

NaCl 環境下における FRCC の凍結融解抵抗性能と自己治癒性能

FREEZE-THAW RESISTANCE AND SELF-HEALING PERFORMANCE OF FRCC IN PRESENCE OF NaCl

佐々木 悠 (ライフサイクル工学分野)
Haruka SASAKI

Abstract:

Self-healing concrete has been developed to aim to practical “maintenance free” concrete structures by a lot of researchers especially in the last decade. According to previous studies, it has been confirmed that fiber reinforced cementitious composites (FRCC) using polyvinyl alcohol (PVA) fiber has a great capability of self-healing of cracks. In this study, experimental studies were carried out for practical use of self-healing FRCC. The freeze-thaw resistance and self-healing capability of FRCC using some kinds of admixture were evaluated by two types of freeze-thaw tests, one was according to JIS A 1148 and the other was extended method from the standard in order to simulate more serious freeze/thaw condition with NaCl. As a result, it is confirmed that frost damage was accelerated by using NaCl solution. It was thought to be caused by the crystallization pressure of NaCl and the osmotic pressure of NaCl solution. Freeze/thaw resistance was improved by using silica fume and PVA fiber. Furthermore, self-healing phenomenon was confirmed during immersion in water between freeze/thaw cycles. Mechanism of the self-healing could be caused by expansion effect of calcium silicate hydrate (C-S-H). In the case of ultra-high-performance fiber reinforced cementitious composites (UHP-FRCC), high freeze-thaw resistance performance has been confirmed. In addition, self-healing capability was improved by addition of PVA fiber, and it was suggested that remaining unhydrated cement contributed to enhance self-healing phenomenon of UHP-FRCC.

Keywords: FRCC, Freeze-thaw resistance, Self-healing, NaCl, Pore structure, Air penetration test, degree of hydration
FRCC, 凍結融解抵抗性能, 自己治癒, 細孔構造, NaCl, 透気試験, 水和水度

1. はじめに

現在、持続可能な社会の構築に向けて、長期にわたる社会インフラストックの有効活用や、それらを支える維持管理が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・効率化が推進されている。一方で、コンクリートにひび割れが生じた場合にも、水分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、その水密性能や気密性能を回復させることが可能である「自己治癒コンクリート」に関する研究が行われてきた。既往の研究¹⁾において、通常のコンクリートでは0.1mm程度のひび割れ幅が限界とされていた自己治癒によるひび割れの閉塞は、合成繊維を用いた繊維補強セメント系複合材料(以下、FRCC)において促進できることが報告されており、特に、OH基を有するポリビニルアルコール繊維(以下、PVA繊維)を用いたFRCCにおいては、0.3mm程度のひび割れの閉塞が確認されている。しかし、現状では自己治癒現象を工学的に利用するまでには至っておらず、「自己治癒FRCC」の開発に関する研究が進められている。ところで、自己治癒FRCCを実用化するにあたって、東北地方のような積雪寒冷地では、凍結融解作用によって凍害劣化を受けることが想定

される。また、冬期の道路路面にNaClを主成分とする凍結防止剤が散布され、コンクリート構造物がNaCl存在環境下に曝される機会が増加する。よって、本研究では、NaCl存在環境下における各種FRCCの凍結融解抵抗性能、および凍害劣化後の自己治癒性能について評価を行うとともに、各種の混和材料についても検討を行い、今後の材料設計における基礎的な知見を得ることを目的とした。加えて、近年実用化が進められている超高強度高靱性繊維補強セメント系複合材料(以下、UHP-FRCC)²⁾に関して、凍結融解抵抗性能の評価とともに、PVA繊維の添加による自己治癒性能の向上について評価を行った。

2. 実験概要

2.1. FRCCの凍結融解抵抗性能と自己治癒性能

調査表を表-1に示す。使用材料に関して、セメントは早強ポルトランドセメント(C)を用い、補強繊維としてPVAを使用した。混和材料には産業副産物として知られるシリカフェーム(SF)、フライアッシュ(FA)に加え、改質フライアッシュ(CfFA)を使用した。CfFAとは、未燃カーボン量を1.0%以下に抑えたFAであり、炭種に関わらず安定した品質を確保できる。本実験では、製造元が異なる2種類のCfFAを用いた。骨材には珪砂5号(S)を用い、高性能減水剤(SP)

表-1 調合表

	B			W/B (wt.%)	S/B (wt.%)	SP/B (wt.%)	L (vol.%)	PVA (vol.%)
	C	SF	FA					
PVAなし	85	15	-	45	45	0.9	-	-
SF	85	15	-			0.9	-	2
SF+L	85	15	-			0.9	1.5	2
Cのみ	100	-	-			0.3	-	2
FA	70	-	30			0.9	-	2
CfFA I	70	-	30			0.9	-	2
CfFA II	70	-	30			0.9	-	2

表-2 試験条件

試験名		試験液	試験条件
Test A	JIS A 1148 A 法	水道水	凍結融解 5 日間 (30 サイクル) → 凍結融解 5 日間 → … (連続 300 サイクル)
Test B	水中暴露あり(-Water)	3%食塩水	凍結融解 5 日間 (30 サイクル) → 水中暴露 3 日間 → 凍結融解 5 日間 → …
	気中暴露あり(-Air)		凍結融解 5 日間 (30 サイクル) → 気中暴露 5 日間 → 凍結融解 5 日間 → …

水中暴露：20℃養生槽内 気中暴露：20℃60%RH デシケータ内 試験期間：Test A 50 日間、Test B 80 日間

表-3 調合表 (UHP-FRCC)

	B	W/B (wt.%)	S/B (wt.%)	Wo/B (wt.%)	SP/B (wt.%)	D/B (wt.%)	HDR (vol.%)	OL (vol.%)	PVA (vol.%)
PVAなし	100	15	35	13	1.5	0.02	1.5	1	-
PVAあり									2

を用いた。また、補強繊維の PVA とは別の PVA を練り混ぜ水に溶かして混和剤 (L) として用いた。L を添加することで、CaCO₃の析出サイトをひび割れ部分からマトリクス部分にまで拡大させ、自己治癒を促進させることが報告されている³⁾。試験体は、40×40×160mm の角柱を各シリーズで 6 体ずつ作製した。試験体は、打ち込みから 24 時間後に脱型し、その後 7 日間 20℃で水中養生を行った。試験方法は、JIS A 1148 A 法に準じた水中凍結融解試験 (Test A) に加えて、実環境を模擬した凍結融解試験 (Test B-Water, Test B-Air) を行った。Test-B では服部らの論文⁴⁾をもとに、凍結融解試験に用いる浸漬液を淡水から NaCl 水溶液に変更している。また、表-2 に示す試験条件のように、30 サイクルを 1 年間に受ける凍結融解作用と仮定し、30 サイクルごとに凍結融解試験機から出して気中・水中暴露することとし、それぞれ実環境における夏季の乾燥状態・降雨を想定した。すなわち、凍結融解 5 日間と暴露 3 日間の 1 セットが、実環境下での 1 年間相当と仮定している。表-2 での表記は Test-A に関しても Test-B と同様にサイクル数だけでなく日数でも表記している。測定項目は、相対動弾性係数、質量、ひび割れ本数、水銀圧入法 (MIP) による細孔構造とし、これらの結果を用いて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した。相対動弾性係数 P_n (%) は、JIS A 1148 に定義される式(1)を用いて算出した。

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

ただし、 f_0 および f_n はそれぞれ凍結融解 0 サイクル時、 n サイクル時の一次共鳴振動数 (Hz) とした。ひび割れ本数の測定については、松村ら⁵⁾の方法を参考に、切断面でのひび割れを顕微鏡 (x50) で観測した。MIP による細孔構造の測定は、凍害劣化後およびその後の水中暴露後において、JIS R 1655 に準じて行った。ただし、水銀の表面張力を 0.48 N/m、水銀と試料の接触角を 140° とし、空隙径が 3.50

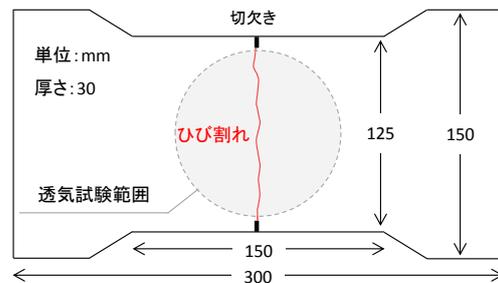


図-1 UHP-FRCC の試験体形状

×10⁻³μm から 1.00×10³μm の範囲で測定を行った。

2.2. UHP-FRCC の凍結融解抵抗性能と自己治癒性能

調査表を表-3 に示す²⁾。本実験では、PVA 繊維の有無をパラメータとした。試験体形状および作製方法は、2.1 節と同一である。凍結融解抵抗性能は、2.1 節で示した Test A および Test B-Water を行い、相対動弾性係数、質量を測定することによって評価した。また、自己治癒性能を評価するために、図-1 に示すダンベル形状の試験体を作製し、蒸気養生を行った後、引張載荷試験により試験体にひび割れを導入し、透気係数、ひび割れ観察、および走査電子顕微鏡観察 (以下、SEM 観察) による水和度の測定を行った。その後、ひび割れを導入した試験体を水中に浸漬させ、水中浸漬 0, 3, 7, 14, 28 日目に透気試験およびひび割れ部分の観察・撮影を行い、透気性能の回復とひび割れの閉塞状況から自己治癒性能を評価した。水和度の測定は、水中浸漬 28 日後のみ比較を行った。透気試験は、Torrent が考案したダブルチャンバー法⁷⁾による透気試験法を採用した。これは、ダブルチャンバーの吸引によってコンクリート表層を真空状態にし、その後吸引をストップさせチャンバー内の気圧が回復するまでの時間から透気係数を算出し、コンクリートの透気性能を評価する方法である。SEM 観察は、五十嵐らの論文⁸⁾を参考に、反射電子像の撮影を行い、未水和セメント量を定量化するこ

とで水和度を算出し、未水和セメントがひび割れ自己治癒に及ぼす影響を確認した。観察倍率は200倍とし、1サンプルにつき無作為に6~8枚程度撮影を行った後、骨材を避けて切り出した600×800ピクセルの画像において二値化処理を行い、式(2)によって水和度 α を算出した。

$$\alpha = 1 - (UH_i / UH_0) \quad (2)$$

ただし、 UH_i 、 UH_0 はそれぞれ材齢*i*日、0日(脱型直後)の未水和セメント面積率とした。また、観察倍率を200倍としたため、平均粒径0.15 μ m程度であるシリカフェーム粒子の有無の判別は難しく、本研究では未水和セメント面積率のみを算出し、ベースセメントの水和度の観点から考察を行った。

3. 実験結果と考察

3.1. FRCCの凍結融解抵抗性能と自己治癒性能

はじめに、Test AとTest B-Airの結果を比較し、NaClが凍結融解抵抗性能に与える影響について確認する。図-2に、結果の一例として、PVAなしにおける凍結融解試験結果を示す。Test Aでは、凍結融解試験終了後でも、相対動弾性係数は95%程度を保持しており、質量の減少もほぼ見られないことが確認できる。一方、Test B-Airでは、相対動弾性係数が75%程度まで低下し、質量が約20%減少していることが分かる。これは、他のシリーズにおいても同様の傾向が確認されていることから、NaCl存在環境下では、凍害劣化が加速することが確認された。これは、 H_2O の結晶生成圧に加えて、表層から浸透したNaCl溶液が凍結する際に、過飽和となったNaClが結晶生成圧を生じるためであると考えられる。

図-3に、Test Bにおける相対動弾性係数の変化を示す。ここから、Test B-Airでは、試験期間後半(試験53日目以降)から相対動弾性係数が継続的に低下している様子が確認でき

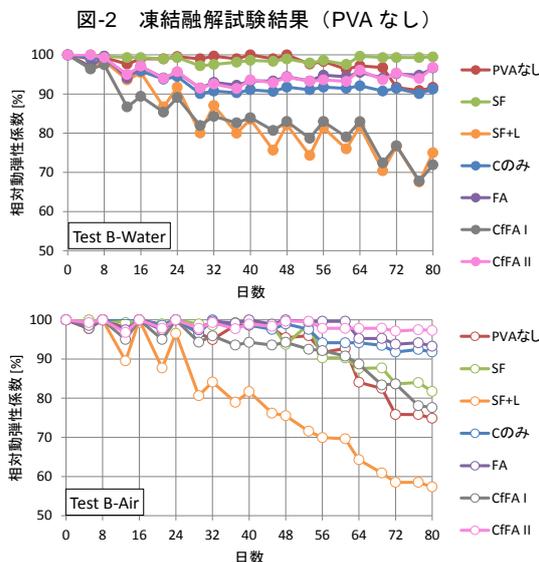
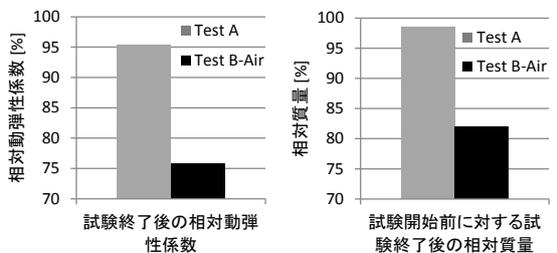


図-3 相対動弾性係数の変化 (Test B)

る。一方、Test B-Waterでは、全シリーズにおいて、3日間の水中暴露後に相対動弾性係数が回復している。この結果について考察するために、図-4に示す水中暴露前後のひび割れ本数を確認すると、全シリーズにおいて、水中暴露後にひび割れ本数の減少が認められた。つまり、凍害劣化後も自己治癒現象は発現し、3日間の水中暴露中に、ひび割れ本数が減少し、相対動弾性係数が回復していることが確認された。ここで、水中暴露前後の細孔構造の変化をMIP測定によって確認し、自己治癒のメカニズムを考察する。図-5には、MIPから得られる体積当たりの累積空隙率(%)を試験77日目(水中暴露前)から80日目(水中暴露後)で減算し、試験77日目に対する80日目の累積空隙率の差分を示した。縦軸の値が正の場合、累積空隙率が水中暴露後に増加したことを意味する。図-5より、3日間の水中暴露後に、全シリーズで累積空隙率の増加が見られた。このことから、本実験で確認された自己治癒現象は、MIP測定の前処理および測定圧力範囲の都合上捉えきれないC-S-Hの膨潤が原因であると推察された。次に、Test Bにおいて、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定義し、劣化評価を行った。図-6に、試験80日目の相対動弾性係数と相対質量の関係を示す。プロットの位置が両軸の100%に近い程、凍結融解抵抗性能を持つことを意味する。図-6を見ると、質量の減少は、相対動弾性係数の低下とは必ずしも比例関係にならないことが確認できる。質量の減少は主にスケーリング、すなわち試験体表層の剥落により生じており、スケーリングは試験体表層で発生する結晶生成圧の影響によって増加すると考えられる。スケーリングの大きかったFAやCfFA I・IIでは、他のシリーズと比較し、内部にNaCl溶液が多く侵入したと考え

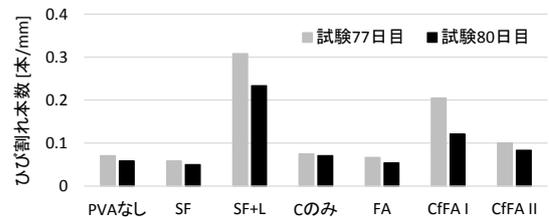


図-4 ひび割れ本数の変化 (Test B-Water)

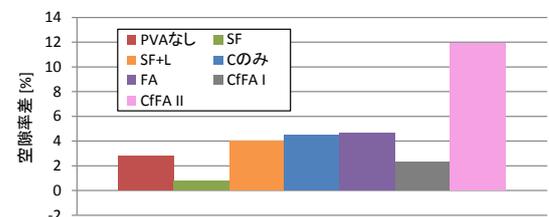


図-5 試験77日目に対する試験80日目の空隙量差

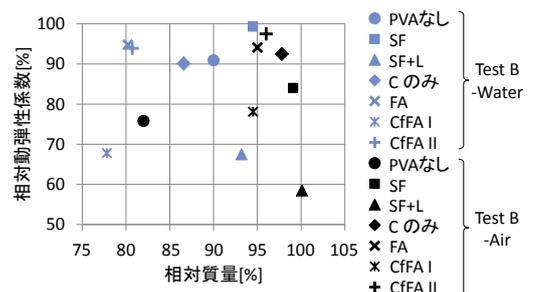


図-6 相対動弾性係数と相対質量の関係

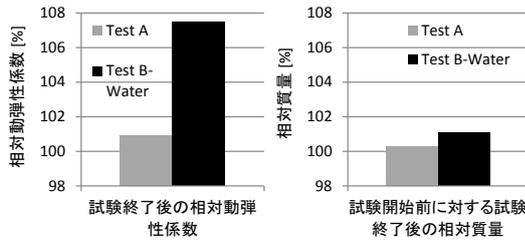


図-7 UHP-FRCCの凍結融解試験結果 (PVAなし)

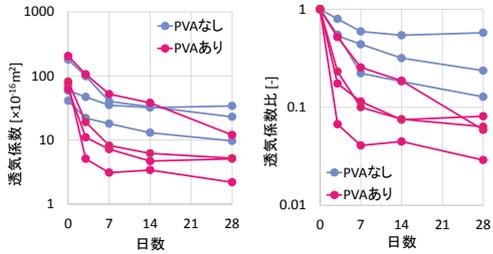


図-8 透気試験結果

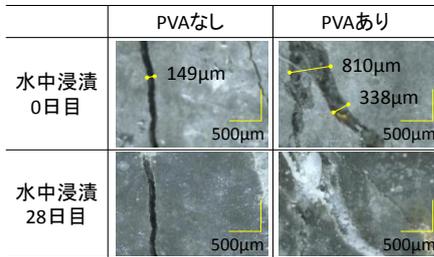


図-9 マイクロスコープ観察画像

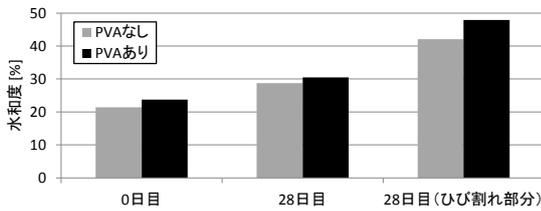


図-10 水和度の変化

られる。逆に、スケールがほぼ見られなかった SF や SF+L は、内部への NaCl 溶液の侵入が小さかったものと考えられる。SF においては、水中・空中暴露ともに相対動弾性係数の低下および質量の減少が小さく、グラフの黄色く示された部分にプロットが位置していることが確認できる。よって、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したことが確認された。

3.2. UHP-FRCC の凍結融解抵抗性能と自己治癒性能

図-7 に、UHP-FRCC の PVA なしにおける凍結融解試験結果を示す。ここから、Test A・Test B-Water ともに、試験終了時には相対動弾性係数が 100%を超えていることが分かる。加えて、Test A と比較して、Test B-Water の相対動弾性係数の値が高いことが確認できる。また、相対質量に関しても同様の傾向が確認された。これは、UHP-FRCC が 15% という低水セメント比であるために、残存する多量の未水和セメントが凍結融解試験中および水中暴露期間中も継続的に反応したためと考えられる。以上より、UHP-FRCC は高い凍結融解抵抗性能を有することが確認された。次に、PVA 繊維をパラメータとした自己治癒性能の評価について、透気試験

結果を図-8 に、マイクロスコープ観察画像(ひび割れ幅 0.1mm 以上)を図-9 に示す。図-8 より、両シリーズで透気係数の回復が確認されたが、その回復率に関しては、PVA ありの方が PVA なしよりも大きいことが分かる。また、マイクロスコープ観察により、0.1mm 以下のひび割れについては、PVA の有無によらず閉塞が確認された。これよりも大きいひび割れ幅の場合は、図-9 より、PVA ありでは 0.3mm 以上のひび割れの閉塞が確認できるが、PVA なしでは 0.15mm 程度のひび割れも閉塞していないものが見られる。以上より、PVA 繊維を添加することで、自己治癒性能が向上することが確認された。次に、図-10 に示す水和度の変化から、未水和セメントが自己治癒現象に及ぼす影響を確認する。水中浸漬 0 日目(ひび割れ導入直後)および水中浸漬 28 日目を比較すると、水和度の増加に違いが認められた。すなわち、閉塞したひび割れにごく近い部分においては、一般部と比較し、10% 以上水和が進行していることが確認された。以上より、UHP-FRCC において、残存する未水和セメントが、ひび割れ部において自己治癒現象に寄与していることが示唆された。ただし、シリカフェームのポゾラン反応に伴う C-S-H の析出も、ひび割れ自己治癒に影響を与えている可能性があるが、シリカフェームは蒸気養生中に反応がほぼ終了すると考えられるため、その影響は小さいと推察される。

4. 結論

本研究における知見を以下に示す。

- 1) NaCl 存在環境下において、凍害劣化が加速した。
- 2) 凍害劣化後においても自己治癒現象が発現し、3 日間の水中暴露によって、相対動弾性係数が回復し、ひび割れ本数が減少したことが確認された。
- 3) シリカフェームと PVA 繊維を併用することで、NaCl 存在環境下における凍結融解抵抗性能が向上したことが確認された。
- 4) UHP-FRCC は、高い凍結融解抵抗性能を有することが確認された。
- 5) UHP-FRCC において、透気係数の回復およびひび割れの閉塞から、自己治癒現象の発現が確認された。PVA 繊維を添加することで自己治癒性能が向上し、0.3mm 以上のひび割れの閉塞が確認された。
- 6) UHP-FRCC において、多量の未水和セメントがひび割れ自己治癒に寄与していることが示唆された。一方で、シリカフェームの反応の影響は小さいと考えられる。

参考文献

- 1) Homma, D. et al: Self-Healing Capability of Fibre Reinforced Cementitious Composites, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.7, No.2, pp.1-12, 2009
- 2) Kwon, S.: Development of Ultra-High-Performance Fiber Reinforced Cementitious Composites Using Multi-Scale Fiber-Reinforcement System, Doctor Thesis of Tohoku University, 2015
- 3) 山田尚他: 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) 服部健作他: 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
- 5) 松村宇他: 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
- 6) Washburn, E.W.: The Dynamics of Capillary Flow, Physical Review, Vol.17, pp.273-283, 1921
- 7) Torrent, R.J.: A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air the concrete cover on site, Material and Structures, Vol.25, pp.358-365, 1992
- 8) 五十嵐心一他: 反射電子像の画像解析によるセメントの水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