

論文 ひび割れを有する UHP-FRCC の凍結融解抵抗性能および自己治癒

大坂 祐樹*1・西脇 智哉*2・石山 智*3・五十嵐 豪*4

要旨: 高強度高靱性セメント系複合材料 (UHP-FRCC) は、複数種類の繊維のハイブリッド補強により高強度、高靱性を実現した材料である。健全な UHP-FRCC の凍結融解抵抗性能は極めて高いが、微細ひび割れ発生後の検討は十分に行われていない。本研究では、ひび割れを導入した UHP-FRCC に対し、複合劣化環境下での凍結融解抵抗性能および自己治癒効果についての検討を行った。その結果、ひび割れを有する場合にも UHP-FRCC は、複合劣化環境下において優れた凍結融解抵抗性能を発現した。また、PVA 繊維を混入することで、自己治癒効果の向上が見られた。

キーワード: UHP-FRCC, PVA 繊維, 凍結融解抵抗性能, 自己治癒, 相対動弾性係数

1. はじめに

増え続ける構造物と併せて、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コストや金銭的成本が制限されざるを得ない。そのため、網羅的なメンテナンスは現実的ではなく、維持管理における省力化技術や高耐久な材料の開発が強く求められている。以上の観点から、著者らは、鋼繊維など複数種類の補強繊維をハイブリッドに用いることにより、可視レベルから微細レベルのひび割れを効率的に架橋する高強度高靱性セメント系複合材料 UHP-FRCC (Ultra High Performance Fiber Reinforced Cementitious Composites) を開発してきた。この UHP-FRCC では、圧縮強度 200 N/mm² 以上、引張強度 14 N/mm² 以上、最大引張荷重時のひずみ 1.0 % 以上の優れた力学特性およびひずみ硬化特性を示す。また、ひび割れの分散・微細化による自己治癒効果の発現も報告されている²⁾。これらの特性は、構造物の高い耐久性の実現に加えて、劣化が生じた際の修復作業を容易にし、維持管理性の向上に寄与することが期待される。一方で、健全な UHP-FRCC の高い耐久性は確認されているものの、微細ひび割れ発生後の耐久性に関する検討は十分ではない。そこで本研究では、ひび割れを有する UHP-FRCC に関して、複合劣化環境下における凍結融解抵抗性能および自己治癒性能について検討を行った。また、PVA 繊維の添加が自己治癒効果に与える影響についても検討を行った。加えて、UHP-FRCC は残存する多量の未水和セメントがひび割れ自己治癒に寄与することが期待されるため、自己治癒物質の元素分析による自己治癒メカニズムの検討を実施した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

表-1 に使用材料を示す。結合材にはプレミックスされたシリカフェームセメント、細骨材に珪砂 6号を用い、混和剤には高性能減水剤および消泡剤を用いた。また、表中に示すワラストナイトは鉱物繊維であり、マトリクスレベルでの補強繊維として使用した。鋼繊維の混入率は Kwon らにより最適化された調合を参考に、メゾレベルの補強繊維としてストレート形状の鋼繊維 (以下、OL の称す) を 1.0 vol.%, マクロレベルの補強繊維として両端フック形状の鋼繊維 (以下、HDR と称す) を 1.5 vol.% とした³⁾。さらに既往の研究⁴⁾において、自己治癒効果の向上が報告されている PVA 繊維を添加するシリーズを準備した。表-2 に調合表を、表-3 にシ

表-1 使用材料

材料名称	記号	備考
シリカフェームセメント	SFCS	低熱セメント 82%, シリカフェーム 18%, 密度 3.01 g/cm ³ , 比表面積 6555 cm ² /g
普通ポルトランドセメント	C	密度 3.14 g/cm ³
シリカフェーム細骨材	SF	密度 2.2 g/cm ³
高性能減水剤	SP1	ポリカルボン酸エーテル系化合物 密度 1.05g/cm ³
AE 助剤	SP2	ポリカルボン酸系化合物 密度 1.02 g/cm ³
消泡剤	D	ポリエステル系, 密度: 1.05g/cm ³
ワラストナイト (鉱物繊維)	Wo	密度 2.91 g/cm ³ , 繊維長 50~2000 μm アスペクト比: 3~20
OL 繊維 (鋼繊維)	OL	密度 2.91 g/cm ³ , 直径 160μm, 繊維長 6 mm, アスペクト比: 37.5, 引張強度 2000MPa
HDR 繊維 (鋼繊維)	HDR	密度 2.91 g/cm ³ , 直径 380μm, 繊維長 30 mm アスペクト比: 78.9, 引張強度 3000MPa
PVA 繊維 (有機繊維)	PVA	密度: 2.91 g/cm ³ , 直径 34μm, 繊維長 8 μm アスペクト比: 235.2, 引張強度 1400MPa

*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 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 秋田県立大学 システム科学技術学部 建築環境システム学科 准教授 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 助教 博士 (工学) (正会員)

リーズと実施試験の対応表を示す。各シリーズの目標フロー値は200×200mmとした。また、表-4にUHPシリーズのフロー値および空気量を示す。

2.2 凍結融解抵抗性能の評価

2.2.1 試験体とひび割れの導入

ひび割れを有する UHP-FRCC の凍結融解抵抗性能を確認するため、40×40×160 mm の角柱試験体を作製してこれにひび割れを導入し、凍結融解試験を行った。試験体は、打設後 24 時間 20℃の養生室に静置した後に、48 時間の蒸気養生（最高温度 90℃）を行い、その後 4 点曲げによる一回の正負交番荷重を行った。試験体の両側面（打設時の型枠設置面）に対して引張縁ひずみ 1%に相当するひび割れを導入した。図-1 にひび割れ導入時の荷重方法を示す。荷重はクリップゲージより計測されるひずみ制御により行うこととし、クリップゲージは図-1 に示すようにコマ (t=5 mm) と金属板 (t=2 mm) を介して、試験体の引張縁に設置した。荷重は、クリップゲージ設置位置におけるひずみが 1.35%に達するまで行い、正負交番で試験体の両側面に均等なひずみを与えた。この時の目標ひずみは、平面保持の仮定に基づき、試験体引張縁でのひずみが 1.0%になるよう定めた。両面にひび割れを導入した後は、一様な残留変形とするために、一回の後に再度供試体を反転させて荷重することで曲げ変形を除去した。なお、曲げ変形除去のための荷重は、クリップゲージの付け替えを省略するため、クロスヘッド変位による制御とした。

2.2.2 凍結融解試験

ひび割れを有する UHP-FRCC の凍害劣化環境下における凍結融解抵抗性能を評価するため、上述の曲げ荷重によりひび割れを導入した試験体に対し、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、NaCl 存在下での凍害劣化環境を模擬した実験を行うため、表-3 に示すように、ひび割れの有無およびゴム枠内の溶液種類をパラメータとして凍結融解抵抗性能の評価を行った。試験方法は、試験体寸法やゴム枠内の溶液を除き、JIS A 1148 A 法の規定を援用した。また、NaCl 水溶液の濃度は、海水を模擬し、3%とした。測定項目は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。

2.3 自己治癒効果の評価

2.3.1 EDS 分析による自己治癒メカニズムの検討

通常のコンクリートにおけるひび割れ自己治癒は確認されており、そのメカニズムは水酸化カルシウムの析

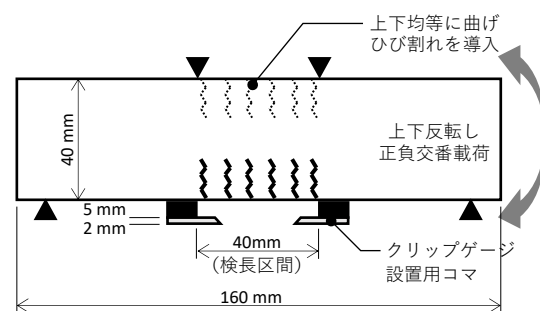


図-1 ひび割れ導入時の荷重状況

表-2 調査表

シリーズ	単位量(kg/m ³)			B			W/B (wt.%)	S/B (wt.%)	Wo/B (wt.%)	SP1/B (wt.%)	SP2/B (wt.%)	D/B (wt.%)	HDR (vol.%)	OL (vol.%)	PVA (vol.%)	
	B	W	S	SFCS	C	SF										
UHP-NF																-
UHP-P1	1514	204	530	100	-	-	15	35	13	1.5	-	0.02	1.5	1		0.1
UHP-P2																0.2
UHP-P4																0.4
FRCC-P	994	431	447	-	85	15	45	45	-	-	0.6	-	-	-	-	2

表-3 シリーズと実施試験の対応表

シリーズ	凍結融解試験			EDS 分析	透気 試験
	ひび割れ有		ひび割れ無		
	試験液：塩水	試験液：水			
UHP-NF	UHP-NF-C-N	UHP-NF-C-W	UHP-NF-S-W	○	
UHP-P1	UHP-P1-C-N	-	-	-	○
UHP-P2	UHP-P2-C-N	UHP-P2-C-W	UHP-P2-S-W	○	
UHP-P4	UHP-P4-C-N	-	-	-	○
FRCC-P	-	-	-	○	-

表-4 フロー値および空気量

シリーズ	フロー値 (mm)	空気量 (%)
UHP-NF	200 × 210	0.7
UHP-P1	200 × 210	0.6
UHP-P2	200 × 205	1.0
UHP-P4	200×195	0.8

出およびその炭酸化とされる⁴⁾。通常の水結合材比における FRCC での自己治癒は、ひび割れ幅の抑制に加えてひび割れを架橋する PVA などの補強繊維によって促進されることが確認されている⁵⁾。このことに加え、UHP-FRCC では、残存する多量の未水和セメントによる再水和がひび割れ自己治癒に寄与することが考えられる。ここでは、自己治癒によりひび割れ内に生じた析出物に対し、EDS 分析を行って組成を確認した。40×40×160 mm の角柱試験体に対して 2.2.1 と同様の養生を行った後に、ひび割れを導入した。この際、図-1 とは異なり、片面のみに载荷を行った。また、100 μm 以下のひび割れの導入を目標とし、クロスヘッド変位で 1 mm まで载荷を行い、除荷した。その後 7 日間 20℃ の水中に浸漬した。水中浸漬後、自己治癒が見られる箇所を湿式コンクリートカッターにより 10×10×10 mm 程度に切り出し、この試験片を減圧下でアセトンに浸漬させ、水和停止を行った。水和停止後、乾燥炉中において 105℃ で 24 時間乾燥させた。この試験片にエポキシ樹脂を含浸し、硬化後に観察面を半自動研磨機により耐水研磨紙 #220, #800, #1000, #1500 およびアルミナ研磨剤 (0.3 μm) の手順で湿式により研磨し、金パラジウム合金を蒸着した。自己治癒物質の組成分析には、日本電子製 JXA-8530F の EDX を使用した。

2.3.2 透気試験による自己治癒効果の評価

ここでは、ひび割れを導入した試験体に対して、継続的に透気試験を行うことで自己治癒効果の評価を行う。試験体の概要図を図-2 に示す。この試験体に対し、2.2.1 項と同様の養生を行った後に、この図のように、試験体には引張载荷試験に供するために予めネジ鉄筋 (M8) を埋設した。また、試験体の中央にひび割れを導入するため、ネジ鉄筋の中央部分を研磨して断面を減少させた。引張载荷試験は、アムスラー型万能試験機を用いて、このネジ鉄筋に固定した治具を介して行い、試験体にひび割れを導入した。载荷速度は 0.3 mm/min とし、計測項目は荷重および図-2 に示す検長区間の変位とした。各シリーズとも試験体に 200 μm 程度の伸びが生じた時点で除荷した。ひび割れを導入した試験体は、水中浸漬を行い、所定の日数において、透気試験を行った。透気試験に関して、ダブルチャンバー法による透気試験 (トレント法) により透気係数を測定し、その変化を確認した。

3. 実験結果および考察

3.1 凍結融解抵抗性能の評価

3.1.1 曲げ载荷試験

図-3 に、正負交番曲げ载荷試験の引張縁変位と曲げ応力の関係を示す。図-3 の各シリーズを比較すると、PVA 繊維を混入したシリーズが混入していないシリーズよりも大きい曲げ応力を示した。図-4 に PVA 繊維混

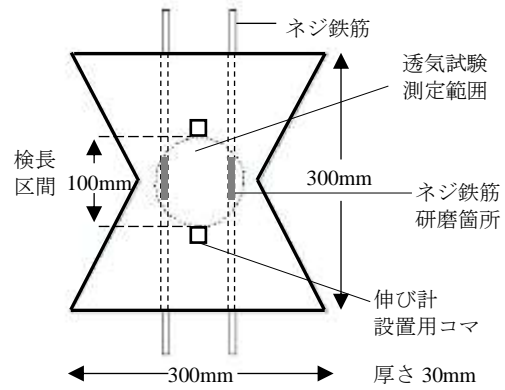


図-2 試験体概要

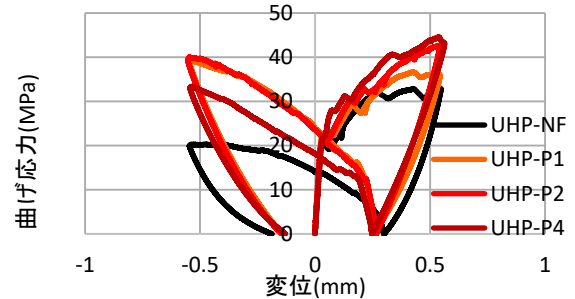


図-3 応力と変位の関係

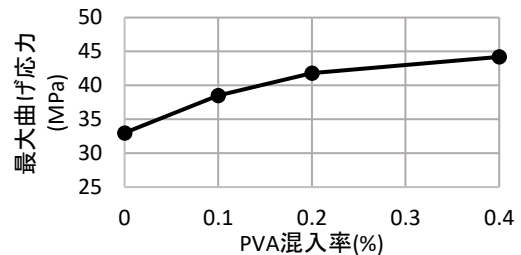


図-4 最大曲げ応力と PVA 混入の関係

入量と、曲げ強度の関係を示す。この図に示される通り、PVA 繊維量が多くなる程、曲げ強度も大きくなる傾向が確認された。

3.1.2 相対動弾性係数

図-5 に凍結融解サイクル数と相対動弾性係数の関係を示す。図-5 より、凍結溶液の種類、および、ひび割れの有無によらず、いずれの条件においても凍結融解 240 サイクル時点での相対動弾性係数の低下はなく、UHP-FRCC の優れた凍結融解抵抗性能が確認された。また、ひび割れを導入した試験体においては、凍結融解サイクルの進行とともに相対動弾性係数の急激な上昇が確認された。これは、凍結融解作用に伴う導入ひび割れへの水分供給に起因した、自己治癒効果の発現が影響したものと考えられる。凍結融解試験開始前におけるひび割れの導入により、相対動弾性係数は 30% 程度まで低下したが、試験開始直後から急激に上昇し、凍結融解 90 サイクル付近では、耐凍害性の有無の判断基準となる 60% を上回った。図-6 に、PVA 混入量ごとの、0 サイクル

および150サイクル時点における相対動弾性係数を示す。凍結溶液に塩水を用いたシリーズでは、水も用いたシリーズと比較して、相対動弾性係数の回復量が小さい傾向が見られたものの、前述の通り耐凍害性の有無の判断基準となる60%を上回っている。また、PVA繊維を混入したシリーズでは、混入していないシリーズと比較して、相対動弾性係数の回復量が大きい傾向が見られた。これは、PVA繊維を混入することによって、ひび割れの自己治癒現象が促進されたことに起因すると考えられる。

3.1.3 質量変化率

図-7に凍結融解サイクル数と質量変化率の関係を示す。一般的な凍結融解試験では、質量減少率として評価されるが、ここでは質量の増加が見られたため、質量変化率として評価する。いずれのシリーズにおいても、凍結融解試験開始直後に質量の増加を確認できるが、中でもひび割れ導入供試体の質量増加が顕著であり、相対動弾性係数における傾向と一致する。これは、ひび割れの導入と、自己治癒効果によるひび割れの閉塞によるものと考えられる。すなわち、自己治癒物質の生成が、質量の増加に繋がったものと考えられる。加えて、UHP-FRCCの場合は、ひび割れ内部における未水和セメントの水和反応と、それに伴う、ひび割れ内部での水和生成物が形成も一因と考えられる。このことは、次節のEDS分析により詳細な考察を行うが、凍結融解試験により水分が供給された直後から生じていることから類推できる。

また、図-8に、PVA混入量ごとの150サイクル時点

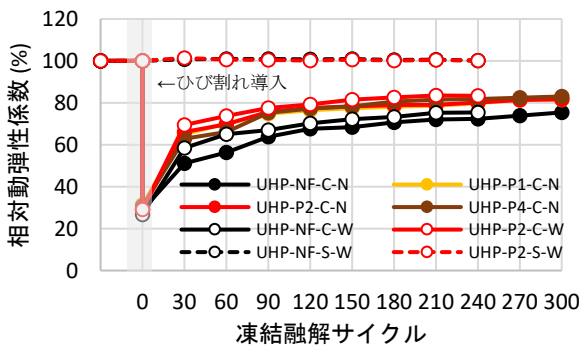


図-5 相対動弾性係数と凍結融解サイクルの関係

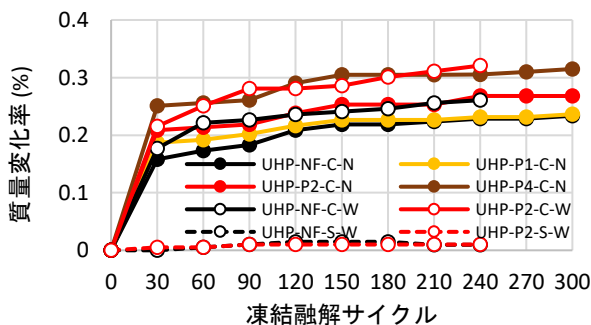


図-7 質量変化率と凍結融解サイクルの関係

における質量変化率を示す。凍結溶液に水を用いたシリーズは、塩水を用いたシリーズと比較して、質量変化率は大きい傾向が見られ、PVA繊維を混入したシリーズは混入していないシリーズと比べ、質量変化率が大きい傾向が見られた。これに関しても、相対動弾性係数における傾向と一致する。

3.2 自己治癒性能の評価

3.2.1 EDS分析

図-9に、EDS分析における、分析箇所SEM画像および分析結果を示す。各シリーズとも、ひび割れに析出した自己治癒物質(表中①)と、ひび割れ外部のセメントペースト部分(表中②)に関して分析を行った。また、PVA繊維を混入したUHP-P2シリーズでは、自己治癒物質に異なる傾向が見られたため二箇所示した。

FRCC-Pに関して、①部分の計測結果からは大部分がCaCO₃と考えられる。次に、UHP-NFの①部分での計測結果からは、含まれるSi量がFRCC-Pと比較して大きい。このSiは水和生成物であるC-S-Hに由来するものと考えられるため、UHP-NFのひび割れ中には自己治癒物質としてCaCO₃に加えC-S-Hが存在すると考えられる。また、UHP-P2に関しては、図-9(c)ではSiが確認されずCaCO₃のみである一方で、図-9(d)ではSiの存在も確認できることから、FRCC-Pと同様にCaCO₃が卓越する領域と、UHP-NFのように未水和セメントの反応によるC-S-Hの双方が自己治癒に寄与したのと考えられる。すなわち、UHP-P2ではUHP-NFでの自己治癒効果に加えてPVA繊維によるCaCO₃析出の促進が付与されたことが示唆された。

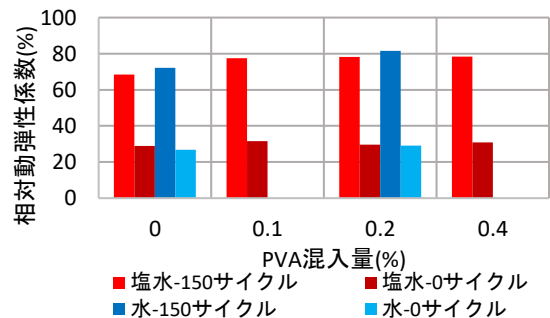


図-6 相対動弾性係数とPVA混入量の関係

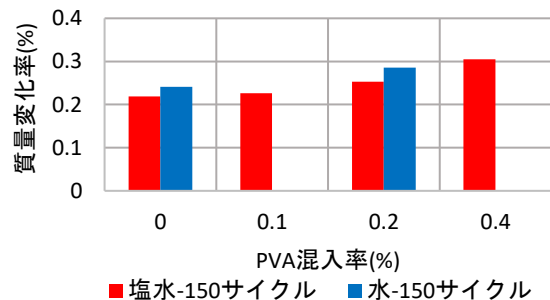
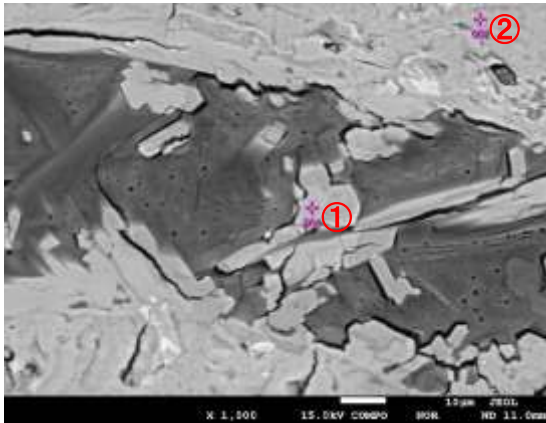
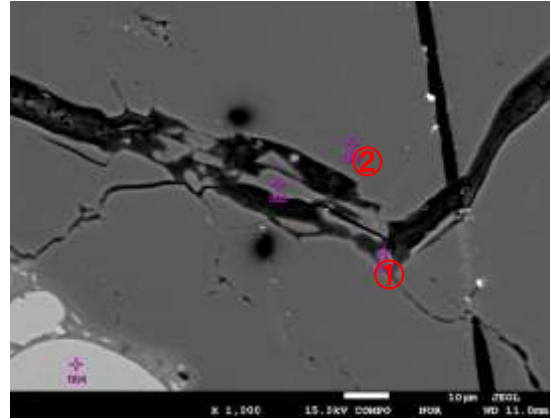


図-8 質量変化率とPVA混入量の関係



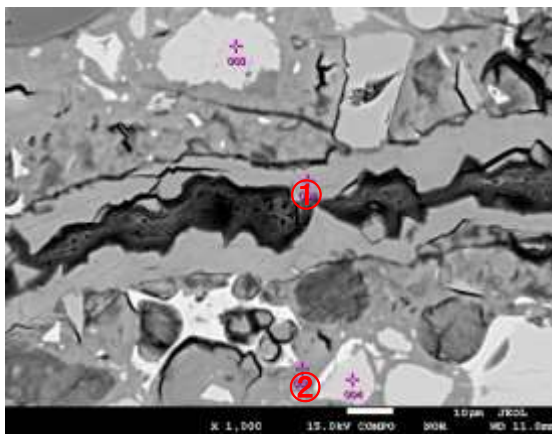
①			②		
元素	質量 %	モル %	元素	質量 %	モル %
C	3.49	6.45	C	ND	ND
O	48.13	66.75	O	41.98	60.60
Al	ND	ND	Al	3.99	3.41
Si	0.11	0.08	Si	19.72	16.21
Ca	48.27	26.72	Ca	34.31	19.77
計	100	100	計	100	100

(a) FRCC-P



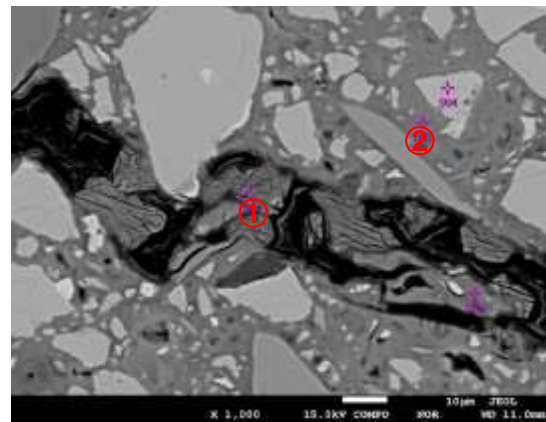
①			②		
元素	質量 %	モル %	元素	質量 %	モル %
C	5.22	9.00	C	ND	ND
O	53.24	68.86	O	39.98	60.03
Al	ND	ND	Al	1.00	0.89
Si	3.18	2.34	Si	14.51	12.41
Ca	38.36	19.80	Ca	44.51	26.68
計	100	100	計	100	100

(b) UHP-NF



①			②		
元素	質量 %	モル %	元素	質量 %	モル %
C	3.37	6.11	C	ND	ND
O	50.69	68.95	O	37.23	57.31
Al	ND	ND	Al	0.98	0.89
Si	ND	ND	Si	14.57	12.78
Ca	45.94	24.94	Ca	47.23	29.02
計	100	100	計	100	100

(c) UHP-P2-1



①			②		
元素	質量 %	モル %	元素	質量 %	モル %
C	3.62	6.44	C	ND	ND
O	52.17	69.68	O	52.13	69.66
Al	ND	ND	Al	0.77	0.61
Si	1.37	1.05	Si	19.57	14.90
S	ND	ND	S	1.15	0.77
Ca	42.84	22.84	Ca	26.37	14.07
計	100	100	計	100	100

(d) UHP-P2-2

図-9 EDS分析結果

3.2.2 引張載荷試験

図-10に、ひび割れ導入時の引張載荷試験における応力と変位の関係を示す。3.1.1項における曲げ載荷試験の結果と同様、PVA 繊維を混入したシリーズが混入していないシリーズよりも変位に対しての引張応力が大きくなる傾向が確認された。また、各シリーズ共通してひび割れは分散して発生し、ひび割れ幅は 30 μm 程度であった。

3.2.3 透気試験

図-11に、透気係数比と経過日数の関係を示す。透気係数比は、ひび割れ導入直後の透気係数を基準として算出した。また、測定時における試験体の含水率は 5%未満と測定値への影響は小さいと考えられる。水中養生 28日時点では、各シリーズとも透気係数比は 0.1 程度を示した。その後は、PVA 繊維の混入量が多い UHP-P4 でのみ透気係数の減少が継続し、水中養生 91日時点で透気係数比は 0.01 未満を示した。その他のシリーズについては、特に 28日以降の継続的な減少は確認できなかった。

図-12に PVA 混入量と透気係数比の関係を示す。この図から、PVA 繊維を 0.4%混入したときは、0~0.2%混入した場合と比べ、経過日数ごとの透気係数比の差が大きく、継続的に優れた自己治癒を示していることが分かる。これは、PVA 繊維を 0.4%混入したことにより、PVA 繊維による炭酸カルシウムの析出が促進されたためであると考えられ⁵⁾、EDS 分析の結果からも確認できるように、UHP-NF での自己治癒効果に加えて PVA 繊維による CaCO_3 析出の促進が付与されたためと考えられる。

4. まとめ

本研究では、ひび割れを有する UHP-FRCC の凍結融解抵抗性能および自己治癒性能を明らかにするため、凍結融解試験、EDS 分析、透気試験によって評価した。以下、本研究における知見を示す。

- 1) ひび割れを有する UHP-FRCC は、NaCl 存在下においても優れた凍結融解抵抗性能を発現した。また、PVA 繊維を添加することにより、自己治癒効果に起因して凍結融解抵抗性能が向上した。
- 2) UHP-FRCC のひび割れ自己治癒には、未水和セメントの反応による C-S-H の生成が寄与することが確認された。さらに、UHP-FRCC に PVA を添加した場合には CaCO_3 の析出が促進され、これらの双方の寄与が示唆された。
- 3) PVA 繊維の添加量を 0.4%とした場合に、継続的な自己治癒効果による透気係数比の減少を示した。

謝辞

本検討は、日本コンクリート工学会・2016 年研究助成、

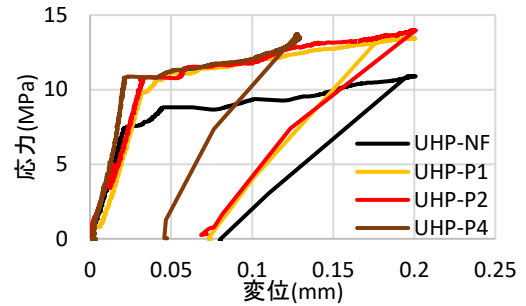


図-10 応力と変位の関係

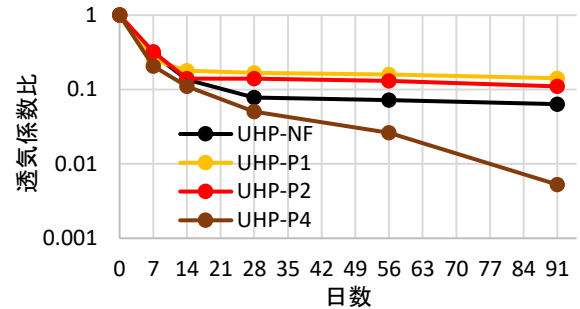


図-11 透気係数比と日数の関係

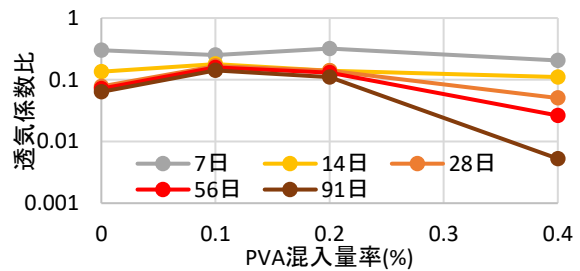


図-12 透気係数比と PVA 混入率の関係

および、前田記念工学振興財団・平成 29 年度研究助成の一部として実施された。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Kwon, S., et al.: Development of Ultra-High-Performance Hybrid Fiber-Reinforced Cement-Based Composites, ACI Materials Journal, Vol. 111, pp. 309-318, 2014
- 2) Kwon, S., Nishiwaki, T., Mihashi, H : Self-Healing Capability of Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Concrete (UHP-FRC), Proc. of ICSHM, CEMT P4-258, 2015
- 3) Kwon, S., et al.: Tensile Behavior of Ultra High Performance Hybrid Fiber Reinforced Cement-Based Composites, Proc. of Framcos-8, Paper ID 208, 2013
- 4) Edvardsen, C: Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. ACI Materials Journal, Vol. 96, pp. 448-454, 1999
- 5) 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, No. 76 (667), pp. 1547-1552, 2011