展望

社会基盤形成を担う重要な建設材料であるコンクリートのひび割れを減少させることの社会的なニーズは大きく、ひび割れの自己治癒コンクリートの開発意義は大きい。

本研究で得られた知見および技術を活かして、商業実施可能なコスト（目標例：ベースとなる生コン価格の1.5～2倍程度）で、ひび割れ自己治癒コンクリートが提供することが可能になれば、例えば、コンクリート高架橋の上部工・床版底面および橋脚・橋台側面、トンネルの覆工コンクリート、農業用水路用コンクリートの底面および側面、オフィスビルまたはマンション等のスラブ・壁、人体に有害な廃棄物の遮蔽コンクリート、各種コンクリート製品（トンネル用セグメント、ボックスカルバート、L型擁壁等の擁壁製品、U字構、ヒューム管、電柱、コンクリートブロック、コンクリートパネル等）のように、ひび割れによる漏水が発生しやすく、かつ、ひび割れの補修が困難であったコンクリート構造物およびプレキャストコンクリート製品への適用が期待できる。

これらのコンクリート構造物およびプレキャストコンクリート製品に自己治癒コンクリートを適用できれば、ひび割れが発生した場合であっても、ひび割れ箇所に、降雨、降雪、

地下水の浸透，河川水，海水等の流入，散水，注水操作等により水が供給されることで，硬化体中の未反応のセメントおよびその他の成分が，水和物生成反応等を生じることで，ひび割れを効果的に自己治癒させることが可能となる。よって，コンクリート構造物の耐久的向上，ひび割れの補修コスト削減等に大きく寄与することが期待される。

本研究で得られた，造粒による無機系材料（自己治癒材料）の混和材化技術，および無機系材料の骨材界面への選択的配置技術は，コンクリートにひび割れ自己治癒性能を付与する有効な技術であり，ひび割れ自己治癒コンクリートの性能向上，およびレディーミクストコンクリート工場において廉価な自己治癒コンクリートの連続製造を可能にする等，実用化が大きく期待される。

そのためには，実機（レディーミクストコンクリート工場）における製造プロセスの検証による，プロセス細部の検討およびノウハウの蓄積，またこのプロセスで製造したコンクリートの長期的な自己治癒性能の検証等，さらなる技術的検討が必要と考えられる。

表 8.2 に本研究の今後の展望および課題を示す。

表 8.2 本研究の今後の展望および課題

<p>今後の展望</p>	<p>本研究で開発したコンクリートのひび割れ自己治癒材料および技術を任意に組合せることで，様々な要求性能および許容コストに応じたひび割れ自己治癒コンクリートを提案可能 → 実用性が大幅向上</p>
<p>適用例</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 土木構造物の漏水防止</li> <li>・ 建築物のひび割れからの漏水防止</li> <li>・ 遮蔽材料（有害重金属類，放射性汚染物質等の漏洩防止）</li> <li>・ ひび割れ補修材料 等</li> </ul>
<p>課題</p>	<p>実用化に向けた要素技術の最適化，長期データ蓄積</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 実構造物における実証試験（耐久性も含めた長期データ蓄積）</li> <li>・ さらなるコスト低減手法の開発</li> <li>・ 商業化に向けた検討、知的財産権確保 等</li> </ul>



## 付録

## 付録1 通水試験に使用した上水道水の水質測定

本研究の4章および5章で実施した屋外通水試験（試験体：桁形 RC 試験体，場所：東京大学生産技術研究所千葉実験所）および4章～7章で実施した室内通水試験（試験体：φ100mm×h200mm およびφ50mm×h100mm の円柱供試体，場所：住友大阪セメント(株)セメント・コンクリート研究所，東京大学生産技術研究所）には，全て上水道水を使用した。

水質の違いが通水試験の結果（ひび割れの自己治癒）に及ぼす可能性が考えられたため，上記3か所の実験場所で使用した上水道水の水質を把握するため，水質の測定を行った。

表付1-1に通水試験に使用した上水道水の水質の測定項目を示す。写真付1-1に水質測定に使用した装置類を示す。

表付1-1 および写真付1-1より，水のpH（水素イオン濃度），EC（Electric Conductivity：電気伝導率），ORP（Oxidation-Reduction Potential：酸化還元電位），Caイオン濃度は，それぞれpH計，EC計（2種類），ORP計，Caイオン計を使用した。

なお，Mgイオン濃度および全硬度に関しては，原子スペクトル分析法（ICP発光分光分析法=ICP-AES，原子吸光光度法=AA），ICP質量分析法（ICP-MS）などを適用した場合より定量精度が大きく劣るが，測定操作が極めて容易かつ安価な簡易試験法であるパックテストを使用して簡易測定を行った。

表付1-1 通水試験に使用した上水道水の水質の測定項目

項目	測定法・使用器具等	目的・備考
pH（水素イオン濃度）	ガラス電極法（pH計）	pHが高い方が，ひび割れの自己治癒には有利
R-pH（Reserve pH）	暴気して溶存ガス除去	溶存ガス（CO <sub>2</sub> 等）の影響を把握
EC（電気伝導率）	EC計	溶存している電解性物質の総量（塩類濃度）を推定
ORP（酸化還元電位）	ORP計	酸化性・還元性物質の存在を把握
Caイオン濃度	イオン電極法（イオン計）	水の硬度※（CaCO <sub>3</sub> ，MgCO <sub>3</sub> の含有量）が高くなるほど，ひび割れの自己治癒には有利と考えられる  日本の上水道水，河川水においては，硬度の低い軟水が多い
Caイオン濃度	簡易試験法 （共立理化学研究所社 パックテスト）	
Mgイオン濃度		
全硬度（Caイオン，MgイオンをCaCO <sub>3</sub> 換算）		
蒸発残留物	蒸発皿，105℃乾固	溶存している無機塩類，SS（浮遊物質）の濃度を把握

※水の硬度（アメリカ硬度；CaCO<sub>3</sub>換算mg/L）≒ Ca濃度（mg/L）×2.497 + Mg濃度（mg/L）×4.117

軟水 = 0～60（mg/L），中程度の軟水（中硬水） = 60～120（mg/L），  
硬水 = 120～180（mg/L），非常な硬水 = 180（mg/L）以上

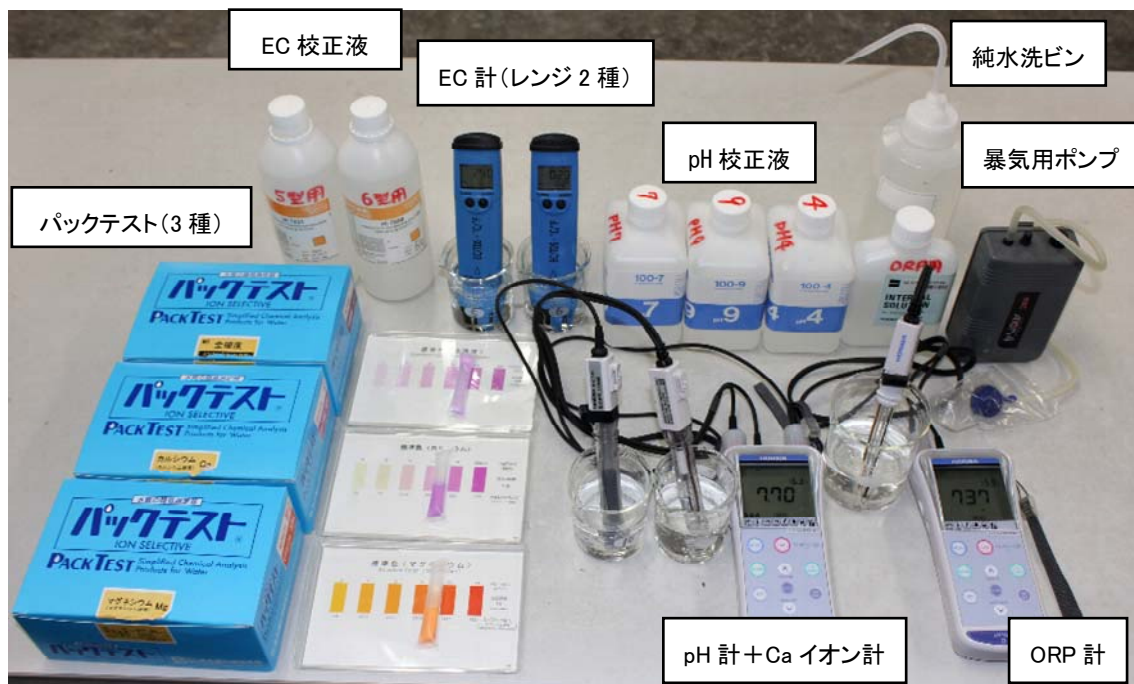


写真 付 1-1 水質測定に使用した装置類

表 付 1-2 に通水試験に使用した上水道水の水質の測定結果例を示す。

表 付 1-2 より、ひび割れの自己治癒に影響すると考えられる pH は 7.7 程度、Ca イオン濃度（イオン電極法）は 20～30mg/l 程度、蒸発残留物は 120～150mg/l 程度であり、実験場所による差は、ほとんどなかった。

以上より、2011 年 12 月に通水試験を行っている実験場所 3 箇所で採取した上水道水の水質は、ほとんど差がないものと考えられる。

なお、本研究の 4 章および 5 章で実施した屋外通水試験では、通水試験中の桁形 RC 試験体の貯水部に上水道水を 1 週間に 1 回、満水状態になるまで供給したが、通水試験（蓋なしで屋外暴露）中は雨水が桁形 RC 試験体の貯水部に供給されている。

雨水の成分については、環境省の発表データ※<sup>1</sup>を表 付 1-2 に記載した。雨水は、大気中の CO<sub>2</sub> のほかに産業活動に伴って大気中に排出された窒素酸化物、硫黄酸化物等を含むため、やや酸性の pH=5 弱を示している。一方、Ca イオン濃度および Mg イオン濃度の合計量は 1mg/l 未満であり、上水道水より溶存イオンが少ないことが分かる。

以上より、雨水は、溶存イオンが少ないため硬化コンクリートに対する Ca などの溶脱能力は上水道水より高いと考えられるが、通水試験中に桁形 RC 試験体の貯水部に供給された雨水の量（気象庁データ※<sup>2</sup>より、千葉県の間年降水量：1387.3 mm，統計期間：1981～2010 年）は、通水試験時に供給した上水道水の総量（1 週間に 1 回、水位低下分 300mm 程度補充，1 年間通水試験を継続した場合：上水道水 300mm×52 週=15600mm）に対して大幅に少ないため、ひび割れの自己治癒に及ぼす影響は、ごくわずかと考えられる。

※<sup>1</sup> 環境省の HP より 平成 23 年度酸性雨調査結果：pH， EC， イオン濃度

<https://www.env.go.jp/air/acidrain/monitoring/h23/index.html>

※<sup>2</sup> 気象省の HP より 気象統計データ：千葉県千葉市の平年値（年・月ごとの値）

[http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml\\_sfc\\_ym.php?prec\\_no=45&block\\_no=47682&year=&month=&day=&view=](http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml_sfc_ym.php?prec_no=45&block_no=47682&year=&month=&day=&view=)

表 付 1-2 通水試験に使用した上水道水の水質の測定結果例

測定項目 (単位)	測定場所			参考	
	東京大学 生産技術研究所 (東京都目黒区)	住友大阪セメント セメント・コンク リート研究所 (千葉県船橋市)	東京大学 生産技術研究所 千葉実験所 (千葉市稲毛区)	日本の雨水 の組成 環境省発表 2011 年度 全国年平均	日本の 上水道水 水質基準 水道法 第 4 条より
測定 年月日	2011 年 12 月 2 日	2011 年 12 月 12 日	2011 年 12 月 16 日		
水温	19.4	16.7	14.3		
pH	7.7	7.7	7.6	4.77	5.8~8.6
R-pH	7.8	7.8	7.7	—	—
EC：電気 伝導率 (ms/m)	23	29	26	2.47	—
ORP：酸化 還元電位 (mv)	693	734	688	—	—
Ca イオン 濃度 (mg/l)	イオン電極法 22	イオン電極法 26	イオン電極法 21	ICP-MS 等 0.172	—
	パックテスト※ 20~50	パックテスト※ 20~50	パックテスト※ 20~50		
Mg イオン 濃度 (mg/l)	パックテスト※ 5~10	パックテスト※ 5~10	パックテスト※ 5~10	ICP-MS 等 0.250	—
全硬度 (mg/l)	パックテスト※ 50~100	パックテスト※ 50~100	パックテスト※ 50~100	—	≤300
蒸発 残留物 (mg/l)	121	151	136	—	≤500

※パックテストの測定原理：比色法（Ca イオン・全硬度：フタレインコンプレクソン比色法，Mg イオン：  
チタンエロー比色法），測定結果は目視判定によるため，かなりの幅と誤差あり



## 付録2 本研究で使用した普通ポルトランドセメントの物性

本研究では、モルタルおよび実機を含むコンクリートに使用した普通ポルトランドセメントは、同一工場品（ただし、ロットに関しては各章で異なる）とした。

セメントの化学組成および物理特性は、JIS R 5202 および JIS R 5201 に則して試験を行った。なお、セメントの鉱物組成は、ボーグ（Bogue）式により算出した。

表 付 2-1 に普通ポルトランドセメントの化学組成の一例を示す。

表 付 2-2 に普通ポルトランドセメントの鉱物組成の一例を示す。

表 付 2-3 に普通ポルトランドセメントの物理特性の一例を示す。

表 付 2-1 普通ポルトランドセメントの化学組成の一例（単位:mass %）

Igloss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl	f-CaO
2.35	20.33	5.57	2.66	64.57	1.05	2.00	0.29	0.40	0.30	0.16	0.06	0.015	0.9

表 付 2-2 普通ポルトランドセメントの鉱物組成の一例（単位:mass %）

C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
61.4	12.1	10.3	8.1

表 付 2-3 普通ポルトランドセメントの物理特性の一例

密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレン 比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	凝結			安定性	モルタル圧縮強さ (N/mm <sup>2</sup> )			水和熱 (J/g)	
		水量 (%)	始発 (分)	終結 (分)		3日	7日	28日	7日	28日
3.15	3,400	28.0	149	218	良	31.5	45.8	61.8	332	389

上記普通ポルトランドセメントの 20℃封かん養生における結合水量の経時変化を測定するため、20℃環境下で上水道水を用いて W/C=50.0%のペーストを JIS R 5201 用モルタルミキサを用いて 1 バッチの容量 2 リットルで 180 秒間練り混ぜた。

なお、ペーストは、ブリーディング防止のため、メチルセルロース系増粘剤を C×0.50% 添加した。練り上がったペーストは、φ 50mm×h100mm の鋼製簡易型枠に充填し、ポリ塩化ビニリデン製フィルムと塩化ビニル製テープを用いて封かん状態とした。供試体は、作製直後から 20℃60%RH の恒温恒湿槽内で封かん養生を 1 年間実施した。

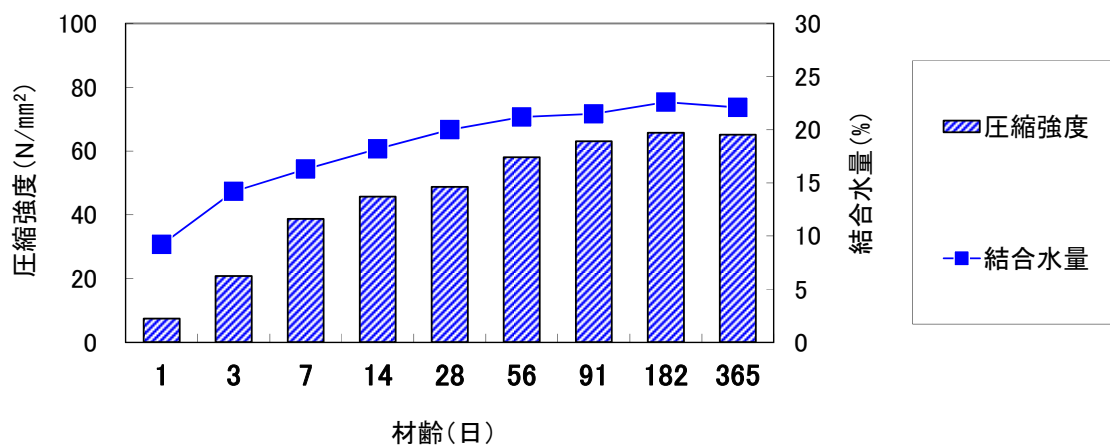
ペーストの円柱供試体は、所定の材齢で脱型し、打込み面（片面）のみ研磨を行って圧縮強度（JIS A 1108 準拠）を測定した。圧縮強度の測定材齢は、1, 3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 365 日の 9 材齢とし、供試体はいずれも N=3 とした。

また、各材齢において圧縮強度後、任意の円柱供試体 1 本をステンレス製乳鉢を用いて 2.5mm 以下に粉砕、縮分器で縮分し、日本コンクリート工学会の「コンクリートの試験・

分析試験マニュアル」に則してアセトンで水和停止を行った。水和停止を行ったペースト試料は、アセトン除去後、20℃環境下にてガラスデシケータおよび循環式アスピレータを用いて減圧し、約10~20hPaで6時間乾燥した。

ペーストの結合水量は、サンプル量を各材齢5gとし、アスピレータを用いて6時間減圧乾燥した時点の試料質量を基準として、40℃で24時間乾燥後の乾燥減量、600℃で24時間加熱後の強熱減量から算出した。なお、結合水率は、未水和のセメントおよび増粘剤そのものの乾燥減量および強熱減量値を用いて補正を行った。

図付2-1に普通ポルトランドセメントペースト(W/C=50.0%, 20℃封かん養生)の圧縮強度および結合水量の経時変化を示す。



図付2-1 普通ポルトランドセメントペースト(W/C=50.0%, 20℃封かん養生)の圧縮強度および結合水量の経時変化

表付2-4に参考文献※<sub>1</sub>より、W/C=44% (セメント100g+水44g)セメントペーストを完全水和させた場合のセメント水和物量および化学的結合水量を示す。

表付2-4 W/C=44% (セメント100g+水44g)セメントペーストを完全水和させた場合のセメント水和物量および化学的結合水量※<sub>1</sub>

水和物の種類	水和物量 (mass %)	化学的結合水量 (g)
3CaO·2SiO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	66.10	10.44
Ca(OH) <sub>2</sub>	29.40	7.14
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	15.44	4.41
3CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8.07	2.00
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3CaSO <sub>4</sub> ·32H <sub>2</sub> O	9.21	4.23
計	128.22	28.22

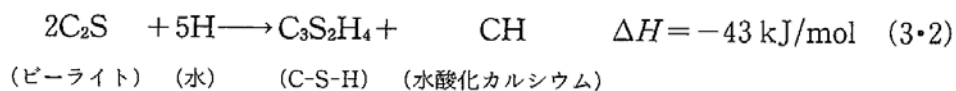
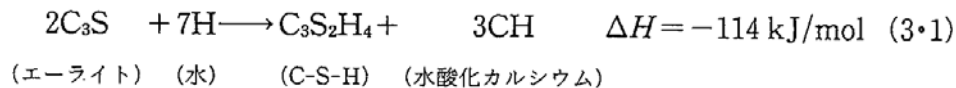
※<sub>1</sub> 田代忠一, 田澤栄一, 笠井芳夫編: セメント・コンクリート中の水の挙動, セメント・コンクリート研究会水委員会 (TCR), pp. 206-209, 1993より

図付 2-1 より、20℃封かん養生した W/C=50.0%の普通ポルトランドセメントペーストの圧縮強度は、材齢と共に増大するが、材齢 91 日以降は 65N/mm<sup>2</sup>程度で頭打ち状態となった。結合水量も材齢と共に増大するが、材齢 56 日以降は、約 23%で頭打ちとなった。

表付 2-4 参考文献※<sub>1</sub> より、完全水和した W/C=44%のセメントペーストの化学的結合水量は、約 28%である。

図付 2-1 より、20℃封かん養生した W/C=50.0%の普通ポルトランドセメントペーストの材齢 365 日の結合水量は、約 23%である。この材齢 365 日におけるセメントの水和率は、 $23 \div 28 \times 100 = 82.14\%$ である。したがって、材齢 1 年の時点でも未水和のセメントが 18%程度残存していると考えられる。

参考文献※<sub>2</sub> より、ポルトランドセメントの主要構成鉱物である C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S の化学量論的な水和反応式を以下に示す。



※<sub>2</sub> 大門 正機編訳：JME 材料科学 セメントの科学—ポルトランドセメントの製造と効果—，内田養鶴圃，pp. 48, 1989 より

表付 2-5 に上記 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S の水和反応式および表付 2-2 普通ポルトランドセメントの鉱物組成から算出したセメント 1kg が完全水和した時の水酸化カルシウム生成量を示す。

表付 2-5 普通ポルトランドセメント 1kg が完全水和した時の水酸化カルシウム生成量

鉱物種類		分子量	含有量		水酸化カルシウム生成量	
			mass %	mol/kg	mol/kg	kg/kg
C <sub>3</sub> S	エーライト	228.3	61.4	2.69	4.03	0.30
C <sub>2</sub> S	ビーライト	172.3	12.6	0.73	0.37	0.03
C <sub>3</sub> A	アルミネート	270.2	10.3	0.38	0.00	0.00
C <sub>4</sub> AF	フェライト	486.0	8.6	0.18	0.00	0.00
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	二水石膏	172.2	2.1	0.12	0.00	0.00
その他(混合材)		-	5.0	-	-	-
計		-	100.0	4.10	4.40	0.33

※水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)の分子量=74.1, 水(H<sub>2</sub>O)の分子量=18.0

表付 2-5 より、表付 2-1 および表付 2-2 に示す普通ポルトランドセメントが完全水和した場合には、理論上、水酸化カルシウムが初期の未水和セメントの質量に対して最大 33%生成することがわかる。

以上より、長期材齢を経た硬化コンクリートにおいて、残存する未水和セメントおよび水和反応によって生成した水酸化カルシウムが、ひび割れの自然治癒を含む自己治癒の現象に寄与している可能性が示唆される。

### 付録3 発表論文，出願特許一覧

#### 【発表論文】筆頭：査読付き3編，査読なし3編

- ① 佐藤良恵，小田部裕一，小出貴夫，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 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
- ③ 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効果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
- ④ 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，日本コンクリート工学会，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
- ⑤ 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研究，土木学会第66回年次学術講演会（平成23年度），pp.699-700，2011
- ⑥ 森田 卓，小出貴夫，安 台浩，岸 利治：造粒によるひび割れ自己治癒性能を有する無機系材料の性能向上に関する基礎研究，土木学会第66回年次学術講演会（平成23年度），pp.701-702，2011
- ⑦ Toshiharu Kishi, Tae-Ho Ahn, Masaru Morita and Takao Koide : FIELD TEST OF SELF-HEALING CONCRETE ON THE RECOVERY OF WATER TIGHTNESS TO LEAKAGE THROUGH CRACKS,3rd International Conference on Self-Healing Materials Bath, UK. 27-29,June 2011
- ⑧ 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
- ⑨ 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に関する一検討，第66回セメント技術大会講演要旨，pp.172-173，2012
- ⑩ 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
- ⑪ 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

**【出願特許】 公開 5 件, 未公開 4 件 (2013 年 6 月現在)**

- ① 特開 2011-057520 「セメント混和材及びその製造方法、並びに該混和材を含むセメント組成物、モルタル及びコンクリート」
- ② WO2011/030887 A1 「セメント混和材及びその製造方法、並びに該混和材を含むセメント組成物、モルタル及びコンクリート」
- ③ 特開 2013-14453 「コンクリート構造物における漏水を伴うひび割れ用補修材料及び該コンクリート構造物の補修方法」
- ④ 特開 2013-103847 「セメント混和材およびセメント組成物」
- ⑤ 特開 2013-103849 「セメント混和材およびセメント組成物」
- ⑥ 特願 2012-210882
- ⑦ 特願 2013-18750
- ⑧ 特願 2013-33409
- ⑨ 特願 2013-100720

以上

## 謝辞

本論文は、筆者が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および東京大学生産技術研究所にて行った研究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 生産技術研究所 教授 川口健一博士、東京大学 生産技術研究所 教授 古関潤一博士、東京大学 大学院工学系研究科 教授 前川宏一博士、東京大学 工学系研究科社会基盤学専攻 准教授 石田哲也博士に感謝致します。

岸先生には、ひび割れの自己治癒技術のほかにもコンクリートの物性・耐久性・微細構造など広範囲に渡ってご指導を頂きました。またコンクリート構造物に対する深い造詣、バイタリティあふれる研究方針は、筆者が今後、研究者として歩むための指標となりました。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に比べ、格段に充実したものとなりました。深く感謝致します。

川口先生、古関先生、前川先生、石田先生には、御多忙の中、議論に多くの時間を割いて頂きました。先生方から頂いた様々な助言により、本論文の水準を学術的にも工学的にも高めることができました。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、井ノ川 尚取締役執行役員、技監 小林茂広博士、セメント・コンクリート研究所長である執行役員 榊原弘幸博士に深く感謝致します。また、セメント・コンクリート研究所コンクリート製品技術グループ勤務時の直属上司であった小林哲夫氏、草野昌夫博士には、日々の業務と並行して研究環境を整え、様々な配慮と激励を頂きました。深く感謝致します。また、技師長の鈴木康範博士、生コンクリート技術センターの小田部裕一博士には、筆者が博士論文を纏めるにあたり、様々なご助言とご協力を頂きました。深く感謝致します。

東京大学生産技術研究所 特任准教授 安 台浩博士には、膨潤性粘土鉱物を用いたひび割れ自己治癒コンクリートに関して、多くの知見とご助言を頂きました。深く感謝致します。

東京大学生産技術研究所 准教授 長井宏平博士、岸研究室の助教 酒井雄也博士、技術専門員の星野富夫氏（現 株式会社土木管理総合試験所）、秘書の田畑和泉氏には、生産技術研究所における共同研究に関する様々なご助言とご協力を頂きました。深く感謝致します。

山口大学 名誉教授 後藤誠史博士、帝京科学大学 名誉教授 浅賀喜与志博士、川崎地質株式会社の片山哲哉博士（現 太平洋コンサルタント株式会社）には、セメント化学に関する広範な知見とご助言を頂きました。深く感謝致します。

森田 卓氏（現 東海旅客鉄道株式会社）、高橋佑弥博士（現 東京大学）、Phuong Viet Truong 博士、Vu Viet Hung 氏、中村兆二氏（現 東日本旅客鉄道株式会社）、家辺麻里子氏（現 株式会社大林組）、生駒勇人氏、Muzafalu KAYONDO 氏をはじめとする岸研究室の学生各位には、千葉実験所における打設、通水試験など様々な支援を頂きました。若い

皆さんとの議論は新鮮で刺激的でした。深く感謝致します。

東日本旅客鉄道株式会社の秋山啓太氏、松尾 賢氏、内田雅人氏、伊吹真一氏、高山充直氏らには、岸研究室における同じ社会人研究員として公私にわたって様々な議論ができ、大いに励まされました。深く感謝致します。

東日本旅客鉄道株式会社の小林 薫博士、松田芳範博士、池野誠司氏、横浜国立大学大学院 准教授 細田 暁博士には、炭酸塩を使用したひび割れ自己治癒コンクリート、通水試験方法をはじめ、様々な技術情報の交換をさせて頂きました。深く感謝致します。

鹿島建設株式会社の閑田徹志博士には、ECC などの繊維補強コンクリートの材料設計に関してご助言を頂きました。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原田修輔氏（現 株式会社中研コンサルタント）、近藤秀貴氏、岡本英明氏（現 株式会社中研コンサルタント）、二川敏明氏、永井賢文氏、小西正芳氏、福田道也氏、柴田 要氏、齋藤 尚氏、佐藤良恵氏、本田和也氏、高田 葵氏、神部直也氏、福岡紀枝氏、棚橋泰文氏らには、様々なご配慮、ご助言、実験サポートなど多大なご支援を頂きました。深く感謝致します。同 知的財産部の駒井慎二氏、森岡太郎氏、林 季穂氏、佐々木善英氏、中田裕伸氏には、特許出願など知財分野で様々なアドバイスとサポートを頂きました。深く感謝致します。また筆者が博士論文提出後に異動先となった同 東京支店の執行役員 大西利彦支店長、川村政喜副支店長、西 元央博士らには、論文審査のため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。

新工事株式会社の内藤寿久氏、石井文男氏、株式会社中研コンサルタントの岡 崇司氏には、コンクリート試験をはじめ実験全般のサポートを頂きました。厚くお礼申し上げます。

株式会社中研コンサルタントの五十畑達夫氏、中山公彦氏、近藤英彦氏、石川ゆかり氏、本田 優氏、鈴木 勝氏、那須英由希氏らには、X 線、SEM、熱分析などの分析でご協力を頂きました。厚くお礼申し上げます。

木間栄一氏をはじめ佐倉エスオーシー株式会社の皆様、株式会社サクラの金塚美喜男社長、香取恒雄氏には、実機プラントによるひび割れ自己治癒コンクリートの製造および出荷に際して多大なご協力を頂きました。厚くお礼申し上げます。

株式会社パウレック様、大平洋機工株式会社様、株式会社セイシン企業様には、自己治癒材料の造粒試験でお世話になりました。厚くお礼申し上げます。BASF ジャパン株式会社様、吉澤石灰工業株式会社様、神鋼スラグ株式会社様、ユニチカ株式会社様、株式会社クラレ様には、実験に使用した各種材料のご提供を頂きました。厚くお礼申し上げます。

最後に本研究を纏めるにあたり、常に暖かく声援を送ってくれた最愛の妻 枝美と三人の娘 夏来・穂波・真南に心から感謝します。ありがとう。

本論文は、数多くの方々のご指導およびご支援があっ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。

2013 年 6 月

小出貴夫