

論文

[1164] スプレー法によって製作した炭素繊維セメントの基本的特性

大野 定俊^{*1}、柿沢 忠弘^{*2}、米澤 敏男^{*3}、岩田 正樹^{*4}

1. はじめに

炭素繊維は非常に高い強度を有し、また耐火、耐久性などの特性に優れているため、セメントコンクリートなどの補強材として極めて優れた材料であると考えられる。従来は製造方法の容易さやコスト・パフォーマンスとの関連もあり比較的安価な低グレードのピッチ系炭素繊維を用いて補強したセメント複合体が主として実用化されてきた。しかし、繊維強度700MPa、繊維量2%程度の複合体では3次元配向等の影響を考えると、曲げ強度が10-15MPaを越える複合体を得るのは理論的にも困難である。このため本研究では高い曲げ強度を有するGRCなど他の複合体と競合し得る炭素繊維セメントを得るために、2000-2300MPa程度の強度を有する炭素繊維をダイレクトスプレー法によって2次元配向させたセメント複合体(DSCFC)について検討することとした。特に本報告では各種要因と炭素繊維の分散性との関連、それらの複合体の力学特性に及ぼす影響を中心に最適なマトリックスの選択、複合体の耐久性等について評価、検討した結果を報告する。

2. 繊維束の集束剤、繊維量の影響

実験計画：実験シリーズ1ではダイレクトスプレー法に適した炭素繊維を選定するために集束剤の種類（ポリエーテル系:PE1、ポリエチレングリコール系:PG1、エステル系:ES1、エステルオイル系:ES2）を変えた4種類の炭素繊維束（2000本/束）を用いて繊維量3%として試験体を作成し、曲げ試験によって評価を行った。実験シリーズ2では繊維量の影響を評価するために、上記シリーズで良好な結果を得たエステルオイル系の集束剤で集束した炭素繊維を用いて、繊維量の違い（2%, 3%, 4%）が曲げ、引張特性に及ぼす影響について検討を行った。

使用材料及び試験方法：本実験に用いた炭素繊維の力学的特性を表-1に示す。また、用いたモルタルの配合は $w/c=33\%$ 、 $s/c=75\%$ とし、所定の流動性が得られるように減水剤の量（約1%重量/c）で調整を行った。試験体はGRCのスプレー法と同じ方法で繊維を25mmにカットしながらモルタルと同時に吹き付けて製作した。試験体は打設後24時間で脱型、試験材令まで湿空状態で養生した。また、曲げ試験体の寸法は50x250x10 mm ($w \cdot l \cdot t$)、また引張試験体は50x500x10 mmとし、スプレー法で製造したパネル試験体から切断して作成した。曲げ試験および引張試験は機械式の万能試験機を用いて行った。曲げ試験は中央集中載荷法とASTM C947-91 に準じた3等分点載荷法（支間200mm、モーメントスパン66mm）による2種類の試験方法で実施した。引張試験は50x500x10 mmのクーボン試験体の両端部をアルミ版で接着補強した試験体を用いて、直接引張試験法で実施した。引張試験時のひずみは試験体に直接取り付けたひずみ計により測定した。

集束剤の影響：通常のサイジング処理をした炭素繊維では適切に吹き付けられないことが従来の研究[1]においても報告されているが、本実験では予備試験で吹き付けが可能な集束処理をしたものを選んだ。ま

表-1 炭素繊維の力学的特性

引張強度 (MPa)	引張弾性率 (GPa)	破断伸度 (%)	密度 (g/cm ³)
2200	210	1.08	1.95

*1 (株) 竹中工務店技術研究所 副主任研究員, Ph.D. (正会員)、*2 同左 研究員, 工修 (正会員)

*3 同上 主任研究員, Ph.D. (正会員)、*4 東海コンクリート工業 (株)

た、使用した炭素繊維の繊維束は2000本/束であり、ガラス繊維の200本/束と比較すると約10倍近く大きなものとなっている。本実験では、いずれの繊維束も問題なくスプレー法によって吹き付けることが可能であった。図-1に集束剤を変えた場合の複合体の曲げ強度（材令28日、各6体）を比較した結果を示す。曲げ強度は図-1から明らかなように集束剤の種類によって有意な差が認められ、特にエステルオイル系のES2で集束したものの強度が高くなっている。スプレー法では吹き付け段階で繊維がバラケすぎると吹き付けが出来なくなるため、繊維束の集束度は大きい方が好ましい。しかし、複合体の補強効果という観点からは繊維束が強固に集束したままでは良好な付着特性が得られず強度増加につながらない。複合体を切断して断面をSEM観察した結果によれば、曲げ強度の差は繊維束中のフィラメントの分散性の差によるものと考えられた。

繊維量と曲げ、引張特性： 材令4週の曲げ強度および引張強度と繊維量の関係を図-2に示す。また、曲げ載荷時の応力-変位曲線を図-3に、引張載荷時の応力-ひずみ曲線を図-4に示す。図-2から明らかなように曲げ強度は繊維量の増加に伴ってほぼ直線的に増加している。3等分点曲げ載荷試験による強度は中央集中載荷の値よりも低い強度を与える傾向にあるが、DSCFCの曲げ強度は繊維量2%でも28MPa程度の高い値を示している。図-3に示す曲げ応力-変位曲線を見ると、ガラス繊維と比較して炭素繊維の剛性が大きいので繊維量の割には比較的高い比例限界強度（以下LOPと略）が得られている。また、LOP以降の剛性は繊維量にほぼ比例しており、最終的な複合体の破壊は繊維の引き抜けにより起きた。一方、引張試験では繊維量が2%から3%に増加すると強度が約9MPaから13MPaに増加しているが、3%から5%に増加しても強度増加は認められていない。この理由は繊維量が増加すると複合体製造時の脱泡作業等が困難になる傾向にあり、繊維マトリックス間の付着面積が低下するためと考えられる。応力-ひずみ曲線に示されるように繊維量2%の複合体もひびわれ発生後の繊維の引き抜けによる靱性増加が認められている。引張時の靱性増加は曲げ強度の増加に寄与するので、有効な補強効果をもっていることが認められる。また、引張試験では複合体に非常に微細なひびわれが多く発生しており、繊維量3%の複合体の目視による平均ひびわれ間隔は約4.5～5mm程度であった。ひびわれ間隔から判断して繊維長はひびわれ時の伝達長 x' に比べてかなり大きいので、繊維の配向係数 η_0 をKrenchel等[2]の提案に基づいて0.375、平均ひびわれ間隔と伝達長の関係をAveston等[3]の研究に基づいて $x=1.368x'$ （ x :平均ひびわれ幅、 x' :伝達長）として界面に作用する付着応力を計算すると τ_s は0.3MPa程度の値となる。一方、2次元ランダムに配向する短繊維補強複合体が繊維の破断によって決る終局強度は一般に

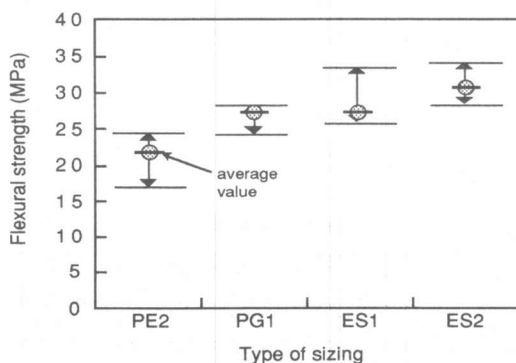


図-1 集束剤が曲げ強度に及ぼす影響

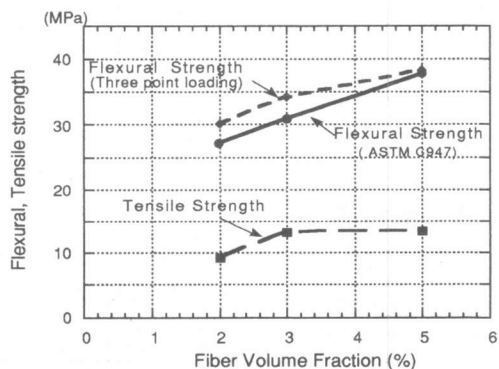


図-2 繊維量と曲げ、引張強度の関係

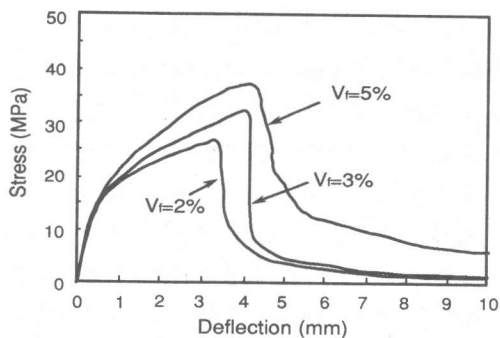


図-3 曲げ応力-変位曲線

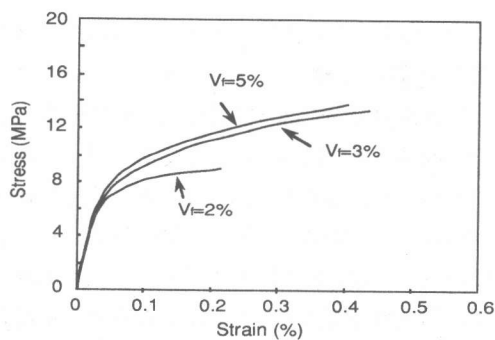


図-4 引張応力-ひずみ曲線

$\sigma_{cu} = \eta_o \eta_l \sigma_f V_f$ (η_o : 配向係数、 η_l : 長さの効果係数) で表わされる。本式から実験結果の $\sigma_{cu} = 13.5 \text{ MPa}$ ($V_f=3\%$) に対して、 $\sigma_f V_f = 60 \text{ MPa}$ として $\eta_o \eta_l$ を求めると、 $\eta_o \eta_l$ の値は 0.225 となる。この場合、 η_o の値を 0.375 とすると η_l の値は約 0.6 となる。 η_l の値は研究者によって (1 - $l_c / 2l$): Boltz[4], Aveston[5], (1 - 2 $l_c / 3l$): Vekey & Majumdar[6], (1 - 5/6 $l_c / 2l$ (2 - τ_d / τ_s): Laws[7]、といろいろ提案されているが、各式で η_l の値を 0.6 とすると、 l_c の値は 13-25mm の値となる。また、 $l_c = 2\sigma_{fu} / \tau_s \cdot A/P$ (A : 繊維の断面積、 P : 周長) とも表せるので、この式から τ_s を逆算すると 0.8-1.3 MPa の値となり、先の多発ひびわれ時で付着応力の τ_s の約 2-3 倍の値が得られる。この違いはひびわれ間隔から計算した前者は DSCFC に発生する微細なひびわれの評価が難しいことから過小評価になったものと思われる。また、後者の値は全ての繊維がマトリックスと完全に付着していないことを考慮すると、比較的高い値であると考えられる。

3. マトリックスの流動性と作業性の評価

実験概要: 炭素繊維補強セメントの力学的

性能の向上には繊維とモルタルマトリックス間の付着力の強化と良好な繊維の分散性を得ることが重要である。特にダイレクトスプレー法によって製作する場合には、流動性や作業性に優れたモルタルマトリックスの選択が密接に関連している。本実験では炭素繊維を用いたダイレクトスプレー用に最適なモルタルの配合を決定するために各種モルタルの粘性、降伏値と作業性の関連性を検討した。本実験では、表 2 に示すようにセメントの粒度、骨材の種類、水セメント比 w/c 、混和剤の種類及び添加量、シリカフューム添加量を変化させた 40 種の配合のモルタルの粘性を回転円盤粘度計を用いて測定した。測定したずり応力とずり速度の流動曲線は分散系の粘性流体の解析に用いられる Casson 式に基づいて解析し、Casson 粘度と Casson 降伏値を求めた。

表-2 マトリックスの流動性実験計画表

配合種類	骨材の種類	w/c	減水剤		シリカフューム	セメント
			種類	添加量		
45	木曾砂・珪砂	25	ポリ・カルボン酸系 ナフタリン系	0.5 ~ 5%	10%, 15%	OPC ・ 粒度調整 OPC
		30				
		35				

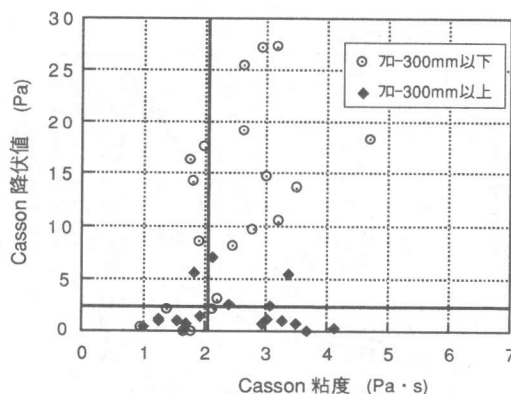


図-5 Casson降伏値と粘度の関係

なお、参考のためJISのフローコーンを用いて引き上げた時のフロー値も同時に測定した。

実験結果と考察： 各調合のモルタルのフロー試験結果およびCasson流動解析から得られた粘度と降伏値の関係を図-5に示した。流動解析から得られたCassonの粘度および降伏値の指標としての一般性はさらに検討が必要であるが、モルタルの調合間の相対的な比較には用いることができるものと考えられる。得られた測定結果は骨材の種類、水セメント比w/c、混和剤の種類および添加量によって変動している。降伏値は0.3から27.2 Paの値となっており、比較的大きな差が表れている。一方、粘度は約1.0から4.7 Pa・sの間の値となり、種々の要因に影響されているが、比較的混和剤の種類によって差が見られた。また同時に行ったフロー値および作業性の評価を考慮して判断すると、粘性の測定結果においては降伏値が約2Pa以下で粘度が2Pa・s以下のモルタルが作業性を考慮する上で適切であると判断された。

表-3 マトリックスの影響に関する実験計画表

4. マトリックスによる繊維の分散性の影響

実験概要： 本実験ではマトリックスの影響を明らかにするため、特にセメントの粒子径と炭素繊維の直径との相対的な大きさの関係が及ぼす影響について検討した。実験は表-3に示すように、水セメント比を30と35%としたもの（普通ポルトランドセメント使用）、普通ポルトランドセメントの微粒子分の割合を調整したセメントを用いたもの、シリカフュームを添加したもの、および繊維の直径が $\phi 15\mu\text{m}$ のものを用いて比較検討を行った。図-6に微粒子分の粒度を調整したセメントおよび普通ポルトランドセメントの粒度分布を示した。曲げ載荷試験は材令28日で、繊維量の実験と同様にして行った。

No.	記号	繊維径	繊維量 Vf	使用セメント	w/c	s/c
1	OP35	$\phi 10\mu\text{m}$	3%	OPC	35	0.75
2	OP30			粒度調整OPC	30	
3	FCK33				33	
4	SC			OPC	30	
5	OPF15	$\phi 15\mu\text{m}$				

実験結果と考察： 3等分点載荷による曲げ強度試験結果を図-7に示す。また、試験体の断面の電子顕微鏡写真を図-8に示す。図-7に示されるように微粒子分を調整したFCK33の曲げ強度は、36.5 MPa（3等分点載荷）、39.5 MPa（中央集中載荷）となり、他に比べ高い強度が得られた。この理由は図-8の電子顕微鏡写真からも明らかなように、微粒子分の増加によって繊維束の間にセメント粒子が入り込み易くなり、個々の繊維とマトリックスが直接接触するようになったため、良好な付着特性が得られたものと考えられる。一方、水セメント比の影響はこの程度の範囲では強

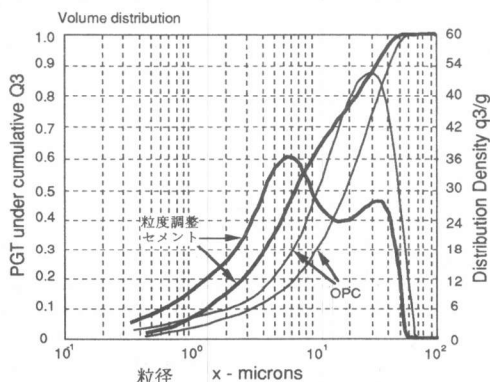


図-6 セメントの粒度分布曲線

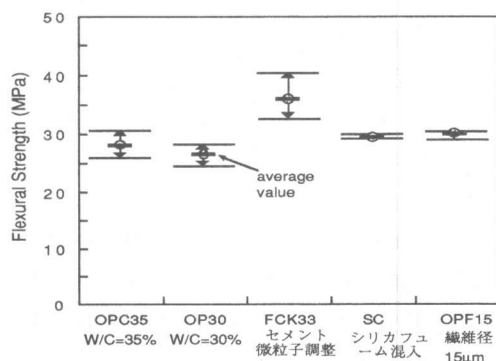


図-7 マトリックスの曲げ強度への影響

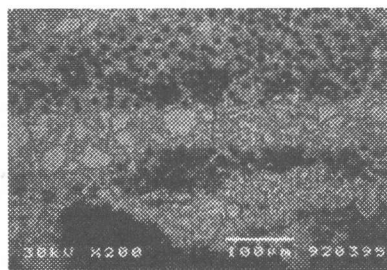
度に及ぼす影響は大きくないと判断された。また、直径 $15\mu\text{m}$ の繊維を用いた試験体では、 $10\mu\text{m}$ 径の繊維を用いた場合に比べ相対的な付着面積が減少するにも係わらず、曲げ強度は直径 $10\mu\text{m}$ の場合と同等となった。これは、電子顕微鏡による断面観察によれば繊維径が大きくなっても繊維束の間にマトリックスが侵入し易くなり、付着特性が改善されたためと考えられる。図-9に示す荷重-変位曲線を見ると、良好な分散性の得られたFCK33はLOPが約 $15\sim 20\text{MPa}$ 程度に増加すると共に、ひびわれ発生以降も高い剛性を維持して最大荷重(MOR)に至っている。逆に最大荷重以降の靱性は減少しており、これは繊維の破断が卓越した破壊モードに転じたために起きた現象と考えられる。繊維の配向性等も考慮すると強度的にはほぼ理論値に近いレベルが達成できたものと考えられる。

5.劣化促進試験

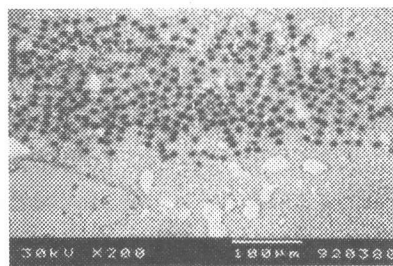
実験概要：耐久性試験は本来、自然暴露試験が最も信頼性が高いが、期待されるデータを収集するためには時間がかかりすぎる欠点がある。そのため、本研究ではGRCとの比較という観点から早期に試験結果が判定できる 50°C 及び 80°C の温水中で促進試験を実施した。試験に供した試験体は材令28日後促進環境下に移し、劣化の程度は曲げ試験によって評価することとした。載荷試験は3等分載荷法によって行った。

試験結果： 80°C および 50°C の温水中で劣化試験を行った試験体の曲げ強度について、各材令の強度を初期強度でノーマライズ化した曲げ強度残存率と暴露期間の関係を図-10,11にそれぞれ示した。全般的に耐アルカリガラス繊維を用いた場合は促進試験期間の増加と共に強度が低下するのに対して、炭素繊維を用いると促進試験期間において強度低下は認められていない。ガラス繊維と普通ポルトランドセメントとの組み合わせではいずれの促進試験条件でも最終的に大きな強度低下を示している。この値は従来の耐アルカリガラス繊維の耐久性に関する研究データをほぼ裏付ける結果となった。これに対し、セメントとしてGRCセメントを用いたガラス繊維複合体は曲げ強度の低下率が20%以下となっており、繊維のアルカリ劣化の影響がかなり少なくなっている。 50°C の水中養生による促進試験では 80°C の水中養生に比べ炭素繊維を用いた複合体では試験期間の増加と共に20%程度の曲げ強度の増加が認められた。これは試験期間が6ヶ月とやや長いため、試験期間中のマトリックスの強度増加に加え、初期に比較的ポーラスであった繊維束間に水酸化カルシウム層が沈着し、マトリックスの緻密化に伴う繊維-マトリックス間の付着力の強化が図られたためと考えられる。

図-12に 80°C の条件で試験した複合体の曲げ応力-たわみ曲線の経時変化を示す。強度低下の大きい



(a) OP35



(b) FCK33

図-8 複合体断面のSEM写真

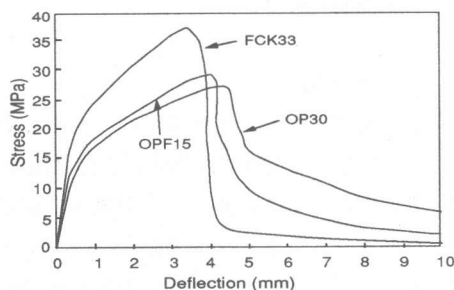


図-9 曲げ応力-変位曲線

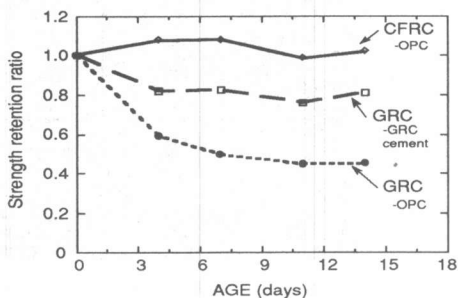


図-10 80℃水中浸漬時の曲げ強度の経時変化

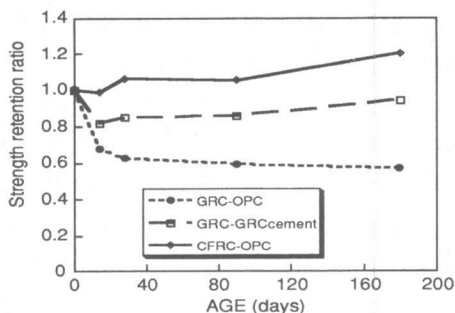


図-11 50℃水中浸漬時の曲げ強度の経時変化

ガラス繊維と普通ポルトランドセメントの組み合わせでは材令の経過と共に強度が低下するばかりでなく伸び能力も大きく低下し、エネルギー吸収能が著しく低下している。炭素繊維セメント複合体の場合は繊維の劣化がないため、80℃の促進試験での応力-たわみ曲線は試験材令に全く影響されていない。なお、50℃の促進試験では最大荷重が大きくなると共にエネルギー吸収能が若干増加する傾向にあった。

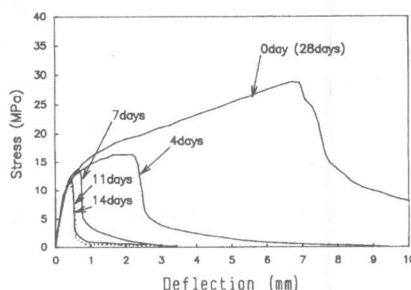
6. まとめ

本研究ではダイレクトスプレー法で炭素繊維補強セメント(DSCFC)の曲げ強度および引張強度の基本的な特性について報告すると共に、炭素繊維の集束剤の影響、適切なセメントマトリックスの流動性、マトリックスの種類が繊維の分散性や複合体の力学的挙動に及ぼす影響、及び促進環境条件における耐久性等について検討した。その結果、DSCFCの曲げ強度は3%の繊維量でGRC ($V_f=4.5\%$)に匹敵する30MPa程度の曲げ強度を得ることができた。繊維とマトリックス間で伝達される付着応力は約1MPa程度であると推定された。一方、繊維径とセメント粒子の相対的な大きさを調整した複合体では繊維束間にマトリックスが十分に浸透し高い曲げ性能、37-40 MPa、を発揮できることが明らかとなった。また、GRCと比較して行われた促進劣化試験においても力学的特性の低下のないことが認められた。

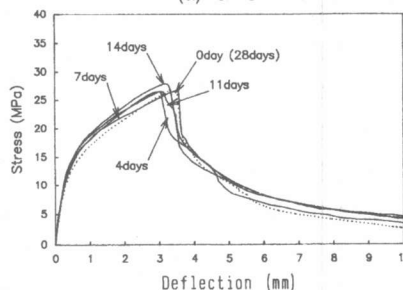
謝辞
本研究は(株)竹中工務店、東海コンクリート工業(株)、(株)ベトカの共同研究として実施された。協力を頂いた各社の方々に記して謝意を表する。

参考文献

参考文献
[1] 坂井, 安藤, 村上, 太田黒: ダイレクトスプレー法によるCFRCの製造, 日本建築学会学術講演集, 10, 1988.
[2] Krenchel H.: Fibre Reinforcement, Akademisk Forlag, Copenhagen, 1964.
[3] Aveston J., Cooper G. A. & Kelly A.: Single and Multiple Fracture. Proc. NPL Conf., pp. 15-24, Nov., 1971.
[4] Boltz S. A.: Structural Ceramic Composite Systems, Chicago, IIT Research Institute AD692 149.
[5] Aveston J., Mercer, R. A. & Sillwood J. M.: Fibre-reinforced cements, N.P.L. Conf., pp. 93-103, 1974.
[6] de Vekey R. C., Majumdar A. J.: Mag. & Concrete Research., 20, 229, 1968.
[7] Laws V.: The Efficiency of Fibrous Reinforcement of Brittle Matrices, J. Phys. D.:Appl. Phys., 4, 1971



(a) GRC



(b) 炭素繊維セメント

図-12 応力-変位曲線の経時変化