

論文

[1197] アルカリによるガラス繊維劣化のメカニズムとその定量化に関する基礎研究

勝木 太^{*1}・魚本 健人^{*2}

1. はじめに

コンクリート用補強材として利用されるガラス繊維は、コンクリート中に配置されることから、高アルカリ環境下におかれることとなる。したがって、シリカを主成分とするガラス繊維は、アルカリによる腐食の可能性が非常に高く、ガラス繊維の耐アルカリ性を明らかにする必要がある。

これまで、実際に使用される複合材料（GRC, GFRP）の耐アルカリ性について検討され、アルカリによってこれらの力学的特性が低下することが明らかとされている。しかし、これらの複合材料の劣化がどのような機構で生じるのかを定量的に検討した例は少ない[1]。もし、アルカリによる劣化のメカニズムを定量化し、その進行を予測できれば、短期間の劣化試験によって長期的な耐アルカリ性評価が可能になると考えられる。

そこで、本研究では、アルカリ溶液に浸漬したガラス繊維の強度変化を実験で明らかにするとともに、SEMによる観察から劣化モデルを構築し、耐アルカリ性評価の定量化を試みた。また、長期材令におけるガラス繊維補強セメント(GRC)の曲げ耐力の低下が、アルカリによるガラス繊維の劣化に起因するものとして、GRCの曲げ耐力の低下を解析的に予測し、既往の研究[2]による曲げ試験結果との比較検討を行なった。

表-1 Tガラス繊維の物性

Diameter ; 12.8 μ m			Strength ; 251 kgf/mm ²			
ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
0.8	65.1	23.9	.108	.296	9.74	.084

2. 実験概要

2.1 使用材料および浸漬条件

実験に使用した繊維は、Tガラス繊維であり、その材料特性を表-1に示す[3]。また、アルカリ溶液による浸漬条件を表-2に示すが、アルカリ溶液はNaOHとし、その濃度は実際のコンクリート中

表-2 Tガラス繊維の浸漬条件

アルカリ濃度 (mol/l)	0.05	0.5	1.0	2.0
保管温度(°C)	40	20, 40, 60	40	40

のアルカリ濃度と同等の0.05mol/l(pH=12.7)から2.0mol/lとした。浸漬したガラス繊維の保管条件は、実環境の平均温度である20°Cから60°Cとした。浸漬期間は1~28日とし、所要日数経過後、繊維をアルカリ溶液から取り出し、蒸留水で洗浄後、1日間デシケータの中で乾燥させた。

2.2 静的引張試験

ガラス繊維の静的引張試験はJISR7601によった[4]。乾燥後の試料は繊維1本ずつのモノフィラメントとし、JISR7602に従った試験用紙にセットし、荷重制御型オートグラフ(5kgf)を用いて室温(温度20±3°C)で試験を行なった。また、測定項目は繊維破断時の荷重(gf)と伸び量(mm)である。なお、引張試験は1条件50~60本とし、載荷速度は0.5mm/minとした。

3. SEMによるTガラス繊維の観察

写真-1に浸漬前およびアルカリ濃度1.0mol/l、保管温度40°Cの浸漬条件で1, 14, 28日浸漬した

*1 東急建設(株) 技術本部 土木技術部、工修(正会員)

*2 東京大学教授 生産技術研究所 第5部、工博(正会員)

繊維を走査電子顕微鏡(3,000倍)で観察した結果を示す。

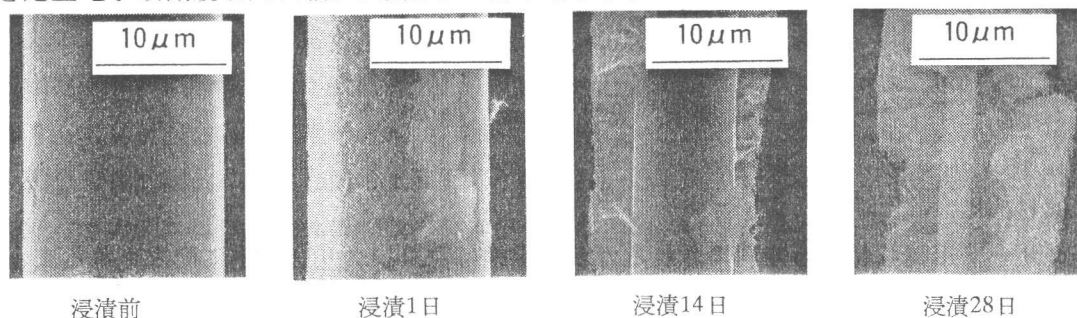


写真-1 アルカリによるTガラス繊維の劣化性状(×3,000)

浸漬前の繊維表面は非常に滑らかであるのに対し、浸漬日数1日の繊維表面は、アルカリによって侵食された形跡が認められる。これは、ガラス繊維中のシリカ成分がアルカリと反応することによってガラス繊維の分子構造が破壊されたものと考えられる。ここで、写真-2にアルカリによって侵食された部分の拡大写真を示すが、写真に認められる結晶構造は板状であり、一般的なアルカリとシリカの反応生成物の結晶構造と類似している。

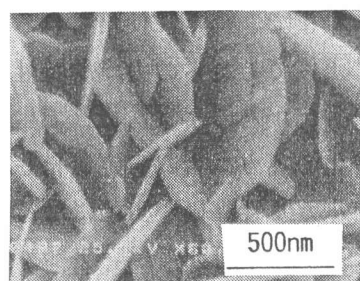


写真-2 アルカリ反応生成物

また、浸漬日数14日および28日の結果から、アルカリによるガラス繊維の侵食層(アルカリとガラス繊維の反応層)が時間と共に繊維表面から均一に増加し、アルカリに侵食されていない健全な部分が減少していることが確認される。このことより、アルカリによるガラス繊維の強度低下は、時間とともに強度をほとんど有しないアルカリ反応層が増加し、強度を有する健全な部分が減少していくために起こるものと考えられる。

4. ガラス繊維の劣化を予測するモデルの構築

4.1 解析モデル

アルカリによるガラス繊維の劣化モデルは、写真-1の結果を参考に構築するものとする。解析モデルとしては、アルカリはガラス繊維表面から内部方向へ拡散し、それにともない反応が進行すると考える。なお、ここでは拡散が律速になると考える。このモデルでは、図-1に示すような2次元領域を考えた場合、繊維表面からの完全反応層の厚さは次式のステファン問題を解くことによって得られる。

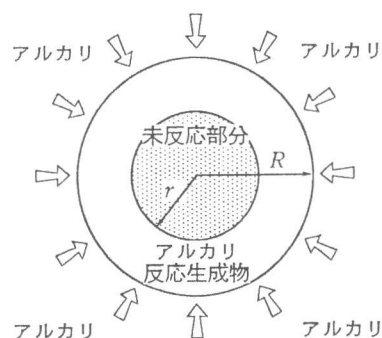


図-1 アルカリ反応モデル

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) + \left(\frac{1}{r} \right) \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right\} + F(r, t; C) \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、t:浸漬時間(hr)

D:アルカリの拡散係数(mm²/hr)

r:繊維中心からの未反応層厚さ(mm)

F(r, t; C):アルカリの消費を伴う反応

C:繊維表面のアルカリ濃度(mol/l)

式(1)の関数Fは、アルカリとガラス繊維中のシリカの反応によるアルカリの消費を表わす。実際、シリカ成分が単位体積当たり消費し得るアルカリ量は、単位繊維中のシリカ量Sc(mol/l)にアルカリとシリカの反応比を乗じた値(本論文ではこの値を有効消費アルカリ容量Si: mol/lと定義する)が上限となることから、解析上、時間ステップ毎に繊維の各断面に蓄積されるアルカリ量が、有効消費アルカリ容量を超過すればアルカリ反応層を形成することとする。

4.2 解析モデル式中における未知数の計算

式(1)において計算されるアルカリ反応量は、アルカリの進行速度を支配する拡散係数とアルカリとシリカが反応することによって消費されるアルカリ量、即ち有効消費アルカリ容量によって評価される。したがって、ガラス繊維中のアルカリの拡散係数およびガラス繊維のアルカリ/シリカ反応比を試験的に求める必要がある。筆者らは、既に温度40℃における拡散係数をフィックの拡散方程式を簡略化した一次元モデル式を利用して解析的に求めた ($D_{40}=9.988 \times 10^{-9} \text{mm}^2/\text{hr}$) [4]。また、Tガラス繊維のアルカリ/シリカ反応比は、石英ガラスにおけるアルカリ/シリカ反応比(0.04)の約1.35倍とした。また、Tガラス繊維の組成(表-1参照)のうち65.1%が反応性シリカ成分であるので、単位体積当たりのシリカ成分量は 23.9mol/l ($2,200/60 \times 0.651$, $2,200 \text{g/l}$; SiO_2 の比重 60; SiO_2 の分子量) である。よって、有効消費アルカリ容量は、 $0.04 \times 1.35 \times 23.9 = 1.30 \text{mol/l}$ となる。

5. 解析結果および考察

5.1 アルカリ濃度を变化させた場合の解析モデルの検証

図-2にアルカリ濃度を变化させた場合の繊維強度低下について示す。ここに示す解析値は拡散係数がアルカリの濃度の影響を受けないものとし、温度40℃での拡散係数を使用した。また、繊維強度はアルカリと未反応部分の繊維強度が浸漬前の繊維強度と同じであると仮定し、式(1)によって算出される未反応半径 r を用いて算定した。実験値と解析値とは多少ばらつきはあるものの、十分解析によって強度低下を予測できるものと判断される。これは、アルカリ濃度を变化させた場合においてもガラス繊維へのアルカリの進行を拡散律速理論によって評価できることを示唆するものである。

5.2 温度変化が反応速度に与える影響

温度の反応速度に与える影響は、式(1)中の拡散係数の温度依存性に起因する。そこで、温度を变化させた場合の実験結果(図-3)から各温度条件での拡散係数を逆解析によって求め、式(2)に示すアレニウス式によって評価可能であるか検討した。

$$\log_{10} k = \{-E/(R \cdot T)\} + \log_{10} F \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、 k : 反応速度定数 F : 頻度因子 E : 活性化エネルギー
 R : 気体定数 T : 絶対温度

表-3には、逆解析によって算定した各温度における拡散係数を示す。さらに、表-3の拡散係数を用いて式(2)より評価したものを図-4に示す。この図から明らかなように、逆解析によって求めた拡散係数と温度はアレニウスの関係において良好な直線関係を示しており、また、直線式より求められる活性化エネルギーは 6.1kcal/mol であることから、本解析モ

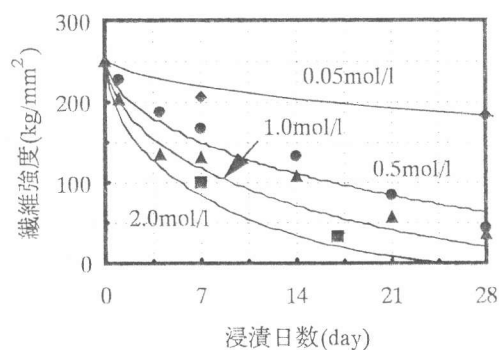


図-2 濃度の違いによる強度変化

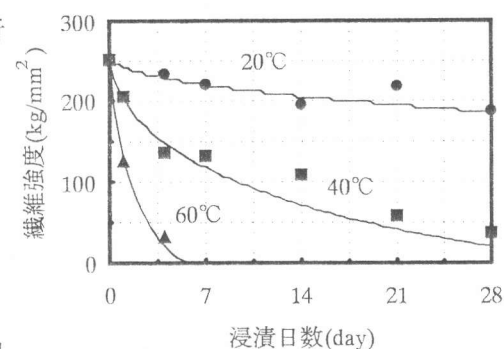


図-3 温度の違いによる強度変化

表-3 拡散係数($\times 10^{-9} \text{mm}^2/\text{hr}$)の温度依存性

20℃	40℃	60℃
1.020	9.988	18.14

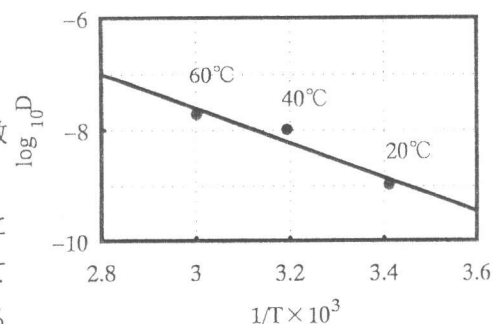


図-4 アレニウスプロット

デルにおける温度の影響をアレニウス式によって評価できることが明らかとなった。

5.3 実環境におけるガラス繊維の劣化予測

表-4には、促進試験による劣化の程度に相当する実環境下での劣化年数を解析によって予測した結果を示す。ここに示す実環境とはコンクリート中を想定したもので、環境温度が20℃、アルカリ濃度がpH値で12.7である。例えば、劣化促進試験による28日劣化は、実環境下では約21年に相当し、その強度低下率が92%と予測できるものである。

表-4 実環境下での劣化予測

劣化促進試験における浸漬期間 (day)	実環境下での劣化予測年数 (year)	強度低下率 (%)
1	0.7	19
4	3.0	41
7	5.2	52
14	11.3	72
21	15.9	83
28	20.9	92
42	33.8	100

設定温度40℃	設定温度20℃
pH=14.0	pH=12.7

6. 耐アルカリガラス繊維の耐アルカリ性

アルカリによる耐アルカリガラス繊維の劣化性状を確認するために、60℃の温度環境の中でアルカリ濃度1mol/lのNaOH溶液に31日間浸漬した繊維の強度をTガラス繊維と同様な試験方法で測定し、さらにSEMによる観察を行った。浸漬前の繊維強度は156kgf/mm²であったが、浸漬後の繊維強度は93kgf/mm²となり約40%低下することが明らかとなった。写真-3に浸漬前および浸漬後の繊維のSEM像を示すが、繊維はアルカリによって明らかに浸食されていることが確認される。また、その劣化性状はTガラス繊維と同じように、強度を有しないアルカリ反応層と強度有する未反応層とに分かれているのが確認される。したがって、Tガラス繊維と同様な解析モデルを用いてこの劣化を定量化できると判断される。今後様々な劣化条件を加え、Tガラス繊維と同様に解析モデルの検証を行う必要がある。

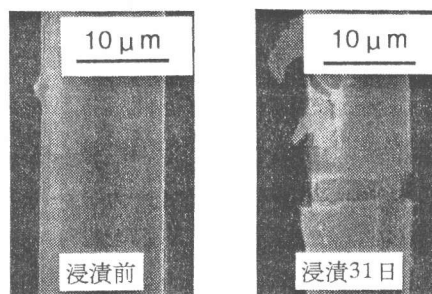


写真-3 耐アルカリガラスの劣化性状(×2,000)

7. ガラス繊維補強セメント(GRC)の耐久性評価

GRCは湿潤環境下に長期間さらされると、初期の優れた力学的特性が時間の進行とともに低下する。この耐久性の問題は一般に、ガラス繊維の耐アルカリ性の不足に起因するアルカリの侵食[5]と、ガラス繊維ストランド内部のフィラメント間および繊維-マトリックス界面領域へのCa(OH₂)の析出にともなう微視的構造の変化[6][7]の2つのメカニズムによって説明されている。しかし、本論文ではガラス繊維がアルカリによって劣化することでGRCの耐久性が低下するとし、アルカリによるガラス繊維の劣化予測式から計算される強度低下率から、長期的なGRCの曲げ強度の低下を予測できる計算式を提案した。

7.1 ガラス繊維補強セメント(GRC)の曲げ理論

一般に、繊維の複合材料は、マトリックスのひびわれ発生後の引張側応力分布が準塑性挙動を表わす。したがって、ここでは曲げによってGRC断面に生じる応力分布を、ひびわれ発生後、引張領域における応力分布の形状を長方形と仮定し、単純化して取り扱うことにする。ただし、破壊が最初にはりの圧縮縁で起きないことを条件とする。図-5にひびわれ発生後の応力分布を示す。

図-5(b)において、引張力と圧縮力の釣り合いに対して、 $T = C$

$$T = \sigma_t \cdot (d-x) = 1/2 \cdot \sigma_c \cdot x = C$$

ここで、 $\sigma_c = \alpha \cdot \sigma_t$ とおくと

$$x = 2d / (\alpha + 2)$$

また、曲げモーメントMは、

$$M = b/2 \cdot \sigma_c \cdot x \cdot (2/3 \cdot x + 1/2 \cdot (d-x))$$

したがって、曲げ強度 σ_B は、

$$\begin{aligned} \sigma_B &= M / I \cdot d/2 \\ &= \sigma_t \cdot (3\alpha + 8) \alpha / (\alpha + 2)^2 \\ &= \beta \cdot \sigma_t \quad \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

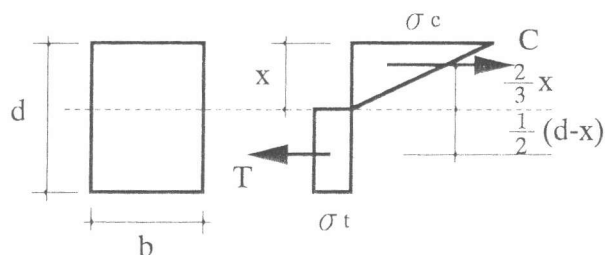


図-5 GRCの応力分布

7.2 曲げ強度の経時変化予測と既往の研究結果との比較

本論文では、GRCの引張耐力 σ_t は単純にマトリックスの引張耐力 σ_{ct} と繊維の引張耐力 σ_{ft} を加えたものと仮定する(図-6参照)。

図-6において、

$$\sigma_t = \sigma_{ct} + \sigma_{ft}$$

また、 σ_{ft} の経時変化は、ガラス繊維の劣化予測式から計算される強度低下率 $\gamma(t)$ を用いると

$$\sigma_t(t) = \sigma_{ct} + \sigma_{ft} \cdot \gamma(t)$$

したがって、式(3)より曲げ強度の経時変化は

$$\sigma_B(t) = (\sigma_{ct} + \sigma_{ft} \cdot \gamma(t)) \cdot \beta \quad \dots\dots\dots(4)$$

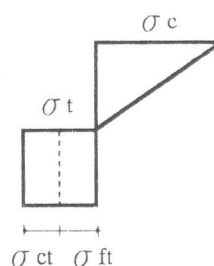


図-6 引張耐力の分担

ここで、B. A. Proctorらによって行われた、促進養生したGRC供試体の曲げ強度試験結果[2]と式(4)によって解析した結果を図-7に示す。図の実験値は、アレニウスの関係を用いて、標準温度20℃に換算したものである。なお、表-5に初期の強度特性[2]を示すが、ここから解析に必要な係数を決定した。即ち、 $\sigma_c = 60\text{MPa}$ 、 $\sigma_t = 17\text{MPa}$ 、 $\alpha = \sigma_c / \sigma_t = 3.53$ 、 $\beta = 2.15$ 、 $\sigma_{ct} = 1/10 \cdot \sigma_c = 6.0\text{MPa}$ である。また、GRCに使用されたガラス繊維は耐アルカリガラス繊維であるが、6章で述べたように耐アルカリガラス繊維はTガラス繊維と同様な劣化形態を生じることから、ここでは、一例として表

表-5 GRCの材料特性

PROCESS		SPRAY DEWATERED
Dry bulk density	t/m ³	2.0 - 2.05
Compressive strength	MPa	60 - 100
Modulus	GPa	13 - 25
Impact strength	Nmm/mm ²	11 - 25
Poisson's Raitio		0.24
Bending;		
LOP	MPa	9 - 13
MOR	MPa	28 - 42
Direct Tension;		
BOP	MPa	7 - 9
Strain to failure	%	10 - 17
Shear;		0.7 - 1.3
In-plane	MPa	
Interlaminar	MPa	10 - 17
		3 - 5

-4のTガラス繊維の強度低下率を使用し計算するものとする。図中において、材令34年以降の解析結果によるとGRCの曲げ強度は低下しないことになる。これは、ガラス繊維がアルカリによって完全に消失してしまうことを意味し、それ以降はマトリックスのみの曲げ耐力となる。この傾向は実験結果においても生じており、このことから、長期期間によるGRCの力学的特性の低下は、アルカリによるガラス繊維の劣化に起因すると考えられる。また、本解析による曲げ強度の低下は、繊維とマトリックスの不着性状および繊維の配列等を考慮していないこと、解析に使用した繊維の劣化速度が耐アルカリガラス繊維と異なること等から、実験で得られた曲げ強度の低下の傾向を完全には模擬していないが、図-7に示すようにGRCの長期的な曲げ強度を推定するには、本論文で提案した曲げ理論を用いることで十分評価可能であると判断される。

8. 結論

本研究は、短繊維及び連続繊維補強材として利用されるガラス繊維の耐アルカリ性を明らかにし、アルカリによる劣化の進行を定量的に評価することを目的とした。また、ガラス繊維補強セメントの劣化をガラス繊維の耐アルカリ性不足によるものとして、その劣化予測を行なった。以下にその結論をまとめる。

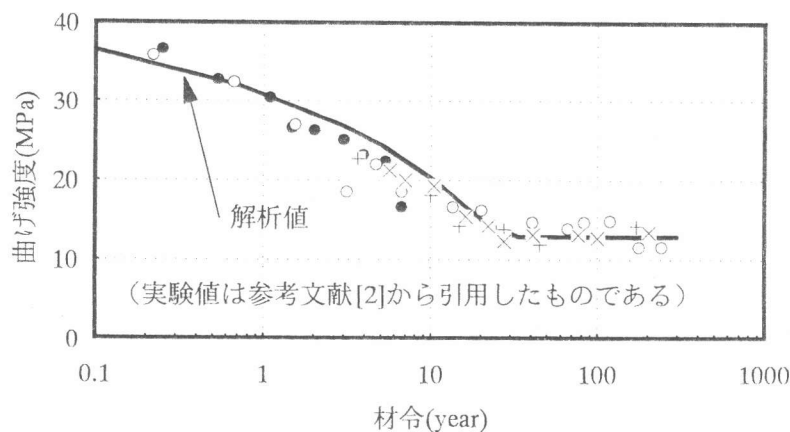


図-7 標準温度20℃に換算されたGRCの曲げ強度変化

- (1) アルカリによるTガラス繊維の劣化は、アルカリとガラス繊維中のシリカ成分が反応し、強度を有しないアルカリ反応生成物を形成するためで、その反応は繊維表面から内部へ時間とともに進行し、強度を有する未反応部分が減少するためである。また、劣化速度は異なるものの耐アルカリガラス繊維においても同様な劣化形態を生じることが明らかとなった。
- (2) この反応を定量化するために、繊維中の反応性シリカ量を考慮して導入した有効消費アルカリ容量を用いた拡散律速理論に基づくモデルを提案した。
- (3) ガラス繊維とアルカリとの反応の温度依存性は、アレニウスの関係に従う。また、アルカリ濃度を変化させた場合においても、拡散律速理論を用いた解析モデルによってアルカリの進行を予測できる。
- (4) GRCの長期期間における曲げ強度低下を、アルカリによるガラス繊維の劣化に起因するとして、Tガラス繊維自身の強度低下率の予測結果を用いて推定した。今後さらに、耐アルカリガラス繊維の耐アルカリ性を定量化し、GRCの曲げ強度の低下を推定する必要がある。

[参考文献]

- 1)連続繊維研究小委員会：連続繊維補強材の耐久性に関する考え方，連続繊維補強材のコンクリート構造物への適用，コンクリートライブラリー-72，土木学会，pp. 29-39，1992. 4
- 2)Proctor B. A.：The Development and Performance of Alkali Resistant Glass Fiber for Cement Reinforcement, Proceedings of the International Symposium on Fiber Reinforced Concrete, December 16-19, pp. 3-21, 1987
- 3)Hodhod and Uomoto：Evaluation of Tensile Strength of FRP with Aligned Continuous Fiber ADVANCED COMPOSITE IN BRIDGES AND STRUCTURES, pp. 63-72, 1992
- 4)魚本，西村，宮崎：プレストレスト用FRP緊張材の特性(6)，生産研究，第45巻5号，pp. 53-55，1993. 5
- 5)Litherland K. L and Proctor B. A.：The effect of matrix formulation, fiber content, and fiber composition on the durability of glass fiber reinforced concrete, Proc. of Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete, Sympo., P. C. I, pp. 124-135, 1985
- 6)P. Soroushian and A. Tlili：Durability Characteristics of Polymer-Modified Glass Fiber Reinforced Concrete, ACI Materials Journal, V. 90, No. 1, Jan. -Feb., pp. 40-49, 1993
- 7)五十嵐，川村：ガラス繊維補強コンクリートの微視的構造と耐久性，土木学会論文集，No. 451/V-17，pp. 215-224，1992. 8