

論文

[1163] ガラスおよび炭素繊維における集束剤が繊維-セメントペースト界面領域の組織におよぼす影響

五十嵐心一^{*1}・川村満紀^{*2}

1. まえがき

繊維-セメントマトリックス界面領域の組織は繊維補強セメントの力学的性質および耐久性に重大な影響をおよぼす。ガラス繊維や炭素繊維などの集束タイプの繊維においては、繊維表面の保護やマトリックスとの付着の確保および取扱い易さ等を考慮して、集束剤が使用されている。繊維補強セメントにおいては、繊維およびマトリックスが同一であっても集束剤が異なると繊維補強セメントの力学的性質は異なる[1, 2, 3]。これは集束剤の相違により界面領域の組織が変化して繊維の付着特性が変化するためと考えられる。しかし、そのような集束剤の影響は、主として、繊維の付着強度試験および繊維補強セメントの強度試験結果から推定されたものであり、具体的に集束剤が界面領域の組織の形成にどのように影響するかについては明らかではない。また、集束剤とアルカリ度の高い細孔溶液との相互作用という観点から特徴的な界面領域が形成されるメカニズムを検討した研究はないようである。

本研究は、ガラス繊維および炭素繊維における集束剤の使用の有無および集束剤の種類の相違が繊維-セメントペーストマトリックス界面領域の組織におよぼす影響を微小硬度測定により明らかにし、それらの繊維を使用した繊維補強セメント系複合材料の力学的性質との対応を明らかにする。さらに、集束剤の種類の相違にともなう界面領域の組織の相違を集束剤とセメントペーストマトリックスとの相互作用との関連において考察する。

2. 実験概要

2.1 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。使用したガラス繊維は耐アルカリガラス繊維チョップドストランドおよびロービングであり、炭素繊維はピッチ系の連続繊維である。表1にそれぞれの繊維の物理的性質および集束剤の主成分を示す。また、ガラス繊維の集束剤としてポリビニルアルコールを使用する場合は、もとの集束ガラス繊維の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、溶媒を用いてガラス繊維に付着させた。また、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、未集束の連続炭素繊維をポリビニルアルコール溶液に浸漬した後定着処理を行った。

2.2 実験方法

(1)微小硬度測定

図1に示すように、水セメント比が55%のセメントペースト中に表1に示したそれぞれの繊維を埋め込み30×30×20mmの角柱供試体を作製し、水中養生(20℃)を行った。この場合、使用繊維が長繊維である場合は、所定の長さで切断して使用した。所定材令において繊維の長さ方向と直角方向に薄板を切り出し、その表面を耐水研磨紙を用いて研磨した。研磨面に現れた繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度（ピッカース硬度）を測定した。

*1金沢大学助手 工学部土木建設工学科 工修（正会員）

*2金沢大学教授 工学部土木建設工学科 工博（正会員）

表1 使用繊維の物理的性質

種類	形態	繊維長 (mm)	集束剤	比重	フィラ メント 数	フィラ メント径 (μm)	引張強度 (kgf/mm^2)	弾性係数 (kgf/mm^2)
ガラス繊維	短繊維	25	無	2.78	160	20	250	7500
ガラス繊維	短繊維	25	塩化ビニルエチレン	2.78	160	20	250	7500
ガラス繊維	長繊維	-	ポリ酢酸ビニル	2.78	200	13	250	7400
ガラス繊維	長繊維	-	ポリビニルアルコール	2.78	200	13	250	7400
炭素繊維	長繊維	-	エポキシ樹脂	1.90	4000	10	200	18000
炭素繊維	長繊維	-	ポリビニルアルコール	1.90	4000	10	200	18000

(2) 曲げ試験

図2に示すように、所定本数の連続繊維束を一方方向に配置してセメントペースト(W/C=55%)を打設し、 $40 \times 10 \times 160\text{mm}$ の薄板状の繊維補強セメント供試体を作製した。このときの繊維の体積率はガラス繊維の場合は0.4%、炭素繊維の場合は0.3%である。作製された供試体は水中養生(20℃)を行い、所定材令において中央集中載荷(スパン100mm)により曲げ試験を行い、荷重-たわみ曲線を記録した。

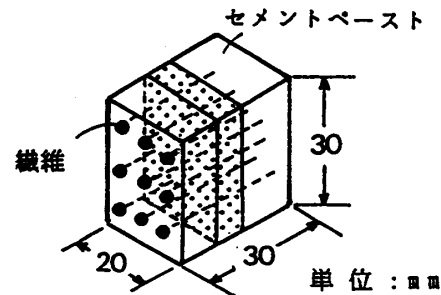


図1 微小硬度測定用供試体

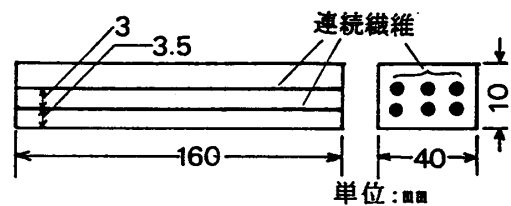


図2 連続繊維補強セメント供試体

3. 結果

3.1 ガラス繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布

(1) 未集束ガラス繊維-セメントペースト界面領域

図3は集束剤を使用していないガラス繊維周囲の界面領域の微小硬度分布を示したものである。微小硬度はガラス繊維隣接部にて高い値を示し、その後距離とともに低下して距離約 $50\mu\text{m}$ 付近にて最小値を示し、その後距離とともに増大して界面からの距離約 $100\mu\text{m}$ でbulkセメントペースト(繊維の影響を受けない領域)と同程度の値を示すようになる。このような微小硬度の分布のパターンは長期材令においても変化することなく、材令の進行にともない全体として上方にシフトするように増大していく。また、このような微小硬度の分布のパターンは鋼繊維-セメントペースト界面領域のそれと同様である[4, 5]。

(2) 集束ガラス繊維-セメントペースト界面領域

図4(a)~(c)はそれぞれ塩化ビニルエチレン、ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルアルコー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。いずれの場合も界面から $50\mu\text{m}$ 付近にて最小の微小硬度値を示すことに関しては、図3の未集束ガ

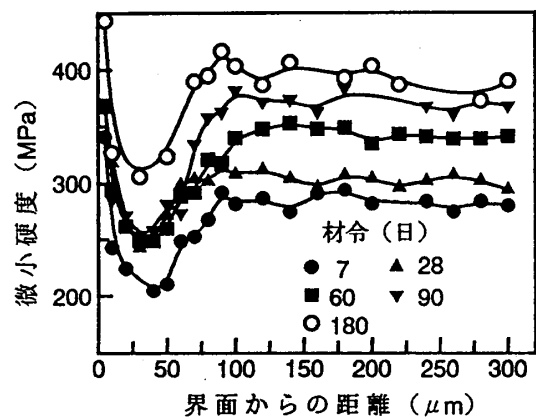


図3 未集束ガラス繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布

ラス繊維の場合と同様である。しかし、これらの集束ガラス繊維の界面領域においては、界面から $50\mu\text{m}$ 付近からbulkセメントペーストに到る領域において特徴的な微小硬度分布を示す。すなわち、塩化ビニルエチレンによって集束された場合は、材令60日以後界面から70から $120\mu\text{m}$ 付近の微小硬度値がbulkセメントペースト領域よりも高くなる。しかし、ポリ酢酸ビニルによる集束の場合(図4(b))は、界面からの距離 $100\sim 200\mu\text{m}$ の領域の微小硬度がbulkセメントペーストよりも高くなっていくが、最小の微小硬度値を示す部分(界面から $50\mu\text{m}$ 付近)の微小硬度の材令の進行にともなう変化は小さい。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の分布のパターン(図4(c))は概してポリ酢酸ビニル集束の場合のそれと類似している。しかし、最小の微小硬度値を示す部分の微小硬度値の変化は小さく、また、微小硬度がピークを示す領域までの距離はポリ酢酸ビニルの場合よりも大きく、比較的低い硬度値を示す領域の幅はかなり広いといえる。図3と図4を比較すると、集束剤を使用したガラス繊維周辺の組織は未集束ガラス繊維や鋼繊維周辺の組織[4,5]とは明らかに異なっている。このことは、集束剤が界面領域の組織の形成に強く影響をおよぼすことを示している。

3.2 炭素繊維-セメントペースト界面領域

エポキシおよびポリビニルアルコール集束炭素繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布を図5(a)および(b)に示す。エポキシによ

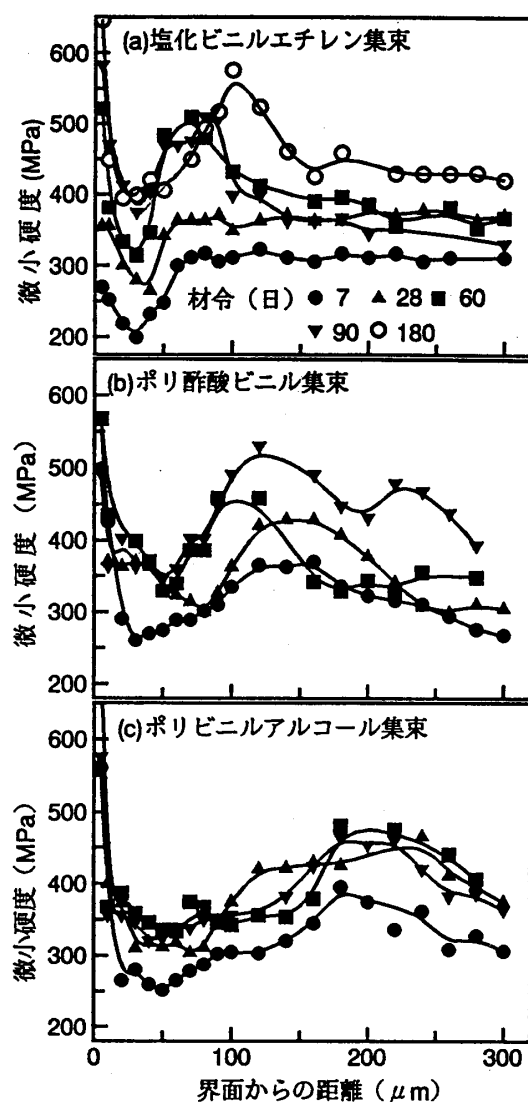


図4 集束剤使用ガラス繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布

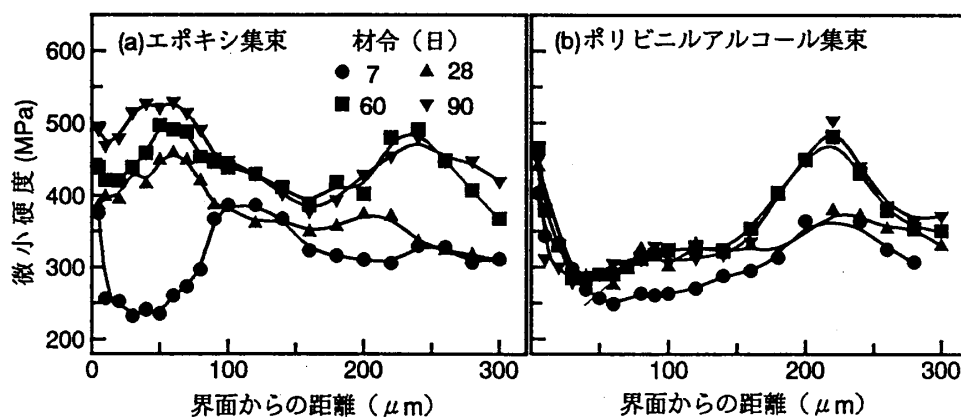


図5 炭素繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布

って集束された場合の界面領域の微小硬度分布（図5 (a)）はポリビニルアルコール集束繊維の微小硬度の分布のパターン（図5 (b)）とは大きく異なっている。すなわち、ブリージングやセメント粒子の充填の不足に起因する多孔質領域が材令28日以後において消失しており、界面から約80 μm にわたってbulkセメントペーストよりも高い硬度値を示す組織が形成されている。ポリビニルアルコール集束の場合は、低い微小硬度値を示す多孔質領域の幅がかなり大きく、またその領域における材令の進行にともなう微小硬度値の増大もほとんど認められない。このように長期にわたって幅の広い多孔質領域が存在する傾向は図4 (c)に示したポリビニルアルコール集束ガラス繊維の場合と同様であるが、炭素繊維の場合の方が材令の進行にともなう微小硬度値の変化がより小さい。

3.3 連続繊維補強セメント板の曲げ挙動

(1) ガラス繊維補強セメント

ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルアルコール集束連続ガラス繊維を使用したガラス繊維補強セメント板の荷重-たわみ曲線を図6 (a)および(b)に示す。ポリ酢酸ビニル集束繊維を使用した場合はひびわれ発生まで直線的に荷重は増大し、ひびわれ発生後も荷重は階段状に増大してひびわれ荷重よりも大きな最大耐力を示す。すなわち、繊維-セメントペーストマトリックス間には応力伝達を行うのに十分な付着力が存在している。しかし、ポリビニルアルコール集束ガラス繊維補強セメント板も同様な荷重-たわみ曲線を示すが、ひびわれ後の荷重の増大はポリ酢酸ビニル集束の場合よりも小さく、繊維の引抜き抵抗はポリ酢酸ビニル集束の場合よりも若干小さいと考えられる。

(2) 炭素繊維補強セメント

図7 (a)および(b)はそれぞれエポキシ集束およびポリビニルアルコール集束炭素繊維を使用した炭素繊維補強セメント板の荷重-たわみ曲線を示したものである。エポキシ集束炭素繊維補強セメント板では、ひびわれ発生後の荷重の増大が顕著であり、たわみ1mm付近にてひびわれ荷重よりも大きな荷重を示し、その後荷重は急激に低下していく。また、このような変形過程において多発ひびわれの発生も顕著であった。このようなひびわれ発生後の著しい荷重の増大と多発ひび

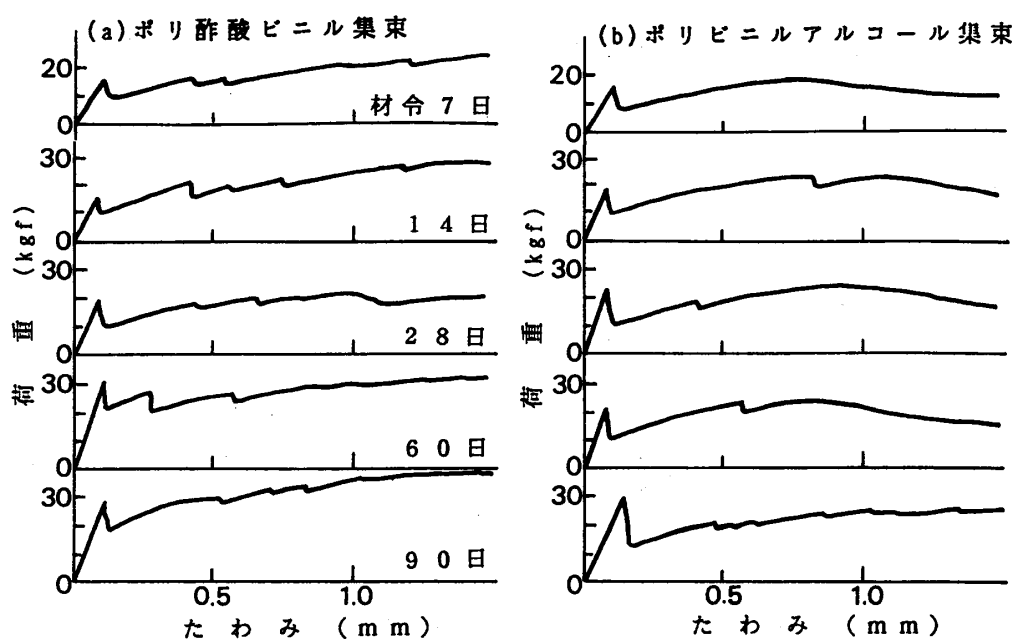


図6 ガラス繊維補強セメント板の荷重-たわみ曲線

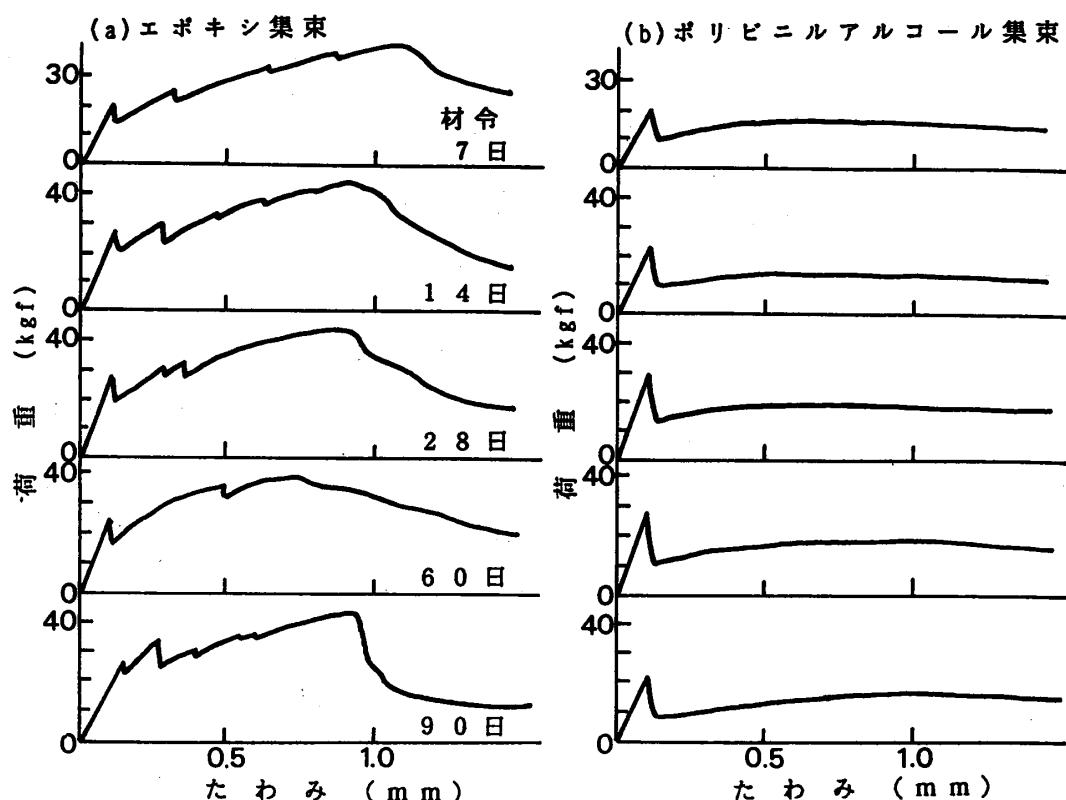


図7 炭素繊維補強セメント板の荷重－たわみ曲線

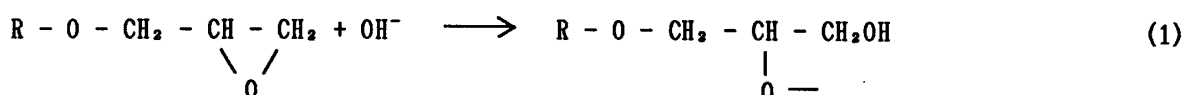
われの発生のという事実より、炭素繊維の付着強度はかなり大きいと考えられる。このことは図5 (a)に示したように、炭素繊維に隣接した界面領域の硬度がbulkセメントペーストよりもかなり大きいことと対応している。一方、ポリビニルアルコール集束炭素繊維補強セメント板では、エポキシ集束の場合と同程度のひびわれ荷重まで荷重は直線的に増大するが、ひびわれ発生にともなう荷重低下を示した後は荷重はほとんど増加することなく変形が進行しており、荷重－たわみ曲線に材令の進行にともなう変化も認められない。これは、図5 (b)に示したように、ポリビニルアルコール集束炭素繊維－セメントペーストの界面領域においては、比較的広範囲にわたって硬度の低い領域が存在しているために繊維の付着強度およびすべり抵抗が小さく、集束炭素繊維は引抜けに対して十分な抵抗を発揮できないためであると考えられる。

4. 考察

以上の結果より、集束剤の種類によって形成される界面領域の組織が異なることは明かであり、その影響は界面領域を緻密にする場合と多孔質な状態になる場合があるといえる。また、繊維補強セメントの荷重－たわみ曲線がそれらの界面領域の特徴に対応したものになるということは、集束剤が付着特性におよぼす影響を考慮して適切な集束剤を選択することにより、繊維補強セメント系複合材料の力学的性質を改善しうることを示唆している。また、各集束剤とセメントマトリックス間に相互作用が存在するようであり、それらについては以下のように考えられる。塩化ビニルエチレン共重合体は高アルカリ環境下においても安定な材料であると考えられる。しかし、集束剤として用いる場合はアルカリに対して不安定である可塑剤が添加されている可能性があり、これが塩化ビニルエチレン集束ガラス繊維の周囲の組織の形成に影響を及ぼすことが考えられる。表2はJIS R 5201にしたがってポリビニルアルコール溶液を添加した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溶液を使用するとセメントの凝結が遅延されることがわかる。したがって、ポリビニルアルコールによって集束されたガラス繊維および炭素繊維の周囲には、長期間にわたって低い微小硬度値を示す領域が存在するのはポリビニルアルコールが界面領域のセメントの水和反応を遅延した結果であると考えられる。また、加水

分解してポリビニルアルコールとなるポリ酢酸ビニルの場合も同様な現象が生じていると考えられる。硬化エポキシ樹脂は耐アルカリ性にすぐれており、これにより集束された炭素繊維の界面領域が緻密化すること（図5(a)）は硬化エポキシ樹脂の性質から説明することは困難である。しかし、本実験にて使用した炭素繊維の集束剤としてエポキシ樹脂を使用するとき硬化剤を添加していない可能性が高い[6]。しかし、 OH^- イオンの存在下においては硬化剤を使用しなくても徐々にエポキシ樹脂の開環重合が生じて（式(1)参照）、炭素繊維の近傍にエポキシ樹脂の硬化相が形成され、これが繊維の付着強度を増大させたと考えられる。



5. まとめ

- (1) 集束剤は繊維-セメントペースト界面領域の組織の形成に影響をおよぼす。集束剤の種類によって界面領域を緻密化する場合と多孔質にする場合とがある。
- (2) 界面領域の組織は連続繊維補強セメントの初び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びびわれ後も荷重は増大してすぐれた靱性を示す。
- (3) 水溶性のポリビニルアルコールはセメントの水和反応を遅延し、これが界面領域を多孔質な状態に維持する原因と考えられる。
- (4) エポキシ集束炭素繊維のまわりには緻密な組織が形成される。これは硬化剤を添加していないエポキシが細孔溶液中の OH^- イオンによって硬化したためであると考えられる。

謝辞 本研究を行うにあたり指導、助言を賜りました本学物質化学工学科中本教授に謝意を表します。

参考文献

1. Bentur, A. et al., Durability of Glass Fiber Reinforced Cements with Different Alkali Resistant Glass Fiber, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, No. 4, pp. 203-208, 1985.
2. Hayashi, M., Sato, S. and Fujii, H., Some Ways to Improve Durability of GFR, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete, PCI, Chicago, pp. 270-284, 1985.
3. Brown, A.D. and Hufford, H.H., The Structural Properties of Cement Plates Reinforced with Carbon Fiber/PVA Prepreg, Proc. RILEM Symp., Sheffield, Paper 2.1, 1986.
4. Wei, S. et al., Study of the Interface in Steel Fiber Reinforced Cement-based Composites, ACI Journal, No. 4, Vol. 83, pp. 597-605, 1986.
5. Kawamura, M. and Igarashi, S., Significance of Microstructure of the Glass Fiber-Cement Paste Interfacial Zone in Long-Term Durability of GFR Composites, Proc. 2nd CANMET/ACI Intl. Conf., on Durability of Concrete, ACI-SP126, Vol. 2, pp. 799-819, 1991.
6. 公開特許公報(A)、昭62-148351、1987.