論文 異なる自己治癒条件による合成繊維補強セメント複合材料のひび割 れ制御に関する基礎的研究

崔 希燮^{*1}·武智 愛^{*2}·井上 真澄^{*3}·西脇 智哉^{*4}

要旨: コンクリートに生じるひび割れは、それ自体が深刻な性能低下に直結しない場合であっても、劣化因子の侵入口となって将来的には致命的な損傷の原因となる懸念がある。一方、水分供給環境下では、ひび割れ幅が十分に小さい場合に、再水和反応や CaCO3 析出などによってひび割れが閉塞する、自己治癒現象が確認されている。本研究では、0.1mm 以上のひび割れ幅に対しても自己治癒が可能となる条件の検討を行った。 その結果、極性を有する合成繊維を用いた場合に CaCO3 の析出による効果的に水密性が回復すること、CO2 マイクロバブルを供給した Ca(OH)2 水溶液中において高い自己治癒性能が得られることを確認した。 キーワード: 微細ひび割れ、合成繊維、セメント複合材料、CO2マイクロバブル、自己治癒、CaCO3

1 はじめに

コンクリートおよびセメント系建材は、現代社会にお いて建築物および土木構造物を構築するための非常に 重要な建設材料として広く使用されており、近い将来に おいてコンクリートを完全に代替できる建設材料が開 発されることは考え難い。その一方で、コンクリートは 圧縮強度に比べて引張強度が低い材料であるため、コン クリート構造物でのひび割れ発生は不可避である。国内 の基準^{例えば1)}では、許容ひび割れ幅が設定されており、 これ以下のものは構造的耐久性の側面で大きな問題に ならないと評価される。しかし、コンクリートの微細ひ び割れは構造物の安全性能を直ちに低下させることに はならなくとも、このようなひび割れからコンクリート 内部に CO₂や Cl などといった劣化因子が浸透すると同 時に,耐久性の評価指標である透水性の増加を招く恐れ がある²⁾。これらの劣化因子が浸透と内部鉄筋の腐食な どによるひび割れ幅の拡大や、コンクリートの劣化が加 速することで、コンクリート構造物の致命的な損傷に繋 がることも懸念される。従って、コンクリート構造物は、 より根本的な段階での微細ひび割れ発生に対する予防 することが望ましい。一方,水分供給を受ける環境下に おいて、コンクリートのひび割れの一部は、特にひび割 れ幅が十分に小さい場合に、再水和反応や CaCO₃ などの 析出物の充填によって閉塞する現象があり、これを自己 治癒という³⁾。自己治癒の析出物は、ひび割れ面で新た に生成される炭酸カルシウムとともに、C-S-H水和物とエ トリンガイトや水酸化カルシウム等の水和物であると報 告されている³⁾。以下に自己治癒の反応式(1)~(3)を示す。

*1	北見工業大学	工学部	社会環境工学科	助教
*2	北見工業大学	工学部	社会環境工学科	学部生
*3	北見工業大学	工学部	社会環境工学科	准教授
*4	東北大学大学院	工学研究	2科 都市・建築学	学専攻 准教授

$H_2O+CO_2 \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^++H_2O^+$	$HCO_3^{-} \Leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{-2}$	(1)
$Ca^{2+}+CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_3$	(PHwater>8)	(2)

$Ca^{2+}+HCO_3^{-} \Leftrightarrow CaCO_3+H^{+}$	(7.5 <phwater<8)< th=""><th>(3)</th></phwater<8)<>	(3)
	(7.5 (111) ater (0)	(3)

この自己治癒現象によって、コンクリートのひび割れ が閉塞することで、ひび割れを経由した透水性の回復や、 CIやCO,等の侵入を遅延できることが可能となる。また, 凍結融解の繰り返しによって劣化したコンクリートの動 弾性係数の回復や、コンクリートの強度の回復について も報告事例がある4。従って、自己治癒によりひび割れ の自律的な修復ができれば、ひび割れが発生した初期段 階で対処することができ, コンクリート構造物の性能低 下の抑制に繋がることが期待され、コンクリート構造物 の維持管理の負担軽減や長寿命化にも大きく寄与しう る。自己治癒現象に関する既存の研究では、一般的なコ ンクリートにおいて 0.1mm 以下程度のひび割れ幅であ れば自己治癒が期待できると報告されている 5。また, セメント系材料中にポリビニルアルコール (PVA) やポリ プロピレン (PE) などの合成繊維を混入することにより コンクリートに発生するひび割れを分散させ、ひび割れ幅 を小さくすることでより効率的に自己治癒を促進させる 方法が提案されている^の。特に極性基である OH 基をもつ PVA 繊維を用いることで、より良好な自己治癒性能を示 すことが明らかにされている⁷⁾。

本研究では、合成繊維補強セメント複合材料を用いて、 引張載荷により導入したひび割れを対象に自己治癒が 期待される養生条件を与え、水密性および表面・内部の 組織変化、析出物の量を測定し、自己治癒性能を把握す ることを目的とする。同時に、異なる条件で自己治癒を 進行し、最適な自己治癒条件について検討する。

	博士 (工学)	(正会員)		
Ē		(非会員)		
受	博士 (工学)	(正会員	員)	
准教授	博士(二	L学) ((正会員)	

表-1 繊維の物性値					
Туре	Type of fiber	Density (g/cm ³)	Tensile strength (N/mm ²)	Length (mm)	Diameter (µm)
PVA	Polyvinyl alcohol	1.30	1600	12	40
PE	polyethylene	0.97	2580	12	12
PP	Polypropylene	0.91	500	12	65

Type	S/C	W/C	SP/C	Fiber	
турс	(Wt.%)	(Wt.%)	(Wt.%)	(vol.%)	
PVA			0.4		
PE	40	30	0.45	1.2	
PP			0.3		

表一2 モルタル配合





2. 実験概要

2.1 使用材料

使用材料は,普通ポルトランドセメント(C,密度: 3.16g/cm³), けい砂 5 号 (S, 密度: 2.61g/cm³), 高性能 減水剤 (SP, 密度: 1.05g/cm³) を用いた。混入する繊維 には極性基をもつ PVA と、この比較対象として極性を持 たない PE と PP を用いた。本実験における繊維の物性値 を表-1, モルタル配合を表-2に示す。

2.2 試験体概要

図-1のように、試験体は85×85×25mm (L×B×H) の形状のものを用い、打設後1日間は温度20℃、湿度 60%の恒温恒湿環境で保管,その後材齢28日まで水中養 生を行った。その後,万能試験機を用いて引張載荷試験 を行い、セメント系材料と合成繊維との複合的な自己治 癒の効果を確認するため試験体に幅 0.3mm 程度のひび 割れを導入した。

2.3 試験体概要

実験はステップA・Bの2つの段階に分けられる。ス テップAは,引張載荷によるひび割れ導入直後(自己治 癒前)を対象とし,透水係数⁷⁾, X線 CT を用いたひび 割れ内部の観察,熱重量 - 示差熱同時分析 (TG-DTA) 測定を用いた自己治癒前の水和物の分析を行った。ステ ップBは、自己治癒を想定した養生後を対象とし、透水 性能の変化、ひび割れ内部の組織変化および自己治癒析 出物質を定量的に評価するため,ステップAと同じ方法 で比較・評価を行った。さらに、ステップBでは、光学

表-3 実験因子お上び条件

	実験因子	実験条件	
繊維		PVA, PE, PP	
自己治癒	Water + Micro-bubble	pH 6.0	
条件	Ca(OH) ₂ + Micro-bubble	pH 8.5	
水温	20°C		
ひび割れ導入方法 (目標ひび割れ幅 0.3mm)		引張載荷	
自己治癒期間		7日間	

顕微鏡による観察およびラマン分光分析を行い、ひび割 れ表層部の自己治癒特性を把握した。表-3に本実験に おける因子および条件を示す。本実験の自己治癒条件は, 既往の研究⁸⁾より, CO₂マイクロバブルを供給した水 (W+MB) および Ca(OH)2 水溶液 (Ca+MB) の2 水準を 採用し,水温は 20℃, pH は各々6.0 と 8.5 に設定し,7 日間の自己治癒期間による自己治癒性能評価を行った。 ここで, Ca(OH)2 水溶液は,水溶液中の Ca²⁺ が自己治癒 を促進させること⁹⁾, CO₂マイクロバブルは, 自己治癒 時の CO₃²⁻の供給量の増大により修復が促進されること 10)が報告されており、本研究でも自己治癒機能の促進が 期待できると考えて使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 透水係数

図-2から図-4に透水試験の結果を示す。なお、図 -2 と図-3 は自己治癒条件による自己治癒前後の各繊 維シリーズの透水係数を示し、図-4 は各繊維シリーズ においてステップ A の透水係数を基準として算出した 透水係数比を示す。ここで、透水係数の減少は遮水性の 回復を意味としている。実験結果より、W+MBのケース では, PVA を用いた場合にステップ A と比較して, ステ ップBにおいて約40倍まで遮水性が回復し,PEは約3.5 倍, PP は約 1.5 倍まで回復する傾向を示した。また, Ca+MB のケースでは、PVA を用いた場合にステップ A に比較して、ステップBでは約460倍まで遮水性が回復 し, PE は約 60 倍, PP は約 6.0 倍まで回復する傾向を示 した。一方,図-4の透水係数比の比較においては,PVA を用いた場合に W+MB のケースと比較して, Ca+MB で は約 15 倍まで遮水性が回復し、PE では約 17 倍、PP で は約4.0倍まで回復する傾向を示した。以上より、水密 性は PVA>PE>PP の順番で,特に OH-基を持つ PVA がよ り効果的な自己治癒性能を発揮すること、Ca+MB が W+MB より自己治癒性能をより向上させることが確認 された。そのため、0.3mm 程度のひび割れに対しては、



PVA 繊維の使用とともに **CO**₂ マイクロバブルを含む **Ca(OH)**₂ 水溶液を用いた自己治癒条件が自己治癒物質生 成の促進に有効と判断される。

3.2 ひび割れ部の自己治癒評価

(1) ひび割れ表層部のミクロ的考察

ひび割れ表層の自己治癒による析出物をより明確にす るため、ひび割れ表層の微視的な観察を行った。ここで、 自己治癒によるひび割れ表層部には、W+MB と Ca+MB の場合いずれも白い析出物が観察されたため、3.1節の透 水係数の結果に基づき,より効果的な自己治癒現象が確認 された Ca+MB について光学顕微鏡の観察を行った。そ の結果を図-5に示す。この図から確認できるように、 PVA のケースでは、ひび割れ表面が白い析出物によりほ ぼ完全に塞がっており、この析出物によって繊維自体が 確認できないことから、自己治癒が促進されたと考えら れる。PEのケースでは、所々に析出物によりひび割れ表 面を閉塞している部分があり,また繊維周りにも析出物 が付着していることから、PVA と比較すると範囲が小さ いものの自己治癒現象の発現が確認できる。一方, PP の ケースは、PVA・PE に比べ、ひび割れ表面・繊維周りの いずれにも析出物が殆ど確認できず, 0.3mm 程度のひび 割れに対して自己治癒現象を期待することは難しいと 考えられる。以上の結果より、繊維の種類によって自己 治癒の進行状況は異なり、PVA>PE>PP の順で自己治癒 の促進が可能であると確認できた。

一方,自己治癒による析出物の結晶成分を確認するため,ラマン分光分析を行った。ラマン分光分析とは,試料に照射した入射光とは異なる波長の光(ラマン散乱光)



図-5 各試験体のひび割れ表層部の変化 (Ca+MB)

を分光し,得られたスペクトルより分子レベルの構造を 解析するものである。PVA 試験体のひび割れ部と健全部 の2箇所にレーザーを照射し,その時の波長ピークの位 置と,基準とする化合物(ここでは CaCO₃粉末)の波長 ピークの位置を比較することで化合物を同定した。図-6に計測結果を示す。CaCO₃粉末の波長ピークと同じ位 置に,ひび割れがない健全部の表面では CaCO₃の波長ピ ークが極めて小さく確認された一方で,ひび割れ部にお いては CaCO₃の波長ピークと一致する明確なピークが 現れることを確認した。これにより,自己治癒後に析出 した白い析出物の構成物質は CaCO₃ であると考えられ る。



図一6 PVA (Ca+MB)

(2) ひび割れ内部のミクロ的考察

自己治癒によるひび割れ内部の閉塞進行状況を把握 するため、本実験ではX線CTスキャンによって試験体 の内部を観察した。実験条件として、200kV、100µAの X線を照射し、図-7のように、X線CTスキャンの画 像解析領域を設定した。また、X線CTスキャンで解析 をした 3D 画像はボクセルで構成されており、図-8 に 示すようにボクセルを用いて実際のひび割れ幅を算出 した¹¹⁾。また、図-9に三次元画像における輝度と頻度 のヒストグラムの概念図を示す。各ピークの正規分布を 取ることで空隙と物質(セメントマトリクス)の輝度の 境界を明確に区分した。その後,自己治癒前は,ひび割 れ部と空隙部の密度は等しいとして空隙部体積を算出 し,自己治癒前後での析出物とひび割れ部の密度差を用 い,自己治癒前後の空隙体積比を比較・評価した。図-10から図-12に各試験体のひび割れ幅および自己治癒 条件による各繊維シリーズの自己治癒前後の空隙体積の 結果を示す。また,図-13にはステップAにおける各繊 維シリーズの空隙体積を基準として算出した,ステップ Bでの空隙体積比を示す。



図-7 X線CT スキャンの画像解析領域



図-9 ヒストグラムおよび閾値の概要¹¹⁾

図-10のPVA シリーズの場合,W+MBではステップ Aに比べ,ステップBは62%程度,Ca+MBでは67%程 度の空隙体積が減少した。図-11のPEシリーズの場合, W+MBではステップAに比べ,ステップBは44%程度, Ca+MBでは67%程度の空隙体積が減少した。また,図 -12のPPシリーズの場合,W+MBではステップAに比 べ,ステップBは44%程度,Ca+MBでは46%程度の空隙 体積が減少する傾向を示した。一方,図-13の各々の繊 維シリーズの空隙体積比(ステップAの空隙体積の基準) の結果より,W+MBのケースでは,PEとPPの空隙体積 差はほぼないが,PVAはPEとPPに比べ,約1.5倍の空 隙体積比が減少する傾向を示した。また,Ca+MBのケ











図-12 空隙体積の比較(PP)



ースでは、PVA と PE は PP に比べ、約 1.5 倍の空隙体積 比が減少し、PVA と PE の空隙体積差はほぼない傾向を 示した。以上のように X 線 CT スキャンによる自己治癒 前後の空隙体積比を比較した結果、自己治癒性能は PVA \geq PE>PP の順番に優位であることが分かった。特に OH⁻ 基を持つ PVA 繊維の使用と共に自己治癒に必要な Ca²⁺ と CO₃²⁻を供給する Ca+MB 条件を適切に併用することで 自己治癒性能の向上ができると判断される。

3.3 自己治癒析出物の化学的評価

ひび割れ内部の自己治癒による析出物の化学的評価 のため、TG-DTA による各繊維シリーズの自己治癒前後 の Ca(OH)₂ と CaCO₃ の量的変化について比較・評価を行 った。図-14に各繊維および自己治癒条件の自己治癒前 (ステップ A: Before), 自己治癒後のひび割れがない 健全な部分 (ステップ B: Non-crack), 自己治癒後のひ び割れ部分 (ステップ B: Crack)に対する分析結果を示 す。全ての繊維シリーズにおいて、自己治癒前 (Before) と健全な部分 (Non-crack) に比べ, ひび割れ部 (Crack) の Ca(OH), 量は減少し、 CaCO3 量は増加する傾向を示し た。自己治癒による析出物として推定される CaCO3 量は、 PVA>PE>PPの順番で増加した。特に PVA シリーズの場 合, W+MB では自己治癒前に比べ, ひび割れ部の Ca(OH)2 量は約7%減少, CaCO3量が約6%増加するとともに, 健 全な部分よりも Ca(OH),量は減少し、CaCO3は増加する 傾向を示した。また、Ca+MB では W+MB に比べ、CaCO3 の増加量が PPやPEを使用した場合よりも大きくなって おり、より自己治癒が促進されていると判断できる。従 って,上記の自己治癒による析出物の量的比較評価より, 各々の繊維シリーズ (PVA, PE, PP) では, Ca+MB の条 件が W+MB の条件より効果的に自己治癒析出物の生成 ができ、この析出物はほぼ CaCO3 であることと判断され る。また,極性をもつ合成繊維はひび割れ部分の Ca(OH)2 を自己治癒物質である CaCO₃に変化させ,特に OH 基を もつ PVA は 0.3mm 程度のひび割れに対してより効果的 な複合的自己治癒が期待される。

4. まとめ

本研究では、合成繊維補強によりひび割れを分散させ、 0.3mm 程度のひび割れを自己治癒することで、セメント 系材料と合成繊維との複合的自己治癒によるひび割れ 表層・内部の物性および組織変化、析出物の量、最適な 自己治癒条件の把握を目的とした。そのため、ひび割れ 自己治癒性能を透水係数、光学顕微鏡、X線CTスキャ ンを用いたひび割れの表層部および内部の観察、ラマン 分光分析およびTG-DTA によって比較・評価を行った。 以下に本研究における知見を示す。



- コンクリート単独あるいはコンクリートと極性を 持つ合成繊維との複合的自己治癒は、ひび割れ表層 だけでなく内部も自己治癒が行われていることが確 認できた。
- セメント系材料と合成繊維との複合的自己治癒は 微細ひび割れの表層および内部に析出物を発生さ せ、この析出物はほとんど CaCO₃ であることが確 認できた。
- ひび割れ表層部および内部ともに CO₂ マイクロバ ブルを供給した Ca(OH)₂ 水溶液の自己治癒条件で, Ca²⁺と CO₃²⁻の供給が CaCO₃の反応を促し,より効 果的に自己治癒性能を発揮することが確認できた。

謝辞

本研究は, JSPS 科研費 26289186 の助成を受けたもの です。ここに記して謝意を表します。

参考資料

- 日本コンクリート工学会:コンクリートのひび割れ 調査,補修・補強指針,2013
- Stefan Jacobson: Effect of cracking and healing on chloride transport in OPC concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 6, pp.869-881, 1996.
- NevilleA.M.: Properties of Concrete, Person Education Limited, p.328, 1995
- Stefan Jacobson: Self healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 1, pp.55-62, 1996.

- Edvardsen, C.: Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete, ACI Materials Journal, Vol. 96, No. 96-M56, pp.448-454, 1999
- 6) 柳博文他:鋼繊維補強コンクリートのひび割れ分散 効果に対する実験的研究,コンクリート工学年次論 文集, Vol.20, No.3, pp.1225-1230, 1998
- 7) 佐々木悠他: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、コンク リート工学年次論文集, Vol.36, No.1, 2014.
- Heesup Choi, et al. : The Fundamental Study of the Performance Evaluation of Composite Self-healing of Concrete Using PVA Fiber, Proceedings of The International Conference on Environmental and Civil Engineering Innovation 2015, TA5018, 2015.
- Haoliang Huang, Guang Ye: Self-healing of cracks in cement paste affected by additional Ca2+ ions in the healing agent, Journal of intelligent Material Systems and Structures, 1-12, 2014.
- Han-sic Kim, et al.: Fundamental Study on Recycling of Low-quality Recycled Fine Aggregate using Carbonated Nanobubble Water, Proceedings of first international Conference on concrete sustainability, S3-1-4, 2013.
- 谷口聡他:X線CTを用いたアスファルト舗装材料の新しい評価手法に関する研究,土木学会舗装工学 論文集, Vol.15, pp.41-48, 2010