

# 論文 ポリマーセメントモルタルの性状にセルロースナノファイバーとフライアッシュの混入が与える影響

清水 成<sup>\*1</sup>・横井 克則<sup>\*2</sup>・近藤 拓也<sup>\*3</sup>・浦本 豪一郎<sup>\*4</sup>

**要旨**：木材パルプなどの植物系繊維材料を原料に製造されるセルロースナノファイバーは、軽量かつ高強度という特性から様々な分野で使用拡大のための多くの研究が実施されている。本研究では、一般にコンクリート構造物の補修及び補強に使用されているポリマーセメントモルタルに、セルロースナノファイバー及び同様に消費拡大が望まれているフライアッシュを混入させ、フレッシュ性状、強度及び耐久性について検討した。その結果、セルロースナノファイバーを混入した配合において曲げ強度の増加、フライアッシュと併用することでフレッシュ性状及び初期強度の改善効果傾向が確認できた。

**キーワード**：セルロースナノファイバー、フライアッシュ、ポリマーセメントモルタル、SEM 観察

## 1. はじめに

高度経済成長期に建設されたわが国のコンクリート構造物を含む多数の社会基盤構造物は、近年になり劣化が多数見られはじめている。構造物の劣化は使用性への悪影響のみならず、コンクリートの剥離落下事故なども引き起こし、その事例は全国で散見されはじめ劣化への対策が重要視されるようになった。コンクリート構造物の劣化には塩害による鉄筋露出、凍害によるコンクリートの浮き及び剥離、地震などの想定を超えた外力及び疲労による破断などがあるが、いずれにしても経年劣化及び外部の劣化因子侵入による耐久性低下が多くみられているのが現状である。これらの対策は大きな社会的課題となっており、予防保全措置として部材の取り換えや、補修及び補強等としてポリマーセメントモルタル(以下、PCM と呼称する)などの補修材料を用いた断面修復工法が用いられている。これら使用されている PCM は各種劣化因子への抵抗性及び強度などの品質向上のために様々な研究がなされ、フライアッシュや短繊維などを混入させるなどの材料検討に関する研究報告が広くみられている<sup>1,2)</sup>。

一方、植物由来の繊維であるセルロースナノファイバー(以下、CNF と呼称する)は、セルロースをナノレベルまで解繊して得られる繊維状の物質であり、鋼鉄の5倍以上の強度、重量は1/5の軽さという性質を有している。原料がバイオマス材料であるため国内資源が豊富であることや、その優れた性質から、グリーンナノ材料として樹脂補強材及び増粘剤、コンクリート分野での使用など、幅広い開発研究が活発に行われている<sup>3,4)</sup>。

また、フライアッシュは石炭火力発電所から年間 1,200

万トンを超える量が副産されている石炭灰の大部分を占めており、利用拡大の観点からコンクリートの混和材料として使用されている。一般的にフライアッシュをコンクリートに使用することで水和熱の抑制、長期強度の増加、乾燥収縮の低減、作業性の向上、アルカリ骨材反応の抑制などが期待できるとされる<sup>5)</sup>。

そこで本研究では、次世代のグリーンナノ材料である CNF の使用用途拡大を図るとともに、同様に利用用途や消費の拡大が望まれているフライアッシュを混入した PCM の基礎物性を検討することとした。本研究は CNF を練混ぜ水に 0.3g/L, 1g/L を攪拌し混入させ、PCM の一部にフライアッシュを 5%, 10% で質量置換した。これにより、PCM の性状にフライアッシュ及び CNF の混入が与える影響を明確にすることを目的とした。フライアッシュの置換方法は、セメントと置換する内割、細骨材と置換する外割、セメント及び細骨材双方を置換する内外割の3パターンがある<sup>5)</sup>が、本研究では内外割で用いた。

本研究では、フレッシュ性状、強度及び耐久性の確認として、スランプ試験、フロー試験、空気量試験、圧縮強度試験、曲げ強度試験、長さ変化試験、促進中性化試験の計7種類を行った。圧縮及び曲げ強度試験では、気中養生と水中養生の2種で実施し、佐々木らの研究成果である CNF を混入させたコンクリートを気中養生した場合の強度増加<sup>3)</sup>が PCM に CNF を混入した場合でも同様に確認できるかを検討した。また、上記試験に加え、供試体内部での CNF の状態を確認するために SEM 観察及びエネルギー分散形 X 線分析装置 (EDS) による元素分析を実施した。

\*1 高知工業高等専門学校 建設工学専攻 (学生会員)

\*2 高知工業高等専門学校 ソーシャルデザイン工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

\*3 高知工業高等専門学校 ソーシャルデザイン工学科 准教授 博士 (工学) (正会員)

\*4 高知大学 海洋コア総合研究センター 講師 博士 (理学)

## 2. 使用材料及び試験方法

### 2.1 使用材料

本研究のベースとなる PCM は、著者らが研究開発に協力し、現在は市販され、一般の補修補強工事に用いられているものを使用した<sup>6)</sup>。この PCM の原料と質量比を表-1 に示す。使用した CNF は、広葉樹を原料とした化学パルプから製造した水分液体(濃度 3wt%)で写真-1 に示すとおりである。使用したフライアッシュは JIS 規格品のフライアッシュ 2 種(密度 2.29g/cm<sup>3</sup>, 比表面積 3,260cm<sup>2</sup>/g)である。



写真-1 CNF の外観

### 2.2 配合設計

本研究で使用した配合を表-2 に示す。PCM のみの配合を N, N に CNF とフライアッシュをそれぞれの割合で混入したものを CNF(1L 当たりの混入量記載), FA(置換率)とし, CNF 及び FA を共に混入した配合は CNF(1L 当たりの混入量)FA(置換率)とした。W/B は全配合で同様であり, フライアッシュは内外割で置換率は 5%及び 10%とした。

### 2.3 試験方法

#### (1) フレッシュ性状の確認

フロー試験は, JIS R 5201 の箇条 12 に, スランプ試験は高さ 150mm のスランプコーンを用いて JIS A 1171 6.3 に, 空気量試験は JIS A 1128 に準じて行った。

#### (2) 促進中性化試験

促進中性化試験は JIS A 1171 に準じて, 供試体脱型後に水温 20±2℃の養生槽で 5 日間の水中養生を行った後, 温度 20±2℃, 相対湿度 60±5%の恒温恒湿室で 21 日間静置した。供試体には 40×40×160mm の角柱供試体を使用した。また, 所定の養生 3 日前に打設面とその裏面, 40×40mm の正方形面 2 面の計 4 面をエポキシ樹脂塗料の下塗り材を 2 回塗布後, 防水剤を 2 回塗布した。養生後, 温度 20±2℃, 相対湿度 60±5%, 二酸化炭素濃度 5±0.2%の促進中性化試験槽に入れ, そこから 1, 4, 8, 13 週後に角柱供試体を端から 40mm ずつ切断し, フェノールフタレイン液を用いて, 中性化深さの測定を行った。

#### (3) 長さ変化試験

長さ変化試験は JIS A 1129-2 に準じて行った。試験に用いた供試体は, 脱型後, 材齢 7 日まで水温 20±2℃の養生槽で水中養生を行った 40×40×160mm の角柱供試体に, 打設面を側面とした裏表にゲージプラグを貼り付け, 温度 20±2℃, 相対湿度 60±5%の恒温恒湿室で静置

した。ゲージプラグを取り付けた日を初期値として, コンタクトストレインゲージで基長測定を行い, その後 7, 14, 28, 56, 91, 126, 182 日に測定を行った。

#### (4) 曲げ及び圧縮強度試験

曲げ強度試験は, JIS A 1171 に記載されている通り, JIS R 5201 の 11.6 及び 11.7 に規定する方法で実施し, 圧縮強度試験は, 曲げ試験直後に曲げ試験後の供試体の折片を用いて実施した。供試体は 40×40×160mm の角柱供試体を使用し, 材齢 7, 28, 91 日で試験を実施した。養生は, 脱型後所定の材齢になるまで水温 20±2℃の養生槽で水中養生を行ったもの, 温度 20±2℃, 相対湿度 60±5%の恒温恒湿室で気中養生した 2 種で実施した。

#### (5) SEM 観察

SEM 観察は, 高知大学海洋コアセンター設置の走査電子顕微鏡を用い, CNF 単体と供試体内の CNF を観察した。観察準備として, CNF 単体は自然乾燥させた。供試体試料は観察面を 10×10mm 程度に切り出し, 精密研磨, 超音波洗浄後, 供試体水分が蒸発するまで乾燥炉に静置した。観察前に白金を蒸着させた。観察では, CNF の組織観察を行うと共に, エネルギー分散形 X 線分析装置(EDS)による元素分析も併用し, 組成的特徴を加味して CNF を確認した。

表-1 PCM の原料と質量比

原料名	材料(質量)比(%)
普通セメント	21.8
天然砂	30.2
珪砂	18.5
炭酸カルシウム	22.8
ポリマーを含む副原料	6.7

表-2 配合表

	N	CNF0.3	CNF1	FA5	CNF0.3FA5	CNF1FA5	FA10	CNF0.3FA10	CNF1FA10
PCM(g/L)	1582			1503			1424		
Fly ash(II)(g/L)	0			79			158		
Water(g/L)	226	225.7	225	226	225.7	225	226	225.7	225
CNF(g/L)	0	0.3	1	0	0.3	1	0	0.3	1

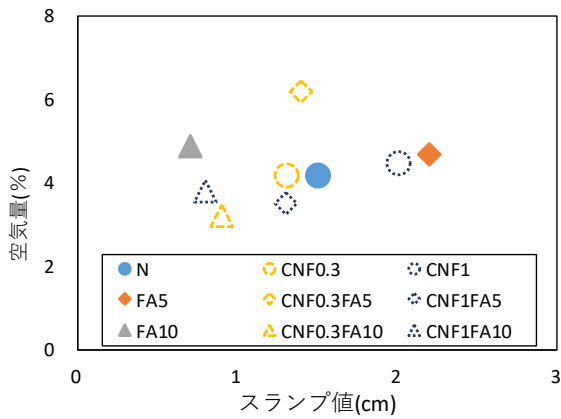


図-1 スランプ及び空気量試験結果

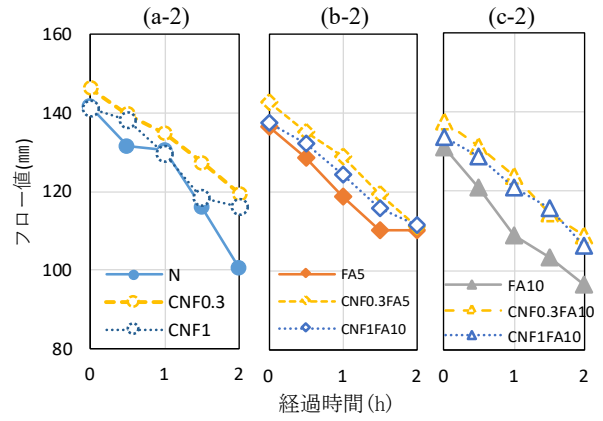


図-2 フロー値の経時的変化

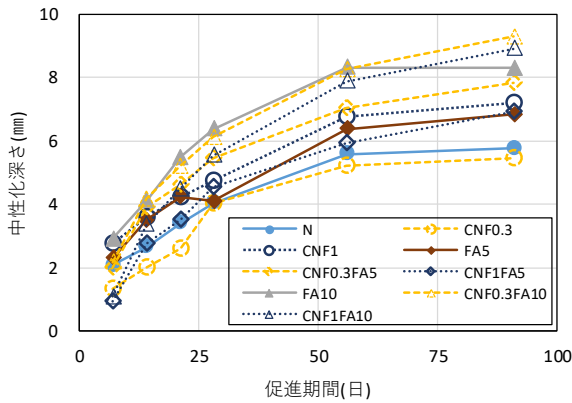


図-3 促進中性化試験結果

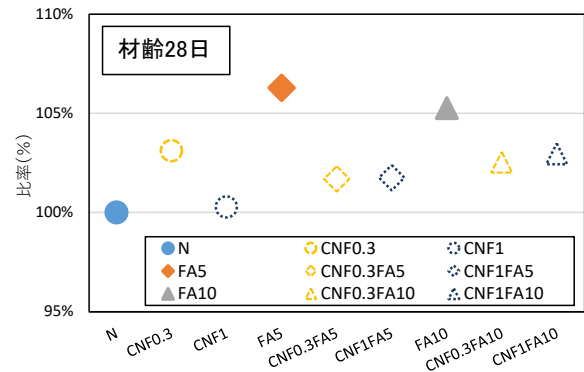


図-4 長さ変化試験結果

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 フレッシュ性状

スランプ及び空気量試験の結果を図-1 に示す。フライアッシュと CNF を併用した場合に CNF0.3FA5 を除いて空気量が低下する傾向が見られたが、スランプ値には大きな影響はない。

フロー値の経時的変化を図-2 に示す。フライアッシュを混入させることでフロー値の低下が確認された。その低下率はフライアッシュの混入量に比例しており、混入量 5% で約 3.7%、10% で約 7.4% である。(a-2) より、CNF を 0.3g/L 混入した場合は、N と比較するとフロー値が大きくなる傾向が見られた。これは、CNF の有するチキントロピー性<sup>9)</sup>による効果であると考えられるが、本研究内での改善効果は CNF 混入量 1.0g/L と比較し 0.3g/L の配合が大きい傾向が見られたため、チキントロピー性の発現は CNF 混入量に比例しないと考えられる。今後、チキントロピー性の発現によりフレッシュ性状の改善効果が得られる適正な CNF 混入量の範囲の検討が必要である。練上がり直後から 2 時間経過後までのフロー値低下率は N が約 29%、CNF 混入配合はいずれも約 18% であるが、CNF を 0.3g/L 及び 1.0g/L 混入した場合、N に対して約 16~20%、FA10 に対して約 10% の低下を抑制することが確認できた。(b-2)、(c-2) より、CNF とフライアッ

シュの併用で、フライアッシュのみの配合と比較しフロー値の低下量を抑制する傾向が見られた。CNF 併用によるフロー値の低下抑制効果により、練上がりから 2 時間経過するまでのフロー値は CNF0.3FA5 及び CNF1FA5 では N と同等、CNF0.3FA10 及び CNF1FA10 では FA5 と同等の値が得られた。これにより、PCM にフライアッシュを混入させたことによるフロー値の低下は CNF と併用することで大幅に改善できると考えられる。

#### 3.2 促進中性化深さ

促進中性化試験の結果を図-3 に示す。フライアッシュを混入した配合の中性化深さは、N と比較し中性化深さが増加する傾向が見られた。これは、フライアッシュの持つポゾラン反応性により水酸化カルシウムの消費量が増すことで pH が低下するためであると考えられる。CNF を混入した場合は、その混入率が 1.0g/L の時に中性化深さが増加する傾向が見られた。CNF とフライアッシュの併用配合では、フライアッシュのみの混入配合と比較して材齢 91 日時点で約 10% の中性化深さの増加傾向が見られた。

#### 3.3 長さ変化試験

長さ変化試験の結果を図-4 に示す。フライアッシュを混入した配合を除いて、N と比較してその差が 3% 以内の乾燥収縮量を示す結果となった。

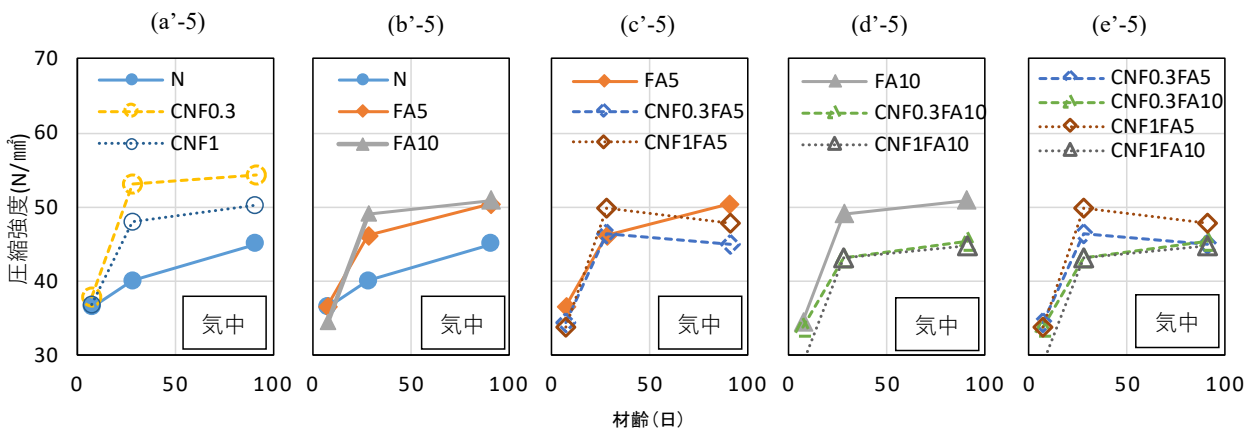
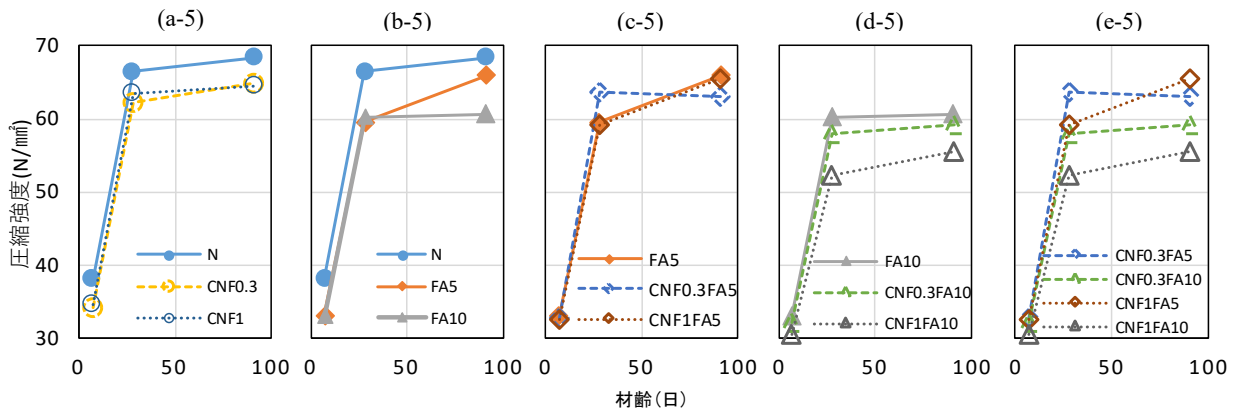


圖-5 壓縮強度試驗結果

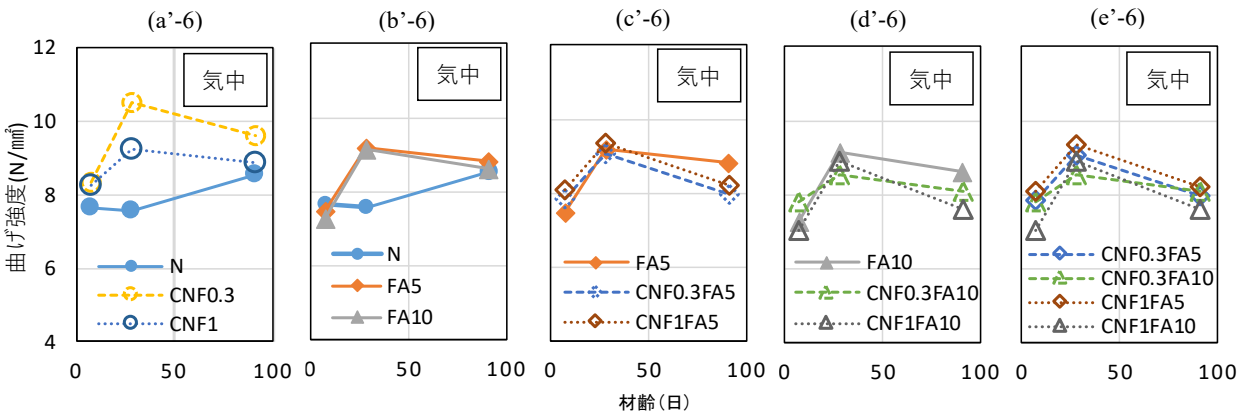
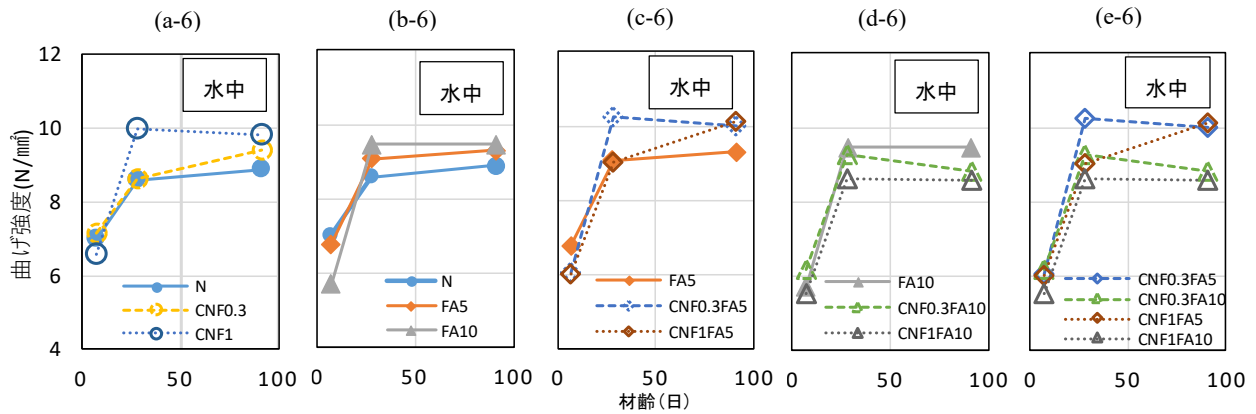


圖-6 曲げ強度試驗結果

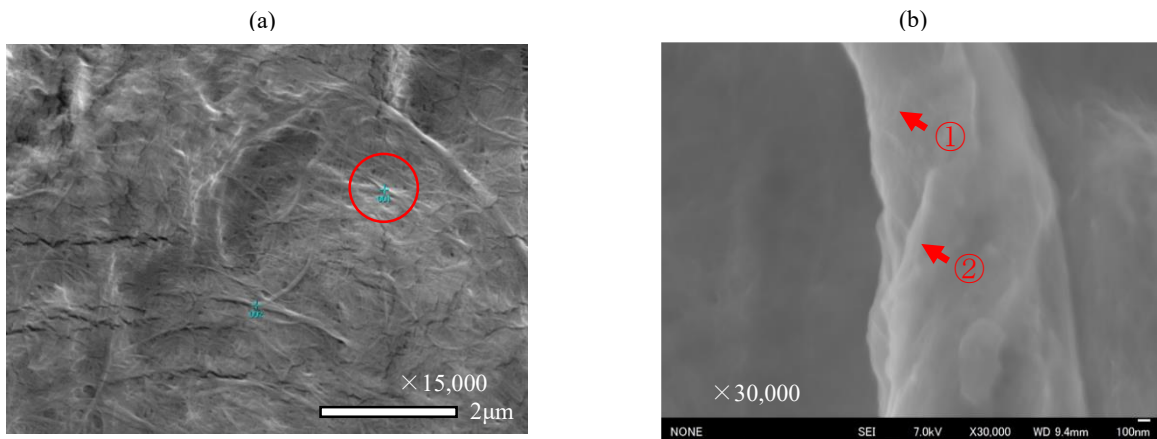


写真-2 CNFの外観のSEM観察結果

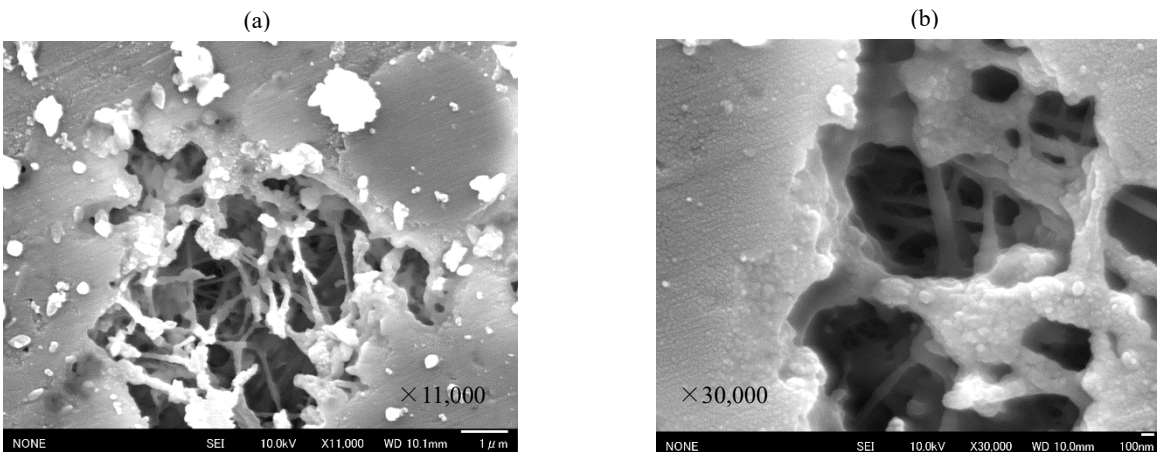


写真-3 供試体内部のCNFのSEM観察結果

FA5 及び FA10 では、N に対し収縮量が約 5~6%増加するが、CNF を併用した場合は FA5 及び FA10 と比較して N に対する収縮量が半分以下になる傾向が見られた。フライアッシュと併用することで一定の乾燥収縮量の抑制に寄与すると考えられるが、CNF のみの混入配合は N よりも小さい値を示しておらず、CNF のみの使用が収縮量の抑制へ与える影響は小さいと考えられる。

### 3.4 圧縮強度

各種養生条件での圧縮強度試験結果を図-5 に示す。(a-5)より CNF を混入した配合では N と比較し、約 4~6%の強度低下が確認され、CNF 混入が強度に与える効果は小さいと考えられる。(b-5)より、フライアッシュを混入した配合では N と比較すると初期強度低下傾向がみられたが、これはフライアッシュを置換したことによりセメント量が減少したためであると考えられる。(c-5)、(d-5)及び(e-5)より、CNF0.3FA5 を除く配合で長期強度は増進しており、フライアッシュのポゾラン反応は CNF に阻害されることなく発現することが確認されたが、CNF 併用による圧縮強度増加効果は小さいと考えられる。CNF0.3FA5 は空気量試験結果でも示したように、他の CNF とフライアッシュの併用配合と比較し、異なった傾向を示しているため今後さらなる検討が必要である。

気中養生では、水中養生時の傾向とは変わり CNF 混入

配合である CNF0.3 及び 1.0 において大幅な強度増加が見られ、その増加率は材齢 28 日で N に対して約 20~30% である。また、(c-5)及び (e'-5)から、FA5 に対して水中養生時には CNF を 0.3g/L、気中養生時には CNF を 1.0g/L 併用させた場合に材齢 28 日での低下量を改善できる傾向が示された。

### 3.5 曲げ強度

各種養生条件での曲げ強度試験結果を図-6 に示す。(a-6)より、CNF を混入した場合、材齢 28 日においていずれの配合でも N に対し同等もしくはそれ以上の強度が確認され、その増加率は最大で約 16%であった。CNF 混入に伴い強度が増加していることから、曲げ強度は CNF 混入に大影響を受けると考えられる。圧縮強度の試験結果と同様に気中養生では顕著な強度増加が見られ、CNF0.3 及び 1.0 の強度増加率は、材齢 28 日時点で N に対して順に約 39%、約 23%であった。水中養生を実施した N の強度(8.59N/mm<sup>2</sup>)と比較しても、強度は順に約 18%、約 8%上回っており十分な強度発現であると考えられる。水中養生に比べ、気中養生などの乾燥環境下において強度発現が顕著にみられる傾向は既往の報告と一致しており、佐々木らはひび割れ発生応力が増加したことによるひび割れ抵抗性が向上したためと考察している<sup>3)</sup>。CNF とフライアッシュの併用では、FA5 の配合(c-6)で水中養

生時の初期強度改善が見られたが、その効果発生挙動は CNF1.0 で見られなかった。

### 3.6 SEM 観察

写真-2 及び写真-3 に SEM にて観察及び記録した CNF の様子を示す。写真 2-(a) は、自然乾燥させた CNF 単体で、ファイバーが絡まった状態で観察された。また、更なる高倍率観察(写真 2-(b))では数百 nm の繊維中(①)に、更に細い筋状のもの(②)が確認できた。一方、これ以上の倍率での観察は電子線による CNF の歪みが発生したため、今回は実施しなかった。写真 3-(a) は供試体内部の CNF と推定した箇所である。CNF の確認は形態観察と EDS 元素分析で実施した。EDS では、測定箇所の元素質量比の違いを確認し、検討した元素は CNF の主要構成元素の炭素とした。CNF 単体、CNF 露出外箇所(PCM のみの部分)、CNF の露出する空隙で観察・分析したところ、繊維状組織の領域で炭素質量比が高く、CNF と判断した。また、供試体内の CNF の繊維幅は 20~数 100nm で、写真-2 の CNF 単体の観察結果と類似することも、上記の観察・分析結果を支持する。本観察で確認された CNF は写真 3-(b) のようにモルタルの空隙箇所で多く確認でき、空隙内では網目状に架橋組織を形成していた。これらの観察から、繊維が空隙を架橋作用によって補強し、曲げ強度の増加に寄与したものと考えられる。

### 4. まとめ

本研究の使用材料である CNF は練混ぜ水に 0.3g/L 及び 1g/L を置換し攪拌させ、フライアッシュは PCM の一部に 5%及び 10%で質量置換することで用いた。フライアッシュの置換率の違いが CNF を混入した PCM へ与える影響を明確にすること及び本研究の範囲内で CNF とフライアッシュの適切な配合を検討することを目的に各種配合で比較検討した。

本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) フライアッシュを混入した PCM のフロー値は N と比較して低下する傾向にあり、その低下率は置換率 5%で約 3.7%、10%で約 7.4%となった。CNF を 0.3g/L 及び 1.0g/L 混入することで、2 時間後のフロー値は N に対して約 16~20%、FA10 に対して約 10%の低下を抑制することが確認できた。
- (2) CNF とフライアッシュを併用することで、練上がりから 2 時間経過するまでのフロー値の低下を抑制できる傾向が確認できた。
- (3) CNF とフライアッシュを併用する場合、中性化速度が増加するため W/B やフライアッシュの置換率の

上限設定の検討が必要である。

- (4) PCM にフライアッシュを混入すると、材齢 28 日において N 比較で乾燥収縮量が約 5~6%増加するが、CNF と併用すると、フライアッシュのみの混入配合と比較し、N に対する収縮量が半分以下となる収縮抑制効果が得られた。
- (5) PCM に CNF を混入させ水中養生をした場合、圧縮強度に与える影響は小さいが、曲げ強度は最大で約 16%の増加傾向にあった。
- (6) PCM に CNF を混入させ気中養生した場合、圧縮及び曲げ強度が大幅に増加する。その増加率は曲げ強度に顕著に現れ、最大で約 39%であった。
- (7) CNF は供試体内部の空隙部分で架橋作用をもたらす、強度発現に寄与していると考えられる。

### 謝辞

本研究の実施にあたり、大王製紙株式会社よりセルローズナノファイバーの提供をいただいた。また、株式会社羽根産業社の佃幸壽より PCM の提供と貴重なご意見をいただいた。ここに感謝の意を表する。

### 参考文献

- 1) 矢島典明, 渡辺修吉, 渡久地政義, 武内 浩: フライアッシュを用いたポリマーセメントモルタルによる補修実績について, 土木学会年次学術講演会講演概要集, VoL.65, pp.773-774, 2010
- 2) 海野太貴他: 短繊維を混入させた PCM 吹き付け工法の RC 梁への補強効果, 土木学会年次学術講演会講演概要集, VoL.72, pp.991-992, 2017
- 3) 佐々木亘, 谷口秀明, 佐々木寛人, 大川淳也: セルローズナノファイバーを混入したコンクリートの基礎的特性, プレストレストコンクリート工学会, VoL.27, pp.307-310, 2018
- 4) 河崎雅行: セルローズナノファイバーの実用化に向けた検討, 紙パ技協誌 69(1), 54-57, 2015
- 5) 土木学会四国支部: 四国版フライアッシュを結合材として用いたコンクリートの配合設計・施工指針, 2016.9
- 6) 井上恭一, 横井克則, 近藤拓也, 山田悠二, 佃幸壽: ポリマーセメントモルタルの品質向上に関する実験的検討, 土木学会年次学術講演会講演概要集, VoL.72, pp.989-990, 2017
- 7) 矢野浩之: 木の国ニッポンの資源, 森林科学, VoL.81, pp3-6, 2017