

論文 養生条件の違いが繊維補強セメント系複合材料のひび割れ自己治癒に与える影響

佐々木 悠^{*1}・山田 洵^{*2}・崔 希燮^{*3}・西脇 智哉^{*4}

要旨: 既往の研究より, コンクリートのひび割れ自己治癒は, 繊維補強セメント系複合材料 (以下 FRCC) とすることで促進できることが確認されている。しかし, これらは常時水分供給を受ける状況下での評価に留まっており, 実環境を考慮した条件下での自己治癒性能評価は行われていない。そこで本研究では, 養生条件の違いが FRCC のひび割れ自己治癒に及ぼす影響を明らかにするため, 乾湿繰り返し試験・屋外曝露試験を行い, マイクロスコープ観察及び透水試験によって比較・評価した。その結果, 実環境を考慮した条件下においても, ひび割れ自己治癒は進展することを確認した。

キーワード: FRCC, ひび割れ, 自己治癒, 乾湿繰り返し, 曝露試験, マイクロスコープ観察, 透水試験

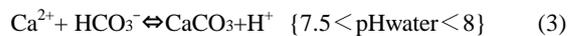
1. はじめに

水分供給を受ける環境下においては, コンクリートのひび割れが自然に閉塞する自己治癒現象が見られる¹⁾。これは, コンクリート中の Ca^{2+} と水に溶け込んだ HCO_3^- あるいは CO_3^{2-} とが反応し, CaCO_3 結晶を析出することで起こる²⁾。既往の研究において, 通常のコンクリートでは 0.1mm 程度が限界とされていたひび割れの自己治癒を, 脆性破壊とひび割れ幅の進展を抑制することのできる繊維補強セメント系複合材料 (Fiber Reinforced Cementitious Composites, 以下 FRCC と呼ぶ) とすることで促進できることが確認されている³⁾。特に, OH 基といった極性基を持つポリビニルアルコール (以下, PVA) 繊維を用いることで良好な自己治癒性能を示すこと, また, フライアッシュ (以下, FA) などのポゾラン材料を併用することで, 自己治癒を増進できることが明らかにされている⁴⁾。しかし, これらはいずれも常時水分供給を受ける水中浸漬状況での評価に留まっており, 限られた水分しか供給されない実環境における自己治癒性能評価が必要になる。そこで本研究では, 乾湿繰り返し試験・屋外曝露試験を行い, 透水試験及びマイクロスコープ観察によって比較・評価することで, 養生条件の違いが FRCC のひび割れ自己治癒に与える影響について検討する。

2. ひび割れ自己治癒のメカニズム

自己治癒現象のメカニズムとしては, セメントペーストの膨張や, 未反応セメント粒子の水和, 不純物及びコンクリート破片の沈殿などが挙げられるが, 中でも最も影響が大きいとされるのは炭酸カルシウム結晶の一形態

であるカルサイトの付着であると言われている。これは大気中から水に溶け込んだ CO_2 がコンクリート中の Ca^{2+} と反応し, CaCO_3 結晶を析出することで起こる。析出した CaCO_3 結晶がセメントペーストや繊維に付着すると, 水中の Ca^{2+} の不足を補うようにして, コンクリート内部から Ca^{2+} が移動し, CO_3^{2-} と結合する。このようにして CaCO_3 が次々と生成され, ひび割れは徐々に閉塞してゆく。ひび割れを流れる水中でのカルサイトの結晶は, 以下の反応 (1) ~ (3) のもとに生じる²⁾。



本間ら^{5)・6)}によると, FRCC を用いたひび割れ自己治癒に関して, 未反応セメント粒子の水和の影響は小さいことや, 自己治癒の原因物質は炭酸カルシウム結晶であることを明らかにしており, ひび割れを架橋している細い繊維が炭酸カルシウム結晶の析出を助けて大きく寄与する結果, 自己治癒作用につながり易いことが分かっている。更に, PVA 繊維を用いた FRCC においては, PVA 繊維の有する OH 基が Ca^{2+} をより引き寄せ, セメントペーストや繊維への CaCO_3 結晶の析出を促進させることができる³⁾。

3. 実験概要

養生条件を常時水中浸漬からより実環境に近づけるため乾湿繰り返し試験・屋外曝露試験を行った。これより, 実環境を考慮した条件下における自己治癒性能について, 透水試験により得られる透水係数と, マイクロスコープ画像から得られるひび割れ情報から比較・評価する。

*1 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 (学生会員)

*2 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 (現 清水建設株式会社) (正会員)

*3 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 (現 北見工業大学 社会環境工学科) 助教 博士 (工学) (正会員)

*4 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 准教授 博士 (工学) (正会員)

3.1 使用材料

本実験における調合を表-1 に示す。セメントは早強ポルトランドセメント (C, 密度 3.14g/cm³, 比表面積 4450cm²/g) を用い、骨材に関しては、繊維の架橋効果を有効に機能させるため、微粒骨材である珪砂 5 号 (S, 密度 2.61g/cm³, 平均粒径 180μm) のみを用いた。混和材料には FA (II 種, 密度 2.33g/cm³) の他、シリカフェーム (SF, 密度 2.2g/cm³, 平均粒径 0.15μm), 高性能 AE 減水剤 (SP, 比重 1.05g/cm³, 主成分ポリカルボン酸エーテル系化合物) を用いた。補強繊維には PVA (繊維径 34μm, 繊維長 6mm, 密度 1.3g/cm³, 鹸化度 99%) を使用した。また、補強繊維の PVA とは別に PVA' (繊維径 13μm, 繊維長 6mm, 密度 1.3g/cm³, 鹸化度 96%) を練り混ぜ水に溶かして混和剤として用いた (以下, PVA 混和剤とする)。PVA と PVA' は鹸化度が異なり, 鹸化度 98% 以上である前者を完全鹸化型 PVA, 後者を部分鹸化型 PVA と呼ぶ。完全鹸化型 PVA について, 水溶性ポリマーでありながら 100℃ 以上に加熱しないと水に溶解しない上に, 混入量が過大になるとワーカビリティの低下の原因となる。これに対し, 部分鹸化型 PVA は常温の水に溶解するため, 混和剤として追加的に混入して自己治癒の促進を図ることができる。また, PVA を練り混ぜ水に溶かして混和剤として添加することで, 従来の自己治癒物質の析出サイトとされていた PVA 繊維と同様の析出サイトとしての役割をマトリクス部分に与え, 結果的に自己治癒を促進させることができる⁴⁾。FA の混入について, ポズラン反応に伴う反応生成物のマイクロクラックの充填効果が期待できる⁷⁾。

3.2 試験体概要

調合表を基に 3.1 に示した材料・繊維を用いた試験体 (以降, PVA I・PVA II シリーズ) を, 各シリーズ 3 体ずつ作製した。試験体形状について, 図-1 に示すような 85×85×25mm 形状のものに, 4 本のネジ鉄筋 (M6) を埋設した。打設後 7 日間, 20℃ の養生槽内で水中養生を行った後, 万能試験機を用いて引張载荷試験を行うことによって試験体にひび割れを導入した。既往の研究³⁾より, 合成繊維を用いた FRCC では 300μm 程度までひび割れ自己治癒を促進出来ることが明らかになっているため, 今回導入するひび割れは 300μm 程度とした。その際, 载荷速度の調整やクラックスケールによる測定を行いながらひび割れ幅を調整した。ひび割れ導入後, 試験体の両側を金属プレートで固定しひび割れ幅を保持した。

3.3 乾湿繰り返し試験

図-1 の試験体を用いて, 実環境を考慮した劣化環境下における自己治癒性能を評価するため, 乾湿繰り返し試験を行った。表-2 に, 浸漬時間・乾燥温度・湿度の 3 つをパラメータとした実験水準を示す。全ての水準は

表-1 調合表

	B			S/B (Wt. %)	W/B (Wt. %)	SP/B (Wt. %)	PVA' (Wt. %)	PVA (Vol. %)
	C	SF	FA					
PVA I	85	15	-	45	45	0.9	-	2
PVA II	70	-	30				1.5	

表-2 実験水準

水準1	常時浸漬 (48h・20℃)
水準2	24h浸漬・24h乾燥 (20℃)
水準3	24h浸漬・24h乾燥 (40℃)
水準4	6h浸漬・42h乾燥 (20℃)
水準5	6h浸漬・42h乾燥 (40℃)
水準6	24h毎湿潤・ 湿度20~30%の場所に設置 (20℃)
水準7	24h毎湿潤・ 湿度80~90%の場所に設置 (20℃)

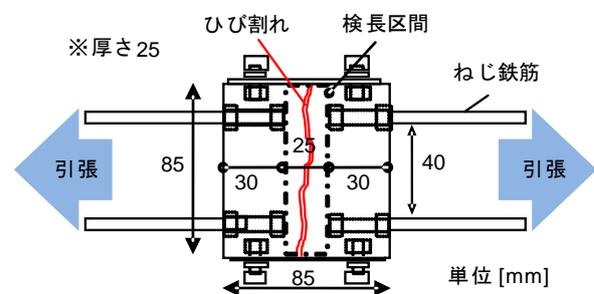


図-1 試験体形状

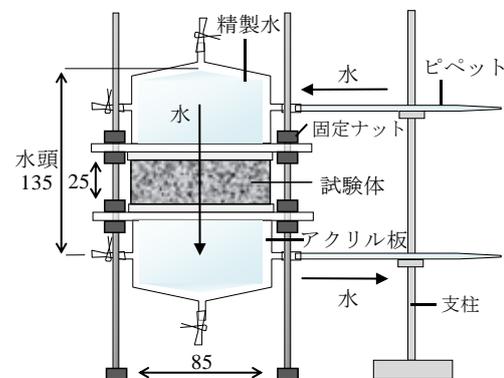


図-2 小型透水試験器

48h で 1 サイクルとした。水準 2・3, 水準 4・5 は相川ら⁶⁾を参考に実環境を考慮して, 乾燥条件を 20℃・40℃とし, 浸漬時の条件は水中浸漬 (20℃) とした。また, 水準 6・7 に関して, 試験体表面を 24h 毎に片面 0.14g/cm² 程度の水で濡らし, 温度・湿度一定 (20℃, 相対湿度 20~30%・80~90%) の場所に設置した。乾湿繰り返し試験における自己治癒性能の評価について, 水密性能の回復を定量的に評価するため透水試験を行った。透水試験は図-2 に示す小型透水試験器を用いて行い, 上部ピペットにて計測される単位水量の損失時間から透水係数を算出した。1 回目の透水試験はひび割れ導入直後に実施し,

その後、2・7・14 サイクル目に試験を行い、透水係数の変化を調べ、水密性能の評価に用いた。また、自己治癒の進展を視覚的に確認するため、顕微鏡を用いてひび割れ表面部分の自己治癒物質の付着状況を観察した。ひび割れ導入直後に試験体に生じたひび割れ全体を顕微鏡で観察・撮影し、その後、2・7・14 サイクル目に同様に観察・撮影を行い、ひび割れ表面部分の変化を確認した。

3.4 屋外曝露試験

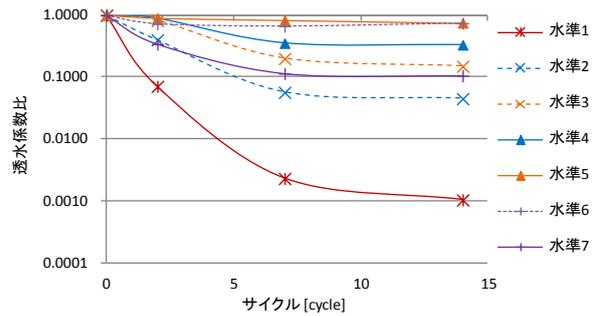
図-1 の試験体を用いて、実環境における自己治癒性能を評価するため、屋外曝露試験を行った。場所は宮城県仙台市青葉区に位置する東北大学工学部の青葉山キャンパスとし、曝露期間は2013年11月28日～2013年12月26日の28日間とした。試験日は0・3・9・14・21・28日目とし、乾湿繰り返し試験と同様に透水試験・顕微鏡観察を行うことによって、屋外曝露試験における自己治癒性能を比較・評価した。

4. 実験結果と考察

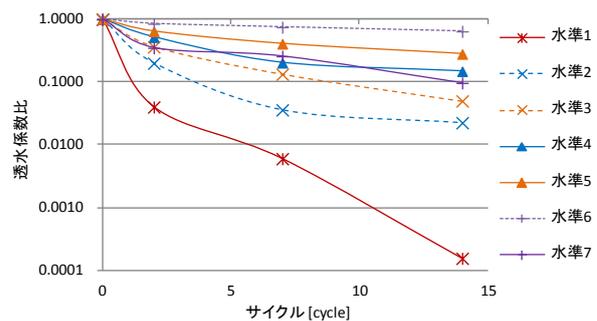
4.1 乾湿繰り返し試験

図-3 と図-4 に、14 サイクル経過時までの透水試験の結果を示す。また、図-5 に、質量変化率のグラフを、図-6 と図-7 に、試験体の表面画像及び0・14 サイクルの顕微鏡画像を示す。図-3 と図-4 に関して、ひび割れ導入直後(0 サイクル目)の透水係数を1として、それぞれのサイクル及び浸漬時間における透水係数比を算出した。これより、水準1を比較対象として、養生条件の異なるそれぞれの水準をパラメータ(浸漬時間・乾燥温度・湿度の違い)ごとに比較し、自己治癒に伴う水密性の回復にどの程度影響を及ぼすのかを定量的に評価する。

まず、図-3 より、浸漬時間の異なる水準1・2・4において、浸漬時間の違いが透水係数に与える影響について比較する。PVA I・IIともに、透水係数比は水準4・2・1の順、つまり浸漬時間が6h・24h・48hの順で大きな値を示し、水準1と水準4では最大で約1000倍の違いが見られた。次に、乾燥温度の異なる水準2・3、水準4・5において、乾燥温度の違いが自己治癒の水密性に与える影響について比較する。水準2～5の全てにおいて透水係数比の減少は小さいことが確認できた。また、水準2・4は水準3・5よりも水密性が回復している。また、湿度の異なる水準6・7について、湿度の違いが透水係数に与える影響について比較する。水準6に関しては、14 サイクル目経過時点でも透水係数はほぼ一定のまま減少せず、水密性の回復は見られない。一方、水準7については、PVA I・IIともに約1/10程度までの減少が確認できた。

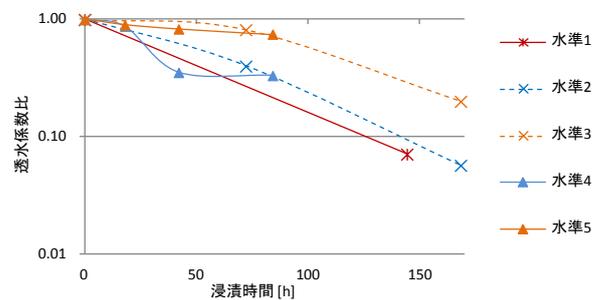


(a) PVA I

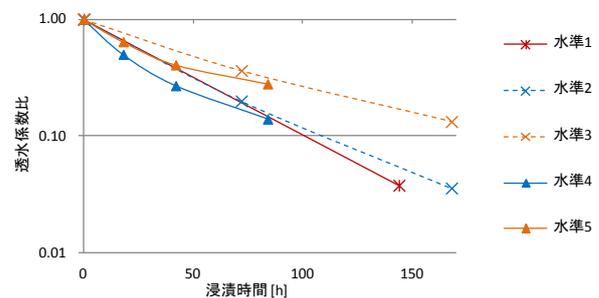


(b) PVA II

図-3 各水準のサイクル毎の透水係数比



(a) PVA I



(b) PVA II

図-4 水準1～5の浸漬時間毎の透水係数比

更に、乾湿繰り返し試験における透水係数比の推移について、全体の傾向として、常時水分供給を受ける水準1では透水係数比が継続的に減少していくのに対し、乾湿繰り返し環境下(水準2～7)では、7サイクル経過後から減少が緩慢になる傾向があることが分かった。

以上の結果は、PVA I・II で同様の傾向があることが確認できる。ここから、浸漬時間・乾燥温度・湿度の違いが透水係数に与える影響について考察する。14 サイクルにおいて、透水係数の違いが顕著に表れたのは浸漬時間をパラメータとした場合であり、浸漬時間が長い水準ほど水密性は回復する傾向にあることが確認できた。図-4 は横軸を実際の浸漬時間に換算したものであるが、これより、養生条件に乾燥を取り入れた水準 2~5 においても、透水係数比の減少が確認できた。特に、20℃乾燥とした水準 2・4 の透水係数比の推移は水準 1 の直線と概ね重なることが確認できた。一方、40℃乾燥とした水準 3・5 については、常時浸漬の水準 1 及び 20℃乾燥の水準 2・4 と比較すると水密性の回復は小さかった。ここから、20℃の乾燥環境下であれば、透水係数は浸漬時間に比例して回復すると言える。乾燥温度の違いについて、図-5 に示すのは水準 1~5 における質量変化率のグラフである。14 サイクル経過時において、水準 1 では質量が増加しているのに対し、水準 2~5 では質量の減少が見られる。ここでも、PVA I・II とともに同様の傾向を確認できた。水準 1 に関して、質量の増加の原因は自己治癒物質の析出であり²⁾、乾湿繰り返しを行った水準 2~5 において質量の減少が見られたのは、乾燥による含水率の低下が原因であると考えられる。水準 2・3 及び水準 4・5 をそれぞれ比較すると、乾燥温度の高い水準 3・5 の質量がより減少していることが確認できる。水準 2~5 のいずれにおいても、試験体表面に微細な乾燥収縮ひび割れの発生を確認したが、水準 2・4 と比べ水準 3・5 の試験体により多くのひび割れが発生していた。このことより、40℃乾燥である水準 3・5 において、乾燥収縮ひび割れの発生が透水係数比の減少を妨げていると考えられる。また、湿度の違いについて、湿度が高い水準で自己治癒は進展する傾向が見られた。実験中の様子として、湿度 20~30% の場所に設置した水準 6 の試験体は、試験体に吹きかけた水が短時間で蒸発した(図-6)。一方、湿度 80~90% の場所に設置した水準 7 の試験体は、24h 後にも試験体表面にある程度の水分が残っていた。つまり、水準 6 は、自己治癒物質の析出よりも早くひび割れ部の水分が空气中に蒸発したため、湿度の低い水準 6 の方が、水準 7 より透水係数が回復しなかったと考えられる。更に、図-3 と図-4 より、PVA I に比べ、PVA II がより水密性が回復していることが分かる。これは、PVA 混和剤を混入することによって、自己治癒物質の析出が促されたことが原因であると考えられる⁵⁾。

次に、図-6 の顕微鏡観察の結果より、14 サイクル経過時において、水準 1 では 500µm 程度までのひび割れの閉塞が確認できた。乾湿繰り返し環境下では、

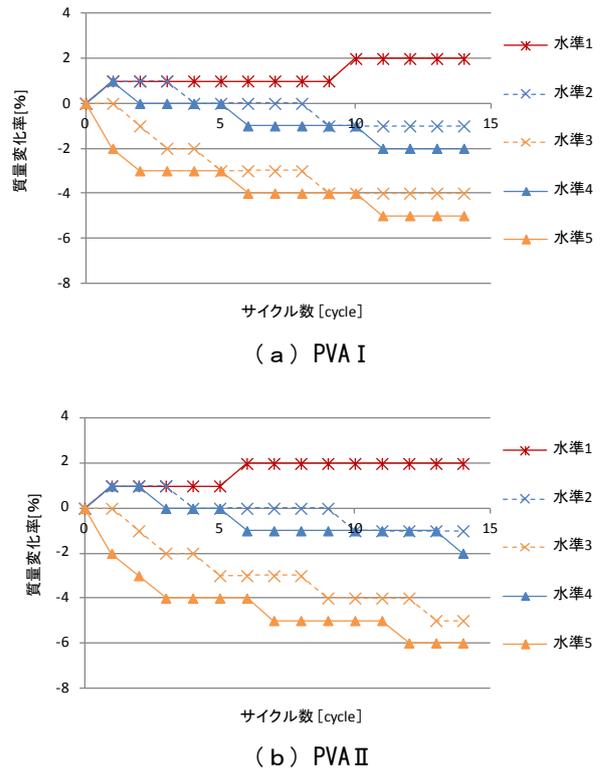


図-5 水準 4・5 における質量変化率の推移

水準 2~5 はひび割れ部に自己治癒物質の付着が見られ、約 100µm 程度までのひび割れの閉塞を確認した。PVA I の水準 5、PVA II の水準 4・5 に関しては、図中の赤線で囲った部分のひび割れ(約 50µm 以下)の閉塞は確認できたが、その他の約 100µm 以上のひび割れの閉塞は見られなかった。また、水準 6 に関して、ひび割れ部分に変化は見られなかったが、水準 7 では表面に白い自己治癒物質の析出が確認できた。

4.2 屋外曝露試験

図-8、図-9 に、28 日経過時点の屋外曝露試験の透水試験・顕微鏡観察の結果を示す。図-8 のグラフより、3 日目までの透水係数比はほぼ変化していないが、3 日目から 9 日目にかけて透水係数が減少していることが確認できた。また、4.1 の乾湿繰り返し試験において、常時水分供給を受けない条件下においても、水準によって自己治癒は進展することを確認したが、図-8 より、降雨のあった 4 日目を 0 サイクルと対して乾湿繰り返し試験の結果(図-3)と比較すると、透水係数比について水準 7 と同程度の回復があったことが確認できる。更に、図-9 より、28 日目の時点で、ひび割れの閉塞(50~100µm 程度)・ひび割れ幅の減少が確認できた。屋外曝露試験における透水係数の減少・自己治癒物質の析出は、実環境における降雨の影響によるものであると考えられる。図-8 より、屋外曝露試験開始日から数えて 4 日目と、7 日目から 8 日目にかけて降水があ

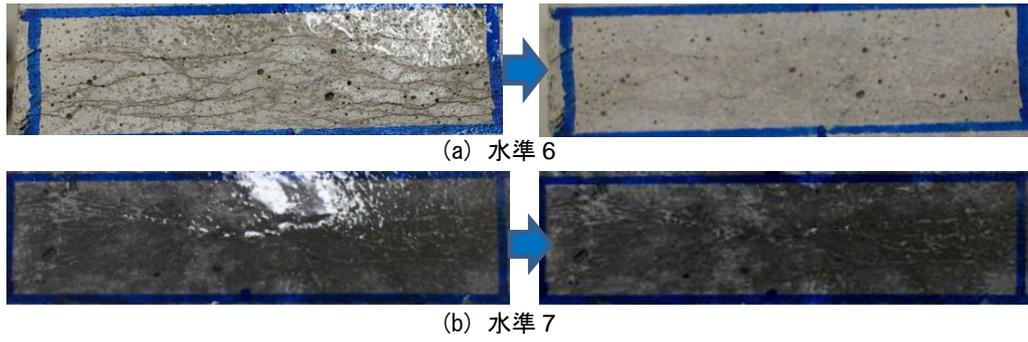


図-6 水準 6・7 における試験体表面画像 (PVA I)

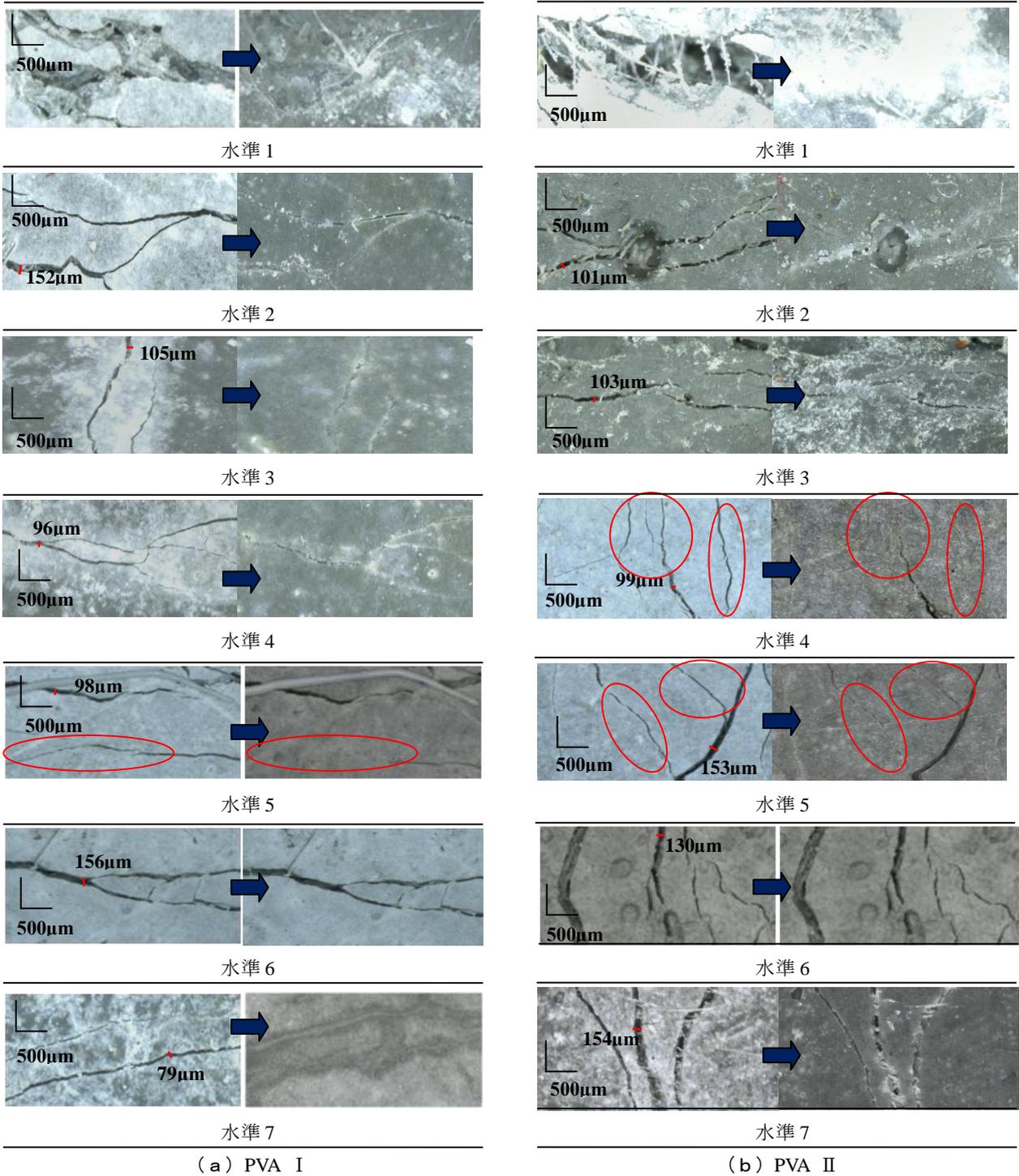


図-7 0.14 サイクル目のマイクロスコープ画像

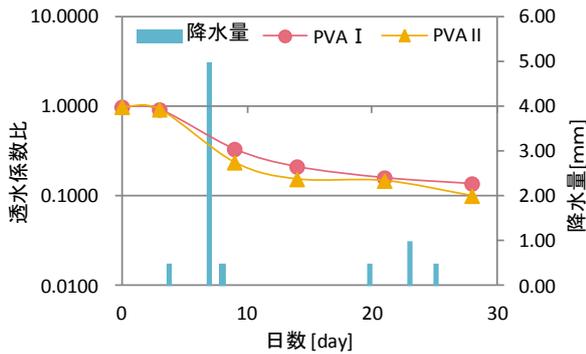


図-8 屋外曝露試験における透水係数比の推移と降雨量

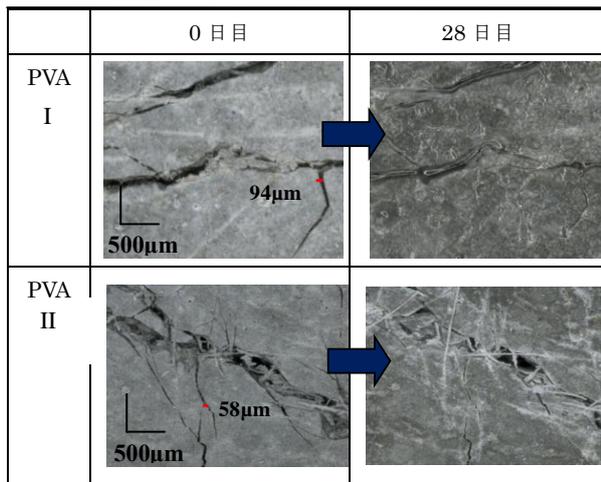


図-9 マイクロスコープ画像

ったことが分かる。特に7日目は降水量が多く、長時間にわたって降り続いた。ひび割れ自己治癒に伴う透水係数の減少は、この降雨が大きな理由であると考えられる。従って、今回の曝露期間内における実環境の降雨で、ひび割れ自己治癒が進展したことを確認した。

また、透水係数比について、PVA Iと比較し、PVA IIはやや大きい回復傾向が見られているが、これは混和材料の影響であると考えられる⁴⁾。

5. まとめ

本研究では、養生条件の違いがFRCCのひび割れ自己治癒性状に及ぼす影響を明らかにするため、乾湿繰り返し試験・屋外曝露試験を行い、マイクロスコープ観察及び透水試験によって比較・評価した。本実験の範囲から、以下の知見を得た。

- 1) 常時水分供給を受けない条件下であっても、ここで採用した乾湿繰り返しの水準においては自己治癒が進展する場合があることを確認した。
- 2) 自己治癒における水密性能は、湿潤時間に大きく影響を受けることを確認した。特に、今回の実験条件においては、水準2・4において湿潤時間に比例し

て回復することを確認した。

- 3) 屋外曝露試験について、今回の曝露期間内における降雨で自己治癒が進展したことを確認した。
- 4) 今回の実験条件下において、混和材料を併用することで、自己治癒性能に差があったことを確認した。

6. 今後の展望

今回の曝露試験は冬期の短期間曝露試験だったため、夏季の短期間曝露試験や長期曝露試験を行い、実環境におけるFRCCのひび割れ自己治癒性能について検討を行う必要がある。また、凍害などの劣化環境下における自己治癒性能について検討を行う予定である。

謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費(若手研究(A)、課題番号：23686078、研究代表者：西脇智哉)および公益財団法人御器谷科学技術財団平成24年度研究開発助成の一部として実施された。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Neville A.M. : Properties of Concrete, Person Education Limited, p.328, 1995
- 2) Edvardsen, C. : Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete, ACI Materials Journal, Vol.96, No.96-M56, pp.448-454, 1999
- 3) 国府田まりな, 三橋博三, 西脇智哉, 菊田貴恒 : 合成繊維を用いたFRCCのひび割れ自己修復に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.667, pp.1547-1552, 2011
- 4) 山田洵, 三橋博三, 西脇智哉, 菊田貴恒 : PVA混和剤およびフライアッシュがFRCCのひび割れ自己治癒現象に及ぼす影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1381-1386, 2013
- 5) 本間大輔, 三橋博三, 西脇智哉, 水上卓也 : 繊維補強セメント系複合材料のひび割れ自己修復機能に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.442-449, 2007.
- 6) D. Homma, H. Mihashi and T. Nishiwaki: Self-Healing Capability of Fibre Reinforced Cementitious Composites, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.7, No.2, pp.217-228, 2009.
- 7) 藤原佑美, 濱幸雄, 山城洋一, 齋藤敏樹: フライアッシュを用いたモルタルの自己修復効果, コンクリート年次論文集, Vol.29, No.1, pp.303-308, 2007
- 8) 相川葉月, 千歩修, 長谷川拓哉, 酒井正樹 : 実環境を考慮した乾湿繰り返しがコンクリートの耐凍害性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.899-904, 2006