論文　PVA 繊維を用いた FRCC の耐凍害性と自己治癒性能に関する研究

佐々木　悠[*1]・寺田　健悟[*2]・五十嵐　豪[*3]・西脇　智哉[*4]

要旨：コンクリートに生じたひび割れの自己治癒は，PVA 繊維を用いた繊維補強セメント系複合材料（以下，FRCC）とすることで促進されることが報告されている。本研究では，この自己治癒 FRCC の実用化に向け，PVA 繊維の有無及び混和材料種類をパラメータとした 4 種類の FRCC において，耐凍害性の検討を行うとともに，凍害劣化後の自己治癒性能を相対動弾性係数，ひび割れ本数，及び細孔構造の変化によって評価を行った。その結果，シリカフュームと PVA 繊維の添加が耐凍害性および，その後の自己治癒性能の向上に効果的であることが確認された。

キーワード：FRCC，PVA 繊維，耐凍害性，自己治癒，相対動弾性係数，細孔構造

1. はじめに

長期に亘る社会インフラストックの有効活用や，それを支える維持管理がこれまで以上に重要な課題となっている。併せて，日本は既に人口減少の段階に入っており，これらの維持管理に投資可能な人的・金銭的コストが厳しく制限されざるを得ず，省力化・効率化が強く求められている。このような背景から，著者らはコンクリートにひび割れが生じた場合にも，水分の供給によってコンクリートが自律的にひび割れを閉塞し，水密性や気密性を回復させることが可能である「自己治癒コンクリート」の開発に関する研究に取り組んできた[たとえば 1)]。

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自己治癒によるひび割れの閉塞は，合成繊維を用いた FRCC とすることで 0.3mm 程度まで生じることが確認されており，特に，OH 基といった極性基を持つ PVA 繊維を用いることで良好な自己治癒性能を示すことが明らかにされている[2)]。また，混和材料を利用した自己治癒コンクリートの研究例として，濱ら[3)]はフライアッシュ（以下，FA）を用いたコンクリートにおいて，ポゾラン反応による自己治癒を確認しており，加えて，凍害劣化後における自己治癒効果の検討も行っている[4)]。

そこで本研究では，藤原らの論文[4)]を参考に，自己治癒 FRCC の実用化に向けた知見の一つとして，PVA 繊維を用いた FRCC における耐凍害性の検討を行うとともに，凍害劣化後の自己治癒性能を相対動弾性係数，ひび割れ本数，及び細孔構造の変化によって評価した。

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潤，未反応セメント粒子の水和反応による水和物やシリカフュームなどのポゾラン反応による反応析出物の生成，$CaCO_3$ の析出，水中に含まれる不純物（マイクロセメント，ベントナイト等）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 $CaCO_3$ であることが確認されている[5)]。これは大気中から水に溶け込んだ CO_3^{2-} がコンクリート中の Ca^{2+} と反応し，$CaCO_3$ を析出することで起こる。析出した $CaCO_3$ 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。本間ら[1) 6)]によると，FRCC を用いたひび割れ自己治癒に関して，自己治癒の原因物質は $CaCO_3$ 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合成繊維が $CaCO_3$ の析出に寄与する結果，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，セメントペーストや繊維への $CaCO_3$ の析出を促進させることができることが確認されている[2)]。

3. 実験概要

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（記号 C，密度 3.14g/cm^3，比表面積 4450cm^2/g）を用い，混和材料にはシリカフューム（記号 SF，密度 2.2g/cm^3，平均粒径 0.15μm），補強繊維には PVA（記号 PVA，繊維径 34μm，繊維長 6mm，密度 1.3g/cm^3，鹸化度 99%）を使用した。また，補強繊維の PVA とは別の PVA（記号 L, 繊維径 13μm，繊維長 6mm，密度 1.3g/cm^3，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 混和剤と記載する）。骨材は微粒骨材である珪砂 5 号（記号 S，密度 2.61g/cm^3,

*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　工学部建築社会環境工学科 (非会員)
*3 東北大学　大学院工学研究科 都市・建築学専攻 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)

平均粒径 180μm）を用い，高性能 AE 減水剤（SP，比重 1.05g/cm^3，主成分ポリカルボン酸エーテル系化合物）を用いた。

PVA と L 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。PVA は水溶性ポリマーであるが, 完全鹸化型 PVA とすることで常温の範囲では水に溶解することなく繊維として性能を発揮する。この一方で，PVA 繊維の過大な混入量は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，予め練り混ぜ水に溶かして混和剤として添加することにより，ワーカビリティの低下を抑えたまま追加的に混入することが可能である。すなわち，従来の $CaCO_3$ の析出サイトとされていた PVA 繊維に加えて, 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 [7]。

表－1　調合表

	B		W/B	S/B	SP/B	L	PVA
	C	SF	(Wt.%)	(Wt.%)	(Wt.%)	(Vol.%)	(Vol.%)
Control	85	15	45	45	0.9	–	–
PVA I							2
PVA II						1.5	
PVA III	100	–			0.3	–	

3.2 実験方法

40×40×160mm の角柱試験体を打設し，24 時間後に脱型，その後 10 日間 20℃で水中養生を行った。JIS A 1148 A 法 [8] に準じた水中凍結融解試験を行い，30 サイクル毎に試験体の質量，縦振動による一次共鳴振動数の測定を行い，90，180，300 サイクル終了時点において長さ，及び試験体表面の観察を行い劣化性状を確認した。凍結融解試験 300 サイクル終了後，20℃の養生槽内で 28 日間の水中養生を行い, 一次共鳴振動数の変化を確認し，自己治癒性能を評価した。加えて，凍害劣化後の水中養生前後におけるひび割れ本数の測定及び細孔構造の変化を確認することで自己治癒性能を評価した。

縦振動による一次共鳴振動数に関して, PC オートスキャン型ヤング率測定装置（マルイ製・MIN-011-0-10 型）を用いて, 5000Hz から 20000Hz の範囲で測定を行った。

相対動弾性係数 P_n（%）については，JIS A 1148 [8] に定義される以下の式で算出した。

$$P_n = 100 \times (f_n / f_0)^2 \qquad (1)$$

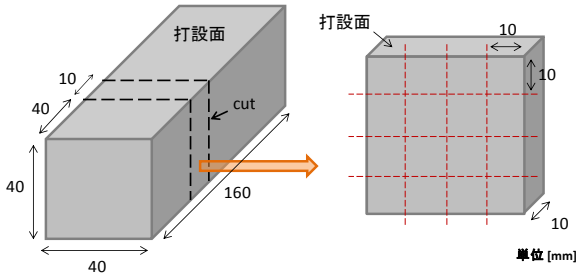
ただし，f_0 は凍結融解 0 サイクル時の，f_n は凍結融解 n サイクル後の一次共鳴振動数（Hz）とした。

ひび割れ本数の測定に関しては，松村ら [9] の方法を参考にした。試験体を端部から 40mm の部分で切断後，試験片の切断面を湿式研磨機（# 700）によって研磨し，蒸留水で洗浄後，表面の水を拭き取り墨汁を塗布した。墨汁が乾いた後，再度軽く研磨を行い，マイクロスコープ（50 倍）を用いて切断面の観察を行った。**図－1** に示すような 10mm ごとの側線上を横切るひび割れ本数をカウントし，側線長さで除して，単位長さあたりのひび割れ本数を求めた。

細孔構造の測定に関して，凍害劣化後（凍結融解試験 300 サイクル時）及び 28 日間の水中養生後の 2 種類の試験体において，それぞれ端部から 40mm の部分で切断後，7×7×20mm 程度の試験片を 3，4 片採取した。その後，30ml 程度のアセトンに 24 時間浸漬し，105°C のオーブンで 48 時間乾燥させた後，水銀圧入ポロシメータ（Quantachrome Instruments 製 全自動水銀ポロシメーターPM60GT-18）を用いて JIS R 1655[10]に準じて水銀圧入測定を行った。測定開始圧力は 140kPa，測定終了圧力は 420MPa，圧力上昇速度は 0.1MPa/s とした。円筒空隙を仮定したとき，圧力 P と空隙径 d の関係は，水銀の表面張力を σ（N/m），水銀と試料の接触角を θ（°）とすると次の式で表される [10]。

$$d = -4\sigma\cos\theta / P \qquad (3)$$

式(1) は Washburn 式 [11]と呼ばれ, 水銀が侵入しうる最小の空隙径 d は水銀に加わる圧力 P に反比例することが分かる。水銀圧入量は空隙の体積に相当するため，圧力を変化させながら水銀圧入量を測定すれば空隙径分布を測定することができる。本実験においては，空隙径が 3.50 ×10^{-3}μm から 1.00×10^{3}μm までの範囲で測定を行った。



図－1　ひび割れ本数測定の側線

4. 実験結果と考察

4.1 凍結融解試験結果

図－2 から**図－4** に凍結融解試験結果を示す。**図－2** より，300 サイクル経過後は，全シリーズにおいて相対動弾性係数の変化を確認した結果，全てのシリーズで 90%以上を保っており，大きな低下は見られないことが確認された。劣化の進行が大きい順に，PVA III，Control，PVA I，PVA II となった。シリカフュームおよび PVA 繊維を用いた PVA I シリーズ, およびこれに PVA 混和剤を加えた PVA II シリーズでは類似した推移傾向が確認でき，相対動弾性係数の値も同程度を示している。一

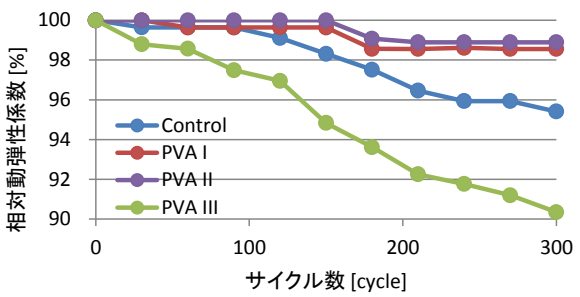
方，シリカフュームを混入しない PVA III シリーズ，および繊維を混入しない Control シリーズにおいては継続的な相対動弾性係数の低下が確認できる。まず，PVA III とその他の 3 シリーズを比較すると，シリカフュームを添加することで，相対動弾性係数の低下が小さくなり，耐凍害性が向上することが確認できる。シリカフュームを用いたコンクリートの耐凍害性に関しては相反する研究結果が報告されている[12)]。その原因としては，組織の緻密化により，凍結温度の低下とそれに伴う凍結水量の減少といったプラスの効果と，凍結膨張圧が高まるというマイナスの効果を併せ持つためと考えられる[12)]。よって，十分な耐凍害性を確保するには，適当量のエントレインドエアを連行させることが推奨されている[たとえば13)]。今回，シリカフュームを混入した 3 シリーズにおいて，耐凍害性の向上が確認されたのは，適切な空気量が確保された上で，シリカフュームに含まれるポゾランが継続的に反応し組織が緻密化して，凍結水量を減少させた結果であると考えられる。また，Control と PVA I・PVA II を比較すると，PVA 繊維を混入した 2 シリーズにおいて，耐凍害性が改善されたことが確認された。PVA I と PVA II を比較すると，両シリーズとも相対動弾性係数は 98%以上の同程度の値を示していることから，PVA 混和剤の使用は耐凍害性には影響していないことが確認できる。試験体表面の様子に関して，**図－3** に質量変化率を，**図－4** に凍結融解試験前後の試験体表面画像を示す。**図－3** より，300 サイクル終了時，Control において 1.5%程度（質量換算で約 7.5g）の質量の減少が見られるが，他の 3 シリーズではほとんど質量変化が見られないことが分かる。**図－4** に着目すると，**図－3** の傾向と対応して，Control は試験体表面や端部・角部での剥離が多く見られた。一方，他の 3 シリーズは Control と比較して剥離が少ないことが確認された。このことから，PVA 繊維を混入することで，繊維とマトリクス部分の付着により剥離量が抑制され，質量変化がほぼ見られなかったものと考えられる。

以上より，本実験で用いた 4 種類の調合の結果から，シリカフュームの添加と PVA 繊維の混入が耐凍害性に効果があることが実験的に確認された。

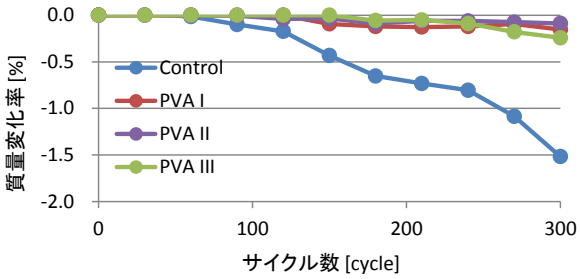
4.2 自己治癒性能の評価

(1) 相対動弾性係数の変化

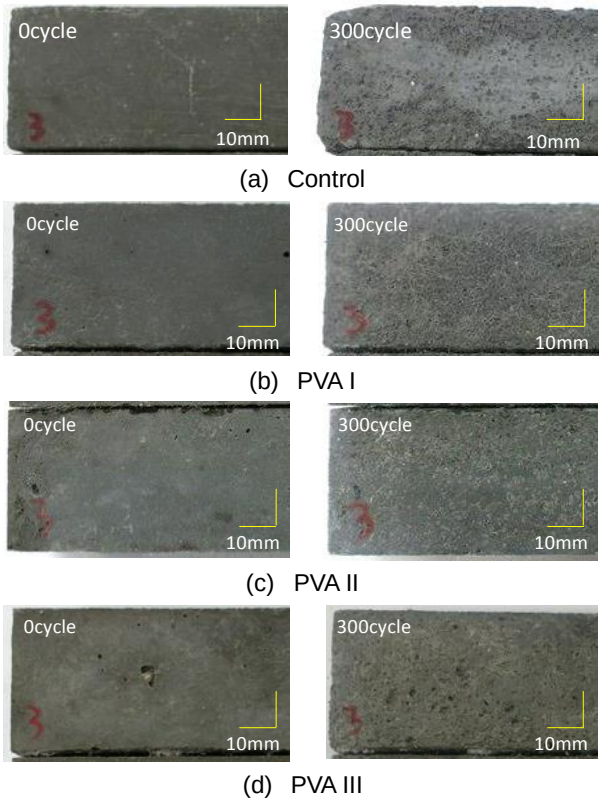
300 サイクルの凍結融解試験の終了直後，及びその後の 28 日間の水中養生後の相対動弾性係数の変化を**図－5** に示す。凍結融解試験後，28 日間の水中養生を行うと，全シリーズにおいて相対動弾性係数が回復していることが確認できる。凍結融解試験後の相対動弾性係数が約 98%とほとんど低下しなかった PVA I，および PVA II に関しては，28 日間の水中養生後には，ほぼ凍結融解試験前の動弾性係数の値（相対動弾性係数 100%）まで回復していることが確認できる。また，凍結融解試験により相対動弾性係数が約 90%に低下した PVA III に関しては，約 98%にまで回復し，劣化による減少分の約 8 割の回復が確認できた。このとき，PVA III における相対動弾性係



図－2　相対動弾性係数の変化



図－3　質量変化率

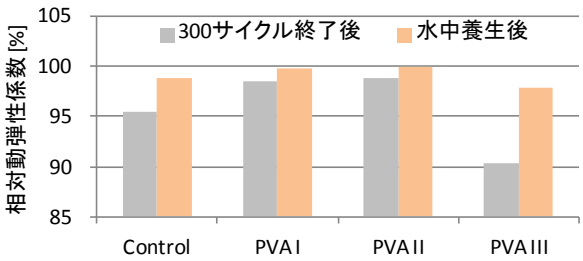


図－4　凍結融解試験前（左）と試験直後（右）の試験体表面の変化

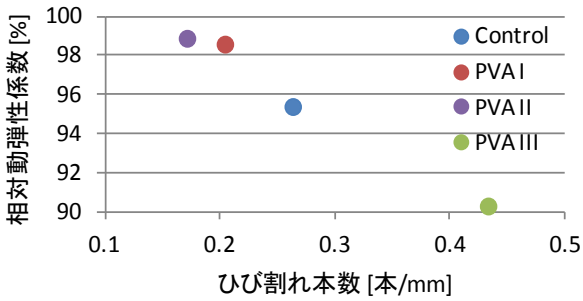
数の回復は, 28 日間の水中養生中に析出した $CaCO_3$ によってひび割れが閉塞したためであると考えられる。一方, PVA III 以外の 3 シリーズに関しては, $CaCO_3$ に加え, シリカフュームによるポゾラン反応析出物もひび割れの閉塞に寄与した可能性があると考えられるが [4], この点に関しては後述する(3)項において詳しく述べる。

(2) ひび割れ本数の変化

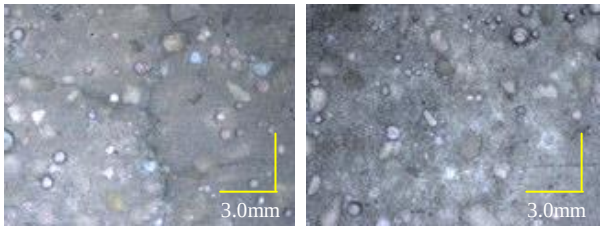
凍結融解試験直後の相対動弾性係数とひび割れ本数の関係を**図－6** に示す。この図より, 凍結融解試験直後の試験体において, ひび割れ本数が多いシリーズ程, 相対動弾性係数が低下していることが確認できる。このことから, ひび割れの発生が相対動弾性係数の低下の原因であると言える。**図－7** に, 凍結融解試験直後及び 28 日間の水中養生後のひび割れ画像を示す。シリカフュームを用いていない PVA III に関して, 凍結融解試験直後は観察面に多数のひび割れが確認された。28 日間の水中養生後の観察面と比較すると, ひび割れ本数の減少が確認できる。一方で, その他の 3 シリーズに関しては, 凍結融解試験直後と 28 日間の水中養生後のいずれにも, ほとんどひび割れは確認されなかった。以上より, シリカフュームの置換が凍結融解試験で発生するひび割れの抑制に効果的であることが確認された。また, **図－8** に, 各シリーズのひび割れ本数の変化を示す。全シリーズにおいて, 凍害劣化後の試験体のひび割れ本数は水中養生後に減少していることが確認できる。ここから, 28 日間の水中養生によって $CaCO_3$ が析出し, ひび割れが閉塞したと考えられる。



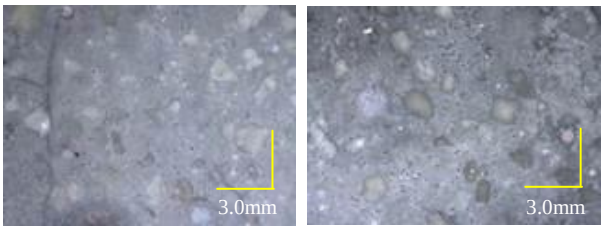
図－5　相対動弾性係数の変化



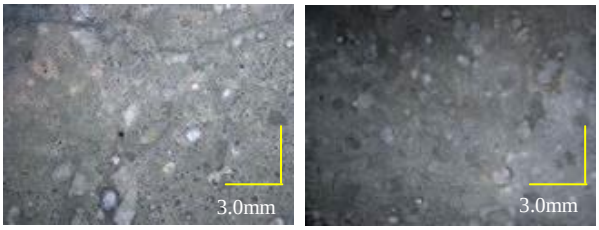
図－6　凍結融解試験直後の相対動弾性係数とひび割れ本数の関係



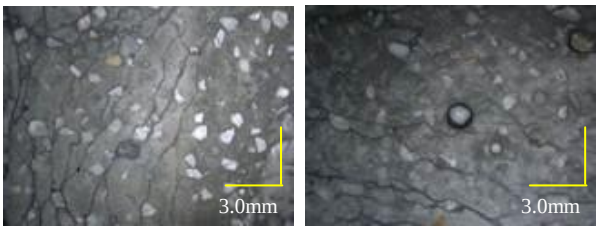
(a)　Control



(b)　PVA I

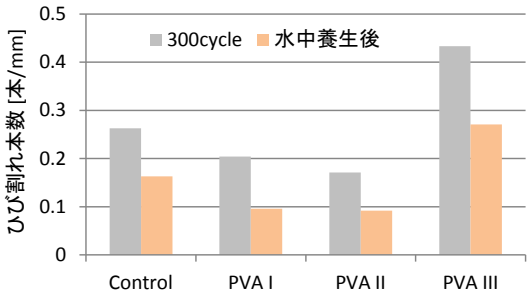


(c)　PVA II



(d)　PVA III

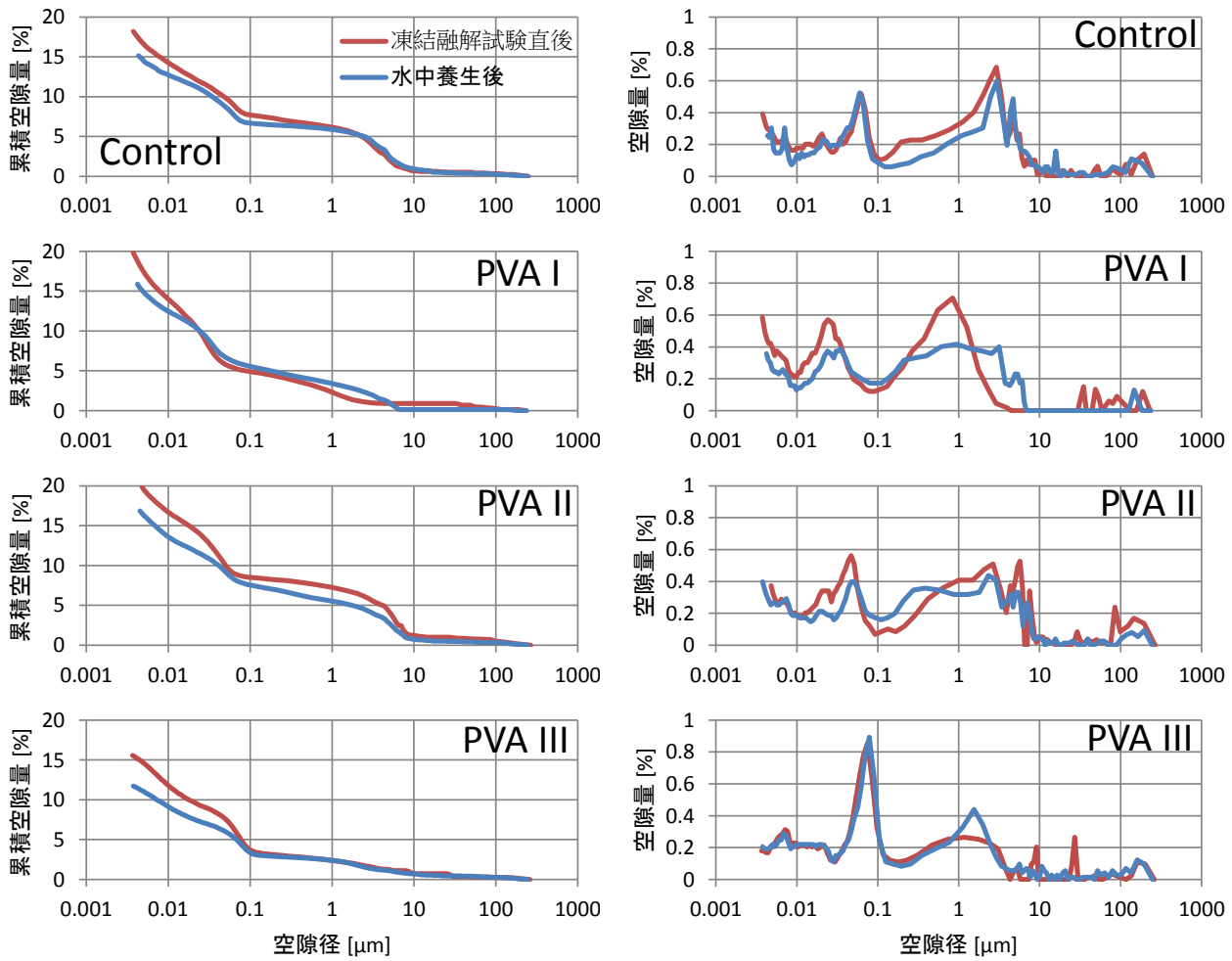
図－7　凍結融解試験直後（左）と水中養生後（右）のひび割れ画像



図－8　ひび割れ本数の変化

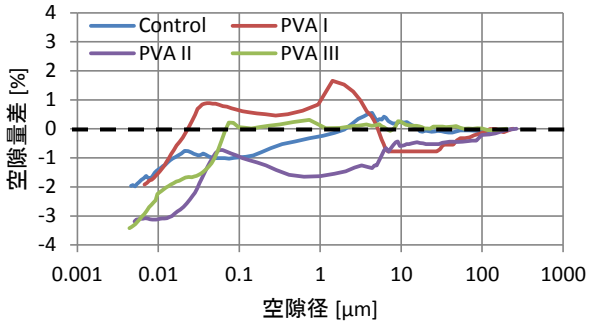
(3) 細孔構造の変化

水銀圧入測定で得られた細孔構造のグラフを**図－9** に示す。また, 凍結融解試験直後に対する水中養生後の累積空隙の差をグラフで表したものを**図－10** に示す。これらより, 凍結融解試験直後と水中養生後の細孔構造の変化を確認する。**図－10** より, PVA 混和剤を混入した



図－9　細孔構造の変化

PVA II に関して，水中養生後の累積空隙径は，凍結融解試験直後に比べて減少していることが確認できる。これは，PVA 混和剤を混入したことにより，PVA 繊維に加えてマトリクス部分にも $CaCO_3$ の析出が促されたことが原因であると考えられる [7]。また，シリカフュームを混入していない PVA III に関しては，空隙径約 0.1μm 以下の空隙量の減少が確認できる。PVA 繊維を混入していない Control についても，空隙径が約 1μm 以下の空隙量が減少していることが分かる。これらの結果より，0.1μm 以下といった微細な空隙でも，$CaCO_3$ の析出によって空隙が充填されると考えられる。PVA I に関しては，空隙径約 10μm 以下の範囲において空隙量の増加が見られる。これに関して，10μm 以上の空隙の減少が確認できることから，$CaCO_3$ の析出によって 10μm 以上の空隙径が小さくなり，その結果 10μm 以下の空隙径が増加したと考えられる。また，Edvardsen は，ポゾラン反応析出物が 0.005μm から 1μm の空隙の減少に大きく寄与した実験結果を報告しており，今回の結果において全シリーズで 0.005μm から 1μm の範囲で空隙の減少が見られたことから，シリカフュームを混入した 3 シリーズに関しては，$CaCO_3$ と同様にポゾラン反応析出物も空隙径及び空隙量の減少に寄与していると考えられる。また，PVA I および PVAII に関しては，空隙径 10μm 以上の空隙の減少が見られるが，これは，混入した PVA 繊維がひび割れ・空隙の減少に有効に働き，$CaCO_3$ の析出が促されたためであると考えられる [2]。



図－10　凍結融解試験直後に対する水中養生後の累積空隙量差

以上より，凍害劣化後の 28 日間の水中養生で，$CaCO_3$ およびポゾラン反応物の析出によって細孔構造が変化し，試験体内部のひび割れや，空隙径および空隙量が減少したため，相対動弾性係数が回復したことが確認された。

5. まとめ

本研究では，自己治癒 FRCC の実用化に向けて，PVA 繊維の有無及び混和材料種類をパラメータとした 4 種類の FRCC における耐凍害性の検討を行うとともに，凍害劣化後の自己治癒性能を相対動弾性係数，ひび割れ本数，及び細孔構造の変化によって評価した。本実験の範囲から，以下の知見を得た。

(1) シリカフューム及び PVA 繊維の添加が耐凍害性の向上に効果があることが確認された。PVA 混和剤を用いた場合であっても耐凍害性の低下はないことが確認された。

(2) PVA 繊維を用いることで，試験体表面の剥離量が抑制されることが確認された。

(3) 凍結融解試験におけるひび割れの発生は，相対動弾性係数の低下の原因となることが確認された。また，シリカフュームの置換によって，凍結融解試験後に発生するひび割れの発生を抑制したことが確認された。

(4) 今回用いたシリーズにおいて，凍害劣化後も自己治癒現象が発現し，低下した相対動弾性係数の回復，及びひび割れ本数の減少に効果的であることが確認された。また，シリカフュームの置換によって，自己治癒性能が向上することが確認された。

(5) 凍結融解試験直後と凍結融解試験後の水中養生後において，今回用いたシリーズ全てで，細孔構造が変化し，空隙量が減少したことが確認された。また，PVA 混和剤の添加が空隙量の減少に効果的であることが確認された。

謝辞

本研究は，JSPS 科研費（基盤研究(B)，課題番号：26289186，研究代表者：西脇智哉）の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表する。

参考文献

1) Homma, D., Mihashi, H., Nishiwaki, T.: Self-Healing Capability of Fibre Reinforced Cementitious Composites, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.7, No.2, pp.217-228, 2009

2) 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

3) 濱幸雄ほか：フライアッシュを用いたコンクリートの自己修復効果，セメント・コンクリート，Vol.782，pp.38-43，2012

4) 藤原佑実，濱幸雄，山城洋一，齋藤敏樹：フライアッシュを用いたコンクリートの耐凍害性と自己修復効果の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1，pp.873-878，2008

5) Edvardsen, C.: Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete, ACI Materials Journal, Vol.96, No.96-M56, pp.448-454, 1999

6) 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

7) 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

8) JIS A 1148，コンクリートの凍結融解試験方法，2012

9) 松村宇，桂修，吉野利幸：凍害を受けたコンクリートの性状と劣化度評価法に関する研究，日本建築学会構造系論文集，No.563，pp.9-13，2003

10) JIS R 1655, ファインセラミックスの水銀圧入法による成形体気孔径分布試験方法，2003

11) Washburn, E.W.: The Dynamics of Capillary Flow, Physical Review, Vol.17, pp.273-283, 1921

12) 大即信明，久田真：コンクリートの耐久性に及ぼすシリカフュームの影響，コンクリート工学論文集，Vol.32，No.4，pp.15-21，1994

13) ACI Committee 234: Guide for Use of Silica Fume in Concrete, ACI 234 R-06, 2012