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

EXPERIMENTAL STUDY ON SELF-HEALING CAPABILITY OF FRCC USING SYNTHETIC FIBERS

国府田 まりな*, 三橋 博三**, 西脇 智哉***, 菊田 貴恒****

*Marina KODA, Hirozo MIHASHI, Tomoya NISHIWAKI
and Takatune KIKUTA*

Even in case of conventional concrete, cracks width of about 0.1 mm or smaller is relatively safe due to self-healing autogenously achieved by immersing moisture. In this self-healing phenomenon, fiber reinforced cementitious composites (FRCC) that enable to keep the crack width smaller can be greatly effective. In order to investigate the self-healing capability of FRCC, some experiments were carried out that focused on the recovery of mechanical properties and chemical precipitation on the crack surface. Kinds and length of the contained fibers were adopted as the experimental parameters. These specimens, in which cracks were introduced by tension test, were cured in water after introducing cracks. The self-healing capability of the specimens was investigated by means of microscope observation, water permeability test, and re-tension test. It was found that a lot of very fine fibers were bridging over the crack and crystallization products became easy to be precipitated around such bridging fibers. Additionally, the increasing rate of the thickness of the crystallization products during the initial stage is higher than that of the latter stage. As a result, water permeability coefficient was recovered significantly. However, mechanical properties were restored slightly. Furthermore, it was shown that different types of fibers led a different performance of the self-healing effect.

Keywords : *Self-healing, Cracks, Coefficient of water permeability, Mechanical properties, FRCC, Synthetic fiber*

自己修復, ひび割れ, 透水係数, 力学的性質, 繊維補強セメント系複合材料, 合成繊維

1. はじめに

地球環境を維持し、持続可能な社会の構築が叫ばれている今、既存のコンクリート構造物の劣化度をその発生原因を含めて適切に評価し、補修を加えながら 100 年以上の供用期間を確保することが強く求められている。一方で、コンクリートに発生するひび割れは、コンクリート内部へのイオンの拡散性や透水性を大きく増大させ、外部から水や酸素、塩化物イオン、二酸化炭素などの流入を引き起こし易い環境を作り出す。このことにより、コンクリートの中性化や鉄筋の発錆が促進され、コンクリートの剥落を誘発し、より深刻な劣化が発生して耐久性に多大な影響を及ぼす。近年では、「住宅の品質確保の促進に関する法律」の制定によって、ひび割れの発生を抑えること、ひび割れが発生したとしても規定値以下に抑えることへの配慮が、以前に増して強く求められている。

また、コンクリートに発生したひび割れは水にさらされることによって徐々に閉塞されることが知られている¹⁾。これによって、ひび割れを通じ流れる水は時間とともに減少し、小さなひび割れであればひび割れが完全にふさがれてしまう場合もある。これは、ひび割れを通した劣化因子の侵入を防ぎ、鉄筋の防食性能上にも非常に有益な性質であると考えられる。そして、この自己修復現象は炭酸

カルシウムの付着が最も大きな要因であることが、Edvardsen ら²⁾によるプレーンコンクリートを用いた研究により確認されている。同様の研究は、繊維補強セメント系複合材料に関してもおこなわれている³⁾⁻⁵⁾。

そこで本研究では、ひび割れを小さく保つことができる合成繊維を含んだ繊維補強セメント系複合材料（以下 FRCC と略称）は、自己修復現象を効果的に発揮させることができると考え、種類の異なる繊維を含む FRCC のひび割れ自己修復能力について、マイクロスコブ画像、及び、自己修復の指標の一つとして透水係数を取り上げて評価し、さらに自己修復物質の分析と付着状況の観察をおこなうことにより自己修復のメカニズムを検討することを目的とする。

2. 自己修復のメカニズム

水にさらされたコンクリートにおいて、ひび割れ自己修復が見られる要因としては、セメントペーストの膨張や、未反応セメント粒子の水和、水中に含まれる不純物及びコンクリート破片の付着などが考えられる。中でも最も影響が大きいのは炭酸カルシウム結晶の沈殿であると言われている²⁾。炭酸カルシウム結晶の沈殿は下記の平衡式のもとで進行する。

* 東北大学大学院 大学院生

** 東北工業大学 教授・工博

*** 東北大学大学院 准教授・博士(工学)

**** 東北大学大学院 助教・博士(工学)

Graduate Student, Tohoku University

Prof., Graduate School of Engineering, Tohoku Institute of Technology

Assoc. Prof., Graduate School of Engineering, Tohoku University

Assistant Prof., Graduate School of Engineering, Tohoku University

水中に溶けた CO_3^{2-} がセメントペースト中の Ca^{2+} を引き寄せ、炭酸カルシウムの結晶となり、セメントペーストなどに付着する。付着すると水中のカルシウムイオンの減少を補うようにして Ca^{2+} がコンクリート内部から移動し更に CO_3^{2-} と結合する。このような反応が繰り返され炭酸カルシウムが次々と生成され、セメントペーストなどに付着沈殿し、ひび割れは徐々に修復される²⁾。

3. 実験概要

3.1 試験体概要

ポリエチレン (PE) 繊維、及びポリビニルアルコール (PVA) 繊維を補強繊維とする FRCC の自己修復性状を比較するため、表 1、2 に示す材料と調合で試験体を作製した。それぞれの繊維特性は表 3 に示す。また、試験体は 75×75×25mm 形状であり、図 1 に示すように、試験体には引張載荷試験に供するための 4 本のネジ鉄筋 (M6) を埋設した⁵⁾。打設後 10 日間、20℃、水深 50cm の養生槽内で水中養生した (以降「第一養生」と呼ぶ)。

3.2 引張試験

第一養生を施した試験体に、ネジ鉄筋を介してアムスラー型万能試験機を用いて引張載荷試験 (以降「第一載荷試験」と呼ぶ) をおこない、ひび割れを発生させた (図 1)。各シリーズとも試験体は複数体用意し、除荷時の変位を変化させることによって、試験体が破断しない程度にひび割れ幅を変化させた。表 4 にひび割れ導入直後の最大ひび割れ幅を示す。第一載荷試験を終えた試験体は、再度 20℃ の水中で 4 週間まで水中養生をおこなった (以降「第二養生」と呼ぶ)。また、この養生を終えた後、二回目の引張試験 (以降、「第二載荷試験」と呼ぶ) をおこない完全に破断させ、自己修復が力学的特性に与える影響を調べた。

3.3 マイクロ스코ープによる測定

自己修復の進展を見るためにマイクロ스코ープを用いて、ひび割れ幅と自己修復物質付着量を観察した。ひび割れ導入時に、各試験体のひび割れをマイクロ스코ープで撮影し、1 体の試験体から 10 か所程度のひび割れ幅を測定した。第二養生 3、14、28 日目にもそれぞれ同じ箇所のひび割れ幅を測定し、自己修復物質の付着幅を算出した。また、第二載荷試験後の試験体破断面を観察し、自己修復物質の付着状況を確認した。

3.4 透水試験

水密性能の変化をみるために透水試験を行なった。1 回目の透水試験は、引張試験によりひび割れを発生させた直後におこなった。その後、第二養生 3、14、28 日目にも透水試験をおこない透水係数の変化を調べ、水密性能の評価に用いた。

試験方法は図 2 に示すように JIS A6909 に示される複層仕上げ塗材の透水試験に用いる方法を採用し、透水性の評価にはダルシーの法則により定義される透水係数 $K [m/s]$ を用いた。この法則は、一般的には、連続した間隙をもつと考えられる地中を流れる地下水の解析などに用いる法則である。本研究ではこの法則を、微細なひび割れをもつ FRCC に擬似的に適用した⁵⁾。

図 1 試験体形状

図 2 透水試験図

表 1 使用材料特性

使用材料	略号	密度 (g/cm ³)	備考
早強ポルトランドセメント	C	3.14	比表面積:4450cm ² /g
シリカフェーム	SF	2.2	平均粒径:0.15μm
珪砂	S	2.61	平均粒径:180μm
高性能 AE 減水剤	SP	1.05	主成分:ポリカルボン酸エーテル系化合物

表 2 調合

W/B	S/B	SF/B	SP/B	Fiber (Vol. %)
0.45	0.45	0.15	0.009	1.5

表 3 繊維特性

シリーズ名	繊維種類	長さ (mm)	直径 (mm)	密度 (g/cm ³)
PE6	PE	6	0.012	0.97
PE12		12		
PVA6	PVA	6	0.037	1.3
PVA12		12		

表 4 ひび割れ導入直後の最大ひび割れ幅

シリーズ	試験体番号			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
PE6	99μm	337μm	460μm	-
PE12	294	327	1030	-
PVA6	270	429	815	-
PVA12	162	168	363	427μm

3.5 SEM 画像及びラマン分光による分析

自己修復物質の分析をおこなうため、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて自己修復前後でのひび割れ内部を観察した。さらに、自己修復の主要因が、炭酸カルシウムの析出であることを確認するため、SEM で結晶の付着状況を調査し、ラマン分光分析で生成物質の特定をおこなった。

また、水和度の違いが自己修復に影響を及ぼす可能性を確認するため、得られた SEM 画像より各シリーズの水和度を算出し、水和度が自己修復に与える影響について考察をおこなった。水和度の測定では、第一養生終了後、各シリーズの試験体の反射電子像を SEM により撮影し図 3 に示すように、得られた反射電子像の 2 値化処理をおこなった。これは、平均原子番号の大きい相ほど明るくなるという反射電子像の性質を使用したものであり、2 値化処理をおこなった画像で白い領域は未水和セメントの構成相である⁶⁾。2 値化処理によって算出した未水和セメントの構成相の面積率から、水和度を求めた。以下に、水和度を求める際に使用した式を示す⁶⁾。

$$\alpha = 1 - \frac{UH_i}{UH_0} \quad (4)$$

ここで UH_i : 材齢 i 日における未水和セメントの面積率
 UH_0 : 初期の未水和セメントの面積率

4. 実験結果と考察

4.1 マイクロスコープ観察

図 4 にマイクロスコープより得られた試験体表面の画像を示す。ひび割れ導入直後は、ひび割れが明瞭であるが、水中養生をおこなうとひび割れ部に自己修復物質の付着が確認できた。特に、100 μ m 以下のひび割れ部は、PE、PVA シリーズともに良好なひび割れの修復が見られた。また、繊維の架橋が多くある部分のひび割れは、100 μ m 以上と大きなひび割れ部においても、繊維周りを中心に修復が見られた。今回の実験において、繊維長さの違いによる自己修復性能の差は見られなかった。以下 PE シリーズと PVA シリーズという括りで評価をおこなう。

図 5 に第二養生経過日数とひび割れ閉塞率の関係を示す。ここで、ひび割れ閉塞率とは、3、14、28 日目に測定した自己修復物質付着幅を、初期ひび割れ幅で除した値として算出した。既往の研究²⁾により、普通コンクリートでは、100 μ m 程度がひび割れ修復限界とされているため、100 μ m 以上のひび割れ幅と 100 μ m 以下のひび割れ幅を分けて比較をおこない、シリーズごとにひび割れ閉塞率の平均値をプロットした。グラフより、ひび割れ閉塞速度は初期の段階が早くその後速度が落ちることが分かる。この理由としては、ひび割れ表面にある Ca^{2+} が直接反応している段階から、ひび割れ表面に自己修復物質の層ができ、 Ca^{2+} がコンクリート内部から移動し難くなり、反応が進まない段階に移行したためであると考えられる。また、ひび割れ 100 μ m 以下のシリーズを比べると、PE の方が初期のひび割れ閉塞速度が遅いものの、14 日目以降は PE と PVA シリーズで同程度となり自己修復にほとんど差は見られず、どちらも良好な修復が見られた。一方で、ひび割れ 100 μ m 以上のシリーズは、PE シリーズに比べ、PVA シリーズの方が高いひび割れ閉塞率となり、良好な自己修復が見られたことが分かる。

図 3 水和度測定概念図

(a)PE シリーズ

(b)PVA シリーズ

図 4 ひび割れ自己修復の経時変化

図 5 第二養生経過日数とひび割れ閉塞率の関係

また、図 6 に第二載荷後の破断面を観察した様子を示す。第二載荷では、第一載荷の際に導入したひび割れが大きくなり破断に至るため、破断面の観察により、ひび割れ内部の自己修復物質付着状況を確認できた。破断面縁部では、どちらのシリーズでも多くの自己修復物質の付着が見られたが、破断面の中心においては PVA シリーズに多くの白い生成物質が確認された。これより、PVA シリーズの方が、ひび割れ内部まで自己修復が進んでいたことが確認できた。

このように、PE シリーズと比較して PVA シリーズの方が良好な自己修復物質の生成が見られたのは、図 7 に示すように PVA には水酸基が付いており極性が存在することが要因と考えられる。既往の研究により、有機ポリマーに負極性を帯びた原子が存在すると、ポリマーがカルシウム原子を引き付け、炭酸カルシウムのテンプレートとなることが知られている⁷⁾。そのため、PVA 繊維の自己修復優位性は、PVA に極性が存在することによるためと考えられ、Ca²⁺を引き付けやすく、自己修復物質が付着しやすいと考察できる。

(a)PE シリーズ

(b)PVA シリーズ

図 6 ひび割れ内部の自己修復物質付着の様子

図 7 繊維の分子構造式

4.2 透水試験

図 8 に第二養生経過日数と透水係数の関係を示す。ここでは最大ひび割れ幅が 300 μm 以下、300~500 μm 、500 μm 以上という括り分け、評価をおこなっている。図 8(c)に示されるように、最大ひび割れ幅が 500 μm 以上と大きい試験体は、日数が経過しても透水係数の低下が見られなかった。この結果は、ブレンコンコンクリートを用いた既往の研究²⁾と同様である。図 8(a), (b)に示すように、最大ひび割れ幅が 500 μm 以下の試験体はすべて透水係数が減少していく傾向が見られ、ほぼすべての試験体において第二養生 3 日目までの透水係数の減少量が最も大きく、初期の段階で自己修復がより急速に進んでいることが分かる。これは、マイクロスコープ画像より得られた結果と一致する。また、図 8 (b)から、最大ひび割れ幅が 300~500 μm の試験体を比較すると、PVA シリーズの方が、ひび割れなしの場合の透水係数により早く近づく傾向が見られた。さらに、最大ひび割れ幅が 300~500 μm の試験体の 0 日目の透水係数を 100%とし、図 9 に示すように透水係数減少割合を比較すると、3 日目までの透水係数低下速度が、PVA シリーズの方が速く、良好な自己修復が進み、最終的な 28 日目までの減少割合も PVA シリーズの方がおおむね大きいことが明らかになった。

(a)最大ひび割れ幅 300 μm 以下

(b)最大ひび割れ幅 300~500 μm

(c)最大ひび割れ幅 500 μm 以上

図 8 第二養生経過日数と透水係数の関係

図 9 透水係数の減少割合（最大ひび割れ幅 300～500μm）

図 10 平均透水係数減少割合

同様に、最大ひび割れ幅が 300μm 以下と、300～500μm シリーズの平均透水係数減少割合をまとめて比較したものを図 10 に示す。この図より、最大ひび割れ幅が 300μm 以下では、PE シリーズと PVA シリーズとの間に差は見られず、同じ傾向となったのに対して、最大ひび割れ幅が 300～500μm シリーズでは、PVA シリーズの方が大きな減少割合となった。すなわち、水密性能の回復に関して PVA シリーズは優位性を有するものと考えられる。

これらの結果から、FRCC の自己修復限界ひび割れ幅を提案すると、PE シリーズは 0.3mm 程度、PVA シリーズは 0.5mm 程度である。既往の研究²⁾などではブレンコンクリートの自己修復が生じる限界ひび割れ幅が 0.1mm 程度と示されており、これらと比較すると、本研究で用いた FRCC がよりよい自己修復能力を見せていることが分かり、このことは特に PVA シリーズにおいて顕著であった。

4.3 力学的特性の回復

ひび割れ導入から 28 日間水中養生した後、第二载荷試験をおこなう強度回復特性を調べた結果を示す。第一载荷試験では、PE シリーズ、PVA シリーズのどちらも初期ひび割れが入るとすぐに、引張応力がひずみ軟化を伴いながら漸減していく。ひずみ軟化が一定程度起きた時点で载荷を停止した。第二载荷試験では、引張強度は初期载荷の除荷時応力を超えるものが見られたが、多くの場合引張強度に達するものはほとんどなかった。ここで強度回復率 c を図 11 と式 (5) に示すように定義し⁸⁾⁻¹⁰⁾、各シリーズの力学的回復の比較検討をおこなった。

$$c = \frac{\sigma_2 - \sigma_0}{\sigma_1 - \sigma_0} \times 100 \quad (5)$$

ここで σ_0 : ひび割れ導入試験での除荷時の応力

σ_1 : ひび割れ導入試験での引張強度

σ_2 : 自己修復後の引張強度

強度回復率 c は、100% 以上であれば完全に回復し、0% から 100% の間であれば一定程度回復、0% のままであれば回復しておらず、0% 以下は劣化しているといえることができる。結果を表 5 に示す。

ひび割れが小さい試験体においては、完全回復を示す値のものが

図 11 強度回復率の算出方法

表 5 引張試験における強度回復率

	初期最大 ひび割れ幅 (μm)	初期 引張強度 (MPa)	修復後 引張強度 (MPa)	回復率 (%)
PE6-1	99	2.63	2.95	174.13
PE6-2	337	2.71	1.63	-12.51
PE6-3	460	2.68	2.18	50.07
PE12-1	294	2.03	1.71	58.39
PE12-2	327	2.21	1.72	-7.69
PE12-3	1030	2.47	0.47	-293.10
PVA6-1	270	2.33	2.89	367.53
PVA6-2	429	2.70	1.79	53.39
PVA6-3	815	2.82	0.42	-39.80
PVA12-1	162	2.54	2.10	40.48
PVA12-2	168	2.38	2.33	88.89
PVA12-3	363	2.36	0.99	10.86
PVA12-4	427	2.15	1.86	52.78

いくつか存在したが、シリーズごとに見比べると回復率の差は見られず、ほとんどの試験体において強度回復率が 0% から 100% の間に位置した。以上より、ひび割れ面に炭酸カルシウムが付着することによって、ある程度は引張強度が回復するものの、完全回復までは期待できないことが確認された。

4.4 SEM 画像及びラマン分光による分析

SEM 画像観察により、PE、PVA シリーズともに自己修復前には見られなかった白い物質が、自己修復後には図 12 のように多くの箇所で見られるようになった。これらが自己修復物質である。特に、PVA シリーズでは白い物質が厚みを増して析出していた。ラマン分光の分析にあたっては、あらかじめ光学顕微鏡で試験体を観察し、表面に見える結晶を分析した¹¹⁾。参照波形には炭酸カルシウム結晶を用いた結果、図 13 に示すように、PE、PVA シリーズともに SEM 画像観察によりひび割れ表面部と内部に見えた白い結晶は、炭酸カルシウムであった。これより、FRCC においても普通コンクリートと同様に、自己修復の要因となる生成物質は炭酸カルシウムであることが分かった。また、各シリーズの水和度は、図 14 に示すように、水中養生 10 目でおおよそ 77～79% の値を示し、ほとんど違いは見られなかった。このことより、本実験において水和度が自己修復に与える影響は小さいと考えられる。

図 12 SEM 画像による炭酸カルシウム付着の観察

図 13 修復物質のラマン分光分析

図 14 各シリーズの構成相の面積率および水饱和度

5. まとめ

本研究によって得られた知見を以下に示す。

- (1) 合成繊維を用いた FRCC は、自己修復物質が繊維の周辺に多く析出し、自己修復を促進させることができる。特に PE シリーズに比べ、極性を持つ PVA シリーズの方が優れた自己修復性状を示す。

- (2) 自己修復はひび割れ発生初期(3 日目まで)の段階が最も進みやすく、28 日目までに PE シリーズはひび割れ幅が 0.3mm、PVA シリーズは 0.5mm 程度まで修復が確認された。
- (3) 自己修復により水密性の向上が確認できた。一方で力学的特性の変化は見られなかった。
- (4) ひび割れを塞ぎ、自己修復の主要因となる生成物質は炭酸カルシウム結晶であり、本研究においては水饱和度の違いが自己修復に与える影響は小さかった。

6. 今後の展望

最大ひび割れ幅等の局所的な情報だけでなく、ひび割れ全体の情報を含めた評価をおこなうことにより、現象の更なる解明と、より自己修復する新しい材料の開発可能性につなげることができると期待される。

参考文献

- 1) Neville, A.M. : Properties of Concrete, Pearson Education Limited, p.328, 1995
- 2) Edvardsen, C. : Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete, ACI Materials Journal, Vol.96, No.96-M56, pp.448-454, 1999
- 3) Li, V.C., Lim, Y. and Chan, Y.-W. : Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite, Composites- Part B, 29B, pp.819-827, 2008
- 4) Kan, L.L, Shi, H.S, Sakulich, A.R and Li, V.C. : Self-Healing Characterization of Engineered Cementitious Composite Materials, ACI Materials Journal, Vol.107, No.6, pp.617-624, 2010
- 5) Homma, D., Mihashi, H. and Nishiwaki, T. : Self-Healing Capability of Fibre Reinforced Cementitious Composites, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.7, No.2, pp.1-12, 2009
- 6) 五十嵐心一, 渡辺暁央, 川村満紀 : 反射電位像の画像解析によるセメントの水饱和度の推定と強度に関する一考察, コンクリート工学論文集, Vol.14, No.2, pp.23-29, 2003
- 7) 加藤隆史, 西村達也, 坂本健 : バイオミネラリゼーションにならう無機/有機ハイブリッド薄膜の構築, 日本結晶成長学会誌, Vol.35, No.3, pp.146-150, 2008
- 8) 三橋博三, 金子佳生, 西脇智哉 : セメント粒子の自己カプセル化によるコンクリート強度の自己回復機能に関する基礎的研究, 建設用原材料, Vol.10, No.1, pp.10-14, 2000
- 9) 清崎里恵, 松下博通, 陶佳宏 : 強さ 32.5 クラスのセメントを用いたモルタルにおける初期ひび割れの強度回復特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.605-610, 2003
- 10) 内藤哉良, 松下博通, 鶴田浩章, 佐川康貴 : 初期ひび割れ導入モルタルの自己修復特性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.627-632, 2004
- 11) A. El-Turki, R.J. Ball, G.C. Allen. : The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime, cement and concrete research, Vol.37, pp.1233-1240, 2007

(2011年3月10日原稿受理, 2011年6月16日採用決定)