

論文 テラヘルツ透過計測および吸水試験による繊維補強セメント系複合材料の自己治癒性能評価

清水 耕史*1・西脇 智哉*2・Riccardo Maddalena*3・田邊 匡生*4

要旨：PVA 繊維を用いた繊維補強セメント系複合材料（以下、FRCC）は通常のコンクリートに比べひび割れの自己治癒を促進することが報告されている。本研究では、FRCC に混入する混和材の種類をパラメータとした 5 種類の FRCC において、ひび割れ導入後と再養生後における吸水試験、テラヘルツ透過計測の結果を比較することで自己治癒効果を評価した。その結果、シリカフュームを添加した FRCC において自己治癒性能が最も高いことが確認された。また、テラヘルツ透過計測によりセメント系材料の自己治癒が評価できることを確認した。

キーワード：自己治癒、テラヘルツ透過計測、吸水試験、繊維補強セメント系複合材料

1 研究の背景と目的

コンクリートはセメント生産に伴う多量の CO₂ 排出など、環境に対する影響が大きく、その対策が求められている。セメント系材料は様々な要因により、ひび割れの発生が不可避であり、より重大な劣化に繋がらないようひび割れを抑制することは、コンクリート構造物の長寿命化を通じて環境負荷を削減できると考えられる。この一方で、容易に人が近づいて作業できないコンクリート構造物や、本邦の少子高齢化と人口減少に起因する建設労働者の高齢化や人手不足から、ひび割れの網羅的な補修工事などには限界がある。そのため、省力化・省人化技術が強く求められている。これらのことを背景に、ひび割れの修復に関する研究が長年行われてきた。その 1 つに水分供給を受ける環境下におけるコンクリートの自己治癒現象を利用したものが挙げられる。通常のコンクリートにおいても、ひび割れ幅が 0.1 mm 程度までであれば、水分が供給される環境では自然に閉塞する自然治癒が経験的にも知られていた。既往の研究において、ひび割れの脆性的な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 Composite, 以下 FRCC と呼ぶ）は、ひび割れの自己治癒を促進できることが確認されている。特に、極性基である OH 基を持つポリビニルアルコール（以下 PVA と呼ぶ）繊維を用いることで、0.3 mm 程度のひび割れ幅の自己治癒が可能であることが分かっている¹⁾。

加えて、CO₂ 排出を削減する観点からは、主に産業副産物を由来とした混和材（Supplementary Cementitious Materials, 以下 SCM）をコンクリートに用いて、単位セメント量を低減する取り組みが進んでいる。SCM は、セ

メント鉱物よりも反応速度が遅いため、未反応物をコンクリート中に長期間残存させることができ、上述した自己治癒性能の向上が見られるという既往の研究²⁾がある。しかし、FRCC での SCM の利用や、複数種類の SCM を利用した場合の自己治癒効果を検討した事例は多くない。

そこで、本研究では各種の SCM を混入させ PVA 繊維を用いた FRCC に対しての自己治癒性能について検討を行う。ここでは、吸水試験、テラヘルツ透過計測を用いて評価・比較し、SCM が FRCC のひび割れ自己治癒性能に与える影響について検討する。

2 実験概要

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（C、密度 3.16 g/cm³、比表面積 3230 cm²/g）、細骨材は珪砂 6 号（S、密度 2.6 g/cm³、平均粒径 212 μm）、SCM としてシリカフューム（SF、密度 2.2 g/cm³、平均粒径 0.15 μm）、フライアッシュ（FA、II 種相当、密度 2.23 g/cm³、比表面積 4170 cm²/g）、高炉スラグ微粉末（GB、密度 2.91 g/cm³、比表面積 4230 cm²/g）を使用し、混和剤として高性能減水剤（SP、比重 1.05 g/cm³、主成分ポリカルボン酸コポリマー）を用いた。補強繊維には PVA（繊維径 40 μm、繊維長 12 mm、密度 1.3 g/cm³、引張強度 1560 MPa）を使用した。実験は結合材を C のみとした CO、単一の SCM で置換した SF、FA、GB、および、3 種の SCM で計 50 % 置換した TE の 5 シリーズで行った。本実験で使用した調合を表 1 に示す。ここで、B は結合材を示す。

2.2 物理的特性

表 1 の各シリーズについて、圧縮強度、割裂引張強

*1 東北大学 工学部建築・社会環境工学科（学生会員）

*2 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 Cardiff University, School of Engineering, Dr. Eng.

*4 東北大学 大学院 工学研究科知能デバイス材料学専攻 准教授 博士（工学）

度、密度および空隙率の測定を行った。いずれの試験も直径 50 mm、高さ 100 mm の円柱試験体を用いた。試験は材齢 28 日で実施し、3 体の平均値を代表値とした。圧縮・割裂引張試験の载荷には 1000 kN 万能試験機を用いた。圧縮試験は JIS A 1108 および JIS A 1149 を参考に行い圧縮強度 F_c とヤング率 E を求めた。割裂引張試験は JIS A 1113 に則り、同じ万能試験機で実施し、割裂引張強度 F_t を求めた。密度測定は乾燥状態の円柱試験体の質量を測定後、真空ポンプによって減圧吸水させ飽水状態の質量を気中・水中で測定し、かさ密度 ρ_b 、真密度 ρ_m および空隙率 ϕ を求めた。

2.3 吸水試験

自己治癒性状を ASTM C 1585³⁾に示される吸水試験によって測定する。試験には直径 50 mm、高さ 100 mm 円柱試験体を用い、ひび割れを導入する前（ひび割れ前）、ひび割れを導入した直後（ひび割れ後）、ひび割れ導入から 28 日間の 2 次水中養生を施した後（自己治癒後）の 3 状態において試験を実施した。試験体は予め 5 日間 60℃ で乾燥させた後試験した。ひび割れは、材齢 28 日にて上述の割裂引張試験と同様に導入した。この際には、試験体底面の割裂ひび割れが予想される位置の両側にナイフエッジを接着し、これにクリップゲージを設置した。ひび割れ開口変位（Crack Mouth Opening Displacement、以下 CMOD）をこのクリップゲージにより計測し、CMOD が 0.3 mm となるように制御した。吸水試験は試験体の下面が水に 2 mm 程度浸かるよう水槽内に配置し、吸水量の経時変化を吸水開始から 1, 4, 9, 16, 25, 36, 49, 64, 81, 100 分経過時に計測した。この結果を、単位底面積あたりの吸水量と経過時間の平方根の関係として整理した。

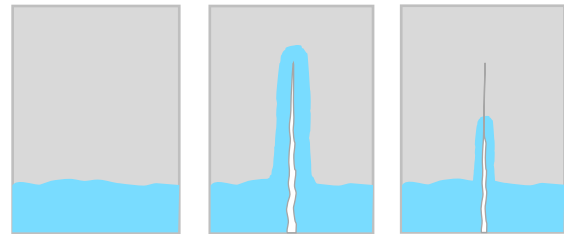
自己治癒性状が試験体の吸水量に及ぼす影響について考えると、図-1 のように考えることができる。ひび割れ前の試験体では FRCC 中の空隙を通じて水分が試験体内を移動するが、ひび割れ後の試験体では、ひび割れが存在することで毛細管現象により水分が試験体上方まで引き上げられるため、吸水量は増加する。一方、自己治癒後では 2 次水中養生によりひび割れが自己治癒し閉塞するため吸水量はひび割れ後よりも減少する。そのため吸水量は、ひび割れ前 < 自己治癒後 < ひび割れ後、という結果をとると考えられる。

2.4 テラヘルツ透過計測

テラヘルツ波は、周波数約 0.1~10 THz の電磁波を指し、発生エネルギーが小さい、非極性物質に対する透過性が高く極性物質に対する吸収性が高いなどの特徴を持つ。この特徴を用いて、FRCC に導入したひび割れを、水を増感剤として検出する。ここでは、自己治癒前後のひび割れについてテラヘルツ透過計測を行い、自己治癒効果を検出画像から比較する。

表-1 調合表（PVA を除き Wt.%）

	B				S/B	W/B	SP/B	PVA (Vol.%)
	C	SF	FA	GB				
CO	100	—	—	—	40	40	0.9	2
SF	90	10	—	—				
FA	80	—	20	—				
GB	80	—	—	20				
TE	50	10	20	20				



(1)ひび割れ前 (2)ひび割れ後 (3)自己治癒後

図-1 自己治癒による吸水量変化の概念図

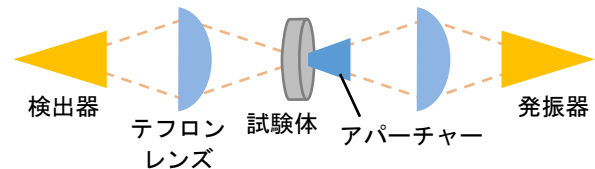


図-2 テラヘルツ波透過計測の装置概念図

試験は乾燥させ含水状態を調整した試験体において、水を滴下しない状態（以下、乾燥状態）とひび割れに水を 300μl 滴下した状態（以下、含水状態）の 2 状態で透過計測を実施した。試験体として予めひび割れを導入した直径 50 mm、高さ 100 mm の円柱試験体から切り出した厚さ 5~6 mm のスライスを用いた。ひび割れは吸水試験と同様に CMOD が 0.3 mm となるように導入した。ひび割れ後において透過計測を実施した後 28 日間の 2 次水中養生を施し、乾燥炉にて乾燥させた後自己治癒後の透過計測を実施した。試験体は各調合につき 2 体用意した。透過計測は発振器として周波数 90 GHz の GUNN ダイオードを用い、直径 8 mm のアパーチャーを用いた（図-2）。アパーチャーは空間分解能を向上させるための治具で、試験体の直前に設置することによりサンプル表面に集光しない光をカットし、焦点が合っている光のみを取り出すことができる。測定範囲は試験体中央の縦 10 mm×横 20 mm とし、測定間隔は縦横 0.25 mm とした。

3 実験結果及び考察

3.1 物理的特性

表-2 に圧縮強度、割裂引張強度、空隙率、かさ密度、真密度を示す。表-2 から材齢 28 日時点で CO に対して FA、GB の圧縮強度が 10~15 %程度低いことが分かる。割裂引張強度は SCM を混入した全シリーズで CO より

表-2 物理的特性

	F_c [MPa]	E [GPa]	F_t [MPa]	Φ [%]	ρ_b [g/cm ³]	ρ_m [g/cm ³]
CO	60.6	34.4	4.52	28	1.80	2.49
SF	68.0	30.3	5.91	25	1.77	2.37
FA	53.2	28.4	5.94	28	1.76	2.43
GB	50.8	28.3	5.67	29	1.74	2.45
TE	63.2	28.9	6.86	23	1.75	2.29

も大きい。空隙率はシリカフェームを混入した SF と TE が小さい。これはシリカフェームによるマイクロフィラー効果で緻密な構造が形成されているためと考えられる。

3.2 吸水試験

図-3 に吸水試験の結果を示す。100 分経過後の吸水量で比較すると、全シリーズでひび割れ後の吸水量が最も大きい一方、SF, FA, TE は自己治癒後の吸水量がひび割れ前とほぼ同じ水準に達している。また、経過時間の平方根に対する吸水量は、直線の形をとる。この傾きは吸水係数 (sorptivity) [mm/min^{0.5}] として ASTM C 1585³⁾ に定義される。図-3 には、各シリーズ・各状態について、吸水係数を求めるための経過時間の平方根と吸水量の回帰式、相関係数を示している。ASTM 規格では、相関係数が 0.98 以上となるよう定めており、ここでのすべての結果で相関係数が 0.98 以上となった。図-4 に、ひび割れ前の吸水係数で基準化した各シリーズの相対吸水係数の推移を示す。図-4 より吸水係数はひび割れ前と比較して、ひび割れ後で大きくなり、自己治癒後で低下する。このことから、自己治癒後で試験体内部の微細ひび割れが閉塞したことにより吸水係数が低下したと考えられる。

また、図-4 をみると自己治癒後の SF, FA, TE の吸水係数はひび割れ前の吸水係数と同水準であることが分かる。ここで、自己治癒性能を評価するために回復率を定義する。回復率は、自己治癒後の吸水係数がひび割れ前の吸水係数にどの程度近づいたかを示す値で、強度回復率の算出式を参考に以下の式(1)で定義した⁵⁾。

$$R = \frac{S_c - S_h}{S_c - S_u} [\%] \quad (1)$$

ここで、R: 回復率[%], S_u : ひび割れ前の吸水係数, S_c : ひび割れ後の吸水係数, S_h : 自己治癒後の吸水係数を示す。図-5 に各シリーズの回復率を示す。図-5 をみると SF, FA, TE の回復率が 100 %を超えていることが分かる。これらのシリカフェームまたはフライアッシュを混和材として使用したシリーズの回復率が高いことから、ポゾラン反応による組織の緻密化が、自己治癒のメカニズムと考えられる。このように回復性能が高く、また、28 日間の 2 次水中養生で水和反応が進行したことから、より緻密な構造へと変化したものと考えられる。この一方で、高炉スラグ微粉末を用いたシリーズの回復率が相

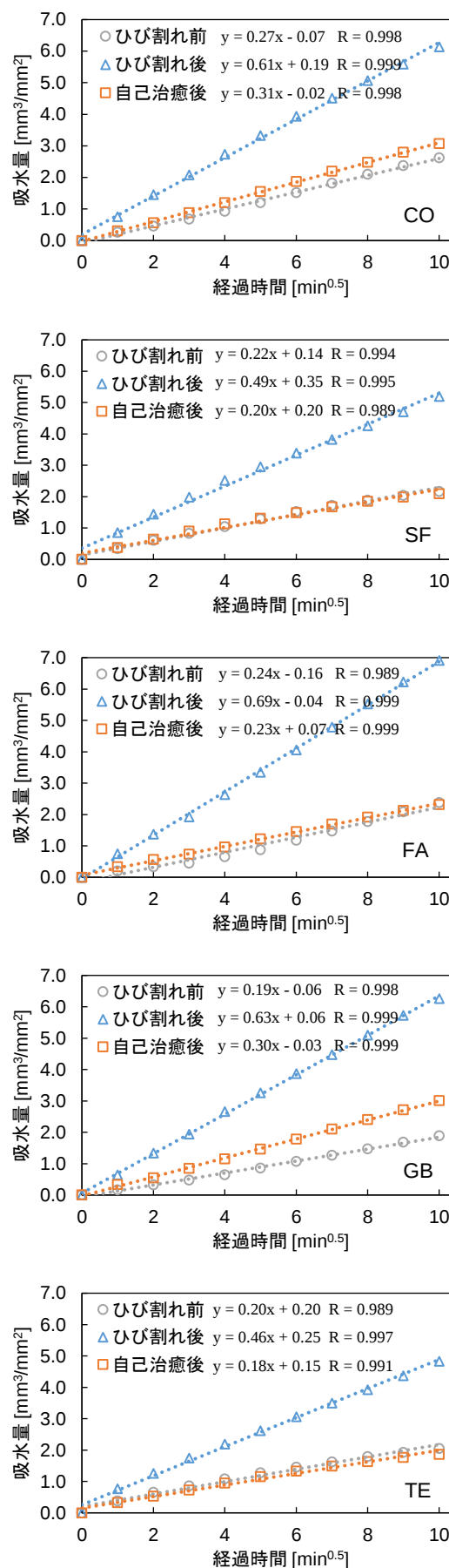


図-3 吸水試験結果

対的に小さい。ひび割れ導入後の GB の反応が, SF や FA のポズラン反応と比較して速度が小さいため⁹⁾, ここでの 2 次水中養生では十分な反応が得られなかったものと考えられる。

3.3 テラヘルツ透過計測

テラヘルツ透過計測による測定結果は, 含水状態と乾燥状態の透過率の差分をとった水分滴下による透過率の変化を比較することで行う。図-6 に差分透過率による計測イメージを示す。乾燥状態の検出画像は, ひび割れでテラヘルツ波の散乱・干渉により透過率が低下すると推測されることから, ひび割れ周囲に透過率の低い範囲が生じると考えられる。一方, 含水状態の検出画像は, ひび割れを通じて試験体内部に侵入した水がテラヘルツ波を吸収するため, ひび割れとその周囲に透過率の低い範囲が生じると考えられる。この 2 状態の差分を取ることで, 水分の影響による透過率変化を明確に検出できる。

2 次水中養生前後における差分透過率の変化イメージを図-7 に示す。ひび割れ後では水分が試験体内部に拡散するため, 水分の影響範囲が広いと考えられる一方, 自己治癒後ではひび割れの閉塞・組織の緻密化により, 試験体内部への水の侵入が抑制されるため, 水分の影響範囲が縮小すると考えられる。このように, 自己治癒前後の差分透過率を比較することにより, ひび割れ閉塞の程度を評価できる。

図-8, 9 にテラヘルツ透過計測の結果を示す。ここでは紙面の都合上吸水試験より算出した回復率が 100%を下回るシリーズから CO を, 100%を超過するシリーズから TE を代表例として載せた。図-8, 9 のどちらにおいても(a) → (b), (c) → (d)の変化でテラヘルツ波の水による吸収が大きいために透過率が低く, 濃い青の範囲が増加していることが分かる。なお, 図-9(c)(d)で白飛びしている, 透過率の高い点がいくつか見られるが, これは測定の際に生じるノイズである。

ただ, 図-8(a)や図-9(a)のように乾燥状態の検出画像は, 場所によって大きく異なり不均一で, ひび割れを明確に検出できない場合があった。これは, 試験体の厚さが均一でないこと, ひび割れがあることによるテラヘルツ波の散乱や干渉が原因として考えられる。そこで, 水を滴下したことによる透過率の変化をより鮮明に捉えるため, 先述した差分透過率を定義する。差分透過率は下の式(2)で定義される, 含水状態の透過率から乾燥状態の透過率を引いた値である。

$$\Delta T = T_w - T_d \quad [\%] \quad (2)$$

ここで, ΔT : 差分透過率 [%], T_w : 含水状態の透過率 [%], T_d : 乾燥状態の透過率 [%]である。この式に基づいて作成した画像を図-10, 11 に示す。差分透過率は, 含水状態と比較して乾燥状態の透過率のほうが高いため, その

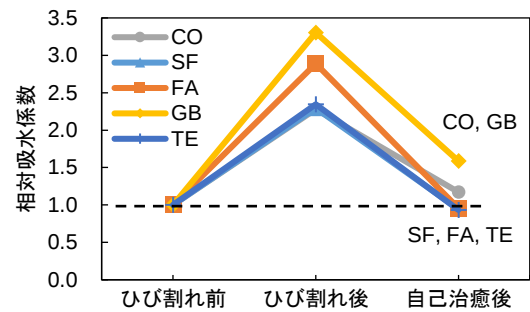


図-4 吸水係数の推移

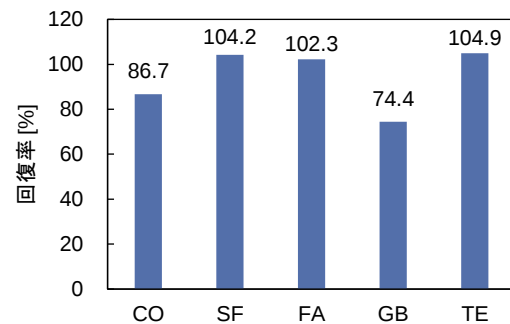


図-5 各調査の回復率

定義からほぼすべての範囲で負の値をとる。

図-10(a)を見ると差分透過率の低い範囲が灰色の点線で囲った範囲に縦方向に集中していることが読み取れる。これはひび割れとひび割れの周囲を示すと考えられる。今後, この範囲を水分の影響範囲と呼称する。この水分の影響範囲の中央には黒い点線で示す, 差分透過率が周囲に比べて相対的に高い範囲が縦方向に分布している。この範囲は図-7 で述べたひび割れの影響範囲を示していると考えられる。なお, ひび割れ後と自己治癒後で画像内の差分透過率の低い範囲が異なるのは水中養生のために試験体を計測保持治具から外す必要があり, 同じ位置に設置することができなかったためである。以上のことは図-11(a)についても言え, 差分透過率を用いて評価することで, ひび割れとその周囲に拡散する水が鮮明に検出できたとと言える。

図-10(a)(b)のひび割れ後と自己治癒後を比較すると, 自己治癒後において灰色の点線で囲った水分の影響範囲の差分透過率がひび割れ後よりもやや高いことが分かる。加えて水分の影響範囲が縮小したことも読み取れる。この 2 点はひび割れの自己治癒により試験体内部への水の侵入・拡散が抑えられたことによるものと考えられる。

次に図-11(a)(b)のひび割れ後と自己治癒後を比較すると, ひび割れ後で見えていた水分の影響範囲が自己治癒後でほぼ見えなくなっている事がわかる。水分の影響範囲は, 水がひび割れを通じて試験体内部に拡散することで生じるため, 2 次水中養生によりひび割れが治癒したことで試験体内部への水の侵入が抑えられ, 試験体表

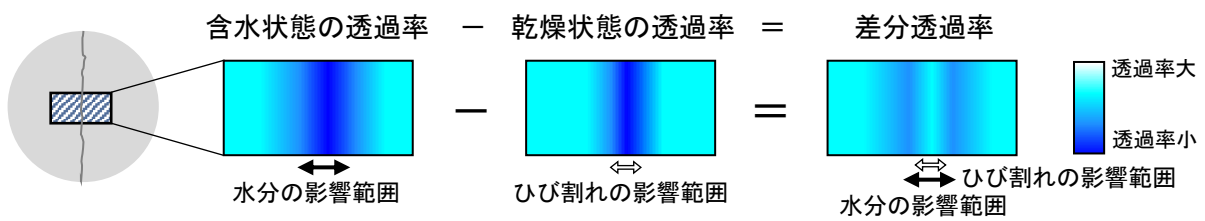


図-6 差分透過率の概略図

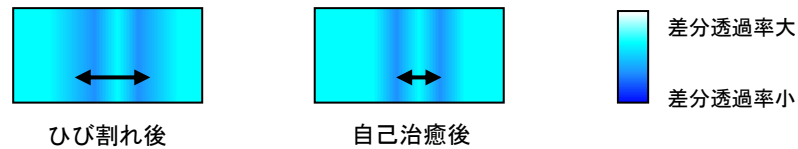


図-7 自己治癒による差分透過率の変化イメージ図

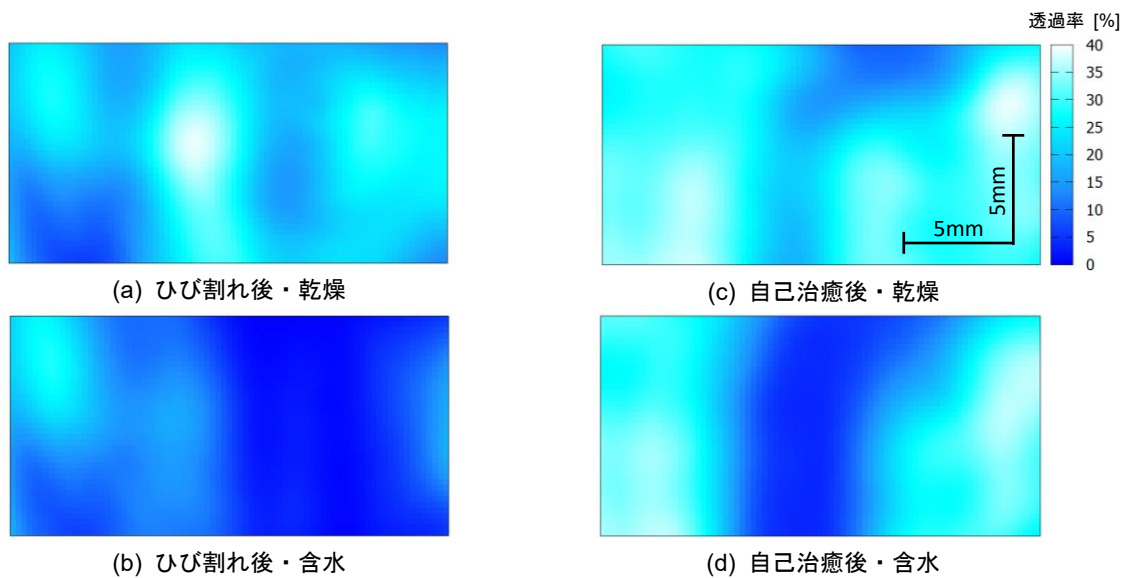


図-8 テラヘルツ波透過計測の結果 (CO)

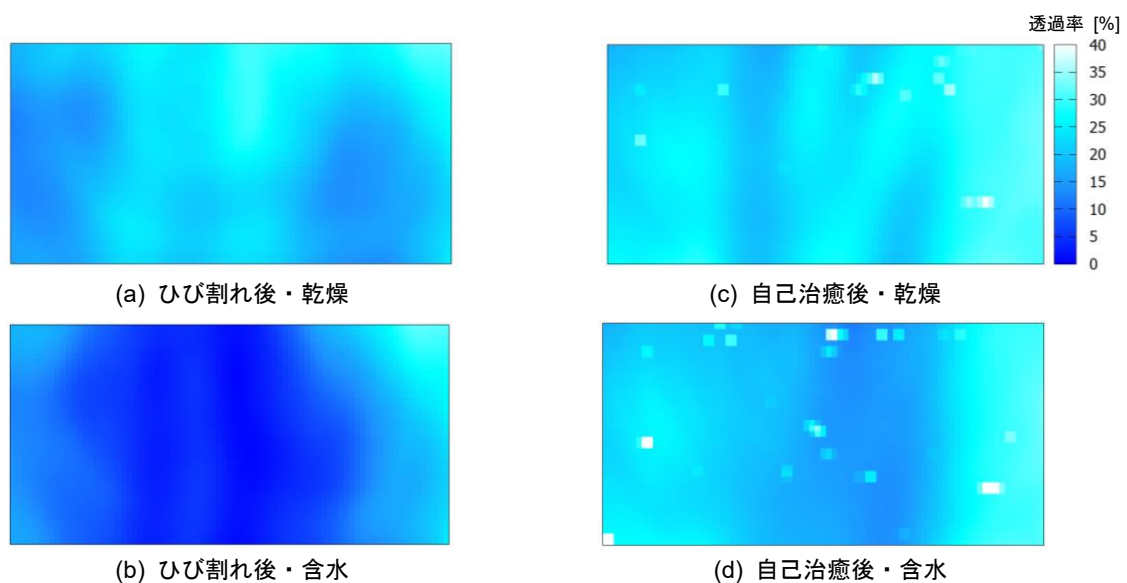


図-9 テラヘルツ波透過計測の結果 (TE)

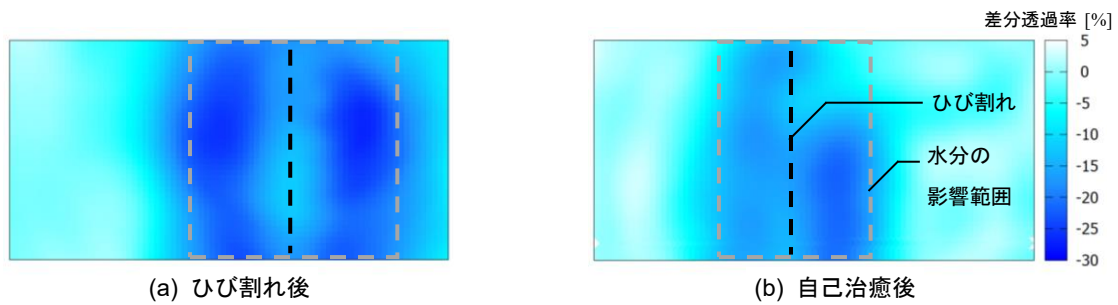


図-10 自己治癒前後の差分透過率の変化 (CO)

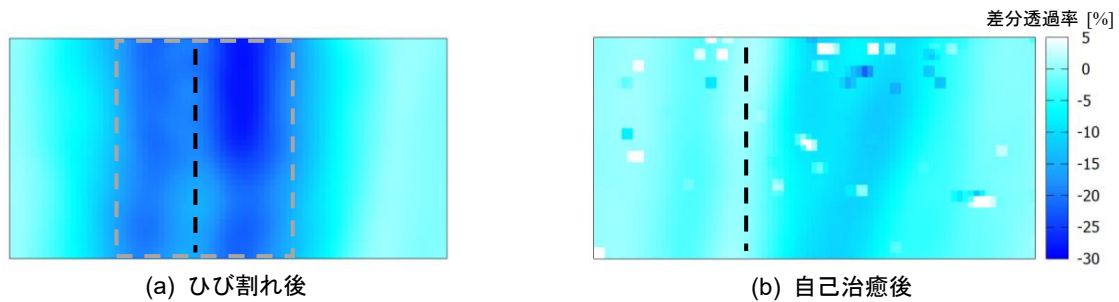


図-11 自己治癒前後の差分透過率の変化 (TE)

面に水が拡散したと推察できる。これより、自己治癒により水分の影響範囲が縮小した CO よりも、水分の影響範囲自体が見えなくなった TE で自己治癒性能が高いといえる。これは回復率において、TE で 100 % を超え CO で 100% を下回った吸水試験の結果とも一致する。

このように測定の結果、テラヘルツ透過計測により FRCC の自己治癒性能を評価できることが示された。テラヘルツ波は既往研究において反射波を測定することでコンクリート表面の含水率を測定できることが示されており⁴⁾、この知見を活かして反射測定により自己治癒性能を評価することが今後の検討課題としてあげられる。

4 結論

各種 SCM および PVA 繊維を用いた FRCC について、吸水試験とテラヘルツ透過計測から自己治癒性能の評価を実施した。以下に得られた知見を記す。

- 1) ひび割れ前、ひび割れ後、自己治癒後の 3 状態で吸水試験を行い、本検討範囲内において吸水係数の推移から自己治癒が確認できることを示した。
- 2) 自己治癒性状を定量的に評価する回復率を強度回復率の指針をもとに定義し、これを用いた自己治癒性能評価が可能であることを示した。
- 3) テラヘルツ波による FRCC の透過計測では、水を増感剤として使用し、2 状態の差分をとることでひび割れの検出が可能であることを示した。
- 4) テラヘルツ透過計測で FRCC の自己治癒性状を確認することができ、さらに自己治癒性状の優劣を判断できることを示した。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会外国人特別研究員調査研究費（フェローシップ ID：PE19722）の助成を受けた。また、本研究の一部試験の実施に当たり、東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻小山研究室の小山裕教授、浜野知行氏（技術補助員）、河合恵氏（学部学生）に多大なる助力を頂いた。ここに記し、深謝する。

参考文献

- 1) 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. 1547-1552，2011.9.
- 2) 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. 303-309，2007.
- 3) ASTM C 1585-04: Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes, 2004.
- 4) 田邊匡生，小山裕：社会インフラのテラヘルツ非破壊検査，レーザー研究，Vol. 47，pp. 6-10，2019.
- 5) X.F. Wang et al.: Evaluation of the mechanical performance recovery of self-healing cementitious materials – its methods and future development: A review, Construction and Building Materials, Vol. 212, pp. 400-421, 2019.
- 6) 浅賀喜与志：セメントペースト硬化体とシリカフュームまたは高炉スラグ微粉末のポゾラン反応に伴う水和組織の変化，セメント・コンクリート論文集，Vol. 66，pp. 2-8，2012.