

論文 PVA 繊維を用いたひずみ硬化型高靱性セメント複合材料の耐久性に関する基礎的実験

関田徹志^{*1}・小川敦久^{*2}・浜田敏裕^{*3}

要旨: ひずみ硬化型の高靱性セメント系複合材料である ECC は、新しい高性能の建設材料として近年注目されているが、その長期耐久性についてはほとんど研究報告がなされていない。同材料では、セメントマトリクス中でアルカリ環境下にある繊維自体の劣化および繊維-マトリクス界面の性状変化等が長期劣化の要因として懸念されている。本研究では、PVA 繊維を用いた ECC を対象とし、強度および変形性能に関わる力学性能の長期耐久性について明らかにするため、温水浸漬による促進試験を実施して実験的検討を行なった。実験の結果、強度および変形性能ともに長期的な低下は顕著でないことが明らかとなった。

キーワード: 繊維補強, 短繊維, 靱性, 曲げ, 耐久性, 付着, 繊維強度

1. はじめに

ひずみ硬化型高靱性セメント系複合材料である ECC(Engineered Cementitious Composite)は、高性能ポリマー繊維とセメントマトリクスの複合効果によって靱性に富む引張挙動を示し、最大で数パーセントに達する引張ひずみ能力を有する新しい材料である。本材料を耐震部材や補修工法などへ適用することにより、これまでにない高い構造部材性能を実現することが期待されている¹⁾。

しかし、ECC の長期耐久性については、これまで普遍的な見解を得るに至っておらず、強度および変形性能を長期的に確保することは一般的な普及へ向けて早急に解明すべき課題である。最も懸念される現象としては、ECC がポリマー繊維を使用していることにより、1)セメントアルカリに起因する繊維構造の劣化による繊維強度の低下、および2)セメントアルカリによる繊維-マトリクス界面での付着劣化やセメント水和の進展に伴う付着の過剰な強化が挙げられる。

特に本研究で対象とする PVA 繊維に関しては、繊維表面が強い親水性を有することから繊維-マトリクス界面での付着強度が長期的に増

加する可能性が指摘されている²⁾。付着強度が過剰に大きくなると、ECC の引張変形性能が損なわれることが分かっており注意を要する³⁾。

このような背景のもと、本研究では PVA 繊維による ECC を対象として温水浸漬による高温促進養生を実施し、曲げ試験を行なって力学性能の変化を検討することで耐久性を明らかにすることを目指す。また、同時に同様の促進養生によるマトリクス埋め込みの単繊維の引抜き試験を行ない、繊維-マトリクス界面性状および繊維強度についても検討し、繊維架橋（複数の繊維がマトリクスのひび割れ面を閉じようとする働き）の性能の長期的な変化を明らかにする。

2. 実験概要

2.1 温水浸漬促進試験

前章で述べたセメントアルカリによる長期劣化および水和の影響を再現するため、「短繊維補強コンクリートのセメントアルカリ温水浸漬または乾湿繰り返しによる耐久性試験方法(案)」が JIS 化を念頭に提案されている⁴⁾。本研究ではこの方法を参考に表-1に示すような養生条件で促進試験を実施する。ただし、上記

^{*1} 鹿島建設(株) 技術研究所 建築技術研究部 主任研究員 Ph.D.(正会員)

^{*2} (株)クラレ 産資開発部 (正会員)

^{*3} (株)クラレ 産資開発部長 博士(工学)(正会員)

試験方法案ではアルカリ温水を使用するのに対して、本実験では試験方法を簡略化するため水道水による温水を用いる。本試験における温水は、促進期間 4 週以降は pH12 程度で安定し、セメント中のアルカリ雰囲気と大差ない環境となった。

2.2 材料力学試験

促進養生後には、JSEC-G552-1999⁵⁾に従い 100x100x400mm 供試体の 300mm スパン 3 等分点荷重による曲げ試験を実施する。試験では荷重とともに中央点での変位を計測し曲げ変位の代表値とする。試験は促進養生期間 0, 4, 13, 26 週でそれぞれ供試体 3 体ずつの曲げ荷重を行なう（ただし、0 週のみ 5 体実施）。

また、促進養生による界面性状の変化を把握するため、マトリクスに埋め込んだ単繊維の引抜着試験および引抜繊維強度試験を実施する

（以下それぞれ付着試験および繊維強度試験と称する）。これらの試験は、図-1に示すようなマトリクスに埋め込んだ単繊維による試験体を用い、図-2の試験方法で繊維を引き抜き、荷重と変位を測定することで繊維とマトリクス界面の付着強度および複合材料中での繊維強度をそれぞれ評価する。付着試験では、繊維が破断することなくマトリクスより引抜けるように埋め込み長さ l_e を 1mm 以下とし、繊維強度試験では 20mm 程度とする。試験方法の詳細については文献6,7)を参照されたい。また、参考のため、

促進期間 0 週の時点で圧縮試験（100φx200mm 円柱供試体）およびダンベル型平板の一軸引張試験（試験区間長さ：中央部 80mm，断面：13x30mm）を実施する。

2.3 材料および供試体

本研究で用いる ECC の調合を表-2に、また

表-1 養生条件

前養生	条件	20℃水中
	期間	脱型後材齢4週まで
促進養生	条件	60℃の温水 ^{*1)} に浸漬
	期間	促進期間4週、13週、26週で力学試験 ^{*2)} を実施

*1) 水道水による。

ただし促進期間4週以降の実測pHは 12程度

*2) 曲げ試験、付着試験、埋め込み繊維強度試験

表-2 調合表

水結合材比 W/B	砂結合材比 S/B	単位水量 W (kg/m ³)	繊維体積率 V_f (%)	空気量 (%)
0.43	0.76	357	2.0	10

表-3 使用繊維

繊維種類	繊維直径 d_f (mm)	繊維長 L_f (mm)	弾性係数 E_f (N/mm ²)	引張破断強度 (N/mm ²)
PVA	0.040	12	40600	1690

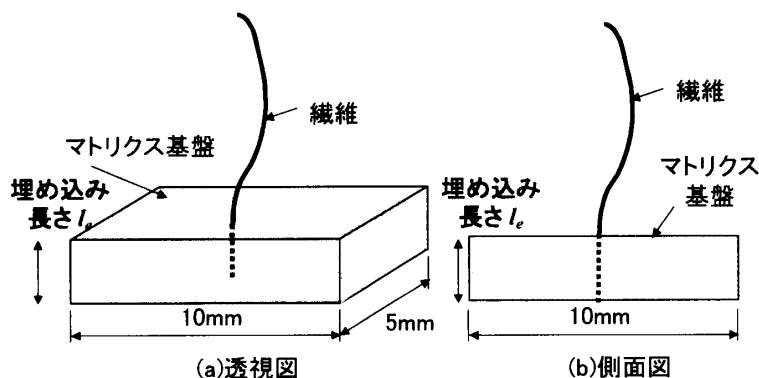


図-1 付着試験体および繊維強度試験体

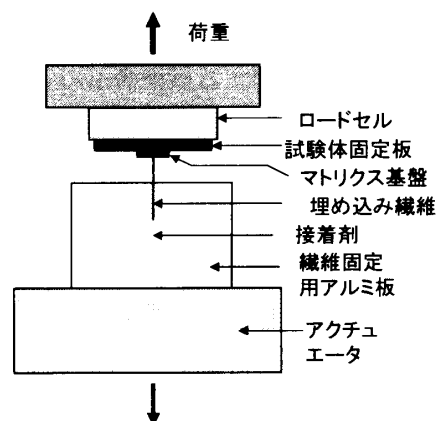


図-2 付着試験および繊維強度試験

使用繊維の概要を表-3に示す。マトリクスの水結合材比は0.43で、結合材としてJIS A 6201に規定するフライアッシュII種を普通ポルトランドセメントに加えて内割りで30%添加した。細骨材として珪砂を用い、単位水量のうちセメント重量比で2.0%を高性能AE減水剤とした。繊維は直径 $d_f = 0.04\text{mm}$ 、長さ $L_f = 12\text{mm}$ 、弾性係数 $E_f = 40600\text{ N/mm}^2$ および公称強度が 1690 N/mm^2 のPVAで体積率 $V_f = 2\%$ を混入した。この繊維は、マトリクスとの界面付着を抑制するため、無極性物質（油剤）を表面に微量に付与した。この付着抑制がECC引張性能に与える効果の詳細については文献8)を参照されたい。

供試体は、70リットル容量のオムニミキサーを用いて練り混ぜた材料を型枠に流し込み、曲げ、引張、圧縮について製作した。また、付着および繊維強度試験の供試体は、表-2と同一の水結合材比のセメントペーストを用い、文献7)と同様の方法にて製作および成形した。

3. 実験結果

促進養生開始前の圧縮および引張の力学性能を表-4に示す。図-3にあるように引張挙動はひずみとともに応力が漸増するひずみ硬化型で 30000μ 以上の高い変形能力を示している（引張ひずみは試験区間80mmで計測）。

図-4には促進養生後の曲げ試験結果の一例を示した。同図から、初期ひび割れ後も曲げ応力を維持し、変形増大に従い応力が漸増する類似の挙動を促進養生0週から26週まで示していることが分かる。ただし、促進養生により曲げ強度が高くなる傾向が見て取れる。曲げ試験結果の一覧を表-5に示す。表中で、初期ひび割れ強度とは、図-4に示すように荷重-変位曲線が最初に顕著な変化を示す点で定義し、曲げ強度および強度時変位は同曲線のピーク（強度点）の値とした。吸収エネルギーは強度点までの曲線下の面積で定義した。

図-5は付着試験の結果の一例である。ただし、図中横軸の変位はアクチュエータの载荷ヘッド

表-4 促進養生前の材料性能

圧縮試験		引張試験	
圧縮強度 (N/mm^2)	弾性係数 ($10^3 \times \text{N/mm}^2$)	引張強度 (N/mm^2)	終局ひずみ (%)
37.0	15.8	4.45	3.53

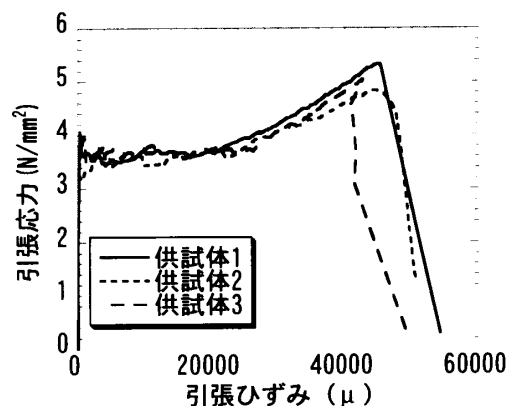


図-3 引張試験結果の一例

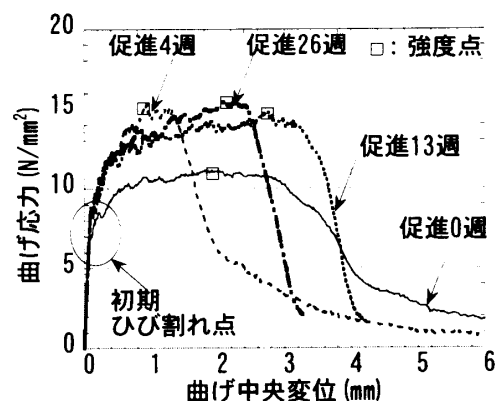


図-4 促進養生による曲げ試験結果の一例

表-5 曲げ試験結果一覧

促進養生期間 (週)	供試体 No.	初期ひび割れ強度 σ_{mfc} (N/mm^2)	曲げ強度 σ_{mor} (N/mm^2)	強度時変位 δ_{mor} (mm)	吸収エネルギー G_{mor} (kN mm)
0	1	7.05	10.4	0.968	29.8
	2	7.12	11.0	1.60	53.1
	3	7.11	11.2	1.91	65.1
	4	7.22	11.3	1.81	62.5
	5	7.26	11.0	1.32	42.9
	平均	7.15	11.0	1.52	50.7
4	1	8.67	15.3	0.933	36.7
	2	7.49	13.6	0.605	20.3
	3	7.10	11.2	0.465	13.2
	平均	7.75	13.4	0.668	23.4
13	1	9.08	14.6	1.61	66.3
	2	8.87	14.8	2.77	120
	3	8.46	12.6	0.380	12.0
	平均	8.80	14.0	1.58	66.0
26	1	7.51	12.5	0.646	21.7
	2	8.45	12.9	0.971	35.3
	3	8.49	15.5	2.10	93.1
	平均	8.15	13.7	1.24	50.1

の移動変位量で表している。付着の特性値としてここでは化学付着強度 τ_s および摩擦付着強度 τ_f を取り上げることとし、同図中に示すように、荷重の最初のピーク値 P_a およびこれから急激な低下が生じた点の荷重 P_b を用いて式(1)～(3)により評価した⁷⁾。ただし、 τ_s とは、界面ですれを生じることなくマトリクスと繊維が一体として弾性的に挙動する界面せん断応力の範囲の上限、 τ_f はすれが生じたあとに界面で抵抗できる応力を表している。

$$\tau_i = P_b / (\pi d_f L_f) \quad (1)$$

$$\left[\left(\frac{\tau_s}{\tau_i} \right)^2 - \left(\frac{\tau_s}{\tau_i} \right) \right]^{0.5} - \cosh^{-1} \left(\frac{\tau_s}{\tau_i} \right)^{0.5} = \left(\frac{P_a}{P_b} - 1 \right) \frac{2 \rho L_f}{d_f} \quad (2)$$

$$\rho^2 = 2 G_c E_c / \{ (1 - V_f) E_f \log(2 R^* / d_f) \} \quad (3)$$

ここに、 E_c および G_c はマトリクスの弾性係数およびせん断弾性係数、 R^* は繊維引抜きの影響を受ける円筒形のマトリクス領域の半径である。 E_c として表-4の値、 G_c はポアソン比 0.18 を仮定して弾性関係から算定した値、 R^* は図-1の試験体の寸法より 2.5mm を用いた。

また、図-6は繊維強度試験の結果の一例で、最大荷重値 P_s を繊維の公称断面積で除することで、複合材料中で発揮される繊維強度の代表値として架橋繊維強度 σ_{fu}^p を算出した⁶⁾。表-6に付着試験と繊維強度試験の結果一覧を示す。

4. 考察

図-7は促進養生期間が初期ひび割れ強度 σ_{mfc} および曲げ強度 σ_{mor} に与える影響を表したものである。この図から σ_{mfc} は促進養生期間に依らずほぼ一定、 σ_{mor} は促進養生期間の初期に若干増加しその後ほぼ一定であり、促進養生による強度の劣化はほとんどないことが明らかである。このことは、セメントアルカリに起因する繊維強度の低下、および繊維-マトリクス界面

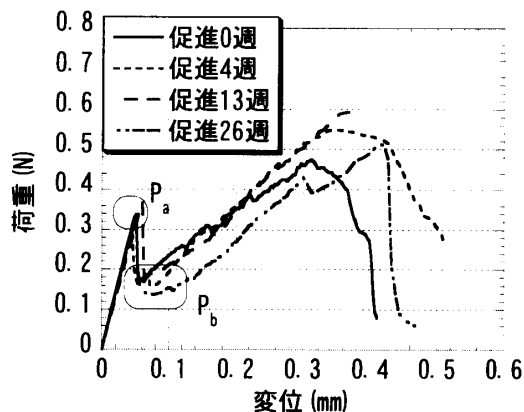


図-5 付着試験の結果の一例

表-6 付着試験および繊維強度試験結果

促進養生期間 (週)	供試体 No.	付着試験					繊維強度 試験	
		埋め込み 長さ l_f (mm)	荷重 P_a (N)	荷重 P_b (N)	化学 付着強度 τ_s (N/mm ²)	摩擦 付着強度 τ_f (N/mm ²)	架橋 繊維強度 σ_{fu}^p (N/mm ²)	
0	1	0.681	0.339	0.174	21.9	2.03	991	
	2	0.706	0.323	0.143	22.7	1.61	1036	
	3	0.679	0.324	0.163	21.3	1.90	1055	
	4	0.714	0.374	0.218	21.7	2.42	1155	
	5	0.703	0.347	0.192	21.1	2.16	807	
	平均	0.697	0.342	0.178	21.7	2.03	1009	
4	1	0.556	0.305	0.119	23.6	1.69	821	
	2	0.600	0.360	0.180	24.2	2.38	1073	
	3	0.625	0.355	0.214	20.6	2.71	939	
	4	0.580	0.299	0.156	19.7	2.14	1061	
	5	0.605	0.329	0.152	23.2	2.00	864	
	平均	0.593	0.330	0.164	22.2	2.18	952	
13	1	0.578	0.314	0.120	24.3	1.64	1025	
	2	0.559	0.328	0.154	23.1	2.18	975	
	3	0.593	0.326	0.181	20.5	2.43	1144	
	4	0.632	0.366	0.183	24.4	2.29	832	
	5	0.554	0.356	0.187	23.5	2.68	1048	
	平均	0.593	0.338	0.165	23.1	2.25	1005	
26	1	0.503	0.318	0.164	21.7	2.60	991	
	2	0.500	0.293	0.130	21.8	2.06	1059	
	3	0.524	0.312	0.137	23.1	2.08	1045	
	4	0.559	0.350	0.143	26.5	2.03	1049	
	5	0.545	0.315	0.121	24.5	1.76	798	
	平均	0.526	0.316	0.138	23.5	2.10	988	

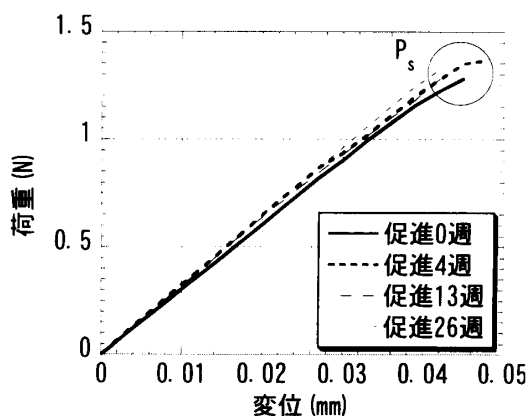


図-6 繊維強度試験の結果の一例

付着の劣化や過剰な強化が顕著でないことを示唆していると考えられる。

また、図-8はECCの変形性能を表す強度時変位 δ_{mor} および吸収エネルギー G_{mor} に与える促進養生の影響を示している。同図から、 δ_{mor} および G_{mor} は類似の傾向をたどり、促進期間が進むにつれ4週で一旦減少するもののその後復活し、26週までに G_{mor} は初期値とほぼ同等、 δ_{mor} は約15%の低下と大きな劣化がないことがわかる。

図-9は摩擦付着強度 τ_i および化学付着強度 τ_s 、また図-10は架橋繊維強度 σ_{fu}^p の変化を表す。これらの図から、 τ_i および τ_s はやや増加傾向、 σ_{fu}^p は若干の減少傾向を示すものの促進期間に関わらずほぼ一定と言える。従って図-7から類推されたように架橋繊維強度および付着強度の顕著な変化は生じていないことが明らかとなった。繊維架橋性能は、複数の繊維の架橋によるひび割れ面での伝達応力とひび割れ開口幅の関係で規定され、単繊維の架橋繊維強度および付着強度に支配されることから⁹⁾、この架橋性能に劣化は生じていないと推測される。

本研究でのECCに関して、付着性能に大きな変化が生じなかった理由としては、繊維表面の改質が考えられる。文献2)のPVA繊維が非常に強い親水性を有すると考えられるのに対して、今回使用した繊維は先に述べたように表面を油剤によりコーティングしているため親水性が抑制されている。このことが長期的に安定した付着性状を得た大きな原因のひとつと推察される。

今回の実験における促進条件を建設部材が置かれる環境条件と比較する場合に参考となるデータとして、セメント中の繊維の劣化を化学反応と捉え、アレニウス理論により温度と化学反応速度の関係から両者の対応を仮定すると、気温15℃の屋外暴露3年が水温60℃の促進養生7.6日に相当することが報告されている¹⁰⁾。この仮定に従った場合今回の促進養生期間26週が屋外暴露72年に相当することになり、本研究で対象としたECCの曲げ強度および曲げ変形性能の長期安定性にはほぼ問題がないと言える。

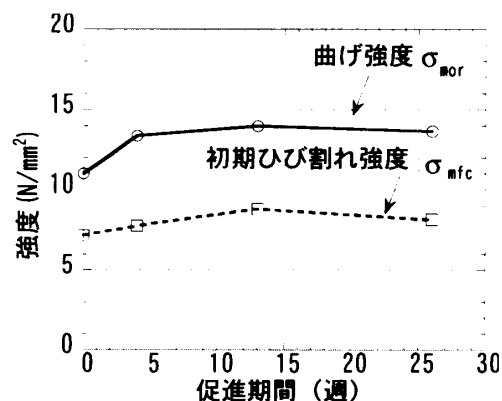


図-7 促進養生による曲げ強度性状の変化

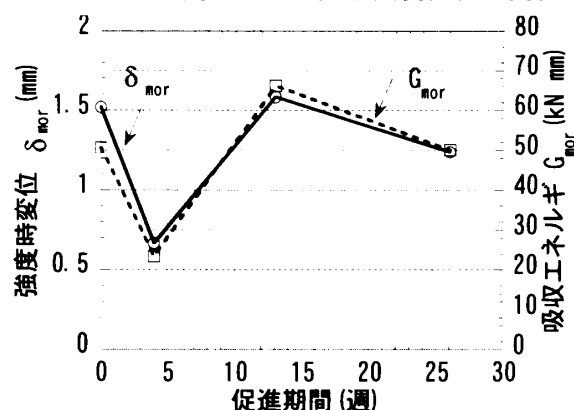


図-8 促進養生による曲げ変形性状の変化

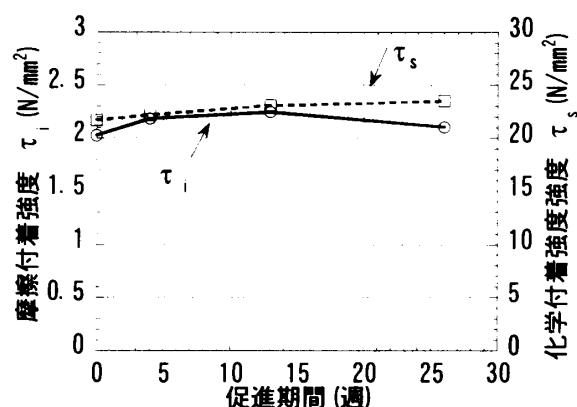


図-9 促進養生による付着強度の変化

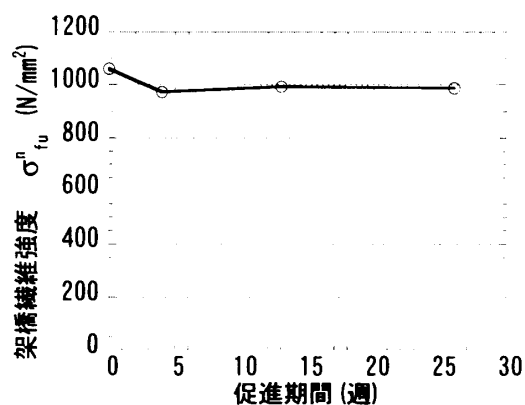


図-10 促進養生による繊維強度の変化

しかしながら、図-8にあるように、促進期間初期（4 週）に変形性能の低下が見られる現象については現時点では原因が特定できていない。図-9および図-10に示す繊維-マトリクス付着強度と繊維強度に大きな変化がないことから、残された要因はマトリクス性能と考えられるが、さらなる検討は今後の課題としたい。

また、ここで検討したセメントアルカリ環境における PVA 繊維の劣化や繊維-マトリクス界面性状の変化のほか、乾燥や中性化によっても複合材料性能への影響が考えられ、これらについては今後さらに検討する必要がある。

5. まとめ

本研究では PVA 繊維を用いた ECC の力学耐久性を把握するため、温水浸漬による促進試験を実施した。その結果以下のような結論を得た。

- (1) 促進養生した ECC を用いた曲げ試験によれば、強度および変形性能の長期安定性にはほぼ問題がないと言える。
- (2) 促進養生したマトリクス埋め込みの単繊維試験体を用いた引き抜き試験によれば、セメントアルカリによる PVA 繊維強度および繊維-マトリクス界面の付着強度の変化は小さく、繊維架橋性能は長期的に安定していると推測される。

しかしながら、上記曲げ試験で観測された促進養生の初期における曲げ変形性能の低下の原因および乾燥や中性化による複合材料性能への長期的な影響についても今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会：高靱性セメント複合材料に関する技術の現状と将来，2002. 1
- 2) Aker, S. A. S, Studnka, J. B., Meier, P., Dobb, M. G., Johnson, D. J., and Hikasa, J.: Long Term Durability of PVA Reinforced Fibers in a Cement Matrix, Cement Composites and Light Weight Concrete, Vol. 11, No. 2, pp. 79-97, 1989
- 3) Kanda, T. and Li, V. C.: A New Micromechanics Design Theory for Pseudo Strain Hardening Cementitious Composite, Journal of Engineering Mechanics, ASCE, Vol.125, No.4, pp. 373-381,1999
- 4) 日本建材産業協会：繊維補強コンクリートの耐久性評価手法に関わる調査研究成果報告書，経済産業省工業標準化推進調査等委託 繊維補強コンクリート評価委員会(魚本委員長)，2001.3
- 5) 土木学会：コンクリート標準仕方書[基準編]，1999
- 6) Kanda, T., and Li, V. C.: Interface Property and Apparent Strength of a High Strength Hydrophilic Fiber in Cement Matrix, Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, Vol. 10, No. 1, pp. 5-13, 1998
- 7) 清田雅量，三橋博三，閑田徹志，川又篤：セメント系複合材料における繊維の付着特性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 23, No. 2, pp.187-192, 2001
- 8) Li, V. C., Wang, Shuxin, and Wu, Cynthia: Tensile Strain-Hardening Behavior of Polyvinyl Alcohol Engineered Cementitious Composite (PVA-ECC), ACI Materials Journal, Vol. 98, No. 6, pp. 483-492, 2001
- 9) Kanda, T., and Li, V. C.: Effect of Apparent Strength and Fiber-Matrix Interface Properties on Crack Bridging in Cementitious Composites, Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, Vol. 125, No. 3, pp. 1-10, 1999
- 10) Proctor, B. A., Oakley, D. R., and Litherland, K. L.: Developments in Assessment and Performance of GRC over 10 Years, Composites, pp.173, April, 1982