

# 論文 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

山田 洵<sup>\*1</sup>・西脇智哉<sup>\*2</sup>・三橋博三<sup>\*3</sup>・菊田貴恒<sup>\*4</sup>

**要旨**：既往の研究より、極性基を有する繊維を用いることで、繊維補強セメント系複合材料（以下 FRCC）のひび割れ自己治癒は促進されることを明らかにしてきた。そこで、本研究では FRCC の自己治癒効果を増進させる調合条件の検討を目的として、合成繊維と混和材料を併用した FRCC の自己治癒性状を、引張載荷試験、透水試験、マイクロ스코プ観察により比較した。その結果、PVA 混和剤を用いることで靱性能の向上やひび割れ内部の複雑化、自己治癒物質の析出量の増大により、自己治癒現象が促進されることを確認した。

**キーワード**：FRCC, ひび割れ, 自己治癒, 混和材料, 引張載荷試験, 透水試験, マイクロ스코プ観察

## 1. はじめに

コンクリートは、発生するひび割れが 0.1mm 程度のものであれば水に晒されることにより自然閉塞する性質（ひび割れ自己治癒現象<sup>1) 2)</sup>を持つ。著者らはこれまでに、脆性破壊の抑制と微細ひび割れの分散発生を特徴に持つ繊維補強セメント複合材料（Fiber Reinforced Cementitious Composites, 以降 FRCC と呼ぶ）を用いることで、ひび割れ自己治癒現象を促進できること。また、極性を持つポリビニルアルコール（以降 PVA）繊維では、極性を持たないポリプロピレン（PP）繊維よりもひび割れ自己治癒性状に良好な結果を示し、PP 繊維においても断面形状を異形とすることで自己治癒現象が促進されることが確認されているなど、FRCC のひび割れ自己治癒性状には繊維種類・形状が影響を与えることを明らかにしてきた<sup>3) 4)</sup>。しかし、これらは繊維種類・形状のみをパラメータとした評価に留まっており、既に自己治癒の促進に効果があるとされるフライアッシュ（FA）など<sup>例え</sup>ば<sup>5)</sup>の混和材料を併用した自己治癒性状の評価は十分でない。

そこで本研究では、FRCC の自己治癒効果を増進させる調合条件の検討を目的として、合成繊維と混和材料を併用した FRCC の自己治癒性状を確認するため、透水試

験、マイクロSCOPE観察、破断面の観察によって比較、評価する。

## 2. 実験概要

マイクロSCOPE画像から得られるひび割れ情報と、透水試験により得られる透水係数、引張載荷試験による力学的特性から、自己治癒性能を評価・検討するため、以下の実験を行った。

### 2.1 使用材料

本実験で使用したモルタルの調合を表-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/cm<sup>3</sup>, 比表面積 4450cm<sup>2</sup>/g），細骨材は珪砂 5 号（S, 密度 2.61g/cm<sup>3</sup>, 平均粒径 180μm），混和材料には FA（フライアッシュ II 種, 密度 2.33g/cm<sup>3</sup>）の他、シリカフューム（SF, 密度 2.2g/cm<sup>3</sup>, 平均粒径 0.15μm），高性能 AE 減水剤（SP, 比重 1.05g/cm<sup>3</sup>, 主成分ポリカルボン酸エーテル系化合物），増粘剤（V）を用いた。補強繊維には PVA（繊維径 0.034mm, 繊維長 6mm, 密度 1.3g/cm<sup>3</sup>, 鹼化度 99%）を用いた。また、補強繊維の PVA とは別に PVA'（繊維径 0.013mm, 繊維長 6mm, 密度 1.3g/cm<sup>3</sup>, 鹼化度 96%）を練り混ぜ水に溶かして混和剤として用いた（以下、PVA 混和剤と呼ぶ）。PVA と PVA'は鹼化度（PVA

表-1 調合表

	B			W/B (Wt.%)	S/B (Wt.%)	SP/B (Wt.%)	V/B (Wt.%)	PVA' (Vol.%)	PVA (Vol.%)
	C	SF	FA						
PVAI	85	15	—	45	45	0.9	0.15	—	2.0
PVAII	70	—	30	35	40	0.9	0.2	—	2.0
PVAIII	85	15	—	35	45	0.9	—	1.5	2.0
PVAIV	70	—	30	35	40	0.9	—	1.5	2.0

\*1 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 博士課程前期 (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 東北大学 名誉教授 工学博士 (正会員)

\*4 日本工業大学 助教 博士(工学) (正会員)

中の酢酸基と水酸基の合計数に対する水酸基の百分率)が異なり, 鹼化度 98% 以上である前者を完全鹼化型 PVA, 後者を部分鹼化型 PVA と呼ぶ (図-1)。PVA は化学構造式に極性基を有する為, 混入することで自己治癒現象の促進に繋がる。反面, 水溶性ポリマーでありながら 100°C 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, 部分鹼化型 PVA は常温の水に溶解するため, 多量に混入して自己治癒の促進を図ることができる。また, 混和剤として PVA を添加することで, 界面活性作用と増粘効果によりワーカビリティの改善が期待される<sup>6)</sup>。加えて, 練り混ぜ水に溶かして用いることで, 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, 結果的に自己治癒の促進が期待される。FA についても, 混入することで, より顕著なポズラン反応に伴う反応生成物が期待される。これらから, 効率的な自己治癒効果を持つ調合の検討を行う。

## 2.2 試験体概要

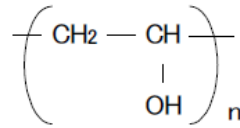
2.1 に示した材料, 繊維を用いた試験体 (以降, PVAI シリーズ, PVAII シリーズ, PVAIII シリーズ, PVAIV シリーズと呼ぶ) を表-1 に示す調合表に基づき各シリーズ 3 体ずつ作製した。また, 試験体は 85mm×85mm×25mm の直方体形状であり, 図-2 に示すように, 試験体には 4 本のネジ鉄筋 (M6) を埋設した<sup>6)</sup>。打設後 7 日間, 20°C の養生槽内で水中養生した (以降第一養生と呼ぶ)。

## 2.3 引張载荷試験

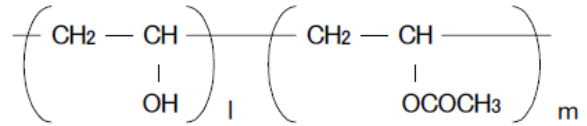
第一養生の後, 試験体のねじ鉄筋を通じて万能試験機を用いた引張载荷試験 (以降, 第一载荷試験と呼ぶ) を行った。普通コンクリートでも 0.1mm 程度は自己治癒し, その一方で過大なひび割れ幅では試験体のコントロールが困難となることから, 導入するひび割れ幅は 0.3mm 程度とした。ひび割れ導入後, 試験体の両側を金属プレートで固定し, ひび割れ幅を保持した。第一载荷試験後は, 再度 20°C の水中で 4 週間の水中養生を行った (以降第二養生と呼ぶ)。また, 第二養生を終えた後, 再び引張载荷試験 (以降, 第二载荷試験と呼ぶ) を行い完全に破断させた。

## 2.4 マイクロスコープ観察

自己治癒の進展を確認するためにマイクロスコープを用いて, 自己治癒物質の付着状況を観察した。ひび割れ導入の直後に, 試験体に生じたひび割れの全体をマイクロスコープで観察・撮影し, 最大ひび割れ幅の計測を行った。第二養生 3, 14, 28 日目にもそれぞれ同様の観察を行い, ひび割れ表面部分への自己治癒物質の付着状況を観察した。また, 第二養生を終えた後, 第二载荷試験を行い試験体を完全に破断させ, その試験体破断面を観



(a) PVA (完全鹼化型 PVA)



(b) PVA' (部分鹼化型 PVA)

図-1 PVA (a) と PVA' (b) の化学構造式

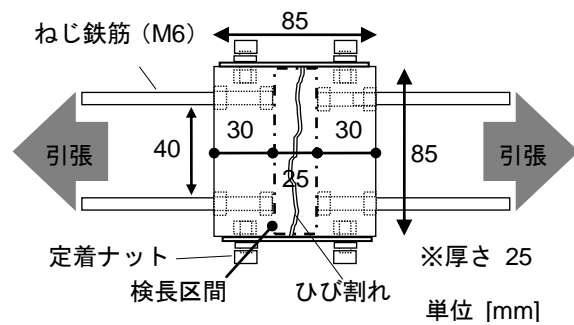


図-2 試験体形状

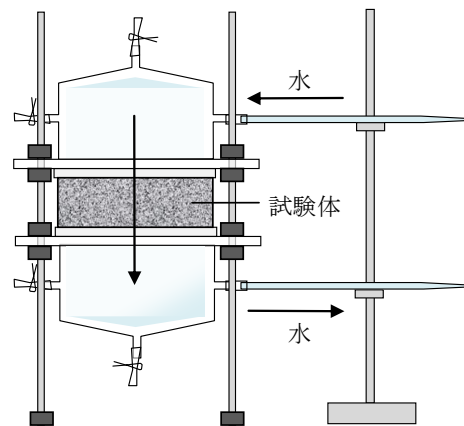


図-3 小型透水試験機

察することで, ひび割れ内部の自己治癒物質の付着状況を確認した。

## 2.5 透水試験

自己治癒に伴う水密性能の回復を確認するため透水試験を行った。透水試験は図-3 に示す小型透水試験機<sup>3)</sup>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 回目の透水試験は第一载荷試験の直後に行った。その後, 第二養生 3, 14, 28 日目にも透水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。

## 2.6 破断面観察

第二養生後の第二載荷試験で試験体を破断させ、その破断面をマイクロスコープで観察することで、ひび割れ内部の自己治癒物質の析出状況を確認した。加えて、3D 計測ソフトによる破断面の凹凸を計測し、破断面の表面粗さを確認した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 引張載荷試験

図-4 は、引張載荷試験によって検長区間に生じたひび割れである。このひび割れ本数と最大ひび割れ幅を比較することで、混和剤の種類が FRCC の靱性能に及ぼす影響について検討する。検長区間は図-2 で示した試験体の埋設したネジ鉄筋および M6 ナットの影響を受けない 25mm×85mm (一点鎖線部分) とする。また、生じたひび割れは分岐したひび割れも独立したものと考える。結果を表-2 に示す。その結果、FA および PVA 混和剤のいずれも混入していない PVAI シリーズと FA を混入した PVAII シリーズでは、ひび割れ本数、最大ひび割れ幅共に大きな差は出なかった。同様に、PVA 混和剤を混入した PVAIII シリーズと、FA および PVA 混和剤を併用した PVAIV シリーズでもひび割れ本数に大きな差は確認できなかった。このことから、FA が若材齢時の FRCC の靱性能に与える影響は小さいと言える。また、PVAI シリーズと、PVA 混和剤を混入した PVAIII シリーズを比較した際、PVAIII シリーズの検長区間のひび割れ本数は PVAI シリーズの約 2 倍になることが確認できた。同様に、PVAII シリーズと PVAIV シリーズでもこの傾向が確認できた。この理由として、2.1 で述べたように PVA 混和剤を混入することで、界面活性作用と増粘効果によって、材料分離が起こりにくく繊維が均等に分散することで、結果的に靱性能が向上したと考えられる。このことから、PVA 混和剤を用いることで、FRCC の靱性能を向上できると考えられる。

### 3.2 マイクロスコープ観察

図-5 に各シリーズの試験体の最大ひび割れ部分を拡大した画像を示す。ここでは各シリーズの中からひび割れ幅の最も大きい試験体のひび割れ部分の画像を示した。ひび割れ導入直後は、ひび割れが明瞭であったが、第二養生によってひび割れ部分に自己治癒物質が付着し、ひび割れを閉塞していくことが確認できた。特に、PVAI シリーズと PVA 混和剤を混入した PVAIII シリーズでは、それぞれ 3 日目と 14 日目時点でひび割れ部分を概ね閉塞させる程良好なひび割れ自己治癒が確認できた。また、図-6 に PVAIII シリーズのひび割れ部をさらに拡大した画像を示す。ひび割れの縁から試験体表面にまで、自己

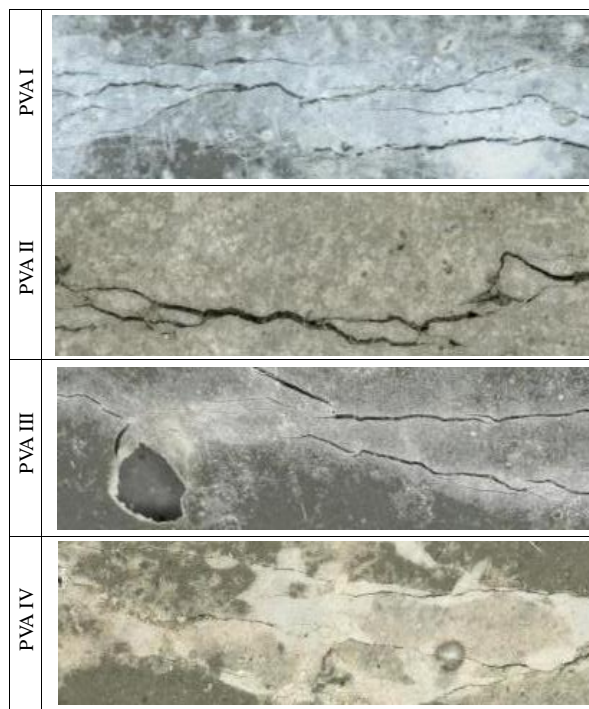


図-4 検長区間に生じたひび割れ

表-2 検長区間のひび割れ本数と最大ひび割れ幅

	ひび割れ本数 [本]	最大ひび割れ幅 [μm]
PVAI	17	225
PVAII	14	304
PVAIII	30	273
PVAIV	28	185

治癒物質の結晶が付着していることが分かる。これより、PVA 混和剤を用いることで、従来の自己治癒物質の析出サイトとされていた繊維周辺以外に、セメント部分へも析出サイトを拡大させることができ、結果的により多くの自己治癒物質を析出させることが可能になったと考えられる。一方で、FA を混入した PVAII シリーズ、FA と PVA 混和剤を併用した PVAIV シリーズにおいても、ある程度のひび割れ部分への自己治癒物質の析出は確認できたものの、PVAI、PVAIII シリーズ程の析出は確認できなかった。この理由として、FA の混入による自己治癒は、ポゾラン反応に伴う反応生成物によってマイクロクラックを充填する効果があるとされており、今回導入したひび割れのように 100~300μm 程度のひび割れに対しては、自己治癒物質の析出を加速させる働きは確認されなかったためだと考えられる。さらに、FA を混入した PVAII シリーズ、PVAIV シリーズは FA/B が 30% であり、SF/B が 15% であるシリカフェュームを混入したシリーズに比べセメントの占める割合が低い。これより、カルシウムイ

		繊維名 (最大ひび割れ幅)			
		PVAI (225μm)	PVAII (304μm)	PVAIII (273μm)	PVAIV (185μm)
養生日数 (日)	0				
	3				
	14				
	28				

図-5 自己治癒の経時変化

オンの供給源であるセメントの占める割合が低いことも、FA を混入したシリーズの自己治癒物質の析出が少なかった一因であると考えられる。これらのことから、PVA 混和剤の混入により FRCC のひび割れ自己治癒は促進でき、FA の混入は FRCC のひび割れ自己治癒の促進に繋がりにくいと言える。

### 3.3 透水試験

図-7 に第二養生経過日数と透水係数の関係を示す。透水係数はダルシーの法則で定義される水の流れやすさを示す値で、数値の減少は水密性能の向上を表す。透水係数は各シリーズの内、ひび割れ幅 300μm に最も近い試験体の値を代表値とした。その結果、全てのシリーズで第二養生の経過に伴い透水係数が減少することが確認できた。先述の顕微鏡観察の結果では、FA を混入した PVAII シリーズ、PVAIV シリーズの自己治癒物質析出量は、PVAI シリーズに比べ少ないように見えていたが、透水係数は  $1.0 \times 10^{-9} \sim 10^{-10}$  (m/s) と  $1.0 \times 10^{-11} \sim 10^{-12}$  (m/s) の範囲に位置し、特に PVAIV シリーズについては、ひび割れの無い健全な FRCC の透水係数に最も近似する値を示した。また、第二養生開始時の透水係数を 1 とした 3, 14, 28 日目における透水係数比を図-8 に示す。図-8 より、透水係数の減少傾向がシリーズ毎に異なり、PVAI シリーズ、PVAIII シリーズでは養生日数の経過に伴い、透水係数の減少傾向は緩慢にも継続していくのに対して、PVAII、PVAIV シリーズでは 14 日目から 28 日目に掛けても透水係数の減少傾向が継続することが確認された。また、第二養生 28 日目の時点で PVAIV シリーズの透水係数比が最も小さくなり、PVAII シリーズの透水係数比が最も大きくなることを確認された。この理由として、PVAIV シリーズは PVA 混和剤の混入によって靱性能が向上し、1 本あたりのひび割れ幅が小さ



図-6 PVAIII シリーズのひび割れ拡大画像

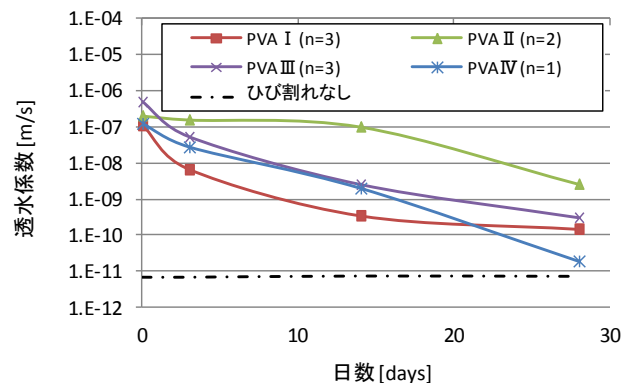


図-7 第二養生による透水係数の変化

くなったこと、析出サイトを従来の繊維周辺以外にマトリクス部分に拡大したことで、自己治癒物質の析出を促進できたことが考えられる。加えて FA を混入することで、ポズラン活性に伴う反応生成物が析出し、14 日目からの透水係数の継続的な減少に繋がったと考えられる。一方で、PVAII シリーズは FA を混入しているものの、PVAIV シリーズに比べひび割れ本数が少なく、ひび割れ



幅が大きかったことから、ひび割れを完全に閉塞させるまでの自己治癒に至らなかったことが考えられる。これらのことから、今回の実験条件のもとでは PVAIV シリーズが最も良好な遮水性能の回復を見せ、PVAII シリーズの遮水性能の回復は一番小さかったと言える。

### 3.4 破断面観察

先述のマイクロスコープ観察や透水試験においてシリーズ間に差が見られていることから、ひび割れ内部の性状が異なることが考えられる。ここでは、デジタルマイクロスコープで計測した試験体破断面の凹凸性状から算術平均粗さ Ra (JIS B 0601:2001 に準拠) を算出し、ひび割れ内部の複雑さを比較・評価すると共に、ひび割れ内部における自己治癒物質の付着状況を自己治癒物質付着面積率によって比較・評価した。

算術平均粗さ Ra は、図-9 に示す様な長さ  $l$  の粗さ曲線における平均線  $m$  からの絶対値偏差を平均した値であり、この値が大きい程凹凸性状は粗い事を示す。また、粗さ曲線を構成する偏差 1 つ 1 つの算出結果への影響が小さく、安定した結果が得られる。計測箇所については、図-10 に示すねじ鉄筋の影響の少ない 25mm×35mm の範囲で試験体短辺方向に向かって 5 か所計測した。結果を表-3 に示す。標準偏差こそ各シリーズで大きな差は見られなかったが平均値についてはシリーズ毎に異なり、FA および PVA 混和剤を併用した PVAIV シリーズの値が最も大きく、いずれも混入していない PVAI シリーズが最も小さい値を示すことが確認できた。また、FA を混入した PVAII シリーズよりも PVA 混和剤を混入した PVAIII シリーズの方が算術平均粗さ Ra の値が大きくなることを確認できた。このことから、FA、PVA 混和剤を混入することで、試験体破断面を複雑化できると考えられる。また、同計測面積における自己治癒物質付着面積率を算出し、各シリーズにおけるひび割れ内部での自己治癒の進展を比較した。自己治癒物質付着面積率は図-11 に示す様に、デジタルマイクロスコープで撮影した試験体破断面の画像を二値化した後、計測範囲内の試験体表面積における自己治癒物質の付着面積の割合を百分率で示したものである。結果を表-4 に示す。各シリーズで付着面積率が異なり、FA の与える効果について、FA および PVA 混和剤のいずれも混入していない PVAI シリーズと FA を混入した PVAII シリーズでは自己治癒物質付着面積率に大きな差は確認できなかった。同様に PVA 混和剤を混入した PVAIII シリーズと FA および PVA 混和剤を混入した PVAIV シリーズを比較した際にも、自己治癒物質付着面積率に大きな差は確認できなかった。このことから FA が若材齢時の FRCC のひび割れ自己治癒に与える影響は小さいと考えられる。また、PVA 混和剤の与える効果について、FA および PVA 混和剤のい

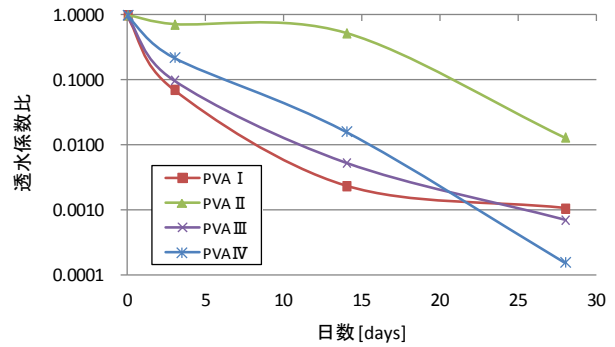


図-8 透水係数比

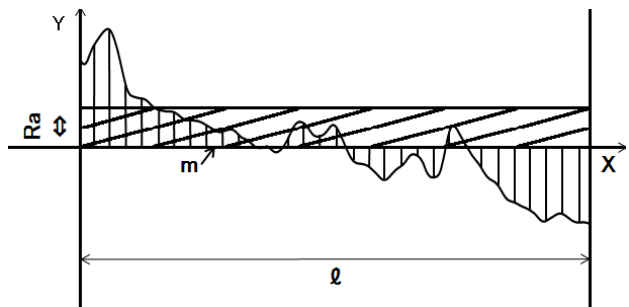


図-9 算術平均粗さ Ra

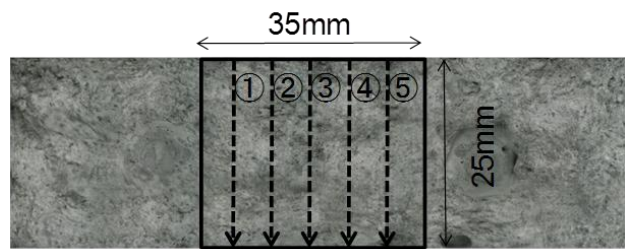
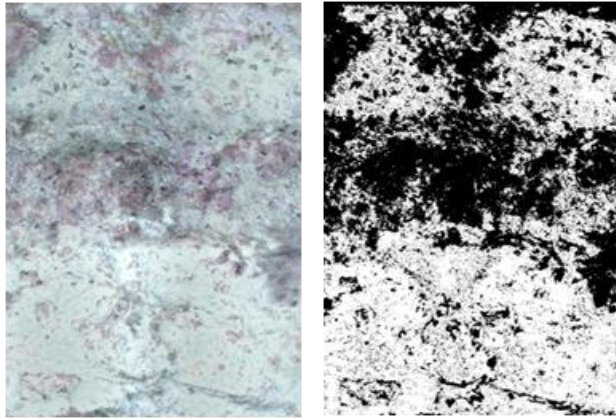


図-10 破断面計測箇所

表-3 算術平均粗さ Ra [mm]

	PVAI	PVAII	PVAIII	PVAIV
①	0.75	2.46	2.29	2.36
②	0.61	1.61	2.34	2.85
③	0.90	1.59	1.85	1.17
④	1.14	0.98	0.93	1.75
⑤	2.33	1.34	1.32	1.71
平均値	1.14	1.60	1.74	1.97
標準偏差	0.69	0.55	0.61	0.65

れも混入していない PVAI シリーズと PVA 混和剤を混入した PVAIII シリーズを比較した際、PVAIII シリーズの方が自己治癒物質付着面積率が 10% 以上大きいことが確認できた。同様に、FA を混入した PVAII シリーズと FA および PVA 混和剤を混入した PVAIV シリーズとでも、PVAIV シリーズの方が自己治癒物質付着面積率が 15% 以上大きいことが確認できた。さらに、図-12 に算術平均粗さ Ra と透水係数比の関係を示す。算術平均粗さ Ra は平均値を用いた。この図から、PVAII シリーズは例外



a) 二値化前                      b) 二値化後  
 図-11 自己治癒物質付着面積率の求め方

表-4 自己治癒物質付着面積率[%]

PVAI	32.0
PVAII	36.3
PVAIII	46.3
PVAIV	51.6

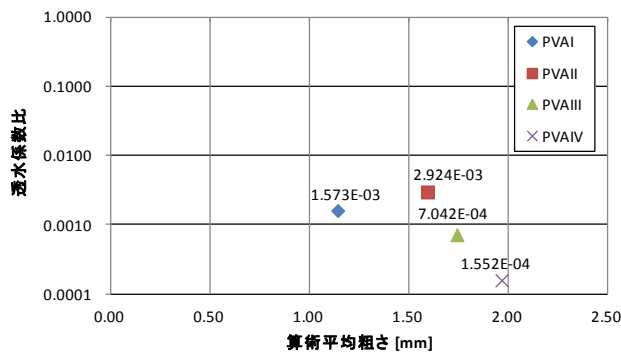


図-12 算術平均粗さ Ra と透水係数比の関係

であるが、概ね算術平均粗さ Ra の値が大きい程、透水係数比は大きい傾向にあることが確認できる。特に、PVA 混和剤を混入している PVAIII, PVAIV シリーズでその傾向が顕著にみられる。この理由として、破断面凹凸性状が複雑化したことでひび割れ内部の表面積（全表面エネルギー）が増大し親水性が向上し、結果的に自己治癒が進展したためだと考えられる。

以上の事から、PVA 混和剤を用いることで、破断面の凹凸性状が複雑化し、内部での自己治癒が進展し結果的に透水係数が減少すると言える。

#### 4. まとめ

本研究では、FRCC の自己治癒効果を増進させる調査条件の検討を目的として、合成繊維と混和材料を併用した FRCC の自己治癒性状を確認するため、透水係数、算

術平均粗さ Ra、自己治癒物質付着面積率によって比較、評価した。以下、本研究での知見を示す。

- 1) PVA 混和剤を混入することで、靱性能の向上とひび割れ内部における自己治癒物質の析出量を促進できることを確認した。
- 2) 28 日程度の短期間では FA の混入による自己治癒現象の促進は見込めないことを確認した。

今後は乾湿繰り返しや屋外暴露環境下などの養生条件や、凍結融解試験による凍害環境下での自己治癒性状について検討を行う。

#### 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）の一部として実施された。ここに記して謝意を表する。

#### 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, 96-M56, pp.448-454, 1999
- 3) 山田洵, 国府田まりな, 西脇智哉, 三橋博三: 種類・形状の異なる繊維を用いた繊維補強セメント系複合材料のひび割れ自己治癒に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1426-1431, 2012.7
- 4) Homma, D., Mihashi, H., and Nishiwaki, T.: Self-Healing Capability of Fiber Reinforced Cementitious Composites, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.7, No.2, pp.1-12, 2009
- 5) 濱幸雄ほか: フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の混入によるコンクリートの自己修復効果, セメント系材料の自己治癒技術の体系化専門研究委員会報告書, 日本コンクリート工学会, pp.163-168, 2011
- 6) 田村悟士ほか: 水溶性ポリマーによるコンクリートの高機能化に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, 2003
- 7) Yoshihiko Kishimoto, Shuichi Hokoi, Kazunori Harada and Satoru Takada: The Effect of Vertical Distribution of Water Permeability on the Modeled Neutralization Process in Concrete Walls, Journal of ASTM International, Vol.4 No.1, 2007