

新 制
工
939
京大附図

繊維補強セメント系複合材料における 界面領域の組織と付着機構に関する研究

1993年8月

五十嵐 心一

纖維補強セメント系複合材料における 界面領域の組織と付着機構に関する研究

1993年8月

五十嵐 心一

繊維補強セメント系複合材料における 界面領域の組織と付着機構に関する研究

目 次

第1章 緒論	
1.1 序論	1
1.2 本研究の目的	6
1.3 本論文の構成	6
参考文献	7
第2章 プレミックス法により作成したガラス繊維補強コンクリートの耐久性	
2.1 序論	10
2.2 実験方法	13
2.3 養生条件がガラス繊維補強コンクリートの力学的性質におよぼす影響	16
2.4 結束度の異なるガラス繊維を用いたガラス繊維補強コンクリートの 力学的性質の変化	23
2.5 ガラス繊維補強コンクリート破断面の走査型電子顕微鏡観察	27
2.6 結論	32
参考文献	33
第3章 ガラス繊維セメントペースト界面領域の組織とガラス繊維補強モルタルの 力学的性質	
3.1 序論	37
3.2 界面領域の組織の解明に適用した方法	42
3.3 実験方法	45
3.4 養生温度がガラス繊維補強モルタルの力学的性質に及ぼす影響	49
3.5 養生温度がガラス繊維セメントペースト界面領域の組織に及ぼす影響	55
3.6 ガラス繊維補強モルタルの脆性化と界面領域の組織変化	57
3.7 界面領域における不均質領域の形成原因に関する検討	61
3.8 界面領域の組織変化がガラス繊維補強モルタルの ひびわれひずみに及ぼす影響	66

3.9	界面領域の組織変化がガラス繊維の引き抜け挙動に及ぼす影響	69
3.10	結論	75
	参考文献	76

第4章 2、3の集束型繊維—セメントペーストマトリックス界面領域の組織と 集束剤が界面領域に及ぼす影響

4.1	序論	82
4.2	炭素繊維とアラミド繊維	88
4.3	実験方法	89
4.4	各種新素材短繊維—普通セメントペースト間の平均付着強度	93
4.5	各種新素材繊維—普通セメントペースト界面領域の微小硬度分布	94
4.6	炭素繊維補強モルタルの力学的性質	99
4.7	集束剤の相違が繊維—セメントペースト界面領域の組織に及ぼす影響	104
4.8	連続繊維補強セメントの曲げ変形特性	110
4.9	連続繊維補強セメントの曲げ強度特性	121
4.10	繊維—マトリックス界面領域の組織と繊維の付着特性	128
4.11	結論	131
	参考文献	132

第5章 鋼繊維—セメントマトリックス界面領域の破壊靱性と鋼繊維補強モルタルの 力学的性質

5.1	序論	136
5.2	コンプライアンス法によるエネルギー解放率の評価	147
5.3	実験方法	148
5.4	P_b と dc/da の評価方法	155
5.5	繊維の埋め込み長さ、繊維径および界面切欠き長さが界面領域の 破壊靱性に及ぼす影響	160
5.6	セメントペーストマトリックスの水セメント比が界面領域の 破壊靱性に及ぼす影響	164
5.7	シリカフェームの混入が界面領域の破壊靱性に及ぼす影響	167
5.8	細骨材の混入が界面領域の破壊靱性に及ぼす影響	173

5.9	本実験にて得られた限界エネルギー解放率と既往の報告値との比較	174
5.10	蛍光顕微鏡による界面領域および付着破壊進行過程の観察	175
5.11	短炭素繊維混入による鋼繊維の付着・引き抜け特性改善の意義	189
5.12	短炭素繊維とシリカフェームの混入が界面領域の限界エネルギー解放率 および摩擦せん断応力に及ぼす影響	190
5.13	短炭素繊維とシリカフェームを混入した鋼繊維補強モルタルの 力学的特性	192
5.14	短炭素繊維とシリカフェームを混入した鋼繊維補強モルタルの 靱性増大のメカニズム	200
5.15	結論	203
	参考文献	205
第6章	結論	215
	謝辞	220

第1章 緒論

1.1 序論

複合材料は複数の素材を組み合わせることにより、それぞれの単一の材料では得られなかった特性を持ち合わせた材料と定義され、コンクリートもその一種と見なすことができる。セメントペーストが単独で用いられることはほとんどなく、セメントペーストに細骨材を組み合わせたモルタルにすることによって、セメントペーストの持つ脆性的な性質がある程度改善され、モルタルと粗骨材との組合せによるコンクリートでは、強度、靱性および耐久性がさらに改善されているといえる。しかし、コンクリートでも、本質的には多孔質で脆性的な破壊挙動を示すセメントペーストが結合材であるため、圧縮荷重の作用に対しては強い抵抗を示すのに対して、引張や衝撃荷重の作用に対する抵抗力は小さい。したがって、さらにもう一つの素材を組み合わせることによってこの短所を補おうとする試みがなされて来た。

モルタルやコンクリートにさらにもう一つの材料を組み合わせることで力学的性質や耐久性の改善を行う方式としては（1）ポリマーコンクリート、（2）繊維補強コンクリートの2つが挙げられる。ポリマーコンクリートはポリマーセメントモルタル、レジンコンクリートおよびポリマー含浸コンクリートに大別される。これらはいわゆる複合材料の強化方式である繊維強化、粒子強化および積層とは異なり、co-matrix相の形成やマトリックスに別の材料を用いてマトリックス自身を改質することにより、モルタルやコンクリートの引張、曲げ強度を向上させると同時に、ひびわれ抵抗性、防水性、耐薬品性を向上させたものである。したがって、ポリマーコンクリートは複合材料というよりも、複合体と称されている [1]。

繊維補強は、繊維の使用形態により様々な方式が存在するが、それらにより補強されたセメント系材料を総称して繊維補強セメントという。しかし、一般には、繊維補強セメント系複合材料とはモルタルやコンクリート中に強化用短繊維を混入して、均一にランダムな方向に分散させたものとして定義される [2][3]。繊維補強セメント系複合材料においては、モルタルやコンクリートの引張強度、耐衝撃性および靱性が改善されるが、特に、靱性の増大は著しいものとなる。この繊維による脆性材料の補強という考え方は特に新しいものではないようで、その起源は古代エジプトにおける日干し煉瓦の薬による補強にまでさかのぼるといわれており、その歴史は3500年にも達する [4]。そして近年では、ポリマーと繊維補強を組み合わせることも検討されておりすぐれたセメント系複合材料が得られるようである [5][6]。

繊維補強コンクリートが、工学的・工業的に本格的に検討され始めるのは20世紀にはいっ

てからのことであり、その端緒となった材料は1900年に開発された石綿製品である。石綿セメント製品はセメントの欠点である低い引張強度を石綿により補強して力学的性質が大幅に改善されるだけでなく、耐火・耐熱・耐食にも優れており、建築材料として今日に至るまで重要な役割を果たしてきた材料である。その後、1960年代にセメント補強用繊維として鋼繊維 [7]、ガラス繊維 [8] および合成繊維 [9] の適用に関する研究がほぼ時を同じくして開始され、その後の多くの研究開発を経てこれらの繊維は実用化へと至っている。この急速な実用化の背景には、繊維の生産技術の向上のみならず、環境問題がクローズアップされるようになった石綿の代替繊維の開発が急務であったことも一因である。そして、1980年代後半では、先端技術の進歩の産物ともいえる新素材繊維が注目されるようになり、現在では建築分野への適用のみならず、土木分野への適用にも十分可能性を有した材料として、積極的に研究開発が押し進められ、一部、炭素繊維に関してはすでに実用化され、施工実績も増大しつつある [10]。しかし、現在までのところ、新素材繊維のコスト面からの制約もあり、新素材繊維を用いたFRPのPC緊張材としての有効利用にその主眼が置かれている。一方、これらの工業的に生産される繊維の他に、植物繊維であるところのいわゆる天然繊維もセメント補強用として用いられているが、我国ではほとんど検討されておらず、世界的に見てもその適用は限られたものでしかない [11]。表 1.1 および表 1.2 に現在生産されているセメント補強用繊維および将来使用される可能性のある新素材繊維の性能の一覧をそれぞれ示す [10][12]。これらの表より、繊維の形態および性質は多様でありその用途展開もそれらの繊維の特徴を生かしたものとなっていることがわかるが、繊維補強セメントの構造部材への適用は現在のところ限られている。

繊維補強セメント系複合材料が外力の作用を受ける場合、外力はマトリックスに直接作用し、これが繊維へと伝達される。外力の伝達は理想的にはマトリックスと繊維の弾性係数の相違により生ずる繊維-マトリックス間のせん断力によってなされる。そして、この伝達または強化機構は一般に複合則を用いて説明される。繊維が理想的に一方向に配向しており、それらが荷重方向と一致している場合を考えると、弾性係数に関する複合則は

$$E_c = E_m(1 - V_f) + E_f V_f \quad (1.1)$$

で表わされる。ここにEは弾性係数、 V_f は繊維混入率であり、添字m、fおよびcはそれぞれマトリックス、繊維および複合材料を表わす。マトリックスと繊維の間に完全付着を仮定すると、両者のひずみは同じであるので、応力(σ)に関する式に書き改められ次式のようになる。

表 1.1 各種セメント補強用繊維の性質 [10,12]

繊維	繊維径 (μm)	密度 (g/cm^3)	弾性係数 ($\times 10^4 \text{kgf}/\text{cm}^2$)	引張強度 (kgf/cm^2)	破断時伸び (%)	主たる用途
アスベスト						
クリソタイル	0.02-0.30	2.6	167	6000-8000	2-3	石綿スレート
クロシドライト	0.1-20	3.4	200	7000-10000	2-3	
鋼繊維	200-600	7.85	200	4000-20000	3.5	トンネルライニング 舗装、床版 プレキャスト材 建築用パネル 吹き付けモルタル 捨型枠、二次製品
ガラス繊維	5-20	2.78	75	25000	2-3.5	
ポリエチレン	800-1000	0.96	2.5	2000	0.5-4	二次製品
ポリプロピレン	20-200	0.90	1.0	4000	8	
ナイロン	-	1.1	<4.1	7650-9200	13.5	
アクリル	18	1.18	2.1	2000-4000	25-45	
ビニロン	-	1.30	11-37	7000-15000	3-13	

表 1.2 新素材繊維の性質 [10,12]

繊維	繊維径 (μm)	密度 (g/cm^3)	弾性係数 ($\times 10^4 \text{kgf}/\text{cm}^2$)	引張強度 ($\times 10^4 \text{kgf}/\text{cm}^2$)	破断時伸び (%)	主たる用途
炭素						
PAN系	7	1.7-1.9	240-360	3-3.7	0.7-0.8	建築用パネル
ピッチ系	7	1.6-2.0	20-70	0.8-3	0.5-2.2	FRP緊張材
ケブラー 49	12	1.45	133	2.8	2.4	
アラミド	10	1.39	63-136	2-3	4.2	FRP緊張材
ウイスカ	-	1.7-4.0	350-710	13-21		
アモルファス金属	100-130	7.3-7.8	160	3-4	2.2-3.6	
チラノ	12	2.4	120	2.5		
チタン酸カリウム	12	3.53	280	5-7		
シリコンカーバイド	10-15	2.5	180-200	3		
アルミナ	10-15	2.7-3.1	150	1.6-1.75		
ボロン	10-200	2.46-2.57	410	3.57		

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - V_f) + \sigma_f V_f \quad (1.2)$$

これによって与えられる複合材料の強度は上界値を与える。完全付着に関連して、繊維マトリックス間のせん断応力を $\tau = \text{一定}$ と仮定して、短繊維補強の場合に適用し、繊維の平均引き抜け長さを全繊維長さの $1/4$ と仮定すると、応力に関する複合則は次式の形になる。

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - V_f) + \tau \frac{l}{d} V_f \quad (1.3)$$

ここに、 l は繊維の長さであり、 d は繊維の径である。もし、繊維マトリックス界面に付着力（せん断応力）が作用しないならば、 $\tau = 0$ であり、この場合は

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - V_f) < \sigma_m \quad (1.4)$$

となり、繊維は全く複合材料の強化機構に寄与しないことになり、繊維の位置には空孔が存在するのと同じになる。したがって、繊維補強セメント系複合材料が繊維の性能を十分に発揮させるためには、マトリックスと繊維の間に付着が存在しなければならないのは明らかである。この付着の重要性は繊維補強セメント系複合材料だけではなく、モルタルやコンクリートにおいても骨材とマトリックスの間の付着がそれらの力学的性質に重大な影響を及ぼす。つまりモルタルやコンクリートにおける骨材マトリックス界面は潜在的に強度上の欠陥部であり、破壊に先行して初めにこの界面部にひびわれが形成され、それがマトリックス中のひびわれと連結して最終的な破壊にいたる [13]。したがって、コンクリート中の界面に関する研究の歴史は古く、繊維補強セメント系複合材料においては、新たに潜在的な欠陥部になり得る繊維マトリックス界面が加えられることになり、この界面が繊維補強セメント系複合材料の力学的性質に重要な影響をおよぼす。

コンクリートおよび繊維補強セメント系複合材料における界面の解明に関しては、X線回折や走査型電子顕微鏡を用いて研究が進められ、特に走査型電子顕微鏡によりその構造の解明は飛躍的に進んだといえる。それらの多くの研究は、骨材、もしくは繊維マトリックス界面領域はインクルージョン相の影響を受けないと考えられる領域、すなわち bulk セメント相の構造とは大きく異なったものであることを明らかにしている [14]。これが、界面領域は第3の相といわれる所以でもある。そして、この第3の相としての界面領域の存在が認識されると同時に、次のような新たな疑問を惹起している [15]。

- 1) 種々の界面領域がコンクリートもしくは繊維補強セメント系複合材料の力学的特性にどのような影響をおよぼすのか。

2) 何らかの方法で界面領域の組織を変化させることにより、コンクリートおよび繊維補強セメント系複合材料の特性は改善され得るのか。

3) ポロシチーの影響と比較して、コンクリートおよび繊維補強セメント系複合材料の強度を決定するうえでの相間の付着の持つ重要性はどの程度であるのか。

1. 2 本研究の目的

前述の界面領域の存在に起因する問題に対する解答を得るべく研究が進められてきたが、その一方で前述の問題を未解決のまま実用化にこぎつけた繊維もある。鋼繊維は界面領域の存在の影響をさけて、繊維自身の定着機能を機械的に高めたものとなっている。しかし、そのような方策を取れる繊維は限られており、前述の問題の解決は既存の実用化された繊維に対してのみならず、開発途上にある新素材繊維においても解決されるべき重要な問題であろう。この界面領域の組織は繊維の付着を通して繊維補強セメント系複合材料の力学的性質に反映されると考えられるので、界面領域と複合材料の力学的性質の関係の解明には、繊維の付着および引き抜けに関する検討を行う必要がある。

本研究は以上のような観点から、2、3の繊維補強セメント系複合材料における繊維マトリックス界面領域の組織の形成に着目し、繊維の種類、養生条件およびセメントマトリックスの配合条件が界面組織の形成におよぼす影響を明らかにする。また、本研究はこの界面の組織の形成と付着特性の関係を考察することにより、界面領域の組織が繊維補強セメント系複合材料の力学的性質におよぼす影響を明らかにし、前述の界面の問題に対する基本的な解答を得ようとするものである。さらに、本論文は繊維の付着破壊を繊維マトリックス界面のひびわれの進展とみなして破壊力学の手法を援用して付着特性を実験的に求める方法を提案し、これと界面領域の組織との関係から付着特性の改善方法も合わせて検討する。

1. 3 本論文の構成

本論文は繊維マトリックス界面領域の微視的構造と巨視的な繊維補強セメント系複合材料の力学的性質との関連を明らかにするためになされた一連の研究をまとめたものであり、緒論を含めて6つの章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

繊維マトリックス界面領域の微視的構造の変化は、複合材料の力学的性質もしくは耐久性に重大な影響を及ぼすと考えられる。第2章はこれまでは報告例の限られているプレミックス法により作成されたガラス繊維補強コンクリートの耐久性について検討し、力学的性質の養生条件依存性およびガラス繊維のときほぐれの影響について明らかにする。

第3章においては、ガラス繊維補強セメント（以後GRCと称す）の耐久性の問題をより詳細に検討するために、ガラス繊維－セメントペースト界面領域の微視的組織の形成過程を明らかにし、これとガラス繊維補強モルタルの力学的性質の対応について述べる。さらに、GRCの耐久性改善の一方法と考えられている混和材の混入に関連して、フライアッシュおよびシリカフェームの混入によるガラス繊維補強モルタルの耐久性改善効果を、ガラス繊維－混和材混入セメントペーストの界面領域の組織変化との関連から検討する。

第4章は繊維－セメントペースト界面領域の組織が、繊維の種類および形態により変化するか否かを明らかにするために、2、3の新素材繊維－セメントペースト界面領域に形成される組織の特徴を鋼繊維－およびガラス繊維－セメントペースト界面の場合と比較しながら論ずる。さらに、各種繊維の付着強度も求め、界面領域と付着強度の関連性を明らかにする。またさらに、ガラス繊維や新素材繊維のような集束タイプの繊維に使用されている集束剤が界面領域の組織の形成に及ぼす影響を明らかにし、そのような組織変化が繊維補強セメントの力学的特性に及ぼす影響を明らかにする。

第5章においては、鋼繊維－セメントマトリックス間の付着破壊機構を明らかにするために、破壊力学の概念を導入して付着破壊に対する破壊靱性、すなわち繊維－マトリックス界面領域の限界ひずみエネルギー解放率を実験的に求める方法を提案する。この破壊靱性に影響を及ぼす因子について検討した後、マトリックスの配合が破壊靱性におよぼす影響を鋼繊維－セメントマトリックス界面領域の組織変化および界面ひびわれの伝播メカニズムとの関連から明らかにする。さらに、得られた破壊靱性と鋼繊維補強セメントの力学的性質との関連性を検討することにより、高強度、高靱性のセメント系複合材料を得るために必要と考えられる界面組織と付着破壊機構を明らかにする。

第6章においては、各章で得られた結果を総括して述べると同時に、今後の課題を指摘して結論とする。

参考文献

- [1] 岡田清：ポリマーコンクリートに関する研究の発展と動向、土木学会論文集、Vol.2、No.354、pp.1-11、1985.
- [2] 鋼繊維補強コンクリート設計施工指針（案）、コンクリートライブラリー、第50号、土木学会、昭和58年.

- [3] ACI Committee 544 : State-of-the-Art Report on fiber reinforced concrete, Concrete International, Vol.4, No.5, pp.9-27, 1982.
- [4] 島村昭治：複合材料のはなし、産業図書、 pp.2-20、 1982.
- [5] Ohama, Y., Kan, S. and Miura, M. : Flexural behavior of steel fiber reinforced polymer modified concrete, Transaction of Japan Concrete Institute, pp.147-152, 1982.
- [6] Bentur, A.:Properties of polymer latex-cement -steel fiber composites, International Journal of Cement Composite and Lightweight Concrete,Vol.3, pp.283-289, 1981.
- [7] Romualdi, J.P. and Batson, G.B. :Mechanics of crack arrest in concrete, Proceedings of A.S.C.E., Vol.98, No.ST1, pp.147-168, 1963.
- [8] Biryukovich, K.L., Biryukovich, Yu. L. and Biryukovich, D.L. : Glass fiber reinforced Cement, Budivel'nik, Kiev, 1964.
- [9] Coldfein, S. :Plastic fibrous reinforcement for Portland cement, Technical Report 1757-TR, U.S. Army Engineer Research and Development Laboratories, Fort Belvoir, Virginia, 1963.
- [10] 日本コンクリート工学協会：繊維強化セメントコンクリート複合材料の技術の現状と将来、日本コンクリート工学協会、 pp.49-66、昭和 61 年 10 月。
- [11] Swamy, R. N. : Vegetable fiber reinforced cement composites A false dream or a potential reality ?, Vegetable Plants and Their Fibers as Building Materials, (Proc. of the 2nd International RILEM Symposium), Chapman and Hall, pp.3-8, 1990.
- [12] 小林一輔：繊維補強コンクリートー特性と応用ー、オーム社、 pp.12-26、 1981.
- [13] Sih, G.C. :Mechanics of material damage in concrete, Fracture Mechanics of Concrete(eds. A. Carpinteri and A.R. Ingraffea), MARTINUS NIJHOFF PUBLISHERS, pp.1-29, 1984.
- [14] Diamond, S. : The microstructure of cement in concrete, Proc. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.127-147, 1986.

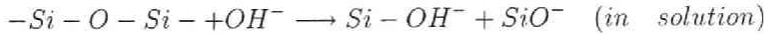
- [15] Mindess, S. : Bonding in cementitious composites : How important is it?, Bonding in Cementitious Composites (eds. S. Mindess and S.P. Shah), Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.114, pp.3-10, 1988.

第2章 プレミックス法により作成した ガラス繊維補強コンクリートの耐久性

2. 1 序 論

(1) 概説

ガラス繊維を用いてモルタルやコンクリートの補強を行う試みとしては、Bryukovichら [1] が1964年にE-ガラス繊維をセメント補強用として用いたのが最初である。E-ガラス繊維は繊維補強プラスチックに用いられる繊維であり、その基本的な構造は-Si-O-Si-の網目構造である。高アルカリ環境下では、OH⁻イオンの存在により、-Si-O-Si-の構造が破壊され、それは次式により表される [2]。



このような化学反応により、E-ガラス繊維自体の強度、重量および繊維断面積の減少を生じセメント補強用繊維として用いることはできない。Bryukovichらは、このアルカリ侵食の問題を避けるために、アルカリ度の低い高アルミナセメントをマトリックスとして使用することを試みたが、高アルミナセメントであってもE-ガラス繊維は侵食され [2]、E-ガラス繊維を使用したガラス繊維補強セメント (GRC) は実用化に至らなかった。一方、その当時においても、ガラスの耐アルカリ性を向上させる物質としてZrO₂が有効であることは認識されていたようであるが [3]、これを含んだガラス繊維を工業的に生産する技術が確立されてはいなかったようである。その後、イギリスの建築研究所 (BRE) のMajumdarらを中心とするグループがZrO₂を含んだガラス繊維の研究開発に取り組み、1968年にG. 20ガラス繊維としてその開発に成功している。その後、イギリスのガラスメーカーであるPilkington社も研究開発に参画して研究開発がさらに積極的に押し進められ、1970年代前半に耐アルカリガラス繊維 (Cem-FIL) として商品化された。ZrO₂の含有によりガラス繊維の耐アルカリ性が向上するのは、Zr-Oの結合がSi-Oの結合に比較して安定であること、およびガラス繊維表面にZrO₂に富んだ層が形成されこれがアルカリに対して保護被膜として働くためと考えられている [4]。現在では、さらに耐アルカリ性を向上させるべく稀土類金属を含むものや、集束剤に改善を加えたものが生産され、初期のころの耐アルカリガラス繊維に比べてその耐アルカリ性はかなり改善されている。

このようにして開発された耐アルカリガラス繊維を使用したガラス繊維補強セメントは、初期のころはセメントペーストをマトリックスに用いていたが、収縮ひびわれの問題もあり、現

在では、細骨材も混入したガラス繊維補強モルタルとして用いるのが一般的であり、GRCといえばガラス繊維補強モルタルを指し示す場合が多い。

ガラス繊維補強モルタル(GRC)の引張強度、曲げ強度は通常モルタルと比較して大きく、またその耐衝撃性もすぐれている。GRCは成形性にも富んでいるので、任意の形状の高強度軽量薄肉部材の作成が容易であり、現在では、主に建築構造物の化粧板等の非構造パネル部材として広く用いられている。しかし、ガラス繊維は鋼繊維では得ることのできない非磁性などの特性を有し、建築分野におけるパネル部材としての利用だけでなく、土木分野への適用の可能性も十分考えられる[5]。Okadaら[6]はRCはりやプレストレストコンクリートはりの断面をGRCと複合化することにより、たわみやひびわれ幅の低減が可能となることを示しており、また諸外国では、GRCを橋梁の欄干や床版の永久型枠、および下水管路のライニング材等に使用した実績がある[7]。我が国では、GRCの土木分野への適用事例はかなり限られているが、二次製品の他に土木構造物の補修、補強用吹付けや舗装路盤等への適用が検討されている[8, 9, 10, 11]。

このようにGRCの適用範囲が制限される主な原因は、GRCは湿潤環境下や自然暴露下では、材令の進行にともない強度や靱性が低下することである。特に、材令にともなう靱性の低下は著しい。

現在、このGRCの曲げ強度および靱性が材令にともなって低下するメカニズムに関して2つの考え方がある。一つは使用する耐アルカリ性ガラス繊維の耐アルカリ性は完全ではなく、セメントマトリックス中のアルカリ度の高い細孔溶液によりガラス繊維は侵食されるために、GRCの曲げ強度や靱性が低下するという考え方である[12]。もうひとつはセメントの水和反応生成物、特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がガラス繊維ストランド近傍の界面領域やストランド内のフィラメント間を緻密に充填し、その結果、ガラス繊維-セメントマトリックス間の付着力が増大し、ガラス繊維は引抜けることなく破断するようになり、GRCは脆性化するという考え方である[13, 14]。現在、上述のいずれのメカニズムが、時間にもなうGRCの曲げ強度や靱性の低下においてより大きく作用するかについてはまだ不明である。しかし、GRC中から取り出したガラス繊維は初期の引張強度を保持していたこと[14]、および、脆性化を生じたGRC破断面の走査型電子顕微鏡による詳細な観察では、ガラス繊維表面には侵食の跡が認められなかったこと、さらに、靱性が低下したGRC中のガラス繊維近傍の界面領域には、比較的多量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶が存在していたことより[15]、数年以内に生ずる靱性や強度の低下は、一般にガラス繊維近傍において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出が活発であるためと考えられている[15, 16]。すなわち、GRCでは界面領域の組織変化とそれにもなうガラス繊維の付着特性の変化が、複合材

料の力学的性質に重大な影響を及ぼし、それが用途展開を大幅に制限しているといえる。

(2) GRCの製造方法

GRCの製造方法はFRPの成形法であるスプレーアップ法をセメントに応用したダイレクトスプレー法と、プレミックス法の2つに大別される。その他に、特殊な方法としてモルタルインジェクション法と遠心成形法が挙げられる。これらの製造方法は製造されるGRCの形状、性能により最も適切な方法が選択される。これらの製造方法のフローとそれにより作成される製品を図2.1に示す[17]。

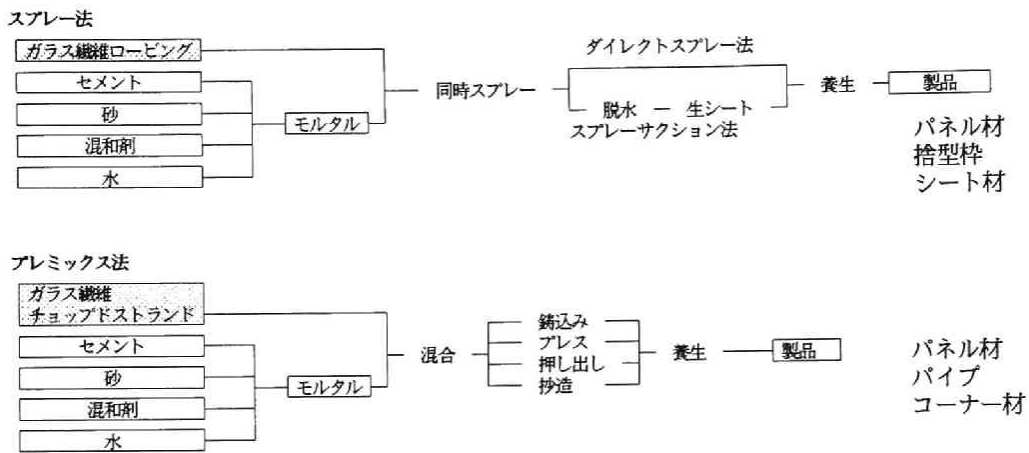


図 2.1 GRCの製造方法

図2.1からもわかるように、GRCは主に薄肉断面パネル部材として用いられることから、薄い断面に多量のガラス繊維を混入してひびわれ抵抗性を増大させることが重要視され、このために、いずれの方法においても粗骨材は使用されておらず、また細骨材の量もセメント重量より少ない。また、製品の品質管理の面から最も信頼性のある方法はダイレクトスプレー法であり、この方法が主流となっている。

GRCを土木分野の製品もしくは土木構造物に適用することを考えた場合、必要に応じて部材の断面寸法を大きくすることや、マトリックスにコンクリートを用いることが要求される場合があり、このような部材や土木構造物をスプレー法で製造することは不可能である。さらに、施工の規模および容易性の面からもプレミックス法が有利であることは明らかである。一方、プレミックス法を用いた場合、多量のガラス繊維を均一にマトリックス中に分散させることが困難であり、繊維混入率はスプレー法に比較してかなり小さくなる。また、水セメント比もある程度高い値に設定せざるをえない。さらに、モルタルやコンクリートの練り混ぜ時にガラス

繊維が損傷を受ける可能性のあること、ストランドがときほぐれる可能性のあること、および繊維は3次元ランダム配向になるなどの短所を有し、補強効果がある程度低減する。したがって、プレミックス法により作成されたGRCの性能はスプレー法で作成されたものよりも劣る。したがって、現在、プレミックス法は実用的には要求性能の低い製品に適した方法と考えられている。しかし、上述の欠点を克服するようなミキサおよび練り混ぜ技術が開発され、また、ガラス繊維自体もプレミックス法に適したものが開発されるに至り、プレミックス法により作成されたGRCの性能は初期のころに比べて向上しており、GRCの製造におけるプレミックス法の有用性は高まっている。

(3) 本章の目的

ガラス繊維補強コンクリートは現在のところ実用化には至っていないがその性能は有望視され、これまでも、ガラス繊維補強コンクリートのまだ固まらない状態の性質と硬化後の力学的性質との関連については詳細に検討されている [18, 19, 20]。しかし、ガラス繊維補強コンクリートの力学的性質の経時変化を長期間にわたって検討した例はないようである。特に、GRCにおいては、繊維マトリックス間の界面領域およびストランド内部のフィラメント間の微視的構造が力学的性質に重大な影響を及ぼすことを考えると、ガラス繊維のマトリックス中における存在状態がスプレー法で作成されたものとは大きく異なるプレミックスガラス繊維補強コンクリートの力学的性質の経時変化を明らかにすることは、意義あるものと考えられる。

本章においては、ガラス繊維補強コンクリートの各種養生条件下における力学的性質の変化および練り混ぜ時におけるガラス繊維のときほぐれの程度の相違にともなう力学的性質の経時変化の相違を明らかにし、スプレー法で作成されたGRCに関して報告されている既往の研究との比較検討を行う。

2. 2 実験方法

(1) 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントである。粗骨材および細骨材はそれぞれ玉砕石（最大骨材寸法：15mm）および川砂である。これらの骨材の物理的性質を表2.1に示す。使用したガラス繊維は2種類の市販のプレミックス用耐アルカリガラス繊維チョップドストランドであり（以後、ガラス繊維AおよびBと称す）、それらの物理的性質を表2.2に示す。表2.2より示されるように、両者の比重、弾性係数および引張強度は同じであるが、フィラメントの径および集束本数は異なる。また、ガラス繊維BはAに比べて、プレミックス法によるGRCの製造に適するように集束剤に改善が施されており、練り混ぜ中のストランドのときほぐれができ

るだけ生じないように個々のフィラメントは強く集束されている。

表 2.1 使用骨材の物理的性質

	比重	吸水率 (%)	粗粒率	最大骨材寸法 (mm)
細骨材	2.64	1.26	2.46	
粗骨材	2.62	2.20	6.21	15

表 2.2 使用ガラス繊維の物理的性質

	ガラス繊維 A	ガラス繊維 B
フィラメント径 (μm)	13	20
フィラメント数	100	160
比重	2.78	2.78
引張強度 (kgf/cm^2)	25000	25000
弾性係数 (kgf/cm^2)	7.5×10^5	7.5×10^5
繊維長さ (mm)	24	25

(2) ガラス繊維補強コンクリートの配合

使用したガラス繊維補強コンクリートの配合を表 2.3 に示す。目標スランブは繊維混入率 1% および 1.5% に対してそれぞれ 10cm および 5cm としたが、このスランブを得るために、水セメント比の高い富配合なコンクリートとなっていることがわかる。ここに、水セメント比 0.65 はコンクリート標準示方書 [21] を参考にして、コンクリートの耐久性を考慮する場合として決定した。

表 2.3 ガラス繊維補強コンクリートの配合

スランブ (cm)	空気量 (%)	W/C	細骨材 率 (%)	単体量 (kg/m^3)				繊維混入 率 (%)	使用 繊維
				水	セメント	細骨材	粗骨材		
10	5 \pm 1	0.65	65	207	309	1103	594	0	
10	5 \pm 1	0.65	65	333	512	753	406	1.0	A
5	5 \pm 1	0.65	65	186	286	1154	618	0	
5	5 \pm 1	0.65	65	358	550	692	369	1.5	A,B

(3) 供試体作製方法および養生条件

コンクリートの練り混ぜには攪拌翼がコンクリートに直接作用せずガラス繊維の損傷が最小限に抑えられるオムニミキサー (容量 70 ℓ) を使用した。初めに高速度回転によりマトリックスコンクリートを練り混ぜ、その後低速度回転のままガラス繊維を約 1 分間にわたって手で投入し、さらに高速度回転で 1 分間練り混ぜた。得られたコンクリートを直径 10cm \times 高さ 20cm の円柱型枠および 10 \times 10 \times 40cm の角柱型枠に打設し、棒状バイブレーターを型枠側面に当てて締め固めを行った。

コンクリート供試体は打設後 24 時間にて脱型し、材令 28 日まで水中養生（20℃）を行った。その後のコンクリート供試体の養生条件は以下のようである。

- a) 20℃における水中養生。
- b) 20℃、60%R.H. における乾燥気中養生。
- c) 20℃、90%R.H. における湿空養生。
- d) 乾燥湿潤繰り返し（1 サイクル：養生条件 b) にて 2 週間 \longleftrightarrow 養生条件 a) にて 2 週間）
- e) 自然暴露（金沢大学建屋屋上）

(4) 試験項目

所定材令に達したコンクリート供試体に対して以下の試験を行った。

a) 曲げ強度および曲げタフネス試験

角柱供試体に対してデジタル計測制御式高精度精密万能試験機（島津社製）を用いて、3 等分点載荷により曲げ強度試験を行った。このとき、スパン（30cm）中央のたわみをひずみゲージ変換式変位計を用いて測定し、荷重－たわみ曲線を X－Y レコーダーに記録し、土木学会規準（案）3-2-5[22] に従って曲げタフネス（たわみ 2mm までの荷重－たわみ曲線下の面積）を求めた。

b) 割裂引張強度試験

円柱供試体に対して万能試験機を用いて JIS A1113 に従って割裂引張強度を求めた。

c) シャルピー衝撃試験

コンクリート供試体（10×10×40cm）用に作成した大型シャルピー試験機（写真 2.1） [23] を用いて、衝撃吸収エネルギー E を次式により求めた。

$$E = WR(\cos \theta_2 - \cos \theta_1)$$

W: ハンマの重量

R: ハンマの回転中心から重心までの距離

θ_1 : ハンマの持ち上げ角

θ_2 : ハンマの振り上がり角

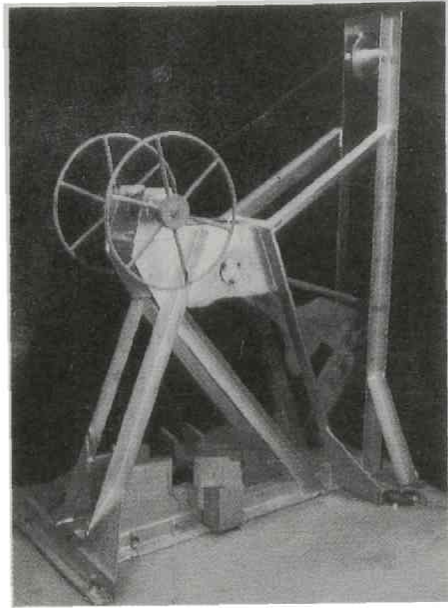


写真 2.1 コンクリート供試体用シャルピー試験機

d) 走査型電子顕微鏡による観察

曲げ強度試験後の供試体破断面より、約 5 mm 四方の試料を切り出し、真空中にて 24 時間乾燥を行った。乾燥終了後、金蒸着を行い、走査型電子顕微鏡用試料とした。

2. 3 養生条件がガラス繊維補強コンクリートの力学的性質に及ぼす影響 [24, 25]

図 2.2 はガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度の材令の進行にともなう変化を示したものである。いずれの養生を行った場合も、曲げ強度は材令の進行にともない低下していく傾向が認められる。また、養生条件による曲げ強度の差はあまり大きくはないが、水中養生を継続して行ったものが、最も低い曲げ強度を示すようである。一方、図中に合わせて示したガラス繊維無混入のプレーンコンクリートの曲げ強度と比較すると、材令 1 ヶ月においては、プレーンコンクリートの曲げ強度はガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度よりも明らかに低い、その後材令の進行にともない曲げ強度は増大する傾向を示し、材令 6 ヶ月においてはガラス繊維混入の有無による曲げ強度の差はかなり小さい。

図 2.3(a) および (b) はそれぞれ水中養生および湿空養生を行ったガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度試験時に得られた荷重-たわみ曲線の例を示したものである。養生条件による荷重-たわみ曲線の形状の差異は認められない。また、最大荷重到達時のたわみ量はいずれの養生においてもほぼ同程度であるが、材令の進行にともない最大荷重時のたわみは若干低下する。

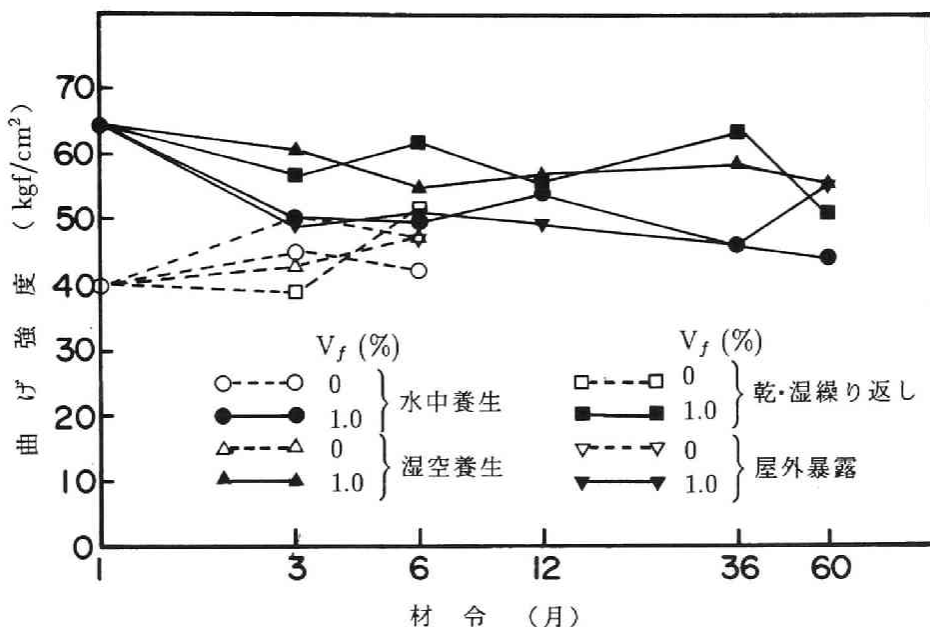


図 2.2 各養生条件下におけるガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度の変化

一般に、繊維補強コンクリートの曲げ強度特性は、曲げ強度に相当する曲げ破壊係数 (M.O.R.: modulus of rupture) と比例限界強度 (L.O.P.: limit of proportionality) が挙げられる。これらの強度は荷重-たわみ曲線において最大荷重および荷重立ち上がり部の直線の勾配が低下し始める点に対応している。L.O.P. と M.O.R. 間の荷重の差は、マトリックスコンクリートのひびわれの発生後、ひびわれ面に存在する繊維が破断することなくマトリックスの負担していた荷重を負担しうる程度を示すものである。また、この L.O.P. は主にマトリックスの力学的性質によって決定される。表 2.4 は水中養生および湿空養生を行ったガラス繊維補強コンクリートの L.O.P. と M.O.R. を示したものである。表 2.4 より明らかなように、材令 1 ヶ月ではこの両者の相違は明確であるが、長期材令においては、M.O.R. と L.O.P. の差は小さくなっており、ガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度はマトリックスコンクリートの強度によって決定されるようになっていくことがわかる。曲げ強度試験にて観察された供試体のひびわれは単一のマトリックスひびわれであり、ひびわれが分散して発生している様子は観察されなかった。したがって、ガラス繊維補強コンクリートのタフネスの大部分はマトリックスのひびわれ後にひびわれ面を架橋する繊維がひびわれの進展を拘束しながら引き抜けることにより得られる。しかし、材令の進行にともない L.O.P. と M.O.R. の差が小さくなり、最大曲げ荷重後の荷重の低下割合が大きくなっていくことは、長期材令においては、ガラス繊維がマトリックス

ひびわれの進展を拘束することによる靱性への寄与が失われ、マトリックスひびわれ面に存在する繊維はマトリックスのひびわれが大きく開口する以前に順次破断していくことを示している。

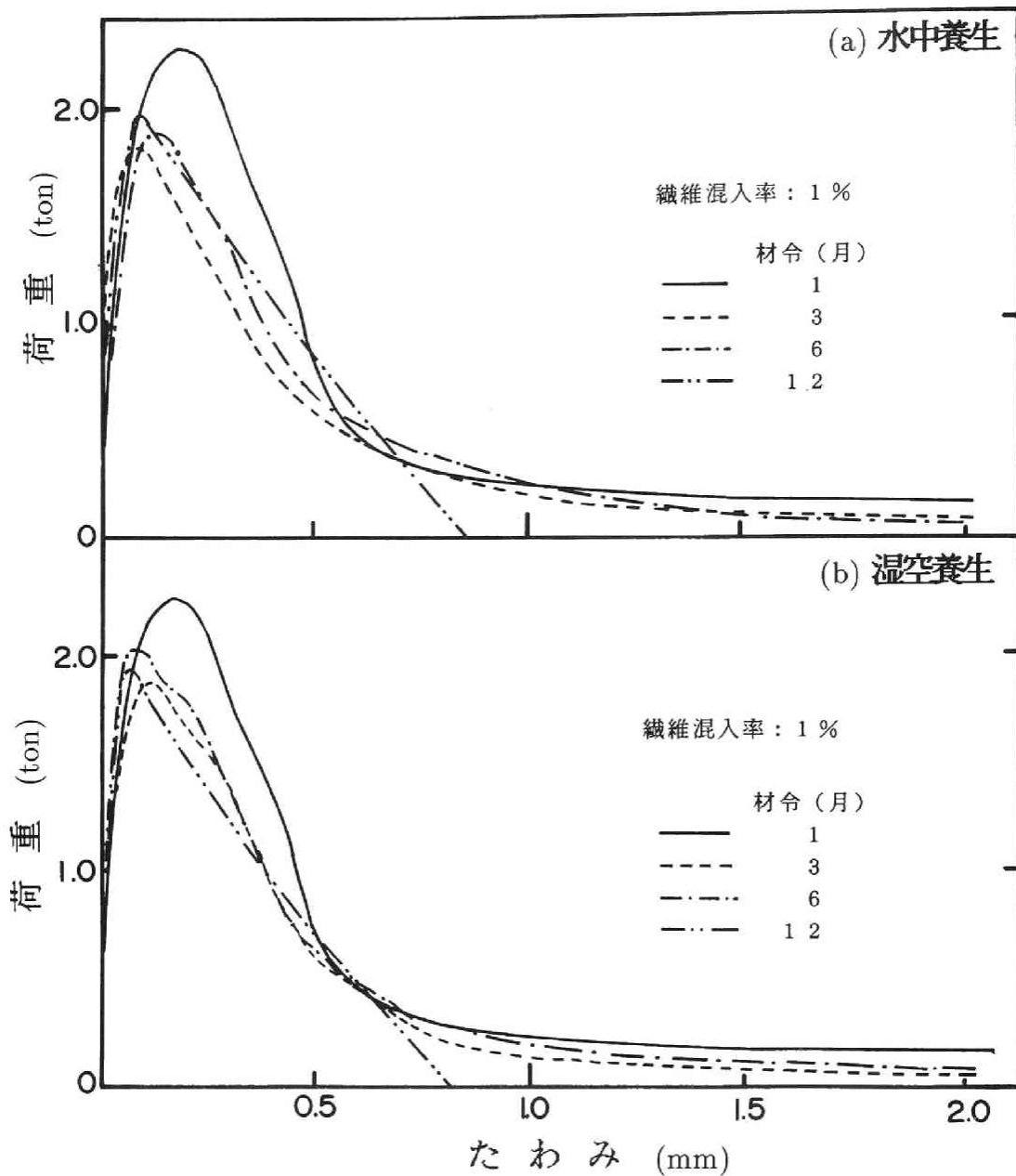


図 2.3 ガラス繊維補強コンクリートの荷重-たわみ曲線

(a) 水中養生 (b) 湿空養生

表 2.4 L.O.P と M.O.R の比較

材令 (月)		1	3	6	12
水中養生	L.O.P(kgf/cm ²)	50.7	39.0	49.0	51.0
	M.O.R(kgf/cm ²)	64.5	50.3	49.6	53.9
湿空養生	L.O.P(kgf/cm ²)	50.7	57.0	54.8	55.8
	M.O.R(kgf/cm ²)	64.5	60.6	55.0	56.9

図 2.4 は上述の荷重-たわみ曲線下の面積から求めたガラス繊維補強コンクリートの曲げタフネスの材令の進行にともなう変化を示したものである。タフネスは材令 1 ヶ月から 3 ヶ月の間に大きく低下し、その後材令 1 2 ヶ月までは緩やかに低下する。しかし、材令 1 2 ヶ月以後においては、ガラス繊維の混入による靱性への増寄与は完全に失われ、破壊はガラス繊維無混入の場合と同様に脆性的であり、この傾向はいずれの養生条件においても認められた。

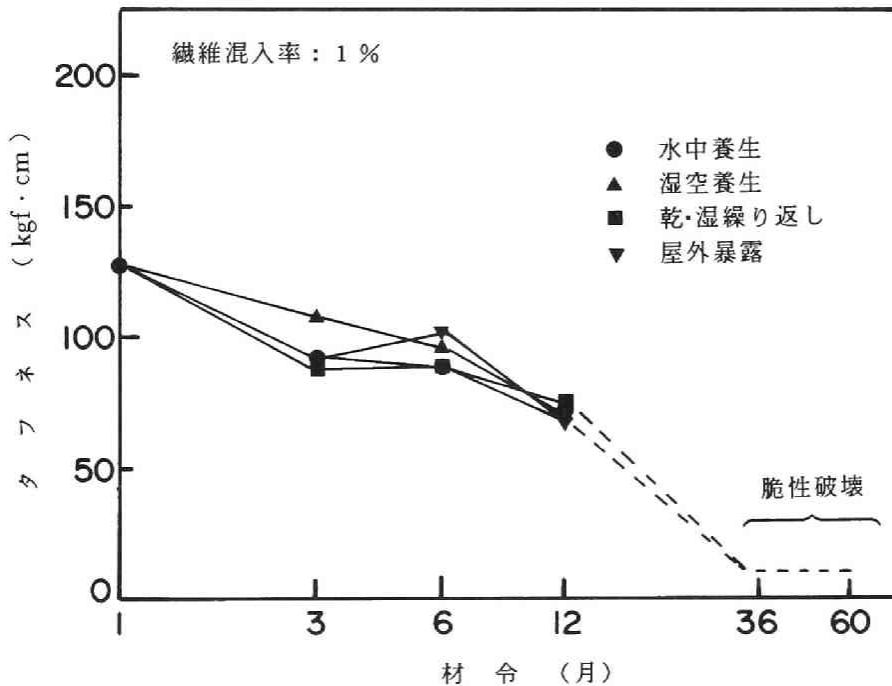


図 2.4 各養生条件下におけるガラス繊維補強コンクリートのタフネスの変化

このような材令の進行にともなうガラス繊維補強コンクリートの脆性化はシャルピー衝撃試験においても認められた。表 2.5 に衝撃吸収エネルギーの変化を示すが、衝撃吸収エネルギーは材令の進行にともない明らかに低下している。

表 2.5 衝撃吸収エネルギーの材令にもなう変化 (kgf-m)

繊維混入率:0%						
材令 (月)	1	3	6	12	36	60
水中養生	9.5	8.9	7.8			
湿空養生		9.5	7.6			
乾燥湿潤		8.7	7.8			
屋外暴露		10.0	8.3			
繊維混入率:1%						
水中養生	11.6	10.0	9.6	9.0	9.1	8.6
湿空養生		10.0	10.3	9.1	9.0	8.4
乾燥湿潤		10.0	9.9	8.8	9.0	8.1
屋外暴露		10.4	10.1	8.7	8.8	8.4

GRCの力学的性質の経年変化に関して、Majumdar[26]らはスプレーサクシオン法で作製したGRCの耐久性について10年間の観察を行い、その結果を報告している。それによると、GRCの力学的性質の変化は養生条件により大きく異なり、曲げ強度に関しては乾燥気中養生（18～20℃、40% R. H.）を行った場合は曲げ強度の変化は小さく、材令10年においても材令28日の強度を保持する。一方、水中養生を行った場合は、材令1年まで曲げ強度は緩やかに低下し、その後材令5年までは曲げ強度に大きな変化は認められず、材令10年ではさらに若干低下するようである。自然暴露の場合は、材令10年まで曲げ強度は緩やかに低下していく。一方、韌性に関しては、水中養生および自然暴露を行うと、L.O.P.時のひずみおよび終局ひずみの材令にもなう低下が顕著であり、GRCは繊維の引き抜けにより付与される擬延性を失った脆性的な材料へと変化していく。

以上のスプレー法で作製されたGRCの力学的性質の変化と、本実験の結果を比較すると、曲げ強度、タフネスおよび耐衝撃性が材令の進行とともに低下していくことにおいては同様であるが、本実験の場合は養生条件間の差異が明確ではない。特に、タフネスの低下に関しては材令1年においていずれの養生を行ったものも同様に脆性化しており、スプレー法で作製されたGRCに関して報告されている結果とは大きく異なる。この養生条件間で差異が認められなかったことの原因としては、本実験においてプレミックス法により製作されたGRCでは低い繊維混入率のものしか製造が可能でないことと繊維の配向の相違のため曲げ強度の補強効果あまり大きくはないこと、および採用した養生条件がいずれも湿潤環境下での養生期間が存在するためであると考えられる。そこで、ガラス繊維混入率を幾分増大させ、乾燥気中養生を行うことを試みた。

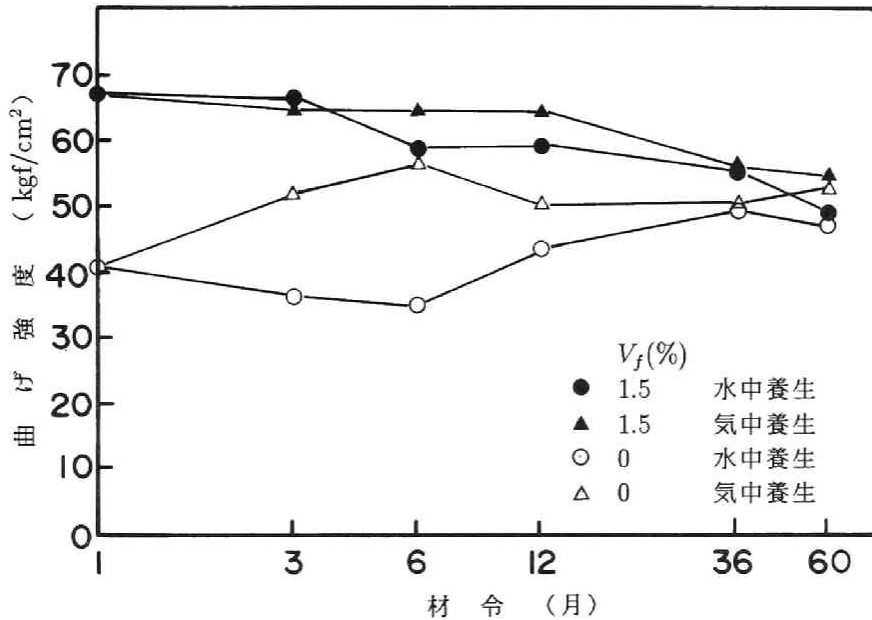


図 2.5 乾燥気中養生を行ったガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度

図 2.5 はガラス繊維混入率を 1.5 % として乾燥気中養生を行ったガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度の変化を水中養生の場合と比較して示したものである。曲げ強度の材令の進行にともなう低下は繊維混入率が 1 % の場合 (図 2.2) よりも明らかに遅延されており、乾燥気中養生においては材令 1 年まで初期の曲げ強度をほぼ維持する。しかし、乾燥気中養生および水中養生のいずれの場合においても、材令 1 年以後に曲げ強度の低下が明らかに認められ、材令 60 ヶ月 (5 年) においてはガラス繊維による曲げ強度の補強効果も失われている。

図 2.6 はガラス繊維混入率が 1.5 % の場合のタフネスの変化を示したものである。材令 1 ヶ月から 3 ヶ月にかけてタフネスが著しく低下し、養生条件間にも相違がないことに関しては繊維混入率 1 % の場合と同様である。しかし、乾燥気中養生を行った場合は、その後材令 1 年までタフネスを保持するのに対して、水中養生の場合は材令 1 年においてタフネスは明らかに低下しており、この期間において養生条件間に相違が認められる。したがって、ガラス繊維補強コンクリートの脆性化の傾向はスプレー GRC と同様に養生条件によって異なるようであるが、材令 3 年以後においてはいずれの条件下で養生を行ったものもガラス繊維無混入の場合と同様な脆性的な破壊を示し、ガラス繊維による韌性の付与は失われている。

一方、耐衝撃性においても、表 2.6 に示すように材令の進行にともない吸収エネルギーは低下していくが、乾燥気中養生を行った場合の吸収エネルギーの変化は小さく、材令 60 ヶ月 (5 年) においても耐衝撃性の改善効果はある程度残存している。

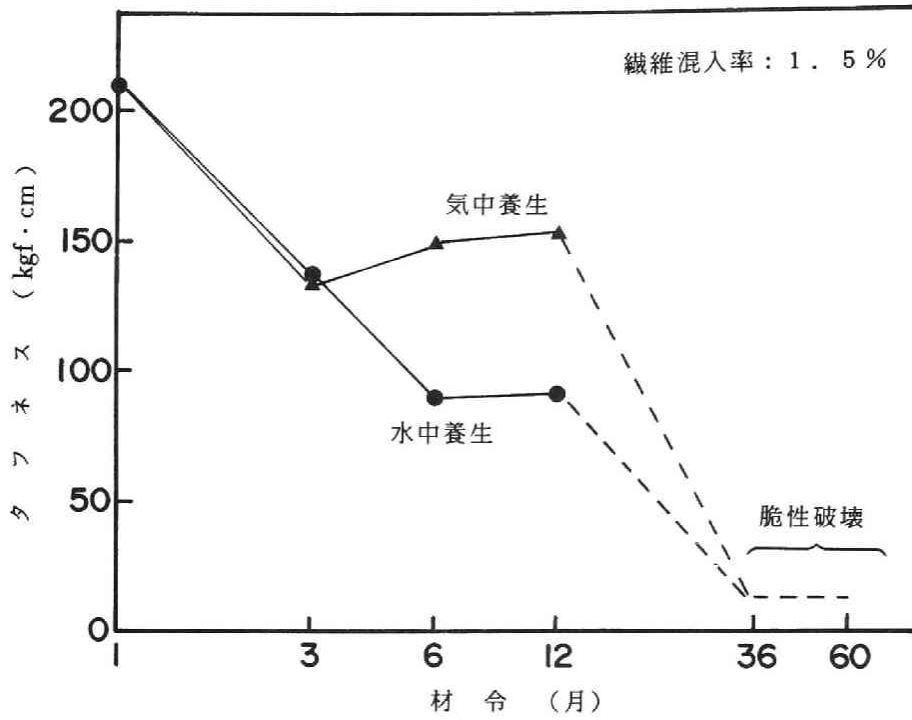


図 2.6 乾燥気中養生を行ったガラス繊維補強コンクリートのタフネスの変化

表 2.6 衝撃吸収エネルギーの材令にともなう変化 (kgf·m)

繊維混入率:0%						
材令 (月)	1	3	6	12	36	60
水中養生	8.3	8.3	8.3	9.3	10.0	9.1
乾燥気中養生		8.3	8.5	7.6	9.9	8.8
繊維混入率:1.5%						
水中養生	10.4	9.2	9.8	8.5	10.0	9.4
乾燥気中養生		9.8	11.0	9.6	11.2	10.1

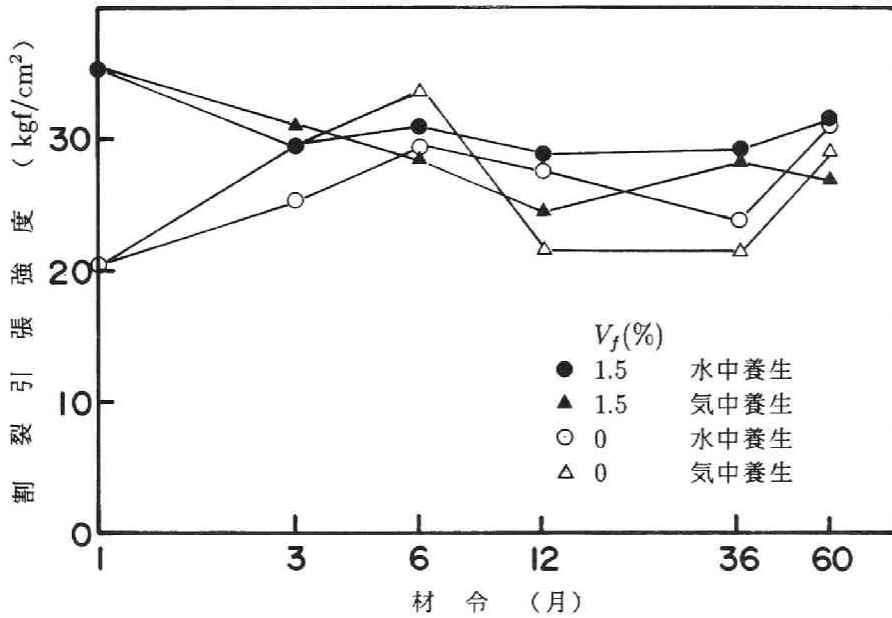


図 2.7 乾燥気中養生を行ったガラス繊維補強コンクリートの割裂引張強度

また、割裂引張強度の材令の進行にともなう変化はいずれの養生条件においても明確ではないが、材令3ヶ月以降ではガラス繊維無混入のコンクリートとの差はかなり小さい（図 2.7）。

以上の結果を要約すると、本実験におけるガラス繊維補強コンクリートの力学的性質はスプレー法によって製造されたGRCと同様に湿潤環境下では強度、タフネスおよび耐衝撃性の低下が認められ、特に、韌性の低下はスプレー法によるGRCよりもかなり早期に顕著に現れるといえる。

2. 4 結束度の異なるガラス繊維を用いたガラス繊維補強コンクリートの力学的性質の変化 [27]

写真 2.2 は水中養生を行ったガラス繊維補強コンクリートの破断面の様子を示したものである。ガラス繊維ストランドはその集束形態を保持してはおらず、個々のフィラメントにほぐれていることがわかる。Nair[28] はストランドの形態とガラス繊維のアルカリ侵食の進行について考察している。それによると、ガラス繊維がストランドの形態をマトリックス中にて保持する場合は、ガラス繊維とセメントマトリックスの接触は外側のフィラメントに限られる。セメント粒子の平均径が $20 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを考慮するとこのセメント粒子はストランド内部

へ侵入することはできないために、アルカリによって侵食を受ける可能性のあるのは外側のフィラメントに限られる。しかし、材令が進行すると、セメントの水和反応生成物がストランド内部においても形成されるようになり、この時点においては内側のフィラメントもアルカリによる侵食を受ける可能性を生ずる。以上のような考察をもとに Nair は GRC は材令の初期においてはアルカリ侵食は少なく、かつマトリックスとの付着は主に摩擦によるため、ガラス繊維はストランドとして補強効果を発揮し、繊維の引き抜けも生じうるのでタフネスが増大するとしている。また、長期材令においては、ガラス繊維ストランド中のフィラメントがアルカリによる侵食を受け、侵食を受けたガラス繊維とセメントマトリックス間の付着は化学的な結合に変化し付着力が増大し、繊維の引き抜けを生じなくなるためにタフネスは低下するとしている。一方、ガラス繊維ストランド内部のフィラメント間およびガラス繊維-セメントマトリックス間の界面領域への反応生成物の析出にともなう微視的構造の変化という見地からは、ガラス繊維のときほぐれもしくは集束のゆるみはフィラメント間へのセメント粒子および反応生成物の侵入を可能とし緻密化が容易となり、かつ、ガラス繊維-マトリックス界面領域も増えることの影響が考えられる。すなわち、いずれの考え方においても、写真 2.2 に示されるようなときほぐれた状態でのストランドの存在は明らかに GRC の脆性化に対して不利な形態であるといえる。また、一般にガラス繊維のときほぐれの程度を変化させるためには集束剤もしくは表面処理法が改善されており、このような処理法の改善は使用するガラス繊維自身が同等なものであっても、界面領域に形成される反応生成物の形成に影響を及ぼすことも考えられる [29]。したがって、このようなガラス繊維ストランドのときほぐれの影響もしくは集束剤の影響に対して検討しておく必要があると考えられる。

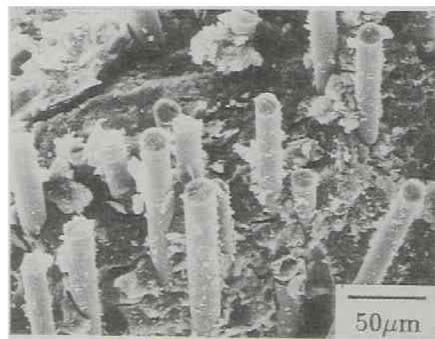


写真 2.2 ガラス繊維補強コンクリートの破断面

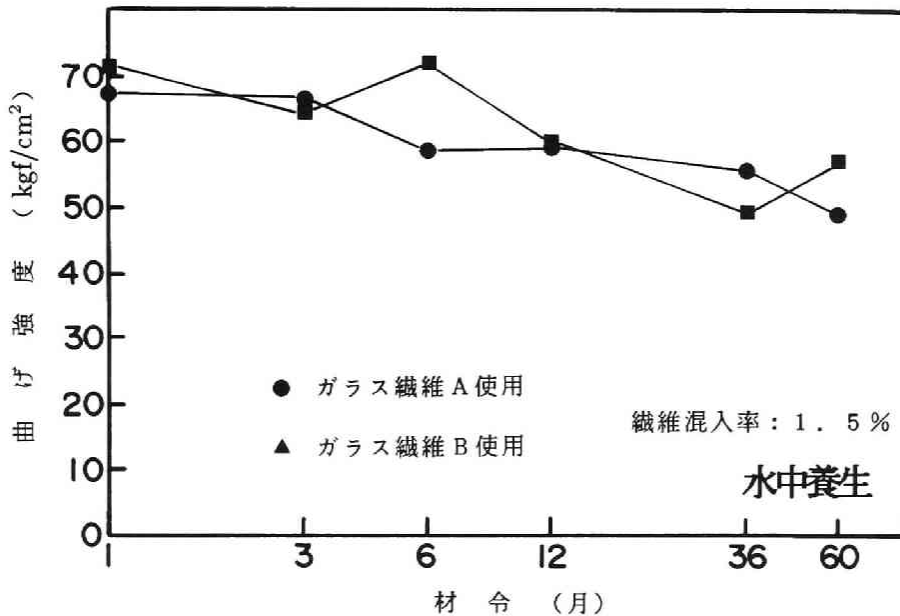


図 2.8 ガラス繊維AおよびBを使用したガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度の比較

図 2.8 はガラス繊維Bを使用したガラス繊維補強コンクリートの曲げ強度の変化を示したものである。材令の進行にともなう曲げ強度の低下の傾向はガラス繊維Aを用いた場合と同様であり、両者間の強度差も大きくはない。

図 2.9 は曲げタフネスについて両者のガラス繊維補強コンクリートを比較したものである。ガラス繊維Bを用いた場合、材令1ヶ月から3ヶ月におけるタフネスの低下はガラス繊維Aを用いた場合と大差はないが、その後材令12ヶ月までのタフネスの低下はガラス繊維Aを用いた場合よりも小さくなっている。しかし、材令1年以降においては、ガラス繊維Bを用いた場合もガラス繊維補強コンクリートの破壊は全く脆性的なものとなり、タフネスの補強効果は失われている。

図 2.10 は割裂引張強度の変化を示したものである。割裂引張強度も材令の進行にともない低下する傾向を示し、両者のガラス繊維間の相違も明確ではない。

衝撃吸収エネルギーに関しても同様であり、両ガラス繊維間の吸収エネルギーの相違は明確ではない(表 2.7)。

以上のことより、結束度の高いガラス繊維を用いてもガラス繊維補強コンクリートの力学的性質が大幅に改善されるわけではないが、材令1年未満の比較的早期における脆性化の進行が若干遅延されるといえる。

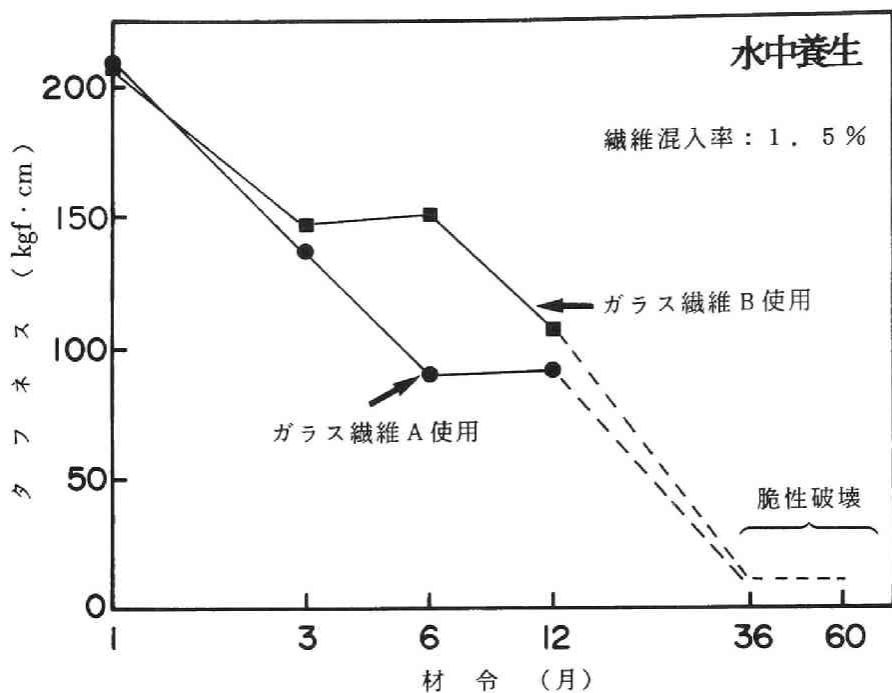


図 2.9 ガラス繊維 A および B を使用したガラス繊維補強コンクリートのタフネスの比較

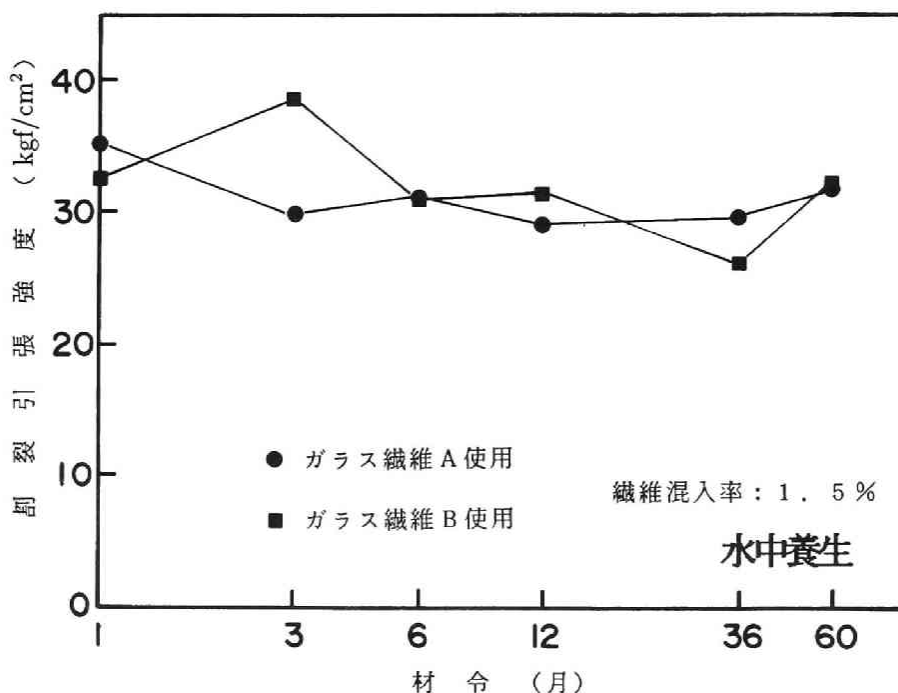


図 2.10 ガラス繊維 A および B を使用したガラス繊維補強コンクリートの割裂引張強度の比較

表 2.7 ガラス繊維AおよびBを使用したガラス繊維補強コンクリートの
衝撃吸収エネルギーの比較 (kgf-m)

繊維混入率:1.5%						
材令 (月)	1	3	6	12	36	60
水中養生 (繊維A)	10.4	9.2	9.8	8.5	10.0	9.4
水中養生 (繊維B)	11.5	10.5	9.0	10.2	9.8	9.2

2. 5 ガラス繊維補強コンクリート破断面の走査型電子顕微鏡観察 [30]

写真 2.3(a) および (b) はそれぞれ繊維混入率が 1% および 1.5% のガラス繊維補強コンクリートの材令 28 日における破断面の様子を示したものである。繊維表面には反応生成物が付着しているが、アルカリによる侵食によって生じたと考えられるような侵食孔や断面減少などは認められない (写真 2.3(a))。一方、写真 2.3(b) にて示されるように、破断面内のフィラメントとコンクリートマトリックスの界面領域には一方向に配向した厚さ約 $10\mu\text{m}$ 以下の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶の層が既に形成されている。

写真 2.4(a) および (b) は繊維混入率 1.5% の水中養生を行った場合の材令 3ヶ月における破断面を示したものである。繊維表面にはかなりの水和反応生成物の付着が認められるが、このような付着は必ずしもすべてのガラス繊維表面にて観察されるわけではなく、写真 2.4(b) に示すように繊維表面には付着物は少ないが界面領域に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が析出しているものも認められた。

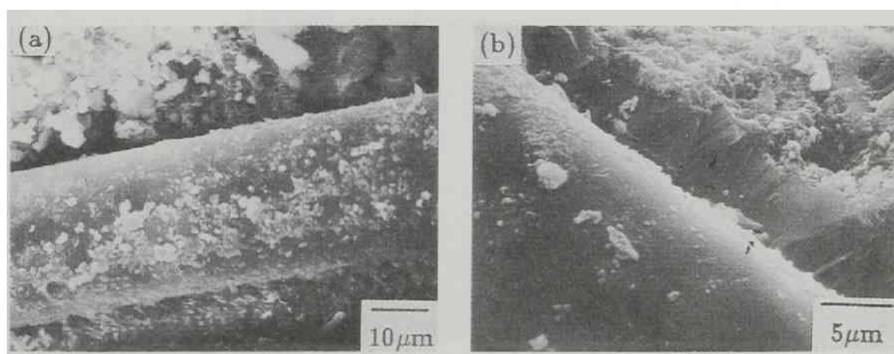


写真 2.3 ガラス繊維補強コンクリート中のフィラメント (水中養生、材令 28 日)
(a) フィラメント表面の反応生成物の付着 (b) 界面に析出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 層

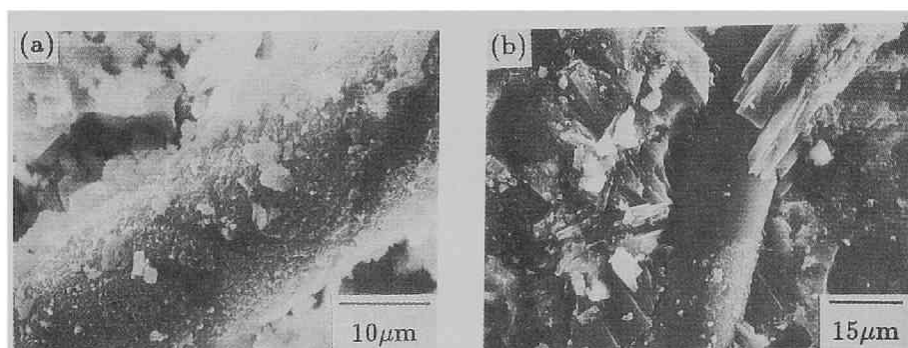


写真 2.4 ガラス繊維補強コンクリート中のフィラメント（水中養生、材令 3ヶ月）

(a) フィラメント表面の反応生成物の付着 (b) 界面に析出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 層

写真 2.5 は乾燥気中養生を行ったガラス繊維補強コンクリートの材令 3ヶ月の破断面を示したものである。このように乾燥気中養生を行った場合においても、かなりのフィラメントが破断している。一般にスプレー法によって製造された GRC では、乾燥気中養生を行った GRC においては繊維-マトリックス界面領域の組織が緻密ではなく、かつストランド中にも水和反応生成物の緻密な充填が生じないことから、この程度の材令においてはガラス繊維ストランドは引き抜けを生ずることが報告されているが、本実験における GRC コンクリートのように、ガラス繊維ストランドが個々のフィラメントにときほぐれる場合はスプレー法による GRC の結果と異なることがわかる。

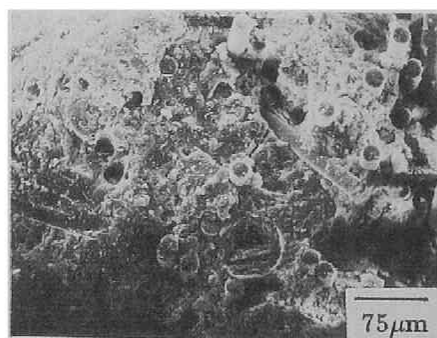


写真 2.5 ガラス繊維補強コンクリートの破断面（乾燥気中、材令 3ヶ月）

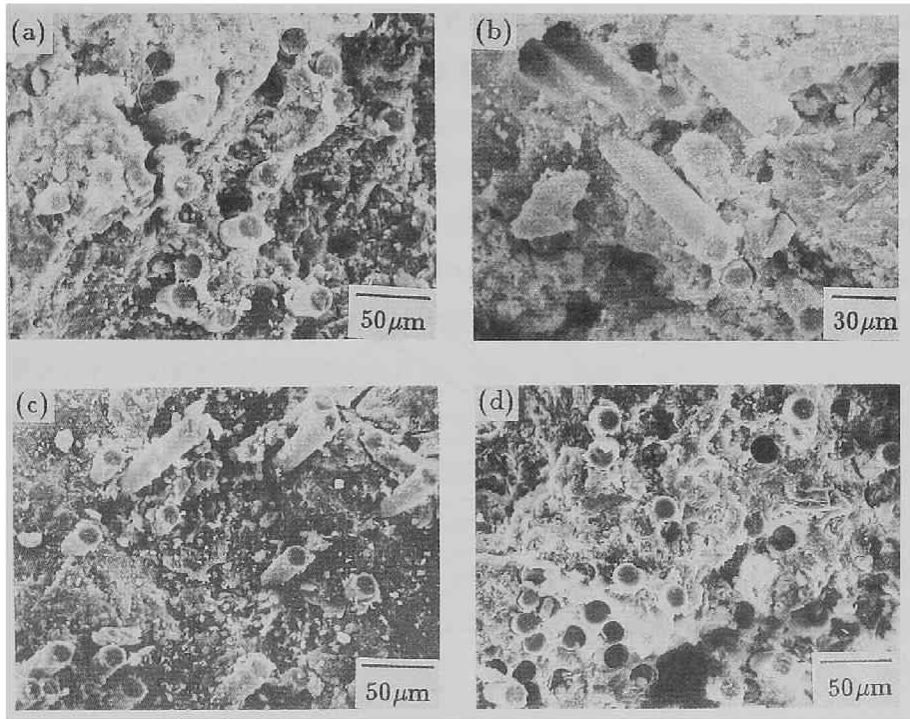


写真 2.6 ガラス繊維補強コンクリートの破断面 (材令 3ヶ月)
 (a) 水中養生 (b) 湿空養生 (c) 乾燥湿潤繰り返し (d) 屋外暴露

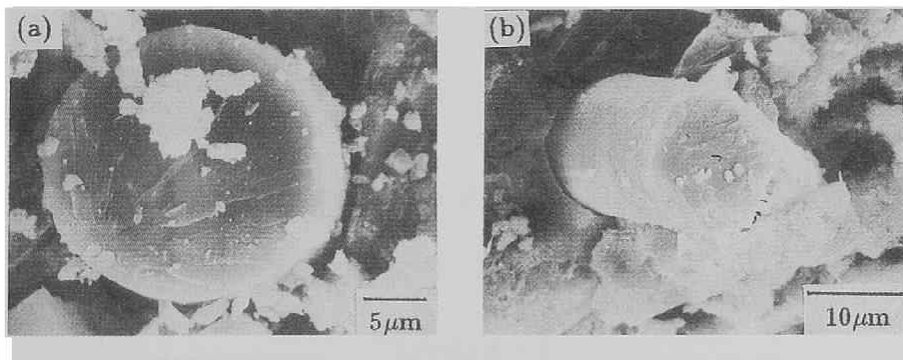


写真 2.7 フィラメント破断面のミラーゾーン (材令 1年)
 (a) 水中養生 (b) 屋外暴露

写真 2.6(a) ~ (d) は繊維混入率 1% の場合の各養生条件下における材令 1 年の破断面を示したものである。いずれの養生条件においても、ガラス繊維フィラメントの破断が顕著であり、一部繊維が引き抜ける場合においても、繊維の引き抜け長さは $100\mu\text{m}$ 以下である。また、写真 2.7(a) および (b) に示すように、材令 1 年で破断したフィラメントの断面にはガラス繊維が引張によって破断したことを示すミラーゾーン [31] が観察される (図 2.11)。一般に、セラミックス系の繊維の破断面にはミラーゾーンが見られ、ミラーゾーン半径と繊維の破断応力の間には次式が成立することが知られている [31, 32]。

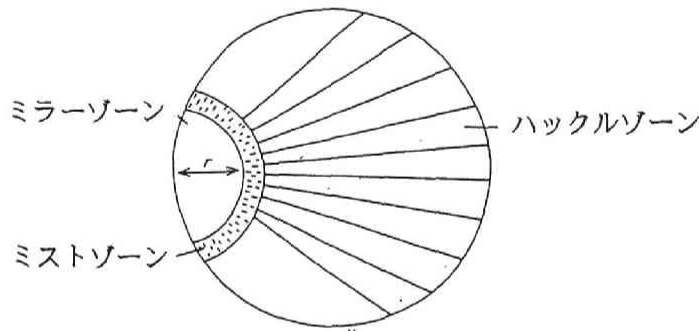


図 2.11 ガラス繊維モノフィラメント破断面の模式図 [31]

$$\sigma_f = Ar^{-1/2} \quad (1.1)$$

ここに、

σ_f : 繊維の破断応力

r : ミラーゾーン半径

A : ミラーゾーン定数

ミラーゾーン定数 A はその材料の固有の値であり、ガラス繊維の応力拡大係数を K_{Ic} 、欠陥寸法の $1/2$ を a とすると、

$$A = K_{Ic}(r/a)^{1/2} \quad (1.2)$$

となる。Jaras[31] はこのミラーゾーン半径 r から繊維の引張破断応力が推定できることを利用して、GRC 中の繊維の引張強度を推定している。Jaras は (1.1) 式のミラーゾーン定数は

耐アルカリガラス繊維 (Cem-FIL) の場合は、 $2.37\text{MNm}^{-3/2}$ であるとしており、この値をそのまま用いて (1.1) 式を用いると、写真 2.7 のいずれの場合とも、ガラス繊維フィラメントの引張破断時の応力は約 $12000 \sim 14000\text{kgf/cm}^2$ となり、ガラス繊維の公称引張強度の約 50% 程度の値となる。一方、(1.2) 式のミラーゾーン半径/欠陥寸法比 (r/a) はすべてのガラスに対して $10 \sim 13$ 程度であるといわれている。写真 2.7 より、ミラーゾーン半径は約 $2 \sim 3\mu\text{m}$ と判断されるので、ガラス繊維の引張強度の低下は $0.3 \sim 0.6\mu\text{m}$ の寸法の欠陥の存在に起因していることになる。したがって、材令 1 年においてはこのような欠陥としてガラス繊維のアルカリによる侵食孔が考えられる。しかし、この程度の材令の GRC から取り出されたガラス繊維フィラメントは初期の引張強度を保持することや [14]、長期間アルカリ性溶液に浸漬されたガラス繊維フィラメントには強度の低下が認められない [33] ことが報告されており、写真 2.8(a) および (b) に示すようにガラス繊維表面は健全であると同時に界面領域には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出も認められる。したがって、ミラーゾーン半径より推定される引張強度が公称引張強度より大きく低下している一因として、ガラス繊維の表面がコンクリートの練り混ぜ中に骨材と接触したことによって受けた損傷が考えられる。しかし、このような損傷は材令の初期においても存在しうると考えられることから、このような損傷だけでガラス繊維補強コンクリートの力学的性質の低下を説明することはできない。

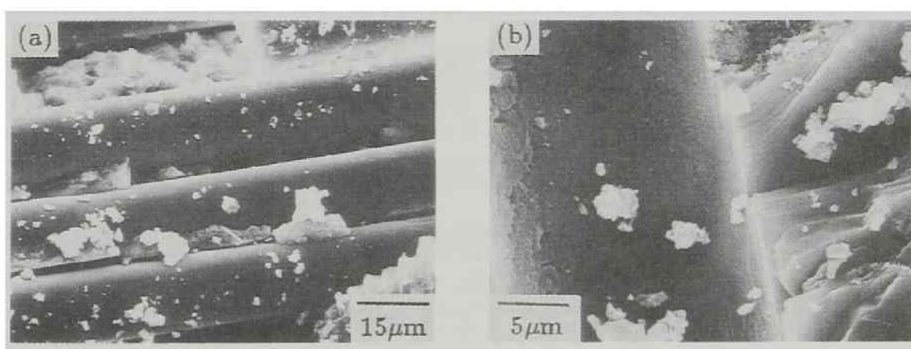


写真 2.8 ガラス繊維補強コンクリートの破断面 (水中養生、材令 1 年)

(a) フィラメント間への反応生成物の析出と健全なフィラメント表面 (b) 界面への $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶の析出

以上の走査型電子顕微鏡観察結果からは、ガラス繊維補強コンクリート中のフィラメント表面には材令 1 年未満の比較的早期材令においてはアルカリ侵食の様子は認められないが、ガラス繊維-コンクリートマトリックス界面領域には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出は明らかであるといえる。

したがって、この期間におけるガラス繊維補強コンクリートの力学的性質の低下は界面領域における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出による緻密化とそれにともなう繊維の破断のためであると推察されるが、しかし、必ずしもガラス繊維フィラメント間およびフィラメントーコンクリートマトリックス界面領域の構造がすべてのガラス繊維に対して同一に顕著に変化が認められたわけではなく、個々のストランドもしくはフィラメント間での界面領域の組織形態の変動も大きいといえる。Bentur[15]はGRCの湿潤環境下での力学的性質の低下に関して前述の化学的劣化と水和反応生成物の成長という2つのメカニズムによる強度低下が同時に進行することを指摘しており、どちらのメカニズムが卓越するのかについて表2.8のような目安を与えている。これは通常のスプレー法によって作成されたGRCに対する破断面の走査型電子顕微鏡観察の結果とGRCから取り出されたガラス繊維の強度試験の結果から推定されたものであるが、少なくとも本実験の結果からは、ガラス繊維がもとの集束形態を保持せず、比較的少ない本数のフィラメントより成るストランドにときほぐれたものが3次元に配向するような場合は、表2.8の材令はもっと短縮されるものと考えられる。すなわち、写真2.8より明らかのように、材令の初期から界面領域およびストランド内部への反応生成物の析出が顕著であることから、練り混ぜ時において受けるガラス繊維の損傷だけでなく、短期材令における反応生成物析出による強度低下のメカニズムが作用することを考えるべきである。

表 2.8 GRCの力学的性質の低下に対する2つのメカニズムの寄与 [15]

繊維の種類	材令	力学的性質の低下への影響度	
		ガラス繊維のアルカリ侵食	反応生成物の析出
E-ガラス	短期 (1年未満)	非常に影響有り	ある程度影響有り
AR-ガラス	短期 (1年未満)	影響無し	影響無し
	中期 (5～40年)	ある程度影響有り	非常に影響有り
	長期 (30～50年以下)	影響有り	非常に影響有り

2.6 結論

コンクリート構造物への適用の可能性を有することが指摘されてきたガラス繊維補強コンクリートの耐久性に関する基礎的なデータを得るために、養生条件および繊維の結束度がガラス繊維補強コンクリートの力学的性質におよぼす影響を明らかにすべく、一連の実験を行った。

得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) ガラス繊維補強コンクリートの強度、タフネスおよび耐衝撃性は材令の進行にともない低下し、特にタフネスの低下は著しい。

(2) これまでに報告されているスプレー法で作製されたGRCの力学的性質の変化と比較すると、養生条件がガラス繊維補強コンクリートの力学的性質におよぼす影響は明確ではなく、材令3～12ヶ月において乾燥気中養生の効果は認められるものの、材令3年ではいずれの養生を行ったものも同様の脆性的な破壊を生じた。

(3) プレミックスにより生ずるガラス繊維ストランドのときほぐれを最小限とするようなガラス繊維ストランドを用いた場合、材令1年未満において脆性化の進行はいくぶん遅延されるようであるが、長期材令においてはガラス繊維間の差異は認められない。

(4) ガラス繊維補強コンクリート中のガラス繊維の走査型電子顕微鏡観察によると、材令の進行にともないガラス繊維表面に付着物が増大する傾向が認められ、ガラス繊維とマトリックス間の付着強度の増大を示唆している。

(5) プレミックスによりガラス繊維は損傷を受け、ガラス繊維の引張強度は大きく低下するが、コンクリート補強用繊維として機能するのに十分な引張強度を保持している。

(6) 長期材令において、一部ガラス繊維ストランドの引張強度の低下を生じているようであるが、概して、繊維表面にはアルカリ侵食の兆候は観察されずに健全であり、またガラス繊維フィラメント間およびガラス繊維-マトリックス界面領域には Ca(OH)_2 の析出が顕著であった。

(7) プレミックス法によって作成されたガラス繊維補強コンクリートでは、ガラス繊維ストランドのときほぐれが生ずる。したがって、材令の進行にともなうガラス繊維補強コンクリートの強度およびタフネスの早期低下の一つの原因として、ガラス繊維周辺への反応生成物の析出にともなう緻密な組織の形成が材令初期より容易に進行することが挙げられる。

(8) 同程度の繊維混入率であってもスプレー法により作製されたGRCとプレミックス法によるGRCではガラス繊維の存在形態、分布が大きく異なり、これが力学的性質の経時変化に強く影響するようである。

参考文献

- [1] Biryukovich, K.L., Biryukovich, Yu. L. and Biryukovich, D.L. : Glass fiber reinforced cement, Budivel'nik, Kiev, 1964.

- [2] Proctor, B.A. : The development and technology of AR fibers for cement reinforcement, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, P.C.I., Chicago, pp.64-77, 1985.
- [3] Dimpleby, V. and Turner, W.E.S. : Journal Soc. Glass Technology, vol.10, pp.304-358, 1926.
- [4] 太田博紀、鈴木由朗：ガラスの化学的耐久性, 旭硝子研究報告, 第 30 卷, 第 1 号, pp.11-23, 1980.
- [5] 小林一輔 : 繊維補強コンクリート—特性と応用—, オーム社, pp.211-219, 1981
- [6] Okada, K. and Kobayashi, K. : Proc. of Applications of glass fibers for concrete beams, Second Australian Conference on Engineering Materials, pp.461-472, 1981
- [7] True, G : GRC Production & Uses , A Viewpoint Publication , pp.83-96, 1986.
- [8] 河野清 他：ガラス繊維補強コンクリートに対するシリカフェームの利用, セメント技術年報, 第 39 卷, pp.470-473, 1985.
- [9] 繊維補強セメントコンクリート複合材料の技術の現状と将来, 日本コンクリート工学協会, pp.12-24, 1986.
- [10] 牛島栄 他 : ガラス繊維と超速硬セメントを用いた吹付けモルタルの施工方法及び諸性状, コンクリート工学年次論文報告集, 第 9 卷, 第 1 号, pp.479-482, 1987
- [11] 真嶋光保 : ガラス繊維補強コンクリートの材料特性と舗装への適用に関する研究, 1984.
- [12] 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 Symposium, P.C.I., Chicago, pp.124-135, 1985.
- [13] Stuck, M.S. and Majumdar, A.J.: Microstructure of glass fiber reinforced cement composites, Journal of Materials Science, 11, pp.1019-1030, 1976.
- [14] Cohen, E.B. and Diamond, S., : Validity of flexural strength reduction as an indication of alkali attack on glass fiber reinforced composites, Proc. RILEM Symp. Fiber Reinforced Cement and Concrete, pp.315-325, 1975.

- [15] Bentur, A. : Mechanisms of potential embrittlement and strength loss of glass fiber reinforced cement composites, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, P.C.I., Chicago, pp.109-123, 1985.
- [16] Diamond, S. : The GFRC durability problem : nature, characteristics and test method, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, P.C.I., Chicago, pp.199-209, 1985.
- [17] ARFIBRE, ASAHI GLASS CO.Ltd., 1985.
- [18] Marsh, H.N. and Clarke, L.L : Glass fiber reinforced cement base materials, ACI Publication SP-44, pp.247-265, 1974.
- [19] Takagi, J. : Some properties of glass fiber reinforced concrete, ACI Publication SP-44, pp.93-111, 1974.
- [20] 岡田清、三瀬貞、真嶋光保、出口智一 : ガラス繊維補強コンクリートのコンシステンシーと力学的特性について、土木学会論文報告集、第 343 号、pp.189-198、1984.
- [21] コンクリート標準示方書、施工編、土木学会、 pp.46-50、1991.
- [22] 鋼繊維補強コンクリート設計施工指針（案）、コンクリートライブラリー、第 50 号、土木学会、昭和 58 年.
- [23] 五十嵐心一、鳥居和之、柳場重正 : 合成繊維補強コンクリートの耐衝撃性および耐久性、セメント技術年報、第 39 巻、 pp.466-469、1986.
- [24] Kawamura, M. and Igarashi, S. : Significance of microstructure of the glass fiber-cement paste interfacial zone in long term durability of GFRC composites, Proc. of the 2nd Canmet/ACI International Conference on Durability of Concrete, ACI SP-126, pp.799-819, 1991.
- [25] 五十嵐心一、鳥居和之、柳場重正 : ガラス繊維補強モルタルおよびコンクリートの耐久性、セメント技術年報、第 40 巻、 pp.455-458、昭和 61 年.
- [26] Majumdar, A.J., Singh, B., Langley, A.A. and Ali, M.A.: The durability of glass fibre cement - the effect of fibre length and content, Journal of Materials Science, 15, pp.1085-1096, 1980.

- [27] 五十嵐心一、川村満紀 : ガラス繊維の結束度がガラス繊維補強コンクリートの力学的性質におよぼす影響、土木学会第41回年次学術講演会講演概要集、第5部、pp.95-96、1986.
- [28] Nair, N. G. : Mechanics of glass fiber reinforced cement, Fiber Reinforced Cement and Concrete, Proc. RILEM Symp., The Construction Press., UK, pp.81-93, 1975.
- [29] Bentur, A., Ben-Bassat, M. and Schneider, D. : Durability of glass fiber reinforced cements with different alkali resistant glass fibres, Journal of American Ceramic Society, 68[4], pp.203-208, 1985.
- [30] 五十嵐心一、川村満紀 : 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、第451号、V-17、pp.215-224, 1992.
- [31] Jaras, A. C., Norman, B.J. and Simmens, S.C. : The measurement of glass fiber strength in composites from studies of their fracture surfaces, Journal of Materials Science, 18, pp.2459-2465, 1983.
- [32] Mecholsky Jun, J.J., Freiman, S.W. and Rice, R.W. : The measurement of glass fiber strength in composites from studies of their fracture surfaces, Journal of Materials Science, 11, pp.1310-1319, 1976.
- [33] Franke, L. and Ovebeck, E. : Loss in strength and damage to glass fiber in alkaline solutions and cement extracts, Durab. Bldg. Mat., 5, pp.73-79, 1987.

第3章 ガラス繊維—セメントペースト界面領域の組織と ガラス繊維補強モルタルの力学的性質

3.1 序論

(1) 概説

GRCが湿潤環境下において強度、韌性および耐衝撃性が低下することに関しては、前章にて述べたように、ガラス繊維自身の耐アルカリ性の不足によるアルカリ侵食と、ガラス繊維ストランド内部およびマトリックスとの界面領域における反応生成物の析出にともなう微視的構造の変化が原因と考えられている。したがって、この両者の原因に対処するような方策を講じることにより、GRCの耐久性は改善される可能性を有すると考えられ、これまでにガラス繊維の耐アルカリ性の向上と界面領域の組織の改善の2つの見地からGRCの耐久性改善方策が積極的に検討されてきている。ガラス繊維自身の耐アルカリ性を向上させることに関しては、ガラス繊維の製造において検討されてきたことであり、ガラス繊維自身の成分やガラス繊維の集束剤や表面処理法が改善されてきている。しかし、現在においては、そのように耐アルカリ性の改善されたガラス繊維においては、GRCの耐久性を決定する要因、特に材令数年以内の比較的早期に生ずる力学的性質の低下の原因は、ガラス繊維近傍の微視的構造の変化が支配的であることが認識されるに至り、少なくとも耐アルカリガラス繊維を使用したGRCに対しては種々の方法で界面領域の組織を効果的に変化させる方法を検討することに耐久性改善の主眼が置かれている。

しかし一方において、ガラス繊維自身の耐アルカリ性はGRCが既に脆性化した長期材令において懸念される事項であることも事実であり、より優れた耐アルカリ性を有するガラス繊維の開発も重要である。

(2) GRCの耐久性改善に関する既往の研究

GRCの湿潤環境下における力学的性質の低下にはガラス繊維—セメントマトリックス界面領域において、ガラス繊維表面がセメントの水和反応生成物、特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶の核形成部になり、ここに緻密に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶が析出するというこれまでの観察結果から、GRCの耐久性改善の手段としてはこの界面領域への $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 層の形成を抑制する、もしくはマトリックス中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を低減するという2つの面から検討されてきている。そのような手段を大別すると、以下のように分類される。

(i) ポゾラン材料や高炉スラグなどの混和材の混入

本方法はセメントマトリックス中にポゾラン材料や高炉スラグを混入することにより、マトリックス中の細孔溶液の pH を低下させると同時にそれらの材料の反応により界面に析出する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を効果的に消費することを目的としている。

Singh & Majumdar[1] は普通ポルトランドセメントの 40% をフライアッシュにより置換した G R C の強度特性について報告しており、屋外暴露を行った場合の材令約 10 年の結果においては、フライアッシュ混入 G R C の強度は普通ポルトランドセメントのみを使用したものより低いままであり、強度の低下も顕著であったとしている。一方、Leonard & Bentur[2] は 2 種類のフライアッシュを使用した G R C の曲げ強度 (M.O.R.) および破壊仕事 (タフネス) について検討している。彼らの結果によると、使用した 2 種類のフライアッシュの化学成分およびポゾラン反応性は同等であるのに、一つのフライアッシュを混入した G R C では耐久性改善効果が認められるのに、他の一つについてはその効果は全く認められないという興味深い結果が得られている。さらに、彼らは両者のフライアッシュを混入した場合、マトリックスの細孔溶液の pH はほとんど同程度であるが、ガラス繊維-マトリックス界面領域の微視的構造に差異が認められることを示しており、マトリックスの細孔溶液の pH に根拠をおくガラス繊維のアルカリ侵食メカニズムからはこのような 2 種類のフライアッシュを使用した G R C の耐久性の相違を説明できないこと、および界面領域に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出を抑制するようなフライアッシュの使用により、G R C の耐久性は改善され得ることを指摘している。

Mills[3] は高炉スラグがその反応過程において多量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を反応生成物内に取り込むことに着目して、普通ポルトランドセメントの 50% を高炉スラグで置換した G R C の強度およびタフネスについて検討を行っている。高炉スラグを混入した場合、材令 28 日において高炉スラグ無混入の G R C の強度とタフネスとの間に若干の相違が認められるが、材令 420 日においては曲げ強度およびタフネスとも著しく低下しており、高炉スラグ混入の効果は全く認められないことを報告している。彼は高炉スラグ混入 G R C 破断面の SEM 観察および E D X A 分析から、ガラス繊維フィラメント-セメントマトリックス界面領域には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出が確認されることから、高炉スラグは普通ポルトランドセメントの水和反応にて生ずる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をすべて取り込むことができないこと、および耐アルカリガラス繊維が高炉スラグよりも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に対してより強い親和力を持つと結論している [4]。

フライアッシュや高炉スラグに比べて高い反応性を持ちかつ平均粒子径の小さいシリカフェュームも G R C の耐久性を改善しうるものと期待され、Bergstrom & Gramt[5] らがシリカフェューム置換率 20% および 35% の G R C の促進養生下での効果について検討している。しかし、シ

リカフュームを混入しても促進養生の初期においてわずかに効果が認められただけで、耐久性の改善には至っていない。一方、Bentur & Diamond[6, 7]らはシリカフュームを直接マトリックスに混入してもその効果が認められないのは、マトリックス全体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は低減できても、ガラス繊維フィラメント近傍の局所的な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出を抑制できないためであると考え、ガラス繊維を前もってシリカフュームスラリーに浸漬してシリカフューム粒子をガラス繊維フィラメント間およびガラス繊維表面に付着させるとGRCの耐久性は著しく改善されることを示した。彼らはこのようなガラス繊維のシリカフューム処理による効果はガラス繊維界面領域のアルカリ度の低下および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出の抑制のみならず、この界面領域にて一部反応したシリカフュームにより形成される薄膜がペーストからガラス繊維への OH^- イオンの拡散を阻止する機能を有する可能性を指摘している [8]。

以上のようにマトリックスにボゾラン材料や高炉スラグを混入することによりGRCの耐久性を改善する試みは必ずしも成功しておらず、一部耐久性に改善の認められた場合においても、曲げ強度やタフネスの低下を完全に抑制できるわけではない。

(ii) 普通ポルトランドセメント以外のセメントの使用

この方法は当初はEガラス繊維を使用したGRCの耐久性を改善する目的で、pH値の低いマトリックスの使用によりガラス繊維の劣化を抑制することを意図したものである。Eガラス繊維に対してはこの試みは成功しなかったが、その後、そのようなpHの低いセメントペーストマトリックスには $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生じないことから、そのような特殊セメントは耐アルカリ性ガラス繊維を用いたGRCの耐久性を改善しうるものとして検討されてきた。

Majumudar[9]らは耐アルカリ性ガラス繊維と高アルミナセメントを組み合わせた場合、普通ポルトランドセメントを使用した場合に比べると強度や靱性の低下はかなり少ないことを示した。しかし、高アルミナセメントの力学的性質やその微視的構造は養生温度に非常に敏感であり、25-30°Cで水和反応が行われると C_2AH_3 、 C_3AH_6 および AH_3 などを生成し強度が低下する [10]。一方、十分な強度が得られた後であっても、水セメント比を40%程度以下に抑え、養生を25°C程度以下に保持しないと水和反応生成物の転位を生じて強度は低下する。したがって、高アルミナセメントの使用はGRCのマトリックス自身に耐久性の問題を抱えることになり、その適用はかなり限られたものとならざるを得ず、現在では高アルミナセメントのGRCへの適用は行われていない。

同様にsupersulphatedセメントもpHが低くかつ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成しないことから、GRCに対して有効なセメントになりうるものと考えられたが、このセメントを用いた場合湿潤環境下では普通ポルトランドセメントを使用した場合に比べて強度や靱性は著しく改善されるが、

乾燥環境下における炭酸化の進行により初びわれ強度や弾性係数が低下する [11]。したがって supersulphated セメントを用いた場合は、普通ポルトランドセメントを用いた場合とは反対に、乾燥環境下での耐久性に問題を残している。

以上の2種類のセメントがその養生条件において大きな制約を受け、GRCへの本格的な適用が困難であるのに対して、近年我国にて開発されたGRC用セメント（CGCセメント）は、GRCの耐久性の問題を解決するものとして注目を浴びている。CGCセメントは C_3S （または C_2S ）- $C_4A_3\bar{S}$ - $C\bar{S}$ -高炉水砕スラグを成分とするセメントであり、pHは約11とかなり低く、また反応生成物はC-S-Hとエトリングイトであり、 $Ca(OH)_2$ を生成しない。CGCセメントは初期における養生法に若干の制約はあるものの、CGCセメントを使用したGRCは促進養生下でもかなりの長期にわたって初期の強度や靱性を保持することが報告されている [12]。これは $Ca(OH)_2$ を生成しないことより、ガラス繊維マトリックス間の界面領域が緻密化せず、繊維の破断を生じない程度の低い付着強度が継続して維持されるためであると考えられる。また、CGCセメントを用いた場合、GRCの乾燥収縮は普通ポルトランドセメントを用いた場合の約1/5となることも報告されており、GRCの主たる用途である薄肉厚パネル部材への適用にも適しているようである [13]。

(iii) ポリマーの混入

この方法も当初はEガラス繊維を使用したGRCの耐久性改善のために検討されたものであり、その後、ARガラス繊維を使用したGRCへ適用された。ポリマーの混入は、非常に微細なポリマー粒子をガラス繊維フィラメント間の空隙に充填すると同時に、ガラス繊維表面にポリマーの被膜を形成させることにより、ガラス繊維の化学的な侵食に対する保護機能を高め、さらに、ガラス繊維フィラメント間およびガラス繊維セメントマトリックス界面領域に緻密な反応生成物の析出を抑制することを目的としている。

GRCへのポリマーの混入に関しては、イギリスの建築研究所 (B.R.E.) の West らが各種のポリマーの耐久性改善効果について検討している [14, 15, 16]。アクリル系ポリマーを使用した場合、乾燥した気中養生および自然暴露を行った場合は、材令の初期における高強度および耐衝撃性は材令6年を経てもほぼ保持されるが、水中養生を行うと、初期の性能はほぼ完全に失われ、破壊様式も脆性破壊となる。これは、材令の初期における乾燥養生にて形成されたポリマーのマトリックス相がセメントのその後の水和反応を抑制するのに対して、継続して水中養生を行った場合は、ポリマーフィルムの連続性が失われセメントの水和反応が再び進行するためであるとしている [14]。また、ビニルエマルジョンポリマーおよびスチレンブタジエンを混入した場合も力学的性質の変化の傾向はアクリル系ポリマーの場合と同様であるが [15, 16]、

ポリビニリデンジクロライドポリマーの場合は自然暴露下でもほとんどその効果は認められないようであり [15]、使用するポリマーにより効果を発揮する環境が異なる点に注意が必要である [17]。

(3) 本章の目的

繊維補強セメント系複合材料の強度および靱性はマトリックスのひびわれ発生後の繊維の挙動により支配される。すなわち、マトリックス中を繊維に向かって進行してくるひびわれが、繊維の存在によりその進展を妨げられたり、新たなひびわれを形成したり、さらにはひとたびマトリックスひびわれが繊維を横断した後は、繊維が大きな引き抜け抵抗を発揮しながら引き抜けることによって、マトリックスひびわれ先端の応力集中を緩和したり、繊維の引き抜けに大きなエネルギーを消費させることなどが高強度、高靱性の繊維補強セメントの達成には重要である。したがって、マトリックス中に発生したひびわれが繊維に出会う時点の繊維-マトリックス界面領域における繊維とマトリックスひびわれの相互作用と繊維の付着・引き抜け特性が、繊維補強セメント系複合材料の性能を決定するうえで重要な要因となる。Bentur[18]らは走査型電子顕微鏡下での観察により、モノフィラメントタイプである鋼繊維を用いた場合におけるペーストマトリックスひびわれの進展過程を明らかにしている。彼らは鋼繊維-セメントペースト実界面から数 $10\mu\text{m}$ 離れた領域に形成される多孔質領域においてマトリックスひびわれはその進展方向を変え、このことがマトリックスのひびわれの伝播、鋼繊維のひびわれの捕捉機構に大きな影響を及ぼす可能性を指摘している。このひびわれの捕捉機構として、彼らは Cook-Gordon 機構 [19] (図 3.1) を挙げており、マトリックス中のひびわれが繊維に達する前に多孔質領域において剥離が発生し、これによってひびわれ先端が鈍化すると同時に、この弱い界面領域に沿ってひびわれが進行する擬脱付着 (pseudo-debonding) を生ずるとしている。したがって、鋼繊維補強セメントのひびわれの進展および繊維の付着・引き抜け特性を明らかにするためには、実界面のみならず、界面から離れた領域も含めた界面領域全体の組織に着目する必要性を指摘している [20]。このような界面領域における多孔質領域の形成はマトリックスの配合と密接な関係を有し、繊維の付着強度にも重大な影響をおよぼすようである [21]。彼らはまた、同様な手法をセメントペーストに埋め込まれたガラス繊維にも適用し、ガラス繊維近傍におけるひびわれの進展パターンを明らかにしている [22]。鋼繊維において認められた多孔質領域とマトリックスひびわれの進展の関係が、ガラス繊維との界面領域にも存在するの否かについては言及していないが、マトリックスひびわれがガラス繊維を横断するときにはその経路が変化すること、およびこれにともないガラス繊維には局所的な曲げが発生することを明らかにすると同時に、少なくとも複雑なひびわれパターンを伴うガラス繊維の引き抜け・破断は

明らかに界面領域の微視的構造に支配されると結論づけている [22]。

このようにGRCにおいてもその力学的性質がガラス繊維—セメントマトリックス間の界面領域の組織により大きく影響をうけることが認識されているにもかかわらず、これまでは走査型電子顕微鏡によるガラス繊維近傍の観察がなされてきたにすぎない。実界面から数 $100\mu\text{m}$ 離れた領域を含めた界面領域全体の微視的構造の形成過程に関しては不明な点も多く、さらに、界面領域全体の組織の変化に関する情報をとらえ、GRCの力学的性質との関係について検討した例はきわめて少ない。

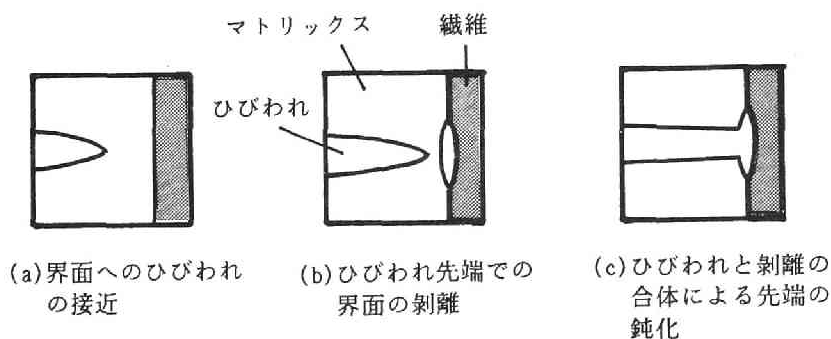


図 3.1 Cook - Gordon 機構 [19]

本章においては、微小硬度測定、EDXA点分析および反射電子像の画像解析によりガラス繊維—セメントペースト界面領域全体の微視的構造の形成過程を明らかにするとともに、これら微視的構造の特徴とガラス繊維補強モルタルの力学的性質およびガラス繊維の付着特性との関連性を検討する。

3. 2 界面領域の組織解明に適用した方法

(1) 微小硬度

一般に用いられる硬度としては、ブリネル、ロックウェル、ビッカース、ヌープおよびショア硬度があり、それらの大部分は押し付けによって生じた変形の程度を測定することにより求められる。本実験においてはビッカース硬度を測定しており、これはダイヤモンドを使用したビッカース圧子を試料表面に押し付け、押し付けによって生じたくぼみの面積を以て荷重を除すことにより得られる。

微小硬度は主に金属材料を対象にして測定されているが、セメント系材料への適用も積極的に試みられている。Feldman & Cheng-Yi[23] はセメントペーストについて微小硬度と弾性係数を測定しており、彼らの示したデータをプロットすると両者の間には良好な相関性が認められ、微小硬度の大きなものほど大きな弾性係数を有する。また、Wittmann[24] は種々の締め

固め度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の弾性係数を測定し、空隙率を 0 へと外挿した値からセメントの水和反応生成物としての $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の弾性係数を推定している。その報告によると硬化セメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶はセメントペーストに比較してかなり大きな弾性係数となる。したがって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相のビッカース硬度も C-S-H 相に比べて大きくなると考えられる。一方、Beaudoin[25] はビッカース硬度とセメントペーストの応力拡大係数、エネルギー解放率および J 積分値などの各種破壊力学パラメータの相関性を検討しており、微小硬度と破壊力学パラメータ間には対数関係を用いて表わされる相関性が有ること、および一般に微小硬度が増大すると破壊力学パラメータも増大する傾向の有ることを示している。

(2)EPMA[26]

電子線を試料表面に照射するとその部分からは X 線が放射される。その X 線のうち、特性 X 線は元素の種類により固有の波長を持っており、これを X 線分光器で測定してその微小部分に含まれている元素を定性または定量する分析するものである。分光の方法としては、エネルギー分散法と波長分散法があるが、本研究ではエネルギー分散法 (EDXA) を使用している。分析の対象とした元素は Ca および Si であり、それぞれの元素に対してバックグラウンド補正を行うこととし、表 3.1 に示すような領域を設定して求めた積分強度値 (計数時間: 100 秒) から Ca/Si 比を求めている [27]。

表 3.1 EDXA 点分析の測定条件

加速電圧		25 kV	
作動距離		48 mm	
取り出し角		20 °	
Window	元素および バックグラウンド	エネルギー中央値 (eV)	Window 幅 (eV)
I ₁	Si	1740	230
I ₂	Ca	3680	310
I ₃	バックグラウンド (Si-1)	1060	230
I ₄	バックグラウンド (Si-2)	3050	230
I ₅	バックグラウンド (Ca-1)	3050	310
I ₆	バックグラウンド (Ca-2)	4390	310

$$\frac{I_{\text{Si}}}{I_{\text{Ca}}} = \frac{I_1 - \frac{I_3 + I_4}{2}}{I_2 - \frac{I_5 + I_6}{2}}$$

(3) 反射電子像画像解析 [28]

電子線を試料に照射すると前述の特性X線の他にも様々な二次線が発生する(図3.2)。一般に走査型電子顕微鏡観察には二次電子を用いて像を作った二次電子像が用いられる。反射電子は二次電子に比べると試料の深い部位から発生し、またその分解能も二次電子像に比べて低いものとなる。反射電子の強弱は試料を構成する物質の原子番号と表面の凹凸に依存しており、この性質を利用することにより、二次電子像とは異なった像が得られる。すなわち、反射電子が持つ原子番号に関する情報と表面の凹凸情報を分離して、それぞれ組成像および凹凸像として結像させ、その組成像の観察により試料表面の組成を知ることができる。原子番号の平均値の大きな相の反射電子像は明るく、反対に原子番号の平均値の小さな相のそれは暗くなる。

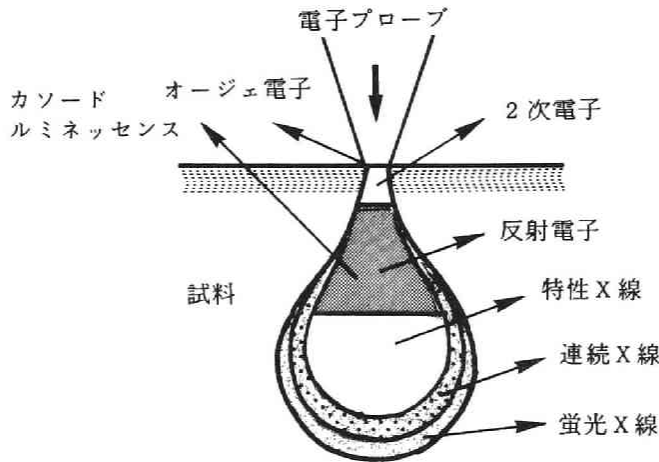


図3.2 試料から発生する二次線

近年、Scivener & Pratt[29]が反射電子像とその画像解析を組み合わせて使用することにより、セメントの水和反応過程、例えば未水和セメント粒子の量などある領域内で定量的に評価できること、およびその領域内での構成相の分布の定量的な評価が可能であることを示し、現在ではセメントペーストの組織解明の有効な手段となり、セメントクリンカー内の相の同定[30]や各種骨材-セメントマトリックス界面領域の組織の解明[31]などに適用されている。セメントペーストの構成相としては、未水和セメント粒子、水酸化カルシウム、エトリンガイト、モノサルフェートおよびC-S-Hゲルがあり、その他に細孔が挙げられる。これらの平均原子番号は表3.2[29]に示すとおりである。C₃S、C₂S、C₃A、C₄AFなどのセメント粒子は他の相に比べて平均原子番号が大きいことから良好なコントラストを生じ、像としては最も明るく見える。また、細孔は像としては暗く見える。一方、Ca(OH)₂とC-S-Hは平均原子番号が近

接していることから、その明るさのみで両者のを区別することはやや困難であるが、一般には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は明灰色、C-S-H ゲルは暗灰色と識別される。また、この両者は存在形態が異なることから、明るさだけではなくその分布の形態からも識別は可能である。本研究においては各構成相の識別が曖昧であると判断される場合においては、EDXA を併用することにより、相の同定を行ってからしきい値を決定して二値化を行い、その後、画像解析により界面領域における各構成相の定量的な評価を行っている。

表 3.2 硬化セメントペースト中の各相の平均原子番号

化合物		平均原子番号
3CaOSiO_2	C_3S	12.67
2CaOSiO_2	C_2S	12.29
$3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$	C_3A	12.18
$4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	13.22
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	7.6
$3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A}(\text{C}\bar{\text{S}})_3\cdot 32\text{H}$	5.26
$3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{S}}\cdot 12\text{H}$	6.08
C-S-H	$(1-1.5)\text{C-S}-(1.5-2)\text{H}$	8.2-7.1

3. 3 実験方法

(1) 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドセメントセメントである。粗骨材は前章にて使用したものと同様の玉砕石であり、細骨材としては、川砂(比重：2.64、吸水率：0.95%)を使用した。使用したガラス繊維は繊維長 13mm の市販の耐アルカリ性ガラス繊維チョップドストランドであり、1本のストランドは、直径 $20\mu\text{m}$ のガラス繊維フィラメント 160 本より成るガラス繊維 B (第 2 章 pp.13-14 参照) である。混和材として使用したフライアッシュおよびシリカフュームの物理的性質を表 3.3 に示す。

表 3.3 フライアッシュおよびシリカフュームの物理的性質

	比重	比表面積 (m^2/g)
フライアッシュ	2.23	2.1
シリカフューム	2.33	24.2

(2) ガラス繊維補強モルタルの配合

モルタルの水セメント比は55%であり、セメント/砂比は0.5である。ガラス繊維混入率(容積率)は0%から2.5%まで変化させた。シリカフュームおよびフライアッシュ混入モルタルにおけるそれぞれの混和材の置換率は10%および20%である。シリカフューム混入モルタルにおいては、セメント重量の0.8%の高性能減水剤を添加した。以上のガラス繊維補強モルタルの配合を表3.4に示す。

表 3.4 ガラス繊維補強モルタルの配合

	W/C	セメント:砂:混和材	V_f (%)
混和材無混入モルタル	0.55	1:2:0	0, 0.5
フライアッシュ混入モルタル	0.55	0.8:2:0.2	1, 1.5
シリカフューム混入モルタル	0.55	0.9:2:0.1	2, 2.5

(3) 供試体作成および養生条件

(i) ガラス繊維補強モルタル供試体

ガラス繊維補強モルタル供試体(40×40×160mm)はプレミックス法により作成した。すなわち、まず JIS R 5201 に従ってモルタルミキサーを用いてモルタルを練り混ぜ後、30秒間、分散させたガラス繊維を投入しながら練り混ぜた。その後、さらに30秒間練り混ぜた。モルタル供試体は、恒温恒湿室(20℃、90% R.H.)に24時間静置後脱型し、次の3条件の下で養生した。

(a)5℃における水中養生

(b)20℃における水中養生

(c)38℃に保持された湿気箱中における促進養生

(4) ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度試験

所定材令に達したモルタル供試体に対して、精密万能試験機を用いて曲げ強度試験を行った。載荷方式は中央1点集中載荷である。このときスパン(10cm)中央の載荷点たわみをひずみゲージ変換式変位計により測定し、荷重-たわみ曲線をx-yレコーダーに記録した。得られた荷重-たわみ曲線下のたわみ1mmまでの面積をタフネスとした。

(5) 微小硬度測定およびEDXA点分析

図3.3に示すように、モルタルのセメントペースト相に相当する水セメント比が55%のセメントペースト中に9本のガラス繊維ストランドを埋め込み、これをモルタル供試体と同様の3

条件下において養生した。所定材令において、立方体供試体から埋め込み繊維の方向と直角方向に薄板を切り出し、薄板の表面をダイヤモンドスラリーを用いて研磨した。その後、研磨した面内に現れた1本のガラス繊維ストランドーセメントペースト界面領域の微小硬度(ビッカース硬度、荷重：2g)を測定した。微小硬度測定を終了した供試体は真空中にて乾燥し、研磨面に金蒸着を行なった後、EDXA分析に供した。界面領域のEDXA点分析の計測時間は100秒であり、Ca、SiのK α 線の積分強度値を求めた。また、鋼繊維(直径0.5mm、カットファイバー)を用いて、同様に微小硬度測定を行なった。

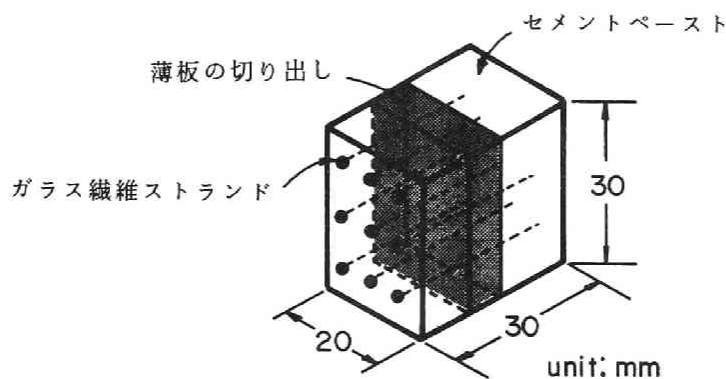


図 3.3 微小硬度測定用供試体

(6) 反射電子像の画像解析

微小硬度用供試体と同様にして作成した供試体から所定材令において厚さ約3mmの薄板を切り出した。切り出した薄板を24時間エタノールに浸漬した後、薄板を真空中にて乾燥した。その後、エポキシ系樹脂を含浸させた。樹脂が十分に硬化した後、薄板の表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドペーストを用いて注意深く研磨を行った後、研磨面に金蒸着を施して反射電子像観察用試料とした。

観察倍率450倍にて一本のガラス繊維ストランドーセメントペースト界面領域の反射電子像を界面に沿って任意の5ヶ所にてパーソナルコンピュータに入力、記録した。入力された反射電子像を界面から10 μ mの短冊状の領域に分割し、各領域にて未水和セメント粒子、Ca(OH) $_2$ 、C-S-Hおよび細孔の面積割合を画像解析により求めた。

(7) モデル溶液に浸漬されたガラス繊維ストランドの引張強度試験

使用したガラス繊維の耐アルカリ性を確認するために、本実験において使用したモルタル中の細孔溶液に相当するモデル溶液中に浸漬されたガラス繊維の引張強度を求めた。モルタルの

セメントペースト相に相当する水セメント比が55%のセメントペースト円柱供試体(直径4cm×10cm)を作成し、促進養生(38℃、100% R.H.)を行なった。材令7日において供試体から高圧装置[32]を用いて細孔溶液をしぼり出し、OH⁻イオン濃度は塩酸に対する滴定、また、Na⁺およびK⁻イオン濃度は原子吸光分析により決定した。細孔溶液の分析結果を表3.5に示す。NaOHおよびKOHの1級試薬を用いて表3.5に示されるものと同じの化学組成の溶液を作成し、これにガラス繊維を浸漬し、湿気箱中(38℃、100%)に貯蔵した。所定期間保存後、溶液中から取り出したガラス繊維を蒸留水で十分洗浄した後、24時間室温にて乾燥したガラス繊維ストランドに対して引張強度試験(载荷速度：0.5mm/min)を行なった。

表 3.5 細孔溶液の化学成分

	濃度 (mol/l)
Na ⁺	0.119
K ⁺	0.229
OH ⁻	0.398

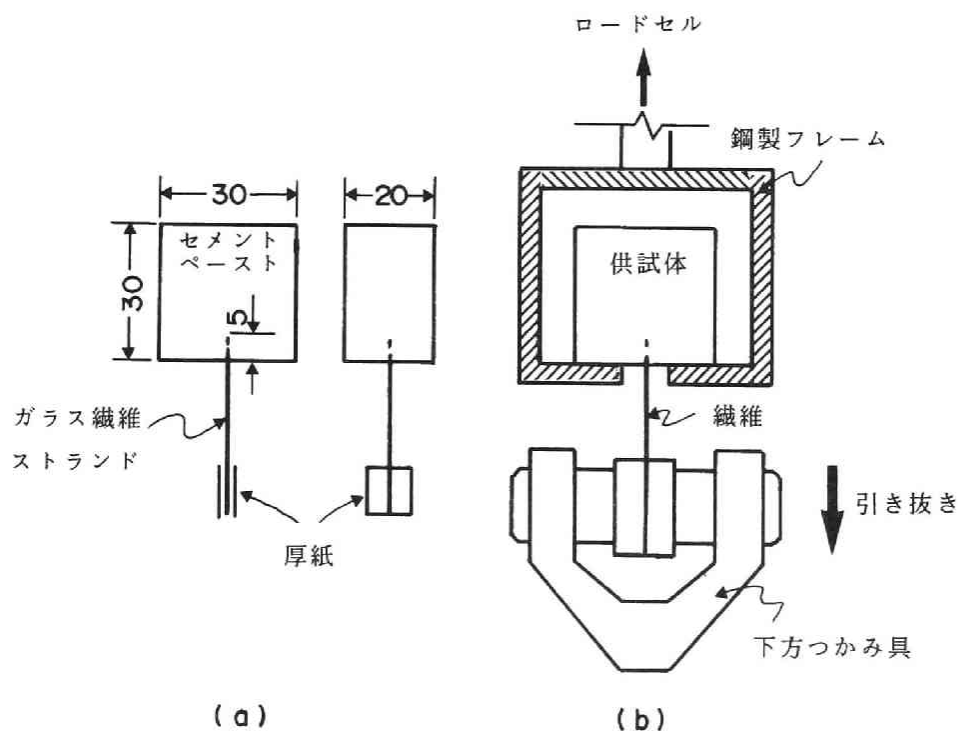


図 3.4 ガラス繊維付着試験：(a) 供試体 (b) 载荷方法

(8) セメントペースト中より取り出したガラス繊維フィラメントの引張強度試験

モルタルのセメントペースト相に相当する水セメント比が55%の普通セメントペースト円柱供試体(直径3cm × 5cm)の中央にガラス繊維ストランドを1本埋め込んだ後、促進養生(38℃、100% R.H.)を行なった。材令14日において供試体を圧裂により2分して、ガラス繊維ストランドを取り出した。このストランドからフィラメントを1本ずつ取り出し、JIS R 7601に従ってモノフィラメントの引張強度試験を行なった。

(9) ガラス繊維ストランドの付着強度試験

図3.4(a)に示すように埋め込み長さ5mmとなるようにガラス繊維ストランドを水セメント比が55%のセメントペーストに埋め込み、水中養生(20°)を行った。所定材令にて、ガラス繊維ストランド自由端を厚紙ではさんだ後、図3.4(b)に示す方法によりガラス繊維ストランドの引抜きを行った。載荷速度は0.3mm/minである。得られた引抜き荷重-クロスヘッド変位曲線から平均付着強度を求めた。ただし、ガラス繊維ストランドの断面はフィラメント径と本数から換算した円形と仮定した。

3. 4 養生温度がガラス繊維補強モルタルの力学的性質に及ぼす影響

(1) 混和材無混入ガラス繊維補強モルタル

図3.5において混和材無混入ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度の材令にともなう変化を示す。5℃における水中養生の場合、曲げ強度は材令180日まで材令の進行にともない増大する。特に繊維混入率が2%、2.5%のものは材令360日において曲げ強度は大きく低下するが、材令180日までの増大には著しいものがある。20℃における水中養生の場合も、繊維混入率が1.5%以上では、材令180日まで曲げ強度は緩やかに増大するが、材令360日において曲げ強度は若干低下している。促進養生下では、材令の進行にともなう曲げ強度の変化はほとんどなく、また、繊維混入率間の曲げ強度の差も小さい。Majumdarら[34]の報告によると、スプレー法によって作製されたGRCを18～20℃にて水中養生を行った場合は、曲げ強度は材令の初期から材令180日まで緩やかに低下し、その間に曲げ強度の増大は認められない。一方、Leonard & Bentur [2]、およびBenturら[35]は連続繊維を用いてハンドレイアップ法により作製されたGRCは材令1または2ヶ月まで曲げ強度は増大するが、チョップドストランドを使用してスプレー法により作製したGRCではそのような増大が認められないことを示している。したがって、本実験により得られた材令180日までの曲げ強度の増大は繊維の3次元配向とプレミックスによるストランドのゆるみに関連したガラス繊維-マトリックス間の付着強度の増大によるものと考えられる。

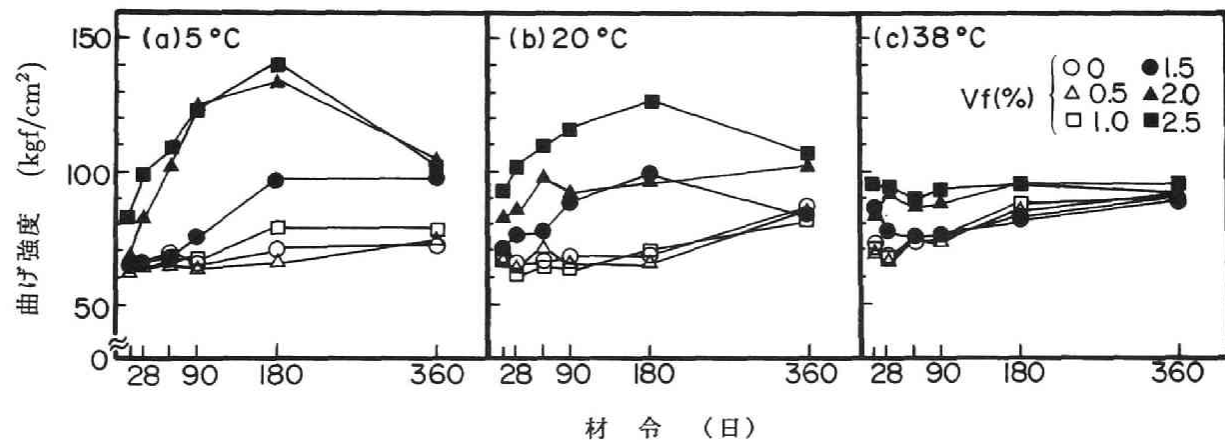


図 3.5 混和材無混入ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度

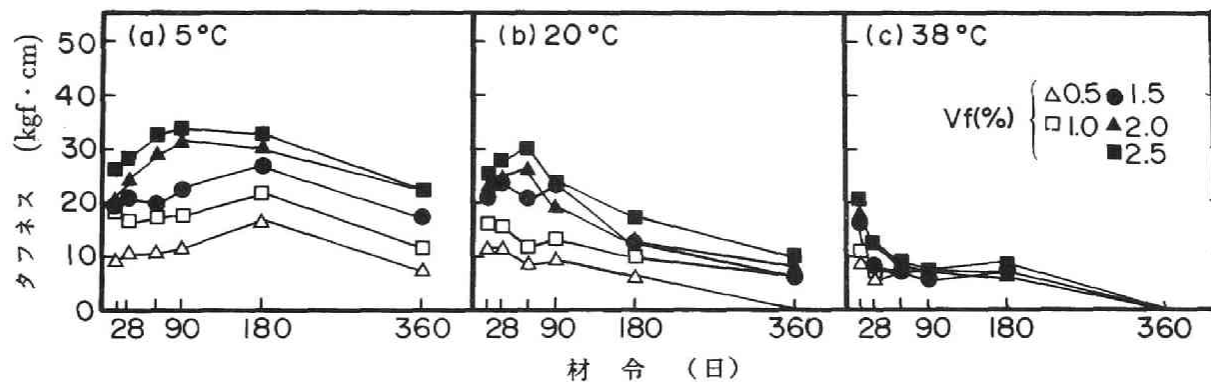


図 3.6 混和材無混入ガラス繊維補強モルタルのタフネス

図 3.6 は各養生条件下におけるガラス繊維補強モルタルのタフネスの材令にともなう変化を示したものである。5℃における水中養生の場合は、タフネスは材令 180 日までは増大するが、材令 360 日において低下している。20℃における水中養生の場合は、材令 90 日以後タフネスは低下し、材令 360 日では繊維混入率間のタフネスの差も小さくなっている。促進養生を行なった場合は、脆性化の進行は著しく、材令 28 日においてすでにタフネスは大きく低下し、材令 360 日では、ガラス繊維混入による靱性の増大は認められない。

(2) 混和材混入ガラス繊維補強モルタル

図 3.7 および図 3.8 はそれぞれフライアッシュおよびシリカフェーム混入モルタルの曲げ強度の材令の進行にともなう変化を示したものである。フライアッシュを混入した場合、5℃および 20℃における水中養生のいずれにおいても、繊維混入率 2.5% のものを除いて、材令 90 日以後の曲げ強度の変化は小さいようである。一方、促進養生を行なった場合は、繊維混入率間の曲げ強度の相違は混和材無混入の場合よりも明確である。しかし、繊維混入率 2.5% のものの曲げ強度は材令 180 日において低下し、材令 360 日では、繊維混入率間の曲げ強度の差が小さくなり、ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度とマトリックス自体の曲げ強度 ($V_f=0\%$) との間に大きな差異は認められない。シリカフェーム混入の場合は、5℃および 20℃のいずれの水中養生においても、フライアッシュ混入モルタルと同様の傾向を示すが、促進養生下では、繊維混入率 1.5% 以上のものにおいて、材令の進行にともない曲げ強度に若干の低下が認められ、材令 360 日では、繊維混入率間の差もかなり小さくなっている。

図 3.9 および図 3.10 はフライアッシュおよびシリカフェーム混入モルタルのタフネスの材令にともなう変化状況を示したものである。いずれのモルタルにおいても、5℃における水中養生の場合、材令 180 日以後にタフネスの低下が生じ始める。しかし、90 日または 180 日材令まではタフネスの低下は見られない。20℃における水中養生の場合は、いずれのモルタルにおいても低繊維混入率ではタフネスの材令にともなう変化は小さいが、繊維混入率 2.0% 以上のものは、材令 180 日以後におけるタフネスの低下は著しい。図 3.9(c) および図 3.10(c) より、促進養生下では、フライアッシュおよびシリカフェーム混入モルタルのいずれにおいても、混和材無混入モルタルの場合と同様に、材令にともなう脆性化の進行は著しく、材令 360 日において、ガラス繊維混入による補強効果は完全に失われていることがわかる。図 3.6、図 3.9 および図 3.10 に示される結果を比較すると、フライアッシュの混入により、ガラス繊維補強モルタルの脆性化の進行は多少緩和されることがわかる。

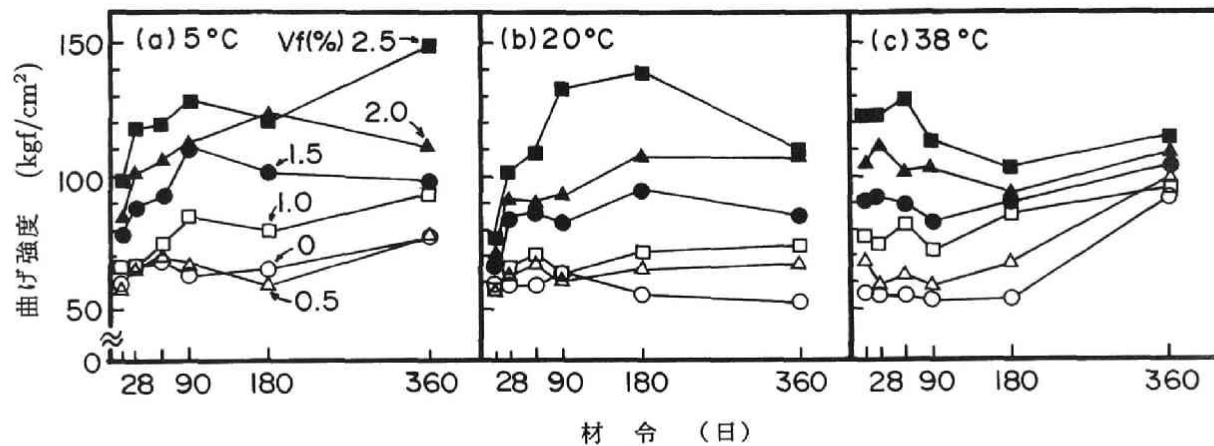


図 3.7 フライアッシュ混入ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度

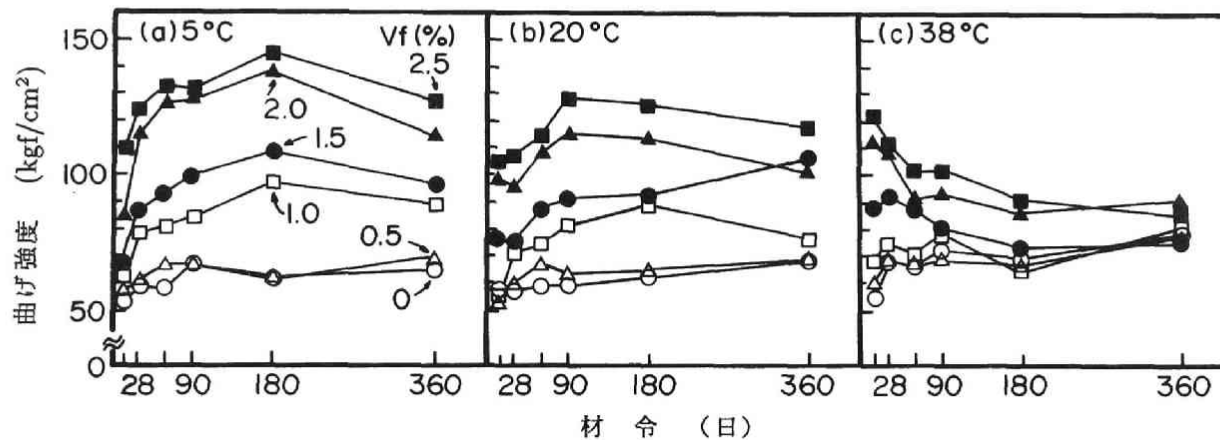


図 3.8 シリカフェーム混入ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度

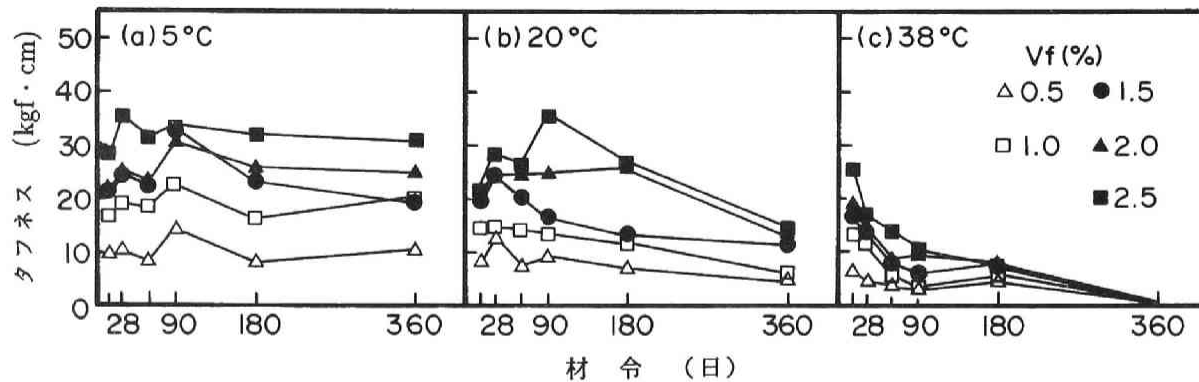


図 3.9 フライアッシュ混入ガラス繊維補強モルタルのタフネス

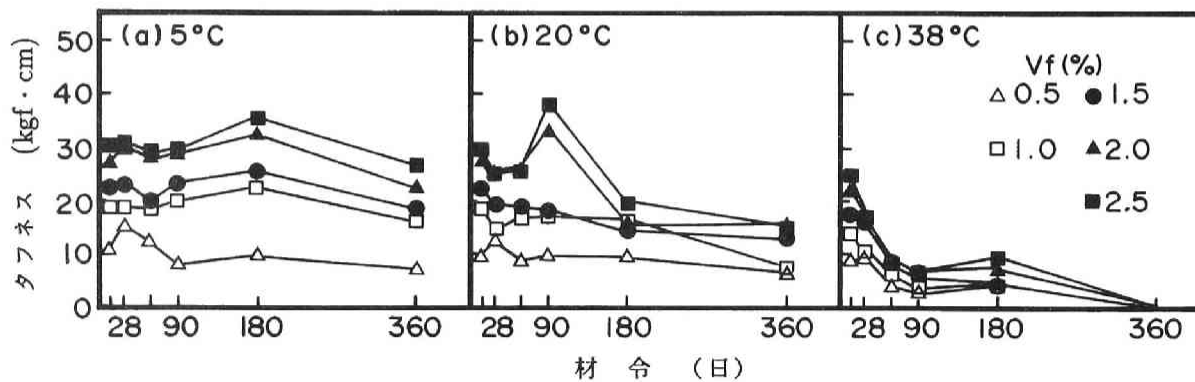


図 3.10 シリカフェーム混入ガラス繊維補強モルタルのタフネス

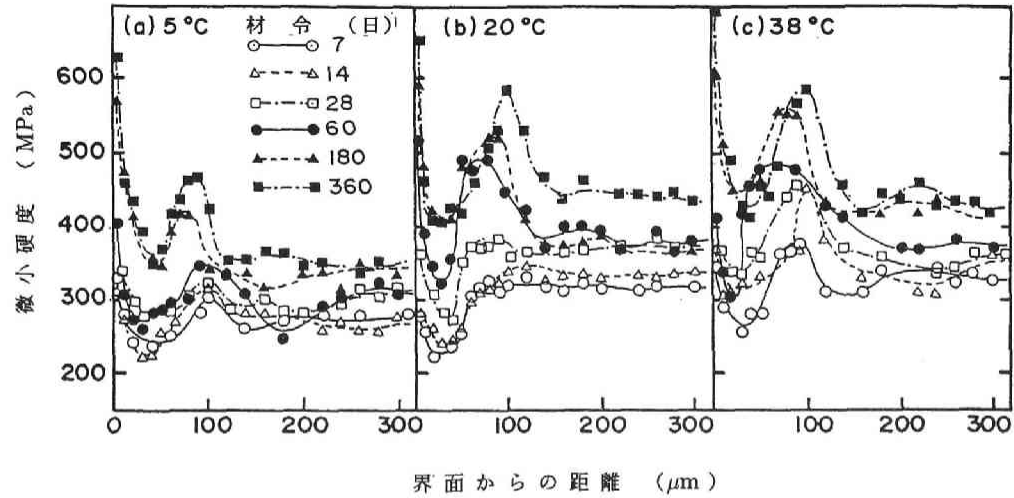


図 3.11 ガラス繊維-普通セメントペースト界面領域の微小硬度分布

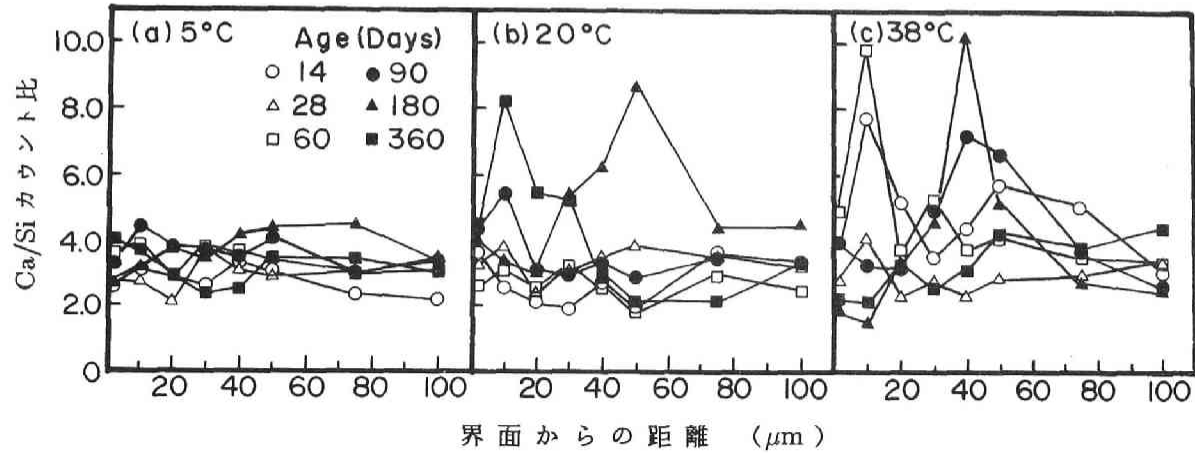


図 3.12 ガラス繊維-普通セメントペースト界面領域の Ca/Si 比

3. 5 養生温度がガラス繊維—セメントペースト界面領域の組織に及ぼす影響 [33]

(1) ガラス繊維—普通セメントペースト界面領域

(a) 界面領域の微小硬度分布

図 3.11 は各材令における普通セメントペースト中に埋め込まれたガラス繊維周辺の微小硬度分布を示したものである。5℃において水中養生を行なった場合、微小硬度は界面からの距離約 50 μm 付近まで距離とともに低下し、その後約 100 μm まで増大し、再び低下する。微小硬度分布の材令にともなう変化は、材令 60 日までは小さいようである。しかし、材令 60 日以後、ガラス繊維隣接部分の微小硬度は材令の進行にともない著しく増大し、また、界面から約 100 μm 付近の微小硬度が、界面の影響を受けない領域のセメントペースト (bulk セメントペースト) よりもかなり大きくなっている。20℃にて水中養生を行った場合および促進養生を行った場合の界面からの距離にともなう微小硬度の変化のパターンは 5℃の場合と大きく異なるものではないが、界面から 100 μm 付近の微小硬度のピーク値は 5℃の場合よりもかなり高い。特に、促進養生の場合、初期材令よりガラス繊維隣接部分の微小硬度は大きく、また、材令 14 日における界面から約 100 μm 付近の微小硬度のピーク値は 5℃の場合の材令 180 または 360 日におけるピーク値とほぼ同程度である。これらの結果より、促進養生を行なった場合、界面領域の組織は、初期材令においてすでにかなり不均質であり、5℃における水中養生では、180 日以後の長期材令において、界面領域は不均質になることがわかる。

(b) 界面領域の Ca/Si カウント比

図 3.12 は界面からの距離 100 μm 以内の領域における Ca/Si カウント比の分布を示したものである。5℃における水中養生の場合、界面からの距離にともなう Ca/Si カウント比の変化は明瞭ではない。一方、促進養生を行なった場合は、この領域内での Ca/Si カウント比の変動はかなり大きい。促進養生下において認められる Ca/Si カウント比のピークは、その位置で Ca に富む水和物が生成されていることを示すと考えられるが、微小硬度値と Ca/Si カウント比の関係は明らかではない。

(2) ガラス繊維—混和材混入セメントペースト界面領域

(a) 界面領域の微小硬度分布

図 3.13 は、5℃における水中養生および促進養生を行なったフライアッシュ混入セメントペースト中のガラス繊維—セメントペースト界面領域の微小硬度分布を示したものである。図 3.13 よりいずれの場合においても、界面から数 10 μm 離れた位置の微小硬度は最も低くなり、その位置から約 100 μm 付近まで再び増大するという傾向は混和材無添加ペーストの場合 (図 3.11)

と同様である。しかし、5℃における水中養生の場合は、微小硬度の界面からの距離にともなう変化は材令 60 日までは緩やかであり、ガラス繊維隣接部分の微小硬度も他の領域に比べてそれほど大きくない。しかし、材令 180 日以後、ガラス繊維隣接部分の微小硬度は著しく増大し、また、界面からの距離約 100 μm 付近の微小硬度も増大する。一方、促進養生下では、初期材令より界面隣接部分の微小硬度は界面からの距離数 10 μm の領域よりもかなり大きな値を示し、また界面から約 100 μm の領域の微小硬度の増大も著しい。

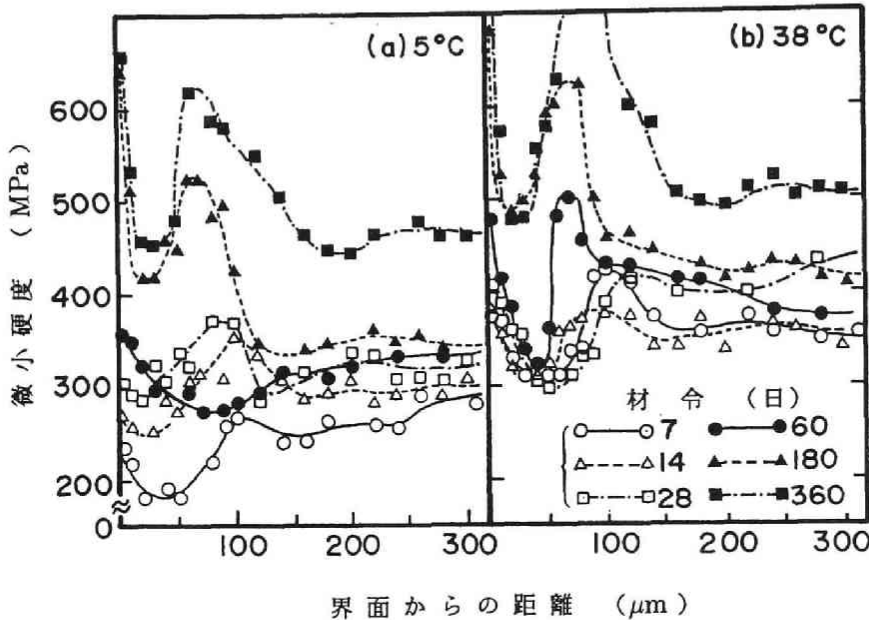


図 3.13 ガラス繊維-フライアッシュ混入セメントペースト界面領域の微小硬度分布

図 3.14 は、20℃において水中養生を行なったフライアッシュ混入およびシリカフェーム混入セメントペーストに対する材令 360 日における界面領域の微小硬度分布を示したものである。図 3.14 と図 3.11(b) の普通セメントペーストの場合を比較すると、3つの異なったセメントペーストマトリックス中に埋め込まれたガラス繊維ストランドの周辺における微小硬度分布の形は互いに極めて類似していることがわかる。この結果より、界面領域内の不均質性を示す界面から 70 ~ 100 μm における微小硬度の不連続な変化は、フライアッシュおよびシリカフェームの混入によって影響を受けることはないといえる。

(b) 界面領域の Ca/Si カウント比

図 3.15 および図 3.16 はそれぞれフライアッシュおよびシリカフェームを混入したセメントペースト-ガラス繊維ストランドの界面領域の Ca/Si カウント比の分布を示す。図 3.11 および図 3.15、図 3.16 の結果を比較すると、混和材を混入したペーストにおいては普通セメント

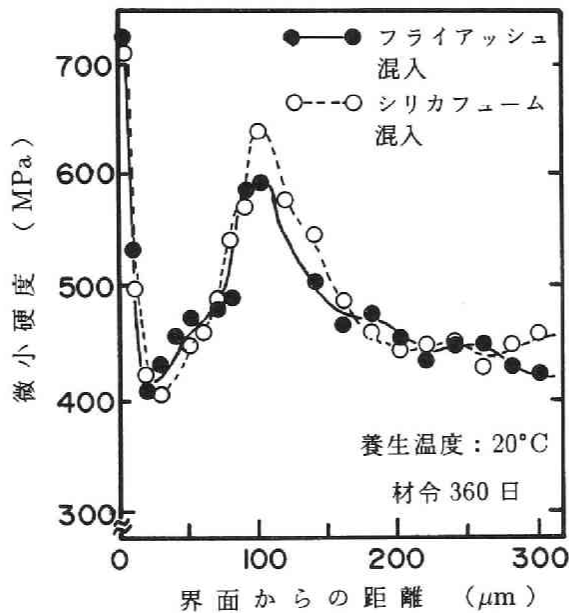


図 3.14 養生温度 20°C における混和材混入セメントペースト中の界面領域の微小硬度分布

ペーストに比べて全体として界面領域の Ca/Si カウント比は低く、また、Ca に富んだ点の数も少ない。

3. 6 ガラス繊維補強モルタルの脆性化と界面領域の組織変化 [33]

3.4 において示したように、混和材混入の有無にかかわらずガラス繊維補強モルタルの靱性は促進養生を行なった場合はかなり早期より急速に低下し始めるが、5°C における水中で養生した場合は、材令 360 日まで初期のタフネスはほぼ保持されることがわかる。一方、曲げ強度に関しては、いずれのガラス繊維補強モルタルにおいても促進養生を行なった場合は、材令にともないマトリックス自身の曲げ強度との差が小さくなり、ガラス繊維による補強効果が材令とともに急速に消失していくことがわかる。しかし、水中養生 (5°C、20°C) を行なった場合は、曲げ強度は若干低下するが、材令 360 日においても繊維混入率間の曲げ強度差が認められ、ガラス繊維による補強効果が見られる。以下において、このようなガラス繊維補強モルタルの脆性化の原因について、アルカリ度の高い細孔溶液中によるガラス繊維の劣化の可能性およびガラス繊維-セメントペースト界面領域の微視的構造の特徴という 2 つの観点から論ずる。

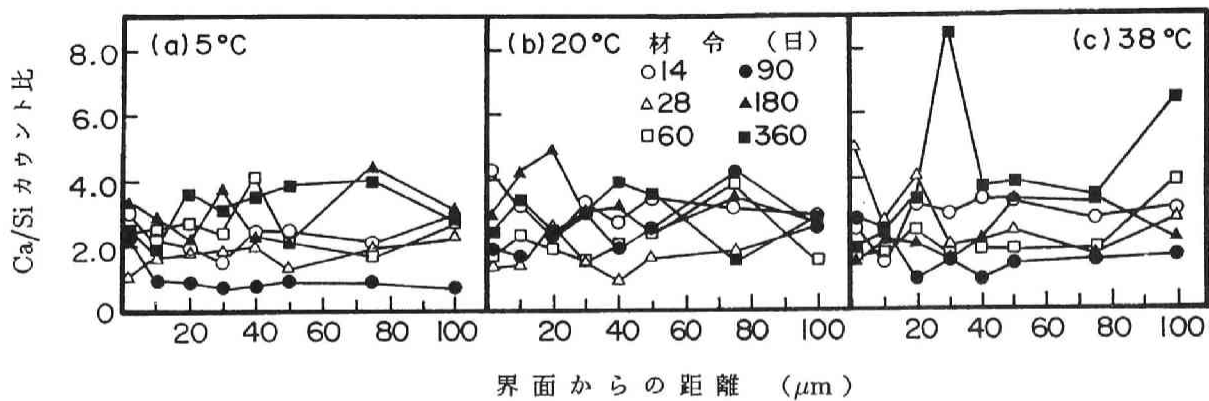


図 3.15 ガラス繊維-フライアッシュ混入セメントペースト界面領域の Ca/Si 比分布

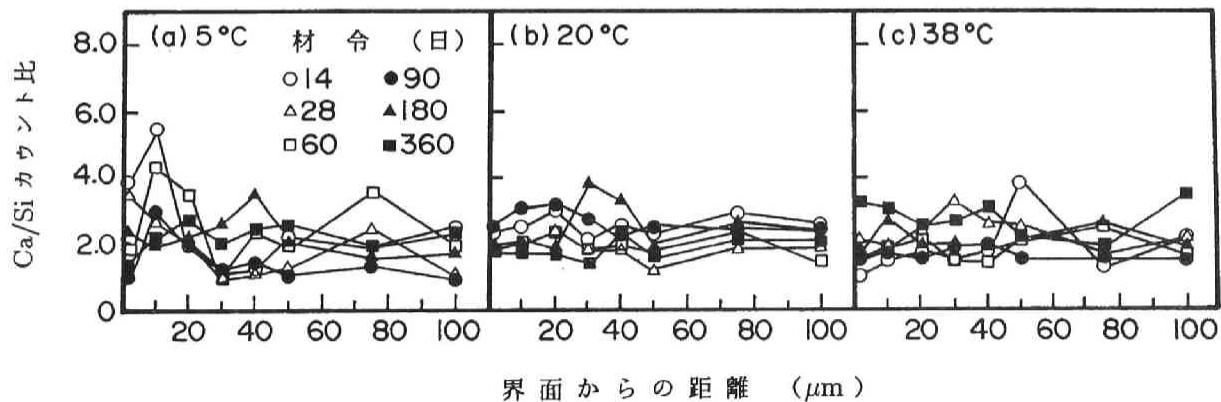


図 3.16 ガラス繊維-シリカフューム混入セメントペースト界面領域の Ca/Si 比分布

(1) モルタル中におけるガラス繊維の耐アルカリ性の評価

表 3.6 に示すように、本実験におけるガラス繊維補強モルタルのセメントペースト相中の細孔溶液に相当するモデル溶液中に (表 3.5 参照)14 日および 28 日間浸漬したガラス繊維の引張強度の低下は、温度 38℃ おいても極めて小さい。

表 3.7 はセメントペーストから取り出したフィラメント 32 本に対する伸び率、引張強度および弾性係数の平均値を示したものである。フィラメントの引張強度はセメントペーストへの埋め込み前のガラス繊維ストランドと同等の引張強度を保持しており、また、破断時の伸び率も約 2% であり、もとのガラス繊維の値を保持している。ガラス繊維の引張強度は欠陥の存在に敏感であり、引張強度試験用試料作成中のガラス繊維の損傷は避けられないため、引張強度のばらつきはかなり大きくなる。しかし、これらの結果より考えて、少なくとも本実験にて認められた早期のガラス繊維補強モルタルの靱性低下 (図 3.6(c) 参照) は、アルカリ度の高い環境下におけるガラス繊維自身の劣化に起因するものではないようである。

表 3.6 モデル溶液に浸漬されたガラス繊維の引張強度

浸漬日数 (日)	引張強度 (kgf/mm ²)	標準偏差 (kgf/mm ²)
0	94.55	13.71
14	88.54	25.43
28	89.64	30.65
60	96.70	27.03
90	91.60	30.50
180	84.25	23.15

表 3.7 セメントペーストから取り出したガラス繊維フィラメントの引張強度

	破断ひずみ (%)	引張強度 (kgf/mm ²)	弾性係数 (kgf/mm ²)
平均値	1.83	99.80	5510
標準偏差	0.55	27.70	90

(2) ガラス繊維—セメントペースト界面領域の微視的構造の特徴とガラス繊維補強モルタルの脆性化

3.5 において述べたように、ガラス繊維—セメントペースト界面領域では、微小硬度は界面からの距離にともない低下し、界面からの距離が数 10 μ m 付近にて最も軟らかい領域に達した後再び増大し約 100 μ m 付近でピーク値に達し、その後再び微小硬度は減少して一定値になる。

このような微小硬度の界面からの距離にともなう変化のパターンは、混和材混入の有無にかかわらず、いずれのガラス繊維-セメントペーストの界面領域において同様である。しかし、養生温度が界面領域の微小硬度に及ぼす影響は顕著であり、5℃における水中養生と促進養生の間には、次の2つの点で明確な相違が認められる。

第1の相違点としては、促進養生においてはかなりの早期の材令より、界面から約100 μm における微小硬度がbulkセメントペースト相よりも大きな微小硬度値を示し、材令にともないこの領域の微小硬度は著しく増大するのに対し、5℃における水中養生では、このような不連続な微小硬度の増大はかなり長期の材令において現れるという点である。すなわち、促進養生下においては、かなり初期の材令において、界面より約20 μm から約100 μm の範囲において不連続に微小硬度値が変化する不均質な構造が形成される。セメントペーストの弾性係数は微小硬度値に比例するので[36]、界面より約100 μm におけるピーク位置と約20 μm における底部との間における弾性係数の差異はかなり大きい。このような不均質な構造は、界面領域内でのひびわれの進展に影響を及ぼすことが考えられる。

第2の相違点は、促進養生を行なったものの方が、初期材令よりガラス繊維隣接部分の微小硬度が初期材令より大きく、微小硬度値は底部域に向かって大きく低下するのに対して、5℃における水中養生ではかなり長期材令において界面隣接部分の微小硬度が急激に増大する。この界面隣接部分の微小硬度の増大は、この領域における剛性の増大を示すと考えられる。すなわち、この事はガラス繊維の引き抜けに対する界面のせん断抵抗の増大を意味する。したがって、一端ひびわれがガラス繊維を貫通した後は、ひびわれ面を横切るガラス繊維は、セメントペーストとの付着力の増大により引き抜けることなく破断しやすくなると考えられる。以上の考察より、ガラス繊維補強モルタルの脆性化は、ガラス繊維隣接部分のセメントペーストの剛性の増大又は界面から20～100 μm 間における不連続な剛性の変化のいずれか、またはこの両者に起因するといえる。

以上のようなガラス繊維-セメントペースト界面領域における長期にわたる特異な組織の変化は、ガラス繊維とセメントペースト間に生ずる特有のもののようなものである。鋼繊維-セメントペースト界面領域については、Pinchinら[37]が鋼繊維の引き抜け挙動との関連において、bulkセメントペーストにおいてはかなり長期にわたって硬化や強度の増大が認められるが、界面領域の強度の増大は早期に終了し、1週以後における界面構造の変化はほとんど見られないとしている。図3.17は鋼繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布の材令にともなう変化を示したものである。界面隣接部分において微小硬度の増大は認められるが、界面領域全体の微小硬度の材令にともなう変化はガラス繊維の場合に比較してかなり小さく、長期材令におい

でも界面から $100\mu\text{m}$ 付近の微小硬度の高い領域が形成されることもない。このような鋼繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布は骨材界面領域における微小硬度の分布と同様である [38, 39, 40]。図 3.17 における微小硬度分布のパターンより、鋼繊維-セメントペースト界面では、界面から数 $10\mu\text{m}$ 離れた低硬度域における微小硬度の材令にともなう変化はほとんどなく、長期材令においても、擬脱付着 (Pseudo-debonding) が生じることが可能であると考えられる。しかし、図 3.11、13 および 14 におけるガラス繊維-セメントペーストの界面領域の微小硬度分布より、GRC においては、低硬度域の微小硬度は長期材令においても bulk セメントペースト以上に増大しており、ガラス繊維補強モルタルにおけるガラス繊維の脱付着-引き抜け過程は鋼繊維補強モルタルとは大きく異なると考えられる。ガラス繊維の場合、長期にわたって界面領域の組織の変化が認められることは、付着強度も材令にともない増大することとも対応している [41, 43, 42]。また、鋼繊維や骨材-セメントペースト界面に比べると、ガラス繊維界面では繊維の存在の影響を受ける界面領域はかなり広いものであるといえる。

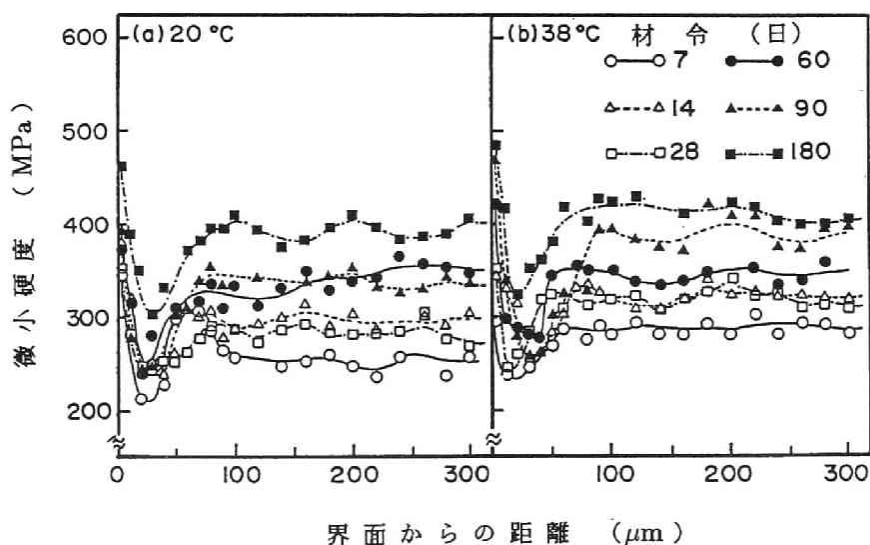


図 3.17 鋼繊維-普通セメントペースト界面領域の微小硬度分布

3. 7 界面領域における不均質領域の形成原因に関する検討

(1) ガラス繊維-セメントペースト界面領域の反射電子像

前章までの結果より、ガラス繊維-セメントペースト界面領域には、材令の進行にともないガラス繊維隣接部および界面から離れた界面からの距離約 $100\mu\text{m}$ 付近の微小硬度が増大して、界面領域全体としては不均質な組織が形成されていくことが明らかである。この不均質な組織

の形成の原因を検討すべく、界面領域の反射電子像の画像解析を行った。反射電子像の例を写真 3.1 に示す。

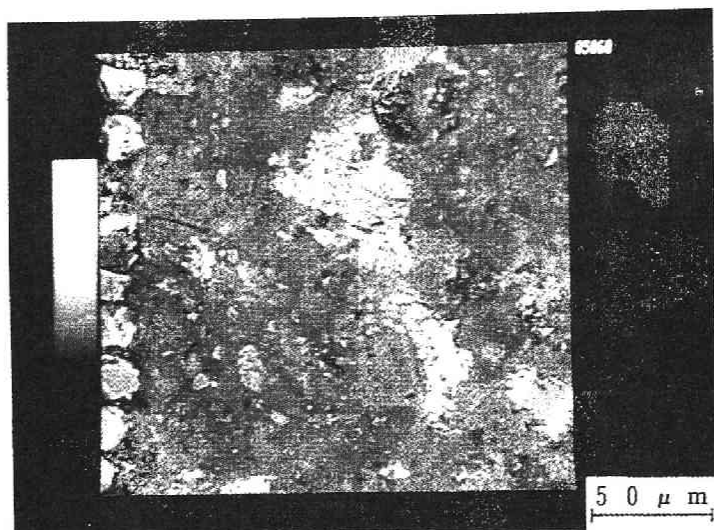


写真 3.1 ガラス繊維-セメントペースト界面領域の反射電子像

図 3.18 は 20°C における水中養生を行ったセメントペースト中のガラス繊維-セメントペーストマトリックス界面領域における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相の分布を示したものである。また、図 3.19 は同じ領域における細孔の分布を示したものである。材令 7 日においては、界面からの距離にともなう $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の変化は明瞭ではないが、界面からの距離約 70 μm 付近に小さなピークが認められる。材令 60 日においては、界面からの距離約 70 μm 付近の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の明らかな増大が認められ (図 3.18)、これは細孔の分布 (図 3.19) におけるこの領域の細孔量の低下と完全に対応している。同様の養生を行ったセメントペーストにおける界面領域の微小硬度分布パターン (図 3.11) においては、界面からの距離約 70 μm 付近において著しい微小硬度値の増大が認められており、微小硬度分布の結果と反射電子像の画像解析から得られた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分布、および硬化セメントペースト中における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は $48 \times 10^3 \text{N/m}^2$ という高い弾性係数有する [24] ことを考え合わせると、ガラス繊維-セメントペースト界面領域における界面から離れた領域の不均質性は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含んだ緻密な領域が形成されているためと考えられる。このようなガラス繊維周辺における緻密な領域の形成はガラス繊維-セメントペースト界面領域に特有のものであることは、図 3.20 に示した鋼繊維-セメントペースト界面領域の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分布においては界面からの距離にともなう変化が小さいことからわかる。

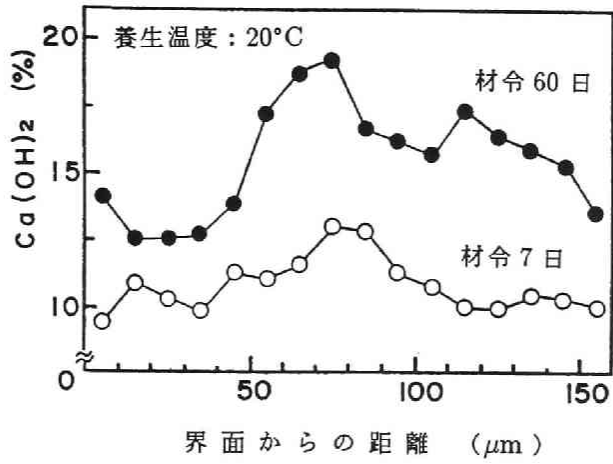


図 3.18 ガラス繊維-セメントペースト界面領域の Ca(OH)₂ 分布

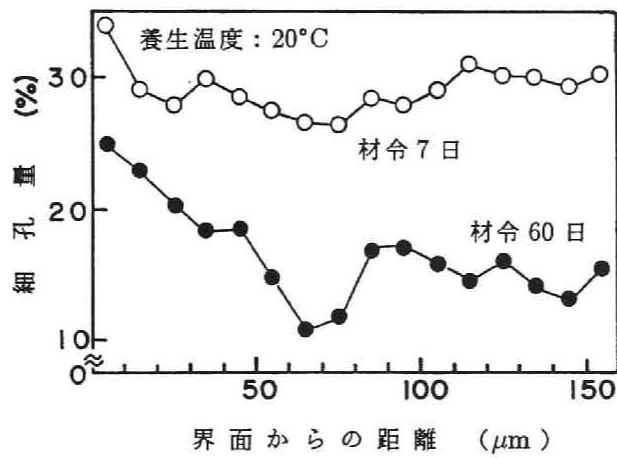


図 3.19 ガラス繊維-セメントペースト界面領域の細孔の分布

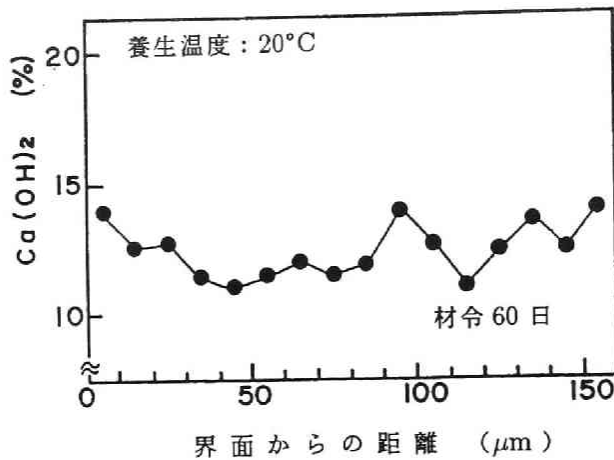


図 3.20 鋼繊維-セメントペースト界面領域の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分布

(2) 集束剤の影響

以上のようなガラス繊維-セメントペースト実界面から離れた領域において緻密な領域が長期材令にて形成されるメカニズムについては必ずしも明らかではないが、その原因の一つとしてガラス繊維の集束剤の影響が考えられる。ガラス繊維が製造される過程においては、ガラス繊維は所定の引張強度を有しており、それが高い品質保証のもとに製造される必要がある。ガラス自身は内部欠陥の存在により強度は著しく低下することから、ガラス繊維に含まれる欠陥の寸法を小さくしたり、その存在確率を小さくするために、直径が数 $10 \mu\text{m}$ のモノフィラメントとして製造される。このモノフィラメントを束ねるために集束剤が用いられ、この集束剤は表面処理剤としての役割も果たしている。集束剤が果たす機能としては以下のことが挙げられる [44]。

- (i) ガラス繊維の取扱中の物理的損傷からガラス繊維を保護する。
- (ii) 個々のフィラメントを束ねることにより、取扱性（ハンドリング）を良くすると同時に、複合材料中への混入、混練を容易にする。
- (iii) 繊維とマトリックス間の付着特性もしくは界面特性を制御するとともにセメント中でのガラス繊維の強度維持に寄与する。

GRC用のガラス繊維が生産されるようになった当初においては、ガラス繊維の強度保持に影響を及ぼすような成分は集束剤中には含まれてはおらず、主に (i) および (ii) の機能が重要視されていたようである。しかし、その後、GRCの耐久性の問題はガラス繊維がセメントの高アルカリにより侵食されるためであるとするガラス繊維生産者側の考えに基づき、ガラス繊維-セメントマトリックス界面領域におけるセメントの水和反応を抑制する成分が含まれるようになってきている [45]。ガラス繊維の集束剤の詳しい成分は不明であるが、少なくともそのようなセメントの水和反応を抑制する成分が含有されているために、ガラス繊維-セメントマトリックス界面領域におけるセメントの水和反応が遅延すると考えられ、これが長期材令における不均質な界面領域の形成に関連することが予想される。

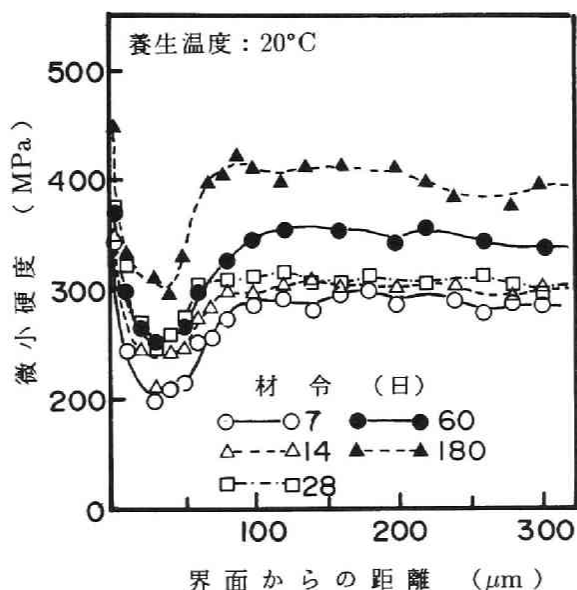


図 3.21 未集束ガラス繊維-普通セメントペースト界面領域の微小硬度分布

以上のような考察をもとに、ガラス繊維自身の成分等は全く同等であるが、集束を施していないARガラス繊維を用いて界面領域の微小硬度測定を行った結果を図 3.21 に示す。微小硬度はガラス繊維隣接部において高い値を示し、その後界面からの距離にともない低下し、距離約 40 ~ 50 μm 付近にて最小値を示し、その後約 100 μm 付近まで増大して bulk セメントペーストと同等の値となる。この傾向は集束ARガラス繊維の場合の初期材令における微小硬度分布の様子と同様である。しかし、未集束ARガラス繊維の場合は長期材令においても微小硬度の分布のパターンが変化することはなく、ガラス繊維隣接部の微小硬度値および界面から約 100 μm 付近の微小硬度値が bulk セメントペーストとほぼ同等の値のまま、材令の進行にともない

上方へシフトするように変化していく。したがって、集束ARガラス繊維の場合に認められた材令の進行にともなう不均質な界面領域の形成、実界面から離れた領域における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に富んだ緻密な領域の形成は集束剤の影響によるものであることがわかる。すなわち、ARガラス繊維ストランドの集束剤中に含まれる水和を抑制する成分が界面領域におけるセメントの水和反応の進行に対して遅延剤として作用しており、これが長期材令における界面領域の組織変化に関係しているといえる。

3. 8 界面領域の組織変化がガラス繊維補強モルタルのひびわれひずみに及ぼす影響

GRCにおいては、曲げ破壊係数 (M.O.R.) やタフネスは材令の進行にともない低下していくが、この M.O.R. は比例限界強度 (L.O.P.) 未満に低下することはないので、GRCの設計においては L.O.P. を考慮することが重要である [46, 47]。本節においては、この L.O.P. 時のひずみに界面領域の組織変化が及ぼす影響を A C K 理論 [48] により検討する。

繊維の破断ひずみ (ϵ_{fu}) がマトリックスのひびわれひずみ (ϵ_m) よりも大きい場合、多発ひびわれ (multiple fracture) を生ずるが、この多発ひびわれ発生時のひずみはマトリックス単体のひびわれひずみ (ϵ_m) よりも大きい。このひびわれひずみの増大は Aveston、Cooper および Kelly [48] らによって理論的に検討され、彼らが導いた理論を A C K 理論という。A C K 理論においては、複合材料のひびわれ発生前後のエネルギー収支を考え、それを Griffith のエネルギーつりあい式に適用して、以下のようなひびわれ発生条件を導いている [48]。

$$\gamma_m V_m + \gamma_i + U_s + \Delta U_f \leq \Delta W + \Delta U_m \quad (3.1)$$

ここに、

γ_m : マトリックスの表面エネルギー

V_m : マトリックスの容積率

γ_i : マトリックス-繊維界面の表面エネルギー

U_s : 摩擦に抗する繊維の引き抜き仕事

ΔU_f : ひびわれ近傍での繊維のひずみエネルギー増分

ΔW : 外力のする仕事

ΔU_m : マトリックスのひずみエネルギー減少分

(3.1) 式の個々のエネルギー成分を求め、それらを (3.1) 式の各項に代入することにより、マトリックスにひびわれが発生するときのひずみ (ϵ_{mu}) は以下のように与えられる。

$$\varepsilon_{mu} = \left[\frac{6\tau g_m E_f V_f^2}{E_c E_m^2 r V_m} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

$$g_m = 2\gamma_m \quad (3.3)$$

E_f : 繊維の弾性係数

V_f : 繊維の容積率

τ_i : 界面のせん断応力 (一定を仮定)

E_c : 複合材料の弾性係数

E_m : マトリックスの弾性係数

r_f : 繊維の半径

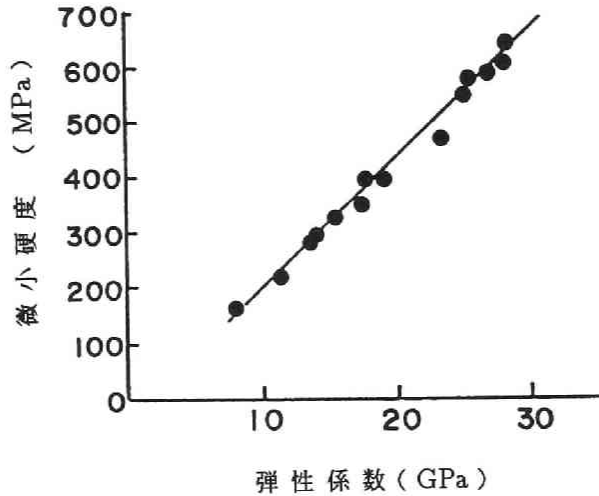


図 3.22 硬化セメントペーストの微小硬度と弾性係数の関係

(3.2) 式は繊維の混入によるひびわれ発生ひずみ、すなわちマトリックスのひびわれ抵抗性は、マトリックスの弾性係数と付着強度を増大させることによって増大することを意味する。 ε_{mu} を計算するにあたり、マトリックスの弾性係数は、Feldman & Cheng-Yi[23] が示したデータを用いて微小硬度と弾性係数間の回帰式を求め (図 3.22)、界面領域全体の微小硬度値の平均値をこの回帰式に適用して求めるものとした。GRCの複合材料としての弾性係数 (E_c) は、

微小硬度から求めたマトリックスの弾性係数 (E_m) とガラス繊維の弾性係数 (E_f) に Counto の複合則 [49] を適用して求めた。 g_m は材令 7 日および 28 日に対して、それぞれ $7.96 \times 10^{-3} \text{kgf/cm}$ および $8.57 \times 10^{-3} \text{kgf/cm}$ とした [50]。 τ_i にはガラス繊維ストランドの引抜き試験から求めた平均付着強度を使用した。繊維混入率を 2.5% としたときのひびわれひずみ (ϵ_{mu}) の計算結果を表 3.8 に示す。

表 3.8 ACK 理論より求めたマトリックスのひびわれひずみ

材令 (日)	7	28	180	360
マトリックスの弾性係数 ($\times 10^5 \text{ kgf/cm}^2$)	1.39	1.66	1.91	2.11
付着強度 (kgf/cm^2)	9.5	15.2	26.3	29.9
ϵ_{mu} ($\times 10^{-2} \%$)	1.76	1.77	1.85	1.75

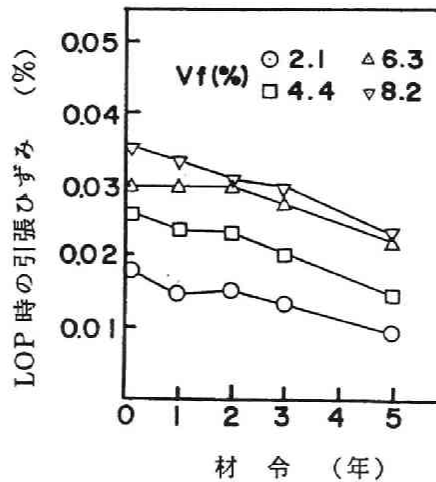


図 3.23 スプレー法にて作製された GRC の L.O.P. 時のひずみの変化 [34]

Majumdar ら [34] は $18 \sim 20^\circ\text{C}$ で養生された GFRC の ϵ_{mu} に相当する比例限界 (LOP) 時のひずみの経時変化を報告している (図 3.23)。表 3.8 の結果によると繊維混入率が 2.5% では ϵ_{mu} は材令 360 日まではほとんど変化が認められず、この結果は Majumdar らが示した材令 2 年までは LOP 時のひずみにほとんど変化が認められないのとは一致する。また、計算により求めたひびわれ発生ひずみ ϵ_{mu} の値自体も Majumdar らが報告している値と大きく異なるものではない。したがって、本実験におけるガラス繊維補強モルタルは既に脆性化している材令においても、ガラス繊維がマトリックスのひびわれひずみの増大に寄与していることを示している。しかし、ACK 理論ではマトリックスひびわれが繊維を破断せずに貫通する場合のよ

うな理想的な状態を仮定しており、GRCのように、脆性化がガラス繊維の破断をともなうひびわれの進行に関係している場合への適用には注意を要する。Majumdarらが示した結果 [34] においては、材令2年以降にL.O.P.時のひずみの低下傾向が認められるが、 τ 、 E_m 、および g_m は材令2年以降にはほとんど変化しないと考えられることから、この低下は高アルカリの細孔溶液によりガラス繊維が侵食されることによる E_f 、すなわちガラス繊維の弾性係数の低下によるものと考えられる。

3. 9 界面領域の組織変化がガラス繊維の引き抜け挙動に及ぼす影響

ガラス繊維補強セメントの脆性化はガラス繊維自身の劣化によるものではなく、ガラス繊維ストランド内のフィラメント間および界面領域の緻密化によるものであるという見地にたつと、GRCの脆性化はガラス繊維のマトリックスとの付着強度の増大にともなう繊維の破断、およびガラス繊維に生ずる局所的な曲げ応力の増大によって説明される。以下においてはこの2つのメカニズムについて検討する。

(1) 付着強度の増大

材令初期におけるGRCにおいては、ガラス繊維とマトリックスの付着強度が低く、マトリックスひびわれが繊維を貫通しても繊維は破断せずにひびわれ面を架橋しながら引き抜けるのに対して、長期材令においては界面領域の緻密化にともない付着強度が増大して繊維は破断する。この付着強度の増大にともなうガラス繊維の引き抜けから破断への引き抜け過程の変化がGRCの早期材令における擬延性破壊から長期材令での脆性破壊への変化と関連すると考えられている。この引き抜け過程の変化は Kelly[51] のモデルを用いて説明される。

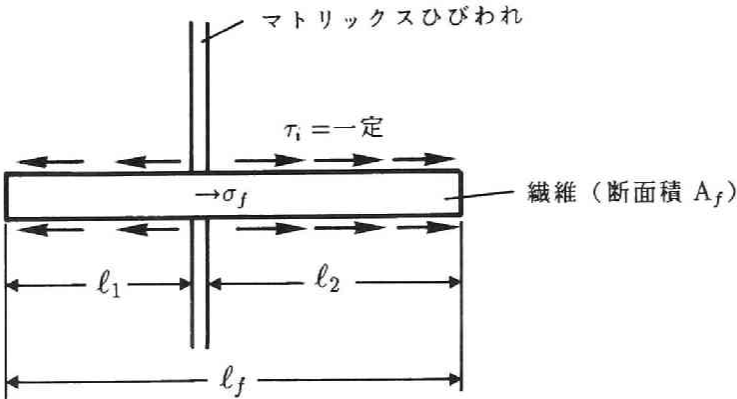


図 3.24 ひびわれを架橋する繊維

図 3.24 ように、長さ l_f の繊維がマトリックスひびわれを架橋している状態を考える。繊維-マトリックス界面に作用するせん断応力は一定であるとし、 $l_1 \leq l_2$ とすると、繊維の引き抜けは l_1 側にて生ずることになる。 l_1 側に着目して力のつりあいを考えると、

$$\sigma_f A_f = \tau_i \pi d l_1 \quad (3.4)$$

σ_f : 繊維の引張応力

A_f : 繊維の断面積

τ_i : 界面のせん断応力 (一定を仮定)

d : 繊維の直径

ここで、繊維の引張応力に繊維の引張強度 σ_{fu} を代入すると

$$l_{1c} = \frac{\sigma_{fu} r_f}{2\tau} \quad (3.5)$$

$$l_c = 2l_{1c} \quad (3.6)$$

(3.6) 式にて定義される長さ l_c は限界繊維長さと呼ばれ、引抜き試験において繊維が破断する埋め込み長さの 2 倍である。与えられた τ_i に対して $l_f \geq l_c$ ならば繊維の応力は引張強度に達することが可能であり、繊維は引き抜ける前に破断する。一方、 $l_f \leq l_c$ ならば界面のせん断応力は繊維の引抜き力を負担できなくなるため、繊維が破断強度に達する前に繊維は引き抜けることになる。

使用繊維長さ l_f が l_c よりも短いときはマトリックスひびわれを架橋する繊維は引き抜けることになり、 l_1 側の繊維を引き抜くときの仕事は次式にて与えられる。

$$W_p = \frac{1}{2} \tau \pi d l_1^2 \quad (3.7)$$

繊維の引き抜け長さ l_1 は $0 < l_1 < l_f/2$ であるので、繊維 1 本の平均引抜き仕事 W_p は

$$W_p = \frac{1}{l_f} \int_0^{l_f/2} \frac{1}{2} \tau \pi d l_1^2 dl_1 = \frac{1}{12} \tau \pi r_f l_f^2 \quad (3.8)$$

一方、 $l_f \geq l_c$ のときは、ひびわれ面から $\frac{1}{2}l_c$ よりも短いところに繊維端がある場合は繊維の引き抜けを生じるが、それ以上のところに繊維端を持つ繊維は破断する。したがって、破断する場合の繊維 1 本当りの平均引抜き仕事は

$$W_p = \frac{1}{l_f} \int_0^{\frac{l_f}{2}} \frac{1}{2} \tau \pi dl_1^2 dl_1 = \left(\frac{l_c}{l_f}\right) \frac{1}{12} \tau \pi r_f l_c^2 \quad (3.9)$$

で与えられる。したがって、図 3.25 に示すように平均の引抜き仕事は $0 < l_f < l_c$ では l_f^2 に比例して引抜き仕事は増大するが、 $l_c < l_f$ では繊維長さの逆数に比例することになる。

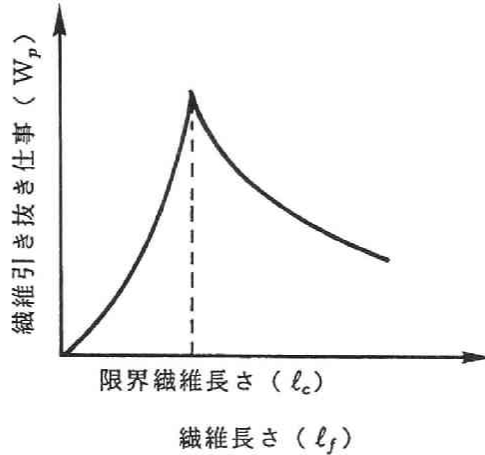


図 3.25 繊維長ともなう引き抜き仕事の変化

以上の Kelly のモデルを本実験結果に適用して限界繊維長さとして繊維の引抜き仕事を計算した結果を表 3.9 に示す。材令 28 日までは使用繊維長さは限界繊維長さよりも短くなっておりガラス繊維は引き抜けを生ずることがわかるが、長期材令においては使用繊維長さは限界繊維長さ以上であり繊維は破断することを示しており、この結果は、実際に 20°C にて水中養生を行ったガラス繊維補強モルタルの場合、材令 180 日以降にてタフネスの低下が認められたことと一致する。また、38°C の促進養生下にてタフネスが材令初期より著しい低下を示したのは、フィラメント間への反応生成物の析出が活発であり、付着強度が急激に増大したためと考えられる。

表 3.9 付着強度の変化ともなう引き抜き仕事の変化

材令 (日)	7	28	180	360
τ (kgf/cm ²)	9.49	15.2	26.3	29.9
限界繊維長さ l_c (cm)	2.63	1.64	0.95	0.84
引き抜き仕事 W_p ($\times 10^{-3}$ kgf cm)	4.20	6.73	4.69	3.52

(2) 局所的な曲げ応力の発生

繊維補強セメント系複合材料中の繊維の配向は一般に 3 次元ランダム配向であり、マトリックス中を進行してきたひびわれが繊維を貫通して繊維がひびわれ面を架橋する場合、ひびわれ

面に対してある傾きを持って交差している繊維は図 3.26(a) に示すようにひびわれ面に対して垂直な方向へと曲げられながら引き抜かれる。したがって、このような傾きを持った繊維が引き抜かれる場合、繊維中には局所的な曲げ応力が発生し、この応力が繊維自身の引張強度よりも大きくなると繊維はひびわれ面にて破断すると考えられる。繊維に発生する局所的な曲げ応力の大きさは繊維を取り囲むマトリックスの剛性と関係し、マトリックスの剛性が低い場合は繊維中の曲げ応力は緩和される（図 3.26(b)）。一方、マトリックスの剛性が大きい場合、繊維にはより大きな曲げ応力が発生する（図 3.26(c)）。

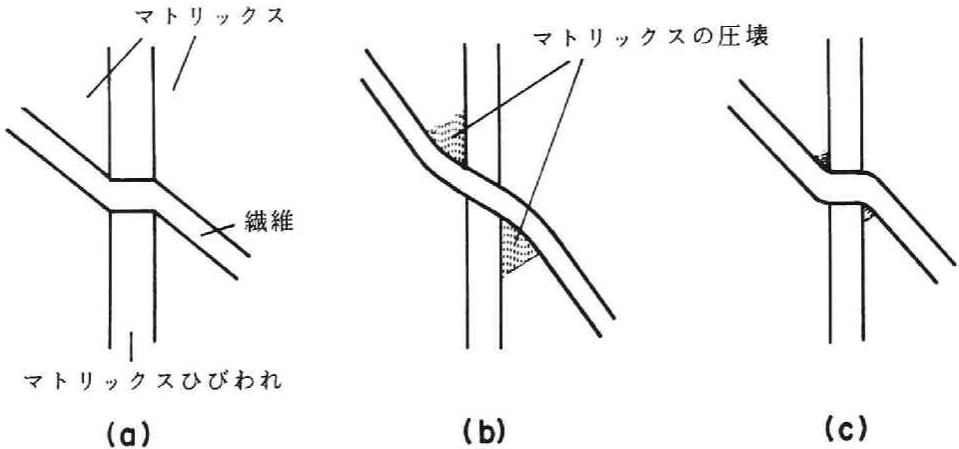


図 3.26 ひびわれ面に対して傾いた繊維の引き抜けとマトリックスの圧壊

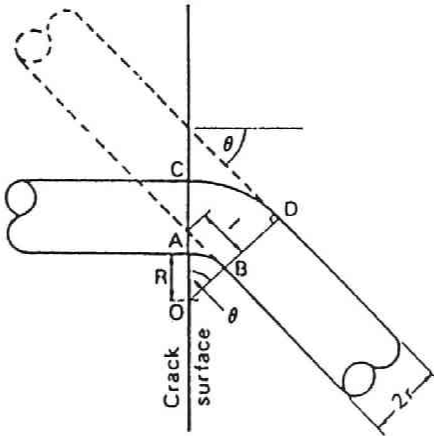


図 3.27 ガラス繊維の局所的な曲げ [52]

Stucke & Majumdar[52] は、ガラス繊維がひびわれ面に対して傾いている場合に繊維に生ずる曲げ応力と界面の微視的構造の関係について、単純なモデルを用いて説明している。図 3.27 に示すように [52]、ガラス繊維が曲がりながら引き抜ける場合、繊維に生ずる曲げ応力は

$$\sigma \simeq \frac{2E_f r \sin(\theta/2)}{l + 2r \sin(\theta/2)} \quad (3.10)$$

にて与えられる。したがって、繊維自身に全く損傷はないと仮定すると、繊維の弾性係数 (E_f) と半径 (r) は変化しないので、繊維に生ずる曲げ応力は、曲げを受ける部分の長さ l 、もしくは曲率半径 ($R+r$) の大きさにより決定されることになる。脆性化を生じていない GRC においては、界面領域の組織が多孔質であり、ガラス繊維とマトリックスの付着も弱いことからガラス繊維とマトリックス間に剥離によるひびわれを生じたり、マトリックスが圧壊する等の理由により l は大きくなり繊維の曲げ応力は小さくなると考えられる。一方、繊維の周りの組織が緻密化した場合は以上のような機構が生じないために l が小さくなり、大きな曲げ応力が発生するとしている。

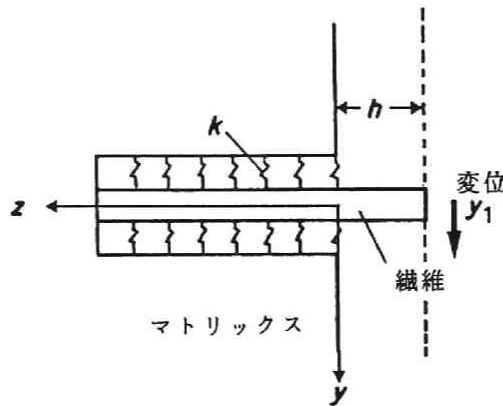


図 3.28 弾性支承された繊維のモデル

ここでは、繊維-マトリックス界面領域の組織の変化が繊維の曲げ応力におよぼす影響を弾性支承はりの理論に基づいて検討を試みる。図 3.28 に示すようなひびわれ幅が h で曲げを受けるガラス繊維を考える。このときの支配方程式は Chang[53] によると、

$$\begin{cases} \frac{d^4 y}{dz^4} = -4\beta^4 y & (0 < z : \text{マトリックス内}) & (3.11a) \\ \frac{d^4 y}{dz^4} = 0 & (z \leq 0 : \text{ひびわれ部}) & (3.11b) \end{cases}$$

ここに、 $4\beta^4 = \frac{bk}{E_f I_f}$, $bk = E_m$.

b : 繊維の幅

k : マトリックスの反力係数

E_f : 繊維の弾性係数

E_m : マトリックスの弾性係数

I_f : 繊維の断面 2 次モーメント

この連立微分方程式をひびわれ表面部 ($z = 0$) にて変位、たわみ角、せん断力および曲げモーメントが等しい、および $z = -h$ における曲げモーメントおよび鉛直方向力はそれぞれ M_0 、 H_0 であるという境界条件の下で解くと、ガラス繊維の各点での変位 y は次式のようになる。

$$y = e^{-\beta z} \left[\frac{1}{2E_f I_f \beta^3} \{H + \beta(M + Hh)\} \cos(\beta z) - \frac{1}{2E_f I_f \beta^2} (M + Hh) \sin(\beta z) \right] \quad \text{: マトリックス内部} \quad (3.12)$$

$$y = \frac{1}{2E_f I_f \beta^3} \{H + \beta(M + Hh)\} - \left\{ \frac{1}{E_f I_f \beta} (M + Hh) + \frac{1}{2E_f I_f \beta^2} H \right\} z + \frac{1}{2E_f I_f} (M + Hh) z^2 + \frac{H}{6E_f I_f} z^3 \quad \text{: ひびわれ部} \quad (3.13)$$

$z = -h$ に変位 y_1 を与えたとすると、 $z = 0$ における曲げモーメント M_0 は次式のようになる。

$$M_0 = \frac{3E_f I_f \beta^3 y_1 h}{(1 + h\beta)^3 + \frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

表 3.10 ガラス繊維に生ずる曲げモーメントの変化

	材令 (日)			
	7	28	180	360
5°C	1.00	1.01	1.05	1.06
38°C	1.00	1.02	1.05	1.06

ひびわれ幅を 0.1mm として、各材令における $z = 0$ での曲げモーメントの材令 7 日における曲げモーメントに対する比を表 3.10 に示す。材令の進行にともなうセメントペーストマトリックスの弾性係数の増大とともに、ガラス繊維に生ずる曲げモーメントはわずかながら増大していくことがわかるが、促進養生下の場合でもタフネスの著しい低下をもたらすと考えられ

るほどには曲げモーメントは変化しない。本モデルにおいては材令の進行にともないフィラメント間が反応生成物により充填されてストランドは一体化した補強材となり、フィラメント間の相対的な変位が拘束されて撓性が低下していくことを考慮していないが、脆性化したGRC中のガラス繊維ストランドに生ずる曲げ応力の影響はあまり大きくはないことを示しており、ガラス繊維がひびわれ面に対して傾き角を有する場合は曲げ応力よりもガラス繊維のせん断による破断を考慮すべきであること [54] を示唆している。

3. 1 1 結 論

ガラス繊維補強モルタルの材令にともなう脆性化を解明するためにガラス繊維－セメントペースト界面領域の組織に着目し、この組織の材令にともなう変化を養生温度および混和材の混入の有無と関連づけながら検討した。本章にて得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 5°C および 20°C において水中養生を行なったガラス繊維補強モルタルの曲げ強度は、材令 180 日まで徐々に増大し、特に、5°C にて養生を行ったものの曲げ強度の増大は著しい。このように、水中養生を継続しても曲げ強度の増大が顕著であるのは、ガラス繊維の配向とストランドのプレミックス中のときほぐれに関係すると考えられる。
- (2) 促進養生を行なったガラス繊維補強モルタルでは、材令の進行にともない繊維混入率間の曲げ強度の差が小さくなる。
- (3) フライアッシュおよびシリカフュームを混入したガラス繊維補強モルタルの曲げ強度の材令の進行にともなう変化の傾向は、混和材無混入の場合と同様である。しかし、促進養生を行った場合、各繊維混入率間の曲げ強度の差は、混和材無混入の場合よりも明確である。
- (4) ガラス繊維補強モルタルのタフネスは養生温度の高いものほど早期に低下し、促進養生下では、材令 360 日においてガラス繊維の靱性補強効果は完全に失われる。低温において養生したガラス繊維補強モルタルは、長期材令においてタフネスはある程度低下するが、初期材令においてはタフネスは保持される。
- (5) フライアッシュやシリカフュームを混入しても、ガラス繊維補強モルタルのタフネスの低下は抑制できないが、その進行は多少遅延されるようである。
- (6) ガラス繊維－セメントペースト界面領域の微小硬度分布は鋼繊維－および骨材－セメントペースト界面領域の微小硬度分布とは大きく異なる。ガラス繊維－セメントペースト界面領域の組織の変化は長期にわたって継続し、界面隣接部分のペーストの剛性の増大および界面から 20 μ m から 100 μ m 付近における不均質な構造の形成が特徴的である。
- (7) ガラス繊維－セメントペースト界面領域の微小硬度分布は、混和材を混入しても大きな変

化は認められない。しかし、養生温度は界面領域の微小硬度分布に大きな影響を及ぼし、38℃の促進養生下では早期に不均質な組織が形成される。

(8) ガラス繊維-セメントペースト界面領域において、界面からの距離約70-100 μm 付近の微小硬度のピーク領域は、緻密なセメントゲルの形成のためであり、これはガラス繊維ストランドの集束剤の影響によると考えられる。

(9) ガラス繊維-セメントペースト界面の隣接部および界面から70-100 μm 付近の微小硬度の増大にともなう不均質な組織の形成は、ガラス繊維とセメントペーストの付着強度およびマトリックス中をガラス繊維に向かって進行するひびわれの伝播に影響を及ぼすことが考えらる。ガラス繊維補強モルタルの脆性化の顕著なものほど、この界面領域の不均質性が強く現れるので、ガラス繊維補強モルタルの脆性化はこの界面領域の不均質な組織の形成と関係すると考えられる。

(10) ガラス繊維補強モルタルが既に脆性化した段階においても、ガラス繊維自身は脆性マトリックスのひびわれ発生ひずみの増大に寄与している。

(11) 界面領域の緻密化にともなうガラス繊維の付着強度の増大は、ガラス繊維の破断を生じさせ、これによるガラス繊維補強モルタルの脆性化はKellyのモデルを用いて説明することが可能であった。

(12) ガラス繊維がマトリックスひびわれを架橋する場合、マトリックスのひびわれ面に対して傾いたガラス繊維の引き抜けにともない発生すると考えられているガラス繊維の局所的な曲げ応力が、ガラス繊維補強モルタルの脆性化におよぼす影響は小さいようである。

参考文献

- [1] Singh, B., Majumdar, A.J. and Ali, M.A.: Properties of grc containing pfa, The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol.6, No.2, pp.64-75, 1984.
- [2] Leonard, S. and Bentur A. : Improvement of the durability of glass fiber reinforced cement using blended matrix, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.717-728, 1984.
- [3] Mills, R.H. : Age-embrittlement of glass reinforced concrete containing blastfurnace slag, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.421-428, 1981.
- [4] Mills, R.H. : Preferential precipitation of calcium hydroxide on alkali-resistant glass fibers, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.689-697, 1981.

- [5] Bergstrom, S.G. and Gramt, H-E : Durability of alkali-sensitive fibers in concrete, The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol.6, No.2, pp.75-80, 1984.
- [6] Bentur A. and Diamond, S. : Effects of direct incorporation into GFRC composites on retention of mechanical properties after aging, Proceedings-Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, PCI, Chicago, pp.337-351, 1985.
- [7] Bentur, A. : Silica fume treatments as a means for improving the durability of glass fiber reinforced concretes, J. ASCE, Materials in Civil Engineering, Vol.1, No.3, pp.167-183, 1989.
- [8] Bentur, A. and Diamond, S. : Direct incorporation of silica fume into glass fiber strands as a means for developing GFRC composites of improved durability, International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol.9, No.3, pp.127-135, 1987.
- [9] Majumdar, A.J. : Properties of fiber cement composites, Fiber Reinforced Cement & Concrete, RILEM Symposium, pp.279-313, 1975.
- [10] 岡田清、明石外世樹、小柳治 : 新編土木材料学、国民科学社、 pp.103、昭和62年.
- [11] Majumdar, A.J. and Stucke, M.S. : Microstructure of glass fiber reinforced supersulphated cement, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.781-788, 1981.
- [12] Tanaka, M. and Uchida, I. : Durability of GFRC with calcium silicate-C₄A₃S-CS-slag type low alkaline cement, Proceedings-Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, PCI, Chicago, pp.305-314, 1985.
- [13] Hayashi, M., Sato, S. and Fujii, H. : Some ways to improve durability of GFRC, Proceedings-Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, PCI, Chicago, pp.270-284, 1985.
- [14] West, J.M., De Vekey, R.C. and Majumdar, A.J. : Acrylic-polymer modified GRC, Composites, 16, pp.33-38, 1985.
- [15] West, J.M., Majumdar, A.J. and De Vekey, R.C. : Properties of GRC modified by vinyl emulsion polymers, Composites, 17, pp.56-62, 1986.

- [16] Majumdar, A.J., Singh, B. and West, J.M. : Properties of GFRC modified by styrene-butadiene rubber latex, *Composites*, 18, pp.61-64, 1987.
- [17] Bijen, J. and Jacobs, M. : Properties of glass fiber reinforced polymer modified cement, *Journal of Materials and Structures*, Vol.15, No.89, pp.445-452, 1981.
- [18] Bentur, A., Diamond, S. and Mindess, S. : Cracking processes in steel fiber reinforced cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp.331-342, 1985.
- [19] Cook, J. and Gordon, J. E. : A mechanism for the control of crack propagation in all brittle systems, *Proc. Roy. Soc.*, 282(A), pp.508-520, 1964.
- [20] Bentur, A., Diamond, S. and Mindess, S. : The microstructure of the steel fiber - cement interface, *Journal of Materials Science*, 20, pp.3610-3620, 1985.
- [21] Wei, S., Mandel, J. A. and Said, S. : Study of the interface strength in steel fiber reinforced cement-based composites, *ACI Journal*, pp.597-605, 1986.
- [22] Bentur, A. and Diamond, S. : Fracture of GFRC, *Cement and Concrete Research*, Vol.14, pp.31-42, 1984.
- [23] Feldman, R-F. and Cheng-Yi, H. : Properties of Portland cement - silica fume pastes II, Mechanical properties, *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp.943-952, 1985.
- [24] Wittmann, F. H. : Estimation of the modulus of elasticity of calcium hydroxide, *Cement and Concrete Research*, Vol.16, pp.971-972, 1986.
- [25] Beaudoin, J. J. : Microhardness - fracture studies : High alumina cement systems, *Cement and Concrete Research*, Vol.12, pp.289-299, 1982.
- [26] 内山郁、渡辺融、紀本静雄 : X線マイクロアナライザ、日刊工業新聞社、昭和52年。
- [27] Ogawa, K., Uchikawa, H. and Takemoto, K. : The mechanism of the hydration in the system C_3S pozzolana, *Cement and Concrete Research*, Vol.10, pp.683-696, 1980.
- [28] 日本電子顕微鏡学会関東支部編 : 走査型電子顕微鏡の基礎と応用、共立出版社、1983。
- [29] Scribener, K. L. and Pratt, P.L. : Backscattered electron images of polished cement sections in scanning electron microscope, *Proc. of 6th International Conference on Cement Microscopy*, New Mexico, U.S.A., pp.145-155, 1984.

- [30] Stutzman, P. : Quantitative phase abundance analysis of three cement clinker reference materials by scanning electron microscopy, *Ceramic Transactions, Advances in cementitious materials* (ed. S. Mindess), pp.237-249, 1991.
- [31] Scrivener, K. L. and Gartner, E. M. : Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles, *Material Research Society Symposium Proceedings, Vol.114, Bonding in Cementitious Composites* (eds. S. Mindess and S.P. Shah), pp.77-85, 1988.
- [32] 川村満紀 : アルカリ骨材反応の機構、アルカリ骨材反応に関するシンポジウム、日本材料学会、 pp.3-28、 1985.
- [33] 五十嵐心一、川村満紀 : ガラス繊維-セメントペースト界面領域の組織とガラス繊維補強モルタルの力学的特性、*土木学会論文集、第 414 号、V-12*、 pp.49-58、 1990.
- [34] Majumdar, A.J., Singh, B., Langley, A.A. and Ali, M.A. : The durability of glass fiber cement - the effect of fiber length and content, *Journal of Materials Science*, 15, pp.1085-1096, 1980.
- [35] Bentur, A., Ben-Bassat, M. and Schneider, D. : Durability of glass fiber-reinforced cements with different alkali-resistant glass fibers, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.68, No.4, pp.203-208, 1985.
- [36] Malhotra, V. M. et al. : *Condensed silica fume*, CRC Press. Inc., pp.53-82, 1987.
- [37] Pinchin, D. J. and Tabor, D. : Interfacial phenomena in steel fiber reinforced cement II: Pull-out behavior of steel wires, *Cement and Concrete Research*, Vol.8, pp.139-150, 1978.
- [38] Saito, M. and Kawamura, M. : Resistance of the cement-aggregate interfacial zone to the propagation of cracks, *Cement and Concrete Research*, Vol.16, pp.653-661, 1986.
- [39] Lyubimova, T. Yu. and Pinus, E. R. : Crystallization structure in the contact zone between aggregate and cement in concrete, *Colloid J.*, Vol.24, pp.491-498, 1962.
- [40] Swamy, N. : Aggregate-matrix interaction in concrete systems, *Proc. of the Southampton Civil Engineering Materials Conference, Part 1*, (ed. M. Teeni), Wiley-International Ltd., pp.301-315, 1969.

- [41] Devekey, R. C. and Majumdar, A. J. : Interfacial bond strength of glass fiber reinforced cement composites, *Journal of Materials Science*, [5], letters, pp.183-185, 1970.
- [42] 五十嵐心一、川村満紀 : ガラス繊維とセメントペーストの付着に関する基礎的研究、土木学会第43回年次学術講演概要集、第5部、pp.404-405、1988.
- [43] 後藤美弘、今橋聡 : ガラス繊維強化セメントペーストにおける界面結合強度、セメント技術年報、30、pp.436-438、昭和51年.
- [44] Proctor, B.A. : The development and technology of AR fibers for cement reinforcement, *Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium*, PCI, Chicago, pp.64-77, 1985.
- [45] 日本コンクリート工学協会 : 繊維強化セメントコンクリート複合材料の技術の現状と将来、pp.12-24、昭和61年.
- [46] True, G. : GRC, *Production & Uses*, pp.57-62, 1986.
- [47] PCI Committee on Glass Fiber Reinforced Concrete Panels, *Recommended practice for glass fiber reinforced concrete panels*, Prestressed Concrete Institute, Chicago, 1987.
- [48] Aveston, J., Cooper, G.A. and Kelly, A. : The properties of fiber composites, *Conference Proceedings*, National Physical Laboratory, IPC Science and Technology Press. Ltd., pp.15-76, 1971.
- [49] Counto, U.J. : Effect of elastic modulus of aggregate on the elastic modulus creep and creep recovery of concrete, *Magazine of Concrete Research*, Vol.16, No.48, pp.129-138, 1964.
- [50] Moavenzadeh, F. and Kuguel, R. : Fracture of concrete, *Journal of Materials*, Vol.14, No.3, pp.497-519, 1969.
- [51] Kelly, A. : Interface effects and the work of fracture of a fibrous composites, *Proc. Royal Society of London*, A319, pp.95-116, 1970.
- [52] Stuck, M.S., Majumdar, A.J. : Microstructure of glass fiber reinforced cement composites, *Journal of Materials Science*, 11, pp.103-109, 1976.

- [53] Chang, Y-L : Lateral pile loading tests, by L.B. Feagin, Trans. A.S.C.E., Vol.102, pp.272-278, 1937.
- [54] 真嶋光保 : ガラス繊維補強コンクリートの材料特性と舗装への適用に関する研究、pp.65-80、昭和59年。

第4章 2、3の集束型繊維—セメントペーストマトリックス 界面領域の組織と集束剤が界面領域に及ぼす影響

4.1 序論

(1) 概説

第1章にて述べたように、現在、セメントやコンクリートの補強に用いられる繊維は多種多様であり、その形状も目的とする部材や補強形式により異なる。これらの繊維の形態を大別すると鋼繊維のように1本の繊維が補強体として機能するものと、ガラス繊維のように複数の繊維を束ねた状態で使用されるものとに大別される。これらの補強用繊維に要求される性質としては、高強度、高弾性、大きな伸び能力、セメント中における安定性および耐久性などといった繊維自身の物理的、化学的性質の他に、セメント系マトリックスとの付着性、セメント系材料との練混ぜの容易性や取扱い性なども挙げられ、さらには、安価な価格にて供給されることも重要な要求事項として挙げられる。近年、先端技術の著しい進展にともないセメント系材料への適用が積極的に検討されるようになった炭素繊維等の新素材繊維は上述の条件の多くを満足し、そのほとんどがフィラメントを束ねた集束タイプの繊維である。新素材繊維を使用した複合材料は絶縁性や導電性、電磁遮蔽などの点においても特徴を持っていることから、既往の繊維とは異なる用途展開の可能性も秘めており、セメント系材料の補強用繊維としては有望なものである。しかし、これらの繊維は開発されてからの歴史が浅く、長期耐久性に関しては不明であることから、一部施工実績は報告されてはいるものの、未だに開発途上の段階であるといえる。さらに、現時点においては価格の面からの制約も大きいことから、これらの繊維を効率的に使用するという点に主眼がおかれ、予め望ましい補強方向に適切に繊維を配置してその性能を最大限に引き出すことのできる連続繊維補強やFRPとしてPC緊張材として利用することが開発の主流となっている。

このような状況において、既往の繊維のように新素材短繊維を用いてセメント系材料を補強しようとする研究も少なくない[1, 2]。特に、炭素繊維に関しては従来のポリアクリルニトリル(PAN)系繊維の他に石炭や石油ピッチから安価な炭素繊維の製造が可能になっている。大岸ら[3, 4]は、一部実用化されている炭素繊維のほかにウイスキーなども含めた多くの新素材繊維補強セメントについてその性能を報告している。

一方、アラミド繊維に関しては、炭素繊維に比較すると価格の面での制約はさらに大きく、現在では、短繊維としてセメント補強に使用することはほとんど検討されなくなっている。

現在、これらの新素材繊維は比較的高価であることから、その価格に見合った付加価値の高い新材料を開発しなければコスト的につりあわないため、既存の繊維ではなしえないような性能を有した材料の開発が期待されている [5]。しかし一方において、既存のセメント補強用繊維と同様に使用することが可能であり、その材料の信頼性も高まるならば新素材繊維の用途の拡大と需要の喚起により土木材料としての価格の問題は解決できると考えられる。また、土木構造物の長期供用を考えると、新素材繊維の安定性および耐久性の面から総合的には経済的に有利となることも考えられ、したがってこのような新素材繊維の有効利用法の開発は急務であるといえる。

(2) 集束型繊維の表面処理と集束剤

上述の新素材繊維は第2章および第3章にて述べたガラス繊維と同様の集束タイプの繊維としてセメントの補強に用いられる。そのような集束タイプの繊維の品質はそれを使用した繊維補強複合材料の性能を決定するうえで重要な要因であることは明らかであるが、それらの繊維自体の組成、フィラメント径および集束本数などは目的とする用途により決定され、したがって、繊維の製造工程においてはどちらかという選択の余地の限られたものである [6]。これに対して、繊維の表面処理は繊維の製造プロセスと密接に関連する要因であり、この工程が繊維補強複合材料の性能を左右する重要な処理過程である。したがって、表面処理法や集束剤は繊維の製造メーカーにおける重要な研究開発の対象であり、そのほとんどは公開されていない。

集束型繊維に対する表面処理および集束処理の目的としては第3章にても述べたように、繊維の製造工程における物理的な損傷から繊維表面を保護すること、繊維の取扱い性の改善および使用されるマトリックスとの十分な付着の確保が挙げられる [7]。ガラス繊維や炭素繊維が繊維補強複合材料用に製造されるようになった歴史的背景を考えると、繊維補強複合材料としては数10年の歴史をもつ繊維強化プラスチック (FRP) の方が長く、これに使用される繊維の製造技術も確立されている。これに比べると、繊維補強セメントが工業的に本格的に検討されるようになったのはここ20年程度であり、炭素繊維等の新素材繊維の利用が検討されるようになったのはここ数年にすぎない。したがって、セメント補強用のガラス繊維や炭素繊維の製造技術はFRP用の繊維の製造技術が導入されており、表面処理法および集束剤はFRP用の繊維に対して用いられているものと大きく異なるものではないようである [8]。

ガラス繊維の製造工程においては、溶融ガラスを紡糸する際に表面処理剤と集束剤を同時に吹き付けてストランド状態としたものがドラムに巻き取られて製造される。このときの表面処理剤および集束剤の成分としては、個々のフィラメントを互いに集束してストランド自体の集束性、撓み性、マトリックスとの親和性および耐水性を決定する膜形成剤 (フィルムフォーマー)、

ガラス繊維に潤滑性を与えて生産工程における繊維の損傷から繊維を保護する潤滑剤および有機系マトリックスとの付着を仲介するカップリング剤があり、FRP用のガラス繊維であるE-ガラス繊維に対して開発された処理法および集束剤を基本とした集束剤がセメント補強用の耐アルカリガラス繊維の製造に用いられているようである [7, 8]。炭素繊維の場合は、表面処理剤をガラス繊維のように直接付着させることができないために、初めに表面を酸化処理して有機系マトリックスと反応する活性基を繊維表面に生成させたのち、繊維の取扱い性と保護のために集束処理が施される。炭素繊維の集束剤としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロン、ポリビニルアルコール等、種々の集束剤が用いられている [6, 9]。

FRP用の繊維の製造工程において、表面処理剤および集束剤を使用する主たる目的がマトリックス樹脂との付着の改善であり、その改善効果は繊維表面のぬれの改善だけでなく、繊維表面とマトリックス間の化学反応による化学的な結合も関与している。したがって、マトリックスとの十分な付着が得られるように表面処理法や集束剤がマトリックスの種類に応じて選択されることになり、集束剤や表面処理剤により繊維表面に積極的に界面相を形成させて繊維とマトリックス間の付着を制御することが前提となる [10]。一方、繊維補強セメントにおいては、付着は繊維とマトリックス間の化学反応によるものではなく、付着力の確保は繊維-セメントマトリックス間の界面領域がセメントの水和反応生成物により十分に充填されることによる粘着力によりもたらされる。したがって、繊維補強セメント用のガラス繊維および炭素繊維等の集束剤が果たす機能としてはマトリックスとの付着の改善という見地よりも、取扱い性、表面の保護およびセメント系マトリックスとの練り混ぜ時におけるファイバーボールの抑制という点が重要視されてきたようであり、集束剤が界面領域のセメントの水和反応に及ぼす影響についてはあまり注目されてはいなかったといえる。しかし、近年、集束タイプの繊維の集束剤を変化させると、それを使用した繊維補強セメントの力学的性質や耐久性が変化する可能性について2、3の研究者が報告している。Hayashiら [11] は同一のガラス繊維に対して集束剤を変化させるとGRCの力学的性質および耐久性が異なることを報告している。彼らはガラス繊維の集束剤としてフラン樹脂またはポリビニルアルコールを用いるとGRCの引張強度の材令の進行にともなう低下が小さくなることを報告しており、その原因としてガラス繊維と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の間の反応が減少するためであると述べている。しかし、これに関してはガラス繊維と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応というよりも、その集束剤の変化により繊維とマトリックス界面領域の組織が変化してガラス繊維の付着特性が変化したためと考えるべきである [12]。一方、Benturら [13] はガラス繊維の耐アルカリ性の向上という目的で集束剤を変化させた場合として第1世代のガラス繊

維と称される耐アルカリガラス繊維開発当初のガラス繊維 CemFIL1 と第 2 世代のガラス繊維と称され耐アルカリ性の向上した CemFIL2 を取り上げ、ガラス繊維の化学的な耐久性が改善されるだけでなく、ガラス繊維-セメントマトリックス間の界面領域の組織も変化し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の界面への析出の程度が異なることを走査型電子顕微鏡観察により明らかにしている。また、このように表面処理もしくは集束剤により界面領域に形成される組織が異なることに関して、Bijen[14] は表面処理によりガラス繊維表面のゼータポテンシャルが変化すること、および表面処理剤中の有機化合物が溶出して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出を抑制するためであろうとしている。炭素繊維については、集束剤とセメントマトリックス中の界面領域の組織の関係については明らかではないが、高野および山田 [15] らは炭素繊維の表面処理（酸化処理）により表面を親水性にして繊維表面のぬれを改善するとセメントマトリックスとの付着強度は増大することを報告しており、このことはぬれの改善にともない繊維-マトリックス間の組織が変化することを示している。

以上のような既往のガラス繊維や炭素繊維の表面処理や集束処理に関する報告は、繊維補強セメントにおいては繊維の表面とセメントマトリックス間に化学反応を生じさせることを期待しなくても表面処理剤や集束剤に対応してセメントマトリックス中の界面領域の組織が変化してその結果、繊維の付着特性が変化する可能性を示唆するものである。

(3) 本章の目的

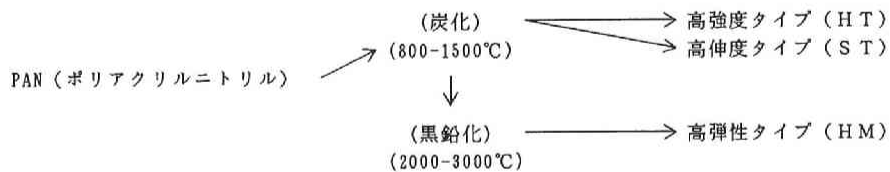
前章までにおいて、ガラス繊維補強モルタルおよびコンクリートの力学的性質の変化、特に早期材令における韌性や曲げ強度の低下はガラス繊維自身の耐アルカリ性だけの問題ではなく、繊維-マトリックス界面領域の組織の微視的構造の変化にも着目すべきであり、この微視的構造の変化は養生温度、集束剤およびそれに関連したストランドのときほぐれの状態とも関連することを述べた。このような界面領域の組織の形成は、一般にまだ固まらない状態のセメントマトリックスのブリージングやセメント粒子の充填の不足の影響から説明される [16] が、繊維の種類や形状、およびその表面特性などにも影響を受けることが予想される。

例えば、GRC中のガラス繊維は早期材令においては安定かつ健全でありマトリックスとの間に化学反応もないと考えるならば、前章にて述べたような材令の進行にともなう不均質な界面領域の形成は単にガラス繊維ストランド周辺のセメントの水和反応のみにより決定されることになる。このような考え方に基づくると、同じ集束タイプの繊維を使用して、その集束の度合いやときほぐれも同程度であるような場合においても、GRCにて認められた不均質な界面領域が形成される可能性があると同時に、それが繊維補強セメント系複合材料の力学的性質に影響をおよぼすことも考えられる。

一方、表面処理もしくは集束処理が繊維-セメントマトリックス界面領域の組織の形成に影響するという可能性を考えた場合、集束剤の相違により界面領域が具体的にどのように変化するのか、およびそのような界面領域と繊維補強セメントの力学的特性との対応について明らかにすることは、セメントマトリックスを対象とした集束タイプの繊維の表面処理法もしくは集束剤の選択の問題に関する基本的な解答を与えるものである。すなわち、もしセメントマトリックス中の界面領域の組織と集束剤との関係が明らかとなるならば、繊維補強セメント系複合材料においても、FRPや繊維補強セラミックスにおいて確立されているように、繊維-マトリックス界面領域の組織を効果的に制御することによって所定の機能、性能を有する材料を開発することも可能である。さらに、例えば、耐久性において解決されるべき問題のあるGRCについては、GRC用繊維として初めて製品化されたガラス繊維（CemFIL 1）の耐久性を改善するためにガラス繊維自体の耐アルカリ性の改善とともにその集束処理も改善されて製品化されたガラス繊維 CemFIL 2がGRCの耐久性を向上させた背景を考えると、ガラス繊維の保護機能のみならず界面領域およびガラス繊維フィラメント間へのセメントの水和反応生成物の緻密な析出を集束剤により制御する技術の開発をさらに押し進めることは、GRCの耐久性の問題の解決の一方策となりうるものと考えられる。一方、炭素繊維補強セメントにおいても集束剤の変化によりその力学的性質を改善しうる方法を検討することは、新素材繊維の性能を十分に生かした新しい繊維補強セメントの開発という点において意義のあることであり、また、従来はFRP用繊維と同様にして決定されてきた集束剤に対してセメントマトリックスに応じた表面処理および集束剤の開発を喚起すると考えられる。

本章においては、以上のような観点により、まず最初にガラス繊維と同様の集束タイプの新素材繊維である炭素繊維およびアラミド繊維-セメントペースト界面領域の組織変化を微小硬度測定により明らかにし、繊維の相違にともなう界面領域の組織の変化を明らかにする。さらに、現在最も実用化の段階に近いと考えられるピッチ系炭素繊維補強モルタルの力学的性質の変化をその界面領域の組織変化と繊維の付着特性との関連において検討し、GRCの場合との比較を行う。さらに、同一の繊維に対して集束剤を変化させることによるガラス繊維および炭素繊維-セメントペースト界面領域の組織の具体的な相違を微小硬度測定により明らかにし、そのような繊維を用いた連続繊維補強セメントの曲げ変形特性の相違と合わせて考察することにより、集束剤による繊維補強セメントの性能の改善に対する基本的な情報を得ることを目的とする。

PAN系炭素繊維



ビッチ系炭素繊維

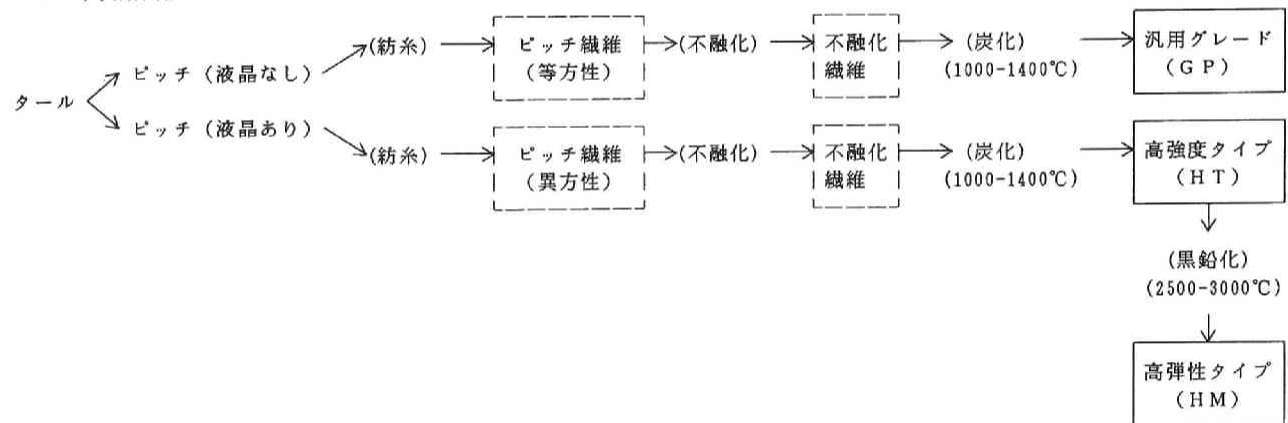


図 4.1 炭素繊維の種類と製造フロー

4. 2 炭素繊維とアラミド繊維

(1) 炭素繊維 [9]

炭素繊維はその原料となる材料の面から2つに大別される(図4.1)。一つは原材料としてポリアクリルニトリル(PAN)を用いたPAN系炭素繊維であり、単位重量当たりの強度および弾性係数である比強度、比弾性率に最も優れた性能を持っている。一般には、これを樹脂で固めて構造部材として用いられ、その主たる用途は航空宇宙分野およびスポーツレジャー製品である。このようなPAN系炭素繊維をセメント補強用に用いることは1972年にAliらが[17]検討したのが最初であるが、その後はこれをセメント補強に用いることはあまり活発には検討されなかったようであり、現在ではこれを短繊維としてセメント補強に用いることはほとんど検討されていない。

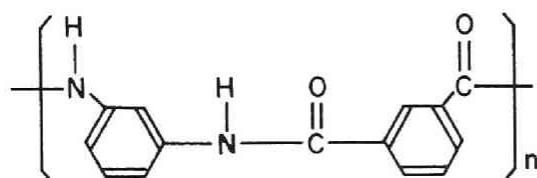
もう一つの炭素繊維は石炭や石油ピッチを原料として製造されるピッチ系炭素繊維である。このピッチ系炭素繊維はさらに2つに大別され、使用するピッチが液晶状態(メゾフェーズ)を示す場合は、これを繊維軸方向に配向させることで高性能品が得られる。また、液晶状態を示さないような等方性ピッチを用いると汎用品に分類される炭素繊維が得られる。汎用品の強度および弾性係数は高性能品に比較すると1オーダー程度小さなものとなるが、セメント補強用としては十分である。ピッチ系繊維はPAN系繊維に比べると安価であり、このピッチ系繊維の開発によりAli[17]以後あまり検討のされることのなかった炭素繊維によるセメント補強が再び注目を浴びるようになった。短炭素繊維を用いたセメント補強に関する研究に関しては我が国が最も積極的に取り組んでいるようであり、繊維混入率や繊維長が炭素繊維補強セメントのまだ固まらない状態の性質や硬化後の力学的性質に及ぼす影響が詳細に検討されている[1, 2, 18]。この場合、炭素繊維は繊維径が $10\mu\text{m}$ 程度であり、かなりアスペクト比の大きい繊維であることから、炭素繊維のセメントマトリックス中の均一な分散状態を得るためには注意を要するようであり、マトリックスはセメントペーストもしくは細骨材の混入量の少ないモルタルとなっている。このとき使用される細骨材も微粉状であり、さらに所定のワーカビリティを得るために高性能減水剤やその他の混和剤などが併用される。炭素繊維の均一な分散のためにはシリカフュームの使用が有効となることを大浜ら[19]および小泉ら[20]が明らかにしており、また、シリカフュームの使用は炭素繊維の分散を改善するだけでなく、セメントマトリックスとの付着強度も増大させることが報告されている[21]。

(2) アラミド繊維 [6]

アラミド結合(-CONH-)を有する線状高分子をポリアミドと称し、芳香族骨格からなるポ

リアミドをアラミドと称す。これから作られるアラミド繊維はさらにメタ系およびパラ系に分類されるが、パラ系アラミド繊維はメタ系の持つ性能に加えて高強度、高弾性という性質を持つことから補強用繊維としてはパラ系のものが用いられる(図4.2)。アラミド繊維は他の高分子繊維に比べて高い強度と弾性係数を持つことが特長であり、これは剛直な構造を持つポリマーを配向結晶化させることにより得られる。その他の特徴としては、耐化学薬品性、熱的性質、摩耗疲労特性、およびクリープ特性に優れており、また、これを用いた複合材料は軽量性、耐衝撃性および振動減衰特性に優れているようである[9]。アラミド繊維がセメント補強用として検討されるようになったのは最近のことでありその報告例はかなり限られる。アラミド繊維を短繊維としてセメント補強に用いることに関しては、基礎的なデータを得るために検討された程度にすぎないが[22, 23]、アラミド繊維はセメントマトリックスとの付着特性はあまり良好ではないことが指摘されており[24]、この付着特性は繊維の表面処理により改善されるようである[25]。

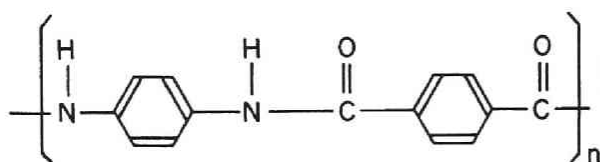
メタ系アラミド繊維



特徴

耐炎性、熱安定性、耐化学薬品性、
電気絶縁性、高強度、高弾性

パラ系アラミド繊維



耐炎性、熱安定性、耐化学薬品性、
電気絶縁性

図 4.2 アラミド繊維の種類と特徴

4. 3 実験方法

(1) 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドセメントである。炭素繊維補強モルタル供試体作成に用いた細骨材は川砂であり、その表乾比重は2.64、吸水率は0.95%である。

使用した繊維は短繊維としてはPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維およびアラミド繊維であり、ピッチ系炭素繊維およびアラミド繊維はセメント補強用に開発されたものである。また、連続繊維としてはガラス繊維ロービングおよび石炭ピッチ系炭素繊維連続ストランドを使用した。この連続ガラス繊維はGRCパイプ製造用のロービングであり、1本のロービングは32本のストランドからなる。それらの繊維の物理的性質を表4.1に示す。これらの集束タイプの新素材繊維は集束のためにそれぞれ異なる集束剤が用いられており、PAN系炭素繊維にはエポキシ系集束剤、ピッチ系炭素繊維には水溶性集束剤、およびアラミド繊維に対してはポリエステル系集束剤が使用されている。特に、アラミド繊維の集束は堅固であり、繊維自体がFRPのような状態となっている。また、連続ガラス繊維ロービングの集束剤としては、ポリ酢酸ビニルを主成分とする集束剤が用いられており、連続炭素繊維ストランドにはエポキシ系集束剤が用いられている。これらの連続繊維ストランドに対して、本実験においては集束剤の相違の複合材料の特性におよぼす影響を検討するために、水溶性の集束剤であるポリビニルアルコールを使用することとした。ポリビニルアルコールにより集束を行う場合は、ガラス繊維ロービングについては所定の長さに切断したロービングを有機溶媒（テトラヒドロフラン）に浸漬してポリ酢酸ビニルを除去した後、ポリビニルアルコール溶液（濃度5%）に浸漬した。その後再びテトラヒドロフランに浸漬してポリビニルアルコールをガラス繊維ストランドに浸透させた。炭素繊維をポリビニルアルコールによって集束する場合は、エポキシ集束処理前の未集束のストランドをポリビニルアルコール溶液に浸したのちテトラヒドロフランに浸漬してポリビニルアルコールを炭素繊維に定着させた。なお、以後、図中においてはポリ酢酸ビニルを記号PVAC、ポリビニルアルコールはPVALと表すこととする。また、比較のために用いた鋼繊維は直径が0.5mmのストレート繊維であり、その物理的性質を表4.1にあわせて示す。

表 4.1 使用繊維の物理的性質

	形態	比重	フィラメント径 (μm)	フィラメント数	引張強度 (kgf/mm^2)	弾性係数 (kgf/mm^2)
PAN系炭素繊維	チョップドストランド	1.77	7	3000	370	24×10^3
ピッチ系炭素繊維	チョップドストランド	1.90	17	4000	180	18×10^3
アラミド繊維	チョップドストランド	1.39	12	1000	310	7100
鋼繊維		7.85	$\phi 0.5\text{mm}$		100	
ガラス繊維	ロービング	2.78	13	200	250	7400
ピッチ系炭素繊維	連続ストランド	1.90	10	4000	200	18×10^3

使用した集束タイプの連続繊維に使用されている集束剤の概要は以下のとおりである [26, 27]。

i) ポリ酢酸ビニル

本実験にて使用したガラス繊維ロービングはガラス繊維の製造段階においてポリ酢酸ビニル

を主成分とする集束剤により個々のガラス繊維フィラメントが集束が集束されている。その集束剤中にはその他に潤滑剤とシラン系のカップリング剤も含まれているようであるが、それらの詳しい成分は不明である。ポリ酢酸ビニルはガラス繊維の集束剤として最も多用される集束剤であり、これによってストランドの形態が保持され、またストランド全体の堅さやセメントのストランド内部への含浸の程度が決定される。ポリ酢酸ビニルはそれ自体をプラスチックとして使用するには柔らかすぎるため、単独で成形品として用いることはなく、主に、チューインガムのベースや染料、のり剤に使用されている。このような柔軟性のある集束剤の選択はGRCの特長の一つである成形性が良好という点とも関係していると考えられる。ポリ酢酸ビニルは水には不溶性であるが親水性であり、このことは繊維とセメントマトリックスの付着に対しては望ましいものである。

ii) ポリビニルアルコール

ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる結晶性の高分子である。引張強さ、圧縮強さおよび耐摩耗性に優れており、水には徐々に溶解する。ポリビニルアルコールはのり剤、染料、接着剤等の広い用途を持っており、ガラス繊維マットや炭素繊維の集束剤として多用される。また、これを原料として湿式紡糸により製造された繊維はビニロン繊維と称され、これをセメント補強用に用いることも検討されている [28]。

iii) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は硬化の際の収縮が小さく接着強度が大きい、耐薬品性および電気絶縁性がよいなどの長所を有し、熱硬化性樹脂接着剤の代表的存在である。炭素繊維はFRPとしての需要が大きくそのFRPのマトリックスとしてはエポキシ樹脂が使用される場合が多い。したがって、マトリックスのエポキシに溶解可能な集束剤として、炭素繊維の集束剤にエポキシ樹脂を用いる場合が多いようである。

(2) 実験方法

(a) 付着強度試験

第3章にて述べたのと同様の方法によりそれぞれの短繊維ストランドを1本普通セメントペースト (W/C=55%) に埋め込み水中養生 (20°C) および促進養生 (38°C、100% R.H.) を行った。この場合のそれぞれの繊維の埋め込み長さは、PAN系炭素繊維：20mm、ピッチ系炭素繊維：5mm、アラミド繊維：15mm、および鋼繊維：30mmである。所定材令にて図3.4と同様の方式により繊維の引き抜き試験を行い、最大引き抜き荷重から平均付着強度を求めた。ただしこの場合においても、集束タイプの繊維についてはフィラメント径と集束本数から換算した円形断面を仮定している。

(b) 微小硬度試験

第3章にて述べたのと同様の方法により水セメント比が55%の普通セメントペースト中に9本の繊維を埋め込み、付着強度試験用供試体と同様の養生を行った。所定材令において薄板をダイヤモンドカッターにより切り出して表面を研磨したのち、界面領域のピッカース硬度を超微小硬度計により測定した（第3章、3.3参照）。

(c) 短炭素繊維補強モルタルの曲げ強度試験

JIS R 5201に従ってモルタルミキサを用いてモルタル（水セメント比：55%、砂：セメント比＝1:2）を練り混ぜ、その後30秒間にわたってピッチ系炭素繊維を投入し、さらに30秒間練り混ぜた。使用したピッチ系炭素繊維長は10mmであり、繊維混入率はモルタル容積に対して0、0.5、1.0および1.5%まで変化させた。打設した供試体（4×4×16cm）は恒温恒湿室（20°C、90%R.H.）に24時間静置した後脱型し、水中養生（20°C）および促進養生（38°C、100% R.H.）を行った。所定材令において、第3章3.5にて述べたのと同様にして曲げ強度試験を行い、曲げ強度およびタフネスを求めた。また曲げ強度試験後の供試体破断面から試料を切り出し、表面に金蒸着を行い走査型電子顕微鏡試料とした。

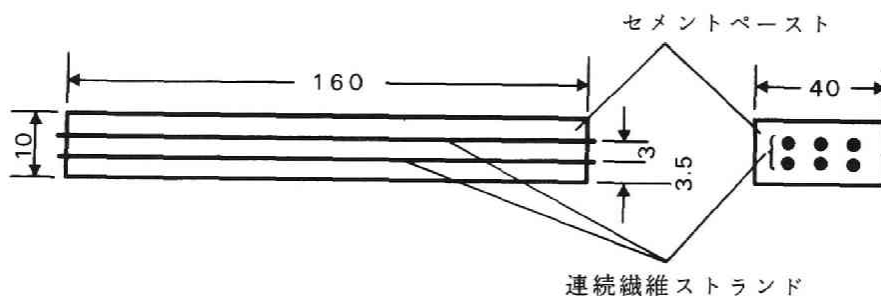


図 4.3 連続繊維補強セメント供試体

(d) 一方配向連続繊維補強セメントの曲げ強度試験

曲げ強度試験用供試体を図4.3に示す。予め型枠にガラス繊維ロービングから取りだした所定本数の連続ガラス繊維ストランドおよび連続炭素繊維ストランドを一方に2段に配列し、微小の緊張力を与えて固定しておいてから、水セメント比が55%のセメントペーストを静かに流し込み、40×10×160mmの板状供試体を作成した。なお、この供試体における繊維混入率は連続ガラス繊維の場合は0.4%であり、連続炭素繊維の場合は約0.3%である。供試体は打設後、恒温恒湿室（20°C、100%R.H.）に24時間静置後脱型して、(c)と同様の水中養生および促進養生を行った。所定材令において、中央集中荷重（スパン10cm）により曲げ強度試

験を行った。このとき、スパン中央の載荷点のたわみを計測して、荷重-たわみ曲線を X-Y レコーダに記録した。得られた荷重-たわみ曲線のたわみ 1mm までの曲線下の面積をタフネスとした。

4. 4 各種新素材短繊維-普通セメントペースト間の平均付着強度

表 4.2 は各種繊維に対して得られた平均付着強度を示したものである。PAN 系炭素繊維の場合、材令 14 日においては水中養生と促進養生のものに差はほとんどなく同程度の平均付着強度を示すが、材令 14 日から 28 日の間に平均付着強度の増大が認められ、特に促進養生を行った場合の増大は顕著である。ピッチ系炭素繊維の場合は、促進養生材令 14 日においてすでにかなり大きな平均付着強度を示すが、材令 28 日では若干の低下が認められる。しかし、この場合は材令 14 日では若干の供試体について、材令 28 日ではほとんどの供試体についてセメントペーストと直接接していると考えられるストランドの外周部のフィラメントに破断が認められた。したがって、材令 28 日における平均付着強度の低下は付着特性の低下を意味するものではない。一方、アラミド繊維の場合は材令の進行にともなう平均付着強度の増大は認められるが、従来より指摘されているようにその値はいずれの材令においても著しく小さい。炭素繊維が鋼繊維に比較して大きな付着強度を示したのは、セメントペーストがストランド内に容易に侵入が可能であり、それにともない接触面積が増大することが一因と考えられる。アラミド繊維も炭素繊維同様に集束タイプの繊維であるが、樹脂による集束が堅固であるためこのようなセメントペーストの侵入は生じていないものと考えられる。

表 4.2 各種繊維の平均付着強度

	養生温度 (°C)	平均付着強度 (kgf/cm ²)	
		14 日	28 日
PAN 系炭素繊維	20	21.9	32.5
	38	20.5	43.1
ピッチ系炭素繊維	20	36.7	31.6
	38	41.8	34.4
アラミド繊維	20	1.23	2.43
	38	2.07	5.47
鋼繊維	20		19.95

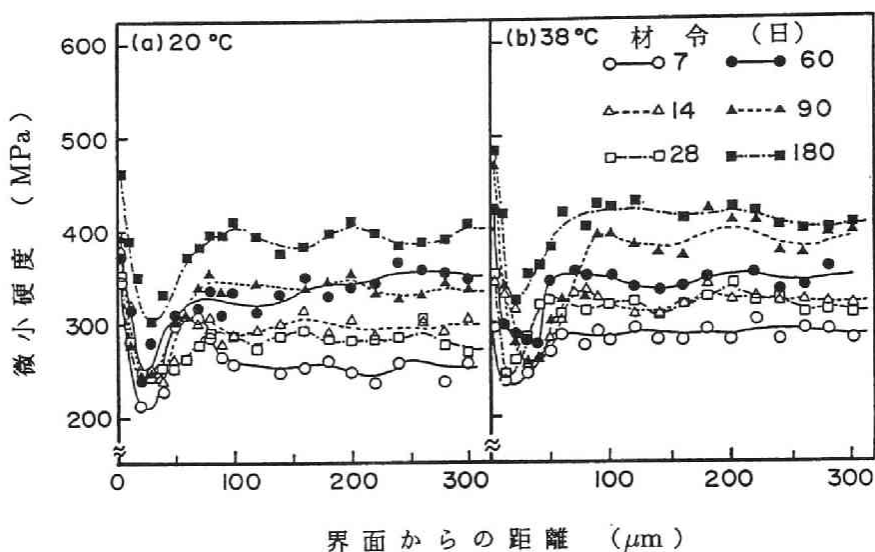


図 4.4 鋼繊維—セメントペースト界面領域の微小硬度分布

4. 5 各種新素材繊維—普通セメントペースト界面領域の微小硬度分布 [29]

図 4.4 は鋼繊維—普通セメントペースト界面領域の微小硬度分布の材令の進行にともなう変化を示したものである。微小硬度は繊維隣接部にて高い値を示し、その後界面から離れるにつれて微小硬度は低下し、界面から 30 ~ 40 μm にて最小値を示す。その後は界面からの距離とともに徐々に増大して約 100 μm 付近以降はほぼ一定の値を示すようになる。このように一定の微小硬度を示す領域は繊維の影響を受けない領域 (bulk cement paste) である。このような微小硬度の分布は界面領域の組織が bulk セメントペーストのそれとは異なることを示すものであるが、この微小硬度の変化の傾向は Bentur ら [16] が示した鋼繊維—セメントペースト界面の組織とうまく対応しているようである (図 4.5) [16]。繊維に隣接した部分には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と連続した C-S-H からなる二重層 (duplex film) が形成される [30]。この二重層においては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が繊維に接触しており、この二重層の厚さは約 1 μm であるといわれる。この二重層に隣接して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の層が存在しており、その厚さは約 5 ~ 30 μm である。この場合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はよく成長した結晶として存在し、その結晶は c-軸が繊維に対して垂直になるように配向する。この $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の層は必ずしも連続した層とはならず、所々でとぎれており、そのとぎれた部分には C-S-H もしくはエトリンガイトが存在する。この $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の層と bulk セメン

トペーストの間にはセメントの水和反応生成物が少なく空隙を含んだ多孔質な領域が存在し、この領域は bulk セメントペーストに向かって徐々に緻密になっていくことから遷移領域 (transition zone) と呼ばれる。界面にこのような $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 層と空隙が存在するのはセメントマトリックスのブリージング水がこの部分に蓄積して局部的に高い水セメント比になることおよびセメント粒子の充填の不足のために水で満たされた空隙が形成され、その水が材令の進行にともない過飽和状態となって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶が析出するためである。このような界面領域の組織は骨材界面においても形成されることが報告されている [30, 31]。微小硬度分布においては繊維の隣接部 ($0\mu\text{m}$ 付近) が高い微小硬度を示すのは繊維の影響によるピッカース圧子による変形の拘束の影響およびその部分は高い弾性係数を持つ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 層であるためと考えられる。最小値を示す領域は多孔質領域である。図 4.4 の微小硬度分布より、bulk セメントペーストの微小硬度はいずれの養生条件においても材令の進行にともない増大しており、セメントの水和反応が継続していることを示しているが、多孔質領域における微小硬度の増大が bulk セメントペーストに比べると小さいようであり、長期材令においても多孔質領域は存在している。

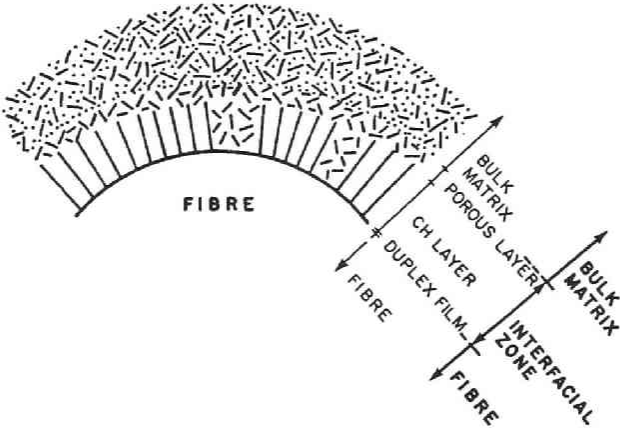


図 4.5 鋼繊維-セメントペースト界面領域の微視的構造の模式図 [16]

図 4.6 は PAN 系炭素繊維と普通セメントペースト界面領域の微小硬度の分布を示したものである。鋼繊維の場合と同様に、界面から $30 \sim 40\mu\text{m}$ 付近に多孔質領域が存在し、界面から $80 \sim 90\mu\text{m}$ にて bulk セメントペーストに達する。この点に関してはセメント粒子の充填とブリージングの程度は鋼繊維の場合と同程度であったといえる。しかし、長期材令においては、界面から約 $100\mu\text{m}$ 付近の微小硬度が bulk セメントペーストよりも高くなる傾向が現れており、鋼繊維の場合とは異なる。このような長期材令における特異な微小硬度の変化は図 3.11(p.54)

に示したガラス繊維-セメントペースト界面領域における微小硬度の変化と類似しているが、この領域のピーク値はガラス繊維の場合よりも小さく、また多孔質領域および繊維隣接部の微小硬度値の材令の進行にともなう変化もガラス繊維の場合よりは小さい。ガラス繊維の場合、このような微小硬度値のピークの形成の理由としてガラス繊維の集束剤中に含まれるセメントの水和を抑制する成分による水和反応の遅延効果が考えられたが、PAN系炭素繊維の場合についても同様に集束剤が影響を及ぼしている可能性もある。

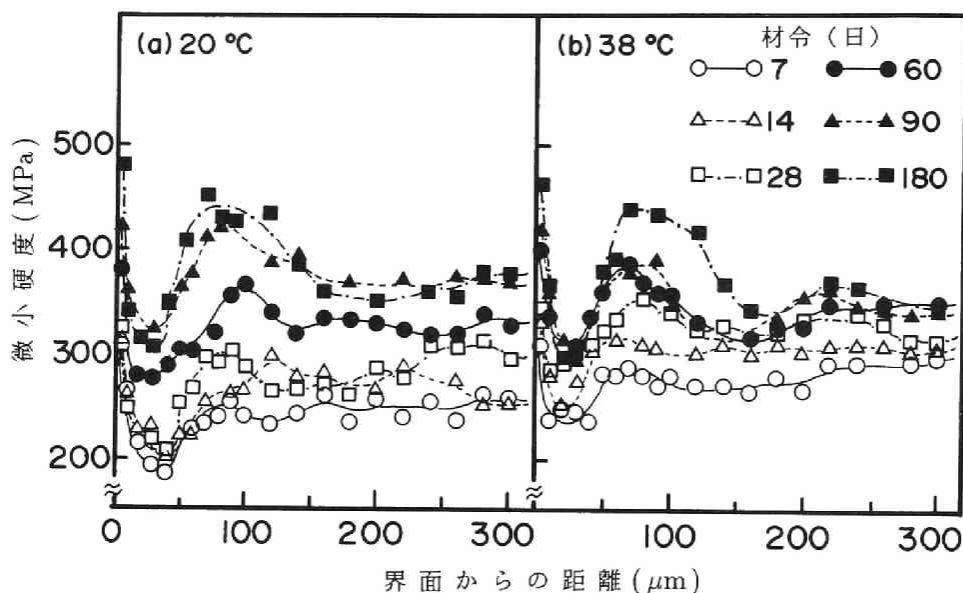


図 4.6 PAN系炭素繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布

図 4.7 はピッチ系炭素繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布を示したものである。いずれの養生条件においても材令 7 日では多孔質領域の存在は認められず、界面に近づくにつれて微小硬度は増大していく。材令 14 日および 28 日では、bulk セメントペーストはセメントの水和反応の進行により微小硬度は増大しているが、界面から 100 μ m までの領域はその変化が小さいため bulk セメントペーストよりは組織が多孔質となるような界面領域が存在するが、材令 60 日では界面領域と bulk セメントペーストの微小硬度の差は小さくなる。一方、促進養生の場合は bulk セメントペーストと界面領域の微小硬度の差が比較的小さいまま全体の微小硬度は材令の進行とともに増大していく。いずれの養生条件においても、微小硬度の分布のパターンは鋼繊維や PAN 系炭素繊維のそれとは異なり、多孔質領域の存在は概して明確ではない。このような相違を生じた原因の一つとして、使用したピッチ系炭素繊維ストランドに使用されている集束剤が水溶性であるため、セメントペーストとの接触により集束剤が溶解し

てフィラメントの集束が緩みブリージング水が繊維の界面付近に溜まることなくフィラメント間を通過しうることが原因として考えられる。

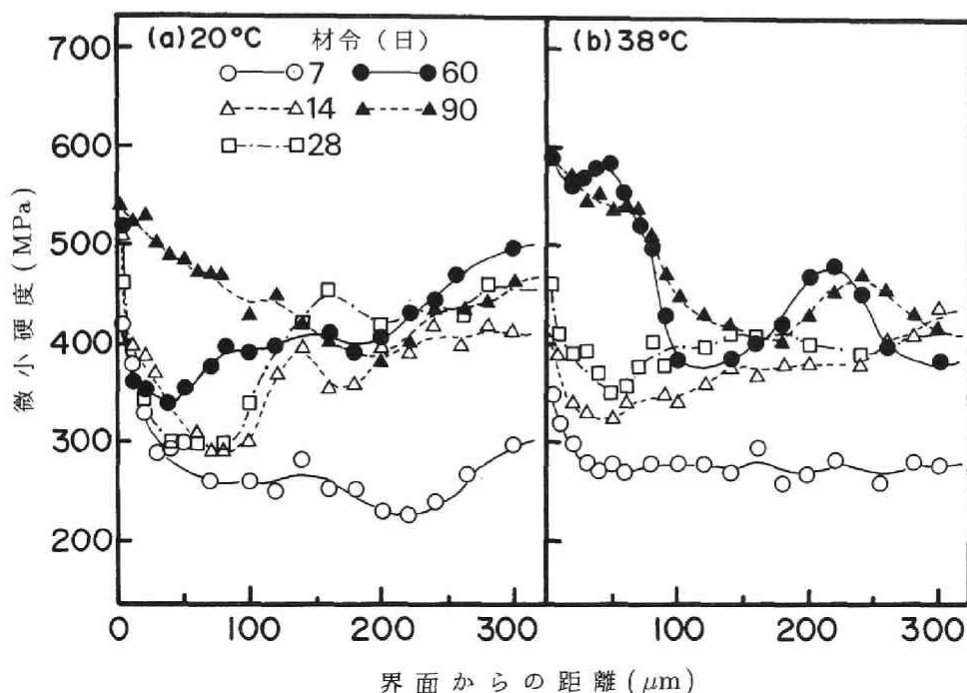


図 4.7 ピッチ系炭素繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布

水中養生を行った場合の材令 90 日、促進養生を行った場合の材令 60 日および 90 日の微小硬度の分布は明らかにそれ以前の微小硬度の分布のパターンとは全く異なる。すなわち、繊維に隣接した幅約 $100\mu\text{m}$ の領域の微小硬度が bulk セメントペーストよりも著しく大きな値を示すようになり多孔質領域の存在は認められない。このような長期材令における界面隣接部の硬化はガラス繊維-セメントペースト界面領域 (図 3.11) においても認められたことである。このような界面隣接部の硬度の増大はこの領域が緻密な組織となっていることを示しており、炭素繊維の引き抜き抵抗もしくは付着強度を増大させると考えられる。

図 4.8 はアラミド繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度の分布を示したものである。界面からの距離にともなう微小硬度の変化のパターンは鋼繊維の場合と類似しており、最小の微小硬度を示す領域までの距離および bulk セメントペーストに至るまでの距離は鋼繊維の場合とほぼ等しい。これは使用したアラミド繊維の集束は非常に強固でありフィラメントの集束の緩みなどを全く生じないため、セメント粒子の充填の程度やブリージングの影響がモノフィラメントタイプの繊維と同等であったためと考えられる。しかし、アラミド繊維の場合は、材

令の進行にともなう微小硬度の増大がいずれの養生条件においても小さく、特に界面領域のみならず bulk セメントペースト領域まで含めた広範な領域にわたって微小硬度は鋼繊維の場合よりも小さいままである。繊維-セメントペースト界面領域には2つの弱点領域が存在すると考えられ、一つは二重層中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と繊維が接している実界面部であり、もう一つは界面から離れた多孔質領域であるといわれている (図 4.5)。繊維の引き抜き試験において付着破壊はどの部位で生ずるのかについては必ずしも明らかではないが、アラミド繊維の界面領域においては付着破壊に対して弱いと考えられる2つの領域ともその微小硬度が低いために、平均付着強度は著しく低くなったものと考えられる。また、一般に、繊維の影響を受けると考えられる領域は $100\mu\text{m}$ 程度であり、それ以後は繊維の影響を受けることなくセメントの水和反応は進行すると考えられる。しかし、アラミド繊維の場合は、bulk セメント領域においても強度の増大が顕著ではないことは、アラミド繊維の集束剤が bulk セメントペースト領域におけるセメントの水和反応に影響することを示唆するものと考えられる。

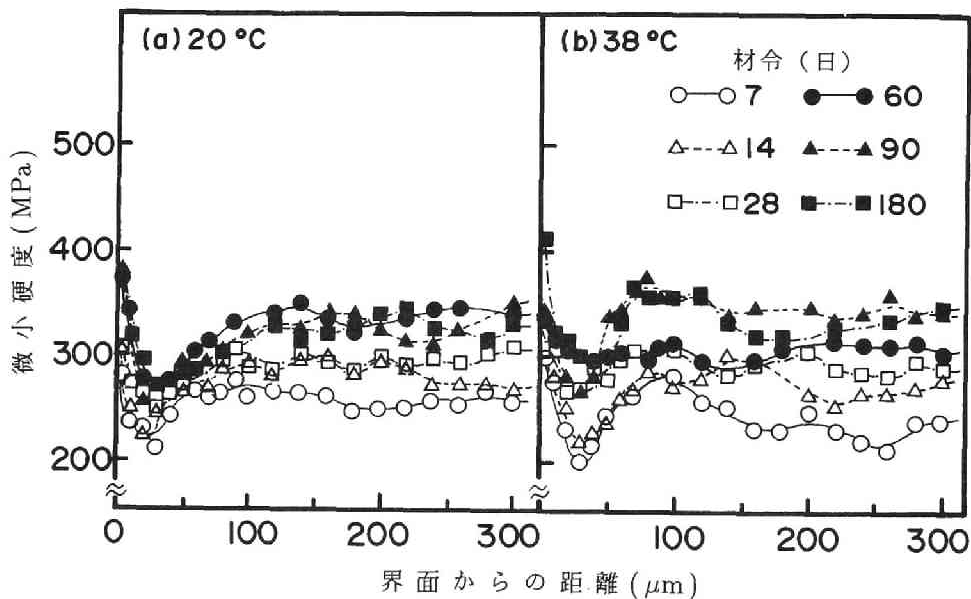


図 4.8 アラミド繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布

以上の各種繊維の微小硬度分布の結果より、同じ水セメント比のセメントペーストマトリックス中であっても界面領域の微小硬度分布は繊維の種類や形態により大きく異なることは明らかであり、特にモノフィラメントタイプの繊維と集束タイプの繊維ではその相違は大きいことがわかる。

4. 6 炭素繊維補強モルタルの力学的性質

図4.9(a),(b)はそれぞれ水中養生および促進養生を行ったピッチ系炭素繊維補強モルタルの曲げ強度の材令の進行にともなう変化を示したものである。水中養生を行った場合、曲げ強度は材令の進行にともない増大していくが、繊維混入率間の差は大きくはない。一方、促進養生を行った場合においても繊維混入率間の曲げ強度の差はかなり小さく、材令14日から60日の間には強度の変化はほとんど認められない。

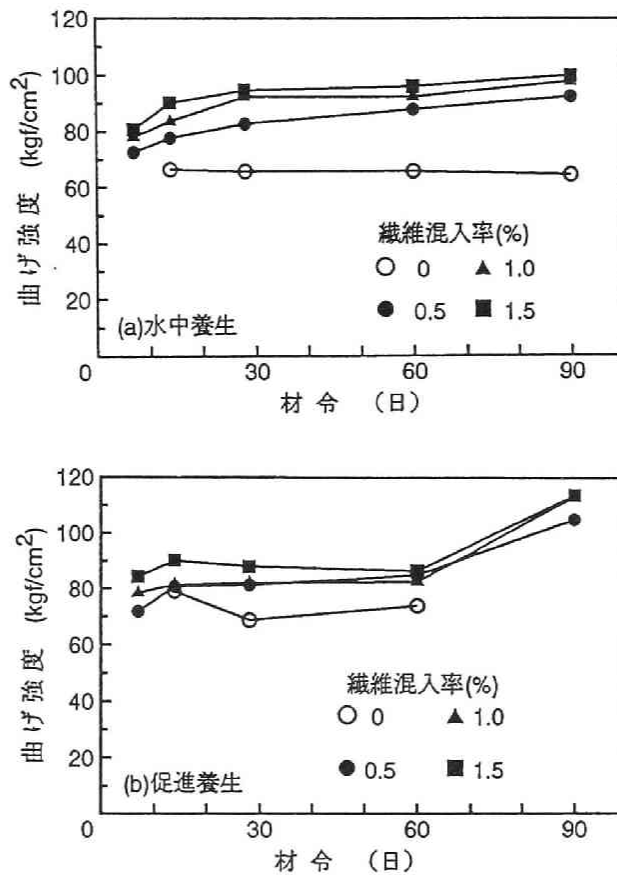


図4.9 ピッチ系炭素繊維補強モルタルの曲げ強度

図4.10は曲げ強度試験時に得られた荷重-たわみ曲線の例を示したものである。いずれの養生条件および材令において、荷重は最大荷重まではほぼ直線的に増大しており、初ひびわれ荷重を示すような勾配の変化する点の存在は明確ではない。また、最大荷重到達後の荷重の低下割合は促進養生を行ったものの方が大きいようであり、その荷重低下割合は材令の進行とともに大きくなっていくことがわかる。最大荷重以後の荷重の変化はマトリックスのひびわれ面を

架橋する繊維の付着・引き抜け特性に支配されるが、このような荷重の低下割合の増大は繊維とマトリックス間の付着強度が増大して繊維は引き抜けよりも破断が卓越していくことを示している。実際、曲げ強度試験後の供試体破断面を観察したところ、いずれの養生条件においても材令60日以降は引き抜ける繊維は観察されずにすべての繊維が破断しており、破断面に突き出る繊維は観察されなかった。

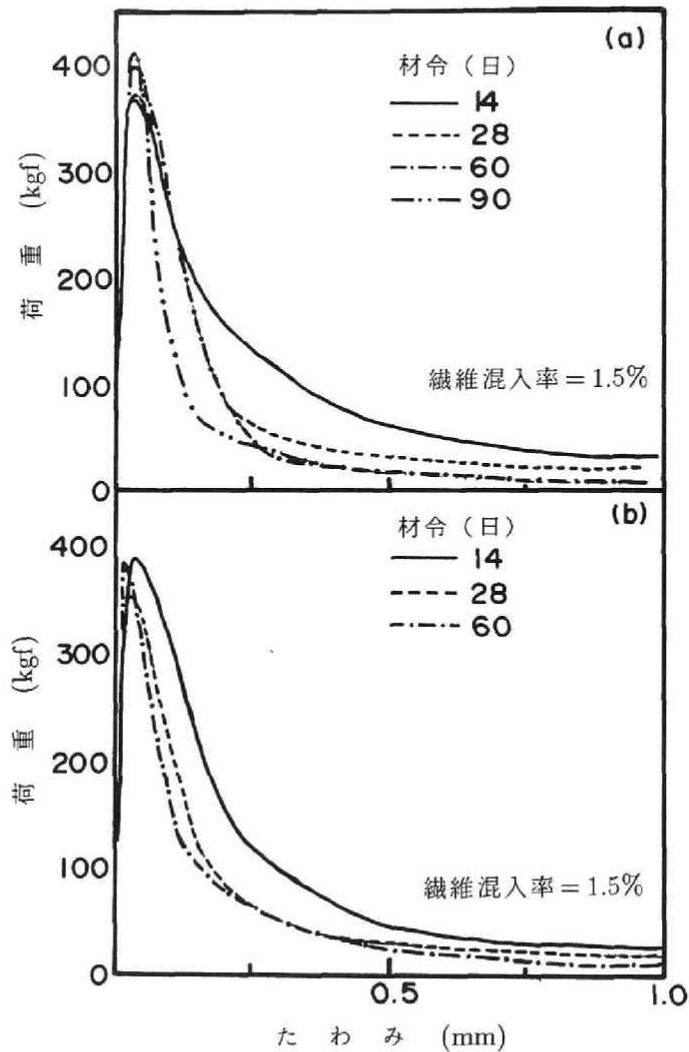


図 4.10 ピッチ系炭素繊維補強モルタルの荷重-たわみ曲線
 (a) 水中養生 (b) 促進養生

図 4.11 は荷重-たわみ曲線から求めた曲げタフネスの変化を示したものである。水中養生を行った場合、材令 28 日まではタフネスの変化は小さいが、材令 60 日以降においてタフネスの低下は明らかである。また、促進養生の場合は材令 28 日においてすでにタフネスの低下は顕著であり、特に、繊維混入率 0.5% の炭素繊維補強モルタルは、材令 60 日以降は完全に脆性的な破壊を示し、炭素繊維による靱性の補強効果は完全に失われている。

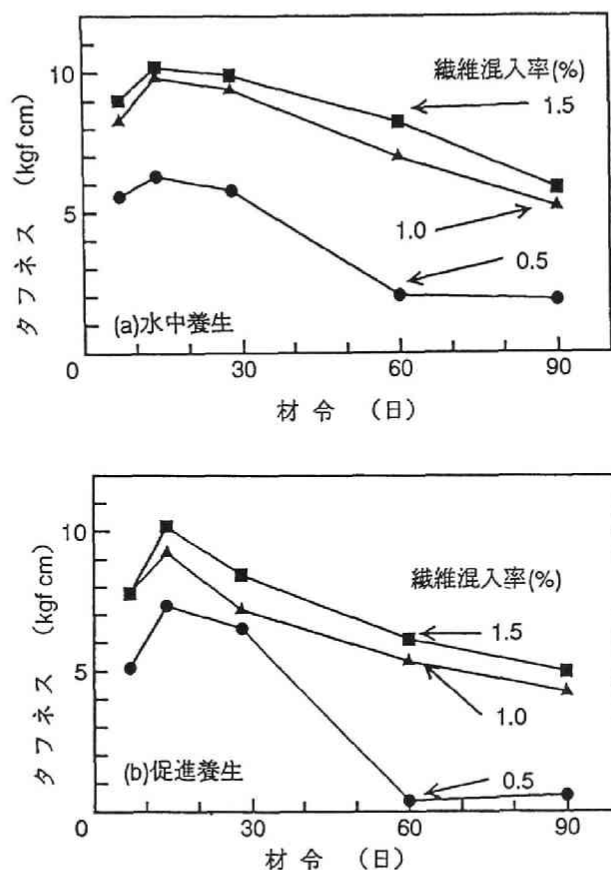


図 4.11 ピッチ系炭素繊維補強モルタルのタフネス
(a) 水中養生 (b) 促進養生

繊維補強セメントが材令の進行にともない脆性化していくという事実はこれまで GRC にしか報告されていない。これに対して、炭素繊維補強セメントにも脆性化の進行が認められるということは、炭素繊維は高アルカリ性のセメント中下でも安定であることを考えると、脆性化は繊維自身の劣化のみに起因するものではないことを示している。ガラス繊維と炭素繊維を比較すると、両者とも集束繊維であること、セメント中においてはその集束形態は完全に保持さ

れずに個々のフィラメントがセメントマトリックスに接する可能性のあること、および両者とも脆性的に破断するという共通点を有している。また、図 4.7 に示したように、炭素繊維-セメントペーストマトリックス界面近傍の微小硬度値は材令の進行にともない増大して緻密な領域の形成による付着強度の増大を示唆しており、実際このような材令においては曲げ強度の増大と靱性の低下を示している。このような微小硬度値の増大と繊維補強セメントの脆性化の対応はガラス繊維補強セメントにおいても認められたことである。結局、炭素繊維補強セメントおよびガラス繊維補強セメントにおいては、それぞれのフィラメントがセメントマトリックスと接触してその界面領域が比較的早期に bulk セメントよりも緻密で硬い組織に変化することによる付着強度の増大が脆性化に関係していると結論できる。

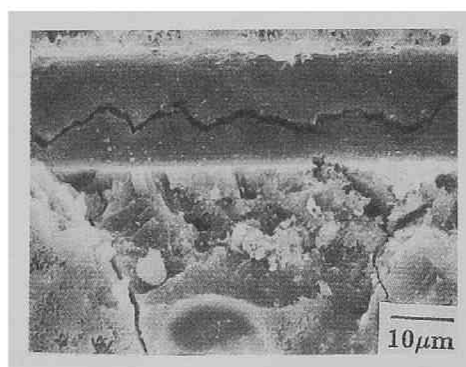


写真 4.1 炭素繊維-モルタルマトリックス界面領域の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 層
(促進養生, 材令 60 日)

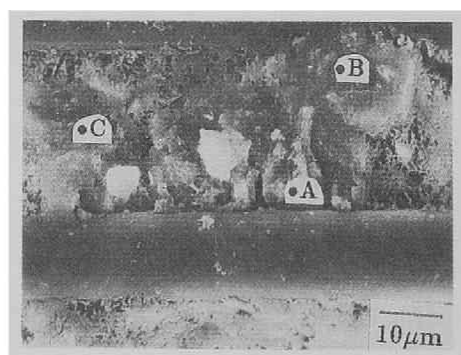
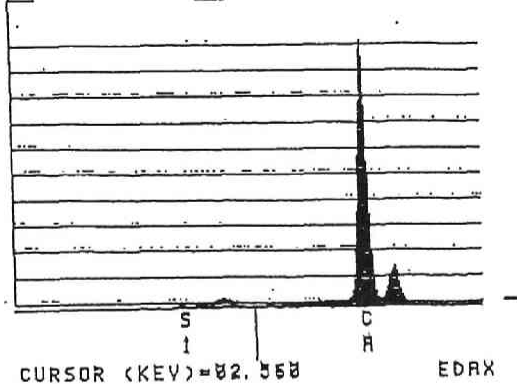
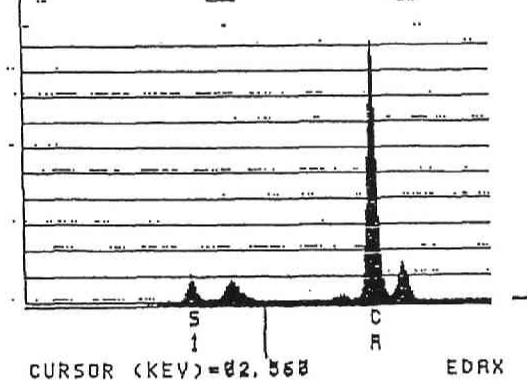


写真 4.2 炭素繊維フィラメント間の緻密な組織
(促進養生, 材令 60 日)

(a) A点
 RATE: 3077CPS TIME: LSEC
 00-40KEV: 20EV/CH PRST: 50LSEC
 A: NO. 3POINT-A B:
 FS= 11950 MEM: A FS= 200
 00 02 04



(b) B点
 RATE: 2364CPS TIME: 49LSEC
 00-40KEV: 20EV/CH PRST: 50LSEC
 A: NO. 3POINT-B B:
 FS= 8352 MEM: A FS= 200
 00 02 04



(c) C点
 RATE: 2015CPS TIME: 50LSEC
 00-40KEV: 20EV/CH PRST: 50LSEC
 A: NO. 3POINT-C B:
 FS= 8232 MEM: A FS= 200
 00 02 04

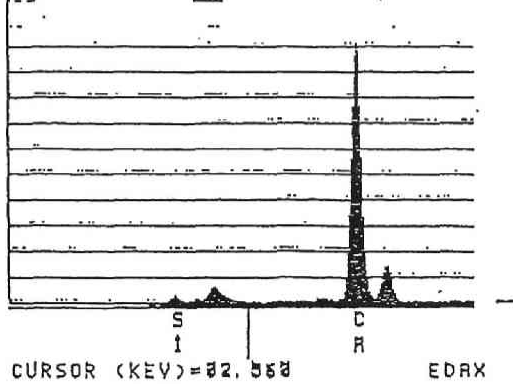


図 4.12 写真 4.2 の各点における EDXA 点分析結果

写真 4.1 は促進養生を行った炭素繊維補強モルタルの材令 60 日における破断面の炭素繊維—モルタルマトリックス界面領域の SEM 像を示したものである。界面には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶層の形成が認められるが、GRC に比べるとその形成は顕著ではなかった。また、写真 4.2 に示すように、界面領域およびフィラメント間には空隙の存在も認められず微小硬度分布パターンから推察されるように（図 4.7）かなり緻密な組織となっている。この写真の A、B および C 点における EDXA 点分析結果では、フィラメント間および界面付近はかなり Ca に富んだ組織となっており（図 4.12）、GRC の場合と同様に、これらの領域には多量の微細な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が析出している可能性がある。

4. 7 集束剤の相違が繊維—セメントペースト界面領域の組織に及ぼす影響

(1) ガラス繊維—セメントペースト界面領域

図 4.13(a) および (b) はそれぞれ水中養生および促進養生を行った場合におけるポリ酢酸ビニルを集束剤とするガラス繊維—セメントペースト界面領域の微小硬度分布を示したものである。水中養生および促進養生のいずれの場合においても、繊維隣接部の微小硬度値が最も高い値を示し、界面からの距離にともない急激に低下して距離 40 ~ 50 μm 付近にて低い微小硬度値を示す領域に達し、その後 bulk セメントペーストに向かって徐々に増大していく。この微小硬度の界面からの距離にともなう変化の傾向は第 3 章にて述べた塩化ビニルエチレン系の集束剤が使用されているガラス繊維チョップドストランドの場合（図 3.11）と同様であり、また、界面からの距離約 100 ~ 150 μm 付近において、bulk セメントペーストよりも高い微小硬度値を示すピークが存在する点も同様である。さらに、未集束のガラス繊維—セメントペースト界面領域の微小硬度の分布パターン（第 3 章、図 3.21）と比較すると、本ガラス繊維周辺の特徴的な微小硬度分布は集束剤の影響に起因すると考えられる。養生条件の相違にともなう界面領域全体の微小硬度値の相違に関しては、繊維隣接部の微小硬度値が促進養生を行った方が水中養生の場合よりも若干大きくなるようであるが、界面領域全体の微小硬度値自体の養生条件間の相違は概して大きくはないようである。しかし、界面からの距離にともなう微小硬度の分布のパターンとその材令の進行にともなう変化に関しては、両養生条件間で若干異なる。20 $^{\circ}\text{C}$ で水中養生を行った場合は、界面から 40 ~ 50 μm 付近までの領域の微小硬度の材令にともなう変化は小さいようであり、特に材令 28 日以後においてはその変化はほとんど認められない。すなわち、材令 28 日においてすでに界面に隣接した領域の組織の形成が終了している。また、界面から 100 μm 付近の微小硬度のピーク領域は材令 28 日にすでに明瞭に認められる。これに対して促進養生を行った場合は、bulk セメントペーストにおける微小硬度は水中養生

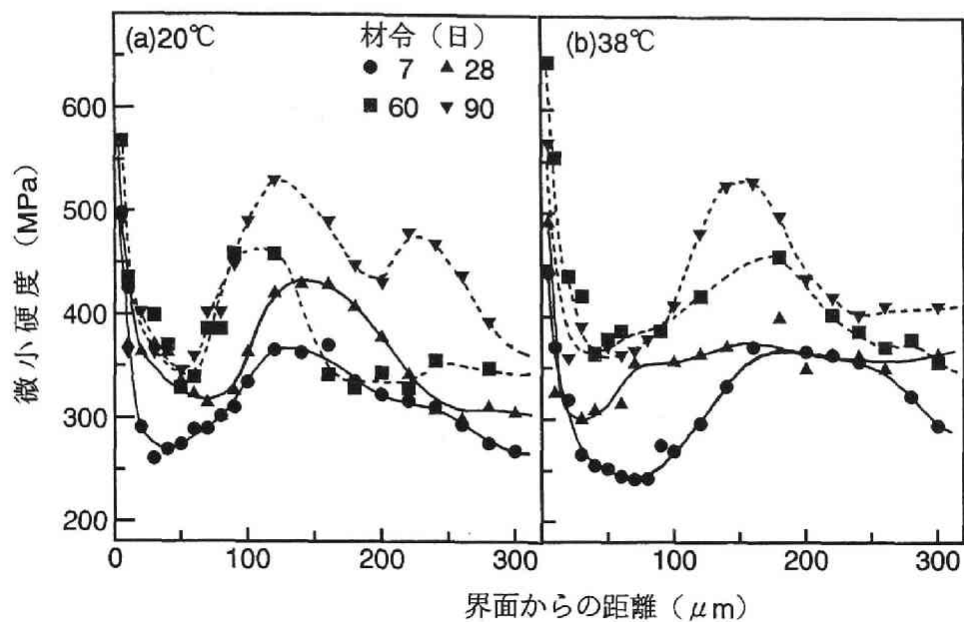


図 4.13 ガラス繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布
(集束剤：ポリ酢酸ビニル)

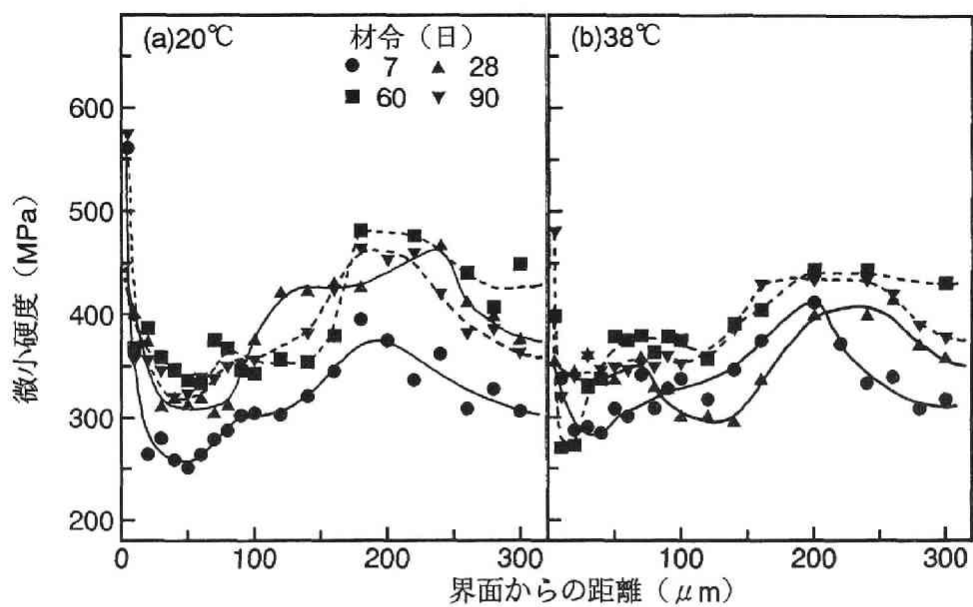


図 4.14 ガラス繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布
(集束剤：ポリビニルアルコール)

を行ったものと比較して大きくなっており、セメントの水和反応が活発に進行したと考えられるが、早期材令においては界面から $50\mu\text{m}$ 付近の微小硬度の底部領域の値は促進養生の方が低く、長期材令にて水中養生の場合とはほぼ同程度の値を示すようになる。また、界面から $100\sim 200\mu\text{m}$ 付近の微小硬度のピーク領域の形成は水中養生を行った場合よりも長期の材令にて現れており、図 3.11 の塩化ビニルエチレン集束ガラス繊維ストランドでは温度の高いものほど早期に不均質性が現れていたのとは異なる。

図 4.14(a) および (b) は集束剤にポリビニルアルコールを使用した場合の界面領域の微小硬度分布を示したものである。水中養生を行った場合、界面から $200\mu\text{m}$ 以上の bulk セメントペースト領域においては材令の進行にともない微小硬度は増大していく傾向が認められるが、界面から $100\mu\text{m}$ 付近までの領域の微小硬度の材令の進行にともなう変化は bulk セメントペーストにおける変化と比較してかなり小さい。また、促進養生を行った場合も材令の進行にともなう界面領域の微小硬度の分布のパターンの変化の傾向は同様であり、bulk セメントペーストにおける微小硬度の増大に対して、界面から $100\mu\text{m}$ 付近までの領域の組織の変化は小さい。

ポリ酢酸ビニル集束の場合と比較すると、微小硬度がピークを示す領域までの距離はポリビニルアルコール集束の場合の方が大きいようであり、また、ポリ酢酸ビニルの場合には材令の進行にともないそのような低微小硬度領域の幅は減少していく傾向が認められるのに対して、ポリビニルアルコールの場合には長期材令においてもその幅にほとんど変化はなく、長期材令にわたって材令初期の多孔質と考えられる状態が継続している。材令 7 日における界面領域の微小硬度分布のパターンを比較すると、ポリ酢酸ビニルの場合もポリビニルアルコールの場合も微小硬度のピーク領域までの距離に大きな差はない。したがって、この時点においてはセメントペーストマトリックス打設後のセメント粒子の充填とブリージングの影響は両界面領域間において同様であったものと考えられる。ポリ酢酸ビニル集束の場合、bulk セメントペースト領域における微小硬度の増大はポリビニルアルコール集束の場合よりも小さいのに、微小硬度がピークを示す領域の発生とともに低微小硬度領域の微小硬度も増大して bulk セメントペーストと同程度の緻密さを持った組織へと変化していくのに対して、ポリビニルアルコール集束の場合には bulk セメントペースト領域の微小硬度が大きいにもかかわらず、 $200\mu\text{m}$ 付近までの微小硬度はそれほど増大しない。このような低微小硬度を示す領域における材令の進行にともなう緻密化は、セメントの水和反応にともなう反応生成物の充填によるものであるため、ポリビニルアルコール集束の場合には、界面領域においてセメントの水和反応がほとんど進行しないことを示している。

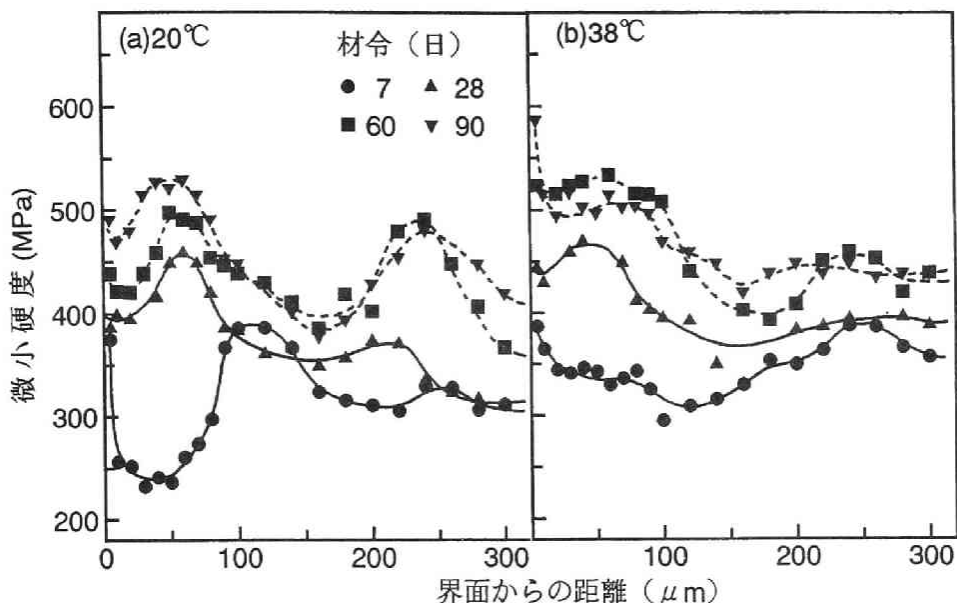


図 4.15 炭素繊維－セメントペースト界面領域の微小硬度分布
(集束剤：エポキシ)

(2) 炭素繊維－セメントペースト界面領域

図 4.15 はエポキシ樹脂を集束剤とする炭素繊維－セメントペースト界面領域の微小硬度分布を示したものである。水中養生を行った場合、材令 7 日においては界面からの距離約 40 μm 付近に低微小硬度領域の存在が認められ、明らかに bulk セメントペースト相よりも多孔質な領域が存在することがわかる。材令 28 日においては界面の極近傍において若干低い微小硬度を示すが、界面からの距離とともに微小硬度は増大して界面から 100 μm までにおいて微小硬度のピーク領域が形成され、その後は bulk セメントペーストに向かって微小硬度が低下していく。材令 60 日以降では界面隣接部の微小硬度値がさらに増大するとともに、界面から 200 μm 付近に小さなピークが現れる。また、促進養生を行った場合は材令 7 日においてすでに多孔質領域の存在は明確ではなく、材令の進行にともない界面隣接部の微小硬度は増大し、いずれの材令においても bulk セメントペーストよりも高い値を示している。以上の微小硬度分布のパターンより、エポキシ集束の炭素繊維の場合、材令の進行にともない界面隣接部の微小硬度は bulk セメントペーストよりも大きな割合で増大して、界面に近づくほど緻密となる界面領域が形成されるといえる。このような微小硬度分布のパターンより、界面領域における多孔質領域が消失していくことがわかり、繊維の側方からのマトリックスのひびわれの進展を考えた場

合、擬脱付着は生じなくなるとともに、繊維の引き抜けに対するせん断抵抗も増大することになり、高い付着強度が発揮されることが考えられる。

界面隣接部ほどセメントペーストマトリックスの組織が緻密になるということに関しては、2つのメカニズムの影響が考えられる。ひとつは第3章および4.6節にて述べたように、この領域に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶が緻密に析出して微小硬度が増大する場合である。またそのような $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出がないならば、界面領域が bulk セメントよりも緻密化することは界面領域におけるセメントの水和反応の進行のみでは説明できない。なぜならば、これらの領域にて bulk セメントペーストよりもセメントの水和反応が促進されることはなく、また、bulk セメントペーストと同様のセメントの水和反応の進行が継続したとしても、セメント粒子の充填の不足とブリージングによる局所的に高い水セメント比のために、この領域が bulk セメントペーストよりも緻密な組織となることは不可能である。このことは、繊維とセメントマトリックス間に化学反応のない鋼繊維—セメントペースト界面領域の微小硬度分布（図4.4）において長期材令においても bulk セメントペーストよりも多孔質な領域が存在することからもわかる。しかし、もうひとつのメカニズムとして集束剤中の成分の溶出を考えるとそのような緻密な組織の形成が説明される。すなわち、エポキシ集束炭素繊維界面領域における界面から $100\mu\text{m}$ 付近までの領域にて、集束剤中の樹脂の成分が溶出して反応生成物間の空隙を充填していくならば、そのような緻密化が生ずることも考えられる。このようなエポキシ樹脂成分が高アルカリ性の細孔溶液との接触により溶出する程度は、エポキシ樹脂に使用されている硬化剤の種類により異なる。しかし、本実験にて使用した炭素繊維に使用されているエポキシ樹脂の硬化剤の種類および成分は不明であり、エポキシ樹脂成分の溶出に関してはさらに検討を要する。

図4.16はポリビニルアルコールを集束剤とした炭素繊維—セメントペースト界面領域の微小硬度分布を示したものである。水中養生を行った場合、界面隣接部および多孔質領域の微小硬度の材令にともなう変化はほとんどなく、広範囲にわたって多孔質な状態が長期材令まで継続して存在している。すなわち、この場合もガラス繊維の場合と同様に、材令の初期においてこの領域の組織の形成はほぼ終了しており、その後のセメントの水和反応は強く抑制されていると考えられる。また、促進養生を行った場合は、材令の進行にともない界面領域の微小硬度は増大していくが、エポキシ集束の場合のように bulk セメントペーストよりも大きな微小硬度にはならない。

以上の結果とガラス繊維の場合の結果を合わせて考察すると、同一のセメントペースト中に繊維を埋め込み同一の養生を行った場合でも、繊維—セメントペーストマトリックス界面領域の組織は集束剤の種類によって大きく異なることは明らかであり、また界面領域は材令の進行

にともない不均質な組織となることがわかる。したがって、繊維の種類のみならず、繊維の集束剤も界面領域の組織の形成に大きく影響を及ぼすことは明らかである。また、ガラス繊維および炭素繊維のいずれの場合においても、ポリビニルアルコール集束の場合の界面領域の微小硬度は他の集束剤を用いたときに形成される界面領域の微小硬度よりも低くなる。

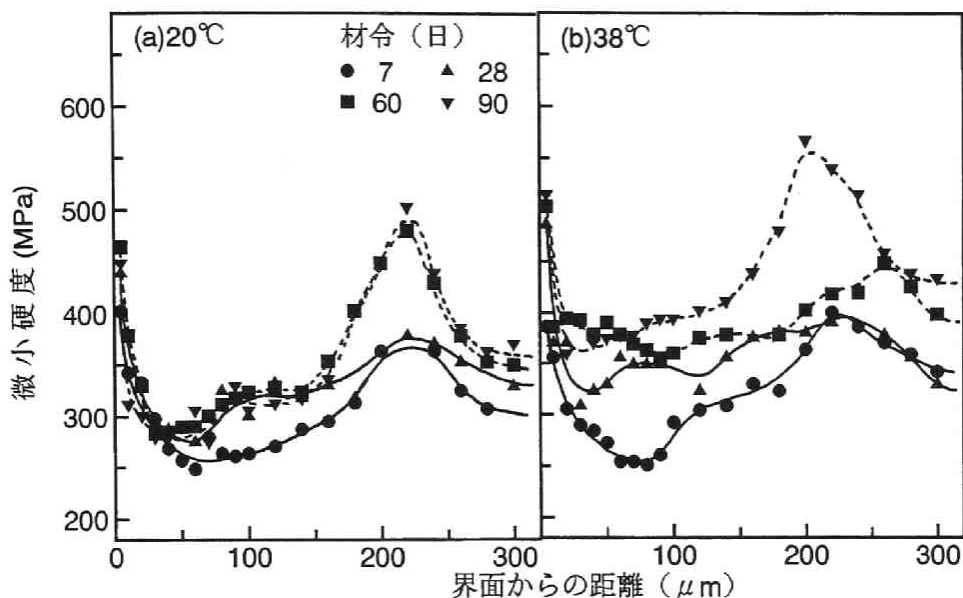


図 4.16 炭素繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布
(集束剤：ポリビニルアルコール)

表 4.3 セメントの凝結試験結果

PVA (%)	始発	終結
0	3:18	4:53
2.5	4:29	6:34
5.0	5:11	7:06

この原因として、水溶性であるポリビニルアルコールが溶出することによって界面領域のセメントの水和反応が影響を受けることが考えられる。表 4.3 は JIS R 5201 にしたがって 2、3 の濃度のポリビニルアルコール水溶液を使用してセメントの凝結試験を行った結果を示したものである。ポリビニルアルコール水溶液を用いると明らかにセメントの凝結が遅延されており、その遅延の程度はポリビニルアルコール濃度の大きいものほど大きくなっている。したがって、ポリビニルアルコールを集束剤とした場合は界面領域のセメントの水和反応が遅延され、

その結果界面領域の微小硬度が低くなると考えられる。

4. 8 連続繊維補強セメントの曲げ変形特性

(1) 一方向配向連続繊維補強セメントの荷重－たわみ曲線

繊維補強セメントはりが曲げを受けるとき、はりの引張縁にひびわれを生ずるまでは、はり
は弾性挙動を示すと考えられ、断面内のひずみの分布は中立軸からの距離に比例して直線的に
変化する。この場合は通常のはりの曲げの弾性公式が適用され、曲げ応力を計算することがで
きる。しかし、マトリックスにひびわれが発生した後のたわみ特性は弾性公式から推定するこ
とはできず、その後の挙動は繊維の混入率や繊維の付着特性およびマトリックスの強度など
に応じて変化する [32]。

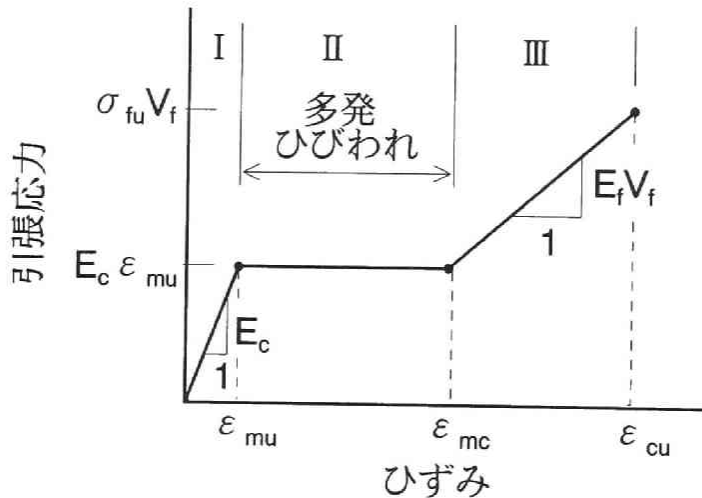


図 4.17 連続繊維補強セメントの引張応力－ひずみ曲線 [33]

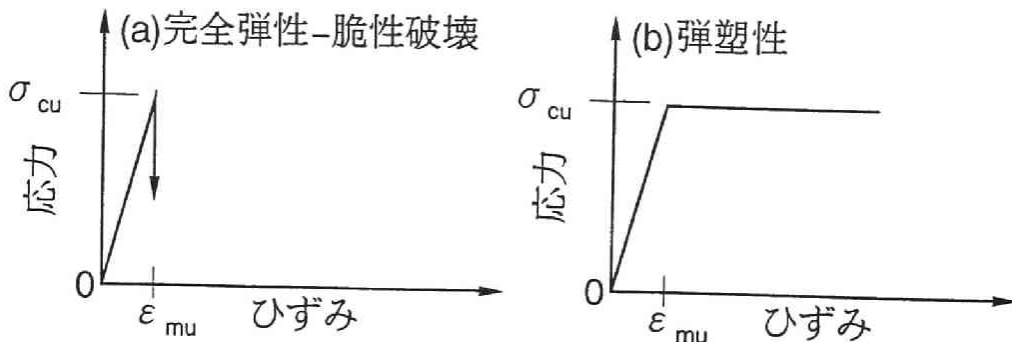


図 4.18 引張応力－ひずみ曲線のモデル

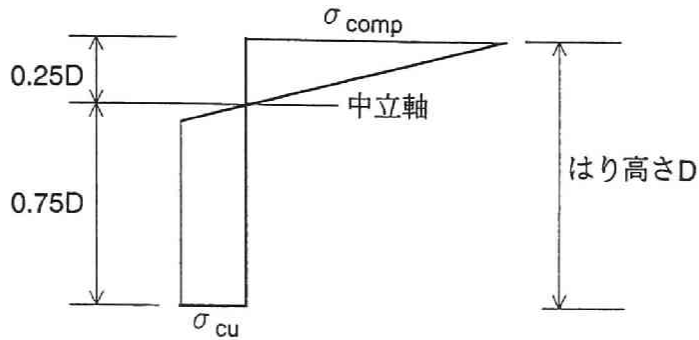


図 4.19 弾塑性挙動を示すときのはり断面の応力分布 [35]

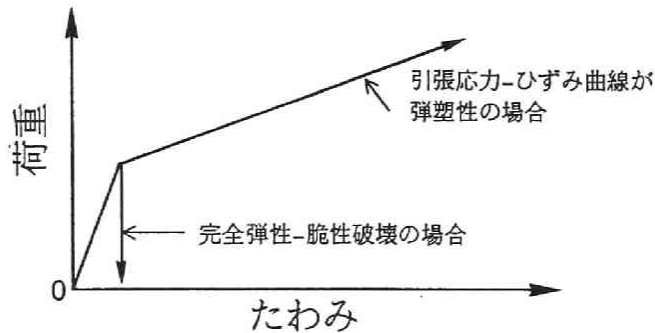


図 4.20 連続繊維補強セメントの荷重-たわみ曲線形状

一方向に配向した連続繊維補強セメントが曲げを受けるときのマトリックスのひびわれ後の変形挙動は一般に A C K 理論 [33] によりモデル化された繊維補強セメントの引張応力-ひずみ関係を用いて説明される (図 4.17)。載荷方向に配向した連続繊維により補強された繊維補強セメントが引張を受けると、マトリックスの破壊ひずみは繊維の破断ひずみよりも小さいので、初めにマトリックスにひびわれが発生する。このとき、それまでマトリックスが負担していた引張応力は繊維へと伝達される。このとき、繊維とマトリックスの間に十分な付着が存在し、かつ繊維の破断もないとするならば、繊維はマトリックスが負担していた荷重を支えることが可能であり、応力-ひずみ曲線においては応力の低下を生じないままひずみの増大する領域が現れる (図 4.17 領域 II)。この過程においては、繊維混入率、繊維の断面、マトリックスの引張強度および繊維とマトリックスの付着強度から定められる長さのブロック状に供試体が分割されるようになり、複数のひびわれが発生し、この状態は多発ひびわれ状態 (multiple cracking) と呼ばれる。マトリックスがある長さ以下の長さに分割されるともはやマトリッ

クスは繊維から伝達される応力を支えることができなくなり、この状態にて多発ひびわれ状態は終了し、その後の応力-ひずみ曲線は繊維のみの性質により決定されるようになる（図 4.17 領域 III）。ここで、図 4.17 の応力ひずみ曲線の初めの弾性領域および多発ひびわれ領域に着目して、これを図 4.18(a) および (b) のようにモデル化して考える [12]。図 4.18(a) はマトリックスのひびわれ発生と同時に供試体が完全に脆性的に破断する場合を示しており、繊維混入率が低い繊維補強セメントの応力ひずみ曲線に相当する。また、図 4.18(b) はマトリックスにひびわれが発生しても架橋繊維によりマトリックスひびわれ時の応力が保持され弾塑性的な挙動を示す場合である。図 4.18(a) のような応力ひずみ曲線をもつ繊維補強セメントが曲げを受ける場合は、マトリックスにひびわれが発生すると同時に破断する。一方、弾塑性的な引張応力-ひずみ挙動を示すような繊維補強セメントが曲げを受ける場合は、ひびわれの発生にとまなはいり断面の応力分布が変化し、ひびわれ面においても応力が保持されることから、断面の応力分布は図 4.19 のようにモデル化され、断面の中立軸は圧縮縁へと移動する。繊維補強セメントが最大の曲げ荷重を受けるときの断面の中立軸の位置は引張縁からはり高さの 0.8 倍の位置へと移動することを Edington[34] が示している。Hannant[35] はこれを 0.75 とみなしてはり断面内部の抵抗モーメントを求めそれを外力のモーメントに等しいとおくことにより曲げ強度を計算し、その結果、曲げ強度は引張強度の約 2.4 倍になることを理論的に示している。すなわち、繊維補強セメントが引張を受けるときに初ひびわれが発生した後に応力の増大を生じなくとも、曲げ強度は引張強度よりも増大することが可能であり、結局、そのような繊維補強セメントが曲げを受けるときには、初ひびわれ発生後も荷重が増大していくような荷重-たわみ曲線が得られることになる（図 4.20）。以上のような A C K 理論に基づいて繊維補強セメントの曲げを考えると、繊維混入率や繊維形状が同様であり、マトリックスの強度も等しいような場合においては、多発ひびわれの発生を決定づける因子としては繊維とマトリックス間のせん断応力のみとなる。したがって、曲げ荷重を受ける場合の繊維補強セメントの荷重-たわみ曲線のマトリックスの初ひびわれ後の荷重増大の程度、すなわち、初ひびわれ後のエネルギー吸収能はこのせん断応力により決定される応力伝達能により決定されることになる。図 4.13 ~ 4.16 に示したように、集束剤を変化させると、繊維-セメントペースト界面領域の組織も変化する。このような界面領域の組織の変化により、マトリックスのひびわれの進行過程と繊維の付着強度や引き抜け特性は影響を受けると考えられるので、それに応じて繊維補強セメントの変形特性も変化することになる。すなわち、繊維補強セメントの力学的性質を決定するせん断応力伝達能は繊維の集束剤に強く影響を受けると考えられ、以下においてそれぞれの集束

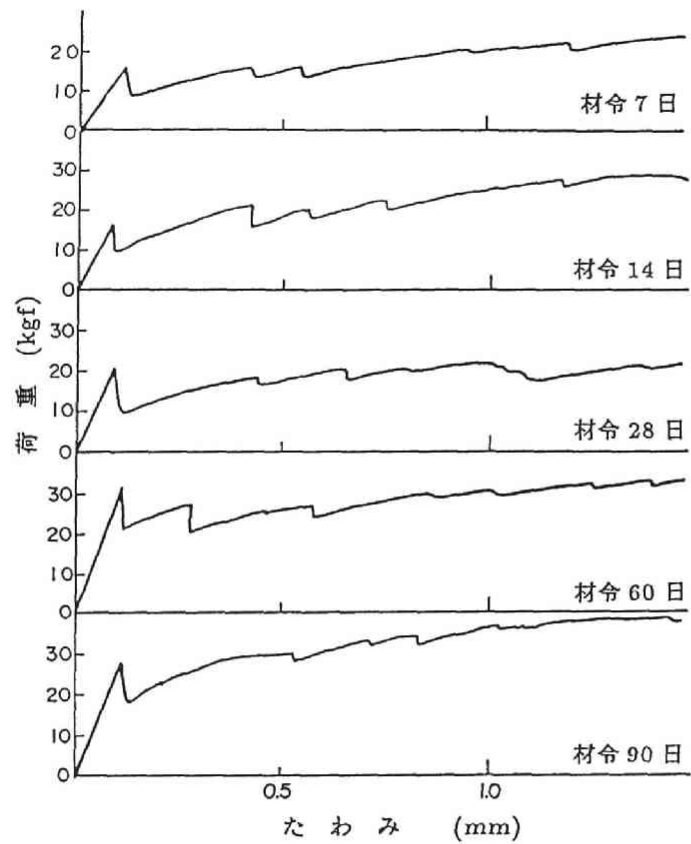
剤を使用した連続繊維補強セメントの曲げ変形特性について考察する。

(2) ガラス繊維補強セメントの荷重－たわみ曲線

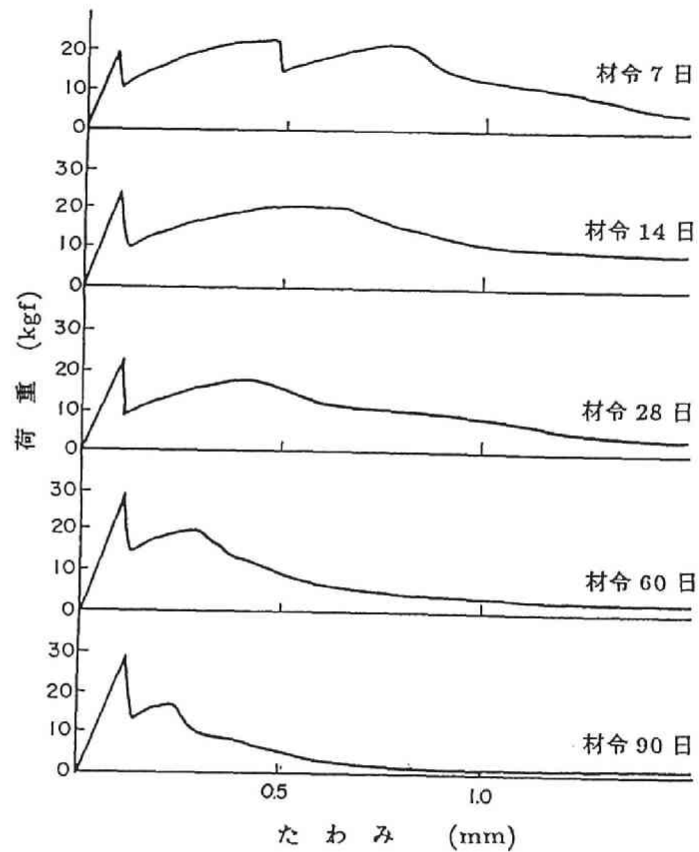
(a) ポリ酢酸ビニル集束ガラス繊維の場合

図 4.21(a) および (b) はそれぞれ水中養生および促進養生を行ったポリ酢酸ビニル集束ガラス繊維を使用したガラス繊維補強セメントの荷重－たわみ曲線を示したものである。水中養生を行った場合、荷重は初ひびわれ荷重まで直線的に増大していき、マトリックスのひびわれの発生にともない荷重は急激に低下する。その後、再び荷重はたわみの増大とともに増大していき、初ひびわれ荷重よりも大きな荷重に達する。マトリックスのひびわれ発生後の荷重の保持に関しては、本供試体の場合、供試体高さが小さいことから、マトリックスひびわれは発生と同時に供試体の上縁まで達しており、初ひびわれ後の荷重の保持はマトリックスから繊維への荷重伝達と繊維の荷重負担能により決定される。したがって、水中養生を行った場合、材令の進行にともないひびわれ後の荷重が大きくなってひびわれ後のエネルギー吸収が増大していくことは、繊維－マトリックス間の付着強度は材令の進行にともない増大していき、繊維からマトリックスへと応力が十分に伝達されるが、その増大の程度は繊維を破断させるには至っていないことを示している。

促進養生を行った場合も、材令の初期においてはマトリックスの初ひびわれ後、荷重は増大して初ひびわれ荷重に匹敵する荷重まで達する。しかし、材令の進行にともないひびわれ後の最大荷重を生ずるたわみ量が低下し、材令 28 日以降においては、ひびわれ後最大荷重は初ひびわれ荷重以上に増大することなくたわみの増大とともに低下するようになる。さらに、そのときの荷重の低下割合も材令の進行にともない大きくなり、マトリックスのひびわれの発生後の繊維の引き抜けによる吸収エネルギーが材令の進行とともに低下していく。Bentur[38] は集束タイプの繊維の付着について、フィラメント間の付着と外側のフィラメントのマトリックスとの付着は異なり、外側のフィラメントはマトリックスと強く付着しているのに対して、内部のフィラメント間の付着は弱いものであることを指摘している。そして、そのような付着状態の繊維の引き抜け過程においては、外側のフィラメントはマトリックスとの強い付着により破断するが、内部のフィラメントは引き抜けることが可能であるような「さや効果」が存在することを走査型電子顕微鏡観察により明らかにしている。したがって、ガラス繊維の付着強度は材令の進行にともない増大すること [36]、およびそのような付着強度の増大は繊維が集束形態を保持する場合は、マトリックスと接した外側のフィラメントとマトリックス間の付着強度の増大によりもたらされることを考えると、促進養生を行った場合のひびわれ後の吸収エネルギーの低下は外側のフィラメントが破断するようになったためと考えられる。



(a)20°C



(b)38°C

図 4.21 ポリ酢酸ビニル集束連続ガラス繊維補強セメントの荷重-たわみ曲線

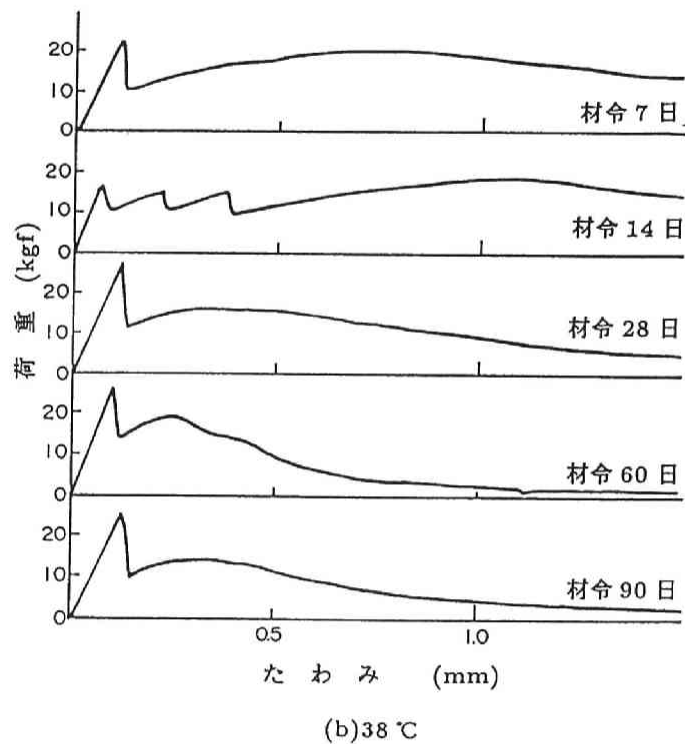
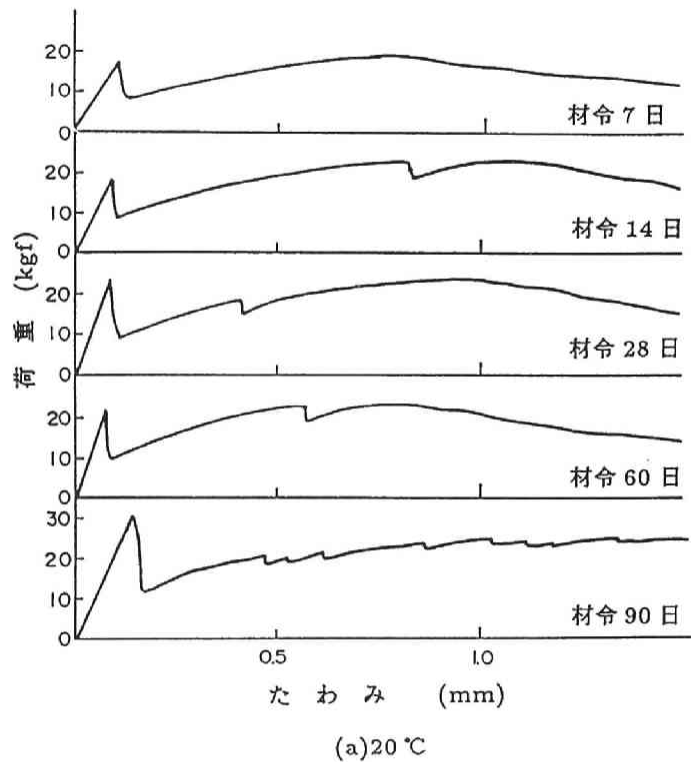


図 4.22 ポリビニルアルコール集束連続ガラス繊維補強セメントの荷重-たわみ曲線

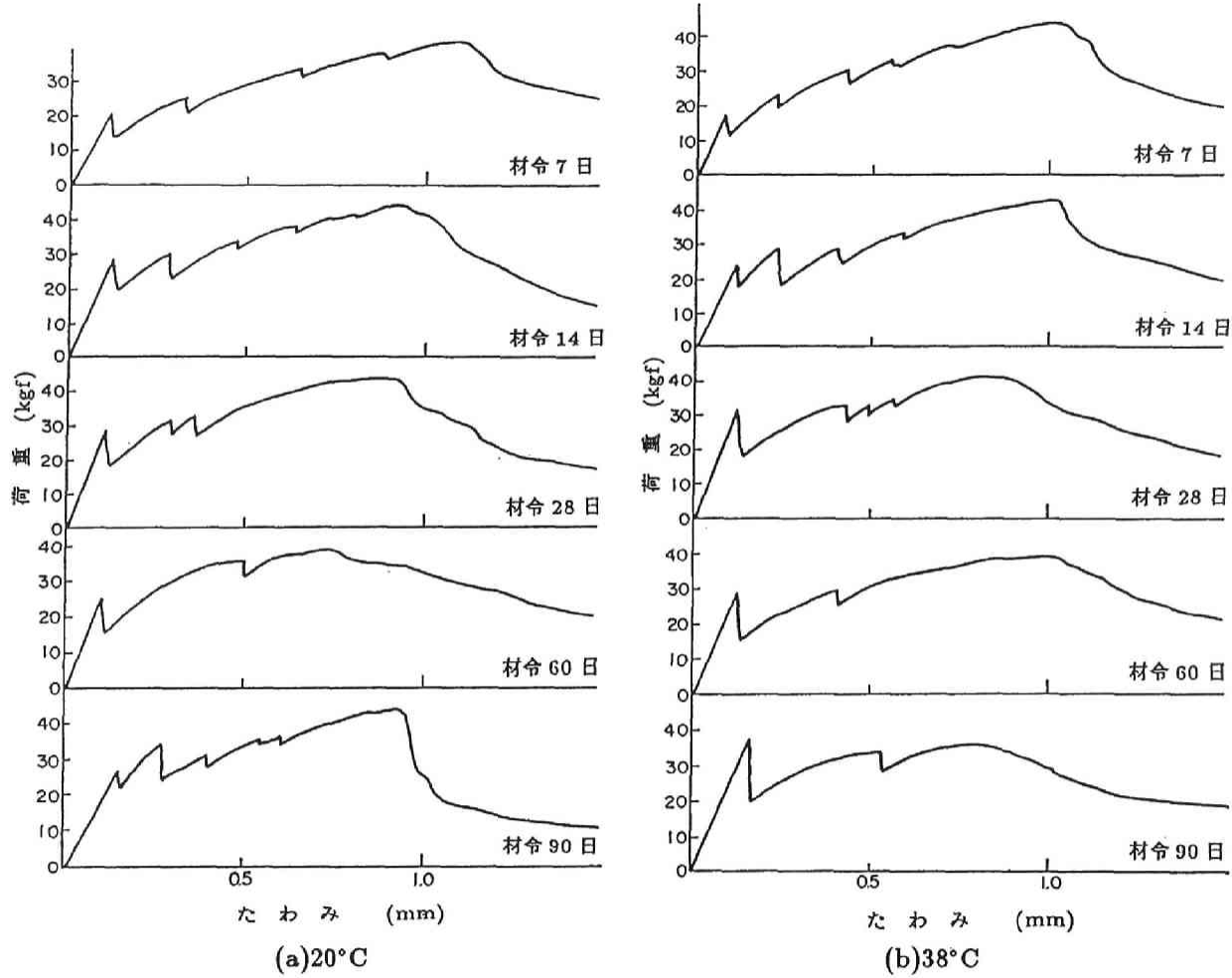
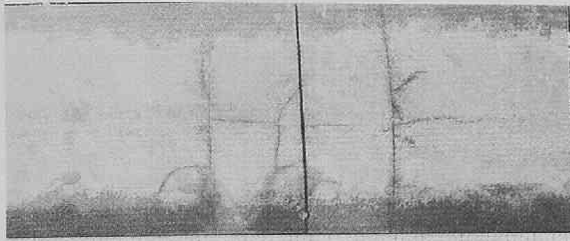
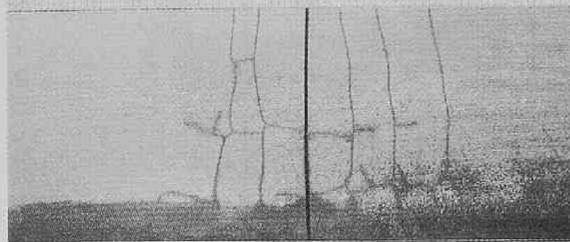


図 4.23 エポキシ集束連続炭素繊維補強セメントの荷重-たわみ曲線

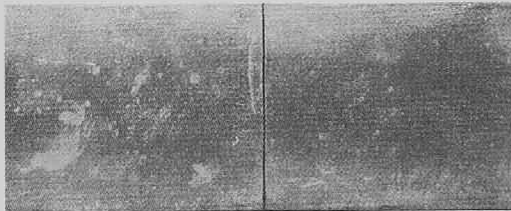


エポキシ集束
水中養生 (20°C)

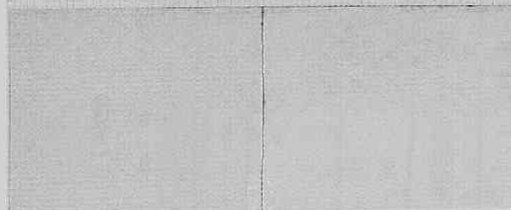


エポキシ集束
促進養生 (38°C)

(a)



ポリビニルアルコール集束
水中養生 (20°C)



ポリビニルアルコール集束
促進養生 (38°C)

(b)

写真 4.3 連続炭素繊維補強セメントのひびわれ状態
(材令 28 日)

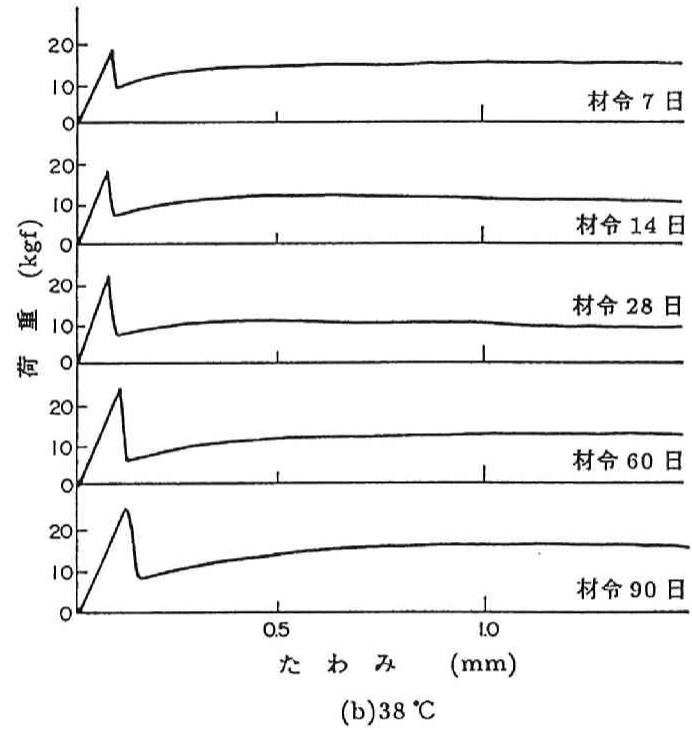
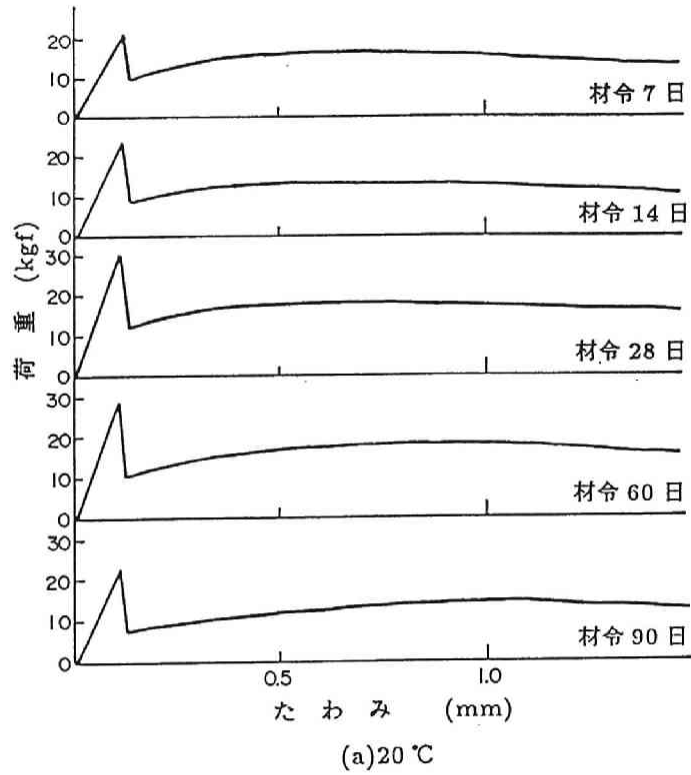
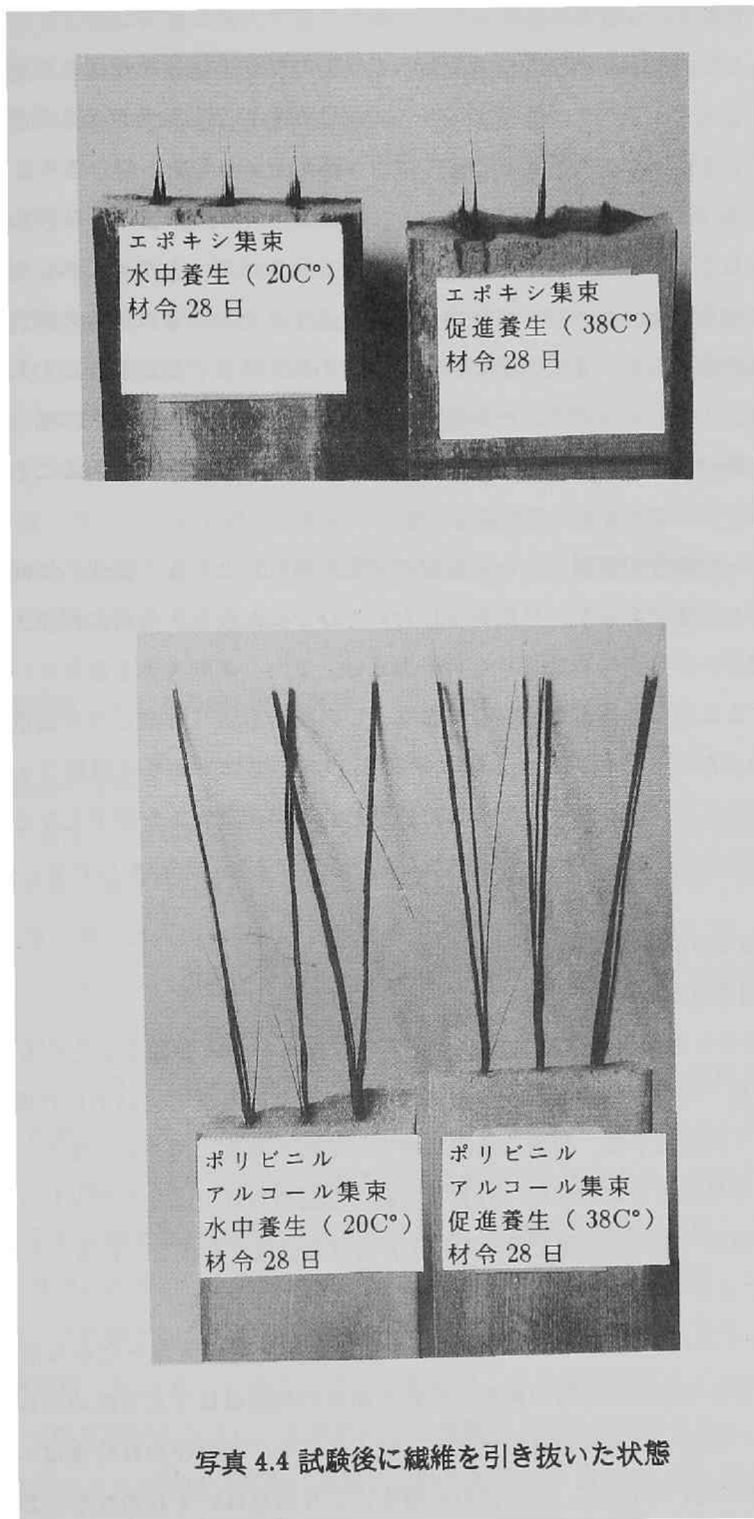


図 4.24 ポリビニルアルコール集束連続炭素繊維補強セメントの荷重-たわみ曲線



(b) ポリビニルアルコール集束の場合

図 4.22(a) および (b) はポリビニルアルコール集束のガラス繊維を使用した場合の荷重－たわみ曲線を示したものである。水中養生を行った場合は初ひびわれ荷重後も荷重は増大していく傾向が認められるが、その荷重増大の程度はポリ酢酸ビニル集束の場合よりも小さい。また、ポリ酢酸ビニル集束の場合は長期材令においてもたわみ 1.5 mm までにひびわれ後最大荷重に到達することはなく、さらに大きな変形に至るまで荷重は増大していくのに対して、ポリビニルアルコール集束の場合はひびわれ後最大荷重に達するたわみ量は材令の進行にともない低下していく傾向が認められ、また、そのひびわれ後の最大荷重の値は初ひびわれ荷重よりも小さい。すなわち、ポリビニルアルコール集束の場合はポリ酢酸ビニル集束の場合に比べて繊維－マトリックス間の付着強度が低いために、大きなひびわれ後荷重に達することができず、徐々に引き抜けていくことを示している。

促進養生を行った場合の荷重－たわみ曲線の材令の進行にともなう変化の傾向はポリ酢酸ビニル集束の場合と同様であるが、早期材令においてひびわれ後最大荷重に到達するまでのたわみ量はポリ酢酸ビニル集束の場合よりも若干大きい。また、より大きな変形にいたるまでガラス繊維は破断することなく荷重を負担しており、この場合もポリ酢酸ビニル集束に比べると弱い付着強度であったことがわかる。また材令 60 日においては、ガラス繊維フィラメントの破断によると考えられるひびわれ後最大荷重に到達した後の荷重低下が顕著となるが、この場合の荷重の低下割合はポリ酢酸ビニル集束よりも緩やかになる傾向が認められる。

(3) 炭素繊維補強セメントの荷重－たわみ曲線

(a) エポキシ樹脂集束の場合

図 4.23 はエポキシ集束炭素繊維補強セメントの荷重－たわみ曲線を示したものである。養生条件による荷重－たわみ曲線の形状の相違はほとんど認められず、いずれの場合も初ひびわれ発生にともなう荷重低下後、荷重は急激に増大して最大荷重に達する。また、これらの変形過程において、多発ひびわれの発生（写真 4.3(a)）も認められ、繊維とマトリックス間にはマトリックスから繊維への荷重伝達を行うのに十分な付着強度が存在していることがわかる。

(b) ポリビニルアルコール集束の場合

図 4.24 はポリビニルアルコール集束炭素繊維補強セメントの荷重－たわみ曲線を示したものである。この場合も養生条件間の荷重－たわみ曲線の相違はほとんど認められないが、エポキシ集束の場合の荷重－たわみ曲線の形状とは全く異なる。初ひびわれ荷重はエポキシ集束の場合とほぼ同程度の値であるが、初ひびわれ発生により荷重はいずれの材令においてもほぼ同程度の荷重レベルまで低下し、そのときの荷重もエポキシ集束の場合よりも小さい。そして、

その荷重低下を生じた後は荷重は増大することなく、ほぼ一定の荷重レベルのままたわみが増大し、エポキシ集束の場合のような多発ひびわれの発生は全く認められなかった(写真 4.3(b))。すなわち、いずれの養生条件においても繊維はひびわれ発生時にマトリックスが負担していた荷重を保持することができないままに引き抜けていることを示している。また、そのような低い荷重レベルのままのたわみの進行は長期材令においても同様であり、繊維-マトリックス間の付着強度の増大はほとんどないものと考えられる。

写真 4.4 は曲げ強度試験終了後の供試体を手でまっすぐに静かに引張ったときの繊維の引き抜け状態を示したものであるが、エポキシ集束炭素繊維の場合はストランド全体が破断してしまうのに対して、ポリビニルアルコール集束の場合は破断するフィラメントは認められるものの、かなりの部分フィラメントが全長にわたって引き抜けている。この場合のフィラメントの引き抜け状態には、フィラメント同志の集束の影響も含まれることになるが、フィラメント間の付着は十分であったと考え、このようなフィラメントの引き抜け方はマトリックスとの付着強度が低いことを示すと考えられる。

4. 9 連続繊維補強セメントの曲げ強度特性

(1) 曲げ強度特性値の定義

4.8 にて示した荷重-たわみ曲線は、マトリックスの初ひびわれ発生にともなう急激な荷重低下、およびその後の繊維の引き抜け過程においては、多発ひびわれの発生と繊維の引き抜けにより生ずる荷重の階段状の増大など不連続な曲線形状をしている。一般には、このような不連続な曲線に対してもはりの弾性曲げの公式を適用して 2、3 の曲げ強度が定義され、それらが曲げ強度特性の評価に用いられる。

繊維補強セメントの初ひびわれ荷重は荷重-たわみ曲線においてその勾配の変化する点として定義され、その荷重にいたるまでは繊維補強セメントの繊維-マトリックス間には完全付着が仮定される。この場合、はりには完全に弾性的な挙動を示すと仮定され、はりの弾性曲げの公式を用いて求められる強度を初ひびわれ強度(または、比例限界強度)と称している。一方、マトリックスにひびわれが発生した後においては、はり断面の応力分布が著しく変化し、弾性ははりの公式を用いて計算された強度は物理的な根拠を持たないが、これを無視して計算される強度は曲げ破壊係数(M.O.R.)と称される。一般にはこれを曲げ強度とする場合が多い。第 2 章や 4.6 節にて例を挙げたように、比較的小さな繊維混入率の繊維が 3 次元ランダムに配向している繊維補強セメントでは、実際には初ひびわれ荷重から M.O.R. の計算される最大荷重までの荷重増大の程度は大きくはないので、初ひびわれ強度と M.O.R. の相違も比較的小さい。

これに対して、本実験のように連続繊維を一方向に配向させた繊維補強セメントにおいては、曲げ破壊係数を計算するとき用いる最大荷重は、初ひびわれ後の大きなたわみが生じたときに最大荷重を示す場合もあれば、初ひびわれ荷重が最大荷重となる場合もあり、曲げ破壊係数では連続繊維補強セメントの強度を統一的に評価することはできない。したがって、一般には研究者により適当に曲げ強度が定義され、目的に応じてその強度を使い分けている [32]。また、それらの荷重への繊維の寄与を考えると、初ひびわれ荷重までにおいては繊維とマトリックス間の弾性付着が支配的な付着機構であり、繊維はマトリックスと一体となって変形に抵抗している。一方、初ひびわれ以後においては、付着破壊後（脱付着後）の繊維-マトリックス界面領域に作用する摩擦せん断応力とその大きさにより変化する繊維の引き抜け・破断の発生が支配的な機構であると考えられ（第5章、5.1参照）、初ひびわれ発生前後において支配的な付着機構が異なる。図4.19～22に示した荷重-たわみ曲線より、繊維の付着・引き抜け特性は繊維補強セメントの種類および集束剤により大きく異なることは明らかであり、このような相違は繊維-マトリックス間の付着特性の相違に起因するものである。しかし、このような曲げ強度特性を繊維-マトリックス間の付着特性と関連づけることを考えた場合、曲げ破壊係数は最大荷重のみに着目し、支配的な付着機構がひびわれ発生前後で異なることを区別しないことから、いずれの付着機構が連続繊維補強セメントの力学的性質にどのように影響をおよぼすのかを明確にすることができない。本節においては、それぞれの集束剤により形成される界面領域の組織が連続繊維補強セメントが弾性挙動を示すときの曲げ強度におよぼす影響とひびわれ後の強度特性におよぼす影響を明確に明確にするために、以下の3種の曲げ強度とタフネスにより繊維補強セメントの強度特性を評価する。このように支配的な付着機構に分けて強度特性を考察することは、集束剤の選択において、弾性的な強度の改善を目的とするのか、それともひびわれ後のエネルギー吸収能の改善を目的とするのかという問題に対して、それぞれの目的のためにはどのような界面領域が形成されるべきであるのかについて情報を与えるものである。

- i) 初ひびわれ強度 (first crack strength)
- ii) ひびわれ後強度 (post-cracking strength)
- iii) 曲げ破壊係数 (modulus of rupture)

ここに、ひびわれ後強度はマトリックスのひびわれ発生後の変形過程において計測された最大荷重から計算するものであり、そのときのたわみ量は供試体により異なる。また、曲げ破壊係数は i) と ii) のうちの大きい方とした。

(2) 初ひびわれ強度

図4.25はガラス繊維補強セメントの初ひびわれ強度の材令の進行にともなう変化を示した

ものである。水中養生を行った場合はガラス繊維の集束剤の相違による初ひびわれ強度の差はほとんどなく、ポリ酢酸ビニル集束の場合もポリビニルアルコール集束の場合も同様の初ひびわれ強度を示す。また、いずれの集束剤の場合も、材令 28 日までの強度増加の割合が大きくなっているが、これは初ひびわれ強度はマトリックスの強度増加の影響を強く受けるためである。促進養生を行った場合は、ポリ酢酸ビニル集束のガラス繊維を用いると材令初期の初ひびわれ強度は水中養生の場合よりも大きくなるが、その後の長期材令における強度の増大は小さい。ポリビニルアルコール集束の場合は材令 60 日までは、初ひびわれ強度の材令にともなう変化は小さいが、材令 90 日において顕著な増大が認められる。

図 4.26 は炭素繊維補強セメントの初ひびわれ強度を示したものである。水中養生を行った場合は材令 28 日までの強度増加の割合が大きく、その後の初ひびわれ強度の変化は小さくなっている。促進養生を行った場合は、材令 60 日までは水中養生の場合と大差はないが、材令 90 日において初ひびわれ強度の増大が認められ、特にエポキシ集束の場合の強度の増大は顕著である。また、いずれの養生条件の場合も、材令 7 日においては集束剤による相違は認められないが、材令 14 日以後においてはエポキシ集束の炭素繊維を使用したものが若干大きな初ひびわれ強度を示す。

初ひびわれ強度はマトリックスの強度に大きく影響されるが、図 4.25 および図 4.26 より同一の配合のセメントペーストマトリックスを同一の養生条件下で養生した場合でも、繊維の種類や集束剤の種類により初ひびわれ強度は大きく異なる。このことは、初ひびわれ強度はマトリックスの強度だけでなく、補強繊維の寄与も無視できないことを示しており、すなわち、それぞれの繊維—集束剤—セメントペーストマトリックス系でその寄与の程度が異なることを示している。このことは、ACK 理論 [33] を用いると次のように説明される。一方向に配向した連続繊維補強セメントの初ひびわれひずみは ACK 理論によると、次式にて与えられる（第 3 章、3.8 節参照）。

$$\varepsilon_{mu} = \left[\frac{12\tau_i\gamma_mE_fV_f^2}{E_cE_m^2rV_m} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6.1)$$

E_f : 繊維の弾性係数

V_f : 繊維の容積率

τ_i : 界面のせん断応力（一定を仮定）

γ_m : マトリックスの表面エネルギー

E_c : 複合材料の弾性係数

E_m : マトリックスの弾性係数

r_f : 繊維の半径

同一の繊維を使用して同一の養生を行った場合、(6.1)式の繊維やマトリックスの弾性定数等は同一であるので、式中の変化因子としては繊維-マトリックス界面のせん断応力 τ_i のみとなり、初ひびわれ発生時のひずみは $\tau_i^{1/3}$ に比例することになる。すなわち、初ひびわれ強度の増大は繊維-マトリックスの付着強度の増大によりもたらされることになる。したがって、図4.25および4.26より、ポリビニルアルコール集束の場合は、概して付着強度は他の集束剤使用の繊維よりも小さかったと考えられる。

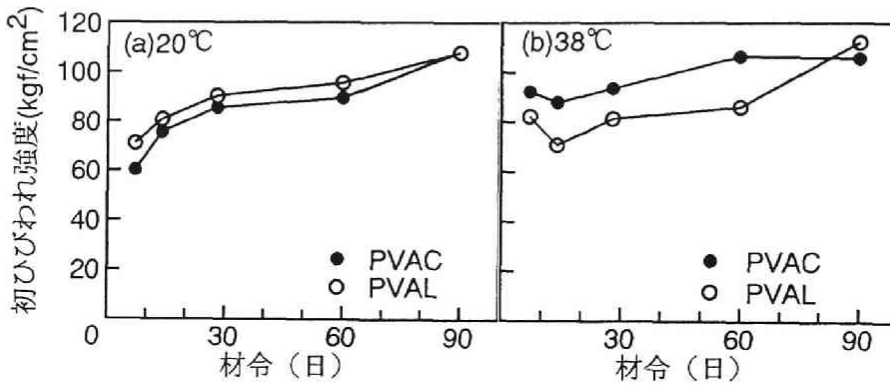


図 4.25 連続ガラス繊維補強セメントの初ひびわれ強度

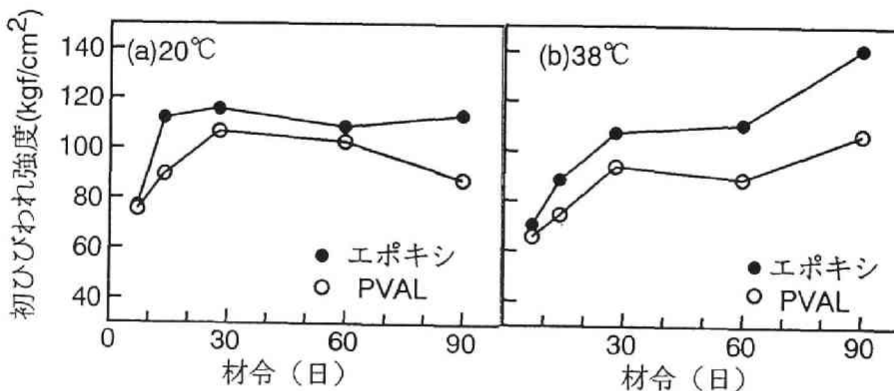


図 4.26 連続炭素繊維補強セメントの初ひびわれ強度

(3) ひびわれ後強度

図 4.27 にガラス繊維補強セメントのひびわれ後強度の材令の進行にともなう変化を示す。水中養生を行った場合は、材令の進行にともないひびわれ後強度は増大する傾向を示すが、ポリ酢酸ビニルの場合は材令 14 日以後の増大はかなり小さく、ポリビニルアルコール集束の場合はその増大はわずかである。一方、促進養生を行った場合は、水中養生を行った場合よりも小さなひびわれ後強度を示し、ポリビニルアルコール集束の場合は材令 14 日にて低下を示した後、その後の変化は認められないのに対して、ポリ酢酸ビニル集束の場合は、材令の進行にともない徐々に低下していく。第 2 章および 3 章にて述べたように、材令 90 日程度ではガラス繊維の侵食による劣化の影響は小さいと考えられるので [37]、このようなひびわれ後強度の低下は 4.8 節にて述べたように、マトリックスと接したストランドの外側のフィラメントが破断するようになり、ひびわれ後強度が低下したと考えられる。このことは、図 4.20 および 21 に示した荷重-たわみ曲線において、初ひびわれにともなう荷重低下後、荷重は材令初期の場合と同程度の勾配をもってある程度まで増大し、その後急激に低下していくことから推察される。

図 4.28 は同様に、炭素繊維補強セメントのひびわれ後強度の材令の進行にともなう変化を示したものである。エポキシ集束の場合はいずれの養生条件の場合もひびわれ後強度は初ひびわれ強度よりもかなり大きく、特に材令の初期における差は著しい。一方、ポリビニルアルコール集束の場合はエポキシ集束の場合よりも著しく低いひびわれ後強度を示し、材令ともなう変化も小さい。すなわち、ポリビニルアルコールにより炭素繊維を集束した場合は、初ひびわれ発生時にマトリックスが保持していた荷重を繊維が負担することができず、荷重-たわみ曲線から明らかなように、繊維は単に引き抜けていだけであり、そのときの界面に作用するせん断抵抗は著しく小さいといえる。

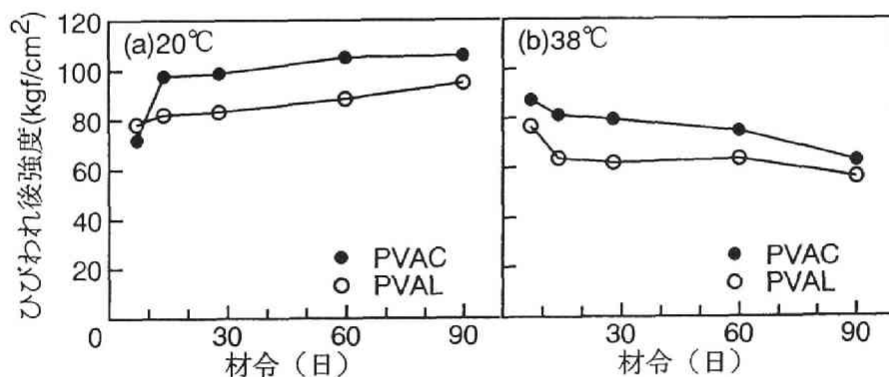


図 4.27 連続ガラス繊維補強セメントのひびわれ後強度

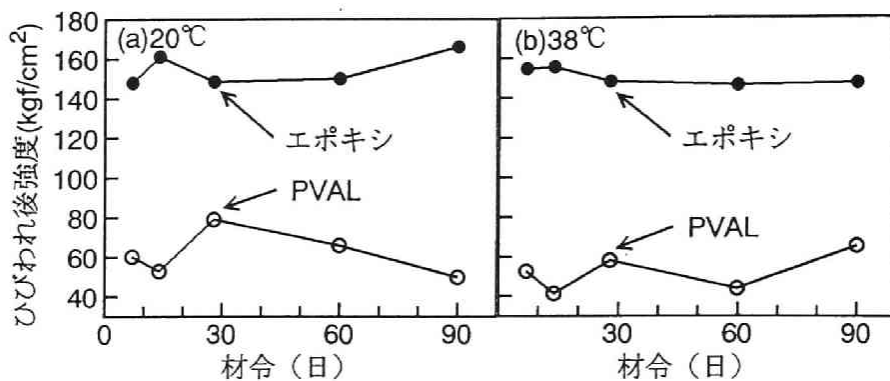


図 4.28 連続炭素繊維補強セメントのひびわれ後強度

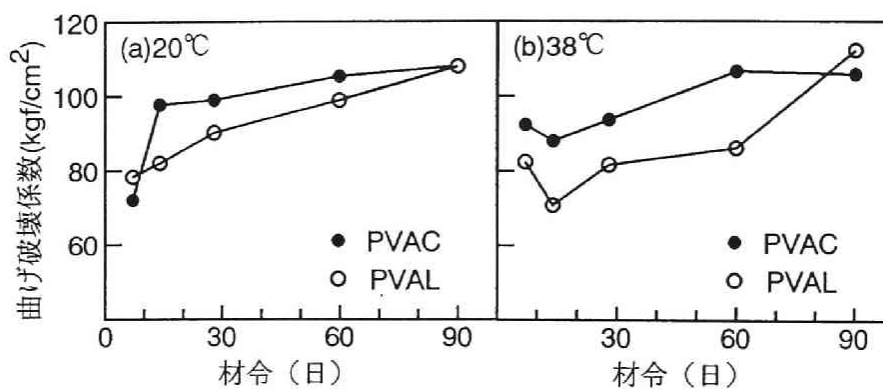


図 4.29 連続ガラス繊維補強セメントの曲げ破壊係数

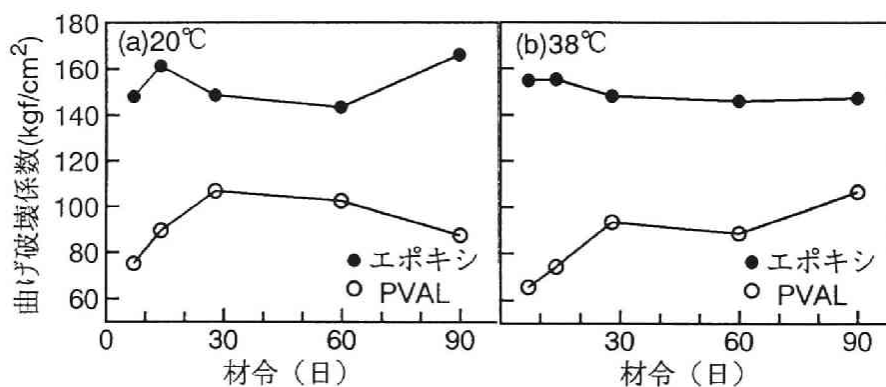


図 4.30 連続炭素繊維補強セメントの曲げ破壊係数

(4) 曲げ破壊係数

以上の初びわれ強度とびわれ後強度から曲げ破壊係数を決定すると、ガラス繊維および炭素繊維補強セメントの曲げ破壊係数の材令にともなう変化、および集束剤の相違の影響は図 4.29 および 30 のようになる。繊維の種類および養生条件にかかわらず、ポリビニルアルコールを集束剤に使用すると繊維補強セメントの曲げ強度として評価される曲げ破壊係数は著しく低くなることが明らかである。

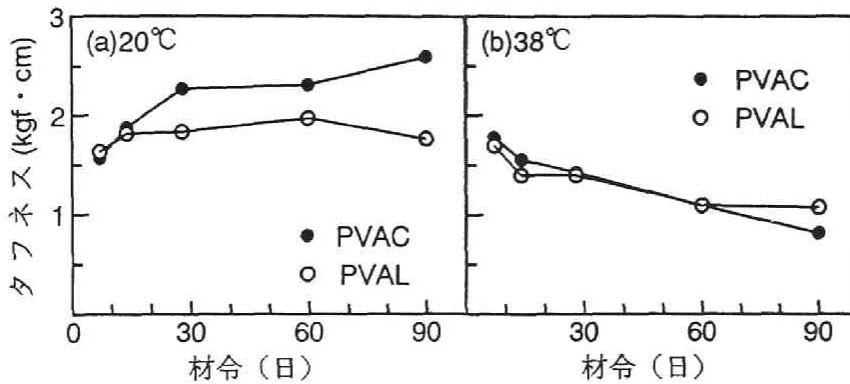


図 4.31 連続ガラス繊維補強セメントのタフネス

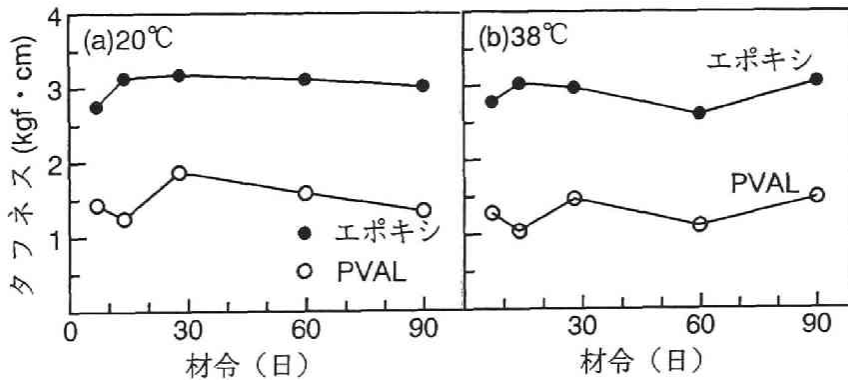


図 4.32 連続炭素繊維補強セメントのタフネス

(5) タフネス

図 4.31 にガラス繊維補強セメントのタフネスの材令の進行にともなう変化を示す。水中養生を行った場合は、材令の初期においては集束剤の相違によるタフネスの差はほとんどない。しかし、材令 28 日以降においてはポリ酢酸ビニル集束のガラス繊維を使用したものには材令

の進行にともなうタフネスの増大が認められるのに対して、ポリビニルアルコール集束の場合はタフネスはほとんど変化せず、両集束剤間の相違は大きくなる。一方、促進養生を行った場合は、集束剤の相違によるタフネスの相違は認められず、材令の進行にともないフィラメントが破断するためにタフネスが低下していく。

図 4.32 は同様に炭素繊維補強セメントのタフネスの変化を示したものである。養生温度がタフネスに及ぼす影響は小さく、いずれの養生温度の場合もほぼ同様の値を示す。また、集束剤の相違によりタフネスは著しく異なり、ポリビニルアルコール集束の場合のタフネスはエポキシ集束のものよりもかなり小さい。

4. 10 繊維マトリックス界面領域の組織と繊維の付着特性

4.8 節にて示したように、一方向に配向した連続繊維補強セメントの荷重-たわみ曲線は同一の繊維を用いた場合であっても繊維に使用されている集束剤の種類により異なる。また、その荷重-たわみ曲線を大別すると、荷重が初ひびわれ発生にともない急激に低下した後に増大し、初ひびわれ荷重以上の大きな耐荷力を示す場合と、初ひびわれ後は低い荷重レベルのまま変形が進行する場合の2つに分類される。また、初ひびわれ強度自体はマトリックス強度の寄与が大きいものの、繊維により若干異なる。同一の養生を行った場合はマトリックスの強度は等しいとみなしてよいので、そのような荷重-たわみ曲線形状の相違、特にマトリックスのひびわれ発生後の曲線形状の相違は繊維の付着・引き抜け特性の相違に起因するものである。ただし、前述のように集束形態を保持する集束繊維の付着と引き抜けはフィラメント相互の付着（集束）の強さにも影響を受けるので、Bentur[38]が指摘しているように、繊維の付着・引き抜け特性を直接、界面領域の組織と関連づけて繊維補強セメントの力学的性質を考察する場合には、ストランド内部の応力伝達をも考慮する必要がある。そのメカニズムはかなり複雑である。しかし、集束処理が不十分であるならば、ストランド内部に空隙の存在を許すことになり、ストランド内部でのフィラメント間の応力の伝達が不十分となり、実質的な補強繊維の体積は減少することになる。また、そのようなフィラメント間の弱い付着によりストランド内部のフィラメントは容易に引き抜けることになる。また、空隙の存在のために、強度も著しく低下することになる。しかし、本章にて示した連続繊維補強セメントの初ひびわれ強度は補強を行っていないマトリックス単体の曲げ強度（75kgf/cm²：水中養生材令 28 日）よりもかなり大きい。さらに、ポリビニルアルコール集束を行った炭素繊維補強セメントの初ひびわれ強度はエポキシ集束の場合のそれと大きく異なるものではない。このことは、ポリビニルアルコールにより集束されたストランド内部のフィラメント間の集束の強さはフィラメント間の応力伝達を行え

る程度の大きさは保持していたようであり、ストランド内部のフィラメントも補強材として機能していたことを示している。このように考えた場合、集束タイプの繊維の付着と引き抜けは繊維-マトリックス界面領域の組織とその領域におけるマトリックスひびわれとの相互作用により決定されることになり、荷重-たわみ曲線形状の相違は界面領域の微小硬度分布パターンから説明することが可能になると考えられる。すなわち、外側フィラメントとセメントマトリックスの付着および付着破壊が連続繊維補強セメントの力学的性質に大きな影響をおよぼし、マトリックスに発生したひびわれの進行がストランド外側のフィラメントとセメントマトリックス間の界面領域にて拘束される程度や界面領域における付着破壊進行過程における繊維の引き抜け抵抗と荷重負担能の相違が繊維補強セメントの荷重たわみ曲線形状の相違をもたらすと考えられる。以下において、荷重-たわみ曲線から推定される繊維の付着特性の相違と界面領域における付着破壊の進行との関係について考察する。

(1) ガラス繊維補強セメントの界面領域と付着特性

水中養生されたガラス繊維補強セメントでは、強度の低下やタフネスの低下は認められないことから、繊維のアルカリ侵食の影響はなかったと考えられる。したがって、曲げ強度特性の相違は界面領域の微視的構造の変化を反映しているといえる。ポリ酢酸ビニル集束とポリビニルアルコール集束を比較すると、界面領域の微小硬度分布においては、界面隣接部の微小硬度値に相違はないが、界面から 50 μm 付近の低い微小硬度値を示す領域の微小硬度値はポリ酢酸ビニル集束の方が大きく、より緻密な組織が形成されている。また、このような低い微小硬度を示す領域の幅はポリ酢酸ビニル集束の場合の方が小さい。このような微小硬度分布より、実界面部における繊維の付着強度は両者の間でほぼ同等であったと考えられるが、マトリックス中を繊維に向かって進行してくるひびわれが繊維に達した後の繊維の引き抜け抵抗には相違を生ずることが考えられる。すなわち、脱付着が繊維-マトリックスの実界面にて生ずると考えた場合には、繊維の引き抜きにともない実界面に隣接した領域はせん断を受けることになり、このときのせん断変形に対する抵抗が引き抜き抵抗に関与することになる。したがって、実界面に隣接した領域の微小硬度の大きいものほどせん断剛性が大きくなり、引き抜き抵抗が増大すると考えられる。一方、界面領域におけるもう一つの弱点部である低微小硬度領域にて脱付着が生ずると考えた場合は、その領域が直接引き抜き抵抗に関与することになる。よって、いずれの集束剤の場合も実界面部の微小硬度値は bulk セメントペーストの微小硬度値よりも大きいことから、初ひびわれを生ずるまでの弾性的な挙動を示す間の弾性付着の状態は応力伝達を行うのに十分な付着が確保されていたと考えられ、その結果、初ひびわれ強度が同程度になったと考えられる。一方、初ひびわれ以後においては、界面から離れた低微小硬度領域の微小硬

度値が小さくかつその領域の広いポリビニルアルコール集束の場合の方が繊維周辺の弱点領域の範囲が広く、繊維の脱付着後の引き抜き抵抗が小さくなったと考えられる。

促進養生を行った場合は、集束剤の相違により実界面部の微小硬度に差が認められ、また低微小硬度領域の微小硬度値自体もポリビニルアルコール集束の方が小さくなっている。また、その領域の幅はポリビニルアルコール集束の方が広い。水中養生の場合と比較すると、ポリ酢酸ビニル集束の場合は界面から $50\mu\text{m}$ 付近の微小硬度値は促進養生の方が高くなっており、ポリビニルアルコール集束の場合も概して促進養生の方が低微小硬度領域の微小硬度値が高くなる傾向が認められる。よって、集束剤について比較した場合は、ポリビニルアルコール集束の場合の方が実界面部およびそこから数 $10\mu\text{m}$ 離れた領域の強度は低くなると考えられ、養生温度に関して比較すると、促進養生を行うことにより、界面領域の強度は増大しているといえる。したがって、このような界面領域の組織の変化により、引き抜き抵抗はいずれの集束剤の場合も促進養生の方が水中養生よりも大きくなり、ガラス繊維フィラメントが破断すると考えられる。

(2) 炭素繊維補強セメント

炭素繊維セメントペースト界面領域の組織が繊維の集束剤により変化することは明確であり、エポキシ集束では実界面から数 $10\mu\text{m}$ にわたって bulk セメントペーストよりも緻密な領域が存在し、界面に近づくほどセメントペーストの強度は増大する。一方、ポリビニルアルコール集束では、bulk セメントペーストとの間に広範囲にわたって低微小硬度領域が存在する。よって、実界面部における付着破壊を考えた場合も、界面から離れた領域における付着破壊を考えた場合も、エポキシ集束の方が付着強度や引き抜き抵抗に優れていることは明らかであり、このことは、エポキシ集束繊維を用いた方が強度や靱性に優れていたことと良く対応している。界面隣接部ほど大きな微小硬度値を示すような微小硬度分布のパターンは 4.5 節にて述べた水溶性の集束剤が使用されているピッチ系短炭素繊維ストランドの界面領域においても得られている。この場合は、そのような微小硬度の増大に対応した付着強度の増大のため、炭素繊維フィラメントは破断することになり、材令の進行にともない炭素繊維補強モルタルのタフネスは低下していた。これに対して、連続繊維補強セメントの場合は付着強度が増大してもタフネスには低下は認められない。このように同様の界面領域が形成されても、その力学的性質が異なるのは、明らかに繊維の存在形態と補強形式の相違のためである。すなわち、短炭素繊維補強モルタルの場合は、微小硬度測定における繊維隣接領域の緻密化とそれにもなう付着強度の増大は、直接、補強単位であるフィラメントの破断をもたらし、これが直接、繊維補強セメントの力学的性質に影響するのに対して、連続繊維補強のように集束を保持する場合は、界面領域

の組織の影響は外側フィラメントに限られ、内部フィラメントの引き抜けは可能であったためである。また、特に、ポリビニルアルコール集束の場合は、低微小硬度領域の微小硬度値は bulk セメントペーストよりも低く、かつその幅もかなり大きいことからマトリックス中を繊維に向かって進行してきたひびわれ先端が繊維に到達する前に低微小硬度領域にて鈍化し、擬脱着が実界面から離れた領域にて生ずるような Cook-Gordon 機構（第3章、3.1節参照）[39]が作用しうるとも考えられ、強度の低い領域が広範囲に存在することは繊維の付着・引き抜け抵抗の低下をもたらすことも考えられる。

4. 1 1 結論

本章においては各種新素材繊維—セメントペースト界面領域の微小硬度分布を明らかにし、鋼繊維およびガラス繊維の場合との比較検討を行った。また、微小硬度分布と各種繊維の平均付着強度の関係を明らかにすると同時にピッチ系炭素繊維補強モルタルの曲げ強度および曲げタフネスの材令にともなう変化をそれらと関連づけながら論じた。さらに、同一の繊維に対して集束剤が変化することによる繊維—セメントペースト界面領域の組織の変化を明らかにして、そのような組織変化と連続繊維補強セメントの力学的性質との関係について検討した。本章にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 平均付着強度は鋼繊維と比較すると集束タイプの炭素繊維の方が大きいようであり、これは個々のフィラメントがセメントペーストマトリックスと接するためであると考えられる。
- (2) アラミド繊維は樹脂により強く集束されているためセメントペーストのストランド内部への侵入は不可能である。また、この樹脂は界面領域のセメントの水と反応に影響を及ぼしていると考えられ、界面領域の微小硬度は低く平均付着強度も他の繊維に比較して著しく小さい。
- (3) PAN 系炭素繊維—セメントペースト界面領域において、界面から約 100 μm 付近にて微小硬度が高くなる領域が形成される。これは、集束剤の影響が考えられる。
- (4) ピッチ系炭素繊維の場合、長期材令において繊維に隣接した領域の微小硬度が bulk セメントペーストよりも大きくなり、多孔質領域の存在は明確ではなくなる。このような材令においてはピッチ系炭素繊維補強モルタルの靱性は大きく低下した。
- (5) ピッチ系炭素繊維補強モルタルもガラス繊維補強セメントと同様に材令の進行にともない脆性化していく傾向が認められた。これは繊維—セメントマトリックス間に緻密な領域が形成されることによる付着強度の増大のためであることが微小硬度分布の変化から推察される。
- (6) 同一のセメントペーストマトリックス中に埋め込まれた場合であっても界面領域の微小硬度分布は繊維の種類により異なる。この場合、特に集束タイプの繊維に関しては繊維の形態の

みならず集束剤も界面領域の微小硬度分布に影響する。

(7) ポリ酢酸ビニル集束とポリビニルアルコール集束のガラス繊維セメントペースト界面領域の微小硬度分布を比較すると、ポリビニルアルコール集束の方が界面領域内の低微小硬度領域が大きく、その領域の微小硬度の材令の進行にともなう変化も小さい。

(8) エポキシ集束を行った炭素繊維セメントペースト界面領域においては、界面隣接部の微小硬度値は材令の進行にともない増大して bulk セメントよりも大きな値を示す。このことより、界面隣接部は緻密な組織となり付着強度も増大すると考えられる。

(9) ポリビニルアルコール集束を行うとポリビニルアルコールの溶出により界面領域のセメントの水和反応が強く抑制されるようであり、界面領域は多孔質な状態が長期にわたって継続し、その傾向は炭素繊維の場合特に顕著である。

(10) 集束剤の変化にともなう界面領域の組織変化により、連続繊維補強セメントの力学的特性は影響を受ける。界面領域の組織は連続繊維補強セメントの初ひびわれ後の変形挙動と良く対応しており、緻密な界面領域が形成される場合は、初ひびわれ後も荷重は増大する。

(11) 長期材令においては、緻密な界面領域の形成によりマトリックスと接したストランドの外側のフィラメントの破断を生ずるようになるため、初期において保持していたタフネスが失われていく。

参考文献

- [1] 秋浜繁之、末永龍夫、中川裕章、鈴木清孝：炭素繊維補強セメント（CFRC）の力学的性質、コンクリート工学年次講演会論文集、第8巻、pp.445-448、1986.
- [2] 秋浜繁之：炭素繊維を用いたセメント系複合体（CFRC）の力学的性質に関する実験的研究、コンクリート工学、Vol.20、No.8、pp.75-84、1982.
- [3] 大岸佐吉、小野博宣、伊藤定文：新素材繊維補強モルタルの弾塑性破壊靱性（ J_{Ic} , G_F ）の研究、コンクリート工学、Vol.26、No.9、pp.91-105、1988.
- [4] 大岸佐吉、伊藤定文、小野博宣：新素材繊維補強モルタルの強度及び耐熱性、セメント技術年報、第42巻、pp.455-458、1988.
- [5] 土木学会平成元年度全国大会研究討論会資料、建設と新素材、一ハイテク繊維の利用と問題点一、1989.

- [6] 構造・プロセッシング・評価、最新複合材料・技術総覧、産業技術サービスセンター、pp.70-81、1990.
- [7] Proctor, B.A. :The development and technology of AR fibers for cement reinforcement, Proceedings - Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, Chicago, PCI, pp.64-77, 1985.
- [8] Majumdar, A.J. : Alkali-resistant glass fibers, Strong Fibers (eds. W. Watt and Perov, B.V.), North-Holland, pp.61-85, 1985.
- [9] 日本複合材料学会：複合材料ハンドブック、日刊工業新聞社、pp.464-467、1989.
- [10] 複合材料と界面、総合技術出版、1986.
- [11] Hayashi, M., Sato, S. and Fujii, H. : Some ways to improve durability of GFRC, Proceedings-Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, Chicago, PCI, pp.270-284, 1985.
- [12] Bentur A. and Mindess, S. : Fiber Reinforced Cementitious Composites Elsevier Applied Science, 1990.
- [13] Bentur, A., Ben-Bassat, M. and Scheider, D. : Durability of glass fiber reinforced cements with different alkali resistant glass fiber, Journal of the American Ceramic Society, 68, pp.203-208, 1985.
- [14] Bijen, J. : A survey of new developments in glass composition, coatings and materials to extend service lifetime of GFRC, Proceedings-Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, Chicago, PCI, pp.251-269, 1985.
- [15] 高野良広、山田寛次：短繊維CFRCの強度に及ぼす混練諸条件の影響について、コンクリート工学年次論文報告集、第13巻、第1号、pp.761-766, 1991.
- [16] Bentur, A., Gray, R.J. and Mindess, S. :Cracking and pull-out processes in fiber reinforced cementitious materials, FRC86, Developments in Fiber Reinforced Cement and Concrete, RILEM Symposium, Vol.2, pp.393-399, 1986.
- [17] Ali, M.A., Majumdar, A.J. and Rayment, D.L. : Carbon fiber reinforcement of cement, Cement and Concrete Research, Vol.2, pp.201- 212, 1972.

- [18] Ando, T. et al. : Fabrication and properties for a new carbon fiber reinforced cement product, Thin-Section Fiber Reinforced Concrete and Ferrocement, ACI SP-124, pp.39-60, 1990.
- [19] 大浜嘉彦、天野幹夫：短繊維を用いた炭素繊維補強セメントの製造と性状、繊維補強コンクリートに関するシンポジウム論文集、日本コンクリート工学協会、 pp.111-116、 1984.
- [20] 小泉徹、榎場重正、高桑信一：シリカフェームを用い炭素繊維補強モルタルの特性、コンクリート工学年次論文報告集、第 11 巻、第 1 号、 pp.795-800、 1989.
- [21] 興石直幸、三谷一房、田村恭：短炭素繊維で補強したモルタルの曲げ特性、コンクリート工学年次論文報告集、第 13 巻、第 1 号、 pp.767-772、 1991.
- [22] 秋浜繁幸、末永龍夫、山口雅宏、中川裕章：アラミド繊維補強セメント複合体（A F R C）の力学的特性、コンクリート工学年次講演会論文集、第 8 巻、 pp.421-424、 1986.
- [23] Soroushian, P., Bayasli, Z. and Khan, A. : Development of aramid fiber reinforced cement composites, Thin-Section Fiber Reinforced Concrete and Ferrocement, ACI SP-124, pp.79-98, 1990.
- [24] Walton, P.L. and Majumdar, A.J. : Properties of cement composites reinforced with Kevlar fibers, Journal of Materials Science, 13, pp.1075-1083, 1978.
- [25] Ohgishi, S., Ono, H. and Tanahasi, I. : Mechanical properties of cement mortar pastes reinforced by polyamid fibers, Trans. Japan Concr. Inst., 6, pp.309-315, 1984.
- [26] 高分子学会高分子辞典編集委員会：高分子辞典、朝倉書店、 1988.
- [27] 鐸木啓三、斎藤隆英：基礎化学選書 高分子化学、裳華房、 1978.
- [28] Mihashi, H. et al : Strength properties of vinylon fiber reinforced mortar with new artificial aggregates, Fiber Reinforced Cements and Concrete : Recent Development (eds. R.N. Swamy and B. Barr), Elsevier Applied Science, pp.31-40, 1990.
- [29] 五十嵐心一、川村満紀：新素材繊維—セメントペースト界面領域の組織と付着強度、コンクリート工学年次論文報告集、第 10 巻、第 2 号、 pp.249-254、 1989.
- [30] Barnes, B.D., Diamond, S. and Dolch, W.L. : The contact zone between cement pastes and glass 'aggregate' surfaces, Cement and Concrete Research, Vol.8, pp.233-244, 1978.

- [31] Zimbelman, R. : A contribution to the problem of cement aggregate bond, *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp.801-808, 1985.
- [32] Bentur, A. and Diamond, S. : Effects of direct incorporation of microsilica into GFRC composites on retention of mechanical properties after aging, *Proceedings-Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium*, Chicago, PCI, pp.337-351, 1985.
- [33] Aveston, A., Cooper, G.A. and Kelly, A. : Single and multiple fracture, The properties of fiber composites, *Proc. Conf. National Physical Laboratories, IPC, Science and Technology Press*, UK, pp.15-24, 1971.
- [34] Edington, J. : Steel fiber reinforced concrete, Ph.D Thesis, University of Surrey, 1973.
- [35] Hannant, D.J. : The effect of post cracking ductility on the flexural strength of fiber cement and concrete, *Proc. RILEM Symp., Fiber Reinforced Cement and Concrete* (ed. A. Neville), Vol.2, Construction Press Ltd., pp.499-508, 1975.
- [36] Laws, V., Langley, A.A. and West, J.M. : The glass fiber/cement bond, *Journal of Materials Science Letters*, 21, pp.289-296, 1986.
- [37] Bentur, A. : Mechanisms of potential embrittlement and strength loss of glass fiber reinforced cement composites, *Proceedings-Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium*, Chicago, PCI, pp.109-123, 1985.
- [38] Bentur, A. : Microstructure, interfacial effects and micromechanics of cementitious composites, *Ceramic Transaction, Advances in Cementitious Materials* (ed. S. Mindess), pp.523-549, 1991.
- [39] Cook, J. and Gordon, J.E. : A mechanism for the control of crack propagation in all brittle systems, *Proc. Roy. Soc.*, 282(A), pp.508-520, 1964.

第5章 鋼繊維—セメントマトリックス界面領域の破壊靱性と鋼繊維補強モルタルの力学的性質

5.1 序 論

(1) 概説

鋼繊維はコンクリート補強用繊維として最も広く用いられており、プレキャスト製品のみならず、舗装やトンネルのライニングおよびショットクリートなどその適用範囲は多岐にわたり、その利用技術は我国が最も進んでいる。鋼繊維をモルタルやコンクリートなどのセメント系マトリックスに混入すると、強度や靱性などが改善されるが、初ひびわれ強度の増大は一般にあまり大きくはない。また、最大荷重から計算される曲げ強度や引張強度の増大も高々15～30%程度であり、この程度の強度の増大を得ようとするならば、高強度コンクリートの開発されている今日においては、繊維を混入することなく達成することは可能である。鋼繊維の混入による強度の増大があまり大きくないのは、主に、コンクリートのワーカビリティの面から繊維混入率が制限されることと繊維の配向が3Dランダムになるためである。一方、近年では、このような欠点を補うものとして、繊維混入率を20%程度にまで増大させて飛躍的に強度および靱性を増大させた特殊な鋼繊維補強コンクリート（SIFCON）が開発されている[1]。

しかし、一方において通常使用される鋼繊維補強コンクリートの実用的な繊維混入率の範囲（約2%程度まで）であっても、靱性の増大は顕著であり、例えば曲げ強度試験時の荷重—たわみ曲線下の面積により評価されるタフネスは普通コンクリートに比較して数100倍の大きさにまで達する[2]。このことから、通常の鋼繊維補強コンクリートに最も期待される性能は高靱性の発揮であるといえる。このような靱性の増大は脆性マトリックスであるモルタルやコンクリートにひびわれが発生した後でも、繊維がマトリックスのひびわれを架橋して、直接、荷重を負担するために急激に耐力を失うことなく変形が継続し、その際の繊維の引き抜き過程において大きなエネルギーを吸収するためである。換言すれば、マトリックスひびわれ後方の繊維の架橋によりひびわれを閉じようとする力が働いてマトリックスひびわれ先端の応力拡大係数を低下させることによるマトリックスひびわれの進展の拘束、架橋繊維が引き抜き荷重を負担している過程での付着破壊（脱付着）によるエネルギー吸収と摩擦に抵抗を受けながらのすべり過程でのエネルギー吸収およびポワソン効果や局所的な曲げによる繊維自身の塑性変形によるエネルギー吸収など、ひびわれの進展にともないひびわれ進展抵抗が増大するためである[3]。したがって、より靱性の大きな鋼繊維補強コンクリートを得ることを目的とするならば

維の破断は避けなければならないことは第3章にて述べたGRCの例を挙げるまでもなく明らかである。

繊維の付着・引き抜きのメカニズムの解明は繊維補強セメント系複合材料の力学的性質、特にその変形挙動の解明において重要な要因であることから、これまでもにおいても理論的、実験的に数多くの研究がなされてきている。しかし、繊維を鋼繊維に限った場合でさえ、繊維の物理的性質、形状が多様であり、また実際のコンクリート中における繊維の配向、養生条件およびコンクリートの配合などの非常に多くの要因が繊維の付着・引き抜き特性に影響をおよぼすと考えられ、これらの要因をすべて考慮しうる付着特性の評価法の確立は困難である。しかし、使用される繊維に応じた付着特性の評価法が確立され、望ましい付着特性を付与する条件が解明されるならば、繊維補強セメント系複合材料の性能の定量化と普遍的な評価・試験方法の開発を促し、使用繊維の選択の問題が解決されると同時にその適用分野を拡大しうるものと期待される [4]。

(2) 繊維の付着機構

付着は繊維とマトリックス間の応力の伝達の機構であり、一般に、粘着力による付着、機械的な噛みあい（インターロッキング）および摩擦力による付着の3種類の付着機構に分類される。一方、伝達される応力の種類に応じて、付着をせん断付着、引張付着、摩擦付着および定着の4種類に分類することもできる [5]。繊維補強コンクリートが荷重を受けて変形していく過程においてはいずれの付着機構も作用しうるが、支配的な付着機構はその変形過程において繊維が付着を保持する過程から脱付着後の引き抜き過程へと変化していくと考えられる。以下に各付着機構の概略を説明する [5]。

(i) せん断付着

繊維とマトリックス界面における繊維の長軸方向に平行なせん断応力の伝達である。この場合、繊維とマトリックスの間に完全付着状態が保持される場合、すなわち相対変位を生じない状態における付着を弾性せん断付着と称する。この弾性付着は繊維補強セメント系複合材料が荷重を受けるときのマトリックスのひびわれ発生以前（L.O.P. 前：第2章、2.3節参照）の初期の段階において支配的な付着であると考えられる。界面におけるせん断応力がせん断強度を超えるとその部分はせん断破壊（弾性付着破壊：debonding）を生じ、破壊した界面には繊維とマトリックスの接触にともなう摩擦せん断力が作用する。摩擦せん断応力の伝達はマトリックスのひびわれ発生後の架橋繊維の引き抜き過程において支配的なものと考えられ、また、繊維補強セメント系複合材料の最大耐力は一般にL.O.P以後に生ずることから、この摩擦せん断

応力の伝達の強度に及ぼす影響は大きいと考えられる。

(ii) 引張付着

引張付着は繊維表面に垂直な方向の変位、すなわち繊維の剥離に抵抗するものである。引張付着が破壊した後の界面においては応力は作用しないことからその破壊モードも単純であるが、これを正確に測定することは困難である。しかし、引張付着は繊維の引き抜け時のポアソン効果による断面減少やマトリックスの乾燥収縮の影響を考慮するうえで重要な因子であり [5, 6]、また、垂直応力に左右される摩擦せん断応力にも影響する。

(iii) 機械的な定着

繊維自身に異形加工やクリンプ加工を施したり、繊維端部にフックを設けることにより繊維の軸線を変化させたり断面形状を変形させ、マトリックスとの噛み合いや端部での定着効果により荷重伝達を行い繊維の引き抜け抵抗を増大させるものである。この定着効果を数値的に評価することは困難であるため、種々の形状の繊維の引抜き試験結果の相対的な比較により評価される。(1.3)式に示したように複合則から繊維補強セメント系複合材料の強度は繊維のアスペクト比 (l/d) に依存し、 l/d の大きなものほどより大きな付着効果が期待される。しかし、 l/d はワーカビリティの面から制約を受けるため、繊維長の長い繊維を多量に混入することは不可能である。これに対して、異形加工は短い繊維に対しても飛躍的に付着効果または引き抜け抵抗を増大させることが可能であることから、一般に使用される鋼繊維にはなんらかの異形加工がされている。異形加工を行った繊維が引き抜ける場合、最大引き抜き荷重がストレート繊維よりも大きくなると同時に、最大引き抜き荷重後の耐力の低下割合が緩やかとなり、全体として引抜きに要するエネルギーは大幅に増大し [7, 8]、結果としてそれらの繊維を用いた鋼繊維補強コンクリートのタフネスも著しく増大する [9]。これより、繊維の定着もしくは噛み合いの効果は繊維の引き抜け過程に継続して現われていると考えられるが、ストレート繊維の表面の粗度を表面処理により変化させて繊維とマトリックス間の噛み合いを期待した場合には、最大引き抜き耐力以後の付着は本質的には定着の効果はなく、摩擦応力の伝達に他ならないとする意見もある [6]。

(3) 付着強度の評価方法

繊維の付着強度といえは上述のせん断付着を評価したものを指すのが一般的であり、弾性せん断付着と摩擦せん断付着を明確に区別する場合は多くない。付着強度もしくは繊維の引き抜け抵抗を求める一般的な方法は図 5.1 に示すような繊維の引抜き試験であり、多種、多様な供試体が用いられてきた [5]。日本コンクリート工学協会では、図中のブリケット供試体を用いる方法が規準とされている [10]。このような引抜き試験から以下のような値を実験的もしくは

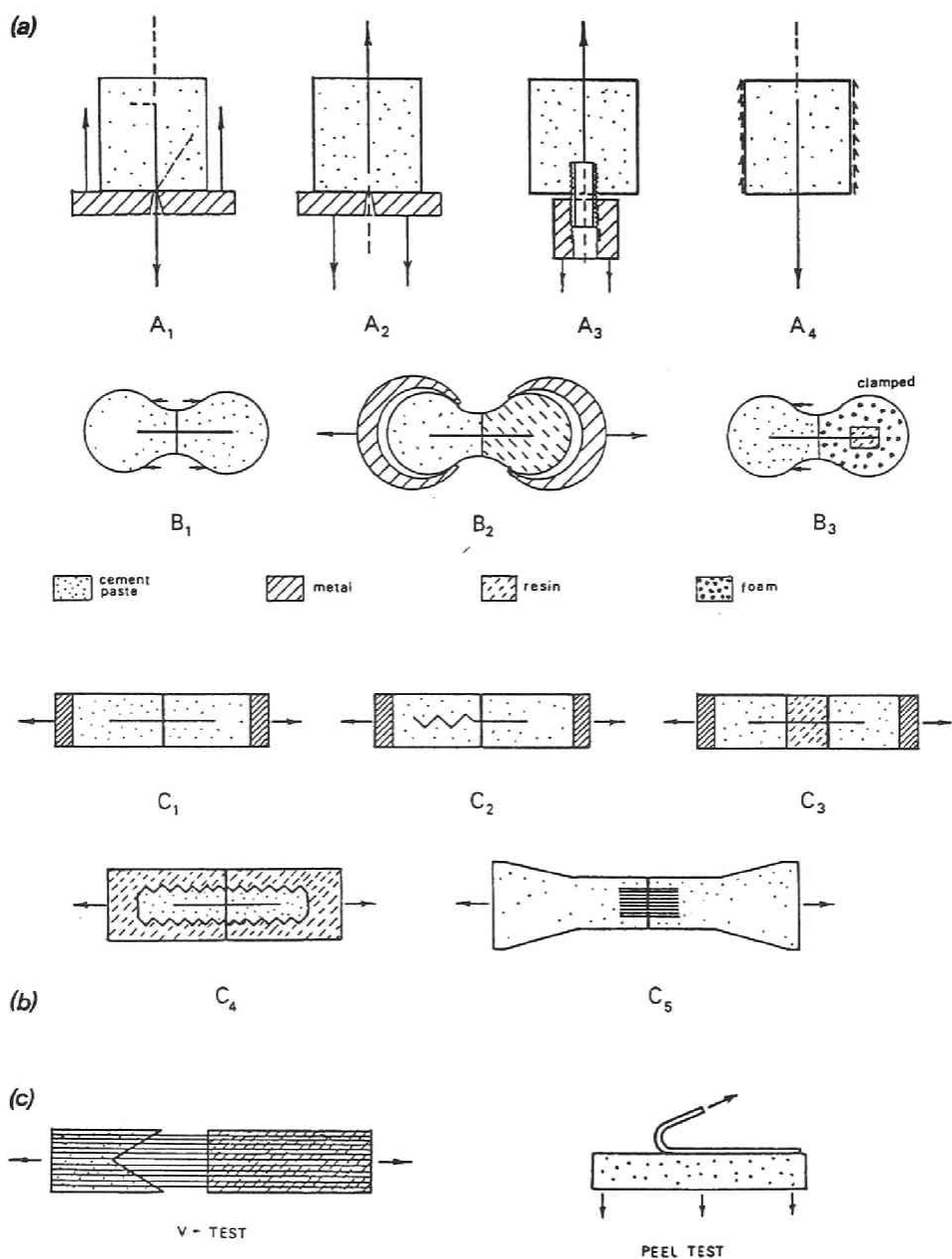


図 5.1 繊維の引き抜き試験に用いられる供試体と荷荷方式 [5]

解析的に求めることにより付着特性は評価されている。

(i) 平均付着強度

ある埋め込み長さにて埋め込まれた繊維を引抜いたときに計測される最大引抜き荷重を繊維の付着表面積で除すことにより得られる。平均付着強度は比較的容易に求めることが可能であり、最も広く用いられる強度である。しかし、平均付着強度は繊維-マトリックス界面のせん断応力の分布を無視して、一定のせん断応力が全界面に作用すると仮定したものである。したがって、平均付着強度のもつ物理的な意味が明確でなく、界面の最大せん断応力がこの強度に達しても付着破壊を生ずるとは言えない。すなわち、平均付着強度として求められる値は、弾性せん断付着強度や摩擦せん断強度のいずれとも対応していないことから、界面の特性を表わす材料特性値ではない。さらに、平均付着強度は同配合のマトリックス中に埋め込まれた繊維を引抜いた場合であっても繊維の埋め込み長さや繊維の径によって異なることも知られており [11, 12]、繊維の埋め込み長さが増大すると低下し、繊維径が太くなるとより大きな付着強度が得られる [13]。したがって、ある埋め込み長さにて得られた平均付着強度から異なる埋め込み長さでの引抜き荷重を計算にて求めることはできない。また、埋め込み長さや径が同じであっても集束タイプの繊維や異形加工された繊維ではその表面積を正確に定めることが困難であることから、平均付着強度のもつ物理的な意味は希薄なものとなる。したがって、平均付着強度は材料の特性を表す強度というよりはむしろ繊維の引き抜け抵抗の相対比較の一指標とみなされている。

(ii) せん断遅れ (shear lag) 理論

繊維とマトリックスが完全に付着しており、界面におけるせん断変形が弾性的な挙動を示す場合の繊維の強化機構を付着と関連づけて最初に理論的に検討したのは Cox [14] であり、それをせん断遅れ理論 (shear lag) という。この理論においては、マトリックスにはせん断応力のみが発生すると仮定され、直応力は無視される。図 5.2 に示すように短繊維がマトリックス中に一本埋め込まれており、これが繊維軸方向に引張を受ける場合を考え、以下の仮定を行う。

- (a) 繊維およびマトリックスはともに弾性材料である。
- (b) 界面は無限に薄い。
- (c) 繊維とマトリックスは完全に付着しており、両者間に相対変位はない。
- (d) 繊維近傍のマトリックスの性質は繊維の影響を受けないマトリックス (bulk マトリックス) のそれと等しい。
- (e) 繊維はある特定の規則に従って配置されている。

(f) 繊維からある距離だけ離れたところのマトリックスのひずみは複合体全体のひずみに等しい。

(g) 繊維端面での応力伝達はない。

(h) 1本の繊維は他の繊維に影響を及ぼさない。

以上の仮定に基づいて繊維中の引張応力 (σ_f) および界面のせん断応力 (τ_i) の分布を求めると以下のように表され、その応力分布を図 5.3 に示す。

$$\sigma_f(x) = E_f \varepsilon_m \left\{ 1 - \frac{\cosh(l_f/2 - x)}{\cosh(\beta l_f/2)} \right\} \quad (5.1)$$

$$\tau_i(x) = E_f \varepsilon_m \left\{ \frac{G_m}{2E_f \ln(R/r)} \right\}^{\frac{1}{2}} \frac{\sinh \beta(l_f/2 - x)}{\cosh(\beta l_f/2)} \quad (5.2)$$

$$\beta = \left\{ \frac{2G_m}{E_f r^2 \ln(R/r)} \right\}^{1/2}$$

ここに、

ε_m : マトリックスのひずみ

E_f : 繊維の弾性係数

l_f : 繊維の長さ

G_m : マトリックスのせん断弾性係数

R/r : 繊維の幾何学的な配列による定数

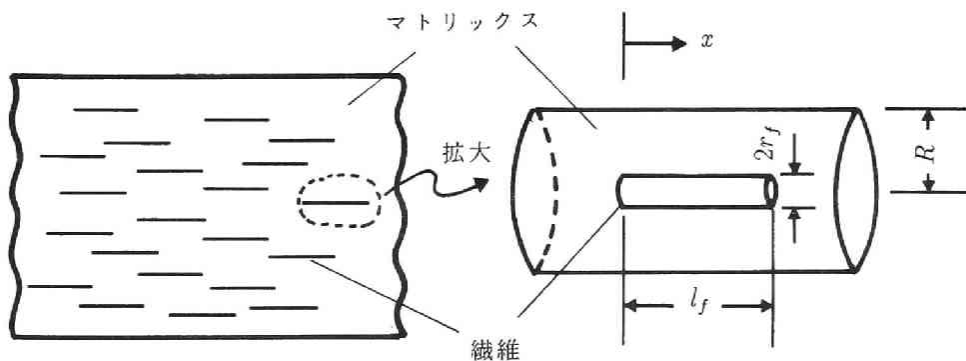


図 5.2 せん断遅れ理論の解析の対象とする要素

(a) 短繊維一方向強化材 (b) 解析対象要素

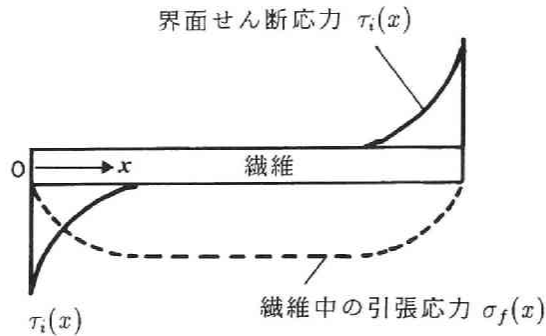


図 5.3 セン断遅れ解析による応力分布

この Cox のモデルを基本として、種々の理論モデルが提案されており [15, 16]、Lawrence [17] は繊維の引抜き試験に適用できるせん断遅れ理論を提案している。Lawrence [17] の解析においては、繊維がマトリックスに完全に付着している場合と、界面の弾性せん断応力がせん断強度に達して界面の一部に付着破壊域が進行している場合も考慮されている。この場合、付着破壊域には一定のせん断応力が作用するとしており、前述の弾性せん断応力と摩擦せん断応力の両者を考慮したモデルであるといえる。このモデルを用いると、埋め込み長さを変化させて最大引抜き荷重を実験的に求め、この値を埋め込み長さとして繊維配置により定まる値に対してプロットして得られる曲線の傾きから摩擦付着応力が求められる。摩擦付着応力と弾性せん断付着強度および最大引抜き荷重時の付着長さの三者の関係から、界面のせん断強度が計算される。しかし、せん断遅れ理論に基づく仮定が実際の引抜き試験時の条件と大きく異なるため、実際にこの理論を用いて付着強度を得た例はないといわれている [5]。Gopalaratnam & Shah [18] もせん断応力に関して別の仮定を用いて Lawrence [17] と同様の繊維の付着に関する解析モデルを提案している。彼らはその付着に関する解析モデルは繊維補強コンクリートの破壊過程をうまく表わすとしているが、界面のせん断強度および摩擦付着応力を変化させて解析を行い、引抜き試験にて得られた荷重-変位曲線に最も合うようにそれらの値を決定している。

(iii) 間接的方法

この方法は実際に繊維補強供試体の強度試験を行い、その強度や変形挙動の解析結果から解析過程に含まれる繊維の付着特性を推定するものである。この場合、複合材料中の繊維を解析の対象とすることから、繊維の配向、長さおよび分散などの効果も考慮されていることになる。繊維補強セメント系複合材料の挙動を解析するモデルとしては、ACK 理論 [19]、複合則

[20, 21]、ひずみ緩和モデル [22]、破壊力学モデル [23, 24, 25] などに大別される。これらのモデルすべてが必ずしも繊維の付着特性の評価を目的としているわけではないが、例えば、Swamy & Mangat [20] は複合則を用いてマトリックスであるコンクリートの鋼繊維補強コンクリートの強度への寄与を 0 へと外挿することにより付着強度を求めている。間接法では一般に界面の付着応力分布は平均付着強度の場合と同様に一定と仮定されており、また、得られる付着強度も解析における仮定により異なるようである。

(iv) 破壊力学に基づく方法

上述の 3 つの手法においては付着破壊の規準には界面の最大せん断応力が用いられている。それぞれの手法においてはせん断応力の分布の仮定のしかたが異なる。これに対して、破壊力学条件を用いる方法は、付着破壊は界面におけるせん断ひびわれの進行であるとみなし、界面におけるモード II 成分のエネルギー解放率を付着強度の規準とするものである。Outwater & Marphy[26] は図 5.4 の繊維の引抜きを考え、界面における付着破壊が発生する時の繊維の引張応力を界面のエネルギー解放率を用いて次のように導いている。

図 5.4 のように繊維がマトリックス中に埋め込まれた部分とマトリックスの外に突き出た部分に分けられるときの繊維のひずみエネルギーはその両部分のひずみエネルギーを加えることにより求められ、

$$\frac{P^2 L}{2A_f E_f} + \int_0^x \frac{(P - \tau_f \pi dx)^2}{2A_f E_f} dx \quad (5.3)$$

ここに、

P : 繊維の引き抜き荷重

L : 繊維の突出長さ

A_f : 繊維の断面積

E_f : 繊維の弾性係数

τ_f : 剥離界面のせん断応力 (摩擦応力)

d : 繊維の直径

x : 剥離長さ

と表わされる。界面のエネルギー解放率を G_{II} とすると、微小長さ dx だけ脱付着を生じさせるのに必要なエネルギーは $G_{II} \pi d dx$ であり、このエネルギーが繊維のひずみエネルギーの解放によりまかなわれるとすると、

$$G_{II}\pi d dx = \frac{(P - \tau_f \pi dx)^2}{2A_f E_f} \quad (5.4)$$

となる。これを整理すると次式のように、繊維の引張応力と脱付着界面のせん断応力が界面のエネルギー解放率と関連付けられる。

$$(\sigma_f - 4\tau_f x/d)^2 = \frac{8E_f}{d} G_{II} \quad (5.5)$$

脱付着界面の摩擦力は小さいとすると、脱付着発生時の繊維の引張応力は次式のようになり、界面のエネルギー解放率が大きくなると脱付着を生じさせる繊維の引き抜き応力は増大することがわかる。

$$\sigma_f = \left\{ \frac{8E_f G_{II}}{d} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

また、式(5.6)は左辺の繊維の引張応力に繊維の引張強度 σ_{fu} を代入することにより、任意の G_{II} または繊維径 d において複合材料のマトリックスひびわれの進行に対して繊維は破断するのかそれとも引き抜けるのかの規準を与える。

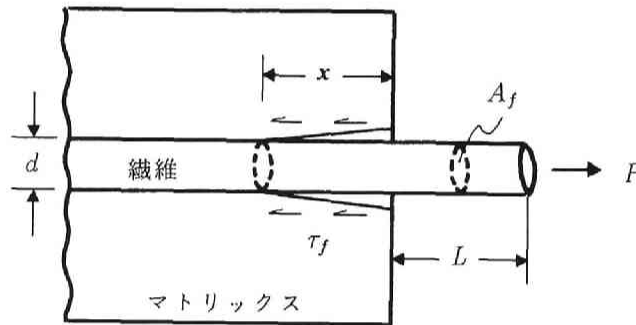


図 5.4 引き抜きを受ける半無限体に埋め込まれた繊維 [26]

一方、Stang & Shah[27]も繊維の引き抜きに関して、脱付着を界面ひびわれの進展とみなし、界面の破壊仕事により付着強度を評価して繊維補強セメント系複合材料の変形挙動を推定している。彼らの方法においては、マトリックスひびわれが既に複合体を貫いており、複合体の強度が架橋繊維の引き抜きに支配される場合を考えている。繊維が引き抜けるときの界面ひびわれの成長条件は次式のグリフィス規準にて与えられる。

$$\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial b} (P_{cr})^2 = 2\pi r_f \cdot 2\gamma_i \quad (5.7)$$

C: コンプライアンス

b: 界面ひびわれ長さ

P_{cr} : 限界引き抜き荷重

r_f : 繊維の半径

γ_i : 界面の表面エネルギー

繊維の引き抜きのコンプライアンスは界面ひびわれ長さの関数であるが、その明確な解析解はないことから、Phan-Thien ら [28] の完全付着繊維の引抜きのコンプライアンスを用いている。この方法 [27] は提案された当初においては、付着破壊後の界面ひびわれ面には応力は作用していない、および繊維の引抜き試験の最大引抜き荷重時に界面ひびわれが進展し始めると仮定されていた [29]。しかし、その後、界面ひびわれは最大引抜き荷重到達以前に成長し始めること、およびひびわれた界面に作用する摩擦応力は無視しうるほど小さくはないことを考慮しうるようこのモデルは修正されている [30, 31]。これらの破壊力学に基づく方法は実験的にも理論的にも測定したり検証することが困難である界面のせん断応力分布の仮定を必要としない点に特徴がある。

一方、Mandel ら [32, 33] は鋼繊維の引抜き試験と有限要素解析を組み合わせ、界面ひびわれ先端のエネルギー解放率を計算するマイクロメカニクスに基づくモデルを提案して、ポリマーの混入により界面ひびわれの進展抵抗が増大することを示している。

繊維補強セメント系複合材料の付着を評価するための以上の破壊力学に基づく方法は、比較的新しい手法であるが、このような破壊力学的手法、すなわちエネルギー規準と従来から適用されている応力規準の対応関係やこれを複合材料の性能評価へと関連づけるための使用方法は今後の課題であることが指摘されている [34]。

(4) 本章の目的

繊維補強コンクリートの挙動を推定する場合、繊維とマトリックスの間の相互作用が重大な検討課題であり、前述の種々の解析モデルの中には必ず付着・引き抜きに関する仮定が含まれる。得ようとする結果に応じて種々のモデルを使い分けることが重要であり、またそのモデルの仮定にも注意しなければならない [35, 36]。特に Mandel [36] は、ある特定の繊維を使用した繊維補強コンクリートの巨視的な強度のみを推定することが目的であるならば、単純な複合則や平均応力に基づいたモデルでも十分であるかもしれないが、なぜその複合材料がそのように挙動するのか、如何にしてその挙動を変化させることができるのかということを考える場合には、より厳密なモデルを必要とし、そのモデルの中には界面の特性が考慮されなければなら

ないと主張している。また、一方において、これまで多くのモデルが提案されているにもかかわらず繊維補強セメント系複合材料の変形挙動を正確に推定できないことの一理由の一つとして、Bentur[37]はマトリックスが繊維表面に至るまで均質な材料であり、脱付着が実界面にて生ずるとする仮定が単純化しすぎであると指摘しており、実界面のみならず界面領域全体の力学特性とその構造の理解の必要性を主張している。

繊維マトリックス界面領域の特性を明らかにするためには、実験的にその特性値を求めることが必要であるが、上述のように従来の方法では十分なものとはいえず、界面領域の力学的特性を測定する方法の確立とそれを組み込んだ複合材料の力学的特性の評価手法の確立が望まれている。そのような測定と解析手法の確立は界面の特性を制御することによる繊維補強セメント系複合材料の力学的性質の改善に対して基本的な解答を与えるものと考えられる。実験的に繊維の付着特性もしくは界面領域の力学的特性を明らかにすることを目的とする場合、破壊力学に基づく方法は通常の試験装置で実験を行うことが可能であり、また応力分布の仮定を必要としないことから、非常に有効な方法であると考えられる。さらには評価規準となる界面領域のエネルギー解放率の物理的根拠も明白である。しかし、実験により界面領域のエネルギー解放率を実際に求めた例はないようであり、付着特性または界面領域の力学的特性の評価方法としての適用性を明らかにすることは非常に意義のあることと考えられる。また、繊維の付着特性は界面領域の組織の特徴が反映されたものに他ならないことから、その両者の関係を明らかにすることも重要である。

本章においては、鋼繊維の付着特性を界面領域の破壊靱性により評価することを目的として、鋼繊維セメントマトリックス界面領域の限界エネルギー解放率をコンプライアンス法に基づいた繊維の引抜き試験から直接求める方法を提案し、得られた結果と他の研究者が解析的に求めた値との比較を行う。さらに、水セメント比の変化、細骨材の混入およびシリカフェームの混入にともなう界面領域の組織変化が界面領域のエネルギー解放率におよぼす影響を界面ひびわれ進展機構との関連において検討する。さらにまた、明らかにされた界面ひびわれ進展機構に対する考察をもとに、鋼繊維の付着・引き抜き特性を界面領域を含めたマトリックスの靱性の向上によって改善することを目的として、短炭素繊維を混入したマトリックスからの鋼繊維の引き抜き試験を行い、炭素繊維の混入が界面領域の限界エネルギー解放率におよぼす影響を明らかにする。さらに、実際に異なる界面領域の限界エネルギー解放率と摩擦応力をもつ鋼繊維補強モルタル供試体を作製して曲げ強度試験を行い、その変形挙動におよぼす鋼繊維の付着特性の影響を検討し、鋼繊維補強モルタルの性能改善方法を提案する。

5. 2 コンプライアンス法によるエネルギー解放率の評価 [38, 39]

ある物体もしくは力学系において、きれつの面積 (A) が増大することにより、その系のポテンシャルエネルギー (Π) は必ず減少する。このときのきれつの単位面積当たりのポテンシャルエネルギーの解放量

$$G = -\frac{\partial \Pi}{\partial A} \quad (5.8)$$

をエネルギー解放率と称す。図 5.5(a) に示すようなきれつを含んだ弾性体に荷重 P が作用し、その作用点の変位を u とする。ここで P と u の関係をプロットすると図 5.5(b) に示すような荷重-変位関係が得られたとする。このとききれつの進展はないものとして、点 a の状態に達したものとする。このときの荷重軸に対する直線 Oa の傾きをコンプライアンス C と呼ぶ。きれつの面積の大きいものほどこの弾性体は変形しやすいことから、コンプライアンスはきれつ面積の関数 $C = C(A)$ となる。きれつ面積が dA だけ増大したとすると、その状態は初めから $A + dA$ のきれつが存在していた場合に載荷したときの荷重-変位曲線上の点 b に移動する。このきれつが dA だけ進展する前後の系のエネルギーの収支を考えると、弾性体自身のひずみエネルギーの変化 dU に関しては荷重-変位曲線下の面積を比較することにより得られる。

$$dU = \frac{1}{2}(P + dP)(u + du) - \frac{1}{2}Pu \quad (5.9)$$

一方、外力のなした仕事 dL は、

$$dL = Pdu - \frac{1}{2}dPdu \quad (5.10)$$

よって、ポテンシャルエネルギーの変化量 $GdA = d\Pi$ は、高次の微小量を無視すると、次のようになる。

$$d\Pi = GdA = dL - dU = \frac{1}{2}(Pdu - dPu) \quad (5.11)$$

コンプライアンスを用いると、 $u = CP$ より、 $du = PdC + CdP$ であるので、

$$d\Pi = \frac{P^2}{2}dC \quad (5.12)$$

したがって、きれつの幅を B 、きれつの進展長さを da とすると、 $dA = Bda$ であり、エネルギー解放率 G は

$$G = \frac{P^2 dC}{2 dA} = \frac{P^2 dC}{2B da} \quad (5.13)$$

となる。

コンプライアンス法はエネルギー解放率を実験的に評価する方法のひとつであり、式(5.13)によりエネルギー解放率が求められることを基本とするものである。実際には、き裂長さを変化させたいいくつかの供試体を作成して载荷を行い、荷重と着力点の変位を測定する。そして、そのときのコンプライアンスをそれぞれ求め、それらをき裂長さに対してプロットして得られる曲線の接線勾配として dC/da が求められる(図5.5(c))。

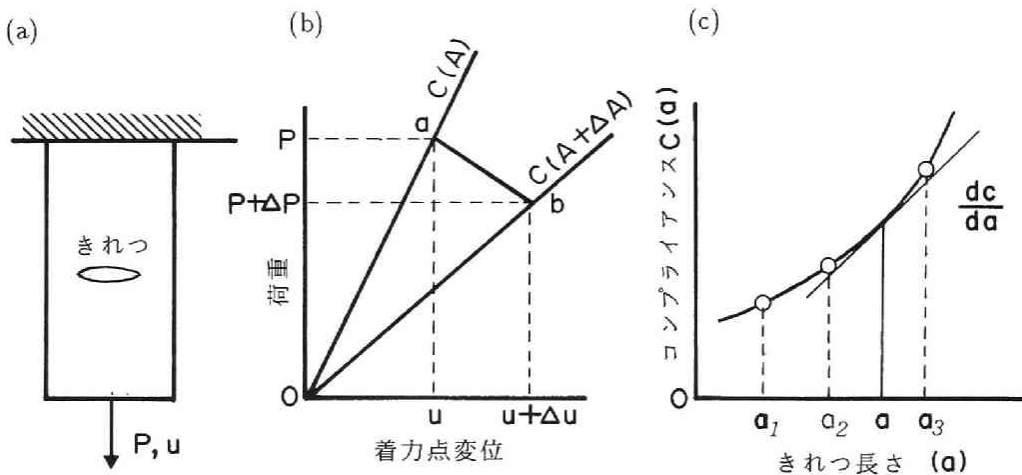


図 5.5 コンプライアンス法説明図

(a) 荷重を受けるき裂材 (b) 荷重-変位関係 (c) き裂長さに対するコンプライアンスの変化率

5. 3 実験方法

(1) 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドセメントである。使用した細骨材は豊浦標準砂および川砂(比重: 2.64、吸水率: 0.95%)である。使用した鋼繊維は直径 0.5mm および 0.6mm の伸線カットストレート繊維であり、繊維の引き抜き試験用供試体作成時には、繊維表面をアセトンを用いて洗浄した後使用した。また、曲げ試験用供試体に用いた鋼繊維の長さは 20mm である。また、使用した炭素繊維は 4 章にて使用したものと同様のピッチ系炭素繊維ストランドであり、繊維長は 3mm である。使用したシリカフェームの物理的性質および化学成分はそれぞれ表 5.1 および表 5.2 に示すとおりである。繊維の引き抜き試験供試体のマトリックスはセ

表 5.1 シリカフェームの物理的性質

比重	密度 (g/cm ³)	比表面積 (m ² /g)	粒子径 (μm)
2.33	0.2	24.2	0.1~0.3

表 5.2 シリカフェームの化学成分

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	C	Na ₂ O	K ₂ O
83.53	3.60	0.37	0.32	0.40	3.14	0.16	0.84

表 5.3 引き抜き試験用供試体のマトリックスの配合

W/C (%)	シリカフェーム置換率 (%)	炭素繊維混入率	高性能減水剤 (wt% Cement)	マトリックス	備考
55	0	0	0	ペースト	
35	0	0	0	ペースト	
25	0	0	2.4	ペースト	
55	10	0	0.6	ペースト	
55	20	0	0.6	ペースト	
55	0	0	0	モルタル	豊浦標準砂使用
55	10	0	0.6	モルタル	豊浦標準砂使用
55	0	0	0	モルタル	川砂使用
55	10	0	0.6	モルタル	川砂使用
55	0	0.5	0.8	モルタル	川砂使用
55	10	0.5	0.8	モルタル	川砂使用

モルタルマトリックスの結合材：砂 = 1 : 1.5

表 5.4 鋼繊維補強モルタルの配合

W/C (%)	セメント：シリカフェーム：砂	高性能減水剤 (wt% Cement)	繊維混入率 (%)	
			鋼繊維	炭素繊維
55	1:0:1.5	0	0	0
55	0.9:0.1:1.5	0.6	0	0
55	1:0:1.5	0.8	0	0.5
55	0.9:0.1:1.5	0.8	0	0.5
55	1:0:1.5	0	1.0	0
55	0.9:0.1:1.5	0.6	1.0	0
55	1:0:1.5	0.8	1.0	0.5
55	0.9:0.1:1.5	0.8	1.0	0.5

メントペーストおよびモルタルであり、表 5.3 にそれらの配合を示す。また、鋼繊維補強モルタル供試体の配合を表 5.4 に示す。

(2) 引き抜き試験用供試体作成および養生

引き抜き試験供試体を図 5.6 に示す。鋼繊維を所定の埋め込み長さになるように供試体中心に固定した後、セメントペーストまたはモルタルを打設した。コンプライアンス法に基づくことから、切欠きを導入する場合は、繊維のまわりに厚さ 0.25mm の医用シリコンチューブを装着してからマトリックスを打設し、打設後 18 時間にてチューブを注意深く抜き取ることによって所定長さの界面切欠きを導入した。繊維の埋め込み長さは 30mm および 60mm とし、界面の切欠きの長さは 5mm 間隔で埋め込み長さの 1/2 まで変化させた。シリコンチューブの抜き取り後、油粘土を用いて界面切欠きの開口端を塞いだ後 20°C の水中にて養生を行った。

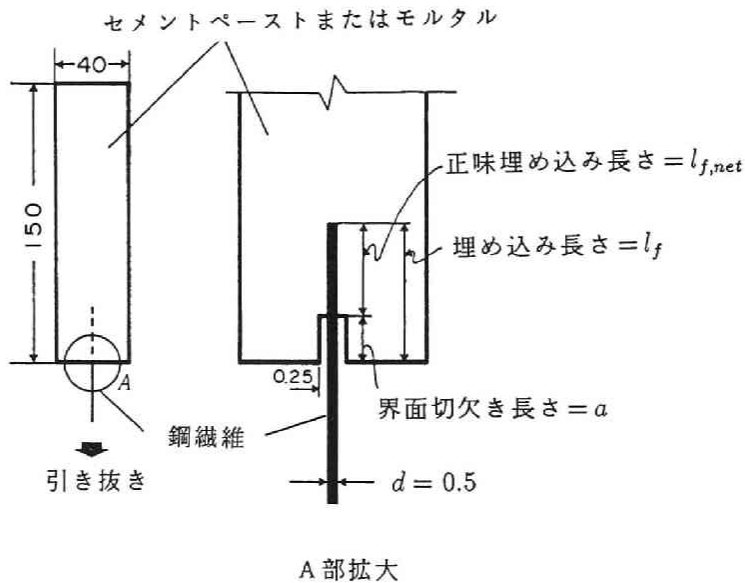


図 5.6 引き抜き試験用供試体

(3) 引き抜き試験方法

引き抜き試験は材令 14 および 28 日にて精密万能試験機を用いて行った。载荷様式は図 5.7 に示すとおりであり、クロスヘッド速度一定 (0.3mm/min) で鋼繊維を引き抜いた。供試体のつかみ長さおよび鋼繊維のマトリックス侵入部と下方つかみ具の間の距離はすべての試験において一定としている。また、予備試験により上下つかみ具と供試体の間には载荷中にはすべ

りが生じないことを確認している。また、繊維自身の伸びは引き抜け変位に比較してきわめて小さいと考えられることから、その伸びは無視するものとし、クロスヘッドの変位は繊維の引き抜け変位に等しいとみなした。

試験機に記録された引き抜き荷重－変位曲線から、次式によって限界エネルギー解放率を求めた。

$$G_{IIc} = \frac{P_b^2}{2\pi d} \frac{dC(a)}{da} \quad (5.14)$$

ここに、

P_b : 最大引き抜き荷重から摩擦力による負担を差し引いた荷重

d : 繊維直径

C : コンプライアンス

a : 界面切欠き長さ

また、限界エネルギー解放率の他に、平均付着強度も併せて求めた。

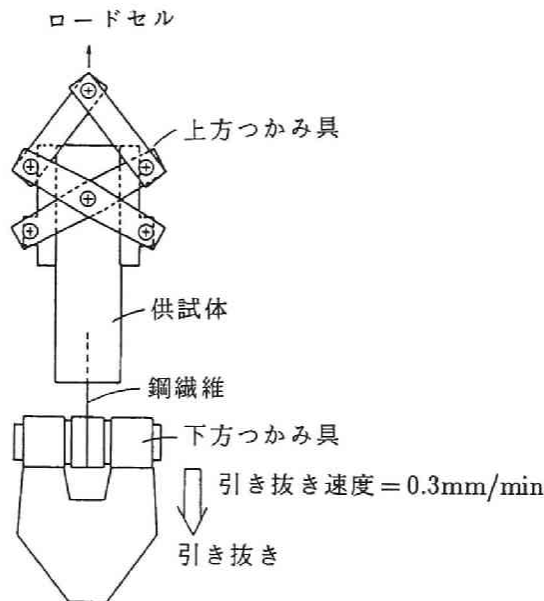


図 5.7 引き抜き試験載荷方式

(4) 微小硬度測定

第3章にて述べた方法と同様にして、鋼繊維をセメントペースト中に埋め込み、所定材令にて薄板を切り出し表面の研磨を行い、界面領域のビッカース硬度を測定した。

(5) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による界面領域の観察

図5.8に示すような直径3cm、高さ5cmの円柱型枠の中心に鋼繊維を鉛直に固定して、上方からセメントペーストを静かに注いだ。打設された供試体は24時間恒温恒湿室に静置後脱型して、水中養生を行った。材令28日において、この円柱供試体を割裂により二分して、鋼繊維の付着が剥離して露出した界面領域をSEMによって観察した。また、一部の供試体については、第3章図3.4の方法により、鋼繊維の引き抜きを行った。所定の引き抜き荷重レベルまで鋼繊維を引き抜いた後、同様に割裂により供試体を二分して剥離界面をSEMによって観察した。

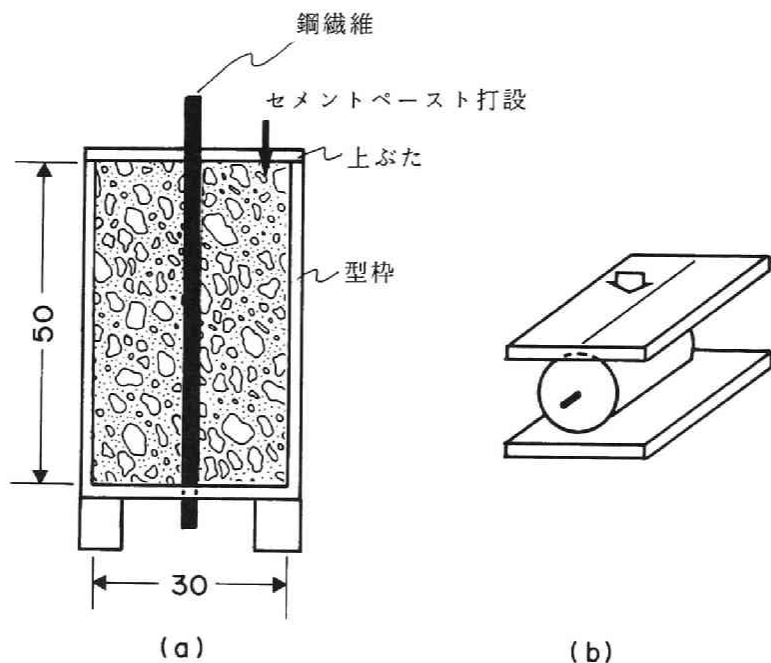


図5.8 電子顕微鏡観察用供試体

(a) 供試体 (b) 割裂による繊維露出

(6) 蛍光顕微鏡観察

(i) 供試体作成方法

図5.9に示すように、鋼繊維が中心を鉛直に貫くように固定した4×4×3cmの角柱型枠を真空デシケータ中に置いて排気を行った。排気終了後の真空下にて、別途、真空攪拌装置を用い

て練り混ぜておいたセメントペーストを上方から静かに流し込んだ。一方、マトリックスにモルタルを用いる場合は、図 5.10 に示すように 4×4×3cm の型枠の中心を水平に鋼繊維が貫くように固定して、モルタルを打設した。打設された供試体は 24 時間恒温恒湿室に静置した後、脱型を行い水中養生を行った。なお、いずれの場合もシリコンチューブにより導入する界面切欠きの長さは 5mm であり、したがって、正味の繊維埋め込み長さは 25mm である。

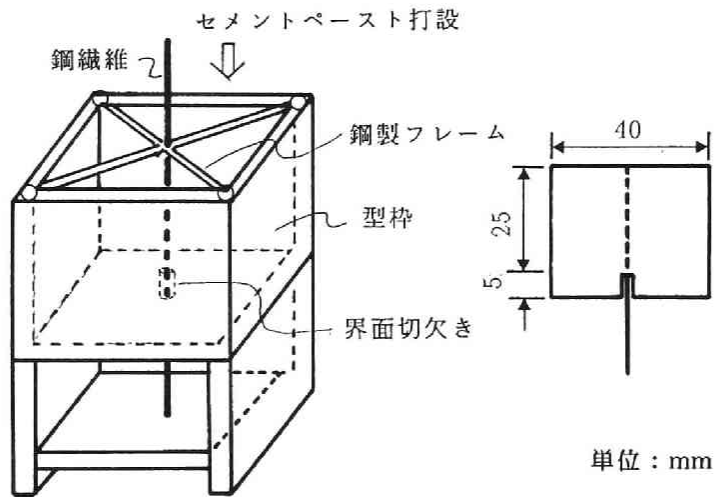


図 5.9 蛍光顕微鏡観察用供試体型枠（繊維の方向：鉛直）

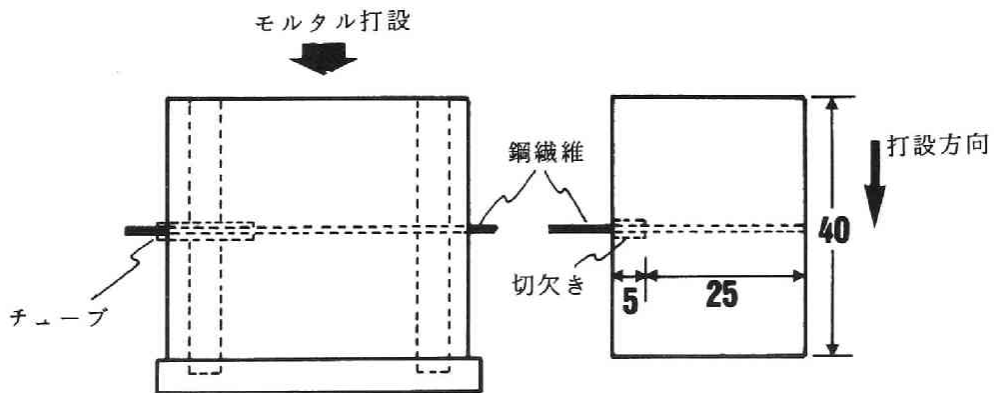


図 5.10 蛍光顕微鏡観察用供試体型枠（繊維の方向：水平）

(ii) 試料作成方法

所定材令に達した供試体について、図 3.4 と同様の載荷方式により鋼繊維の引き抜きを所定の荷重レベルまで行った。引き抜き後の供試体から、図 5.11 に示すように繊維を含むような薄板（厚さ約 3mm）をダイヤモンドカッターにより切りだした。切り出された薄板はただち

に24時間エタノールに浸漬して水との置換を行った。これは、薄板供試体中に含まれる水がエポキシ樹脂の正常な硬化を妨げるので除去する必要があること、およびこのような置換により供試体の乾燥収縮ひびわれ発生の程度を著しく低減することができるためである [40, 41]。この薄板を真空樹脂含浸装置に入れて排気を行った後、真空状態を維持した状態で予め作成しておいた蛍光染料を溶解させた常温硬化型エポキシ樹脂を注いで含浸させた。樹脂が十分に硬化した後、耐水研磨紙を用いて薄板の表面を繊維の長軸方向断面が露出するまで注意深く研磨し、試料とした。作成された試料は落射型蛍光顕微鏡を用いて鋼繊維マトリックス界面領域の観察を行った。このときの励起方法はB2励起である。

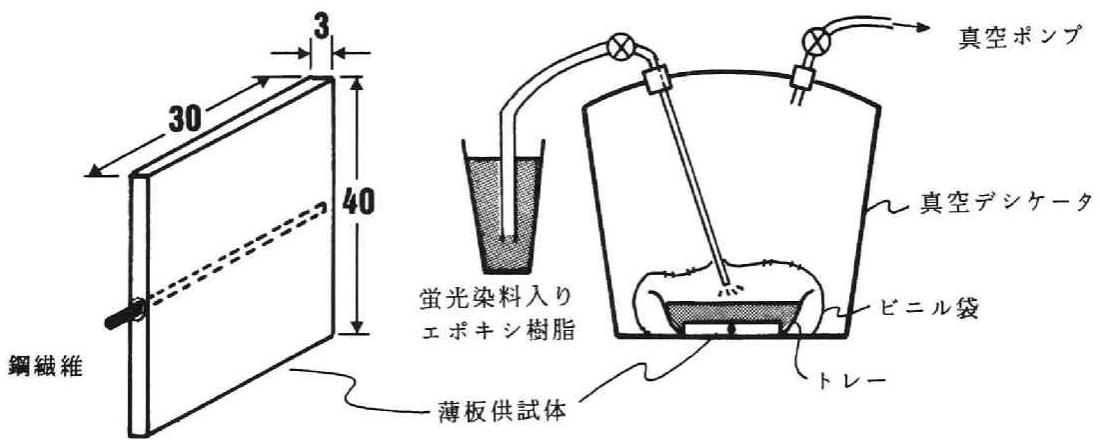


図 5.11 蛍光顕微鏡観察用薄板試料と樹脂含浸

(7) 鋼繊維補強モルタルの曲げ強度試験

JIS R 5201 に従ってモルタルを練り混ぜた後、鋼繊維を30秒間にわたって手で分散させながら投入し、さらに30秒間練り混ぜた。また、炭素繊維を混入する場合は、予め炭素繊維をセメントおよび砂と同時に投入して30秒間空練りを行い、その後水を注いで2分間練り混ぜた後に、鋼繊維の投入を行った。打設されたモルタル供試体(40×40×160mm)は恒温恒湿室(20°C, 90%R.H.)にて24時間静置した後脱型し、水中養生(20°C)を行った。材令28日において、精密万能試験機を用いて中央集中載荷方式により曲げ強度試験を行った。また、曲げ強度試験時において載荷点のたわみを測定して得られた荷重-たわみ曲線のたわみ1mmまでの曲線下の面積をタフネスとした。

(8) 鋼繊維補強モルタル切欠きはりの曲げ試験

(7)と同様にして40×40×300mmの角柱供試体を作成し、水中養生を行った。所定材令にて供試体中央部に供試体高さの1/2の高さの切欠きをダイヤモンドカッターを用いて導入した。材令28日において、RILEMの破壊靱性試験方法[42]に従って中央集中載荷方式(スパン:240mm)により切欠きはりの曲げ試験を行い、次式にて破壊エネルギー(G_F)を求めた。

$$G_F = \frac{W_0 + mg\delta_0}{A_{lig}} \quad (5.15)$$

ここに、

W_0 : 荷重が0になるまでの荷重-たわみ曲線下の面積

$$m = m_1 + 2m_2$$

m_1 : 支点間のはりの質量

m_2 : 試験機に取り付けられていないが、破断時まで供試体に載っている治具の質量

g : 重力加速度

δ_0 : 破断時の変位

A_{lig} : リガメント面積

5. 4 P_b と dC/da の評価方法 [43]

(1) 鋼繊維の引き抜き荷重-変位曲線の解釈

図5.12は普通セメントペーストマトリックス($W/C=0.55$)に埋め込み長さが30mmとなるように鋼繊維を埋め込み、切欠き長さを5mmとした場合の引き抜き荷重-変位曲線の例を示したものである。引き抜き荷重は最大引き抜き荷重に至るまではほぼ直線的に増大し、最大荷重に達すると荷重はある荷重レベルまで速やかに低下する。この最大荷重に到達直後の荷重の急激な低下は、この時点にて劇的な脱付着が発生したことを意味しており、この時点で繊維の脱付着は繊維の埋め込み長さの全長にわたって生じ、弾性付着を保持していた部分は消失する。したがって、これ以降は鋼繊維は脱付着界面における繊維とマトリックスの接触にともなう摩擦力の抵抗を受けながら引き抜かれる。

式(5.14)を用いて繊維-マトリックス界面領域の限界エネルギー解放率を計算するためには、荷重 P_b と最大引き抜き荷重時の脱付着長さを知る必要がある。しかし、これらの値は通常の引き抜き試験から直接知ることにはできない。たとえば、図5.12に示した引き抜き荷重-変位曲線においては、荷重の増大が直線的であり、この荷重の増大の途中において部分的な脱付着

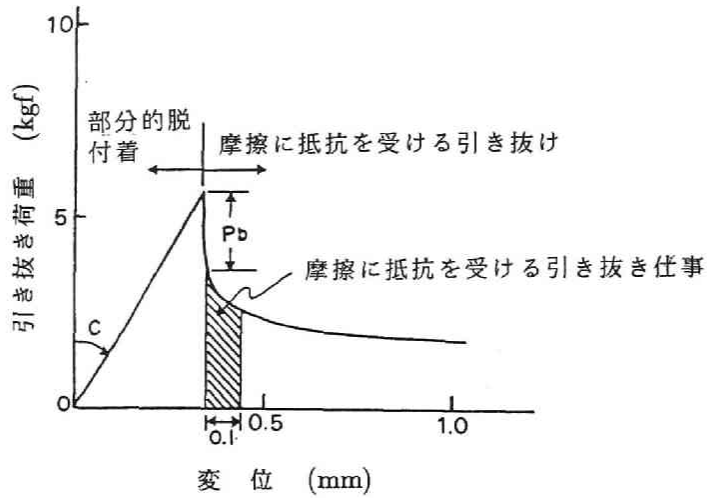


図 5.12 引き抜き荷重-変位曲線の例と τ_f の求め方

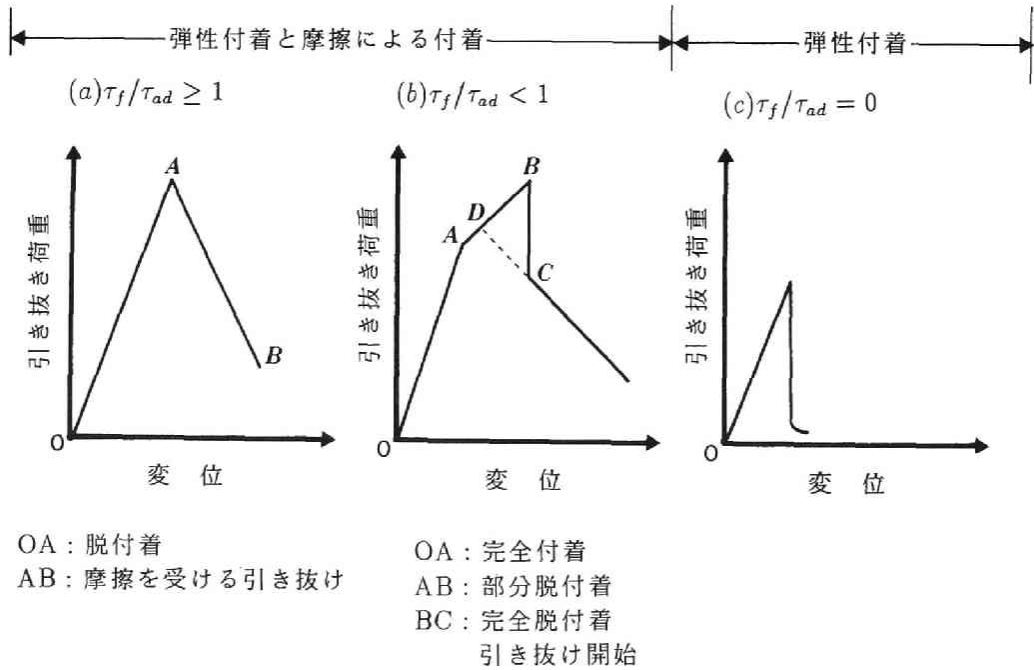


図 5.13 τ_f/τ_{ad} の変化にともなう引き抜き荷重-変位曲線の変化 [45]

が進行したことを示すような鋸刃状の曲線は認められない [44]。しかし、これは最大荷重に到達するまで脱付着が生じないということを示すものではない。なぜならば、部分的な脱付着が発生しても、その面に作用する摩擦力によって荷重の低下が補償されている可能性があり、脱付着界面には弾性せん断付着強度に匹敵する摩擦力が作用しうるとは上述の劇的な脱付着の発生以後も引き抜き荷重はかなりの荷重レベルを保持することからも明らかである。

引き抜き荷重-変位曲線の形状を決定するパラメータとしては、せん断遅れ理論によると繊維の埋め込み長さ、弾性付着せん断強度 (τ_{ad}) および摩擦せん断強度 (τ_f) の3つが挙げられる [17]。Gray [45] は τ_{ad} と τ_f の相対的な関係により引き抜き荷重-変位曲線の形状は図 5.13 に示すように3つのタイプに分類されることを理論的に示しており、図 5.12 に示した引き抜き荷重-変位曲線は $0 < \tau_f/\tau_{ad} < 1$ の場合、すなわち部分的に脱付着が進行する場合に相当することがわかるが、脱付着の発生を示す直線の勾配の変化する点は明確ではない。

一方、最大引き抜き荷重到達以前に部分的な脱付着が安定的に進展することは、Bijen & Stroeve [46] がレーザーホログラフィにより明らかにしている。彼らは鋼繊維のかわりに鋼板を用いて界面ひびわれの進展を観察しており、それによると、脱付着はかなり低い引き抜き荷重レベルにて発生し、最大引き抜き荷重時では埋め込み長さのほぼ全長にわたって脱付着が生じているようである。

したがって、式 (5.14) のひびわれ駆動力 P_b に最大引き抜き荷重を用いることは不適當であることが以上の理論的、実験的研究から明らかである。すなわち、最大引き抜き荷重を用いることはひびわれ進展の駆動力を過大評価することになる。

(2) P_b と dC/da の評価

前述のように、引き抜き荷重として測定される荷重は弾性付着による寄与と脱付着界面に作用する摩擦力の寄与の2つの成分からなる。Morrison ら [30] はこれら2つの成分は互いに独立しており、また界面ひびわれの先端ではグリフィスの規準が満足されている、さらに、脱付着界面に作用する摩擦応力は一定であるという仮定のもとに、以下の式を導いている。

$$P_t = P_b + P_f \quad (5.16)$$

$$P_t = (4\pi^2 r_f^3 E_f G_c)^{1/2} + 2\pi r_f b \tau_f \quad (5.17)$$

ここに、

P_t : 全引き抜き荷重

P_b : 弾性付着負担荷重

P_f : 摩擦力負担荷重

r_f : 繊維半径

E_f : 繊維の弾性係数

G_c : 界面領域の限界エネルギー解放率

b : 界面ひびわれ長さ

τ_f : 摩擦応力

式 (5.17) 右辺第 1 項はコンプライアンスに関する近似解 [28] を用いて (5.7) 式のグリフィス規準より導かれたものである。Morrison ら [30] は式 (5.17) が $b > 16R$ で成立することを有限要素法により検証しており、鋼繊維が劇的に脱付着するときは $b > 16R$ を満足することから、(5.17) 式により容易に限界エネルギー解放率が求められることを示した。本研究においては、コンプライアンスの変化率は実験的に求めるので、(5.17) 式をもとに、 P_b は次式により求めることとした。

$$P_b = P_{t,max} - \pi dl_{f,net} \tau_f \quad (5.18)$$

ここに、

$P_{t,max}$: 最大引き抜き荷重

$l_{f,net}$: 正味埋め込み長さ

τ_f は一定であると仮定しているため、その値は劇的な脱付着発生後の荷重-変位曲線の勾配もしくは曲線下の面積により求められる。しかし、図 5.12 に示した最大引き抜き荷重後の荷重-変位曲線の勾配が引き抜き変位にともない変化することからもわかるように、 τ_f は引き抜き過程において一定の値が保持されるわけではない。これは実際には、繊維とマトリックス間の接触により脱付着面は破壊されていくためである [6, 47]。式 (5.18) は最大引き抜き荷重時の弾性付着成分と摩擦力に着目したものであるため、式中の τ_f はその時点での値を用いなければならない。Morrison ら [30] および Shah ら [31] は Maage[48] のデータを用いて最大引き抜き荷重からかなり変位した後の曲線の勾配により τ_f を求めているが、本研究においては、界面の破壊を考慮して、最大引き抜き荷重時の変位から比較的小さな変位 0.1mm までの荷重-変位曲線下の面積から評価するものとした。このようにして求めた摩擦応力を表 5.5 に示す。 τ_f が求められると、 P_b は式 (5.18) により容易に求められ、その値を表 5.6 に示す。

P_b の変動は比較的大きいが、この変動の範囲は通常の引き抜き試験に対して報告されている範囲と大きく異なるものではない [49]。

表 5.5 平均付着強度 (τ_{mean}) と摩擦応力 (τ_f)

シリカフェーム 置換率 (%)	材令 (日)	強度 (kgf/cm ²)	切欠き長さ (mm)		
			5	10	15
0	14	τ_{mean}	9.49	10.51	14.79
	14	τ_f	4.49	4.49	8.57
	28	τ_{mean}	15.91	17.03	20.81
	28	τ_f	9.69	10.51	12.24
10	14	τ_{mean}	10.40	10.81	14.28
	14	τ_f	8.77	8.06	10.91
	28	τ_{mean}	17.44	20.20	25.60
	28	τ_f	10.71	15.31	17.14
20	14	τ_{mean}	7.85	8.16	11.53
	14	τ_f	5.81	6.22	8.98
	28	τ_{mean}	20.09	19.99	28.05
	28	τ_f	17.03	17.65	26.21
0(モルタル)	28	τ_{mean}	12.85	14.38	18.16
	28	τ_f	7.96	8.57	12.44
10(モルタル)	28	τ_{mean}	21.32	25.30	30.29
	28	τ_f	20.71	22.03	24.89

表 5.6 式 (5.17) より求めた駆動力 P_b (W/C=55%)

埋め込み長さ (mm)	シリカフェーム 置換率 (%)	材令 (日)		切欠き長さ (mm)							
				5	10	15	20	25	30		
30	0	14	P_b (kgf)	2.00	1.88	1.54					
			変動係数 (%)	12	5	15					
		28	P_b (kgf)	2.26	2.08	2.02					
			変動係数 (%)	30	22	35					
60	0	28	P_b (kgf)	4.77	4.11	4.26	4.65	4.68	4.20		
			変動係数 (%)	14	17	10	18	13	10		
		30	10	14	P_b (kgf)	0.84	0.78	0.54			
					変動係数 (%)	14	32	20			
28	P_b (kgf)	2.36		1.60	1.49						
	変動係数 (%)	4		32	21						
30	20	14	P_b (kgf)	0.81	0.73	0.64					
			変動係数 (%)	41	28	29					
		28	P_b (kgf)	1.14	0.54	0.50					
			変動係数 (%)	39	24	31					

dC/da に関しては、界面ひびわれ長さにともない変化する可能性も考えられる。しかし、界面切欠き長さを非常に大きくして短い正味埋め込み長さで引き抜き試験を行うことは、供試体の作製や計測の面から、実際には不可能である。そこで、 dC/da については、劇的な脱付着の発生するまで一定であると仮定した。Morrison[30]、Shahら [31] は鋼繊維において繊維の埋め込み長さに対する界面ひびわれの長さの割合が約 20% 以上では dC/da は一定となることを有限要素法により明らかにしている。本実験においては、最初に導入した界面切欠きの長さ

は埋め込み長さが30mmの場合は17～50%、埋め込み長さが60mmの場合は8.3～50%である。劇的な脱附着は界面切欠きからさらにひびわれが進展したときに生ずるので、Shahら[31]の示した条件を満足していると考えられる。

5. 5 繊維の埋め込み長さ、繊維径および界面切欠き長さが界面領域の破壊靱性におよぼす影響 [43]

水セメント比が55%の普通セメントペーストをマトリックスとして、埋め込み長さが30および60mmの鋼繊維の引き抜きを行ったときのコンプライアンスと界面切欠き長さの関係を図5.14に示す。コンプライアンスは界面切欠き長さの増大とともに直線的に増大しており、切欠き長さが長くなると鋼繊維は引き抜け易くなることがわかる。また、コンプライアンスは埋め込み長さが30mmの場合の方が60mmの場合よりも大きく、その切欠き長さにもなう変化率 dC/da も埋め込み長さ30mmの方が大きくなっている。Stang & Shah[27]らのモデルにおいては、 dC/da は繊維の断面積と弾性係数により一意的に定められるが、本実験結果では dC/da は埋め込み長さによって異なる。

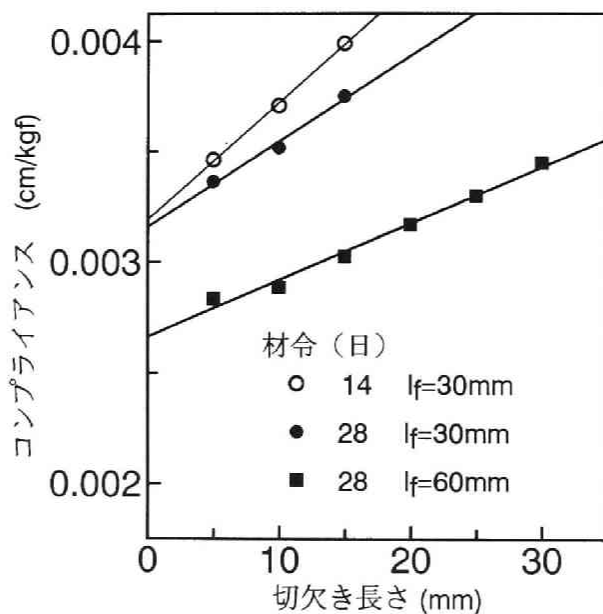


図 5.14 コンプライアンスと切欠き長さの関係
(普通セメントペースト, $W/C=55\%$)

図 5.15 はそれぞれの埋め込み長さに対する界面領域の限界エネルギー解放率 (G_{IIc}) を示したものである。埋め込み長さが30mmの場合は限界エネルギー解放率は切欠き長さの増大と

ともに減少していくが、埋め込み長さが60mmの場合は、切欠き長さによらずほぼ一定の値を示している。また、限界エネルギー解放率は材令14日から28日の間に若干の増大が認められる。また、図5.16は繊維径の変化が界面領域の限界エネルギー解放率に及ぼす影響を示したものであるが、いずれの切欠き長さにおいても、繊維径が0.5mmと0.6mmではほぼ等しい限界エネルギー解放率を示しており、0.1mm程度の直径の相違の影響はないと考えられる。これらの結果より、実験的に限界エネルギー解放率を求めると、わずかな繊維径の影響は現れないが、その値は同じマトリックス中であっても鋼繊維の埋め込み長さや切欠き長さによって異なり、界面の特性を表す一定の材料特性値にならないことがわかる。

図5.15の限界エネルギー解放率を正味の埋め込み長さ、すなわち、埋め込み長さから界面切欠き長さを差し引いた長さに対してプロットすると、図5.17のようになる。限界エネルギー解放率は正味埋め込み長さが35mmまでは正味埋め込み長さとともに増大していくが、その後の正味埋め込み長さの増大にとまらぬ変化は小さい。本研究において対象とするひびわれは鋼繊維-マトリックス界面に沿ったモードIIの付着破壊ひびわれであり、その進行は繊維の全付着部が脱付着した時点で終了する。したがって、正味の埋め込み長さはいわゆるリガメントに対応している。よって、図5.17は、一般のコンクリートのモードIの破壊のように、破壊靱性値はリガメント長さに依存したものであることを示している。

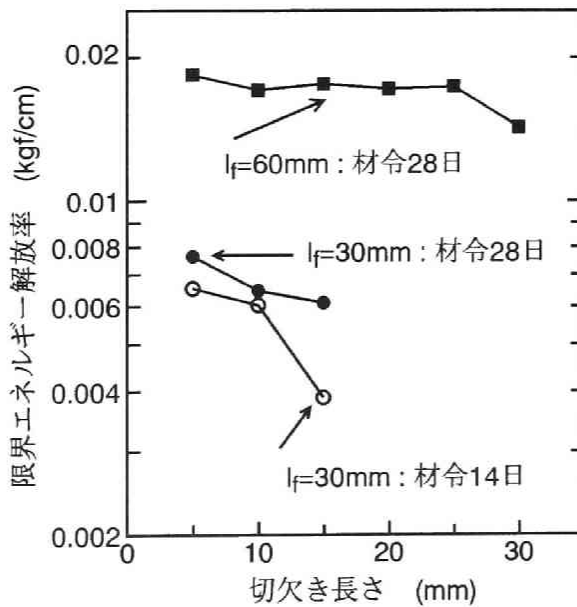


図 5.15 普通セメントペーストにおける界面領域の限界エネルギー解放率

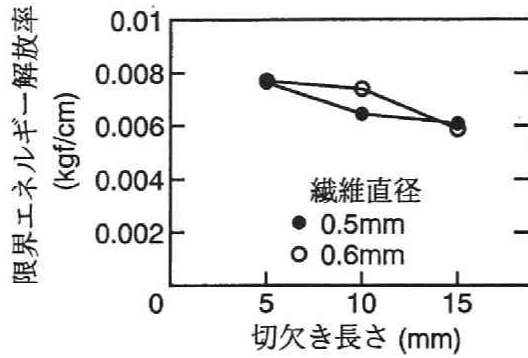


図 5.16 繊維の直径が界面領域の限界エネルギー解放率におよぼす影響

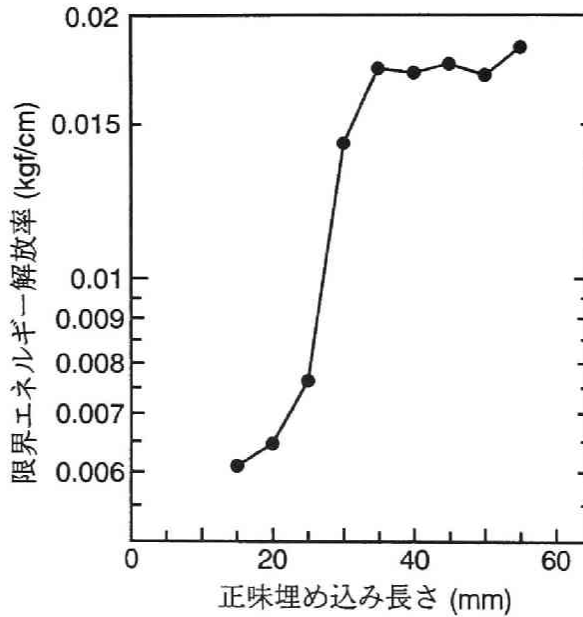


図 5.17 限界エネルギー解放率の正味埋め込み長さにもなう変化

本研究にて、限界エネルギー解放率を計算する場合、コンプライアンスの変化率 dC/da は埋め込み長さが等しいならば、切欠き長さによらず一定である (図 5.14)。したがって、式 (5.14) より、限界エネルギー解放率が正味の埋め込み長さにより増大することは、正味の埋め込み長さが大なるほどひびわれ進展の駆動力としての P_b が大きくなることを意味している。ひびわれは界面におけるせん断応力とそのせん断強度 (τ_s) に達したときに発生、進展すると考えられ、同じ繊維-マトリックス系においてはせん断強度は等しいと考えられる。したがっ

て、正味埋め込み長さの大きいものほど駆動力が大きくなるのは、劇的な脱付着の発生時の弾性付着長さが正味埋め込み長さの長いものほど長くなることを示している。これを図 5.18 を用いて説明すると、劇的な脱付着発生時においては、界面切欠きの前方に脱付着を生じた領域が存在し、さらにその前方に弾性付着領域が存在する。この場合、正味の埋め込み長さの長いものほど図 5.18 中に示した弾性付着を保持している部分の長さが長くなり ($x_{b1} > x_{b2}$)、結果として、弾性付着を保持している部分の引き抜き荷重への寄与が $P_{b1} > P_{b2}$ になると考えられる。Lowrence [17]、Gopalaratnam & Shah [18] らのシアラグ理論に基づいたモデルによると、劇的な脱付着の発生する最大引き抜き荷重時においてまだ弾性的な付着を保持している部分の長さは、界面のせん断強度と脱付着界面の摩擦せん断応力の比によって一意的に定められ、同じ繊維-マトリックス系においては、埋め込み長さによらないことになる。したがって、本実験において得られた結果はシアラグ理論とは矛盾する。以下において、このような矛盾が生じた原因について考察する。

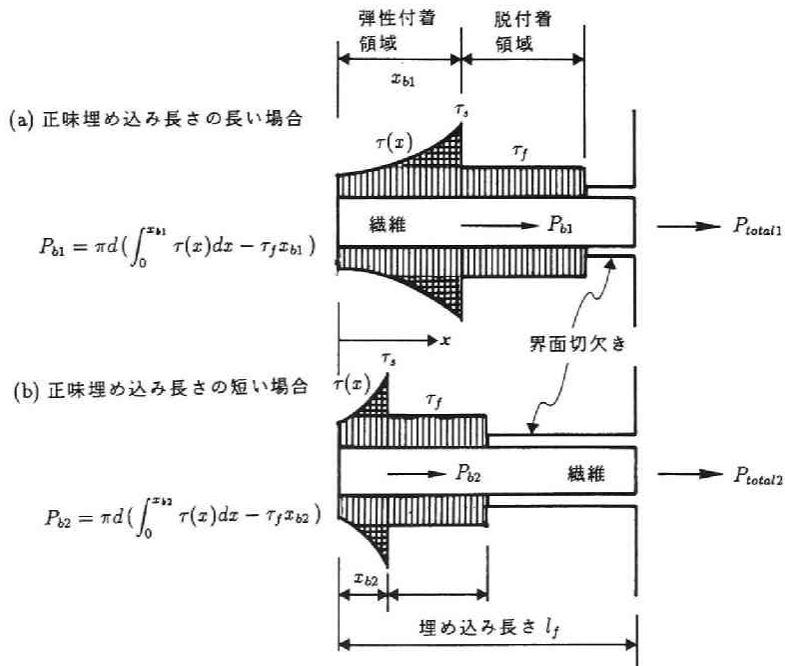


図 5.18 実験結果より推定される劇的な脱付着発生時の界面の応力分布

(a) 摩擦応力一定の仮定の影響

式 (5.16) においては、脱付着部の摩擦により負担される荷重と付着部において負担される荷重は完全に独立しており、摩擦応力は同じ繊維-マトリックス系では繊維の埋め込み長さによ

らず、脱付着界面において一定であることを仮定している。しかし、実際には、表 5.5 に示すように、摩擦応力は必ずしも一定の値とはならず、正味埋め込み長さが短くなると摩擦応力は大きくなる傾向が認められる。これは、脱付着を生じた界面においてはその後の繊維のすべりを受けることになるが、脱付着界面の繊維とマトリックスの接触により脱付着界面領域が破壊されていき (5.10 節参照)、摩擦応力が低下していくためと考えられる [47]。これをシアラゲ理論に基づいて考えると、摩擦応力の低下により最大引き抜き荷重時の弾性付着長さが増大して、駆動力の P_0 が大きくなることになる (図 5.18)。結局、Bartos[5] が示しているように、摩擦負担荷重の最大引き抜き荷重への寄与は埋め込み長さが短くなると小さくなり、ある埋め込み長さ以下では摩擦力の寄与はなく、全埋め込み長さにわたって弾性的な付着が保持されている状態にて、全界面が劇的に脱付着する。よって、単一繊維の引き抜き試験から限界エネルギー解放率を評価しようとする場合は可能なかぎり埋め込み長さは短くすべきであるが、実際にこれを行うことはかなり困難である。

(b) 破壊進行領域の影響

モード I のコンクリートの破壊を考えた場合、巨視的に開口しているひびわれの進展に先だって、そのひびわれ先端の前方に微細なひびわれが累積して発生している破壊進行領域が存在することが知られている。この破壊進行領域の形成はコンクリートの破壊力学パラメータを決定する場合において重大な影響を及ぼし、一般には、破壊進行領域の形成される領域であるリガメント長さが大きくなるにつれて、コンクリートの破壊靱性 G_c が増大することが知られている [50]。前述のように、単一繊維の引き抜き試験においては、繊維の正味埋め込み長さがリガメントに相当すると考えて、このような微視的なモード II の破壊についても破壊進行領域の形成を考えるならば、正味埋め込み長さの短い場合は劇的な脱付着時において破壊進行領域が大きく成長しており、多数の微細なひびわれが発生しており、伝達されるせん断応力も小さくなっていることが考えられる。したがって、正味埋め込み長さの短いものほど限界エネルギー解放率は小さくなることが考えられる。

5. 6 セメントペーストマトリックスの水セメント比が界面領域の破壊靱性におよぼす影響

マトリックスの水セメント比の変化がインクルージョンである骨材や繊維との付着強度に及ぼす影響はこれまでも数多く検討されてきているが、その結果は水セメント比の変化が付着強度に及ぼす影響は圧縮強度ほどは明確ではないといわれている。Gray & Johnston[45] は鋼繊維の付着にモルタルマトリックスの水セメント比と骨材/セメント比が及ぼす影響を明らかにしている。彼らによると、鋼繊維の付着強度はモルタルの水セメント比の低下にともない

増大するような傾向は認められるものの、それは必ずしも統計的に意味を持つ程度のもではなく、また、その傾向も骨材/セメント比により異なるとしている。また、Bentur, Gray & Mindess[51] はコンクリートの圧縮強度と鋼繊維の付着強度は無関係であるが、まだ固まらないコンクリート中の水分量が増すと付着強度は低下することを示している。これについては、Benturら [51] はまだ固まらないコンクリートにて生ずるブリージングのために、繊維マトリックス界面領域に多孔質な領域が形成されるためであるとしている。すなわち、Grayら [45] も指摘しているように、コンクリート中の骨材や繊維の表面積に対する水分量を低下させてブリージングに起因する多孔質領域が緻密化されるならば、付着強度は増大することになる。Wei, Mandel and Said[52] らは水セメント比の変化により鋼繊維マトリックス界面領域に形成される水膜の厚さが変化し、これが繊維の付着強度に影響を及ぼすとの仮定のもとに、2、3の水セメント比における繊維近傍の微小硬度測定を行っている。彼らの結果によると、水セメント比の低下とともに、繊維まわりの弱点領域、すなわち繊維の影響を受けない領域 (bulkセメントペースト) よりも微小硬度の低い領域の厚さが減少すると同時に、その領域における微小硬度値自体も増大して付着強度は増大する。このことは、繊維の引き抜き試験においても、繊維マトリックス実界面から離れた多孔質領域において破壊が生ずることを示しており、Benturら [51] が繊維の引き抜き試験においては、付着破壊は実界面にて生ずるとしているのとは異なる。

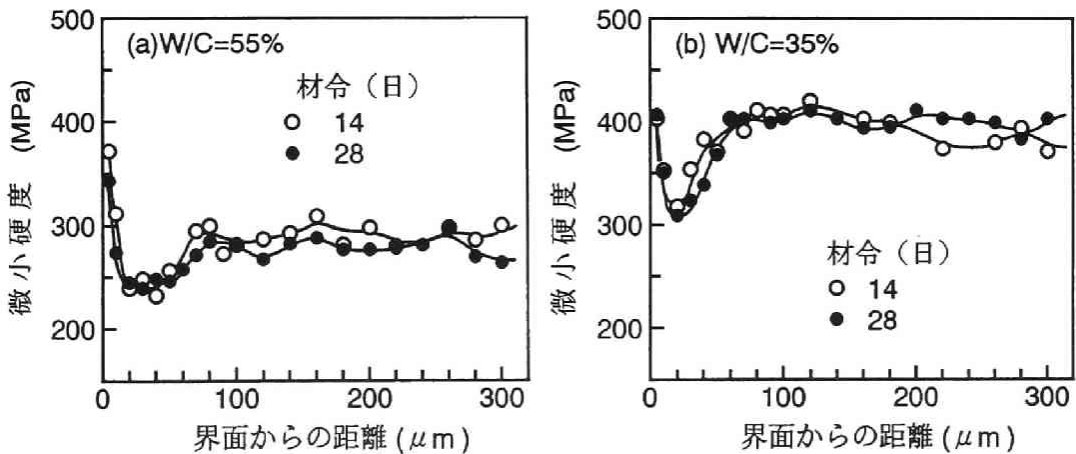


図 5.19 鋼繊維-普通セメントペースト界面における微小硬度分布

図 5.19 は水セメント比が 0.55 と 0.35 の普通セメントペースト中の鋼繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布を示したものである。界面からの距離にともなう微小硬度の変化は、Weiら [52] が示したものと同様であり、微小硬度はまず界面からの距離にとまない低下し、最

小値を示す多孔質領域に達し、その後は徐々に増大して bulk セメントペースト相に達するとほぼ一定の値となる。水セメント比を低下させると、bulk セメントペースト領域の微小硬度が増大するだけでなく、繊維近傍の多孔質領域の微小硬度も増大し、さらには、この多孔質領域の厚さも減少することがわかる。これより、セメントペーストマトリックスの水セメント比の低下により、界面領域はより緻密なものとなることがわかる。

図 5.20 は水セメント比を変化させた場合の鋼繊維—普通セメントペースト界面領域の限界エネルギー解放率の変化を示したものである。図 5.19 の微小硬度分布から推定されるように、限界エネルギー解放率は水セメント比の低下にともない増大している。特に、高性能減水剤を用いて水セメント比を 25% までに低下させると、限界エネルギー解放率は水セメント比が 55% の場合の約 2 倍に達する。

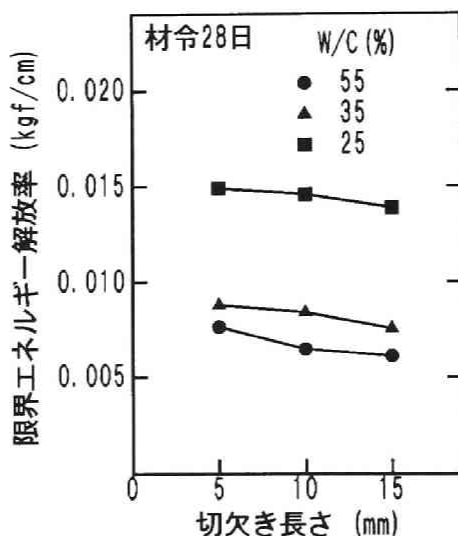


図 5.20 水セメント比の変化にともなう限界エネルギー解放率の変化

セメントペーストの破壊靱性が水セメント比により影響を受けることは、その細孔組織の変化から説明されている [53]。すなわち、セメントペーストは微視的な見地からは、多孔質な材料であり、水セメント比が低下すると、硬化セメントペースト中の全細孔量が減少し、また、最大細孔径も減少する。セメントペーストが破壊する過程においては、セメントペースト中に孤立して存在する大きな径の細孔の周囲にて応力集中を生じ、最大径の細孔から発生したひびわれの成長により全体的な破壊にいたる [53, 54, 55]。また、大きな細孔から発生したひびわれのその後の進展は、その部分における水和反応生成物の密度により影響を受けるようであり [53]、この進展過程においては、未水和セメント粒子や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶はひびわれの進展を妨げるように働く [56, 57]。したがって、図 5.20 に与えられる結果より、鋼繊維—セメントペー

スト界面領域という局所的な領域においても、水セメント比の低減にともない最大細孔径が減少すると同時に、全細孔量が減少するような組織の形成により界面領域の限界エネルギー解放率が増大したと考えられる。

5.7 シリカフュームの混入が界面領域の破壊靱性におよぼす影響 [58]

シリカフュームは平均粒子径（約 $0.2\mu\text{m}$ ）が非常に小さく、かつ高いポゾラン反応性を有する鉱物質混和材であり、高強度コンクリートの作成に有効な材料である。しかし、シリカフュームを混入したセメントペーストの強度は普通セメントペーストの強度に比べて大きく増大するわけではない [37]。すなわち、シリカフュームの混入により力学的性質が改善されるのは、マトリックスとインクルージョンが存在するような系、つまり、モルタルやコンクリートにおいてである。このような系においては、シリカフュームの混入によりブリージングが減少し、さらには通常はインクルージョン相の壁効果 (wall effect) のためセメント粒子では十分に充填できないような空隙にシリカフューム粒子が侵入して界面領域を緻密に充填して、その結果、界面領域における細孔量を著しく減少させる [59]。このようなシリカフュームの混入にともなう界面領域の組織の変化は走査型電子顕微鏡観察により明かにされており、Bentur & Cohen [60] は骨材とセメントペースト界面領域の観察を行い、シリカフュームを混入すると骨材-セメントペースト界面領域には多孔質な領域は観察されず本質的には骨材の影響を受けない bulk セメントペースト相との区別はないとしている。結局、シリカフュームを混入するとシリカフューム粒子による充填とポゾラン反応によってモルタルやコンクリートにおける構造上の弱点部である界面領域の強度が増大し、骨材の補強材としての機能が十分発揮され、モルタルやコンクリートの強度が増大すると考えられている。

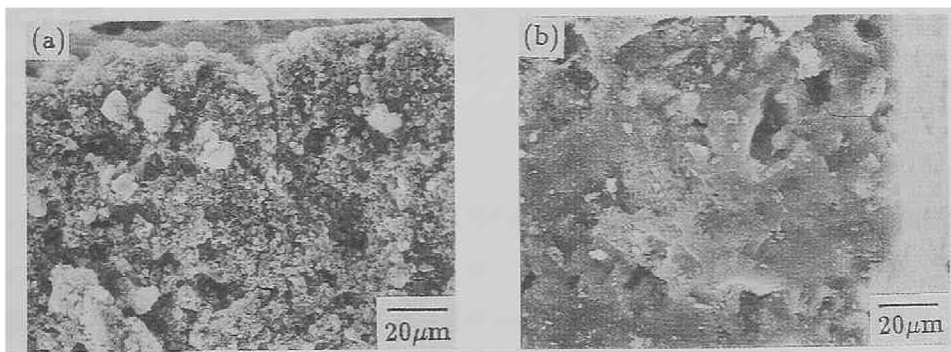


写真 5.1 鋼繊維-セメントペースト界面領域

(a) 普通セメントペースト (b) シリカフューム混入セメントペースト (シリカフューム 20%)

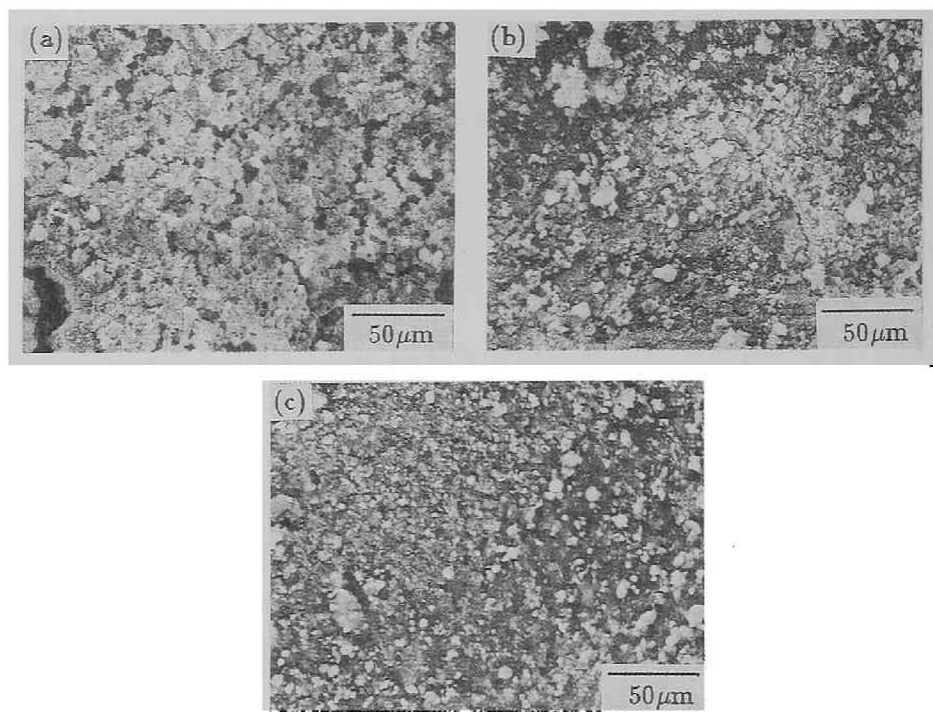


写真 5.2 鋼繊維とセメントペーストの剥離面

- (a) 普通セメントペースト (b) シリカフューム混入セメントペースト (シリカフューム 10%)
 (c) シリカフューム混入セメントペースト (シリカフューム 20%)

写真 5.1(a) および (b) は、それぞれ、普通セメントペーストおよびシリカフューム置換率 20% のセメントペースト中の鋼繊維-セメントペースト界面領域の SEM 像を示したものである。普通セメントペーストの場合は界面領域は明かに多孔質であるが、シリカフューム置換率 20% のセメントペーストの場合は界面領域の組織はかなり緻密であり、見かけ上は界面領域と bulk セメントペースト間の相違は認められなかった。

写真 5.2(a),(b) および (c) はそれぞれシリカフューム置換率 0,10 および 20% のセメントペーストに埋め込まれた鋼繊維を最大引き抜き荷重以後まで引き抜いた後の鋼繊維-セメントペースト剥離面の SEM 像を示したものである。シリカフューム置換率 0% の普通セメントペーストの場合 (写真 5.2(a))、剥離面は全面にわたって反応生成物 (C-S-H) に覆われているが、その反応生成物中には多くの空隙を含んでおり、多孔質な組織となっている。一方、シリカフューム置換率 10% の場合 (写真 5.2(b)) の剥離面には写真 5.2(a) のような種々の大きさの空隙は認められない。さらに、シリカフューム置換率 20% の場合 (写真 5.2(c)) の剥離面の SEM 像

は写真 5.2(a),(b) に比べて凹凸の少ない平滑な表面になっており、かなり緻密な組織であることがわかる。このような鋼繊維とセメントペーストの剥離面の走査型電子顕微鏡による観察からも、本実験におけるシリカフュームを混入した系における界面領域の組織が普通セメントペーストのそれとは大きく異なることは明かである。

シリカフュームの混入により緻密な界面領域が形成されることは、骨材などのインクルージョンとマトリックスの付着強度が増大することを意味しており、実際多くの研究者がシリカフュームの混入により骨材とセメントペーストの間の付着強度が増大すると報告している [61, 62]。骨材粒子も鋼繊維もセメント中においては安定な材料であると考えられ、その寸法のオーダーも同様なレベルであることを考えると、鋼繊維とマトリックス間の付着強度はシリカフュームの混入によって増大すると考えられる。実際、Soroushian & Bayashi[9] は、シリカフュームの混入により鋼繊維とマトリックス間の付着強度は増大するとしている。しかし、一方において、シリカフュームは鋼繊維とマトリックス間の付着を改善するものではないとする報告もあり [8]、シリカフュームが鋼繊維とマトリックスの付着におよぼす影響については必ずしも研究者間で意見が一致しているわけではない。

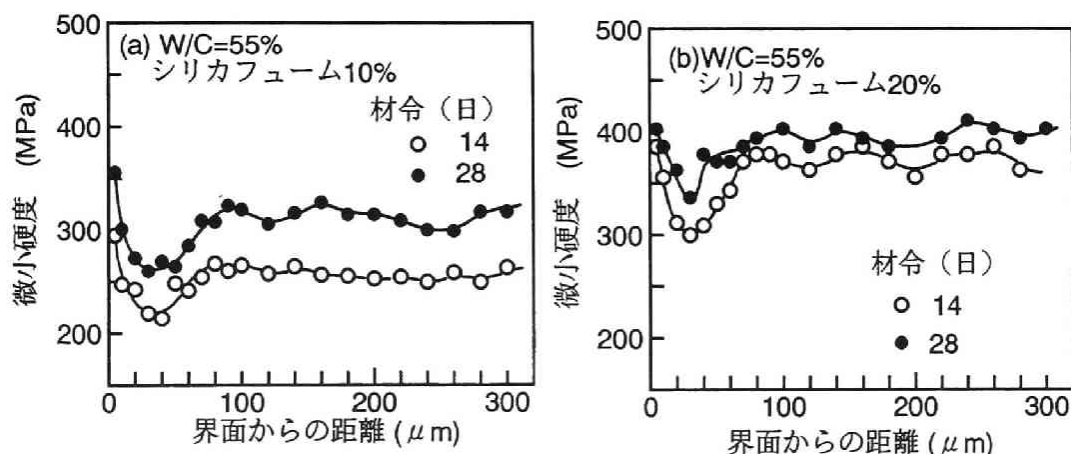


図 5.21 シリカフューム混入セメントペーストにおける界面領域の微小硬度分布

図 5.21 はシリカフュームを混入した場合の鋼繊維—セメントペースト界面領域の微小硬度分布を示したものである。図 5.19 の普通セメントペーストの場合と比較すると、シリカフューム置換率 10% の場合、材令 14 日においては界面領域全体の微小硬度値は普通セメントペーストのそれに比較して低い値を示しているが、材令 28 日では界面領域全体の微小硬度値は普通セメントペーストの場合よりも若干大きな値にまで増大する。また、置換率 20% の場合は、いずれの材令においても明らかに普通セメントペーストよりも高い微小硬度値を示し、界面隣

接部、多孔質領域および bulk セメントペースト領域のいずれにおいてもシリカフュームの混入により緻密な組織が形成されたことがわかる。ただし、このような緻密な組織においても、bulk セメントペースト相よりも低い微小硬度値を示す領域が存在すること、およびその領域の厚さは普通セメントペーストの場合と同程度であることに注意すべきである。このような領域の形成は前述のように、ブリージングとセメント粒子の充填の不足に起因すると言われているが、シリカフュームを混入した場合でもこのような領域が存在するのは、シリカフュームの混入によりブリージングは減少しても、まだ固まらない状態において鋼繊維表面に形成される水膜の厚さが変化しないこと、およびシリカフュームは界面領域におけるセメント粒子の分散、充填には影響をおよぼさないこと [59] によるものと考えられる。以上の界面領域の微小硬度分布図から、シリカフュームの混入により界面領域は緻密化されているので、Wei, Mandel & Said[52] が示したように鋼繊維の付着強度も増大することが期待される。

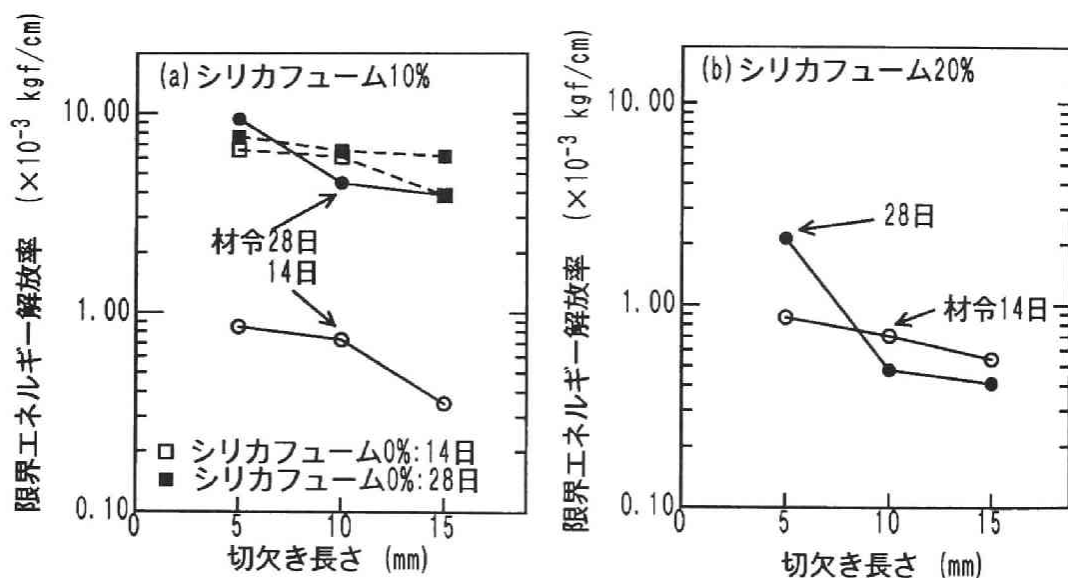


図 5.22 シリカフューム混入セメントペーストにおける界面領域の限界エネルギー解放率

図 5.22 はシリカフュームを混入した場合の鋼繊維-セメントペースト界面領域の限界エネルギー解放率を普通セメントペーストの場合のそれと併せて示したものである。いずれの置換率においても、材令 14 日においては、普通セメントペーストの場合のよりも限界エネルギー解放率は著しく小さい。シリカフューム置換率 10% の場合は、限界エネルギー解放率は材令 14 日から 28 日にかけて増大が認められ、普通セメントペーストの場合と同程度の限界エネルギー解放率に達する。しかし、シリカフューム置換率 20% の場合は、切欠き 5mm では材令 14

日から 28 日の間に限界エネルギー解放率は増大を示すものの、その値は普通セメントペーストの値に比較するとかなり小さく、切欠き 10,15mm では、逆に材令 28 日において限界エネルギー解放率は低下していることがわかる。すなわち、シリカフュームを比較的多量に混入すると、鋼繊維-セメントペースト間の界面領域の限界エネルギー解放率は低下するといえる。

以上のシリカフューム混入セメントペーストにおける限界エネルギー解放率の変化は、微小硬度分布から期待される結果とは異なる。このことは、シリカフュームの混入にともなう界面領域の組織変化により、界面におけるひびわれの伝播過程が普通セメントペーストの場合とは異なることを示している。そのようなひびわれの伝播過程と破壊靱性の関係については、界面領域に存在する 2 つの弱点部（第 4 章 4.5 参照）のいずれにおいて付着破壊が生ずるのかおよび界面領域の均質性の点より考察すると以下のようなものである。

(a) 多孔質領域において付着破壊が生ずると仮定した場合

シリカフュームをセメントペーストに混入すると、フィラー効果とポゾラン反応によりセメントペーストの細孔組織は変化する。この場合、セメントペーストの水セメント比が同じであるならば、全細孔量は普通セメントペーストの全細孔量と大きく異なるものではないが、シリカフュームの混入によって大きな径の細孔量は減少し、微細な細孔（ゲル孔）の量は増加する [63]。このような細孔の微細化という細孔組織の変化は、その系がインクルージョン相を持つようなときに顕著となることは Cheng-Yi and Feldman ら [64] によって明かにされている。彼らは 2、3 の水結合材比のモルタルについて、水銀圧入ポロシメータを用いて細孔径分布を測定しており、材令の進行にともない全細孔量は減少すること、および、 $97 \sim 0.175 \times 10^{-3} \text{nm}$ の範囲の径の細孔量がシリカフューム混入モルタルでは増大することを報告している。これについて、彼らは砂粒子-セメントペースト界面領域に析出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶とシリカフュームの反応のためであるとしている。この場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在していた部分には空隙が残される。一方、シリカフュームを混入すると、界面領域に析出する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶自体の量も減少する。結局、シリカフュームを混入することにより、界面領域は比較的粗い径の空隙が存在する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶粒の少ない均質な組織となる。前述のように、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶自身もひびわれの進展を妨げるように働くことから、シリカフュームを混入した場合の鋼繊維-セメントペースト界面領域の限界エネルギー解放率が普通セメントペーストよりも低下したのは、比較的粗い径の細孔の形成と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶粒が少なくなり、ひびわれが容易に進展しうるためであると考えられる。

(b) 実界面において付着破壊が生ずると仮定した場合

繊維が引き抜きを受ける際にはもう一つの弱点部である実界面付近にて付着破壊が発生すると仮定すると、鋼繊維の表面は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H よりなる 2 重膜 [51] のうちの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 層と接している。したがって、実界面にて界面ひびわれが発生すると、その進展を拘束するようなインクルージョンは存在しないことになり、容易にひびわれは進展することになり、破壊靱性は低下することが考えられる。

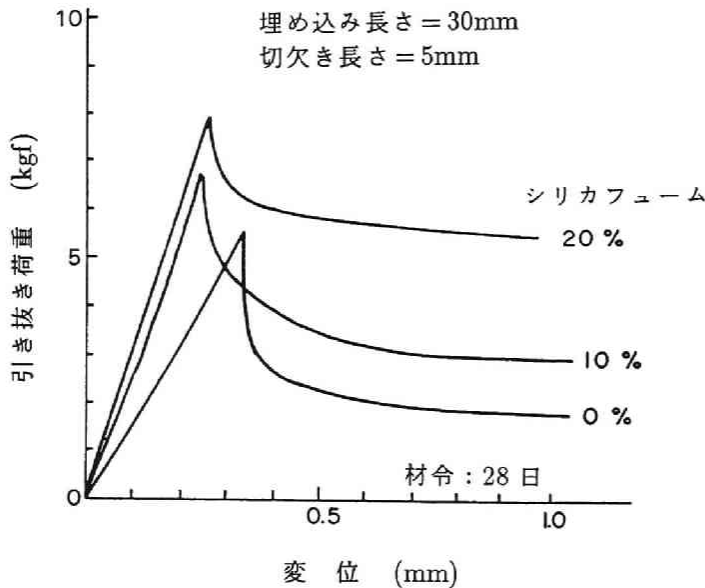


図 5.23 シリカフェームの混入にともなう引き抜き荷重-変位曲線の変化

表 5.5 に示したように、鋼繊維-セメントペースト間の平均付着強度はシリカフェームの混入により増大する。平均の付着強度は弾性付着と脱付着部の摩擦抵抗の両者の効果を含んでいる。シリカフェームの混入によって限界エネルギー解放率が低下することより、シリカフェームによって弾性付着強度の増大はなく、シリカフェームの混入は摩擦応力の増大をもたらしていると考えられる (表 5.5)。実際、引き抜き荷重-変位曲線においては、最大引き抜き荷重到達直後の荷重の低下量はシリカフェームを混入することにより小さくなっており (図 5.23)、完全に摩擦のみにて抵抗を受ける領域の荷重は普通セメントペーストの場合よりも大きな荷重を保持している。したがって、一般にシリカフェーム混入鋼繊維補強セメント系複合材料の強度やタフネスはシリカフェーム無混入の場合よりも大きくなることが報告されているが [9, 65]、これは脱付着界面における摩擦力の増大にともなう引き抜き仕事の増大が一因として考えられる。

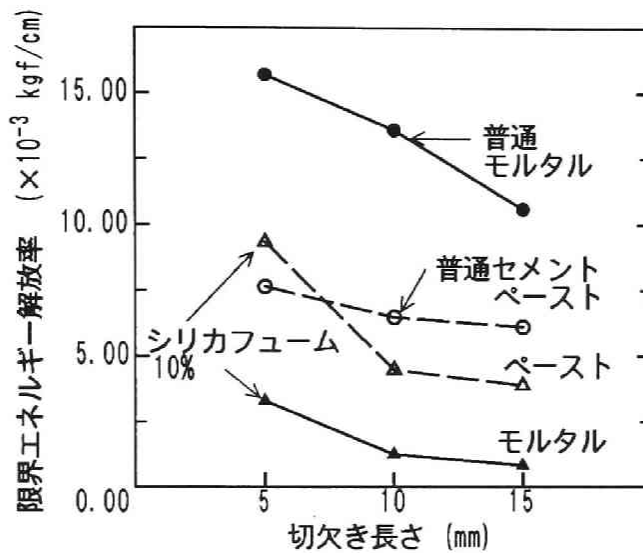


図 5.24 モルタルマトリックスとセメントペーストマトリックスにおける
界面領域の限界エネルギー解放率の比較

5. 8 細骨材の混入が界面領域の破壊靱性におよぼす影響 [58]

図 5.24 は鋼繊維-モルタル界面領域の限界エネルギー解放率を示したものであり、図中にはそれと対応するセメントペーストの場合の限界エネルギー解放率の値も示している。普通モルタルの場合は、界面領域の限界エネルギー解放率は普通セメントペーストの値に比べて著しく増大しており、ペーストの場合の約 2 倍の値を示す。一方、シリカフューム混入モルタルの場合は、界面領域の限界エネルギー解放率はシリカフューム混入ペーストよりも著しく低い値を示している。したがって、セメントペーストマトリックスの場合、シリカフューム置換率 10% では、シリカフューム混入の有無による限界エネルギー解放率の差は小さいのに対して、モルタルマトリックスではその差はかなり大きくなっている。

しかし一方において、表 5.5 に示したように、シリカフューム混入モルタルの平均付着強度と摩擦応力はシリカフューム混入セメントペーストのそれらよりも大きな値を示す。このように、普通セメントペーストマトリックスにおいては、細骨材の存在は界面領域の限界エネルギー解放率を増大させるが、シリカフュームセメントペーストマトリックスでは、逆に、細骨材の混入によって限界エネルギー解放率はかなり大きく低下する。しかし、シリカフュームセメントペーストマトリックスにおいても、平均付着強度と摩擦応力は細骨材の混入によって増大す

る。これらの結果より、砂粒子の混入は鋼繊維マトリックス界面領域の付着特性に大きな影響を及ぼすが、それによる影響はシリカフェーム混入の有無により全く異なることがわかる。

一般に、モードIの破壊を考えた場合、破壊靱性はセメントペーストよりもモルタルの方が大きくなる。このような破壊靱性の増大は、砂粒子の存在によりひびわれの進展が妨げられるためである。普通セメントマトリックスにて認められたモルタルにおける界面領域の限界エネルギー解放率の増大はこれらの骨材粒子の存在と粒子架橋により説明されるが、シリカフェームが混入された場合は骨材粒子がひびわれの進展を妨げるもの（アレスタ）としては有効に機能しておらず、界面領域においてひびわれが砂粒子-シリカフェーム混入セメントペースト界面を進行する際に必要とするエネルギーがセメントペースト中を進行する場合よりも小さく、ひびわれは容易に骨材界面を進行することが考えられる。この原因としては、前述のようにシリカフェーム混入モルタルにおいては、界面領域に存在する骨材粒子-セメントペースト界面領域に析出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶とシリカフェームが反応して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在していた部分には比較的粗い径の細孔が形成されることが挙げられる [64]。すなわち、シリカフェーム混入モルタル-鋼繊維界面領域には、鋼繊維-セメントペーストおよび骨材-セメントペースト界面領域のいずれにもボゾラン反応による粗い径の細孔が存在することになり、これが破壊靱性の低下に関係すると考えられる。

5. 9 本実験にて得られた限界エネルギー解放率と既往の報告値との比較

表 5.7 はこれまでに報告されている鋼繊維-セメントマトリックス界面領域の限界エネルギー解放率を示したものである。また、比較のために鉄筋や骨材との付着に関する限界エネルギー解放率も合わせて示している。Stang & Shah (表 5.7, No.1,2) [66, 27] は除荷-再載荷を行ってコンプライアンスの変化を求め、コンプライアンスの近似解を用いて [28] 計算している。Mandelら (表 5.7, No.3,4,5) [32, 33] は界面切欠き先端に特異要素を用いた有限要素解析から変位を求め、これから計算される応力拡大係数を介して限界エネルギー解放率を求めている。Morrison, Shah & Jenq (表 5.7, No.6) [30] は式 (5.17) から限界エネルギー解放率を計算しているが、コンプライアンスに関しては No.1,2 と同様に完全付着に関する近似解を用いている。Stang, Li & Shah (表 5.7, No.7) [67] および Li, Mobasher & Shah (表 5.7, No.8,9) [68] は繊維の引き抜きに関して限界エネルギー解放率を規準とした定式化を行い、その解析解として表中の値を報告している。

これらの既往の報告値と本実験にて得られた結果（普通セメントマトリックスにおいて約 4 ~ 20 N/m）を比較すると、普通セメントペーストおよびモルタルをマトリックスとしたいずれ

の場合においても、本実験にて得られた値の方が若干大きいようである。この原因としては、本実験にて導入された切欠き先端が鋭くないことが原因と考えられる。しかし、本実験にて得られた限界エネルギー解放率は鉄筋の引き抜き試験結果の有限要素解析により求められたモードIIの限界エネルギー解放率（表5.7, No.10）[69]や硬化セメントペーストのモードIの限界エネルギー解放率[56]および骨材面にセメントペーストを打設して作製したはりの曲げ試験から求められた骨材-セメントペースト界面領域のモードIの破壊靱性値（表5.7, No.11,12）[70, 71]と比較して大きく異なるものではない。また、本実験にて採用したコンプライアンス法により得られた破壊靱性の評価方法は、表5.5からも明らかなように、平均付着強度よりはマトリックスの配合の変化に敏感であり、かつ、付着の構成成分である弾性付着と摩擦応力の両者を考慮していることから、平均付着強度よりは適切な付着特性パラメータであると考えられる。

表5.7 限界エネルギー解放率 G_{IIc} に関する既往の報告値

No.		マトリックス	G_{IIc} (N/m)	備考
1	Stang & Shah	モルタル	12 ~ 42	水中養生、材令 56 日
2	Stang & Shah	モルタル	12 ~ 44	Naaman のデータ
3	Mandel & Said	ペースト	1.11	FEM
4	Mandel, Wei & Said	モルタル	3.96 ~ 7.20	FEM
5	Mandel, Wei & Said	ポリマーモルタル	23.1 ~ 31.1	FEM
6	Morrison, Shah & Jenq	モルタル	2.5	式(5.17)
7	Stang, Li & Shah		~15	解析 (LEFM)
8	Li, Mobasher & Shah	ペースト	2.01 ~ 6.86	解析 (LEFM)、材令 14 日
9	Li, Mobasher & Shah	ペースト	17.2 ~ 17.7	解析 (LEFM)、材令 28 日
10	Gylltoft	コンクリート	45	鉄筋-コンクリート界面
11	Hilsdorf & Ziegeldorf	ペースト	(0.5 ~ 35)	骨材ペースト界面 (モード I)
12	Alexander	ペースト	(7.5 ~ 28.3)	骨材-ペースト界面 (モード I)

5. 10 蛍光顕微鏡による界面領域および付着破壊進展過程の観察 [72]

蛍光顕微鏡は励起光を試料に照射して試料中の色素から発生する入射光よりも長い波長の光（蛍光）の像を観察するものである。特に、セメント系材料の薄片を作成してその組織の観察に蛍光顕微鏡を適用する方法はデンマークにおいて開発され、現在ではコンクリートの品質管理やコンクリート構造物の損傷原因の推定などに広く適用されている [73, 74]。この方法を鋼繊維-セメントマトリックス界面領域の観察に適用すると、例えば界面領域内の多孔質領域やブリージングによって生成された空隙部分には、容易に蛍光染料含有樹脂が侵入しうることから、その部分は明るい蛍光領域として観察される。また、繊維の引き抜きにともない脱付着や界面領域の破壊が進行すると、その部分は微細なひびわれの進展した領域であることから、その部分にも容易に蛍光染料含有樹脂が侵入するので、界面ひびわれの観察が可能である。

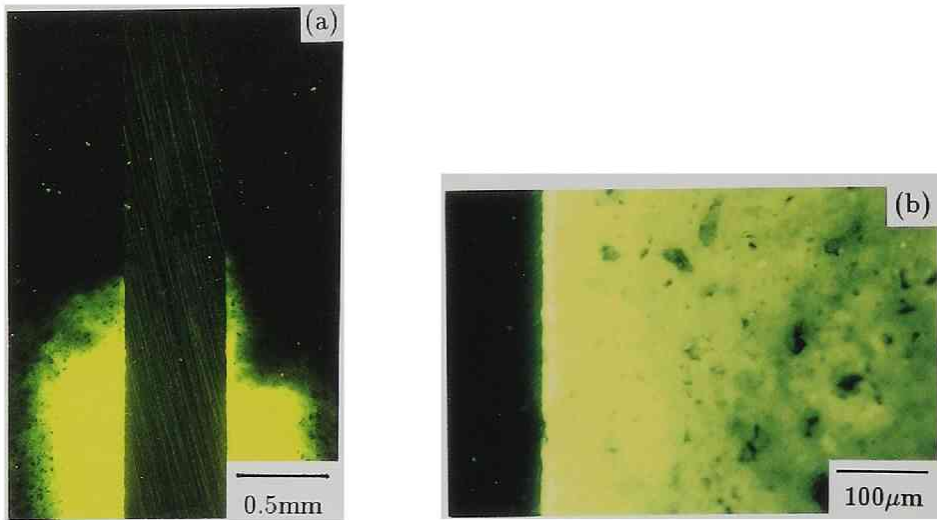


写真 5.3 繊維引き抜き前の鋼繊維—普通セメントペースト界面領域
 (a) 繊維方向：鉛直 (b) 繊維方向：水平

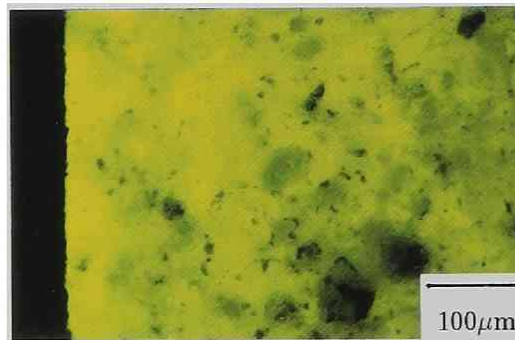


写真 5.4 セメントペーストが繊維に直接接する界面

(1) 鋼繊維—セメントペーストマトリックス間の界面領域

(a) 繊維の引き抜きを行う前の界面領域

写真 5.3(a) および (b) はそれぞれ繊維を鉛直にして、真空中でセメントペーストを打設した場合と繊維を水平にして大気中でセメントペーストを打設した場合の普通セメントペースト中の鋼繊維の引き抜きを行う前の界面領域を示したものである。繊維を鉛直にして真空中でセメ

ントペーストを打設した場合は、端部に導入した界面切欠き先端付近にわずかに蛍光度の高い領域が観察されるが、その他の部分には蛍光度の高い領域は観察されなかった（写真 5.3(a)）。これに対して、鋼繊維を水平にしてセメントペーストを打設した場合は、繊維表面に沿って蛍光度の高い領域が観察され、これはブリージングによって生成された空隙部分に蛍光染料含有樹脂が侵入したことによるものである（写真 5.3(b)）。さらにその空隙の外側には、bulk セメントペースト相よりも蛍光度の高い領域が観察され、これはその組織が bulk セメントペースト相に向かって緻密になっていくような bulk セメントペースト相に比べて多孔質である領域（遷移領域）に相当すると考えられる。この多孔質領域の幅は約 100 μm 程度であり、この結果は界面領域の微小硬度分布パターン（図 5.19）から推定される多孔質領域の幅と一致する。以上のようなブリージングに起因した空隙は繊維の付着特性に影響を及ぼすと考えられるが、この蛍光度の高い領域は繊維に沿って全界面にて観察されるわけではなく、セメントペーストが直接、鋼繊維に接触している部分も観察され（写真 5.4）、繊維の方向が打設方向に対して垂直な場合でも、繊維に隣接したブリージングによる空隙は不連続に形成されるといえる。

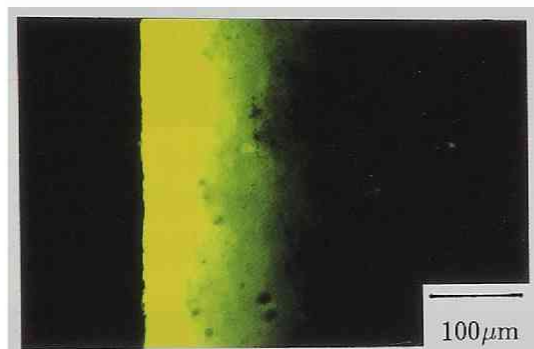


写真 5.5 繊維引き抜き前の鋼繊維-シリカフェーム混入セメントペースト界面領域

写真 5.5 は鋼繊維を水平にして大気中にて打設を行ったときのシリカフェーム混入セメントペースト中の鋼繊維-セメントペーストマトリックス界面領域を示したものである。この場合も、ブリージングに起因した空隙への蛍光染料含有樹脂の侵入による蛍光領域が繊維に沿って観察されるが、その幅は普通セメントペーストの場合（写真 5.3(b)）よりも狭くなっており、シリカフェームの混入によりブリージングは減少することがわかる。また、その外側の多孔質領域の幅も普通セメントペーストの場合よりも狭く、さらに、bulk セメントペースト領域の蛍光度は明らかに普通セメントペーストよりも低い。これらのことより、シリカフェーム混入セメントペーストの界面領域および bulk セメントペースト領域は普通セメントペーストに比

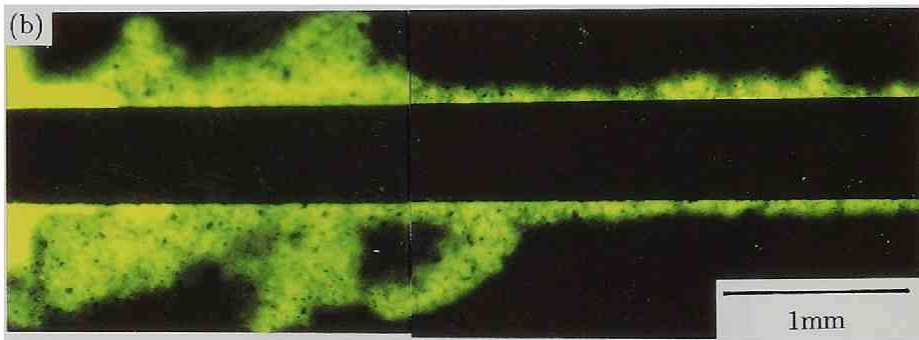
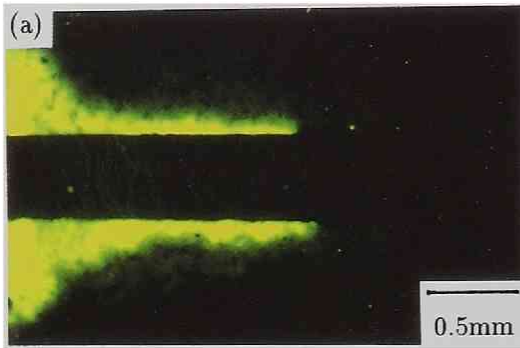


写真 5.6 鋼繊維の引き抜き過程における鋼繊維－普通セメントペースト界面領域
 (a) 引き抜き荷重 = 1.5kgf (b) 引き抜き荷重 = 3.0kgf

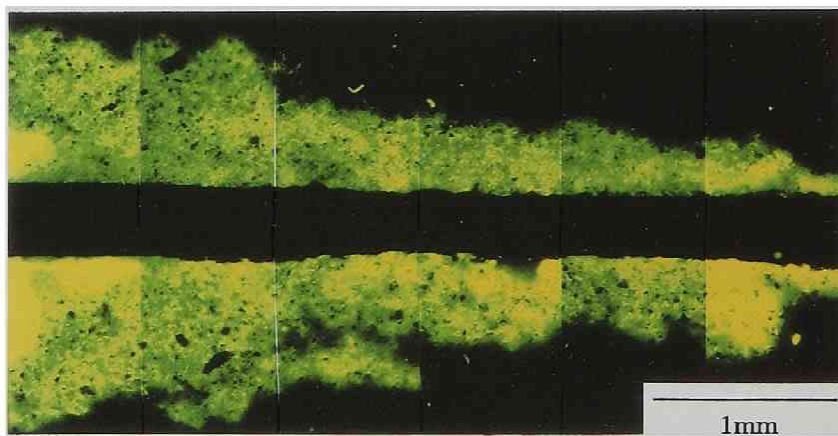


写真 5.7 鋼繊維の引き抜き過程における鋼繊維－シリカフューム混入セメントペースト
 界面領域

較して緻密な組織となっていることは明らかであり、これは図 5.19 にて示した微小硬度分布とも一致している。

(b) 鋼繊維の引き抜き過程における付着破壊の進展過程

写真 5.6 (a) および (b) はそれぞれ真空中で打設された普通セメントペーストから鋼繊維を 1.5 kgf および 3kgf の荷重レベルまで引き抜いたときの界面領域を示したものである。これらの荷重レベルは、予備実験により定めた最大引き抜き荷重に対してそれぞれ約 25% および 50% に相当する。したがって、図 5.23 に示した引き抜き荷重-変位曲線においては曲線の立ち上がり部の直線部分に相当し、劇的な脱付着発生以前の荷重レベルである。引き抜き荷重 1.5kgf の場合、界面切欠きの先端から約 1.5mm にわたってコーン状の蛍光領域が観察され、既に界面切欠き先端部に脱付着が発生していることがわかる。またこれより先には蛍光領域はほとんど認められなかった。引き抜き荷重 3kgf の場合は、界面切欠きの先端から約 2.5mm にわたって幅が約 500 μ m の大きな蛍光領域が観察され、その先には界面に沿って幅が約 100 μ m の蛍光度の高い帯領域が認められた。写真 5.7 はシリカフェーム混入セメントペーストから鋼繊維を同様にして最大引き抜き荷重に対して約 50% の荷重レベルまで引き抜いたときの界面領域を示したものである。正味埋め込み長さ 25mm のうちの引き抜き側から長さ約 4mm にわたって破壊領域を示す蛍光度の高いコーン状の領域が認められたが、それより先の部分には蛍光度の高い領域は観察されなかった。

5.4 節にて述べたように、最大引き抜き荷重の 50% の荷重レベルにおいては、脱付着領域と弾性付着を保持する領域の 2 つの領域が存在することが理論的に推定されている。Stang ら [66] は繊維の引き抜き過程における脱付着の進行長さに対して、界面のせん断強度を規準とする場合と界面の破壊仕事を規準とする場合の 2 つの方法により定式化して、引き抜き荷重と脱付着長さの関係を理論的に導いている。彼らによると、界面の破壊仕事を規準とした場合、引き抜き荷重と脱付着進行長さは以下の式によって関係づけられる。

$$P = qa + \left(\frac{q}{2\omega} + \sqrt{\left(\frac{q}{2\omega}\right)^2 + 2E_f A_f p \Gamma} \right)^{1/2} \tanh(\omega(l_f - a)) \quad (5.19)$$

ここに、

P: 引き抜き荷重

q: 脱付着界面に作用する摩擦によるせん断力 ($q = \tau_f p$)

a: 脱付着長さ

$\omega: \sqrt{\frac{k}{E_f A_f}}$

k: 界面のせん断剛性 (図 5.25)

E_f : 繊維の弾性係数

A_f : 繊維の断面積

p : 繊維の周長

Γ : 界面の破壊仕事

l_f : 繊維の埋め込み長さ

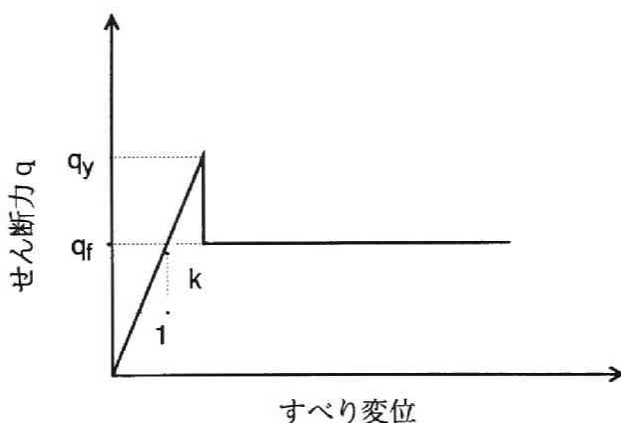


図 5.25 せん断応力—すべり関係

式 (5.19) は繊維の引き抜き特性を表すためには、弾性付着を保持している状態における界面のせん断剛性 k 、弾性付着を破壊するための単位面積当たりの仕事 Γ および脱付着発生後の界面の抵抗を表す摩擦せん断応力 τ_f の 3 つのパラメータが必要であることを示しているが、これらのうち、界面のせん断剛性を解析的に求める方法はなく、場合に応じて適宜仮定される。界面の破壊仕事を限界エネルギー解放率とし、さらに界面のせん断剛性をコンプライアンスから定めて、本実験結果の限界エネルギー解放率、摩擦せん断応力および界面のせん断剛性を式 (5.19) に代入すると、普通セメントペーストに埋め込まれた繊維の引き抜き荷重レベルと脱付着進行長さの関係は図 5.26 のようになる。Stang らの式によると、引き抜き荷重が最大引き抜き荷重の約 16% の荷重レベルに達するまでは界面は付着状態が保持され、脱付着長さは 0 となる。また、約 16% の荷重レベルにて発生した脱付着はその後の荷重の増大とともに進展していき、脱付着進展長さが約 23mm に達したとき、すなわち全界面の脱付着の終了する直前において最大引き抜き荷重を示し、完全脱付着時において引き抜き荷重は若干低下することになる。

一方、Bijen & Stroeven[46] はレーザーホログラフィ干渉を鋼板の引き抜き試験に適用して、その観察結果から以下のような引き抜き荷重—脱付着長さ関係式を提案している。

$$\alpha = \beta(1.60 - 0.60\beta) \quad (5.20)$$

ここに、 α と β はそれぞれ引き抜き荷重と脱付着進行長さを無次元化したパラメータであり、それらは以下のとおりである。

$$\alpha = P/P_{max}$$

$$\beta = a/l_f$$

P_{max} : 最大引き抜き荷重

この式を用いた場合の荷重レベルと脱付着進行長さの関係を図 5.26 に合わせて示す。Bijenらの式によると、繊維の脱付着は引き抜き荷重の載荷と同時に発生することになり、全界面が脱付着したときに最大引き抜き荷重となる。

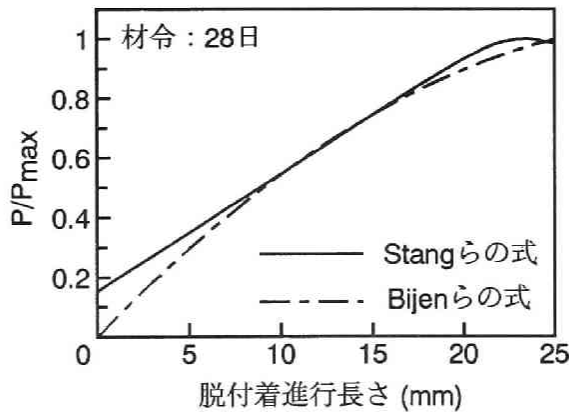


図 5.26 普通セメントペーストにおける引き抜き荷重レベルと脱付着進行長さの関係

図 5.26 より、本実験における最大引き抜き荷重の約 50% の荷重レベルにおいては、脱付着進行長さは Stang らの理論式を用いた場合も Bijen らの実験式を用いた場合も同様であり、その長さは約 9mm となる。したがって、脱付着部分と考えられる写真 5.6 に示した約 4mm の蛍光度の高い領域はこれらの式から求められる長さよりもかなり短い。界面の破壊仕事を規準とした Stang らの解析においては、マトリックスは繊維のまわりに存在を仮定した薄い層を除いて剛体であると仮定し、脱付着を生じた界面では外から加えられたエネルギーは、繊維のひずみエネルギー、摩擦による抵抗受ける繊維を引き抜くためのエネルギーおよびこの薄い層のひずみエネルギーとして消費されると仮定している。そして、外から加えたエネルギーからこ

これらのエネルギーと付着部分のひずみエネルギーとして貯えられるものを差し引いたエネルギーが脱付着の進展に消費されるとしている。しかし、実際には、マトリックスは剛体ではなく、また、写真 5.6 および 5.7 に示したように、脱付着の進展にともない比較的広範囲な領域が破壊されることから、その破壊のためにエネルギーが消費される。したがって、脱付着の進展に費やされるエネルギーは Stang らの解析において求められるエネルギーよりは小さくなると考えられ、その結果、蛍光顕微鏡観察において脱付着進展長さが短くなったものと考えられる。

写真 5.8(a) および (b) はそれぞれ普通セメントペーストおよびシリカフェウム混入セメントペーストから鋼繊維を劇的な脱付着発生以後（変位:1mm）まで引き抜いたときの界面領域を示したものである。いずれの場合も蛍光領域が全埋め込み長さにわたって観察され、すべての界面領域は付着破壊を生じた後であることがわかる。しかし、鋼繊維の埋め込み長さに沿った蛍光領域の幅の分布は両者において明らかに異なる。すなわち、普通セメントペーストマトリックスの場合は、載荷側の切欠き先端（左端）にて長さ約 1mm にわたって幅の広い蛍光領域が認められ、それより先の部分に存在する蛍光領域の幅は約数 10 ~ 300 μ m である。これに対して、シリカフェウム混入セメントペーストマトリックスの場合は、切欠き先端（左端）にて幅の広い蛍光領域が存在することに関しては普通セメントペーストの場合と同様であるが、それより先の部分においては、蛍光領域の幅は普通セメントペーストの場合よりも明らかに狭く、多くの部分においては実界面付近にすじ状の蛍光が観察されるだけである。引き抜き変位が 1mm であることを考えると、これらの全界面領域は繊維に対して摩擦力をおよぼしこれが繊維の引き抜きに抵抗していることになる。普通セメントペーストとシリカフェウム混入セメントペーストで蛍光領域の幅が異なるということは、表 5.5 および図 5.23 に示したように、引き抜き試験より求められた摩擦せん断応力の相違と良く対応している。すなわち、普通セメントペーストの場合は比較的広範囲にわたって界面領域が破壊されていることから、繊維のすべり時の界面のせん断剛性は低くなり摩擦せん断応力が小さくなる。これに対して、シリカフェウム混入セメントペーストの場合は、破壊されている領域が小さく、繊維-マトリックス間のすべり面に隣接して破壊されていない領域が存在するためにせん断剛性は高くなり、摩擦せん断応力が大きくなったと考えられる。さらに、写真 5.6 および 5.7 に示した弾性付着部分と脱付着部分がともに存在すると考えられる荷重レベルの界面領域と比較すると、弾性付着と脱付着の共存状態から全体にわたって完全に脱付着した状態への過程において、両セメントペースト間ではその破壊領域の拡大の程度が異なることがわかる。普通セメントペーストの場合は、弾性付着と脱付着の両者が存在する過程では、切欠き先端の大きな破壊領域の先に幅が数 10 μ m の蛍光領域が存在し、変位 1mm まで引き抜きを行った時点ではその蛍光領域の大きさはさらに拡大

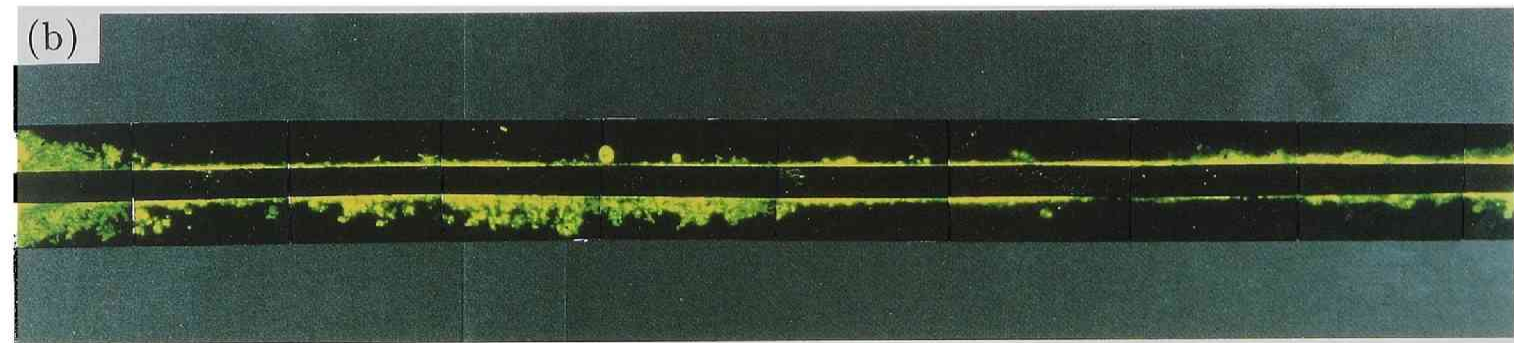
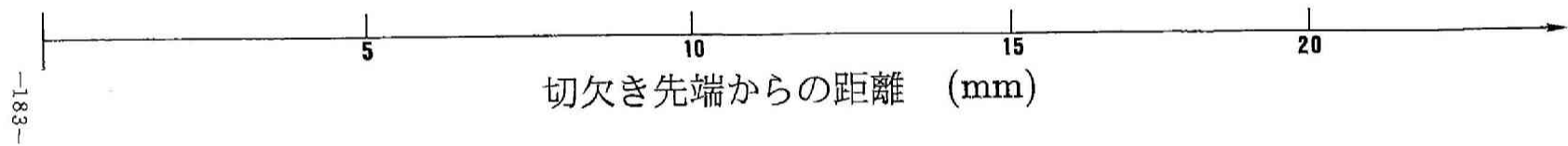
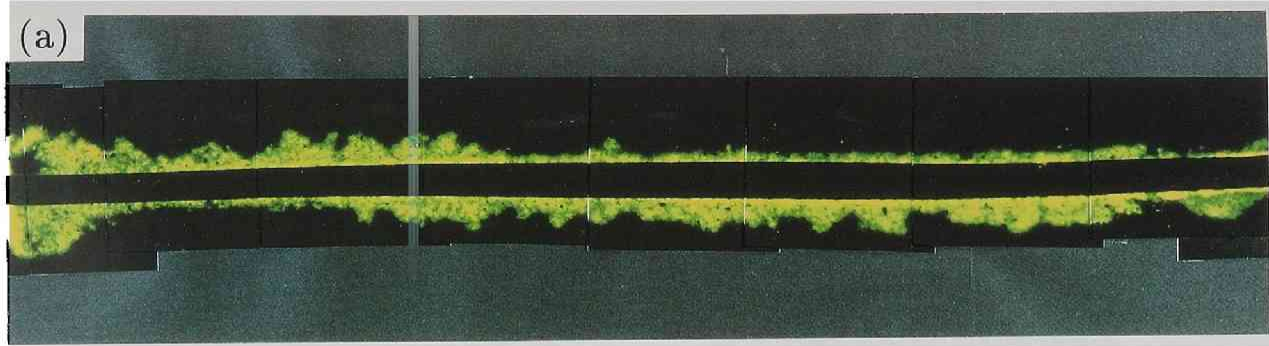


写真 5.8 劇的脱付着発生以後（変位 1 mm）まで引き抜いたときの界面領域
(a)普通セメントペースト (b)10%シリカフューム混入セメントペースト

している。これに対して、シリカフューム混入セメントペーストでは、弾性付着と脱付着の共存状態では切欠き先端のコーン状の蛍光領域の先には蛍光は観察されず、変位 1mm まで引き抜きを行っても蛍光領域の幅は狭いままである。このことは、シリカフュームを混入すると、界面ひびわれは普通セメントペーストよりも幅の狭い領域の破壊をともなって進展することを示唆している。

また、一方において、写真 5.9 に示すように、切欠き先端の蛍光領域の前方に実界面から離れた領域を繊維とほぼ平行に進展するひびわれが観察され、また、繊維軸方向と約 60° の角度をなして bulk セメントペースト相へ向かうようなひびわれも観察された。

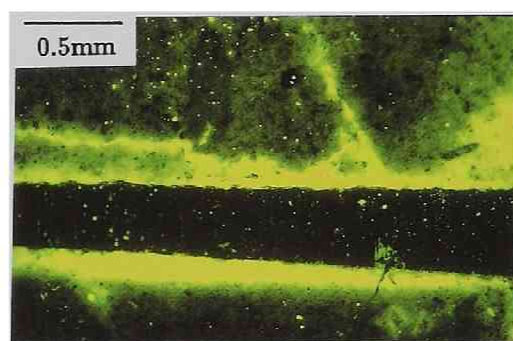


写真 5.9 実界面から離れた領域におけるひびわれの進展

繊維の引き抜き試験において、付着破壊がどの部位から発生し、それがどのように進展していくのかについては不明な点が多く、引き抜きに対して新たなモデルを考える前に、引き抜き過程にて生ずる現象を明らかにする必要性が指摘されている [75]。写真 5.3 および 5.6 の繊維の引き抜きを行う前後の界面領域を比較することにより、付着破壊は繊維の引き抜き側から進展していくと考えられるが、その過程はこれまで理論的に取り扱われてきたものとは異なるようである。すなわち、一般には、付着破壊は繊維-マトリックス実界面におけるせん断付着の破壊として取り扱われ、その進行も、界面に沿って直線的に進展すると考えられている。しかし、写真 5.6 および 5.7 に示したように、付着破壊の進行は引き抜き荷重の初期から繊維のまわりのある範囲の領域全体の破壊をともなうようであり、単純な実界面における剥離の進行ではない。また、すでに付着破壊を生じた領域内においてもその破壊領域の幅が異なるので、付着破壊を生じた領域において繊維に作用する摩擦応力も一定にはならないと考えられる。したがって、シアラグ理論 (5.1 節) や破壊力学モデル等に基づいて繊維の引き抜きを解析する場合において、脱付着領域では摩擦抵抗は一定であるとする点に関しても検討が必要となる

が、実際にこれを通常の繊維の引き抜き試験から推定することは困難である。さらに、引き抜きにともなう破壊領域の幅が繊維に沿って様ではないということは、付着破壊の進展は引き抜き荷重の増大にともない単調に進展するのではなく、载荷の初期においては導入された切欠き先端における応力集中により破壊は比較的広範囲な領域にまで達し、その後の繊維に沿う破壊領域は狭くなるということを示している。

以上のことより、繊維の引き抜き過程における付着破壊の進行過程は非常に複雑であり、ひびわれは繊維の引き抜き試験においても繊維マトリックス間の実界面を進展するとは限らないことがわかる。また、付着破壊にともなう破壊領域が界面領域のみならず bulk セメントペースト相の一部分にまで達することから、両者間の実界面および界面領域中の多孔質領域の強度だけで繊維の付着・引き抜き特性が決定されるのではなく、bulk セメントペースト相の一部までを含めた広範囲の領域の強度や微視的構造が付着破壊の進展に関係すると考えられる。

Struble ら [76] はピッカース圧子によってセメントペースト中に微細なひびわれを発生させ、それを走査形電子顕微鏡下で観察して、硬化セメントペーストの微視的構造とひびわれの進展機構について考察している。彼らによると、硬化セメントペースト中の組織は不均質であるために、ひびわれはジグザグ状に進展し、そのひびわれの進展中にさらにひびわれが分岐したり、そのひびわれの周囲にさらに微細なひびわれの発生をともなうことを明らかにしており、これがセメントペーストの靱性増大に関係するとしている。このような硬化セメントペースト中のひびわれの進展機構と、本実験における繊維近傍の比較的広範囲な領域が付着破壊の進展に関与していたことおよび普通セメントペーストとシリカフェーム混入ペーストではその破壊領域の幅が異なるということを考え合わせると、実験的に求めた界面領域の破壊靱性が両者において異なっていたことは以下のように考えられる。5.7 節にて考察したような微視的レベルにおける界面領域中の繊維-セメントペーストマトリックス実界面部と界面から数 $10\mu\text{m}$ 離れた多孔質領域という 2 つの弱点部と実際に付着破壊が発生した部位の関係およびその進展との関係は明らかではないが、普通セメントペースト中の界面領域にて発生したひびわれが局部的に高い水セメント比になっている界面領域中を進展する過程において、その界面ひびわれの前方に微細なひびわれの累積した領域が形成され、さらにその界面ひびわれは分岐を生じたりジグザグ状に進展することが界面領域の破壊靱性の増大に寄与する。これに対して、シリカフェームを混入した場合は、反応生成物が普通セメントペーストよりも微細になり、かつその組織が均質になるために不均質性に起因するような微細なひびわれの発生の度合いが普通セメントペーストの場合よりも小さくなり、さらに隣接した bulk セメントペーストの強度は大きいために多くのひびわれを発生させることができない。結果として、界面領域の破壊靱性の増大に寄与

すると考えられる微細なひびわれの累積した領域が小さくなり、かつひびわれの迂回や分岐も普通セメントペーストよりも幅の狭い領域に限られることになり破壊靱性は低下すると考えられる。

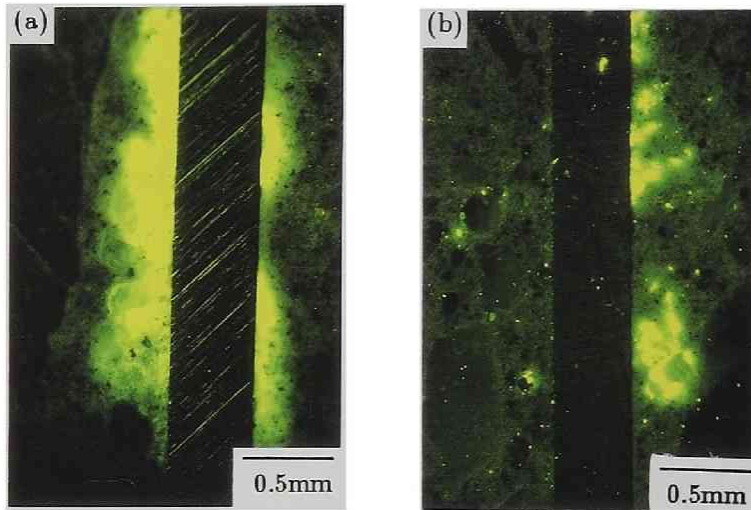
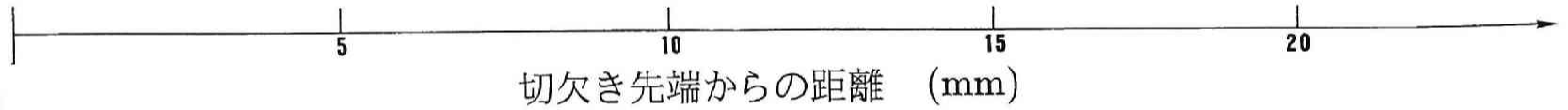
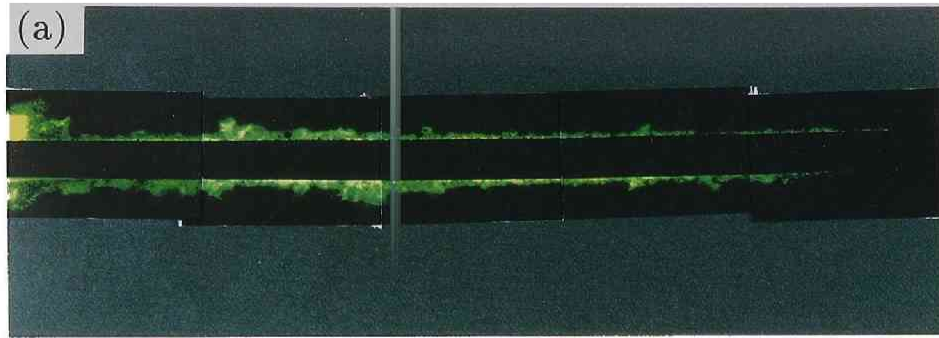


写真 5.10 繊維引き抜き前の鋼繊維－モルタルマトリックス界面領域
(a) 普通モルタルマトリックス (b) シリカフェーム混入モルタルマトリックス

(2) 鋼繊維－モルタルマトリックス界面領域

(i) 鋼繊維の引き抜き前の界面領域

写真 5.10(a) および (b) はそれぞれ繊維の引き抜きを行う前の普通モルタルマトリックスおよびシリカフェーム混入モルタルマトリックス中の界面領域を示したものである。この場合、鋼繊維を水平にしてモルタルマトリックスを打設していることから、ブリージングに起因すると考えられる多孔質な領域が形成されるため、繊維の引き抜き前に既に蛍光領域が観察される。しかし、界面領域に存在する骨材粒子により影響を受けるため、その蛍光領域の幅は界面に沿って一様ではない。また、その蛍光領域は全界面に沿って観察されるわけではなく、界面領域に点在するように分布している。この界面領域に点在する蛍光領域の幅と密度は普通モルタルマトリックスの場合とシリカフェーム混入マトリックスの場合では異なるようであり、シリカフェーム混入マトリックスの場合の方が蛍光領域の幅は小さく、その密度も小さいようである。このことより、モルタルマトリックスの場合も、シリカフェームの混入により界面領域は普通モルタルの場合よりも緻密に充填されていることがわかる。



-187-

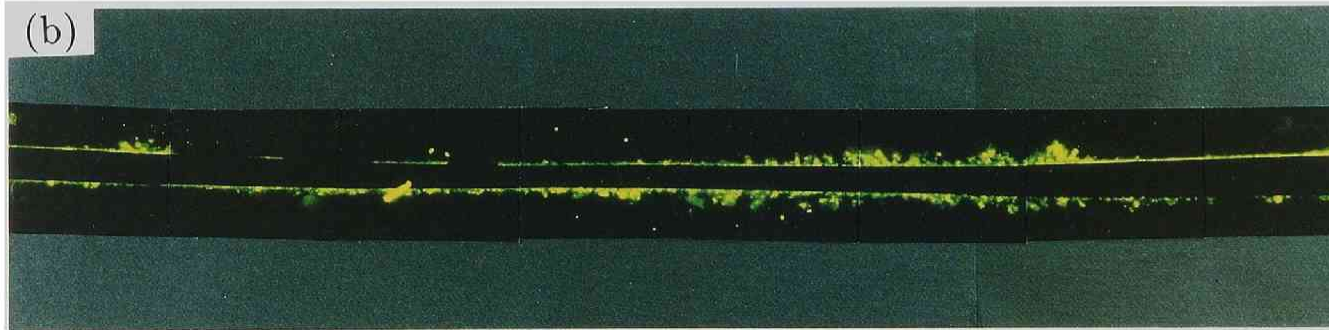


写真 5.11 劇的脱付着発生以後（変位 1 mm）まで引き抜いたときの界面領域
(a) 普通モルタルマトリックス (b) 10%シリカフューム混入モルタルマトリックス

(ii) 鋼繊維の引き抜き後の界面領域

写真 5.11(a) および (b) はそれぞれ鋼繊維を変位 1mm まで引き抜いたときの普通モルタルおよびシリカフェーム混入モルタルマトリックス中の界面領域を示したものである。普通モルタルマトリックスの場合、界面切欠き先端から約 5mm にわたって幅が 100 ~ 200 μm の蛍光領域が認められるが、その幅は切欠き先端からの距離にともない減少していくようである。一方、シリカフェーム混入モルタルマトリックスの場合はほぼ全界面にわたって蛍光が観察されるが、その領域の幅は普通モルタルマトリックスの場合よりも狭いようである。これらモルタルマトリックスにおける蛍光領域の幅と写真 5.8 に示したペーストマトリックスの場合を比較すると、普通セメントマトリックス系では、切欠き先端部の蛍光領域の幅はモルタルの場合もペーストの場合も同程度であるが、切欠き先端よりも離れた界面領域においてはモルタルマトリックスの場合、蛍光の幅は筋状となりペーストの場合よりも明らかに狭い。このような蛍光領域の幅がモルタルマトリックスにおいて小さくなる傾向はシリカフェーム混入系において顕著であり、シリカフェーム混入モルタルマトリックスにおいては繊維の引き抜きにともなう破壊領域の幅はかなり限られたものになることを示している。

モルタルマトリックスの場合は、前述のように繊維の引き抜きを行う以前から繊維-マトリックス界面には多孔質な領域が不連続に存在しているため、脱付着がどのように進行していくのかについては明らかではない。しかし、劇的な脱付着発生以後まで繊維の引き抜きを行っているにもかかわらず、付着破壊領域の幅がシリカフェーム混入モルタルではかなり小さいということは、界面領域の限界エネルギー解放率がシリカフェーム混入セメントペーストよりも低下していたことと対応するものと考えられる。すなわち、劇的な脱付着以後の破壊領域の幅が狭いことより、脱付着進行過程中的破壊領域の幅はさらにそれよりも狭いと考えられ、ほぼ実界面に近い領域にて脱付着が進行していると考えられる。換言すれば、シリカフェーム混入ペーストにて認められた破壊領域の大きさが制限される傾向が、シリカフェーム混入モルタルにおいてはさらに強く現れているといえる。このため、ひびわれの進展にともなう分岐や領域の破壊が生じなくなり、界面領域の限界エネルギー解放率は低下したと考えられる。界面領域近傍のシリカフェーム混入モルタルマトリックス中において界面ひびわれがほぼ界面に沿うように直線的になり、ひびわれの分岐等が生じなくなることについては以下のように考えられる。写真 5.12 に示すように、繊維の壁効果により砂粒子の充填が影響を受け、ひびわれの進展を効果的に拘束しうような大きな砂粒子は実界面近傍には存在せず、実界面近傍は微細な骨材粒子とセメントペーストからなる。この繊維の近傍から離れたところに存在する比較的大きな骨材粒子-セメントペースト界面領域がシリカフェームの混入により緻密化されていると考える

と、鋼繊維近傍の界面領域に隣接して骨材により強化された領域が存在することになる。この場合、界面領域にて発生したひびわれは比較的大きな骨材粒子を含んだ bulk モルタル側への進展が拘束されるため、結果として実界面に沿って進展することになる。ひとたび、実界面部付近に達したひびわれはひびわれを拘束する大きな骨材粒子のない均質な領域を進展することになる。このように考えた場合、セメントペーストに富んだ領域中の微細な骨材粒子界面においては5.7節にて述べたようなシリカフェームのポゾラン反応による微視的構造の変化 [64] を生じており、さらに骨材により補強された連続した bulk セメントモルタル相のために界面領域の破壊靱性の増大に寄与するような微細なひびわれを多く発生することができないために、界面領域の限界エネルギー解放率はシリカフェーム混入セメントペーストの場合よりも低下したと考えられる。



写真 5.12 界面領域における細骨材の分布状況

5. 1 1 短炭素繊維混入による鋼繊維の付着・引き抜け特性改善の意義

セメントマトリックスにシリカフェームを混入すると、鋼繊維-セメントマトリックス間の界面領域の限界エネルギー解放率は低下する。式 (5.19) よりこのことは低い引き抜き荷重にて脱付着が発生することを意味する。しかし、シリカフェームの混入により、脱付着界面に作用する摩擦せん断応力は増大する傾向があるので、結果としては、普通セメントマトリックスと同等かそれ以上の最大引き抜き荷重に達することが可能となる [66]。また、写真 5.8 および 5.11 にて示したように、シリカフェームの混入による限界エネルギー解放率の低下と摩擦応力の増大は、界面ひびわれの進行が比較的狭い領域を真直に進む傾向と破壊領域の幅が小さくなることから説明された。これらの事実を考え合わせると、シリカフェームを混入した場合における脱付着界面の摩擦応力の増大を保持したまま、限界エネルギー解放率も増大させることが

できれば鋼繊維の引き抜き吸収エネルギーを増大させることが可能であると考えられ、そのためには、界面ひびわれの進展を効果的に拘束したり、もしくは、界面ひびわれの進展にともない微細なひびわれを多く発生させることができれば、その目的は達せられると考えられる。すなわち、鋼繊維の引き抜きにより破壊する範囲は界面近傍のみならず、bulkマトリックスの一部分にまで達するのでマトリックスの強度と靱性を増大させることにより、鋼繊維の引き抜き吸収エネルギーは増大すると予想される。本節以下においては、以上のような観点より、界面領域の靱性の増大を目的として、鋼繊維補強モルタルのマトリックスに短炭素繊維を混入することを検討する。一般に、混成繊維補強（ハイブリッド補強）の場合、繊維の組み合わせとしては、弾性係数の高い繊維と低い繊維が用いられ、一方の繊維には強度の増大機能を負担させ、もう一方の繊維には初ひびわれ後のエネルギー吸収能の増大を負担させることを目的とする [77]。したがって、このような補強は完全な機能の分担を期待するものであるが、本節にて検討する炭素繊維の混入は界面領域を含めたマトリックス自体の靱性の向上とそれによる鋼繊維の引き抜き特性の変化を目的としているので、その基本的な考え方は従来のハイブリッド補強の場合とは異なるものである。本節以降においては、初めに短炭素繊維の混入が鋼繊維の付着・引き抜き特性に及ぼす影響を引き抜き試験により求められる限界エネルギー解放率と摩擦せん断応力の変化から明らかにする。さらにそのような鋼繊維の付着・引き抜き特性の相違が鋼繊維補強モルタルの力学的性質におよぼす影響を明らかにして、鋼繊維補強モルタルの高強度・高靱性化の一方法を提案する。

5. 1 2 短炭素繊維とシリカフェームの混入が界面領域の限界エネルギー解放率および摩擦せん断応力におよぼす影響

図 5.27 はモルタルマトリックスに炭素繊維およびシリカフェームを混入した場合の鋼繊維-モルタルマトリックス界面領域の限界エネルギー解放率を示したものである。この場合、モルタルには川砂を使用しているが、図 5.24 に示した豊浦標準砂を使用したモルタルにおける界面領域の限界エネルギー解放率と比較すると、普通モルタルおよびシリカフェーム混入モルタルにおいては、骨材の粒度が変化しても限界エネルギー解放率には大きな変化は認められず、シリカフェームを混入することによる限界エネルギー解放率の低下の傾向も同様である。図 5.27 より、普通モルタルに炭素繊維を混入すると、界面領域の限界エネルギー解放率は増大する傾向が認められ、特に、界面切欠き長さ 15mm の場合は、普通モルタルの約 2 倍の値を示す。また、炭素繊維とシリカフェームを同時に混入した場合は、シリカフェームによる限界エネルギー解放率の低下が抑制され、切欠き長さ 10mm 以上の場合は、最も大きな限界エネルギー解

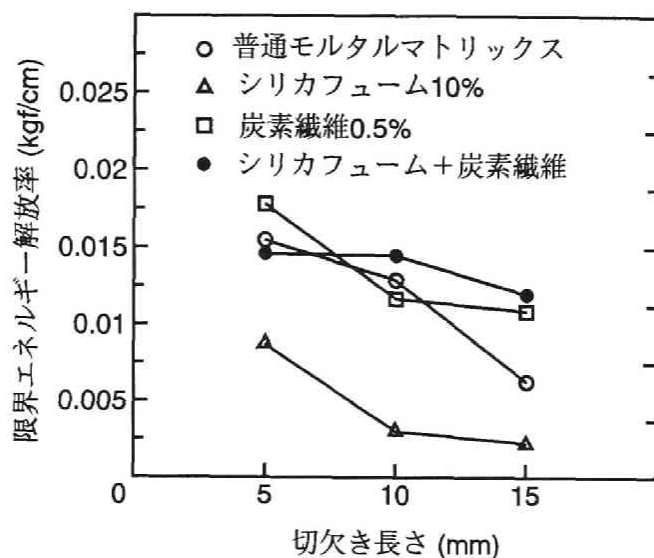


図 5.27 シリカフェームおよび炭素繊維の混入が界面領域の限界エネルギー解放率におよぼす影響

表 5.8 シリカフェームおよび炭素繊維の混入が脱付着界面の摩擦応力 (τ_f) におよぼす影響

マトリックス	切欠き長さ (mm)		
	5	10	15
普通モルタル	4.87	6.23	7.05
シリカフェーム混入	6.09	8.26	8.87
炭素繊維混入	12.01	10.9	12.9
シリカフェーム/炭素繊維混入	10.9	10.5	13.03

単位 : kgf/cm^2

放率を示すようになる。

表 5.8 はそれぞれのモルタルマトリックスから繊維を引き抜いたときの脱付着界面に作用する摩擦応力を示したものである。シリカフェームの混入により摩擦応力は普通モルタルの場合よりも大きくなる傾向は認められるものの、その増大の程度は豊浦標準砂を用いた場合 (表 5.5) ほど顕著ではない。また、炭素繊維を混入することにより、摩擦応力は著しく増大し、シリカフェームと炭素繊維を併用した場合もほぼ同様の値を示す。

以上の結果より、炭素繊維の混入は界面領域の破壊靱性を増大させるだけでなく、脱付着界面に作用する摩擦抵抗も増大させることになり、結局、鋼繊維の引き抜き過程における弾性付着を保持する過程および脱付着後のいずれの過程においても大きな抵抗力を発揮することになり、引き抜き吸収エネルギーを増大させることが可能であることがわかる。

5. 1 3 短炭素繊維とシリカフェームを混入した鋼繊維補強モルタルの力学的特性

前節にて述べたように、シリカフェームと短炭素繊維の混入により、鋼繊維-モルタルマトリックス間の界面領域の破壊靱性と脱付着界面に作用する摩擦応力は増大する。したがってそれらを混入したモルタルをマトリックスに用いた鋼繊維補強モルタルにおいては、鋼繊維の荷重負担能の増大と鋼繊維が脱付着した後の繊維のすべり過程における摩擦抵抗の増大により繊維の引き抜け吸収エネルギーが増大し、結果として鋼繊維補強モルタルのタフネスは増大することが期待される。しかし、実際には、短炭素繊維の混入は界面領域のみに対してなされているのではなく、マトリックス全体に短炭素繊維が混入されることから、少量の繊維量であってもマトリックス自体の強度および靱性が変化すると考えられる。鋼繊維補強モルタルが荷重を受けて変形していく過程においては、初めにマトリックス中に微細なひびわれが発生し、これが最終的には連結してマトリックスの初ひびわれとして観察される。そのような微細なひびわれが多数形成される荷重レベルにおいては、混入されている鋼繊維は繊維径が太くかつその間隔も離れているので、そのような微視的なひびわれの発生に対して効果的な補強材とはなりえない。しかし、繊維径の細い短炭素繊維を混入することはこのような微視的なひびわれが発生するレベルにおいて効果的な補強材となり、その結果マトリックス自体の強度および靱性が改善され [78]、これが鋼繊維補強モルタルのタフネスの増大に寄与することが考えられる。一方、一般にセメント系材料は高強度になるほどその破壊様式が脆性的になることが知られており [79]、したがって、シリカフェームの混入によりモルタルマトリックスの圧縮強度を増大させることは逆に靱性の低下をもたらすことが考えられ、このことが鋼繊維補強モルタルのタフネスに影響する可能性がある。以下においては、以上のような観点からシリカフェームおよび短炭素繊維の混入がモルタルマトリックス自体の力学的特性におよぼす影響と鋼繊維補強モルタルの力学的特性におよぼす影響とに分けて考察する。

(1) 短炭素繊維とシリカフェームの混入によるマトリックスの性質の変化

図 5.28 に炭素繊維およびシリカフェームを混入したモルタルの圧裂引張強度を普通モルタルと比較して示す。図 5.28 より、シリカフェームを混入することにより、圧裂引張強度は若干増大することがわかる。短炭素繊維を混入（繊維混入率:0.5%）した場合は、圧裂引張強度の増大は認められず、逆に若干低下する。すなわち、繊維混入率が 0.5% と低く、かつその繊維長が 3mm と最大骨材寸法よりも短く、さらに、炭素繊維はモルタルとの練り混ぜ過程にて破断すること [80] などにより、混入した短炭素繊維はモルタルマトリックスに対して強度の補強効果を有していないといえる。しかし、短炭素繊維とシリカフェームを併用すると、圧裂引

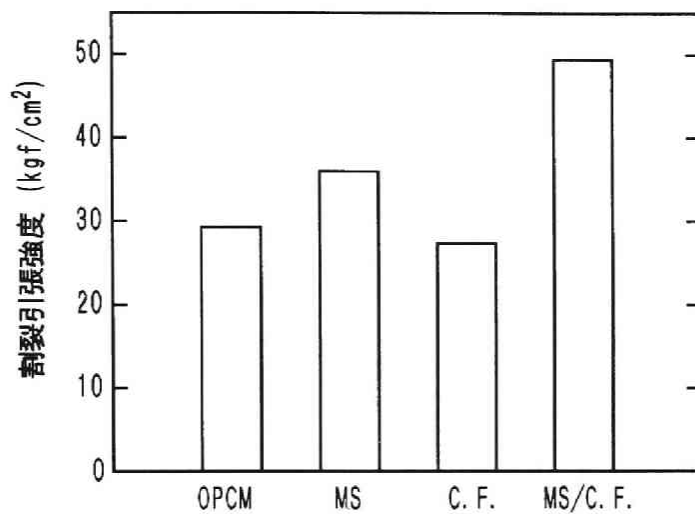


図 5.28 モルタルマトリックスの割裂引張強度

(OPCM: 普通モルタル MS: シリカフェーム混入

C.F.: 炭素繊維混入 MS/C.F.: シリカフェーム + 炭素繊維混入

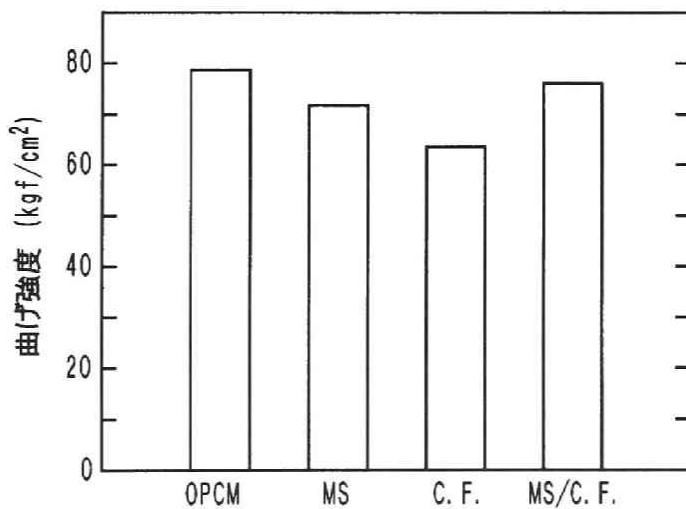


図 5.29 モルタルマトリックスの曲げ強度

(OPCM: 普通モルタル MS: シリカフェーム混入

C.F.: 炭素繊維混入 MS/C.F.: シリカフェーム + 炭素繊維混入

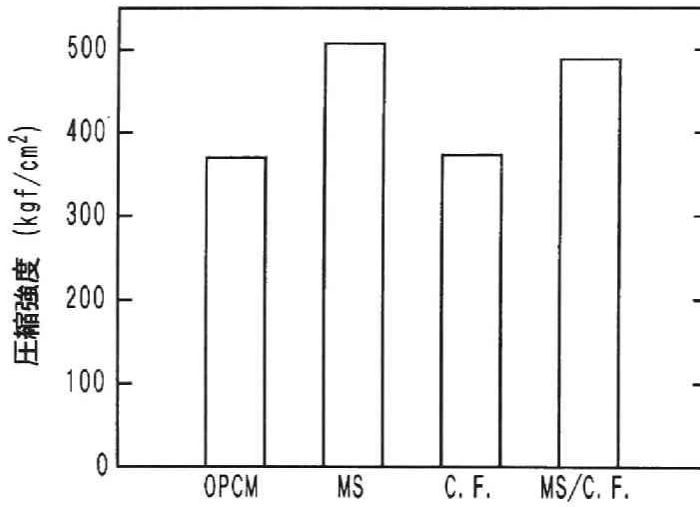


図 5.30 モルタルマトリックスの圧縮強度

(OPCM: 普通モルタル MS: シリカフェーム混入

C.F.: 炭素繊維混入 MS/C.F.: シリカフェーム + 炭素繊維混入

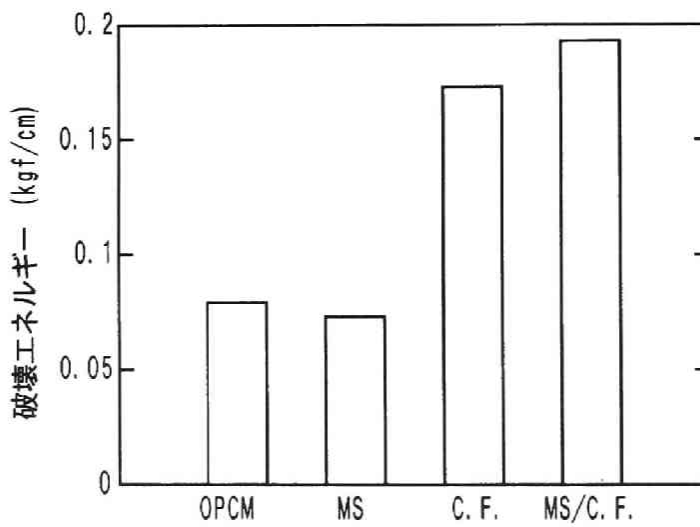


図 5.31 モルタルマトリックスの破壊エネルギー

(OPCM: 普通モルタル MS: シリカフェーム混入

C.F.: 炭素繊維混入 MS/C.F.: シリカフェーム + 炭素繊維混入

張強度は著しく増大しており、炭素繊維のみを混入した場合の約2倍の値を示す。これは、シリカフェームの混入により炭素繊維の分散性が改善されること [81, 82] および炭素繊維とマトリックスの付着強度が増大するために [83]、炭素繊維の補強効果が十分に発揮されたためであると考えられる。

図 5.29 は同様にそれぞれのモルタルの曲げ強度を示したものである。この場合も、炭素繊維を混入しただけでは、モルタルの曲げ強度は改善されず、普通モルタルよりも低い曲げ強度を示すが、シリカフェームと炭素繊維を併用すると、普通モルタルと同程度の曲げ強度を示すようになる。

図 5.30 はそれぞれのモルタルの圧縮強度を示したものである。この場合、インクルージョンとして骨材粒子が存在することから、シリカフェームは骨材-セメントペースト界面を緻密に充填する効果とポゾラン反応により、モルタルの圧縮強度を著しく増大させる。炭素繊維を混入したモルタルの圧縮強度は普通モルタルと同程度である。また、炭素繊維とシリカフェームを同時に混入した場合は、シリカフェーム単味混入のモルタルとほぼ等しい圧縮強度を示す。一般に、セメント系材料に繊維を混入した場合は、圧縮強度の改善を期待してはならず、むしろ、マトリックス自身の圧縮強度を低下させることなく繊維が均一に混入されることが肝要である。この点からいうと、本実験における炭素繊維の長さや混入率は均一な分散が可能な炭素繊維量であったといえる。

図 5.31 は切欠きはりの曲げ試験から求めた各モルタルマトリックスの破壊エネルギー (G_F) を示したものである。シリカフェームの混入により破壊エネルギーは普通モルタルよりも若干小さくなる。一方、少量の炭素繊維の混入により、破壊エネルギーは著しく増大し、シリカフェームを併用すると、破壊エネルギーはさらに増大する。これは、少量の炭素繊維量であっても、モルタルマトリックス中の微細なひびわれに対しては、架橋効果を有するためであり、シリカフェームの混入はその架橋繊維の付着強度の増大により、引き抜け抵抗を増大させたためであると考えられる。

以上のモルタルマトリックス自身の強度特性に関する結果をまとめると、シリカフェームの混入の効果は主としてモルタルの圧縮強度を増大させることにあり、曲げ強度や靱性に対しては効果がないといえる。一方、短炭素繊維を混入した場合は、強度に対しての補強効果は認められないが、靱性の改善に対しては有効である。さらにシリカフェームと短炭素繊維を同時に混入することは、モルタルの強度および靱性の両者の改善に対して効果的であると結論される。

(2) 種々のマトリックスよりなる鋼繊維補強モルタルの力学的性質

図 5.32 は各繊維補強モルタルの圧裂引張強度を示したものである。繊維無混入のマトリックス自体の強度（図 5.28）と比較して、炭素繊維混入マトリックスの鋼繊維補強モルタルの強度がかなり大きいようであるが、概して、マトリックスの相違にともなう鋼繊維補強モルタルの圧裂引張強度の大小関係はマトリックス自体の強度のそれと同様である。これは、鋼繊維補強モルタルの圧裂引張強度としては、初ひびわれ強度付近の強度が計測され、マトリックスの強度の影響を強く受けるためである [84]。

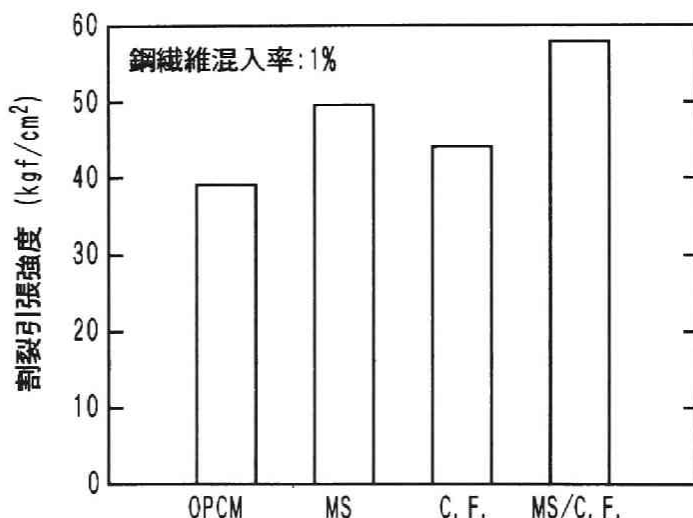


図 5.32 鋼繊維補強モルタルの割裂引張強度 (OPCM: 普通モルタルマトリックス
MS: シリカフェーム混入モルタルマトリックス C.F.: 炭素繊維混入モルタル
マトリックス MS/C.F.: シリカフェーム + 炭素繊維混入モルタルマトリックス)

図 5.33(a) ~ (d) はマトリックスの配合を変化させたときの鋼繊維補強モルタルの荷重-たわみ曲線の例を示したものである。普通モルタルマトリックスの場合（図 5.33(a)）、荷重は初ひびわれ荷重まで直線的に増大して、モルタルマトリックスの初ひびわれ発生と同時に大きく低下する。その後、たわみが 0.3mm 付近から再び荷重は増大していくが、ひびわれ後の最大耐荷力は初ひびわれ荷重よりは小さい。シリカフェーム混入モルタルマトリックスの場合（図 5.33 (b)）、普通モルタルマトリックスの場合と同程度の初ひびわれ荷重まで荷重は直線的に増大し、初ひびわれ発生時点にてわずかに荷重低下を示した後荷重は再び増大してたわみ 0.5mm 付近にてひびわれ後最大耐荷力に達し、この過程における荷重の増加割合は普通モルタルのひびわれ後の荷重増加割合よりもかなり大きい。炭素繊維混入モルタルマトリックス

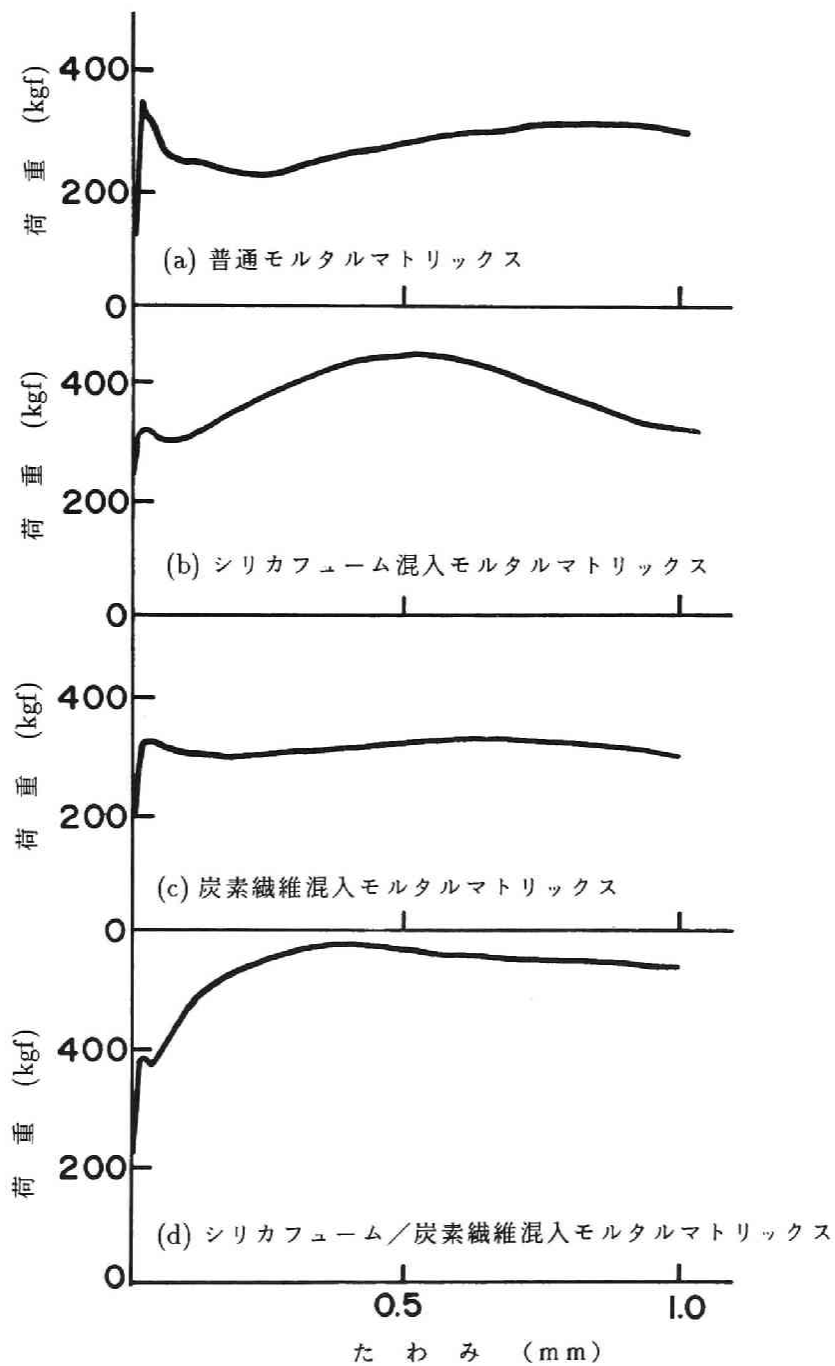


図 5.33 鋼繊維補強モルタルの荷重-たわみ曲線

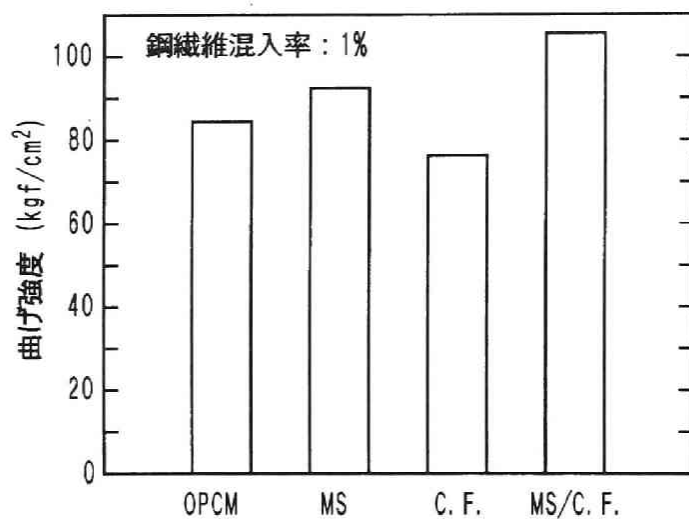


図 5.34 鋼繊維補強モルタルの曲げ強度 (OPCM: 普通モルタルマトリックス
MS: シリカフェーム混入モルタルマトリックス C.F.: 炭素繊維混入モルタル
マトリックス MS/C.F.: シリカフェーム + 炭素繊維混入モルタルマトリックス)

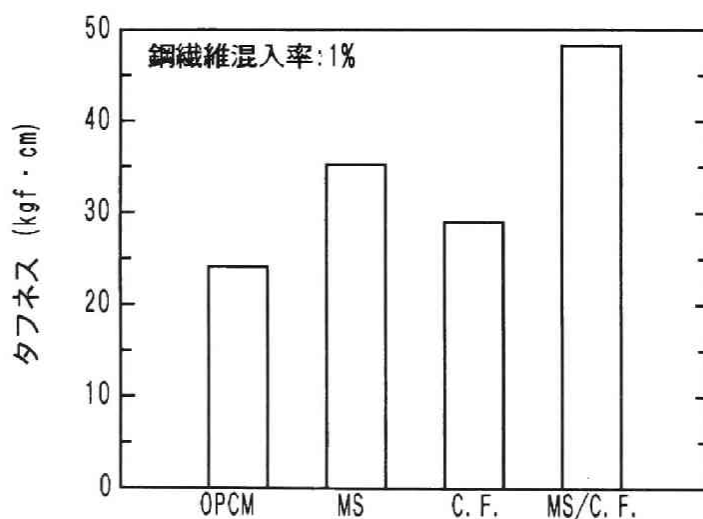


図 5.35 鋼繊維補強モルタルのタフネス (OPCM: 普通モルタルマトリックス
MS: シリカフェーム混入モルタルマトリックス C.F.: 炭素繊維混入モルタル
マトリックス MS/C.F.: シリカフェーム + 炭素繊維混入モルタルマトリックス)

の場合は(図 5.33(c))、普通モルタルマトリックスの鋼繊維補強モルタルにて認められるような初ひびわれ後の荷重低下を生じること無く変形が進行し、ほぼ弾塑性的な挙動を示す。図 5.31 に示したように、炭素繊維の混入による破壊エネルギーが増大するので、マトリックスの初ひびわれ直後の耐荷力には、炭素繊維がひびわれを架橋することによる荷重負担とそれによるマトリックスのひびわれの進展の拘束の効果も含まれることが考えられる。しかし、混入した炭素繊維長さ混入率および大きなたわみ量にいたるまでの耐荷力の保持を考えると、このような弾塑性的な変形挙動は、炭素繊維の混入による鋼繊維の付着・引き抜け特性の変化の影響も大きいものと考えられる。シリカフェームと炭素繊維を同時に混入した場合における鋼繊維補強モルタルの荷重-たわみ曲線の形状(図 5.33(d))は、上述のいずれの荷重-たわみ曲線ともかなり異なった形状を示している。荷重はいずれの場合よりも大きな初ひびわれ荷重にいたるまで直線的に増大し、その後は荷重の低下を示すことなく急激に増大してかなり大きな耐荷力に達し、その後もその耐荷力を保持したまま変形していく。一般に、短繊維を比較的低い混入率(≤2%)にて混入した場合は、曲げを受けるときの初ひびわれ荷重はほとんどマトリックスの特性により決定され、繊維の寄与は小さい。これに対して、連続繊維を高い混入率にて使用すると、マトリックス自体の性質が変化して、マトリックス固有の引張強度やひずみ能が増大する[85]。この理由としては、マトリックス中に繊維が高濃度で存在することにより、マトリックス中に発生した微小なひびわれの成長を繊維が抑制し、ひびわれの分布が一ヶ所に集中することなく分散するようになるためといわれている[85]。結局、マトリックスを破断させるようなひびわれの局所化が大きなひずみに至るまで抑制されることになり、初ひびわれ強度が増大すると考えられている。このような考え方に基くと、シリカフェームと炭素繊維の混入による初ひびわれ荷重の増大は、シリカフェームの混入により分散性の改善された炭素繊維が鋼繊維間のマトリックス中に均一に分散し、これが微細なマトリックスのひびわれの成長とその局所化を効果的に拘束し、さらに、シリカフェームは炭素繊維の付着特性の改善により炭素繊維のひびわれ進展拘束能をさらに増大させたためであると考えられる。また、シリカフェームと炭素繊維を同時に混入した場合における初ひびわれ荷重直後の耐荷力の著しい増大には、炭素繊維単味を混入した場合と同様に、炭素繊維の荷重負担とひびわれの進展拘束効果も含まれることになるが、ひびわれ後の耐荷力が著しく大きく、かつその耐荷力が大きなたわみに到るまで保持されていることを考えると、炭素繊維自身の寄与だけではなく、炭素繊維とシリカフェームの混入による鋼繊維の引き抜け特性の変化の影響も示唆しており、これについては後に検討する。

図 5.34 および 5.35 はそれぞれ各繊維補強モルタルのタフネスと曲げ強度を示したものであ

る。これらの図より明らかなように、シリカフェームと炭素繊維の両者を用いたものが最も大きなタフネスを示し、普通モルタルマトリックスの場合の約2倍の値を示す。また、曲げ強度(M.O.R.)もシリカフェームと炭素繊維を併用したものが最大の値を示す。

5. 1 4 短炭素繊維とシリカフェームを混入した鋼繊維補強モルタルの靱性増大のメカニズム

図5.33に示したように、種々のマトリックスよりなる鋼繊維補強モルタルの荷重-たわみ曲線間の形状の大きな相違はマトリックスの初ひびわれ後の耐荷力に現れている。初ひびわれ後の鋼繊維補強モルタルの耐荷力はマトリックスのひびわれを架橋する繊維が荷重を負担する能力とその引き抜け吸収エネルギーによって決定される。繊維補強モルタル中の繊維が引き抜ける時の特徴として、繊維がマトリックス中に3次元ランダムに分布しているために、マトリックスのひびわれを架橋する繊維はひびわれ面に対して任意の傾き角を有していることが挙げられる。したがって、繊維の引き抜き方向は、通常の単一繊維の引き抜き試験のように、繊維の軸方向とマトリックスのひびわれ面のなす角が垂直にはならない。繊維がマトリックスのひびわれ面に対して傾いた状態で引き抜かれる場合、繊維の引き抜き荷重が傾いていない場合よりも増大し、また最大引き抜き荷重以後の荷重低下の割合が小さくなり、結果として全体の引き抜きエネルギーは増大する[86, 87]。このような引き抜け挙動の相違は、通常の単一繊維の引き抜き試験には含まれないエネルギー吸収機構が作用するためであり、一般にそれらはマトリックスの強度特性と繊維の自体の素材の特性に関係している。以下において、マトリックスのひびわれ面に対して任意の傾き角を有する鋼繊維が引き抜ける時のエネルギー吸収機構に関して提案されたBrandt[88]のモデルに基づいて、シリカフェームおよび短炭素繊維を混入した鋼繊維補強モルタルのタフネスの増大メカニズムを考察する。

(1)Brandtのモデルにおける繊維補強セメントのエネルギー吸収メカニズム [88]

Brandtは繊維補強セメントが引張を受けるときのエネルギー吸収能を最大にすることを目的として、そのエネルギー吸収能と繊維の配向方向との関係について検討している。Brandtは繊維が任意の一方に配向した繊維補強セメントにマトリックスひびわれが発生した後の繊維の引き抜け過程におけるエネルギー吸収機構を成分に分離して考え、その成分の和が最大となるような繊維の配向方向を求めている。エネルギー吸収成分として以下の5つの成分を挙げており、それぞれの成分はマトリックスのひびわれ面の法線と繊維の軸線のなす角 θ の関数として表される。

(i) マトリックスから繊維が脱付着するときに吸収されるエネルギー

- (ii) 脱付着を生じた後の摩擦力に抵抗を受ける繊維の引き抜け吸収エネルギー
- (iii) マトリックスのひびわれ面に対して傾いている繊維自身の塑性変形エネルギー
- (iv) マトリックスのひびわれ面に対して傾いている繊維がマトリックスを圧壊させるのに要するエネルギー
- (v) マトリックスのひびわれ面に対して傾いている繊維がマトリックスを押しつけることによる補足的な摩擦力の増加に対応した吸収エネルギーの増分

これら5つのエネルギー吸収成分を W_i , ($i = 1, \dots, 5$) とすると、一本の繊維が引き抜けるときの全吸収エネルギーはそれらの和で表される (式 (5.21))。

$$W_{total}(\theta) = \sum_{i=1}^5 W_i(\theta) \quad (5.21)$$

(2) 鋼繊維補強モルタルのタフネスの増大のメカニズムと繊維の付着特性

Brandt のモデルを本実験に適用すると、マトリックスから繊維が脱付着するときの吸収エネルギーは繊維-マトリックス界面領域の限界エネルギー解放率により評価され、摩擦により抵抗を受ける繊維の吸収エネルギーは脱付着界面の摩擦応力により評価できる。また、繊維の局所的な曲げの効果により繊維がマトリックスを押しつけて圧壊させるのに要するエネルギーおよび繊維がマトリックスを押しつけることによる補足的な摩擦によるエネルギーは、マトリックスの圧縮強度と関係すると考えられる。一方、繊維自体の塑性変形エネルギーは繊維が同一であり、その分布も3次元ランダム配向であり、かつ、マトリックスの圧縮強度が同一であるならば、変化しないことになる。以下において、Brandt のモデルに基づいて図 5.33(a) ~ (d) の荷重-たわみ曲線の形状およびタフネスと鋼繊維の付着特性との関係について考察する。

普通モルタルマトリックスの場合、初ひびわれ発生と同時に急激な荷重の低下が認められ、これは初ひびわれ時においてマトリックスが負担していた荷重を繊維が負担できなかったことを示している。しかし、たわみ 0.3mm 付近から荷重は緩やかに増大していき、初ひびわれ荷重よりも低いひびわれ後最大荷重に達した後に、再び低下していく。このような比較的大きなたわみ時においては、マトリックスのひびわれは目視できる程度に開口しており、繊維が最も効果的に配向していたとしても、ひびわれ面を架橋している多くの繊維は完全脱付着を生じた後であると考えられる。したがって、この時点においては、繊維は脱付着界面に作用する摩擦力に抵抗を受けていることになるが、そのような摩擦抵抗は繊維の引き抜けにともなう埋め込み長さの減少とともに低下していくので、図 5.33(a) の比較的大きなたわみを生じた後の荷重の増大は摩擦抵抗によるものではないと考えられる。したがって、普通モルタルマトリックス

の鋼繊維補強モルタルのひびわれ後の荷重の緩やかな増大は、繊維がひびわれ面に対して傾いていることによる繊維の曲げに起因するものであり、これは Brandt のモデルのうちのマトリックスの圧壊、繊維の塑性変形および補足的な摩擦の増大の3成分により生じたと考えられる。

シリカフェーム混入モルタルマトリックスの場合は、初ひびわれ発生時にてわずかに荷重の低下を示しただけで著しく荷重は増大して、たわみ 0.5mm 付近にて最大耐荷力を示している。普通モルタルマトリックスを基準に考えると、シリカフェーム混入モルタルマトリックスにおいては界面領域の限界エネルギー解放率が小さいことから、マトリックスのひびわれ発生時にて繊維が脱付着せずに保持しうる荷重は小さいことになる。したがって、初ひびわれ発生後は荷重は低下することになるが、しかし、脱付着界面には普通モルタルマトリックスよりは大きな摩擦応力が作用するためにその荷重の低下が抑制されること、および、モルタルマトリックスの圧縮強度が普通モルタルよりも大きいために、ひびわれ面に対して傾いた繊維が繊維近傍のモルタルマトリックスを圧縮してもマトリックスはすぐには圧壊することなく大きな抵抗力を発揮するために荷重は低下することなく増大したと考えられる。このことは、普通モルタルマトリックスの場合よりも小さなたわみ時から荷重が急激に増大することからもわかる。もし、圧縮強度が低くすぐに圧壊を生じるならば、第3章図 3.26(b) に示したように、圧壊領域がある程度の大きさに達するまでは繊維の引き抜き抵抗は増大することはできず、また、繊維の塑性変形の程度も小さくなる。しかし、マトリックスの圧縮強度が増大すると、マトリックスは繊維の曲げに堪えることができ、ひびわれ幅の小さい時点から図 3.26(c) のようにマトリックスが繊維の引き抜きに強く抵抗する。したがって、繊維が引き抜けるためには、マトリックスの圧壊と繊維の塑性変形のために、より大きなエネルギーが小さなたわみ時から必要になり、これがひびわれ後荷重の急激な増大をもたらしていると考えられる。

炭素繊維混入マトリックスの場合は、初ひびわれにともなう荷重低下を生じないまま、ほぼ一定の荷重レベルを保持してたわみが進行していく。これは、界面領域の限界エネルギー解放率と脱付着界面の摩擦応力の増大のために、マトリックスひびわれ発生時のマトリックスの応力を繊維が完全に負担できたためであると考えられる。特に、炭素繊維を混入した場合は、摩擦応力も普通モルタルマトリックスよりも大きく改善されていることから、繊維が脱付着したとしても大きな引き抜き抵抗を発揮することが可能である。さらに、ひびわれ後荷重の大きさは普通モルタルマトリックスにて認められたひびわれ後荷重の大きさと同程度となっており、これはそれぞれのモルタルマトリックスの圧縮強度が同程度であったことと対応するものと考えられる。

以上のように、初ひびわれ後の急激な荷重低下の有無とたわみが進行してからの荷重の増大

を界面の限界エネルギー解放率と摩擦応力、およびマトリックスの圧縮強度に依存した曲げを受ける繊維に対するマトリックスの抵抗から考えると、シリカフェームと炭素繊維を混入したマトリックスの鋼繊維補強モルタルの荷重-たわみ曲線の初ひびわれ後の耐荷力の著しい増大とその高い耐荷力の保持はシリカフェームと炭素繊維を混入した場合のそれぞれの効果の相乗効果として説明できる。すなわち、マトリックスにひびわれが発生しても、界面領域は大きな限界エネルギー解放率を有するために、付着破壊を生じさせるためにはさらなる荷重の増大が必要であり、たとえ脱付着を生じたとしても強い摩擦力のために引き抜け抵抗は高いまま繊維は引き抜かれることになる。さらに、マトリックスの圧縮強度も大きいので圧壊が生じにくく、繊維の引き抜き抵抗は著しく増大し、それらの作用の結果として、鋼繊維補強モルタルのタフネスが著しく増大したと考えられる。Benturら [51] は繊維の付着強度はマトリックスの強度に無関係であると指摘しているが、繊維補強モルタル中に3次元ランダムに短繊維が分布し、その繊維がひびわれ面に対して傾いている場合の繊維の引き抜け挙動を含めて考えると、繊維の引き抜け抵抗とそのエネルギー吸収能はマトリックスの圧縮強度と密接に関係すると結論できる。さらに、繊維補強セメントの高強度と高靱性化を図ることを考えると、繊維の周囲の界面領域の靱性と摩擦抵抗を増大させることによって繊維が負担する荷重を増大させ、マトリックスの圧縮強度の寄与が現れるまでその負担能力を保持することにより達せられると結論できる。

5. 1 5 結論

鋼繊維補強コンクリートの強度および靱性を決定する支配的要因である鋼繊維とマトリックスの付着・引き抜き特性の評価に、実験的に求めた繊維-セメント系マトリックス界面領域の破壊靱性を適用することを試みた。また、セメントマトリックスの配合の変化が界面領域の破壊靱性に及ぼす影響を界面領域の微視的構造の変化と関連づけながら考察を行った。さらに、界面領域の破壊靱性と脱付着界面の摩擦抵抗の増大を目的として、短炭素繊維とシリカフェームを混入したマトリックスからの鋼繊維の引き抜き特性を明らかにし、そのようなマトリックスとした鋼繊維補強モルタルの力学的特性との対応を考察することにより、高強度・高靱性の鋼繊維補強モルタルを達成するための方法を明らかにした。本章にて得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 界面切欠きを導入してコンプライアンス法を適用して単一繊維の引き抜き試験を行い、引き抜き荷重を弾性付着と剥離界面の摩擦抵抗に分離することにより、繊維-セメント系マトリックス界面領域の破壊靱性（限界エネルギー解放率）を求めることが可能であった。

- (2) 鋼繊維の引き抜き試験におけるコンプライアンスとその切欠き長さにもなう変化率は繊維の埋め込み長さにより異なり、理論的に提案されているモデルとは異なる。
- (3) 単一繊維の引き抜き試験から求められる界面領域の限界エネルギー解放率は界面切欠き長さとともに変化し、一定の材料パラメータにはならない。この理由として、剥離界面の摩擦力の変化および界面の破壊進行域の影響が考えられる。
- (4) 界面領域の限界エネルギー解放率は平均付着強度よりもマトリックス配合の変化に敏感である。
- (5) 水セメント比の低減やシリカフェームの混入により鋼繊維-セメントペースト界面領域は緻密な組織となるが、緻密な組織が必ずしも大きな限界エネルギー解放率を意味するとは限らない。
- (6) 水セメント比の低減により鋼繊維-セメントペースト界面領域の限界エネルギー解放率は増大する。これは水セメント比の低減にともない界面領域における全細孔量および最大細孔径の減少のためと考えられる。
- (7) シリカフェームを混入することにより、鋼繊維とセメントペースト間の界面領域の限界エネルギー解放率は低下する。これは、界面領域に形成される多孔質領域において付着破壊が生ずると仮定した場合はひびわれの進展を妨げる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶粒子の減少とポゾラン反応による細孔構造の変化に関連すると考えられる。
- (8) 一方において、シリカフェームの混入にもなう界面領域の破壊靱性の低下は、ひびわれの進展を拘束するようなインクルージョンの存在しない鋼繊維-セメントペーストマトリックス実界面にて付着破壊が生ずることも原因として考えられ、(7)のメカニズムとこれのいずれが卓越した要因であるかについてはさらに検討を要する。
- (9) 蛍光顕微鏡を用いることにより、鋼繊維の引き抜きにもなう付着破壊の進展状況が明確に観察された。その結果によると、繊維の引き抜き試験においても、ひびわれは繊維-マトリックス間の実界面を進展するとは限らず、繊維のまわりのある範囲の領域の破壊をともなう。また、実界面から離れた領域を進展するひびわれも多数観察されることから、鋼繊維-セメントマトリックス間の付着破壊を2相間の単純なせん断破壊と考えることは不適當である。
- (10) 付着破壊の進展は繊維-マトリックス界面領域のみならず bulk セメント相までに達する比較的広範囲の領域の破壊をともなう。したがって、繊維の付着・引き抜き特性は繊維-マトリックス間の実界面および界面領域に形成される多孔質領域の強度だけで決定されるのではなく、bulk セメントペースト相までを含めた広範囲の領域の強度や靱性が繊維の付着特性に関与するといえる。

(11) 付着破壊は引き抜き荷重の増大にともない単調に進展するのではなく、载荷の初期においては界面に導入された切欠き先端部の応力集中により破壊領域は広範囲に達し、その後の進展においては破壊領域の幅は狭くなっていくようである。

(12) 既に付着破壊を生じた領域内においても破壊領域の幅が異なるので、脱付着界面に作用する摩擦せん断応力は一定にはならないと考えられる。したがって、繊維の引き抜き過程の解析において一般に仮定される脱付着界面にて摩擦応力は一定であるとする点についてはさらに検討を要する。しかし、実際には、この破壊の程度を繊維の引き抜き試験結果から直接特定することは困難である。

(13) シリカフェーム混入セメントペーストにおける鋼繊維の付着破壊の進展にともなう破壊領域の大きさは、普通セメントペーストの場合よりも小さく、このことはシリカフェーム混入セメントペーストにおける界面領域の破壊靱性の低下と摩擦せん断応力の増大と対応している。

(14) 界面領域における砂粒子の存在は界面領域の破壊靱性に影響を及ぼす。普通セメントモルタルの場合は、砂粒子はひびわれの進展を拘束するように機能すること、およびひびわれの通過後は粒子架橋のために破壊靱性は増大するものと考えられる。

(15) シリカフェーム混入モルタルにおいては、界面領域の限界エネルギー解放率は砂粒子の存在にもかかわらずセメントペーストの場合よりも低下し、このことは付着破壊の進展にともなう破壊領域の大きさが著しく減少していたことと対応する。この原因としては、砂粒子により補強された強度の高い bulk セメント領域が界面領域に隣接して存在するために、ひびわれの進展が繊維近傍の狭い領域に制限され、その領域内にて (7) または (8) のメカニズムの影響を受けるためと考えられる。

(16) 短炭素繊維をマトリックスに混入することにより鋼繊維-マトリックス界面領域の破壊靱性と摩擦せん断応力は増大し、鋼繊維の引き抜き吸収エネルギーが増大する。

(17) シリカフェームと短炭素繊維を同時に混入することにより、鋼繊維補強モルタルの曲げ強度およびタフネスは著しく改善される。これは両者の混入によりランダムに配向した鋼繊維の引き抜き過程における界面領域の破壊靱性と摩擦抵抗の増大の他に、シリカフェームの混入によるマトリックスの強度の増大にともなう繊維近傍のマトリックスの圧壊エネルギーの増大とこれに関係する繊維の塑性変形エネルギーおよび付加的な摩擦抵抗の増大のためと考えられる。

参考文献

- [1] Lankard, D.R. and Newell, J.K. : Preparation, properties and applications of cement-based composites containing 5 to 20 percent steel fiber, Steel Fiber Concrete (eds. S.P.

- Shah and A. Skarendahl), US-Sweden Joint Seminar, Stockholm, Swedish Cement and Concrete Research Institute, pp.199-217, 1985.
- [2] 小林一輔 : 繊維補強コンクリートー特性と応用ー、オーム社、 pp.87-88, 1981.
- [3] 香川豊、八田博志 : セラミックス基複合材料、アグネ承風社、 pp.120-163, 1991.
- [4] 繊維強化セメントコンクリート複合材料の技術の現状と将来 : 日本コンクリート工学協会、昭和 61 年.
- [5] Bartos, P.: Review paper : Bond in fiber reinforced cements and composites, International Journal of Cement Composites, Vol.3, No.3, pp.159-177, 1981.
- [6] Pinchin, D.J. and Tabor, D. : Interfacial phenomena in steel fiber reinforced cement II : Pull-out behavior of steel wires, Cement and Concrete Research, Vol.8, pp.139-150, 1978.
- [7] Burakiewicz, A. : Testing of fiber bond strength in cement matrix, Testing and Test Methods of Fiber Cement Composites, RILEM Symposium, The Construction Press, pp.355-365, 1978.
- [8] Naaman, A.E. and Najm, H. : Bond-slip mechanisms of steel fibers in cement, ACI Materials Journal, Vol.88, No.2, pp.135-145, 1991.
- [9] Soroushian, P. and Bayasi, Z. : Silica fume effects on the pull-out behavior of randomly oriented steel fibers from concrete, Bonding in Cementitious Composites, Material Research Society Symposium Proceedings (eds. S. Mindess and S.P. Shah), Vol.114, pp.187-196, 1988.
- [10] 繊維補強コンクリートの試験方法に関する規準、日本コンクリート工学協会、 pp.31-33, 昭和 59 年.
- [11] Naaman, A.E. and Shah, S.P. : Pull-out mechanism in steel fiber reinforced concrete, Journal of the Structural Division, ASCE, Vol.102, No.ST8, pp.1537-1548, 1976.
- [12] Gopalaratnam, V.S. and Shah, S.P. : Micromechanical model for the tensile fracture of steel fiber reinforced concrete, Developments in Fiber Reinforced Cement and Concrete (ed. R.N. Swamy), RILEM Symposium, Vol.1, pp.19-25, 1986.

- [13] Gopalaratnam, V.S. and Abu-Mathkour, H.J. : Investigation of the pull-out characteristics of steel fiber from mortar matrices, Proceedings of International Symposium on Fiber Reinforced Concrete, Madras, India, Vol.2, pp.201-211, 1987.
- [14] Cox, H.L. : The elasticity and strength of paper and other fibrous materials, Br. J. Appl. Phys., 3, pp.72-79, 1952.
- [15] Laws, V., Lawrence, P. and Nurse, R.W. : Reinforcement of brittle matrices by glass fibers, J. Phys. D:Appl. Phys., 6, pp.523-537, 1973.
- [16] Greszczuk, L.B. : Theoretical studies of the mechanics of the fiber- matrix interface in composites, ASTM, STP 452, pp.42-58, 1969.
- [17] Lawrence, P. : Some theoretical considerations of fiber pull-out from an elastic matrix, Journal of Materials Science, 7, pp.1-6, 1972.
- [18] Gopalaratnam, V.S. and Shah, S.P. : Tensile failure of steel fiber reinforced mortar, Journal of Engineering Mechanics, ASCE, 113, pp.635-652, 1987.
- [19] Aveston, J., Cooper G.A. and Kelly, A. : The properties of fiber composites, Conf. Proc. National Physical Laboratory, IPC Science and Technology Press, pp.15-76, 1971.
- [20] Swamy, R.N. and Mangat, P.S. : A theory for the flexural strength of steel fiber reinforced concrete, Cement and Concrete Research, Vol.4, pp.313-325, 1974.
- [21] Naaman, A.E., Moavenzadeh, F. and McGarry, F.J. : Probabilistic analysis of fiber reinforced concrete, Journal of Engineering Mechanics Division, ASCE, Vol.100, No.EM2, pp.397-413, 1974.
- [22] Hannant, D.J. and Hughes, D.C. and Kelly, A. : Toughening of cement and other brittle solids with fibers, Philosophical Transactions, Royal Society of London, Vol.310A, pp.175-190, 1983.
- [23] Hillerborg, A. : Analysis of fracture by means of the fictitious crack model, particularly for fiber reinforced concrete, International Journal of Cement Composite, Vol.2, No.4, pp.177-184, 1980.

- [24] Wecharatana, M. and Shah, S.P. : A model for predicting fracture resistance of fiber reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.13, pp.819-829, 1983.
- [25] Li, V.C. : Postcrack scaling relations for fiber reinforced cementitious composites, *Journal of Materials in Civil Engineering*, ASCE, Vol.4, No.1, pp.41-57, 1992.
- [26] Outwater, J.O. and Murphy, M.C. : On the fracture energy of uni-directional laminates, 24th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/ Composites Division, The Society of the Plastics Industry Inc., Section 11-C, pp.1-8, 1969.
- [27] Stang, H. and Shah, S.P. : Failure of fiber-reinforced composites by pull-out fracture, *Journal of Materials Science*, 21, pp.953-957, 1986.
- [28] Phan-Thien, P. : A contribution to the rigid fiber pull-out problem, *Fiber Science Technology*, 13, pp.179-186, 1980.
- [29] Shah, S.P. : Reinforcement mechanism in GFRC composites, *Proceeding-Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium*, PCI, Chicago, pp.90-108, 1985.
- [30] Morrison, J.K., Shah, S.P. and Jenq, Y-S : Analysis of fiber debonding and pullout in composites, *Journal of Engineering Mechanics*, ASCE, Vol.114, No.2, pp.277-294, 1988.
- [31] Shah, S.P. and Jenq, Y-S : Fracture mechanics of interfaces, *Material Research Society Symposium Proceedings, Bonding in Cementitious Composites* (eds. S. Mindess and S.P. Shah), Vol.114, pp.205-216, 1988.
- [32] Mandel, J.A., Wei, S. and Said, S : Studies of the properties of the fiber-matrix interface in steel fiber reinforced mortar, *ACI Materials Journal*, Vol.84, No.2, pp.101-109, 1987.
- [33] Mandel J.A. and Said, S. : Effect of the addition of an acrylic polymer on the mechanical properties of mortar, *ACI Materials Journal*, Vol.87, No.1, pp.54-61, 1990.
- [34] 香川豊、繊維強化金属の界面力学特性、生産研究、43巻、3号、pp.1-7, 1991.
- [35] Gopalaratnam, V. and Shah, S. : Failure mechanisms and fracture of fiber reinforced concrete, *Fiber Reinforced Concrete Properties and Applications* (eds. S.P. Shah and G.B. Batson), ACI-SP105, pp.1-26, 1987.

- [36] Mandel, J.A. : Micromechanical modeling of steel fiber reinforced cementitious materials, Steel Fiber Concrete (eds. S.P. Shah and A. Skarendahl), US-Sweden Joint Seminar, Stockholm, pp.219-255, 1986.
- [37] Bentur, A. : Microstructure, interfacial effects and micromechanics of cementitious composites, Ceramic Transaction, Advances in Cementitious Materials (ed. S. Mindess), pp.523-549,1991.
- [38] 岡村弘之、線形破壊力学入門、培風館、 pp.49-72、 1976.
- [39] 國尾武 他、破壊力学実験法、朝倉書店、 pp.34-37,1984.
- [40] Struble, L. and Bryd, E. :Epoxy impregnation of hardened cement pastes for characterization of microstructure, NBSIR 87-3504, National Bureau of Standards, 1987.
- [41] Struble, L. and Stutzman, P. : Epoxy impregnation procedure for hardened cement samples, NBSIR 88-3702, National Bureau of Standards, 1988.
- [42] RILEM Draft Recommendation (50-FMC) : Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend tests on notched beams, Materials and Structures, Vol.18, No.106, pp.285-290, 1985.
- [43] Kawamura, M. and Igarashi, S. :Fracture toughness for the steel fiber cement paste interfacial zone, Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, Vol.4, No.3, pp.227-239, 1992.
- [44] Kelly, A.: Interface effects and the work of fracture of a fibrous composite, Proc. Royal Society of London, A.319, pp.95-116, 1970
- [45] Gray, R.J. : Analysis of the effect of embedded fiber length on fiber debonding and pull-out from an elastic matrix, Part1 : Review of theories, Journal of Materials Science, 19, pp.861-870,1984.
- [46] Bijen, J. and Stroeven, P. :Holographic interferometry study of debonding between steel and concrete, Research in Civil Engineering Materials, Annual Report 1988, Delft University of Technology, pp.19-24, 1988.

- [47] Wang, Y., Li, C. and Backer, S. : Analysis of synthetic fiber pull-out from a cement matrix, *Bonding in Cementitious Composites* (eds. S. Mindess and S.P. Shah), MRS Symposium Proceedings, Vol.114, pp.159-165, 1988.
- [48] Maage, M. : Fiber bond and friction in cement and concrete, *Proceedings of RILEM Symposium, Testing and Test methods of Fiber Reinforced Composites* (ed. R.N. Swamy), The Construction Press, Ltd., pp.329-336, 1978.
- [49] Bartos, P., discussion in *Proceedings of RILEM Symposium, Testing and Test methods of Fiber Reinforced Composites* (ed. R.N. Swamy), The Construction Press, Ltd., pp.369, 1978.
- [50] 日本コンクリート工学協会、コンクリート構造の破壊力学に関するコロキウム、第1部：委員会報告、 pp.18-21, 1990.
- [51] Bentur, A., Gray, R.J. and Mindess, S. : Cracking and pull-out processes in fiber reinforced cementitious materials, *FRC 86, Developments in Fiber Reinforced Cement and Concrete, RILEM Symposium, Vol.2*, pp.393-399, 1986.
- [52] Wei, S., Mandel, J.A. and Said, S. : Study of the interface in steel fiber reinforced cement-based composites, *ACI Materials Journal*, No.4, pp.597-605, 1986.
- [53] Wittmann, F.H. : Structure and fracture mechanics of composite materials, *Fracture toughness and energy, Test methods for Concrete and Rock* (eds. H. Mihashi, H. Takahashi and W.F. Wittmann), BALKEMA, pp.3-12, 1989.
- [54] Alford, N.McN., Groves, G.W. and Double, D.D. : Physical properties of high strength cement paste, *Cement and Concrete Research*, 12, pp.349-358, 1982.
- [55] Kendall, K., Howard, A.J. and Birchall, J.D. : The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A310, pp.139-153, 1983.
- [56] Mindess, S. : Fracture toughness testing of cement and concrete, *Fracture Mechanics of Concrete* (eds. A. Carpinteri and A.R. Ingraffea), Martinus Nijhoff Publishers, pp.67-110, 1984.

- [57] Beaudoin, J.J. : Effect of humidity and porosity on fracture of hardened Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 12, pp.705-716, 1982.
- [58] Igarashi, S. and Kawamura, K., Effects of the addition of silica fume and fine aggregate on the fracture toughness for the steel fiber matrix interfacial zone, *Fracture Processes in Concrete, Rock and Ceramics, Proceedings of the International RILEM/ESIS Conference, Vol.1*, pp.307-316, 1991.
- [59] Scrivener, K.L., Bentur, A. and Pratt, P.L. : Quantitative characterization of the transition zone in high strength concrete, *Advances in Cement Research, Vol.1, No.4*, pp.230-237, 1988.
- [60] Bentur, A. and Cohen, M.D. : Effect of condensed silica fume on the microstructure of the interfacial zone in Portland cement mortars, *Journal of American Ceramic Society*, 70[10], pp.738-743, 1987.
- [61] Odler, L. and Zurz, A. : Structure and bond strength of cement- Aggregate interface, *Bonding in Cementitious Composites* (eds. S. Mindess and S.P. Shah), *MRS Symposium Proceedings*, 114, pp.21-27, 1988.
- [62] Keru, W. and Jianhua, Z. : The influence of the matrix-aggregate bond on the strength and brittleness of concrete, *Bonding in Cementitious Composites* (eds. S. Mindess and S.P. Shah), *MRS Symposium Proceedings*, 114, pp.29-34, 1988.
- [63] Sellevold, E.J. and Nilson, T. : Condensed silica fume in concrete : A world review, *Supplementary Cementing Materials for Concrete* (ed. V.M. Malhotra), *CANMET SP86-8E*, Canada, pp.428, 1987.
- [64] Cheng-Yi, H. and Feldman, R.F. : Influence of silica fume on the microstructural development in cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 15, pp.285-294, 1985.
- [65] Ramakrishnan, V. and Scrinivasan, V. : Performance characteristics of fiber reinforced condensed silica fume concrete, *Proc. of the CANMET/ACI First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete*, *ACI Publication, SP-79*, pp.797-812, 1983.

- [66] Stang, H. and Shah, S.P. : Fracture mechanical investigation of the fiber/matrix debonding process in cementitious composites, *Fracture Toughness and Fracture Energy of Concrete* (ed. F.H. Wittmann), ELSEVIER, pp.513-523, 1986.
- [67] Stang,H., Li,Z. and Shah, S.P. : Pull-out problem : Stress versus fracture mechanical approach, *ASCE Journal of Engineering Mechanics*, Vol.116, No.10, pp.2136-2150, 1990.
- [68] Li,Z., Mobasher, B. and Shah, S.P. : Evaluation of interfacial properties in fiber reinforced cementitious composites, *Fracture Processes in Concrete, Rock and Ceramics, Proceedings of the International RILEM/ESIS Conference*, Vol.1, pp.317-325, 1991.
- [69] Gylltoft, K. et al., : Bond failure in reinforced concrete under monotonic and cyclic loading : A fracture mechanical approach, *Fatigue of Concrete Structures*, ACI Publication SP-75, American Concrete Institute, pp.269-287, 1982.
- [70] Hilsdorf, H.K. and Ziegeldorf, S., Fracture energy of concrete, *Proceedings of the NATO Advanced Research Institute* (ed. P.C. Kreijger), *Adhesion Problems in the Recycling of Concrete*, Pleum Publishing Corp., New York, pp.101-124, 1981.
- [71] Alexander, M.G., Fracture energies of interfaces between cement paste and rock, and application to the engineering behavior of concrete, *Fracture Processes in Concrete, Rock and Ceramics, Proceedings of the International RILEM/ESIS Conference*, Vol.1, pp.337-346, 1991.
- [72] 川村満紀、五十嵐心一：繊維－セメントペースト界面領域の組織の観察に関する2、3の手法、セメント・コンクリート論文集、No.46、pp.796-801、1992.
- [73] Jensen, A.D. et al : Peterographic analysis of concrete, Danish Building Export Council Ltd.
- [74] Jensen, A.D. : Investigation of concrete by analysis of thin sections, *Proc. of IABSE symposium on Strengthening of Building Structures - Diagnosis and Therapy*, Venezia, pp.109-115, 1983.
- [75] General Discussion, *Toughening Mechanisms in Quasi-Brittle Materials* (ed. S.P. Shah), Kluwer Academic Publishers, pp.534-537, 1990.

- [76] Struble, L.J., Stutzman, P.E. and Fuller, E.R. : Microstructural aspects of the fracture of hardened cement paste, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.72, No.12, pp.2295-2299, 1989.
- [77] Hasaba, S., Kawamura, M., Koizumi, T. and Takemoto, K. : Resistibility against impact load and deformation characteristics under bending load in polymer and hybrid (polymer and steel) fiber reinforced concrete, *Fiber Reinforced Concrete* (ed. G.C. Hoff), ACI SP-81, The American Concrete Institute, pp.187-196, 1984.
- [78] Banthia, N. and Sheng, J. : Micro-reinforced cementitious materials, *Material Research Society Symposium Proceedings* (eds. S. Mindess and J. Skalny), Vol.211, pp.25-32, 1991.
- [79] Shah, S.P. : Fracture toughness for high strength concrete, *ACI Materials Journal*, Vol.87, No.3, pp.260-265, 1990.
- [80] Nishioka, K., Yamakawa, S. and Shirakawa, K. : Properties and applications of carbon fiber reinforced cement composites, *Proc. RILEM Symp., Development in Fiber Reinforced Cement and Concrete* (eds. R.N. Swamy, R.L. Wagstaffe and D.R. Oakley), Vol.1, pp.81-90, 1986.
- [81] 大浜嘉彦、天野幹夫：短繊維を用いた炭素繊維補強セメントの製造と性状、繊維補強コンクリートに関するシンポジウム論文集、日本コンクリート工学協会、pp.111-116、1984.
- [82] 小泉徹、榎場重正、高桑信一：シリカフェームを用いた炭素繊維補強モルタルの特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.11, No.1, pp.795-800, 1989.
- [83] 奥石直幸、三谷一房、田村恭：短炭素繊維で補強したモルタルの曲げ特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.13, No.1, pp.767-772, 1991.
- [84] Nanni, A. : Splitting - tension test for fiber reinforced concrete, *ACI Materials Journal*, No.85, pp.229-233, 1983.
- [85] Shah, S.P and Ouyang, C. : Mechanical behavior of fiber- reinforced cement-based composites, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.74, No.11, pp.2727-2738, 2947-2953, 1991.

- [86] Morton, J. : The work of fracture of random fiber reinforced cement, *Materials and Structures*, 12, pp.393-396, 1979.
- [87] Li, V.C. : Research challenges in toughness development of fiber reinforced cementitious composites, *Toughening Mechanisms in Quasi-Brittle Materials* (ed. S.P. Shah), Kluwer Academic Publishers, pp.447-466, 1991.
- [88] Brandt, A.M. : On the optimization of the fiber orientation in cement based composite materials, *Fiber Reinforced Concrete* (ed. G.C. Hoff), ACI SP-81, The American Concrete Institute, pp.267-285, 1984.

第6章 結論

繊維補強セメント系複合材料に使用される繊維の多様化がめざましい今日において、繊維補強セメント系複合材料に要求される性能も高度化している。そのような状況において、繊維補強セメント系複合材料の強度特性や耐久性を決定づける重大な要因は繊維－セメントマトリックス間の特異な界面領域の組織と密接に関連する繊維－マトリックス間の付着特性であるとの見地から、本研究は種々の繊維－セメントマトリックス間の界面領域の組織の形成過程に着目し、それを明らかにすると同時にその組織と繊維補強セメント系複合材料の力学的特性や耐久性との関連を検討することを目的としたものである。

第1章においては繊維－セメントマトリックス界面の存在に起因する問題点と本研究の目的について述べた。第2章においては、繊維－セメントマトリックス界面領域の組織の変化が直接繊維補強セメントの用途展開を制限しているガラス繊維補強セメントについて、マトリックスにコンクリートを使用したガラス繊維補強コンクリートの微視的構造と耐久性について検討した。第3章においては、ガラス繊維補強セメント中のガラス繊維－セメントマトリックス界面領域の組織の形成に養生温度の変化および混和材の混入が及ぼす影響を明らかにして、ガラス繊維補強セメントの耐久性改善方法との対応について検討した。第4章においては、近年セメント系材料への適用が積極的に検討されるにいたっている2、3の新素材繊維－セメントマトリックス界面領域の組織と付着特性の関係を示した。さらに、それらの界面領域の組織を集束剤によって変化させることによる繊維補強セメントの力学的性質の変化を、界面領域の微視的構造の特徴との関係から検討した。第5章においては、鋼繊維－セメントマトリックス間の付着特性の評価に破壊力学的手法を提案し、界面領域の破壊靱性を実験的に求め、その妥当性とマトリックスの配合や混和材の混入が破壊靱性におよぼす影響を明らかにした。さらに、鋼繊維の付着破壊・引き抜け過程における吸収エネルギーを増大させる一方法として炭素繊維とシリカフュームを同時に混入することを提案し、その効果について検討している。

以下において、各章にて得られた結果をまとめて述べる。

第2章においては、これまで主として建築分野における非構造パネル部材に用いられてきたガラス繊維補強セメントを土木分野へ適用することを考えた場合、マトリックスにコンクリートを使用してプレミックス法によりガラス繊維補強コンクリートを作製する必要がある。しかし、ガラス繊維補強コンクリートの耐久性を検討した例はないことから、ガラス繊維補強コンクリートの力学的性質の変化を養生条件とガラス繊維ストランドのときほぐれの影響から検討し、スプレー法により作製されたガラス繊維補強セメントとの比較を行った。プレミックス法

により作製されたガラス繊維補強コンクリートの強度や靱性が材令の進行にともない低下していくことはスプレー法により作製されたガラス繊維補強セメントと同様であるが、スプレー法の場合とは異なり養生条件の影響は明確ではない。さらに、スプレー法にて報告されている材令よりも早期にて力学的性質の低下が顕著であり、ガラス繊維の補強効果が失われる。また、繊維ストランドの結束度を高めるように集束剤が改善されたガラス繊維を使用しても、繊維のときほぐれが完全に抑制されるわけではなく、その効果は早期材令にてわずかに認められるだけである。しかし、脆性化を生じたガラス繊維補強コンクリート中のガラス繊維自体は補強用繊維としては十分な強度を有していることが走査型電子顕微鏡観察より明らかであり、したがって、プレミックス法により作製されたガラス繊維補強コンクリートの早期の力学的性質の低下は、コンクリートの練り混ぜ中の繊維のときほぐれおよびストランドの集束のゆるみにより、個々のフィラメントがセメントマトリックスと接するために、ガラス繊維フィラメント周辺への緻密な反応生成物の析出が容易となり、これにともなう付着強度の増大がフィラメントの破断をもたらすためであると結論される。このことより、ガラス繊維補強セメントの耐久性の問題を考える場合は、マトリックス中のガラス繊維ストランドの存在形態が重大な影響をおよぼし、脆性化の進行の程度をスプレー法にて作製されたガラス繊維補強セメントと同様に考えることは不適當であることが明らかとなった。

第3章においては、第2章の結果よりガラス繊維補強セメントの脆性化の問題はガラス繊維-セメントマトリックス界面領域の組織変化に起因することが示唆されたことから、養生温度の変化および混和材の混入によるガラス繊維-セメントペーストマトリックス界面領域の組織変化を微小硬度測定、EDXA および反射電子像の画像解析により明らかにし、ガラス繊維補強モルタルの力学的性質の変化との関係について検討した。その結果、ガラス繊維補強モルタルの力学的性質の変化が養生温度により異なり、養生温度が高いものほど早期に靱性の低下を生じた。そして、そのような脆性化が顕著となる材令においては、ガラス繊維-セメントペースト界面領域において、ガラス繊維隣接部および界面から 100 μm 付近の微小硬度が bulk セメントペースト相よりも著しく高くなるような不均質な組織が形成されることが明らかとなった。このような不均質な組織の形成の原因としては、ガラス繊維の集束剤の影響が考えられ、実際に、未集束のガラス繊維の界面領域には不均質な組織の形成が認められなかった。硬度の高い不均質な界面領域はガラス繊維の付着強度およびガラス繊維に向かって進行するマトリックスひびわれの進展に影響をおよぼすことが考えられるので、このような組織の形成がガラス繊維補強モルタルの脆性化に密接に関連すると考えられる。ガラス繊維補強セメントの脆性化に関連する耐久性の問題の解決の一方法と考えられるボゾラン材料を混入した場合においても脆性

化の進行が認められ、これはポゾラン材料をマトリックス中に混入してもガラス繊維-セメントマトリックス界面領域のそのような不均質な組織の形成を抑制することができないためであることが明らかとなった。また、そのような不均質かつ緻密な界面領域の形成が繊維の引き抜け挙動におよぼす影響としてガラス繊維の局所的な曲げによりガラス繊維が破断することが指摘されているが、微小硬度分布から推定される界面領域の弾性係数を用いて局所的な曲げ応力を計算した結果、繊維に生ずる曲げ応力の増大の影響は小さいことが明らかとなった。

第4章においては、2、3の新素材繊維-セメントペースト界面領域の組織の変化を微小硬度測定により明らかにし、その組織の変化とそれぞれの繊維の付着強度との関係について考察した。新素材繊維の表面処理法および集束剤は繊維により異なるので、このような組織変化を明らかにして、それぞれを比較することは、第3章にて示唆された集束剤の影響とも関連することである。微小硬度測定の結果より、同一のセメントペーストマトリックス中であっても、界面領域の組織の形成過程は明らかに繊維により異なり、特に、アラミド繊維の場合の界面領域は非常に弱く、これに対応して付着強度も他の繊維に比較して著しく低いものであることがわかった。また、炭素繊維とセメントペースト間の界面領域の組織もガラス繊維と同様に界面隣接部と界面から離れた領域においてbulkセメントペースト相よりも微小硬度値が高くなるという材令の進行にともなう不均質性の傾向が認められた。特に、ピッチ系炭素繊維の場合は、そのような不均質性の発現にともない炭素繊維補強セメントが脆性化してくことが明らかとなり、この傾向はガラス繊維補強セメントにおいて認められたことと同様であった。このような集束タイプの繊維を使用した場合に認められる界面領域の不均質な組織への変化は単体タイプの鋼繊維や集束剤を使用しない繊維においては認められないことから、集束剤が界面領域のセメントの水和反応に影響を及ぼした結果であると考えられ、このことは、換言すれば集束剤を変化させることにより界面領域の組織を効果的に変化させることができる可能性を示している。このような考察に基づき、同一の連続ガラス繊維および炭素繊維に対して集束剤を実験的に変化させ、その界面領域の組織の変化を明らかにした。その結果、同一の繊維およびセメントペーストマトリックスであっても、集束処理により界面領域の微小硬度分布は異なることが明らかとなり、特に、水溶性の集束剤であるポリビニルアルコールを用いると、界面領域のセメントの水和反応が抑制されることが明らかとなった。また、集束剤を変化させて緻密な界面領域を形成させると、そのような界面領域を持つ連続繊維補強セメントの力学的性質は大きく変化し、マトリックスのひびわれ発生後の耐荷力が著しい増大を示すことが明らかとなった。これらの結果より、集束タイプの繊維を用いた繊維補強セメントの性能は繊維の集束剤によって変化させることが可能であることを示すとともに、繊維補強セメント用の繊維の開発におい

ては、所要の性能が得られるようにセメントマトリックスに対応した集束剤の選択がなされるべきであることが明らかとなった。

第5章においては、鋼繊維のセメントマトリックスとの付着特性を界面領域の破壊靱性により評価することを試み、実験的に破壊靱性を求める方法を提案するとともに、界面領域の破壊靱性に影響をおよぼす要因について検討した。コンプライアンス法に基づいて実験的に求められた界面領域の破壊靱性は、繊維の埋め込み長さや界面切欠き長さにより変化するために、界面領域の特性を表す一定の材料パラメータとはならなかった。しかし、界面領域の破壊靱性はマトリックスの配合の変化に対して敏感であり、一般に使用される平均付着強度よりは適切なパラメータであることが明らかとなった。また、一般に、緻密な組織の形成により破壊靱性が增大することが指摘されており、実際、セメントマトリックスの水セメント比の低減によりもたらされる緻密な界面領域は破壊靱性を増大させるのに対して、シリカフュームを混入することにより得られる緻密な界面領域においては、破壊靱性は低下することを指摘した。さらに、ひびわれの進展を拘束する役割を果たすと考えられる細骨材の混入に関しても、シリカフューム混入モルタルマトリックス中では界面領域の破壊靱性はさらに低下し、細骨材が果たす機能が普通モルタルマトリックスの場合とは異なることを明らかにした。シリカフュームを混入した場合における界面領域の破壊靱性の低下は、付着破壊進行過程の界面領域の蛍光顕微鏡観察により、付着破壊の進行にともない破壊される領域が普通セメント系の場合よりも小さくなることと対応しており、また、より微視的レベルからは、シリカフュームのポゾラン反応による細孔組織の変化とひびわれの進展を拘束するように機能する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶粒子の減少に関与する可能性を指摘した。しかし、一方において、シリカフュームの混入は、脱付着を生じた界面に作用する摩擦応力は増大する傾向が認められるとともにマトリックス自体の圧縮強度も増大する。また、繊維の引き抜け過程において破壊される領域は繊維-マトリックス実界面だけでなく bulk セメント相にも達することが蛍光顕微鏡観察より明らかにされた。このことより、繊維の付着・引き抜け特性は繊維-マトリックス実界面の特性のみにより決定されるのではなく、マトリックスの特性も密接に関連していると考えられる。したがって、シリカフュームを混入した場合における特長を保持したまま界面領域の破壊靱性も増大させる手法として、微小短炭素繊維をマトリックスに混入して界面領域を補強する効果について検討した。その結果、界面領域の破壊靱性は増大する傾向を示し、特に、シリカフュームと炭素繊維を同時に混入したものをマトリックスとする鋼繊維補強モルタルは優れた強度と靱性を発揮することが明らかとなった。これらの結果より、繊維の引き抜けによる吸収エネルギーは界面領域を含めたマトリックス自体の靱性を増大させることにより増大することが明らかとなり、高強度・高靱性の

繊維補強セメント系複合材料を得るためには、界面領域の特性とマトリックスの靱性の両者による相乗効果の最適化を検討することが必要であることが指摘された。

現在、繊維補強セメント系複合材料に関する研究および開発の動向は、より高性能な繊維補強セメント系複合材料の実現を志向している。従来、繊維補強セメント系複合材料は強度の増大に重点が置かれてきたが、現在では強度と靱性の増大という両者の要求にこたえ、さらに耐久性にも優れていなければならないとされ、比較的新しい材料である DSP や MDF などの超高強度のセメント系材料をマトリックスにした繊維補強セメントがその期待に応えるものとして検討されている。このような新材料の開発においても基礎となるのは既存のセメント系材料に関して長年にわたり蓄積されてきた技術であり、そのためにも既存の繊維補強セメント系複合材料の力学的特性に影響を及ぼす要因を明らかにし、その破壊のメカニズムを検討することは重要なことである。また、複合材料である限り、繊維やマトリックスに高性能な素材を用いても、その両者間の界面の組織と付着が最終的な繊維補強セメント系複合材料の性能を決定するという状況に変化はないと考えられる。本研究にて論じてきたように、繊維－セメント系マトリックス間の界面領域に影響をおよぼす因子は多様であり、繊維やマトリックスに応じてその特性が変化しうることから、新しい素材の繊維やマトリックスを使用した高性能の繊維補強セメント系複合材料の開発においても、界面の特性を継続して明らかにしていかなければならない。繊維補強複合材料として、我々の日常生活に定着し、さらには先端材料としての地位を確保している繊維補強プラスチックや繊維補強セラミックスが素材のみならず、繊維とマトリックス間の界面の特性を制御する技術の確立により今日の状況があることを考えると、繊維補強セメント系複合材料においてもその方向を積極的に模索していくことも必要であろう。

本研究は繊維－セメントマトリックス界面にて生ずる現象に関する基礎的なデータを示し、高性能の繊維補強セメント系複合材料の開発の一助となることを期待したものであるが、その現象が実際の繊維補強セメント系複合材料中の界面とどのように対応し、それが性能を決定するうえで果たす役割の定量的な評価に関しては今後の課題である。また、そのような界面領域の形成の原因を化学的な見地から明らかにしていくことも必要である。そして、それらの問題が解決され、その影響および効果が繊維補強セメント系複合材料の性能および耐久性の合理的な推定に組み込まれたとき、繊維補強セメント系複合材料は複合材料としての大きな要求事項であるところの設計できる材料としての一面を見せてくれるものと確信するものである。

謝 辞

本研究は著者が金沢大学に奉職して以来約10年にわたって取り組んできた研究をとりまとめたものであります。本研究をまとめるにあたり、著者の内地留学の希望を御快諾くださるとともに、指導、助言を賜りました京都大学教授藤井学先生に衷心より感謝の意を表したいと思っております。また、この10年間にわたり、著者に研究の方針を与え、御指導頂くとともに、研究に取り組む姿勢をお教え頂きました金沢大学教授川村満紀先生に感謝の意を表します。また、著者に金沢大学奉職の機会を与えて下さり、公私にわたりお世話になりました金沢大学名誉教授榎場重正先生に本研究をまとめることができましたことを報告申し上げると同時に感謝の意を表したいと思っております。さらに、内地留学期間中、本研究の内容に関して御討議頂くとともに助言を賜りました京都大学助教授宮川豊章先生、御助力を賜りました京都大学助手井上晋先生および服部篤史先生に感謝の意を表します。また、著者が金沢大学を留守にする間、いろいろとお世話頂いた金沢大学助教授鳥居和之先生に御礼申し上げます。

本研究はその他多くの方々の支えによりまとめることができたものであります。ここにお名前を挙げて感謝の意を表したいと存じます。

(株)アルスコンサルティング社長大深伸尚氏、金沢工業大学教授齋藤満先生、石川工業高等専門学校助教授小泉徹先生および同助教授竹本邦夫先生、金沢大学元技官助田佐右衛門氏およびト部達也氏、真柄建設(株)竹内勝信氏、そして金沢大学にて著者とともに日夜、実験・研究に励んで頂いた卒業生、修了生のみなさん

最後に、この日をずっと待っていてくれた故郷の両親、そして金沢にて私の心の支えとなってくれた妻および3人の子供たちに、今ここに謝辞を書き終えたことを報告したいと思います。

