

論文 炭素繊維複合材ケーブルのアルカリ耐久性

木村 浩^{*1}・榎本 剛^{*1}・高森 潔^{*2}・高木 宏^{*2}

要旨：ストランド型CFRP補強材を高温アルカリ液に長期浸漬し、促進劣化環境下での耐アルカリ性を評価した。補強材をコンクリートに埋込んで浸漬した場合は、コンクリート引抜特性と引張特性の低下はほとんどみられなかったが、直接浸漬した場合は、補強材被覆層のポリエステル腐食による引張特性の低下がみられた。補強材内部へのアルカリの浸入程度はいずれも軽微であった。補強材をコンクリートに埋込んだ場合に被覆層の腐食がほとんどみられなかったのは、コンクリート中では物質移動が抑制されるので、ポリエステルの加水分解反応が進行しないためと考えられる。

キーワード：連続繊維補強材、耐アルカリ性、促進試験、コンクリート付着強度

1. はじめに

プレストレストコンクリート用途や緊張後モルタルグラウトされる用途に連続繊維補強材（以後、FRP補強材ないし補強材と称する）を用いる場合、FRP補強材はコンクリートやモルタルの強いアルカリと接触するので、その耐アルカリ性を把握しておく必要がある。炭素繊維複合材ケーブル（以後、CFRP補強材ないし補強材と称する）は内部に炭素繊維／エポキシのコンポジット部と外層にポリエステル繊維巻き付けによる被覆を有する素線を構造単位とし、これを複数本撚り合わせた後、エポキシを硬化して得られる。従って、CFRP補強材は連続繊維を引きそろえながら樹脂硬化して得られるロッド状FRP補強材と比べて比較的複雑な構造を有するので、耐アルカリ性を検討する際にはその構造の影響を考慮する必要がある。FRP補強材やそれを構成する繊維材料などのアルカリ雰囲気による劣化や影響についてはすでにいくつかの研究がなされており、その多くにおいては、加温した高濃度アルカリ液に試験用補強材を直接浸漬する方法による促進試験の手法が用いられている[1,2]。この場合、FRP補強材はアルカリと液相接触する。しかし実使用においては、FRP補強材はコンクリートに埋め込まれているため、コンクリートの固相を介して、あるいは固相を含んでアルカリと接触していると考えられるので、接触状態の影響についても考慮する必要がある。本研究ではCFRP補強材を実使用に近い状態でアルカリと接触させ、かつ促進試験により、その耐アルカリ性を明らかにすることを目的とした。また接触状態の影響についても検討を行った。

2. 実験方法概要

引抜試験用には補強材の片端、引張試験用には補強材の中央部をコンクリート成形した。アルカリ液に浸漬した際の試験体の状態を調節するために、試験体の一部にシリコン樹脂を塗布・乾燥させる方法で、次の2種類のシールを行った。①補強材が完全にコンクリート中にある場合を模擬するため、コンクリートから露出した補強材の全表面及び補強材の埋め込み口のあるコンク

*1 東京製綱(株)研究所(正会員)

*2 東京製綱(株)研究所

リートの2面をシールした（以後、絶縁型と呼ぶ）。②コンクリートのひび割れに浸入した雨水等に成分が溶出してアルカリ液となる。ひび割れが補強材に達するとアルカリ液も補強材に達し、補強材とコンクリートの界面に沿ってアルカリ液が浸透可能となる。この状態を模擬するため、コンクリートの埋め込み口部分の補強材を長さ約1cmにわたり露出したままにし、残りの補強材表面のみをシールした（以後、浸透型と呼ぶ）。コンクリートは普通セメントとし、引抜試験用には割裂補強のためにφ6のスパイラル鉄筋を使用した。引抜試験用のコンクリート寸法は10×10×15cm、引張試験用は10×10×60cmとした。打設後21日間の20℃水中養生を行い、引き続き3日間に樹脂シール加工をして、在齢25日目から浸漬した。アルカリ溶液は丸山[3]が使用した組成のものを用いた。浸漬装置は箱形の浴槽とヒータ付きポンプ槽、制御盤で構成した。試験体をなるべくアルカリ液との接触面積が広くなるよう間隔をあけて積み上げて浴槽内に設置した。圧縮試験用コンクリート試験体も同様に設置した。比較のために引抜試験においてはPC鋼より線を、引張試験においてはCFRP補強材を直接浸漬したものを加えた。補強材長さはいずれも

表1 補強材の基本特性

※ SWPR 7A(JISG3536)

名称	構造	外径 (mm)	有効断面積 (mm ²)	単位重量 (g/m)	破断荷重 (kgf)	弾性係数 (kgf/mm ²)	伸び (%)
CFRP補強材	1×7	12.5	76.0	153	17,450	14,400	1.6
PC鋼より線 ※	1×7	12.4	93.0	729	18,170	20,140	6.4

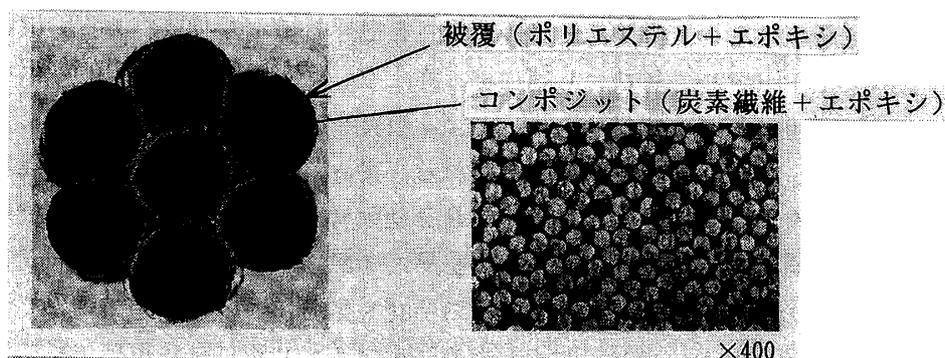


図1 CFRP補強材の構造

表2 コンクリート配合

粗骨材最大 寸法(mm)	スランプ (cm)	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)			
				水	セメント	細骨材	粗骨材
20	15	44.5	40.3	176	396	676	1030

表3 試験内容

試験名称	調査内容	試験体	形式	浸漬時間(日)
引抜試験	引張荷重—引込量 コンクリート付着強度	CFRP補強材	絶縁型	0, 30, 60, 180
			浸透型	0, 180
	補強材外観、EPMA分析	PC鋼より線	絶縁型	0, 180
			浸透型	0, 180
引張試験	破断荷重、弾性係数 補強材外観、EPMA分析	CFRP補強材	絶縁型	0, 180
			直接浸漬	0, 30, 60, 180

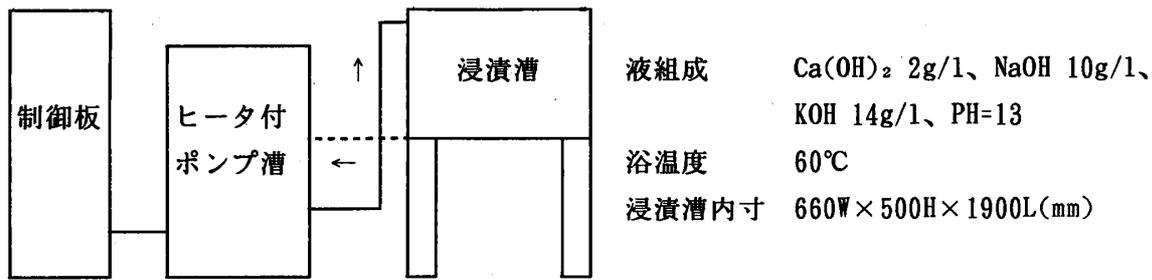


図2 アルカリ促進劣化浸漬装置

1.6mとした。浴槽へはオーバーフロー式でアルカリ液を送り、ポンプ槽との間で循環させた。所定期間浸漬後、サンプリングして特性等の変化を調べた。引抜試験用試験体としては、シールを除去し、補強材の端部に樹脂充填式定着体を取り付けたものを用いた。PC鋼より線には常用のくさび式定着体を用いた。引張試験用試験体は、コンクリートカッターでコンクリートを縦割りにして、補強材を取り出し、シールを除去し、両端に樹脂充填式定着体を取り付けたものを用いた。引抜試験では引張荷重とすべり量の関係、および引抜荷重を測定した。すべり量は補強材自由端の変位量から自由端近傍のコンクリート面の変位量を差し引いて得た。コンクリート付着強度は引抜荷重を撚り線表面積 ($S=D/3 \times \pi \times 2/3 \times 6 \times L$ 、D:直径、L:付着長さ)で除して得た。引張試験では破断荷重と弾性係数を測定した。弾性係数は荷重—伸び曲線の20~60%の範囲を直線近似し、その勾配から得た。試験数はすべて3とし平均値で評価した。CFRP補強材の表面状態観察、EPMAによる断面方向のイオン分析も行った。

3. 実験結果および考察

3.1 引抜試験

図3に示すようにCFRP補強材の引張荷重はいずれもすべり量が0.1mm付近まではすべり量に対して直線的であり、その後屈曲して引抜荷重に達した。引抜荷重におけるすべり量は測定できなかったが、引抜後のすべり量の測定結果から、いずれもすべり量が2~3mm程度になる前に引抜荷重に達していると思われる。CFRP補強材、PC鋼撚り線のいずれも180日浸漬の前後で引張荷重—すべり量曲線に大きな差は無かった。

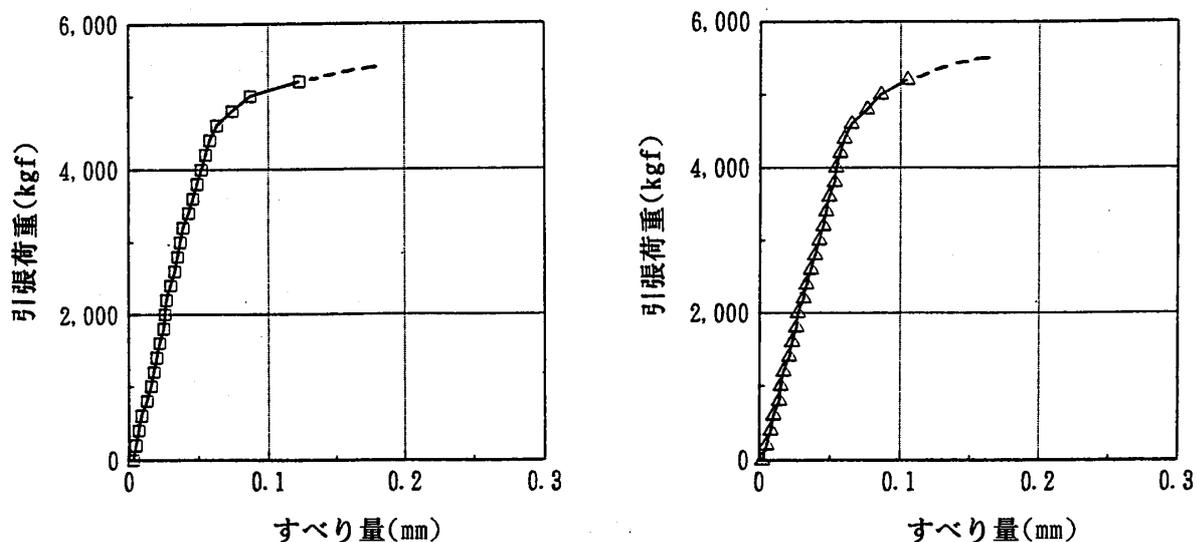


図3 CFRP補強材引張荷重—すべり量曲線 左：浸漬前 右：絶縁型180日浸漬後

表4にコンクリート付着強度を示す。各水準における試験数3でのばらつきは 10kgf/cm^2 前後であった。CFRP補強材の絶縁型でのコンクリート付着強度は180日の浸漬にわたって大きな変化はなかった。30日浸漬後の場合やや高い傾向にあるが、ばらつきの範囲内と考えられる。浸透型の180日浸漬後のコンクリート付着強度も浸漬前と同等であった。PC鋼より線の絶縁型、浸透型のいずれも180日浸漬後の

コンクリート付着強度は浸漬前と同等であった。コンクリート強度は浸漬後30日までの間で上昇したが、その後はほぼ安定した。本来、アルカリに対して不敏感と考えられるPC鋼より線のコンクリート付着強度に変化が

みられないことから、CFRP補強材についても、コンクリート強度の上昇がコンクリート付着強度に与える影響は本実験の範囲ではほとんどないと考えられる。

3. 2 引張試験

CFRP補強材の引張特性はコンクリートに埋め込んだ場合、180日の浸漬においても浸漬前とほとんど変わらなかった。一方、直接浸漬の場合は浸漬時間とともに特性の低下が見られた。すなわち、弾性係数の低下は

わずかであったが、破断荷重はやや低下した。CFRP補強材の各素線には繊維を巻き付けた被覆が施されているが、コンクリートに埋め込んで180日浸漬したものでは、被覆の外観状況は浸漬前と差がみられなかった。しかし、直接浸漬したものは、被覆繊維が一部溶出しているのが見られた。CFRP補強材は素線を撚り合わせた構造をしているが、被覆の溶出によって各素線の被覆厚さが薄くなり、心素線と側素線の間空隙が生ずることで撚り線構造が乱れ、そのために引張特性が低下したものと考えられる。

被覆の溶出は被覆繊維であるポリエステルが、高アルカリの雰囲気、かつ高温におかれることにより生じた加水分解によると考えられる[4]。簡単のために分子内にエステル結合1つを有する溶液を考える。エステル生成反応を無視すればエステルの加水分解反応は次式で表される。

$$R = -d[\text{RCOOR}'] / dt = k \cdot [\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

R:反応速度、k:速度定数、t:時間、 $[\text{RCOOR}']$, $[\text{H}_2\text{O}]$:エステル、水のモル濃度
反応度Pを用いると上式は

表4 コンクリート付着強度 ()は浸漬前に対する百分率(%)

浸漬時間 (日)	コンクリート付着強度(kgf/cm ²)				コンクリート強度 (kgf/cm ²)
	CFRP補強材		PC鋼より線		
	絶縁型	浸透型	絶縁型	浸透型	
0	66.8		54.4		376
30	71.0(106)	-	-	-	450
90	67.3(101)	-	-	-	472
180	66.3(99)	65.7(98)	52.9(97)	55.1(101)	464

表5 CFRP補強材の引張特性 ()は浸漬前に対する百分率(%)

浸漬時間 (日)	絶縁型		直接浸漬	
	破断荷重 (kgf)	弾性係数 (kgf/mm ²)	破断荷重 (kgf)	弾性係数 (kgf/mm ²)
0	17,450	14,400	同左	同左
30	-	-	16,100(92)	13,800(96)
90	-	-	15,200(87)	13,700(95)
180	16,700(96)	14,200(99)	14,900(85)	13,600(94)

$$R = -d(C_0 \cdot (1-P))/dt = k \cdot C_0 \cdot C_1 \cdot (1-P)^2$$

$$C_0 = [RCOOR'], C_1 = [H_2O]$$

これを積分し、 $t=0$ において $P=0$ として積分定数を決定すると、逐次反応を速度論的に取り扱った次の一般式を得る[5]。

$$k \cdot C_1 \cdot t = 1/(1-P)-1 \quad (1)$$

ところで、加水分解していないエステルのモル濃度を C_0' とすると $C_0' = C_0 \cdot (1-P)$ であるから、これに式(1)を代入すると、次の加水分解式を得る。

$$C_0' = C_0 / (k \cdot C_1 \cdot t + 1) \quad (2)$$

反応定数 k はアルカリの種類やpH、温度等の関数であることが予想される。ここで、高アルカリ、高温下のため k が大きいとする。水が十分に供給される場合、 C_1 は大きいので C_0' は t にほぼ逆比例する。すなわち、時間とともにエステルが減少する。これは3. 2における直接浸漬したCFRP補強材の被覆繊維の溶出挙動を半定量的に表現していると考えられる。一方、コンクリート中においては、反応にあずかる水の供給は制約されると考えられるので C_1 はかなり小さくなると予想される。また、コンクリート中におけるCFRP補強材の表面の多くはコンクリートの固相と接触しているため、水と接触する面積が小さい。これらの理由により、コンクリート中でのエステルの加水分解反応は抑制されると考えられる。

3. 3 EPMA分析

CFRP補強材へのNa, K, Caのイオンの浸入をEPMAにより調べた。その結果、被覆（ポリエステル/エポキシ）、コンポジット（炭素繊維/エポキシ）のそれぞれの内部には、エポキシ相にNaがわずかに検出されただけでK, Caはほとんど検出されなかった。Naは浸漬前のものにも同様に検出された。従って、これは樹脂製造の際に雰囲気剤として使用されるNaOH等のNaが樹脂に残留していたものであると考えられる。被覆表面にはいずれのイオンも検出されなかった。被覆とコンポジット界面ではこれらが検出される場合があった。その内Kの検出強度が比較的強かった。これらはほとんどが界面部分に存在したが、厚さ約30ミクロンのコンポジット表層の樹脂相にもやや浸入

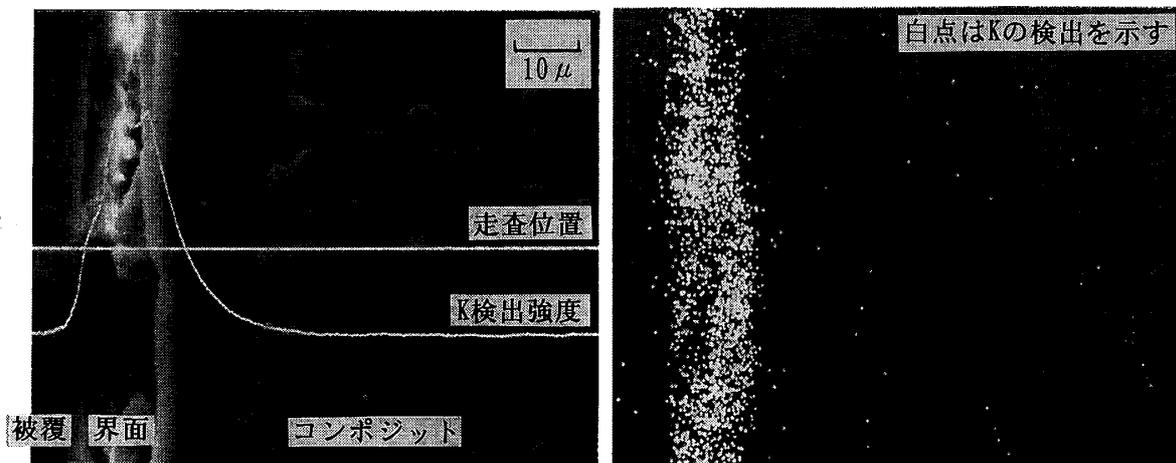


図4 EPMAによる絶縁型、180日浸漬後のK分析結果 左:線分析、右:面分析(同一視野)

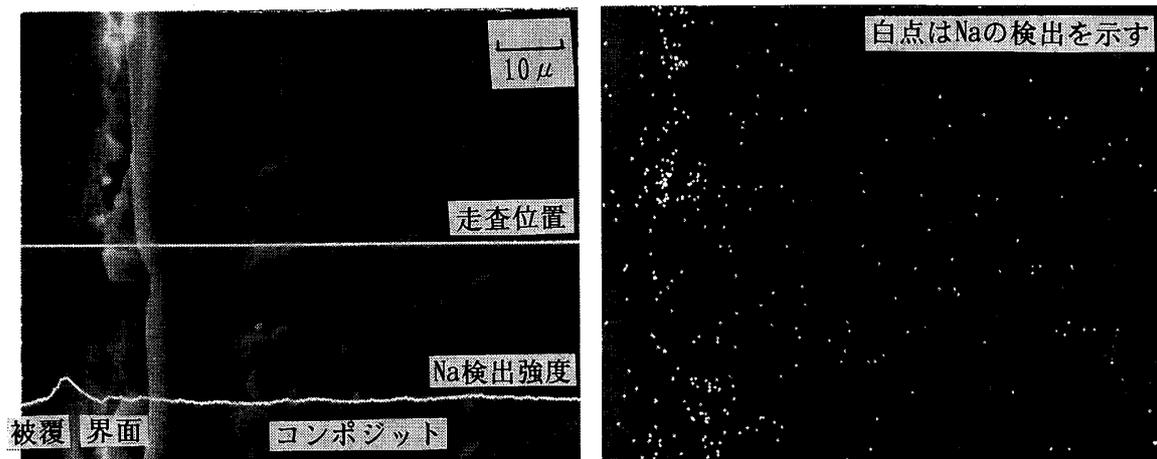


図5 EPMAによる絶縁型、180日浸漬後のNa分析結果 左:線分析、右:面分析(同一視野)

している場合があった。しかし、その内部の炭素繊維が存在する相には検出されなかった。被覆が健全な場合でも被覆とコンポジット界面にこれらのイオンが浸入したのは、被覆のわずかな隙間から毛細管現象で浸透したものと考えられる。直接浸漬ではアルカリ液との接触が強くなるが、この場合でもこれらのイオンのコンポジットへの浸入はみられなかった。

4. まとめ

実使用に近い状態での促進試験によりCFRP補強材の耐アルカリ性を評価した。本研究から次の知見が得られた。

- (1) CFRP補強材のコンクリート引抜特性はアルカリ劣化促進試験後も浸漬前の特性を有している。
- (2) CFRP補強材の引張特性はアルカリ劣化促進試験後も浸漬前の特性を有している。
- (3) CFRP補強材へのアルカリ性イオン(Na, K, Ca)は被覆とコンポジット界面に滞留する程度であり、コンポジット内部への浸入はほとんどみられない。
- (4) 速度論を用いて得た単純化したポリエステル加水分解式から、アルカリ液に直接浸漬した場合とコンクリートに埋込んで浸漬した場合のポリエステル加水分解の程度の差を説明した。

参考文献

- 1) 魚本健人、勝木 太：各種繊維の耐アルカリ性の評価方法に関する基礎的研究、JSCE論文集、No. 490/V-23, 1994. 5
- 2) 森 寛晃、服部篤史、ほか：連続繊維棒材の付着性状とそのアルカリ耐久性、土木学会第49回年次学術講演会 V-451, P902-903, 1994. 9
- 3) 丸山武彦：炭素繊維を中心とする繊維強化プラスチック(FRP)ロッドのコンクリート補強材としての利用に関する実験的研究、東京大学学位論文、1992. 3
- 4) 村橋俊介、谷 久也 編著：高分子化学、共立出版、1974
- 5) 高分子学会 編：高分子科学の基礎、東京化学同人、1978