

論文 産業副産物系混和材料を用いた繊維補強セメント系複合材料の自己治癒性能

大坂 祐樹*1・佐々木 悠*2・五十嵐 豪*3・西脇 智哉*4

要旨: セメント系材料に生じる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) としてひび割れ幅を微細なまま制御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、FRCC に産業副産物系混和材を適用することによる継続的なポズラン反応を活用し、通常の水中共生に加えて寒冷地方の沿岸部を模擬した複合的劣化条件下でもより良好なひび割れ自己治癒性状を示す可能性を検討した。その結果、産業副産物系混和材を用いた FRCC においても、炭酸カルシウムの析出によるひび割れ自己治癒によって水密性能が回復すること、シリカフェームと PVA を併用することで凍結融解抵抗性能が向上することを確認した。

キーワード: FRCC, ひび割れ, 自己治癒, マイクロスコープ観察, 透水試験, 凍結融解試験

1. はじめに

セメント系材料においては、様々な要因からひび割れの発生を完全に回避することは極めて困難である。一方で、水分供給を受ける環境下においては、特にひび割れ幅が微細である場合に、生じたひび割れが自然に閉塞する自己治癒現象が報告されている¹⁾。一般的なコンクリートの場合、このようなひび割れ自己治癒を期待するには、ひび割れ幅を 0.1mm 以下程度にする必要があるとされていたが、繊維補強セメント系複合材料 (以下 FRCC) の場合、靱性を付与することでひび割れ幅の進展を抑制できることに加えて、ひび割れを架橋する繊維が炭酸カルシウムの析出を促進することで、良好な自己治癒性状を示すことが確認されている²⁾。特に、極性基である OH 基をもつポリビニルアルコール (以下 PVA) 繊維は親水性が高く、ひび割れ幅が 0.3mm 程度までの範囲で、良好な自己治癒効果が確認されている³⁾。また、フライアッシュ (以下 FA) などの産業副産物系の混和材料を用いた場合にも、継続的なポズラン反応を活用することで、自己治癒効果の向上が検討されている⁴⁾。

これらの背景を踏まえ、本検討では用いる混和材料と補強繊維をパラメータとした、各種の FRCC に関する自己治癒性状を確認するための検討を行う。ここで用いる産業副産物系の混和材料は、FA およびシリカフェーム (以下 SF)、高炉スラグ微粉末 (以下 BFS) とし、補強繊維は PVA およびナイロン 66 (以下 Ny66) とする。いずれの混和材料においても、ポズラン反応に伴い長期にわたって微細ひび割れの自己治癒現象の発現が期待できるものと考えられる。補強繊維については、PVA だけでなく Ny66 も高い親水性を有するため、自己治癒の促進

に効果があるものと期待される。本検討では、マイクロスコープ画像によるひび割れ表面の閉塞状況の観察、透水試験による水密性能を得た。また、NaCl 水溶液を用いた凍結融解試験によって相対動弾性係数と質量減少率を凍結融解抵抗性能として計測し、寒冷地方の沿岸部を模擬した複合的劣化条件下における FRCC の自己治癒性状について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

セメントは早強ポルトランドセメント (H, 密度 3.15 g/cm³) および普通ポルトランドセメント (N, 密度 3.14 g/cm³)、細骨材は珪砂 5 号 (S, 密度 2.61 g/cm³, 平均粒径 180 μm)、混和材料にはシリカフェーム (SF, 密度 2.2 g/cm³, 平均粒径 0.15 μm)、フライアッシュ II 種⁵⁾ (FA, 密度 2.33 g/cm³, 強熱減量 1.2%, 比表面積 4050 cm²/g)、高炉スラグ微粉末 (BFS, 密度 2.89 g/cm³ 比表面積 4370 cm²/g) 高性能減水剤 (SP, 比重 1.05 g/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 34 μm, 繊維長 8 mm, 密度 1.3 g/cm³, 鹼化度 99%), Ny66 (繊維径 17 μm, 繊維長 6 mm, 密度 1.14 g/cm³) を使用した。

本実験で使用した試験体の調合および行った試験を表-1 に示す。また、表-1 では繊維混入率を V_f と表す。試験体は後述の浸漬試験用の 40×40×160mm と、引張荷重試験用のねじ鉄筋を埋設した 85×85×25mm の鋼製型枠に打ち込みを行い、20±1°C の養生室に静置した。作製した試験体は材齢 1 日で脱型した後、所定の期間 20±1°C の水槽で水中養生を行った。また、以下の実験に

*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 (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)

表-1 調合表

繊維	セメント	混和材	B (%)				S/B (wt.%)	W/B (wt.%)	SP/B (wt.%)	V _f (vol.%)	シリーズ名
			C	SF	FA	BFS					
-		SF	85	15	—	—	45	45	0.9	2	H-NF
PVA	早強	Ctrl	100	—	—	—			0.3		H-PVA-Ctrl
		SF	85	15	—	—			0.9		H-PVA-SF
		FA	—	—	30	—			0		H-PVA-FA
		BFS	70	—	—	30			0		H-PVA-BFS
		SF	85	15	—	—			0.6		N-PVA-SF
FA	70	—	30	—	N-PVA-FA						
Ny66	普通	SF	85	15	—	—					N-Ny66-SF
		FA	70	—	30	—			N-Ny66-FA		

において浸漬試験、透水試験では使用セメント-使用繊維-使用混和材料を、凍結融解試験では混和材名を試験体名として用いる。

2.2 水中浸漬試験

産業副産物系混和材をセメント置換した FRCC における、PVA 繊維および Ny66 繊維の炭酸カルシウム付着性能を評価するため、水中浸漬試験を行った。試験体は、脱型後 28 日間水中養生を行った 40×40×160mm の角柱試験体を用いた。3 点曲げ試験によって試験体を破断させた後、試験体を十分な量の精製水に 7 日間浸漬させ破断面に現れている繊維を顕微鏡により観察し、繊維直径を計測した。計測は倍率 200 倍で 15 箇所について行い、式(1)により繊維周りへの炭酸カルシウム平均付着厚さを算出した。

$$t = \frac{D-d}{2} \quad (1)$$

ここで、 t : 炭酸カルシウム平均付着厚さ (μm)

D : 浸漬後平均繊維直径 (μm)

d : 公称直径 (μm) である。

2.3 引張载荷試験

試験体へのひび割れの導入および引張強度、ひび割れ幅の保持能力を評価するため引張载荷試験を行った。試験体は図-1 に示すように、85×85×25mm 形状とし、試験体には予め引張载荷試験に供するための 4 本のネジ鉄筋 (M6) を埋設した。早強ポルトランドセメントを用いた試験体は打設後 7 日間、普通ポルトランドセメントを用いた試験体は打設後 28 日間、水中養生した後、万能試験機を用いて試験体のネジ鉄筋を介して引張载荷試験を行い、ひび割れを発生させた。各シリーズとも試験体は 350 μm 程度の伸びが生じた時点で除荷した。

2.4 透水試験

産業副産物系混和材をセメント置換した FRCC のひび

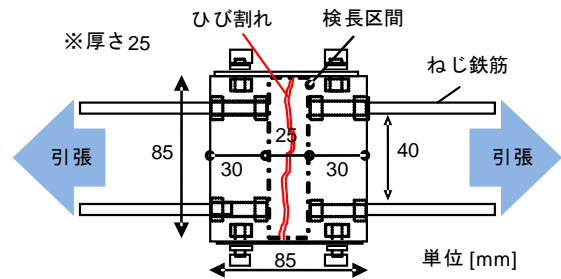


図-1 試験体概要

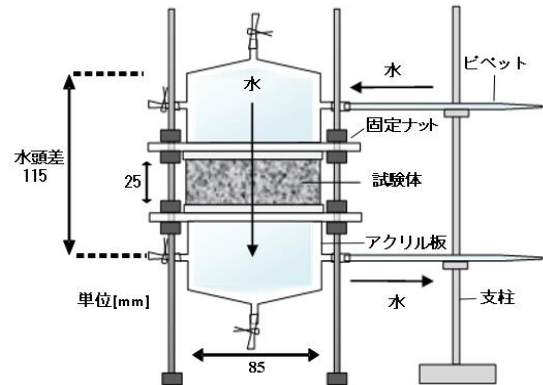


図-2 透水試験装置概要図

割れ自己治癒に伴う水密性能の回復能力を評価するため、前項で示した引張载荷によってひび割れを発生させた試験体に対し、図-2 に示す透水試験装置を用いて透水試験を行い、単位時間に失われる水分量を測定した。その後、再度水中養生を行い、再養生 7, 14, 28 日目にも透水試験を行い、透水係数の変化を確認した。透水係数は式(2)により算出した。

$$K = \frac{Q \cdot L}{h \cdot A \cdot t} \quad (2)$$

ここで、 K : 透水係数 (m/s) h : 全水頭高さ (m)

Q : 透水量 (m^3) A : 試験体断面積 (m^2)

L : 試験体厚さ (m) t : 時間 (s) である。

2.5 凍結融解試験

FRCC の凍害劣化環境下における凍結融解抵抗性能および凍害劣化後の自己治癒性能を評価するため凍結融解試験を行った。本検討では、例えば東北地方のような寒冷地や凍結防止剤を用いる積雪地域、および沿岸部での利用を想定し、凍害劣化環境下よりもさらに厳しい NaCl 存在環境下となる実環境を模擬した実験を行い、凍結融解抵抗性能の評価を行った。試験方法は、後述の試験体寸法や試験溶液を除き、JIS A 1148 A 法⁶⁾の規定を援用した。

試験体は、40×40×160mm の角柱とし、打設後、7 日間の水中養生を行った。凍結融解 1 サイクルに要する時間は 4 時間とし、試験期間は 300 サイクルとした。測定項目は縦振動の一次共鳴振動数および質量とし、凍結融解 30 サイクル毎に測定を行った。試験結果は各シリーズ 3 体の平均として算出した。

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。相対動弾性係数については、同 JIS に定義される式(3)により算出した。

$$P_n = 100 \times (f_n / f_0)^2 \quad (3)$$

ここで、 P_n ：相対動弾性係数(%)

f_0 ：凍結融解 0 サイクル時の一次共鳴振動数(Hz)

f_n ：凍結融解 n サイクル後の一次共鳴振動数(Hz)

である。

質量減少率については、以下の式(4)により算出した。

$$W_n = \frac{w_n - w_0}{w_0} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 W_n ：凍結融解 n サイクル時の質量減少率 (%)

w_0 ：凍結融解 0 サイクル時の試験体の質量 (g)

w_n ：凍結融解 n サイクル時の試験体の質量 (g)

である。

また、試験溶液には 3wt.%食塩水を用い、凍結融解試験 30 サイクル（約 5 日間）ごとに 3 日間の暴露期間を設定した。暴露環境について、水中暴露環境と気中暴露環境との 2 種類を設定した。水中暴露は 20°C 養生槽内での水中浸漬、気中暴露は 20°C、60%RH デシケータ内とした。この繰り返し条件は、劣化条件である一冬に受ける凍結融解回数を凍結融解試験 30 サイクルと仮定し、暴露環境およびその期間については服部らの条件を参考に決定した⁷⁾。凍結融解と暴露を 1 セット行うことにより、実環境下で 1 年間に相当するものと想定した。また、今回は各シリーズの試験体 3 体を 1 つのゴムチューブに入れて試験を行ったため、試験溶液である食塩水の濃度が、凍結融解サイクルの進行とともに、チューブ内の上下で差が出ると考えられる。そのため、本実験では測定

の都度、試験体配置の上下を入れ替え、試験溶液の交換を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 浸漬試験

各シリーズの繊維周りへの炭酸カルシウム平均付着厚さを算出した結果を図-3に示す。PVAシリーズが Ny66シリーズよりも炭酸カルシウム付着厚さが大きいことが確認された。このことからPVA繊維がNy66と比較して炭酸カルシウム付着性能が高いことが分かる。Ny66繊維がPVA繊維よりも炭酸カルシウム付着性能を發揮しなかった原因としては、今回用いたNy66繊維の表面に施されていたアルキルリン酸エステルカリウム塩の処理剤の影響が考えられる。これは、本来はPP繊維など親水性の無い合成繊維の表面を改質する目的で用いられるもので、元々親水性をもつNy66繊維に対しては逆効果であった可能性があり、これに関しては今後検討していく必要がある。また、SFとFAの混和材の違いによる繊維周りへの炭酸カルシウム付着性能への影響は見られなかった。

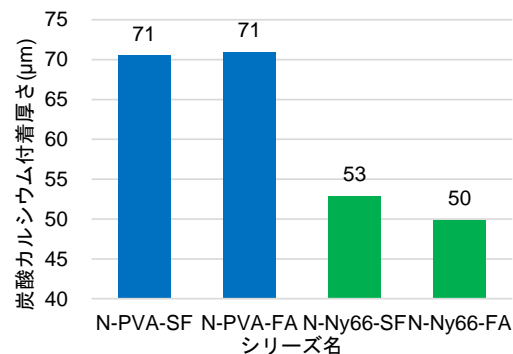


図-3 繊維周りへの炭酸カルシウム平均付着厚さ

3.2 引張载荷試験

図-4に各試験体のひび割れ導入直後の最大ひび割れ幅を、図-5に横軸を伸び(mm)、縦軸を応力(MPa)とした引張载荷試験の結果を示す。図-4および図-5(a)よりH-PVAシリーズの各混和材のシリーズを比較すると、混和材を用いないCtrlシリーズが4シリーズの中で最も大きい引張応力を示す一方で、引張载荷試験によって同様の变形を与えた場合であっても、その直後の最大ひび割れ幅はセメントとの置換を行ったSFとFAシリーズでCtrlシリーズよりも抑制される傾向が確認された。SFとFAの混和材料によるセメント置換によって、引張強度の発現には寄与しなかったものの、ひび割れの微細化には効果を示すことが確認された。このひび割れの微細化は、SFもしくはFAのポズラン反応などが原因となって、セメン

トマトリックスが緻密になり、セメントマトリックスと繊維の付着強度が向上していることが推察された。図-5(b)よりN-PVAシリーズとN-Ny66シリーズを比較すると引張強度はPVAシリーズがNy66シリーズをやや上回る結果となった。また、試験中に双方のシリーズで分散したひび割れの発生が複数確認されたが、図-5(b)中に赤丸で示した伸びの範囲において、PVAシリーズでは引張強度到達後も靱性的な挙動を示し、ひび割れ幅が保持されたのに対し、Ny66シリーズではポストピークにおいてPVAシリーズよりも脆性的な挙動を示し、ひび割れが一気に広がる様子が見られた。また、PVAシリーズとNy66シリーズの双方で混和材にFAよりもSFを用いた方がより大きな引張強度を示した。

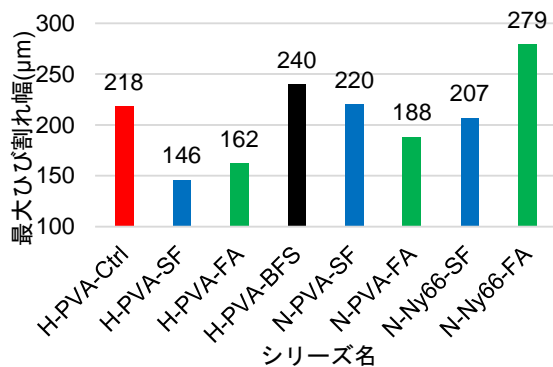
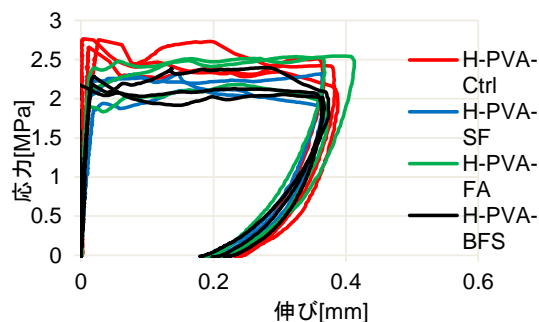
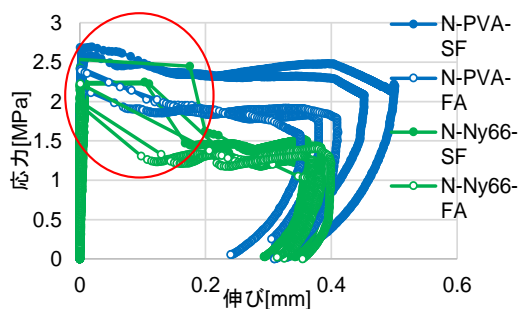


図-4 ひび割れ導入直後の最大ひび割れ幅



(a) H-PVA series

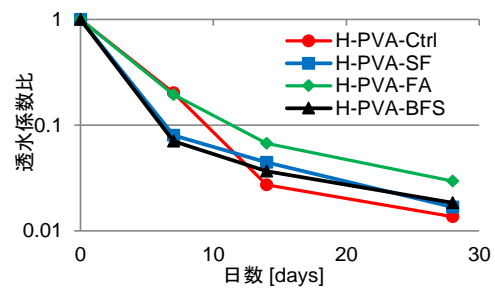


(b) N-series

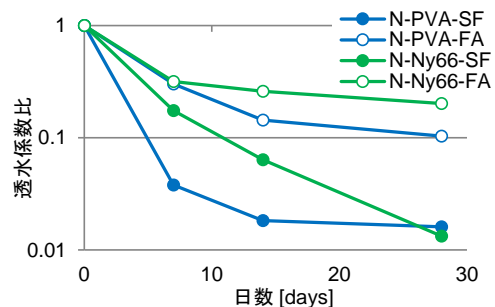
図-5 引張荷試験結果

3.3 透水試験

図-6に、透水試験から得られた透水係数比と経過日数との関係を示す。透水係数比は、ひび割れ導入直後の透水係数を基準として算出した。図-6(a)よりPVA繊維を用いた場合、混和材料の違いによる最終的な水密性能の回復幅について、透水係数比がほとんどのシリーズで1/100付近まで減少しており、産業副産物系の混和材料を用いたFRCCにおいても良好な自己治癒性能を期待できることがわかる。次に図-6(b)よりPVAシリーズとNy66シリーズの双方でSFを用いたシリーズがFAを用いたシリーズよりも良好な水密性能の回復を見せた。また、N-PVA-SFとN-Ny66-SFは浸漬28日において同程度の透水係数の回復が確認された。引張荷試験、透水試験の結果から、Ny66シリーズは脆性的な破壊をしているにも関わらず、PVAシリーズと同程度の水密性能の回復能力が見られる。従ってNy66繊維とSFを用いたFRCCは、繊維を高強度化するなどしてひび割れ幅の保持能力を向上することができれば、より優れたひび割れの自己治癒性能が期待できる。また、N-PVA-SFとN-Ny66-SFの最大ひび割れ幅はどちらも200μm程度であるが、図-5(b)中に赤丸で示した伸びの範囲のプロット数から確認される通り、N-PVA-SFではひび割れ幅を保持しながら徐々に伸びが進展するのにに対し、N-Ny66-SFでは脆性的に伸びが進展している。ひび割れ導入直後の透水係数はN-PVA-SFは 1.0×10^{-7} 程度、N-Ny66-SFは 4.5×10^{-7} 程度であり、水密性能としてはPVA繊維とSFを用いたシリーズが最も優れていると考えられる。



(a) H-PVA series



(b) N-series

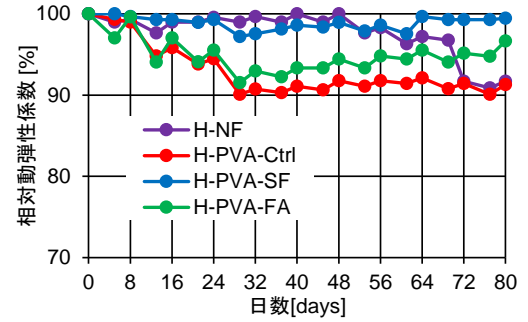
図-6 経過日数と透水係数比

3.4 凍結融解試験

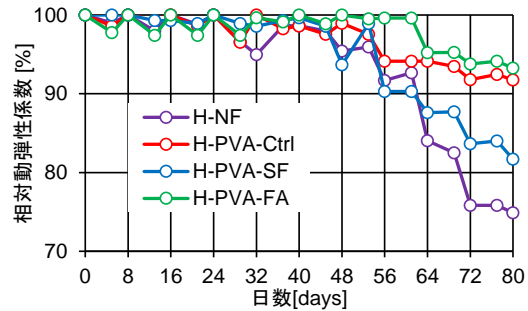
図-7 に、凍結融解試験を行った際の相対動弾性係数の変化を示す。相対動弾性係数が高い値を示す程、凍結融解抵抗性能を持つことを意味する。300 サイクル終了後（試験 80 日目）、相対動弾性係数は、高い順に水中暴露では H-PVA-SF, H-PVA-FA, H-NF, H-PVA-Ctrl となり、気中暴露では H-PVA-FA, H-PVA-Ctrl, H-PVA-SF, H-NF となった。図-7 より、気中暴露をしたシリーズでは、51 日目付近から相対動弾性係数が継続的に低下していることが確認できる。一方で、水中に暴露したシリーズでは、全ての調合において、3 日間の水中暴露後に相対動弾性係数が回復していることが確認された。この結果に関して、水中暴露を行うことで、暴露期間中に凍害劣化を受けた部分が自己治癒し、相対動弾性係数の低下が抑制されたと考えられる。質量の変化について、図-8 に質量減少率を示す。スケールに伴う質量の減少量が小さい程、高い凍結融解抵抗性能を持つことを意味する。最後の凍結融解工程終了後（300 サイクル・試験 77 日目）、質量の変化は小さい順に、水中暴露条件では H-PVA-SF, H-NF, H-PVA-Ctrl, H-PVA-FA となり、気中暴露条件では H-PVA-SF, H-PVA-Ctrl, H-PVA-FA, H-NF となった。図-8 から、気中暴露に比べ、水中暴露で質量がより減少する傾向が確認できる。これは、3 日間の水中暴露を行うことにより、スケールが増加したためであると考えられる。スケール増加の要因としては、水中暴露を行うことによる含水率の増加に加えて、試験体内部と試験液中の溶液濃度の違いにより発生する浸透圧による影響であると考えられる⁸⁾。調合による結果の優劣に関して、SF シリーズは、4 種類の中で最も質量減少が小さい傾向が確認できる。また、FA シリーズに関しては、水中暴露したシリーズにおいて質量の減少が大きく、20% 程度の減少が確認された。図-9 の試験体画像から、質量減少の大きい FA シリーズでは試験体表面の大量の剥離により、添加した PVA 繊維が試験体表面に露出しているのに対し、質量減少の小さい SF シリーズでは PVA 繊維の露出が少ないことが確認できる。また、FA シリーズは質量減少が大きい一方で相対動弾性係数は 90% 以上を保っている。この結果に関して、FA シリーズは、膨張圧や結晶生成圧よりも浸透圧の影響を顕著に受けたためであると考えられる。

次に、相対動弾性係数の低下を内部劣化、質量の減少を外部劣化とし、劣化評価を行った。図-10 に、相対動弾性係数と質量減少率の関係を示す。相対動弾性係数が 100% に近い程、また、質量減少率が 0% に近い程、凍結融解抵抗性能を持つと言える。図-10 より、SF において、水中・気中暴露ともに相対動弾性係数の低下・質量の減少が小さく、グラフ中の網掛け範囲にプロットが位置し

ていることが確認できる。ここから、本実験で用いた 4 種類の調合のうち、SF が最も凍結融解抵抗性能を持つことが確認された。すなわち、PVA 繊維とシリカフェームを併用することで、NaCl 存在環境下における凍結融解抵抗性能が向上することが確認された。

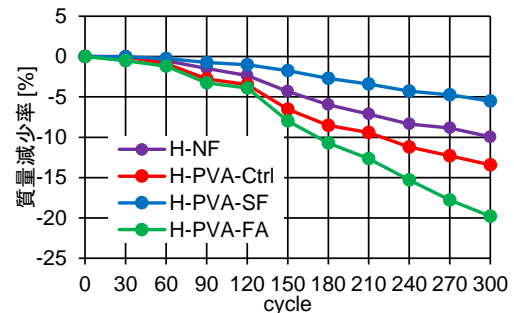


(a) 水中暴露

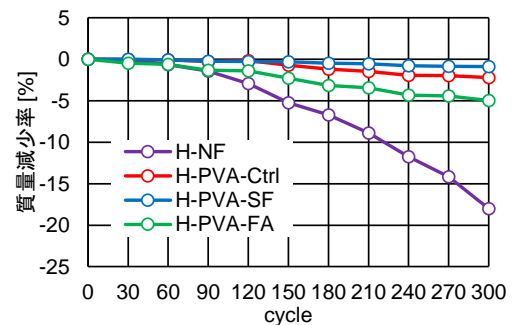


(b) 気中暴露

図-7 相対動弾性係数の変化



(a) 水中暴露



(b) 気中暴露

図-8 質量減少率

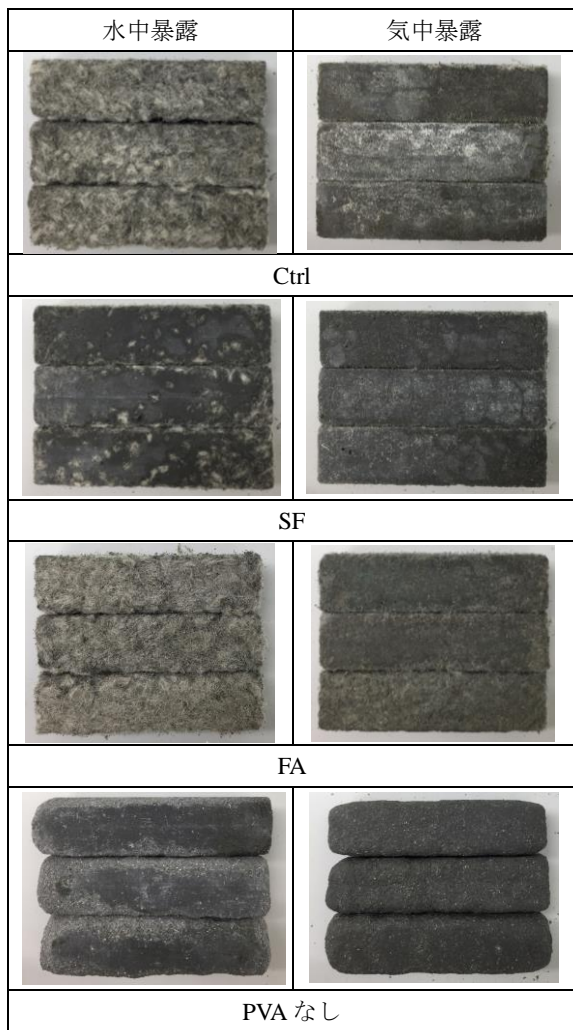


図-9 300 サイクル後の試験体画像

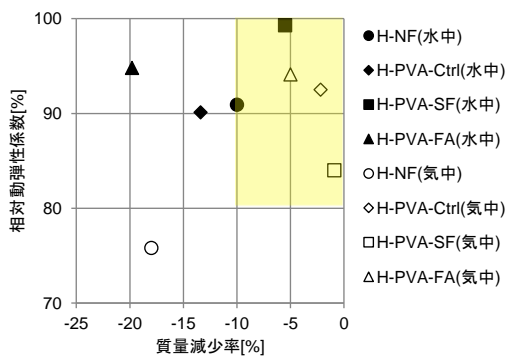


図-10 相対動弾性係数と質量減少率の関係

4. まとめ

本研究では、産業副産物系混和材料を用いたFRCCのひび割れ自己治癒性能を明らかにするため、浸漬試験、透水試験、凍結融解試験によって比較、評価した。以下、本研究における知見を示す。

- 1) 産業副産物系の混和材料によるセメント置換を行ったFRCCにおいても、炭酸カルシウムの析出によるひび割れの閉塞が起り、自己治癒現象によって水密性能が回復する。

- 2) 浸漬試験において、PVA繊維の方がNy66繊維よりも周囲に析出する炭酸カルシウム量は大きく、自己治癒物質付着性能は高い。
- 3) Ny66繊維を用いたFRCCはPVA繊維を用いた場合と同様に、ポストピークにおいて分散ひび割れが複数確認されるものの、PVAシリーズに比べて脆的な挙動を伴う。またNy66繊維を用いたFRCCの水密性能の回復能力は、PVA繊維を用いた場合と浸漬28日において同程度であるが、水密性能としてはPVA繊維を用いたものがより優れる。
- 4) NaCl存在下における凍結融解試験において3日間の水中暴露を行ったシリーズで、相対動弾性係数の回復が確認された。すなわち、NaCl存在下の凍害劣化後も自己治癒現象が発現したことを確認した。
- 5) NaCl存在環境下において、シリカフェームとPVA繊維を併用することで凍結融解抵抗性能が向上することを確認した。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 26289186（研究代表者：西脇智哉）の助成を受けた研究成果が含まれる。本研究に用いたNy66繊維はダイワボウポリテック株式会社の提供を受けた。また、実験に当たっては東北大学卒業生・寺田健悟氏の協力を得た。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, pp.328, 1995
- 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) 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
- 4) 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
- 5) JIS A 6201, コンクリート用フライアッシュ, 2009
- 6) JIS A 1148, コンクリートの凍結融解試験方法, 2012
- 7) 服部健作, 今井益隆, 中村拓郎, 堀口敬: 実環境を考慮したコンクリートの凍結融解抵抗性の評価, コンクリート工学論文集, Vol.20, No.3, pp.11-20, 2009
- 8) Powers, T.C. : Freezing Effects in Concrete, ACI Special Publication, SP-47, American Concrete Institute, pp.1-11, 1975