

ナノからマクロ補強繊維を複合利用し フライアッシュを多混入した繊維補強セメント系複合材料の力学特性

MECHANICAL PROPERTIES OF COMBINED FROM NANO- TO MACRO- FIBER REINFORCED CEMENTITIOUS COMPOSITE WITH HIGH VOLUME FLY ASH

束理 実優
Miyu KANRI

UHP-FRCC with the combination use from nanofiber to macrofiber shows excellent mechanical performances. However, it also has a high environmental impact due to the large amount of cement dosage. In this study, a part of cement was replaced with fly ash. As a result, the UHP-FRCC with a fly ash replacement ratio of 40 % showed excellent results from both aspects of mechanical and environmental performance. Based on the MIP result, the reinforcement effect of nanofibers is largely dependent on the dense mortar microstructure, and an increase in the fly ash replacement ratio decreases the reinforcement effect of nanofibers.

Keywords : Cellulose nanofiber, UHP-FRCC, Fly ash, Microstructure, Environmental impact assessment

セルロースナノファイバー, UHP-FRCC, フライアッシュ, 微細構造, 環境影響評価

1. はじめに

セメント系材料は、圧縮強度が大きいのにに対し、引張および曲げ強度が小さく、延性や靱性が乏しいという本質的な弱点を持つ。これを改善するために、補強材として繊維類を混入させてつくる材料が繊維補強セメント系複合材料（以下、FRCC）である。その中でも超高強度高靱性セメント系複合材料（以下、UHP-FRCC）は、圧縮強度 150 MPa 以上、ひび割れ発生強度 4 MPa、引張強度 5 MPa 以上の優れた力学特性とひずみ硬化特性を示す¹⁾²⁾。

通常の FRCC は、引張荷重に対して単独のひび割れが発生して拡大し、最終的な破壊に至る。ミクロからマクロレベルまで、大きさの異なる補強繊維を複合して使用する多段階繊維補強システム³⁾⁴⁾では、様々なサイズのひび割れをそれぞれの大きさの繊維が架橋して、微細なひび割れの段階から補強することで、より高い力学特性と靱性を実現できる。このような FRCC に適用可能な繊維の中で、最も小さいナノ繊維の 1 つに木質系ナノ繊維であるセルロースナノファイバー（以下、CNF）が挙げられる。CNF は再生可能資源である木材から得られる木質材料をナノレベルまで微細化した材料であり、高強度、高弾性率、高アスペクト比などの特徴がある。既往の研究⁵⁾では、CNF と木質系マイクロ繊維のマイクロフィブリルセルロース（以下、MFC）をより大きなメゾレベル、マクロレベルの鋼繊維と複合混入することで力学性能の向上が確認されている。

このように UHP-FRCC は優れた力学性能を発揮する一方で、普通コンクリートと比較してセメント使用量が非常に多いことから、環境負荷が大きくなるという課題がある。その解決策の 1 つとして、

セメントの一部をフライアッシュなどの産業副産物に置換することは、セメントの使用量を減らし、CO₂ 排出量削減につながると期待できる。既往の研究⁶⁾では、フライアッシュを 50 % 以上使用した UHP-FRCC において、繊維のひび割れ架橋効果を十分に発揮するなど優れた引張性能を有することが示されている。

以上の背景から、本研究ではセメントの一部をフライアッシュで置換し、ナノサイズの CNF、ミクロサイズの MFC をメゾ・マクロサイズの繊維と複合混入した UHP-FRCC の力学性能の評価を目的とした検討を行なう。引抜性能や曲げ性能などから力学性能の評価を行うとともに、微細構造分析を通して補強メカニズムを考察する。また、環境側面および力学側面の両側面を総合的に評価⁷⁾する。

2. 実験概要

本研究では、セメントの一部をフライアッシュで置換し、ナノからマクロサイズの繊維を混入した UHP-FRCC を作製した。力学試験として、圧縮試験、単繊維引抜試験、曲げ試験を実施し、微細構造分析を MIP 測定により行なった。

2.1 使用材料および調合

調合表を表 1 に示す。水結合材比は 16 % とした。使用した材料は、低熱ポルトランドセメント（C、密度：3.22 g/cm³）、シリカフェーム（SF、密度：2.25 g/cm³）、フライアッシュ（FA、II 種、密度：2.31 g/cm³）、珪砂 6 号（S、密度：2.61 g/cm³、平均粒径：0.212 mm）、高性能減水剤（SP、ポリカルボン酸コポリマー、密度：1.05 g/cm³）、消泡剤（D、ポリエーテル系、密度：1.00 g/cm³）、増粘剤（V、セルロースエーテル、粘度：10650 mPa·s）である。使用した繊維は、ナ

表 1 調合表 (wt.%)

	B			W	SP	V/ (W+SP)	D	S	CNF	MFC-I	MFC-II	OL (vol.%)	HDR (vol.%)	圧縮	引抜	曲げ	MIP					
	C	FA	SF																			
FA0	82	0	18	15.0	1.0	-	0.02	35	-	-	-	-	-	○	○	○	-					
FA40	49.2	32.8		14.8	1.2	0.1								-	-	-	-	-	○	○	○	-
FA80	16.4	65.6		14.8	1.2	0.1								-	-	-	-	○	○	○	-	
FA0-CMO	82	0		15.0	1.0	-			0.005	0.005	0.005	1.0	-	○	○	○	-					
FA40-CMO	49.2	32.8		14.8	1.2	0.1								○	○	○	-					
FA80-CMO	16.4	65.6		14.8	1.2	0.1								○	○	○	-					
FA0-H	82	0		15.0	1.0	-			-	-	-	-	1.5	○	-	○	-					
FA40-H	49.2	32.8		14.8	1.2	0.1								○	-	○	-					
FA80-H	16.4	65.6		14.8	1.2	0.1								○	-	○	-					
FA0-OH	82	0		15.0	1.0	-			-	-	-	1.0	1.5	○	-	○	○					
FA40-OH	49.2	32.8		14.8	1.2	0.1								○	-	○	○					
FA80-OH	16.4	65.6		14.8	1.2	0.1								○	-	○	○					
FA0-CMOH	82	0		15.0	1.0	-			0.005	0.005	0.005	1.0	1.5	○	-	○	○					
FA40-CMOH	49.2	32.8		14.8	1.2	0.1								○	-	○	○					
FA80-CMOH	16.4	65.6		14.8	1.2	0.1								○	-	○	○					

ノ繊維の CNF (密度: 1.5 g/cm³、繊維長 ≤ 1 μm、繊維径: 3 nm)、マイクロ繊維の MFC-I (密度: 1.5 g/cm³、繊維長 ≤ 0.2 mm、繊維径 ≤ 10 μm)、MFC-II (密度: 1.5 g/cm³、繊維長 ≤ 1 mm、繊維径 ≤ 10~20 μm)、メゾ繊維のストレート鋼繊維 (OL、密度: 7.85 g/cm³、繊維長: 6 mm、繊維径: 0.16 mm)、マクロ繊維の両端フック型鋼繊維 (HDR、密度: 7.85 g/cm³、繊維長: 30 mm、繊維径: 0.38 mm) である。CNF は、練混ぜ前に使用する水と共にジューサーミキサー (出力: 740 W、回転数: 23000 rpm、容量: 1.9 L) で 3 分間の分散を行なった。MFC-I および MFC-II については、練混ぜ前に使用する水と共に手で振り混ぜて分散させた。

練混ぜには容量 5 L のオムニミキサーを用いた。セメント、シリカフューム、フライアッシュ、珪砂、増粘剤を 1 分 30 秒間空練りした後、水、CNF、MFC-I、MFC-II、高性能減水剤、消泡剤をあらかじめ混ぜ合わせたものを加え、6 分間練り混ぜた。次に OL、HDR を 3 回に分けて投入し、それぞれ 1 分間練り混ぜた。打込み後の試験体は、養生室 (室温: 20 °C、相対湿度: 90%以上) で気中養生とした。材齢 2 日の気中養生を経て脱型した後、蒸気養生 (90 °C、48 時間) を施し、材齢 7 日で力学試験を行なった。

2.2 圧縮試験

JIS A 1108 を参考に、直径 50 mm、高さ 100 mm の円柱試験体を作製して圧縮試験を行なった。試験機には、油圧式万能試験機 (YU-1000SIV、東京衝機試験機社製、最大容量: 1000 kN) を使用し、載荷速度は毎秒 0.5 N/mm² で試験を行なった。

2.3 単繊維引抜試験

試験体は、図 1 に示す 30×30×15 mm の直方体形状のモルタルとし、1 本の HDR を角度 0° および 45° で埋め込んだ。引抜試験の際には、写真 1 に示すように、試験体の埋込繊維を繊維固定用の金属板で挟んで固定し、繊維を鉛直方向に引き抜いた。試験機には電気機械式万能材料試験機 (59R5567、インストロンジャパン社製、最大容量: 30 kN) を用い、引抜速度は 1.0 mm/min で試験を行なった。

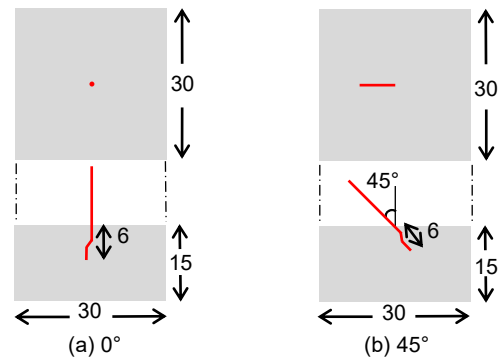


図 1 引抜試験体形状

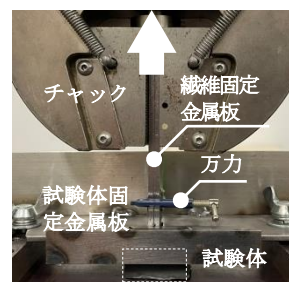


写真 1 引抜試験方法

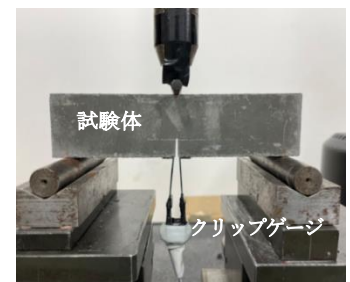


写真 2 3点曲げ試験方法

2.4 曲げ試験

JCI 規準、JCI-S-001-2003 「切欠きはりを用いたコンクリートの破壊エネルギー試験方法」を参考に 3 点曲げ試験を行なった。試験体は、40×40×160 mm の直方体に深さ 12 mm の切欠きを入れたものである。写真 2 のように切欠き部分に治具とクリップゲージを取り付け、3 点曲げ試験を行なった。試験機は単繊維引抜試験と同じものを使用し、載荷速度は 0.4 mm/min で試験を行なった。

2.5 MIP 試験

モルタルマトリックス部分の微細構造の評価を行なうために、細孔径分布測定装置 (AutoPore V 9620、マイクロメリティックス社製、

測定範囲：3 nm–1.1 mm) を用いて水銀圧入試験 (MIP) を実施し、細孔径分布の測定を行なった。試料はコンクリートカッターによりモルタル硬化体を 5 mm 以下の粒状に加工したものを使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 圧縮試験

図 2 に圧縮強度の結果を示す。ここでは、繊維を混入していないシリーズを Control と記載している。圧縮強度は繊維混入の有無に関わらず、フライアッシュ置換率の増大に伴い低下した⁶⁾。一方で、ナノからメゾサイズの繊維を混入した CMO は Control と比較して FA0 のみ強度低下が見られたが、FA40 および FA80 は若干向上した。同様に、CMOH は OH と比較して強度が若干向上した。これは、ナノ繊維およびマイクロ繊維による補強効果⁸⁾と考えられるが、大きな差は見られなかったことからその効果は限定的と考えられる。また、マクロ繊維を混入したシリーズにおいて、フライアッシュ置換率に関わらず Control と比較して強度低下が見られたのは、鋼繊維の混入により巻き込み空隙が生じたこと⁹⁾が原因と考えられる。

3.2 単繊維引抜試験

図 3(a) に引抜繊維を垂直に埋め込んだ 0°試験の結果を示す。グラフの縦軸は引抜荷重、横軸は変位を示す。また、図中の破線は繊維無しの Control、実線はナノからメゾ繊維を混入した CMO であり、それぞれで試験を行なった複数の試験体の平均曲線である。図に示すように、フライアッシュ置換率が增大しても引抜性能はほとんど低下しないことが確認された。また、繊維を混入した CMO は Control と比較して引抜性能が若干向上¹⁰⁾したが、大きな違いは見られなかった。これらの結果は、各試験体の引抜挙動について紙幅の都合上により省略しているが、試験の途中で繊維が破断した試験

体が多く見られたためと考えられる。

図 3(b) に引抜繊維を 45°傾けて埋め込んだ 45°試験の結果を示す。0°試験と同様に多くの試験体で繊維の破断が見られたため、スナッピング効果¹⁰⁾による最大引抜荷重の向上は見られなかったが、フライアッシュ置換率の増大に伴い引抜性能が低下する傾向が見られた。また、FA0 において CMO は Control と比較して高かったが、フライアッシュを混入した FA40 および FA80 においては CMO と Control に大きな違いは見られなかった。これは、後述の MIP 試験の結果に示されるように、フライアッシュの混入によりモルタル組織の緻密性が低下したことで、ナノ繊維の補強効果が十分に得られなくなったためと考えられる。

0°試験および 45°試験の結果より、繊維に配向角をつけた場合は、フライアッシュ置換率の増大により引抜性能が低下する傾向が見られた。また、フライアッシュ無混入の調合はフライアッシュで置換した調合よりも繊維の補強効果がより顕著に見られた。

3.3 曲げ試験

図 4 に曲げ試験の結果を示す。グラフは縦軸が曲げ応力、横軸が CMOD (開口変位) であり、細線は各試験体、太線は平均を示す。図に示すように、フライアッシュ置換率が增大するに従って曲げ応力が低下し、特に FA40 から FA80 の間で大きく低下した。また、マクロ繊維のみを混入したシリーズと比較して、より小さな繊維と複合混入した OH や CMOH は曲げ性能が向上したことから繊維の複合効果^{2),3)}を確認できた。さらに、CMOH は OH と比較して曲げ性能が高くなったことからナノ・マイクロ繊維の補強効果を見られた¹¹⁾が、FA80 は FA0 および FA40 を比較するとその効果は限定的だった。

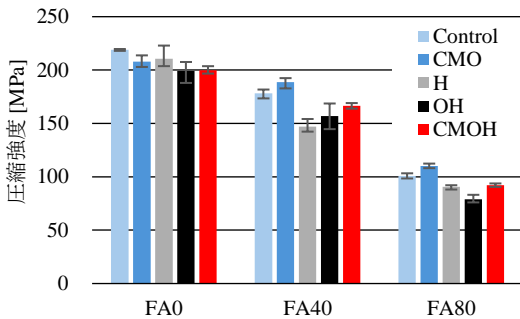


図 2 圧縮試験結果

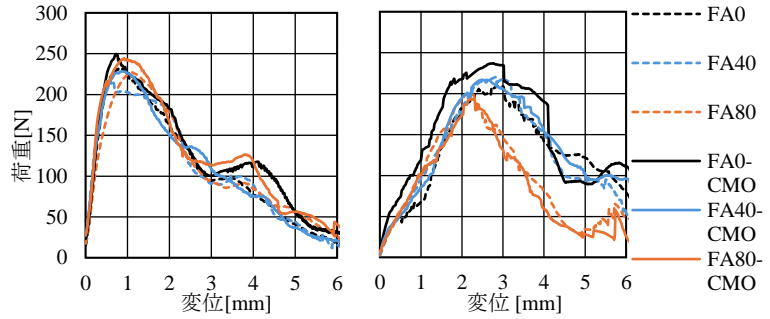


図 3 単繊維引抜試験結果

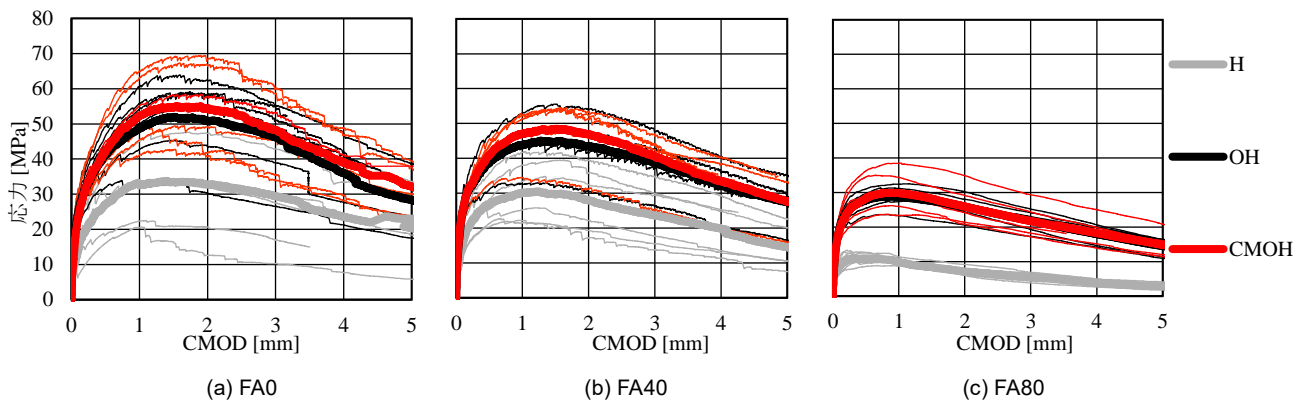
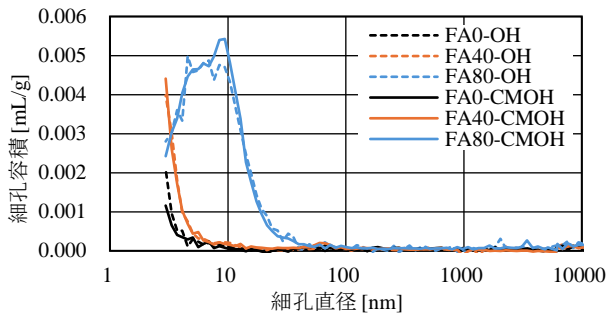
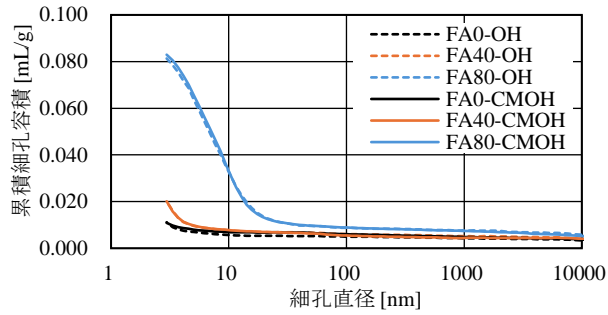


図 4 曲げ試験結果



(a) 細孔径分布



(b) 累積細孔径容積

図5 MIP測定結果

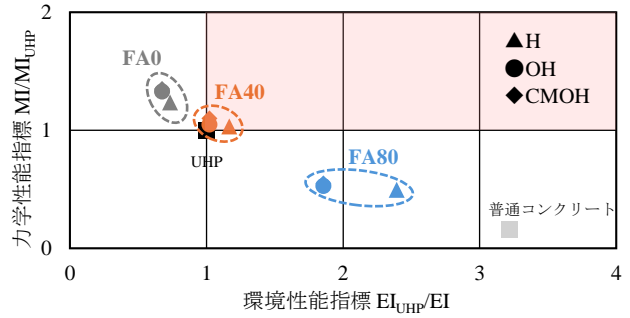
3.4 MIP試験

図5に細孔径分布を示す。(a)図の細孔径分布に示すように、いずれのシリーズにおいても細孔径はナノメートルオーダーの範囲にあり極めて緻密な微細構造を有している。特にFA0およびFA40は、FA80と比較してより小さな細孔径10nm以下の範囲にピークが見られる。この一方で、FA80では細孔径のピークが右にシフトしており、相対的にモルタル組織がより粗になっている。CNFの繊維径は3nm程度であり、これらの比較的大きな径の空隙に対して補強効果を十分に発揮できなかったために、力学性能が向上しなかったと考えられる。(b)図に示す累積細孔径容積の測定結果からも、フライアッシュ置換率の増大に伴って総空隙量が増加しており、特にFA80の空隙量はFA0およびFA40と比較して大きかった。これらの結果から、モルタル組織の緻密性が力学性能およびナノ繊維など繊維の補強効果に大きく影響していると考えられる。

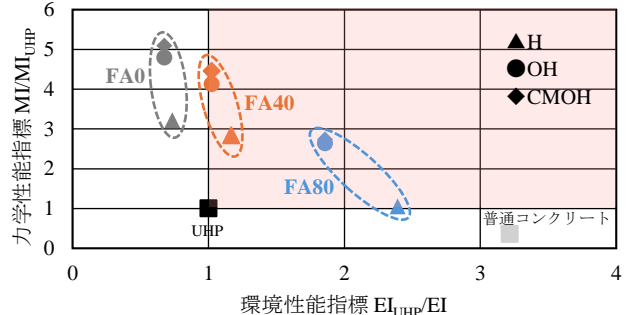
4. 環境影響評価

本研究では、セメントの使用量を削減することによる環境影響を調べるため、CO₂排出量に着目して環境性能を評価した。既往の性能指標⁷⁾を用いて、環境性能指標(EI)は、インベントリデータから得られるCO₂原単位に実際の配合量を乗じることで求められるCO₂排出量、力学性能指標(MI)は圧縮強度および曲げ強度とした。また、性能指標の基準は超高強度の基準である圧縮強度150MPaのモルタル(UHP)とした。

図6に環境性能指標と力学性能指標の関係を表すグラフを示す。(a)は圧縮強度、(b)は曲げ強度を力学性能指標としている。右上の着色部は力学性能および環境性能が共に高いことから、FA40は力学性能、環境性能の両側面で優れた性能を示すことが確認された。FA80については、圧縮強度は基準よりも大きく低下したが、曲げ強度における評価では力学性能、環境性能の両側面で優れた性能を示した。



(a) 圧縮強度-CO₂排出量



(b) 曲げ強度-CO₂排出量

図6 環境影響評価

5. まとめ

本研究では、セメントの一部をフライアッシュで置換したFRCCの力学性能を評価した。フライアッシュ置換率の増大に伴うモルタル組織の緻密性低下により、力学性能およびナノ繊維を含む繊維の補強効果が低下したが、FA40は環境性能および力学性能の両側面で優れた性能を有することが確認された。

参考文献

- 1) 土木学会：超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)，コンクリートライブラリー113，2004.9
- 2) Kwon, S. et al. : Development of Ultra-High-Performance Hybrid Fiber-Reinforced Cement-Based Composites, ACI Materials Journal, Vol.111, No.3, pp.309-318, 2014.5
- 3) 川又篤，三橋博三，金子佳生，福山洋：ハイブリッド型繊維補強セメント系複合材料の靱性能に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.2, pp.235-240, 2001.7
- 4) 菊田貴恒，三橋博三：ハイブリッド型繊維補強セメント系複合材料の力学特性に及ぼす極短繊維の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.41, No.1, pp.275-280, 2019.7
- 5) 三浦大樹：木質セメント繊維を含む多段階繊維補強がFRCCの力学特性に及ぼす影響，東北大学大学院修士学位論文，2022.1
- 6) 鈴木慶汰：フライアッシュを大量使用したUHP-FRCCの力学性能および環境影響の評価，東北大学大学院修士学位論文，2017.1
- 7) Fantilli, A. P., Chiaia, B. : The Works of Fracture in the Eco-Mechanical Performances of Structural Concrete, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.11, pp.282-290, 2013.10
- 8) Supit, S. W. M., Nishiwaki, T. : Compressive and Flexural Strength Behavior of Ultra-high Performance Mortar Reinforced with Cellulose Nano-fibers, International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology, Vol.9, No.1, pp.365-372, 2019.2
- 9) 李曉赫，高橋祐一，竹内博幸，露見淳也：各種繊維の混入が超高強度コンクリートのフレッシュ性状および力学性状に及ぼす影響とその評価方法の検討，日本建築学会技術報告集，Vol.27, No.66, pp.592-597, 2021.6
- 10) Li, V. C. et al. : Effect of inclining angle, bunding and surface treatment on synthetic fibre pull-out from a cement matrix, Composites, Vol.21, No.2, pp.132-140, 1990.3