

論文 ナノからマクロサイズ繊維を複合混入した FRCC の力学特性の評価

東理 実優^{*1}・三浦 大樹^{*2}・Steve W.M Supit^{*3}・西脇 智哉^{*4}

要旨：セメント系材料の靱性向上を目的に使用される補強繊維には、鋼繊維や合成繊維などの材質や力学特性・サイズ・形状など多様なものがあり、これらを複数種類組み合わせることで、より高い力学特性を示すことが確認されている。本研究では、セメント系材料に適用可能な補強繊維として最も小さいナノ繊維であるセルロースナノファイバーと、より大きな繊維を複合使用することによる力学特性の変化を評価した。その結果、マクロ、メゾレベルの繊維を単独で混入するよりもナノレベルの繊維であるセルロースナノファイバーと複合して用いることで、より高い引抜特性や曲げ特性を示すことが確認された。

キーワード：繊維補強, セルロースナノファイバー, 複合効果, 引抜特性, 曲げ特性

1. はじめに

コンクリートやモルタルのようなセメント系材料は、高い圧縮強度に対し、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、補強材として繊維を混入した材料が繊維補強セメント系複合材料 (Fiber Reinforced Cementitious Composites, 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 (Ultra-High Performance FRCC, 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 に引張荷重が作用すると、単独のひび割れが発生・拡大し破壊に至る。一方で、マクロレベルからミクロレベルの繊維まで、大きさや性質の異なる繊維を適切に組み合わせることで混入したハイブリッド型 FRCC³⁾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することで、微細なひび割れが分散して形成されるなど、力学特性の大きな改善が期待される。

FRCC に適用可能な繊維の中で、最も小さいナノ繊維の 1 つとして、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、高アスペクト比といった特徴がある。既往の研究⁵⁾⁶⁾では、CNF をセメント系材料に混入することで、曲げ特性などにおいて力学特性の向上が確認されている。また、CNF と同様の木質繊維をミクロレベルまで微細化した繊維であるミクロフィブリルセルロース (以下, MFC) についても、補強繊維として使用できる。

そこで本研究では、木質ナノ繊維の CNF について、ミクロ繊維 (MFC)、メゾ・マクロ繊維 (鋼繊維) を組み合

わせて混入することによる複合効果を確認するため、力学試験を行ない FRCC の力学特性を評価した。

2. 実験概要

本研究では、UHP-FRCC となるモルタルにより試験体を作製した。力学試験は、ミクロレベルでの力学挙動に着目し、モルタルマトリクスに埋め込まれたマクロ繊維とナノ繊維を含むマトリクスの付着特性を評価する単繊維引抜試験⁷⁾⁸⁾を行なった。また、マクロレベルでの力学挙動に着目し、曲げ試験を行なった。加えて、基本的な力学特性の評価として圧縮試験も実施した。その他、マトリクス中での各種繊維の分散状態を確認するために走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下, SEM) により観察を行なった。

2.1 使用材料および配 (調) 合

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), シリカフューム (SF, 密度: 2.25 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) である。使用した繊維は、ナノ繊維の CNF (密度: 1.5 g/cm³, 繊維長 ≤ 1 μm, 繊維径: 3 nm), ミクロ繊維の 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

*1 東北大学大学院 工学研究科都市・建築学専攻 (学生会員)

*2 東北電力株式会社 女川原子力発電所土木建築部 (建築) 修士 (工学)

*3 マナド州立工科大学 土木工学科 講師 Ph.D.

*4 東北大学大学院 工学研究科都市・建築学専攻 准教授 博士 (工学) (正会員)

表-1 配（調）合表（wt.%）

	C	SF	W	SP	D	S	CNF	MFC-I	MFC-II	OL (vol.%)	HDR (vol.%)	圧縮	引抜	曲げ
Control	82	18	14.8	1.2	0.02	35	—	—	—	—	—	○	○	○
CNF							0.005	—	—	—	—	○	○	○
MFCI							—	0.005	—	—	—	○	○	—
MFCII							—	—	0.005	—	—	○	○	—
C-M							0.005	0.005	0.005	—	—	○	○	○
OL-HDR							—	—	—	1.0	1.5	○	—	○
C-M- OL-HDR							0.005	0.005	0.005	1.0	1.5	○	—	○

手動で振り混ぜて分散させた。

用いた配（調）合を表-1に示す。既往の研究⁷⁾を参考に決定し、水結合材比は16%とした。ただし、鋼繊維のみ体積割合で表示している。練混ぜには、容量5Lのオムニミキサーを用いた。セメント、珪砂を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分間練混ぜた。練混ぜ後のモルタルフローはControlの250mmと同程度であった。打込みは型枠に2層詰め、各層を突き棒で均等に突き、型枠の周囲を木槌で叩いて締固めた。打込み後の試験体は、養生室（室温：20℃、相対湿度：90%以上）で気中養生とした。48～72時間の気中養生を経て脱型した後、蒸気養生（90℃、48時間）を施し、材齢7日で力学試験を行なった。

2.2 実験方法

(1) 圧縮試験

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

(2) 単繊維引抜試験

試験体は、図-1(a)、(b)に示すような30×30×15mmの直方体形状のモルタルとし、1本のHDRが埋め込み角度0°および45°で埋め込まれている。試験の際には、図-2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み込んだ上で万力により緊結し、これをチャックに固定した。試験体は試験機に固定されている金属板に押し当てる形で固定し、繊維を鉛直方向に引き抜いた。試験機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：30kN）を使用し、引抜速度は1.0mm/minで試験を行なった。

(3) SEM 観察

CNF および MFC を混入したセメントペーストについて、SEM（JSM-6500F、JEOL 日本電子株式会社製）を用いて、マトリクス中における繊維の分散状態を確認した。併せて、エネルギー分散型 X 線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometry、以下、EDS）によって元素分析を行なった。ここでは、CNF および MFC の主成分である炭素（C）のピークに着目して、これらの木質系繊維であるかの判定を行なった。

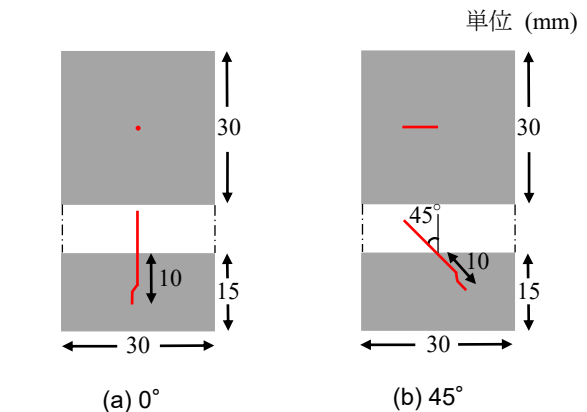


図-1 引抜試験体形状

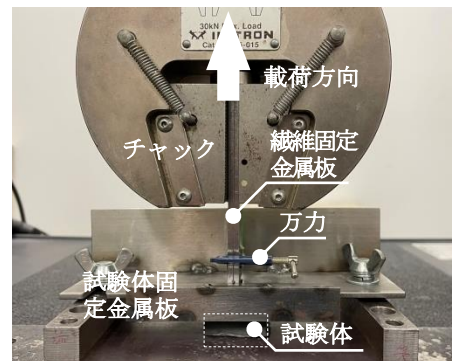
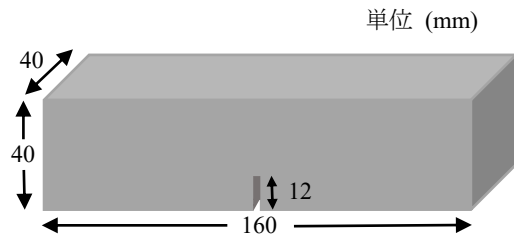


図-2 引抜試験方法

て、SEM（JSM-6500F、JEOL 日本電子株式会社製）を用いて、マトリクス中における繊維の分散状態を確認した。併せて、エネルギー分散型 X 線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometry、以下、EDS）によって元素分析を行なった。ここでは、CNF および MFC の主成分である炭素（C）のピークに着目して、これらの木質系繊維であるかの判定を行なった。

(4) 曲げ試験

JCI 規準、JCI-S-001-2003「切欠きはりをを用いたコンクリートの破壊エネルギー試験方法」を参考に試験を行なった。試験体は、図-3(a)に示すような40×40×160mmの直方体に深さ12mmの切欠きを入れたものである。試験は、図-3(b)のように切欠き部分に治具とクリップゲ



(a) 試験体形状



(b) 試験方法

図-3 曲げ試験方法

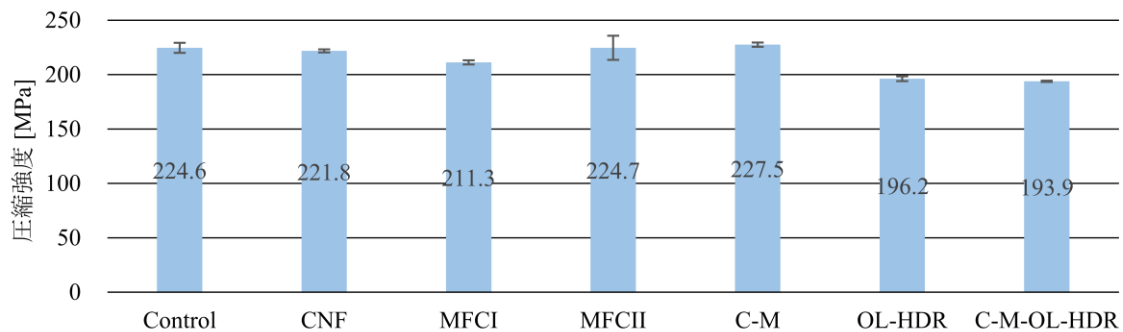


図-4 圧縮強度

ージを取り付け、3点曲げ試験を行なった。試験機に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。

3. 結果および考察

3.1 圧縮試験

圧縮試験の結果について、図-4 にそれぞれのシリーズの圧縮強度を示す。図中のエラーバーは標準偏差である。マイクロ繊維を混入させたシリーズについては、211.3 MPa ~ 227.5 MPa となり、Control の 224.6 MPa と概ね同程度となった。また、メゾ、マクロ繊維の鋼繊維を混入させたシリーズについては 196.2 MPa, 193.9 MPa となり、Control と比較すると圧縮強度が若干低下する傾向があるものの、概ね同程度の水準であった。以上のことから、繊維補強による効果はほとんどないと考えられる^{7),10)}。

3.2 単繊維引抜試験

(1) 0°試験

単繊維引抜試験の埋め込み角度が 0°の結果について、縦軸に引抜荷重、横軸に引抜量を示したグラフを図-5 に示す。グラフ中の細線は各試験体におけるすべての結果、太線は各シリーズにおける平均のグラフである。なお、図中の×印は試験の途中で引抜繊維の HDR が破断した試験体の結果を示している。CNF, MFCI, MFCII は、図-5 (b) ~ (d), (f) に示すように、図-5 (a) の Control と比較して、すべてのシリーズで最大引抜荷重の若干の増

加が見られた。また、最大引抜荷重後の挙動については、図-5 (b), (f) に示すように、CNF は、図-5 (a) の Control と比較してほとんど同じであった。一方で、図-5 (c), (d), (f) に示すように MFCI, MFCII は、Control と比較して、荷重変位曲線下の面積で表される靱性についても若干の向上が見られた。この一方で、これらの変化の幅は限定的であり、繊維による補強効果は顕著なものとは言い難い。しかしながら、図-5 (e) に示す C-M は、図-5 (a) ~ (d) の Control, CNF, MFCI, MFCII と比較して、最大引抜荷重および靱性が大きく向上することが確認された。この結果は、大きさの異なる CNF と MFC が、それぞれのサイズに対応したナノ、マイクロサイズのひび割れを架橋したことによる相乗効果⁷⁾と考えられる。

(2) 45°試験

埋め込み角度が 45°の結果について、縦軸に引抜荷重、横軸に引抜量を示したグラフを図-6 に示す。グラフ中の細線、太線、×印は図-5 と同様である。埋め込み角度が 0°の場合と同様に、CNF, MFCI, MFCII は、図-6 (b) ~ (d), (f) に示すように、図-6 (a) の Control と比較して、すべてのシリーズで最大引抜荷重の若干の増加が見られた。また、靱性についても同様に、CNF, MFCI, MFCII は Control と比較して、マイクロ繊維を混入することによって向上したと考えられる。さらに、図-6 (e) の C-M は、図-6 (a) ~ (d) の Control, CNF, MFCI, MFCII と比較して、最大引抜荷重が大きな値を示すことが確認された。また、他のどのシリーズよりも高い靱性が見られた

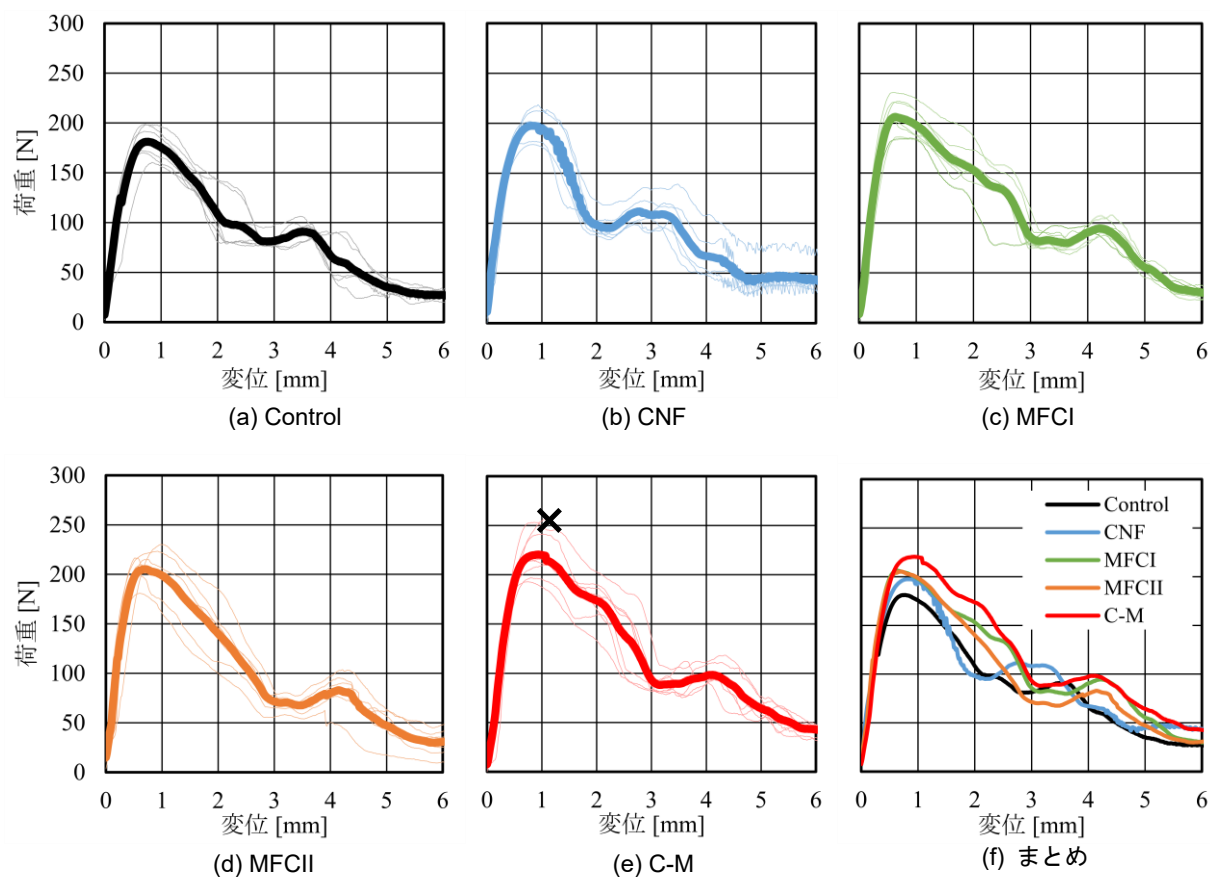


図-5 単繊維引抜試験結果 (0°)

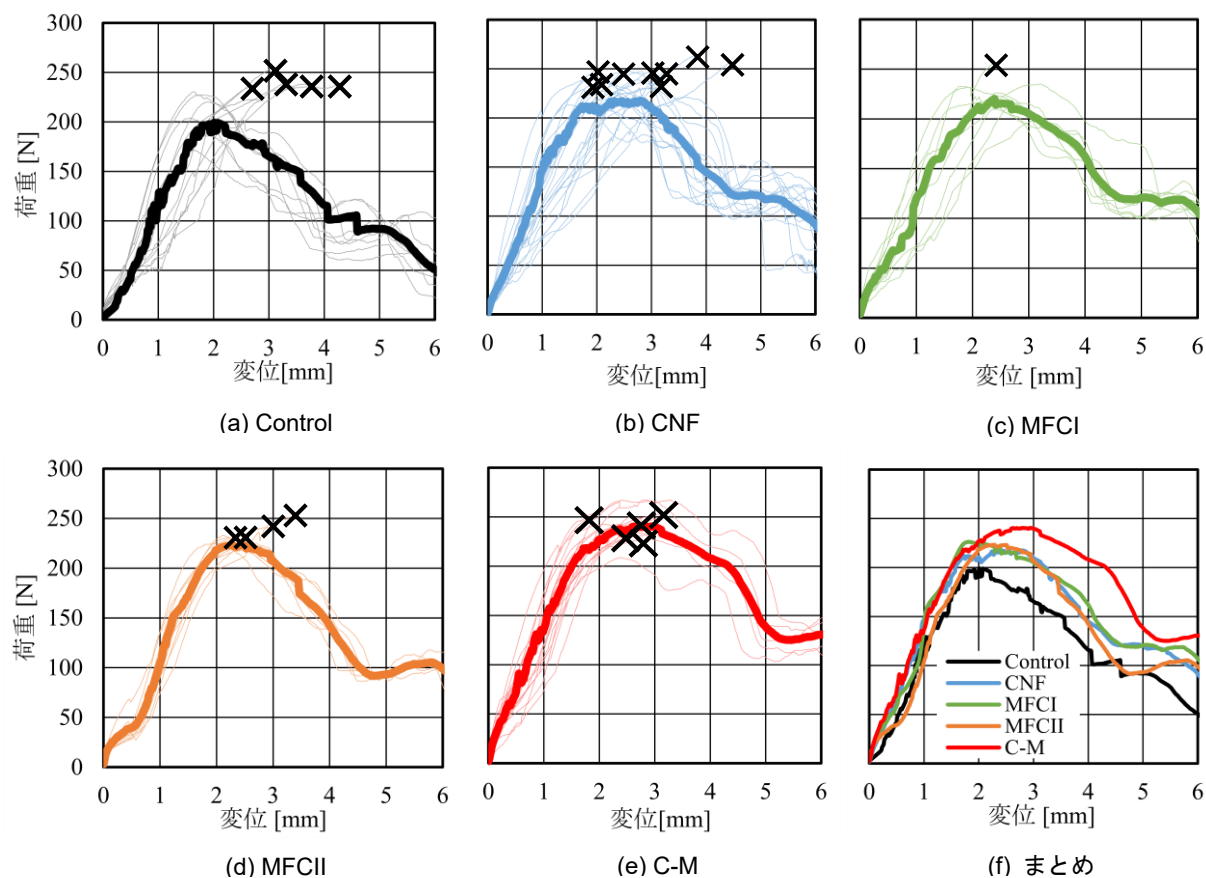


図-6 単繊維引抜試験結果 (45°)

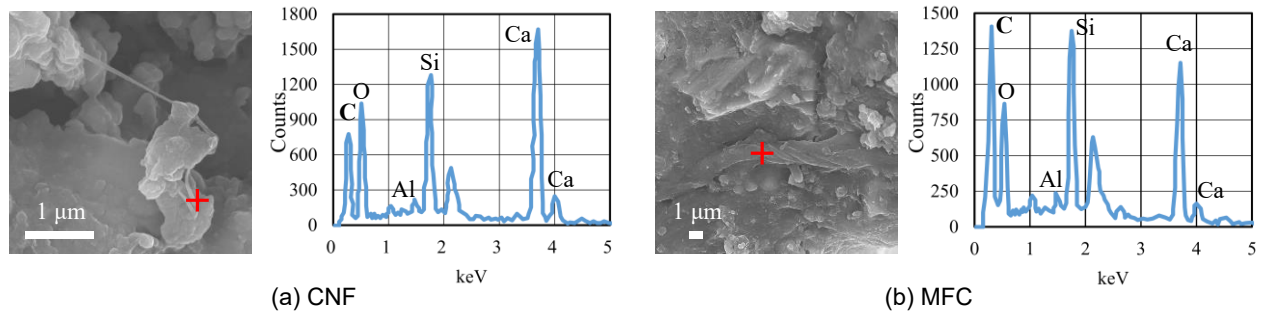


図-7 SEM 画像および EDS 分析

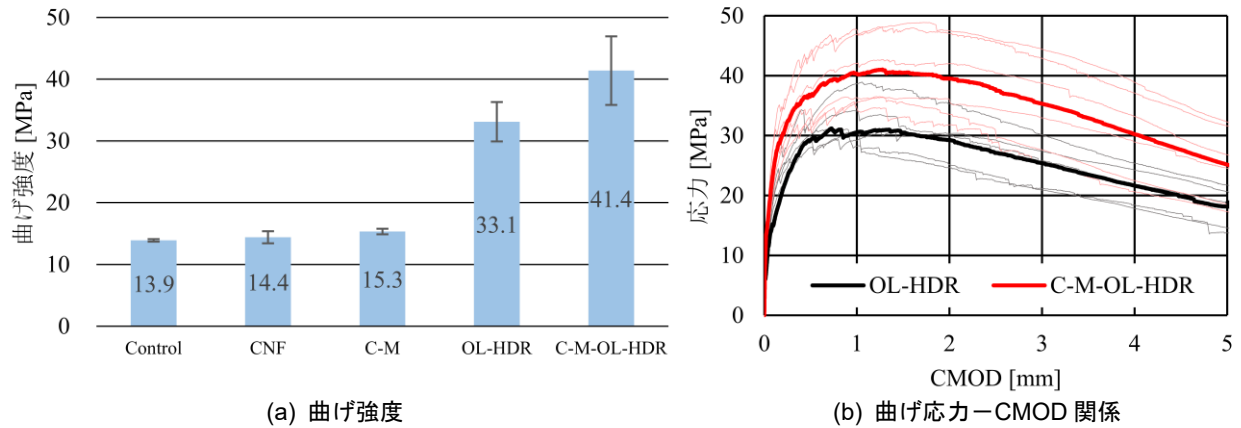


図-8 曲げ試験結果

のは、CNF と MFC を複合して混入したことによる相乗効果⁷⁾と考えられる。図-6 に示すように、図-5 の埋め込み角度が 0° の場合と比較すると、靱性がより大きく向上し、試験の途中で HDR が破断した試験体が多く見られる。これは、埋め込み角度をつけたことによる応力集中やマトリクスの摩擦、すなわちスナビング効果による影響⁷⁾と考えられる。埋め込み角度が 0° の場合よりも 45° の場合において、Control と比較したときの繊維の補強効果がより顕著に見られており、これは CNF や MFC がマトリクスに生じる微細なひび割れを架橋することで、マトリクスの強度が増大し、スナビング効果を向上させた¹¹⁾ことが一因と考えられる。

3.3 SEM 観察および EDS 分析

SEM 観察の結果を図-7 に示す。なお、図-7 の左側の画像中における+印は EDS 分析の測定箇所を示しており、その結果が右側のグラフである。図-7 (a) のように、CNF はマトリクス中に凝集せず存在していることが確認できる。ナノ繊維は極めて凝集しやすく、繊維が 1 本 1 本として解離せずに凝集した塊として存在する⁹⁾。SEM 画像では繊維が単独で存在していることが確認できるため、適切に分散されていることがわかる。また、図-7 (b) のように、MFC はマトリクスに溶け込むように存在しており、CNF と同様に適切に分散されていることがわかる。繊維が凝集した状態では、凝集部分がマトリ

クス中における欠陥となり、荷重下で応力集中を生じるため、力学性能が低下する⁹⁾。一方で本研究においては、繊維が凝集せずに適切に分散されたことで、繊維がその性能を十分に発揮することが可能となり、力学試験において、繊維の補強効果が確認できたと考えられる。

3.4 曲げ試験

曲げ試験の結果を図-8 に示す。図中のエラーバーは標準偏差である。図-8 (a) は曲げ試験を実施したすべてのシリーズにおける曲げ強度の結果、図-8 (b) はメゾ、マクロ繊維を混入したシリーズの結果である。縦軸は曲げ応力、横軸はひび割れ肩口開口変位 (CMOD, Crack Mouth Opening Displacement) を示している。なお、図-8 (b) に示していない Control, CNF, C-M は、ひび割れ発生後に試験体が即座に破断し、脆性的な挙動を示した。このことからマイクロサイズの繊維のみを混入しても、図-8 (b) のような応力変位曲線下の面積で表される靱性の改善は見られないと考えられる。その一方で図-8 (a) に示すように、曲げ強度については、Control と比較して、CNF は若干の曲げ強度の向上、C-M はさらに曲げ強度の向上が見られた。また、メゾ、マクロ繊維を混入すると、図-8 (a) に示すように曲げ強度が大きく向上するだけでなく、図-8 (b) のように、ひび割れ発生後の挙動から曲げ靱性も大きく発揮していることがわかる。これは、繊維がひび割れを架橋することによって、初期ひび割れが

破壊につながることなく、荷重が増加しながら新たな微細なひび割れを多数形成し、大きなひずみが生じても大きな荷重に耐えることができるからである。すなわち、高い靱性を発揮するたわみ硬化挙動⁸⁾を実現することができる。また、その中でも、OL-HDRと比較して、C-M-OL-HDRは、より高い曲げ強度と靱性を発揮することが確認された。これはナノからマクロサイズまでの大きさが異なる繊維が、それぞれナノ、ミクロ、メゾ、マクロサイズのひび割れを架橋したことによる相乗効果⁹⁾と考えられる。以上の結果から、ナノサイズを含むミクロ繊維はより大きな繊維と組み合わせて使用することによって、その性能を十分に発揮することが可能となり、曲げ特性の改善に大きな影響を与えることができると考えられる。

4. まとめ

本研究では、ナノ繊維であるCNFをはじめ、ミクロ繊維からマクロ繊維までの大きさや性質が異なる繊維を単独および複合してモルタルに混入することによる繊維補強の効果について、力学試験を実施することで評価を行った。以下に本研究で得られた知見を示す。

- (1) 補強繊維の混入による圧縮強度への影響は限定的である。
- (2) ミクロ繊維を混入することで、単繊維の引抜性能の向上が確認された。また、CNFとMFCを複合して混入することで、より高い引抜性能および靱性を発揮することが確認された。この傾向は、0°試験よりも45°試験において、より顕著に見られた。
- (3) 繊維を混入することで、曲げ強度の向上が確認された。ミクロ繊維は単独で混入するよりも、CNFとMFCを複合して混入することで、より高い曲げ強度が得られた。
- (4) メゾ、マクロ繊維を混入すると高い曲げ強度と靱性を発揮するたわみ硬化挙動を示した。また、メゾ、マクロ繊維のみを混入するよりも、ミクロ繊維と複合して混入することで、より高い曲げ強度と靱性を発揮できることが確認された。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP21K18759 ならびに JP22F21050 の助成を受けたものである。また、CNF および MFC の提供をはじめ日本製紙株式会社のご支援をい

ただいた。ここに記し、深く感謝の意を表する。

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
- 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, May.2014
- 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) Supit, S. and 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, Feb.2019
- 6) Sun, X. et al.: Cellulose Nanofibers as a Modifier for Rheology, Curing and Mechanical Performance of Oil Well Cement, *Scientific Reports*, Vol.6, pp.1-9, Aug.2016
- 7) 三浦大樹，西脇智哉，菊田貴恒：複数の補強繊維を用いた FRCC の単繊維引き抜きによる力学的性能の評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.42, No.1, pp.197-202，2020.7
- 8) 三橋博三，六郷恵哲，国枝稔：コンクリートのひび割れと破壊の力学，技報堂出版，2010
- 9) 生田麻実，武田字浦，松本翼，上田隆之：竹繊維を用いた繊維補強コンクリートの強度特性について，コンクリート工学年次論文集，Vol.36, No.1, pp.328-333，2014.7
- 10) 松本高志：繊維補強コンクリートの材料特性とその利用分野，コンクリート工学，Vol.50, No.5, pp.429-432，2012.5
- 11) Li, V. C., Wang, Y. and Backer, S.: 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, Mar.1990