

# ひび割れを有する UHP-FRCC の自己治癒性能および凍結融解抵抗性能

## Self-healing and freeze-thaw resistance performance of cracked UHP-FRCC

大坂 祐樹 (ライフサイクル工学分野)  
Yuki OSAKA

### Abstract:

Ultra-high-performance fiber reinforced cementitious composites (UHP-FRCC) can be a viable solution for improving the resistance of buildings and other infrastructures on the basis of their ultra high strength, high ductility, durability and energy absorption capacity compared with normal concrete and conventional FRCC. Although freeze-thaw resistance performance of the sound UHP-FRCC is extremely high, investigation after occurrence of fine cracks has not been done sufficiently. In this study, in order to investigate the freeze-thaw resistance performance and the self-healing effect under the composite degraded environment of cracked UHP-FRCC, the freeze-thaw test, the EDS analysis, and the air permeability test were carried out to the cracked UHP-FRCC. As a result, UHP-FRCC also exhibited excellent freeze-thaw resistance performance even under cracked conditions under complex degradation environment. And, incorporation of PVA fiber improved the freeze-thaw resistance performance and the self-healing effect of cracks. Furthermore, it was suggested that in the self-healing of UHP-FRCC with PVA fiber, both C-S-H formation by reaction of unhydrated cement contributes in addition to CaCO<sub>3</sub> precipitation.

Keywords : UHP-FRCC, PVA-fiber, freeze-thaw resistance performance, self-healing,  
Relative dynamic modulus of elasticity  
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・金銭的コスト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、Kwon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て、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/mm<sup>2</sup> 以上、引張強度 14 N/mm<sup>2</sup> 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を発現も報告されている<sup>1)</sup>。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。ひび割れは微細なものであっても、耐久性への影響が懸念されるため、土木学会・UFC 指針においては、供用期間中にひび割れの発生を許容しない設計が求められている。一方で、UHP-FRCC の構造物への適用を考える場合、ひび割れが生じた後にも性能を維持できる特徴を活かすためには、ひび割れ後の耐久性の把握が必要である。そこで本研究では、ひび割れが生じた状態の UHP-FRCC に関して、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。

### 2. 実験概要

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について検討するため、ひび割れを導入した試験体に対し、凍結融解試験、EDS 分析、透気試験を行った。

#### 2.1 使用材料および調合

表-1 に使用材料、表-2 に各繊維の物性値を示す。調合を示す。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、マトリクスのマイクロレベルでの補強繊維として使用した。鋼繊維の混入率は既往の調査<sup>2)</sup>を参考に、メゾレベルの補強繊維として OL を 1 vol.%、マクロレベルの補強繊維として HDR を 1.5 vol.% とした。さらに既往の研究<sup>3)</sup>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-3 に調合表を、表-4 にシリーズと実施試験の対応表を示す。

#### 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 の凍結融解抵抗性を確認のため、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。試験体には、4 点曲げによる一対回の正負交番載荷を行った。図-1 にひび割れ導入時の載荷方法を示す。載荷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。載荷は、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、一回回の後に再度供試体を反転させて載荷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載荷は、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、上述の曲げ載荷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-4 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。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

ここでは、自己治癒によって得られたひび割れ内に生じた析出物に対し、EDS 分析を行ってその組成を確認した。40×

40×160 mm の角柱試験体に対して四点曲げ載荷を行い、ひび割れを導入した。この際、図-1 とは異なり、片面のみに載荷を行った。また、導入するひび割れの幅は 100 μm 以下と目標とし、クロスヘッド変位で 1 mm まで載荷を行い、除荷した。その後 7 日間 20℃の水中に浸漬した。水中浸漬後、自己治癒による析出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 程度の大きさに切り出した。その後、切り出した試験片をアセトンに浸漬させ、デシケーター内をアスピレーターにより減圧し、水和停止を行った。水和停止の終了後、乾燥炉中において 105℃で 24 時間乾燥させた。その後、試験片をエポキシ樹脂に含浸させ、硬化した後に、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)の手順で研磨を行い、その面に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。この図のように、試験体には引張載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。引張載荷試験は、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。載荷速度は 0.3

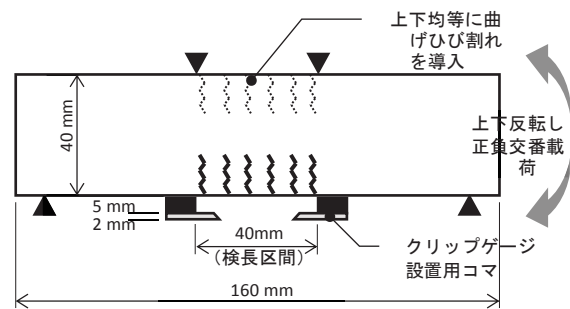


図-1 ひび割れ導入時の載荷状況

表-1 使用材料

材料名称	記号	備考
シリカフェウムセメント	B	低熱セメント 82%, シリカフェウム 18%, 密度: 3.01 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 6555 cm <sup>2</sup> /g
細骨材	S	珪砂 6 号, 密度: 2.6 g/cm <sup>3</sup>
高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系化合物 密度: 1.05 g/cm <sup>3</sup>
消泡剤	D	ポリエステル系, 密度: 1.05 g/cm <sup>3</sup>
ワラストナイト	Wo	密度: 2.91 g/cm <sup>3</sup> , 繊維長 50~2000 μm アスペクト比: 3~20

表-2 繊維物性

繊維名称	形状	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	繊維長 (mm)	直径 (μm)	引張強度 (MPa)	アスペクト比
HDR	両端フック	7.85	30	380	3000	78.9
PVA	ストレート	1.3	8	34	1400	235.2

表-4 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		
	凍結溶液: 塩水	凍結溶液: 水			
UHP-NF	UHP-NF-C-N	UHP-NF-C-W	UHP-NF-S-N	○	
UHP-P1	UHP-P1-C-N	-	-	-	○
UHP-P2	UHP-P2-C-N	UHP-P2-C-W	UHP-P2-S-N	○	
UHP-P4	UHP-P4-C-N	-	-	-	○

表-3 調合表

シリーズ	B	W/B (wt.%)	S/B (wt.%)	Wo/B (wt.%)	SP/B (wt.%)	D/B (wt.%)	HDR (vol.%)	OL (vol.%)	PVA (vol.%)
UHP-NF	100	15	35	13	1.5	0.02	1.5	1	-
UHP-P1									0.1
UHP-P2									0.2
UHP-P4									0.4

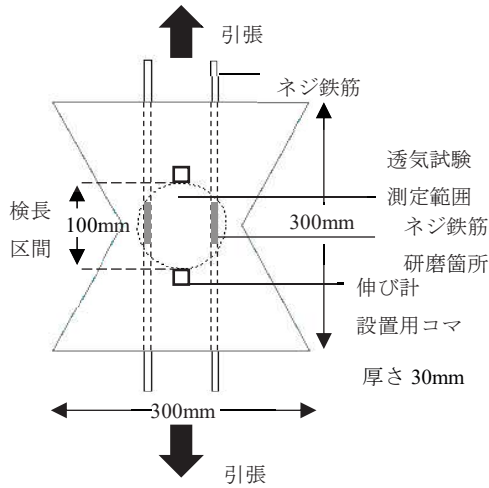


図-2 試験体概要

mm/minとし、計測項目は荷重および図-2に示す検査区間の変位とした。各シリーズとも試験体に200 $\mu$ m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、透気試験を行い、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 曲げ載荷試験

図-3に、正負交番曲げ載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、また、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-4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-4より、ひび割れが無い場合においては、凍結融解300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。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-5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、ここではいずれのケースでも質量が増加したため、質量変化率

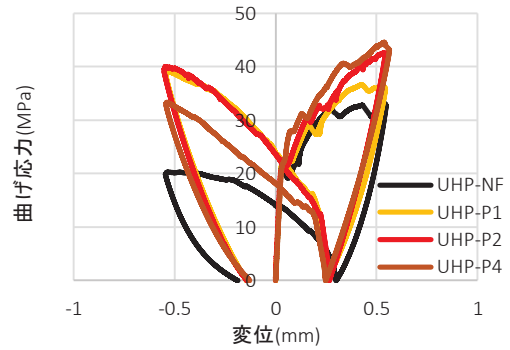


図-3 曲げ載荷試験結果

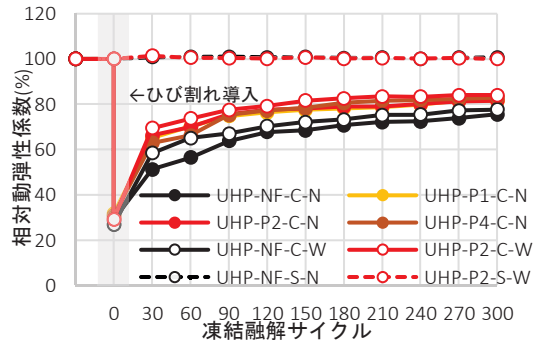


図-4 相対動弾性係数

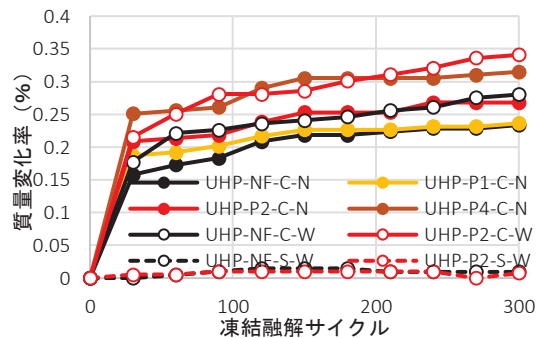


図-5 質量変化率

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。また、凍結溶液に塩水を用いたシリーズは、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-6に、EDS分析における、分析箇所 SEM画像および

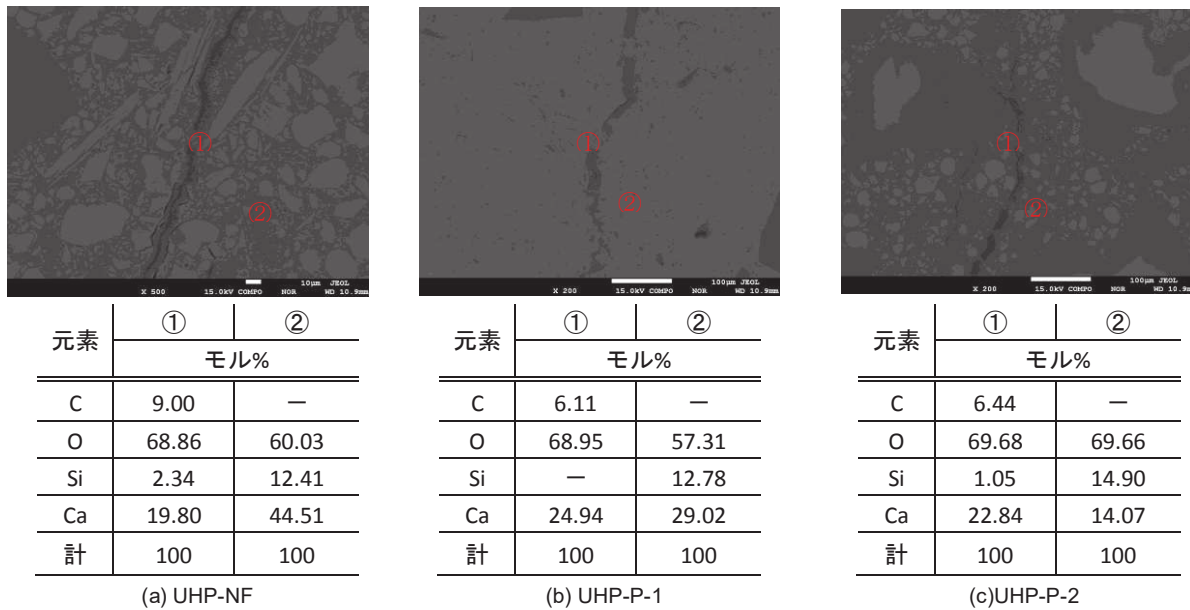


図-6 EDS分析結果

分析結果を示す。各シリーズともに、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 シリーズに関しては、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。UHP-NF に関して①部分での計測結果を見ると、Si 量が含まれており、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 のひび割れ中に見られる自己治癒物質には、CaCO<sub>3</sub> に加えて C-S-H が存在していることが考えられる。また、UHP-P2 に関しては、図-6(b)では Si が確認されず CaCO<sub>3</sub>のみと考えられる一方で、図-6(c)では Si の存在も確認できることから、CaCO<sub>3</sub> および C-S-H のいずれも存在するものと考えられる。これらのことから、PVA を添加した UHP-FRCC のひび割れ自己治癒には、CaCO<sub>3</sub> の析出に加えて、未水和セメントの反応による C-S-H の生成の双方が寄与することが示唆された。

### 3.2.2 透気試験

図-7 に、透気係数比と経過日数の関係を示す。水中養生 28 日時点では、各シリーズ共通して透気係数比は 0.1 程度を示した。その後は、PVA 繊維の混入量が多い UHP-P4 でのみ透水係数の減少が継続し、水中養生 91 日時点で透水係数比は 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。また、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。このことは、PVA 繊維を混入した UHP-FRCC が、CaCO<sub>3</sub> の析出と、未水和セメントの反応による C-S-H の生成の双方の寄与が可能になっ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、UHP-FRCC の試験体にひび割れを導入し、その後、凍結融解試験、EDS 分析、透気試験を行った。以下、本研究における知見を示す。

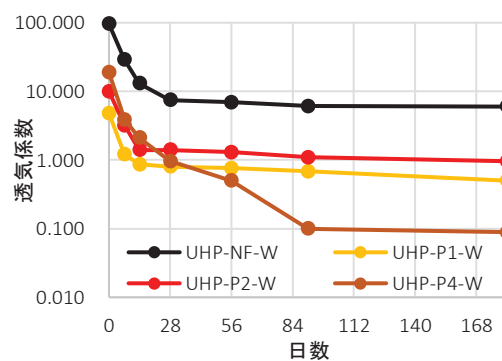


図-7 透気係数比-日数グラフ

- 1) PVA 繊維を混入することにより、UHP-FRCC の曲げ強度は増進した
- 2) 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、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
- 3) PVA 繊維を混入した UHP-FRCC はそのひび割れ自己治癒において、CaCO<sub>3</sub> の析出と未水和セメントの反応による C-S-H の生成の双方が寄与していることが示唆された。
- 4) 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。

### 参考文献

- 1) Kwon, S., Nishiwaki, T., Kikuta, T., Mihashi, H.: Development of Ultra-High-Performance Hybrid Fiber-Reinforced Cement-Based Composites, *ACI Materials Journal*, 111, 309-318, 2014
- 2) Kwon, S., Nishiwaki, T., Mihashi, H.: Self-Healing Capability of Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Concrete (UHP-FRC), *ICSHM, Fifth International Conference on Self-Healing Materials*, 2015
- 3) Kwon, S., Nishiwaki, T., Kikuta, T., Mihashi, H.: Tensile Behavior of Ultra High Performance Hybrid Fiber Reinforced Cement-Based Composites, *Framcos-8, Toledo, Spain*, 2013
- 4) 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