

木質系ナノ繊維を含む多段階繊維補強が FRCC の力学特性に及ぼす影響

EFFECT OF MULTI-SCALE REINFORCEMENT USING WOODEN NANOFIBERS ON MECHANICAL PROPERTIES OF FRCC

三浦 大樹
Daiki MIURA

Regarding fiber reinforced cementitious composites (FRCC), synergy effects using multi-scale fibers have been confirmed. This research investigated the reinforcing effect of combining cellulose nanofiber (CNF) with other fibers. Experimental studies were conducted; on the pull-out properties, fiber dispersion, and flexural properties of mortar matrix using these fibers. The results showed that multi-scale reinforcing with nano to macro fibers improved the pull-out and flexural properties. The multi-scale fibers which bridge the corresponding crack sizes can provide the synergy effect. SEM observations suggest that the dispersion of CNF is also important for this synergy effect.

Keywords : Cellulose nanofiber, FRCC, Multi-Scale Fiber Reinforcement, Synergy Effect

セルロースナノファイバー, FRCC, 多段階繊維補強, 複合効果

1. はじめに

繊維補強セメント系複合材料 (Fiber Reinforced Cementitious Composites, 以後 FRCC) とは、ひび割れに対する補強繊維とモルタルマトリックスの組み合わせにより、引張強度の改善や高靱性を狙ったセメント系複合材料である¹⁾。特に、高強度モルタルを用いる高強度高靱性セメント系複合材料 (Ultra-High Performance FRCC, 以後 UHP-FRCC) は、圧縮強度 150 MPa 以上、ひび割れ発生強度 4 MPa 以上、引張強度 5 MPa 以上という優れた力学特性と、ひずみ硬化による高い靱性を持つことが知られている²⁾。

高靱性セメント系複合材料の 1 つとしてハイブリッド型 FRCC が挙げられる。これは大きさや形状の異なる複数種類の補強繊維を複合混入させることによって、各サイズの繊維の補強効果を段階的に発揮させ、繊維の性能がより相乗的に発揮されることが確認されている³⁾。これについては主にマクロレベル、メゾレベルの鋼繊維とミクロレベルの合成繊維をハイブリット化して用いる検討などがある⁴⁾。

近年では上記の鋼繊維や合成繊維に加え、最も小さいナノスケールの補強繊維についても補強効果の検討が行われ、その性能が確認されている。その 1 つとして木質系ナノ繊維であるセルロースナノファイバー (以後、CNF) が挙げられる。CNF は再生可能資源である木材から得られる木質材料をナノレベルまで微細化した材料であり高強度、高弾性率、高アスペクト比といった特徴を持つ。この CNF をセメント材料に混入させることで強度に改善が見られた検討もある⁵⁾。しかし、CNF を FRCC に用いた際の繊維の補強メカニズムや、引抜性能の定量化、他のサイズの補強繊維との複合使用の検討は少なく、合理的で統一性のある設計手法を確立されていない。

本研究では CNF、及び CNF と同様の木質材料をマイクロサイズにした補強繊維であるマイクロフィブリルセルロース (以後、MFC) を対象とした検討を行う。木質系繊維を単体及び他の補強繊維と併せて混入した場合における複合効果を明らかにすることを目的とする。最も大きなひび割れ補強繊維であるマクロレベルの鋼繊維の引抜特性、及びより大きいレベルでの FRCC の力学特性に着目した実験を行う。

2. 実験概要

ここでは、主に木質系繊維を補強に用いた FRCC を対象とした実験を行う。モルタルマトリックスと、フックエンド型鋼繊維 (HDR 繊維) の付着特性の確認のための単繊維引き抜き試験、木質系繊維の混入量を変化させた場合における分散性状評価のための SEM 観察、より巨視的なレベルでの FRCC の性能評価のための 3 点曲げ試験を行う。この際に、圧縮試験など基本的な力学特性も併せて取得する。

2.1 使用材料

セメントはシリカフェーム混合セメント (C, 低熱ポルトランドセメント : 82 %, シリカフェーム : 18 %, 密度 : 3.01 g/cm³)、細骨材は珪砂 6 号 (密度 : 2.61 g/cm³, 平均粒径 : 0.212 mm)、高性能減水剤 (SP, ポリカルボン酸コポリマー, 密度 : 1.05 g/cm³)、消泡剤 (D, ポリエーテル系, 密度 : 1.00 g/cm³) を用いた。調査表を表 1 に示す。紙面の都合によりここでは検討調査の一部を示す。水粉体比を 16% で一定とし、大きさと形状の異なる 6 種類の補強繊維を用いた。使用繊維はナノサイズとして CNF (木質系, 密度 : 1.5 g/cm³, 繊維長

表 1 調査表

シリーズ	試験体数		曲げ試験	C	W	SP	D	S	CNF	MFC-I	MFC-II	Ar (vol.%)	OL (vol.%)	HDR (vol.%)		
	0°	45°														
Control	7	8	○						—							
C5	7	9	○						0.005	—	—		—			
C15	9	7	—		14.8	1.2			0.015			—				
C5-M	9	8	○	100			0.02	35								
C5-M-OL	7	8	○							0.005	0.005					
C5-Ar-OL	7	7	○			14.3			1.7		—	—	0.5	1.0		
C5-Ar-OL-HDR	—	—	○													1.5
C5-M-OL-HDR	—	—	○			14.8			1.2			0.005	0.005	—		

≦1 μm, 繊維幅: 3 nm), ミクロサイズとして MFC-I (木質系, 密度: 1.5 g/cm³, 繊維長 ≦0.2 mm, 繊維径 ≦10 μm), MFC-II (木質系, 密度: 1.5 g/cm³, 繊維長 ≦1 mm, 繊維径 ≦10~20 μm), アラミド (Ar, 密度: 1.39 g/cm³, 長さ: 0.8 mm), メゾサイズとしてストレート鋼繊維 (OL, 密度: 7.85 g/cm³, 長さ: 6 mm), マクロサイズとしてフック型鋼繊維 (HDR, 密度: 7.85 g/cm³, 長さ: 30 mm) を用いた。特に HDR については単繊維引き抜き試験では埋め込み繊維として, 3 点曲げ試験では他の繊維同様モルタルマトリックス中に用いた。このとき, CNF については練り混ぜ前に使用する水と共に, ジューサーミキサー (出力: 740 W, 回転数: 23000 rpm, 容量: 1.9 L) で 3 分間の分散を行った。また, MFC-I 及び MFC-II については, 練り混ぜ前に使用する水と共に, 手で振りまぜて分散を行った。

検討シリーズとして繊維を混入しない Control, CNF を単体で混入させた C5, CNF の混入量の違いによる強度及び分散性の比較のため, CNF を基準量の 3 倍混入させた C15, 複数種類の繊維を複合使用した C5-M, C5-M-OL, C5-Ar-OL, 曲げ試験においてマクロレベル繊維までをモルタルに含んだ C5-M-OL-HDR, C5-Ar-OL-HDR について検討を行った。また, この他に各繊維を単体及び複合使用したシリーズも合わせ, 合計で単繊維引き抜き試験では 14 シリーズ, 曲げ試験では 13 シリーズの検討を行った。

試験体は, 打ち込みから材齢 2 日で脱型し, 蒸気養生 (90℃, 48 時間) を行った。その後は, 試験開始まで恒温室 (温度 20℃, 相対湿度 60±10%) で気中養生を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 単繊維引き抜き試験

試験体は図 1(a)及び(b)に示すように 30×30×15 mm のモルタルマトリックスに 1 本の HDR を 0°及び 45°で埋め込んだものを使用した。試験方法については図 2 に示すように試験体に埋め込んだ繊維の片側を繊維固定金属板及び万力でそれぞれ固定し, モルタル部分を試験体上部の金属板に押し当てて固定し, 繊維を鉛直方向に引き抜いた。試験機クロスヘッド変位を繊維の引抜き量とし, 引抜き速度は 1.0 mm/min とした。各シリーズの圧縮強度は, JIS A 1108 を参考に直径 50 mm, 高さ 100 mm の円柱試験体により計測した。

2.2.2 SEM 観察

混入した CNF 及び MFC の分散性, 凝集性の確認のため, 練り混ぜ前の水中に分散させた状態及び硬化後のモルタルマトリックス中の木質系繊維について走査電子顕微鏡 JEOL JSM-6500F (日本電子株式会社製) を用いて 15 kV で観察, EDS 元素分析を行った。EDS 分析においては CNF の主成分である C (炭素) のピーク値を基準に繊維の存在の判定を行った。

2.2.3 3 点曲げ試験

JCI 標準, JCI-S-001-2003 「切欠きはりを用いたコンクリートの破壊エネルギー試験方法」を参考に, 40×40×160 の試験体に 12 mm の切欠きを入れ, 図 3 に示すような形で, 切欠き部に治具及び変位計を取り付け, 0.4 mm/min の載荷速度で荷重及びひび割れ幅を測定した。また, 得られた測定値に基づき, 曲げ強度, 及び曲げ応力に対する, 靱性指標である曲げ破壊エネルギーについても算出した。

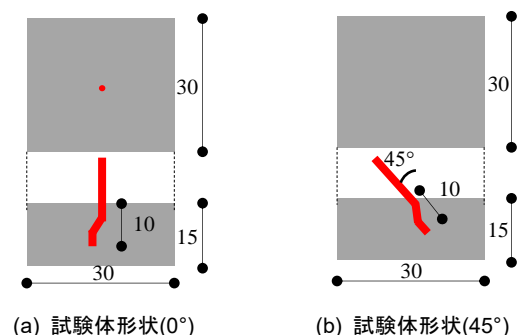


図 1 引抜き試験体概要

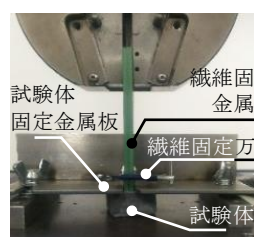


図 2 引抜き試験方法



図 3 曲げ試験方法

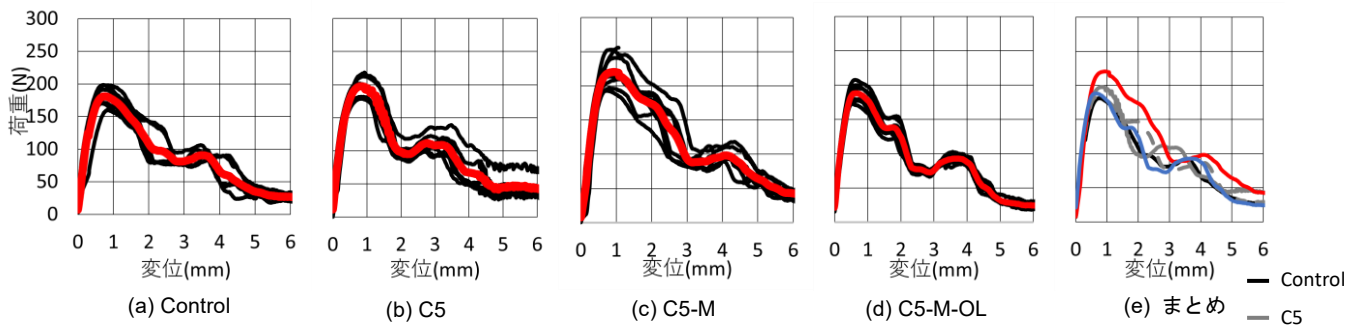


図3 引き抜き試験結果(0°)

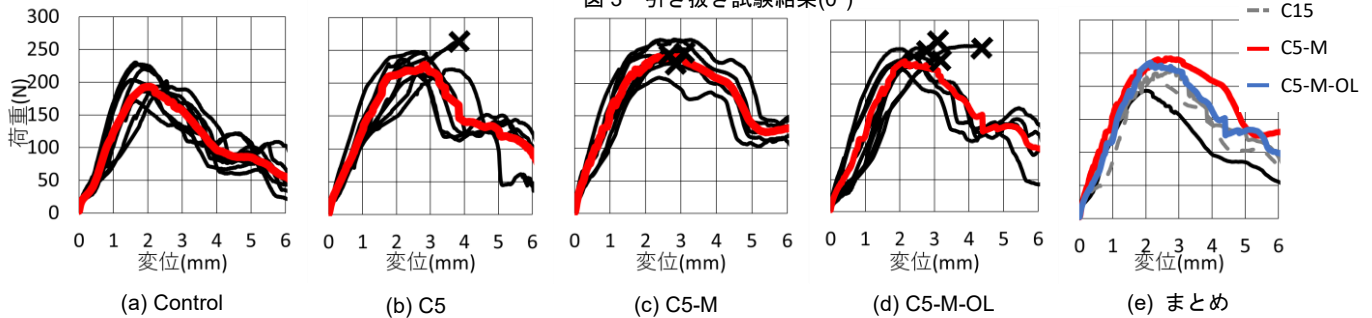


図4 引き抜き試験結果(45°)

3. 実験結果及び考察

3.1 圧縮強度試験

圧縮強度試験については、木質繊維混入による圧縮強度の若干の向上が見られた。全体としては 191.9~232.0 MPa と概ね同程度となり、繊維を混入させることによる影響は小さいことが確認された⁹⁾。

3.2 単繊維引き抜き試験

引抜荷重と引抜量の関係を、埋め込み角度 0°については図 3 に、45°試験については図 4 に示す。ただし、紙幅の都合により、一部の結果のみ示している。ここで、グラフ中の黒線は各試験体における計測結果を、赤線は各シリーズにおける平均のグラフを示す。また、図中の×印は試験中に HDR 繊維が破断したことを示す。

図 3(a)~(d)に示すように、0°試験における平均曲線の最大荷重は Control と比較して C5-M においては若干の向上が見られたが、その他のシリーズは同程度であり、図 3(e)からも、0°試験における補強繊維による影響は比較的小さいと考えられる。

一方で、図 4(a)~(d)に示すように、45°試験における最大荷重は 0°試験の結果、及び Control と比較して、繊維を混入させたシリーズにおいて大きくなる傾向があり、繊維の配向によるスナッピング効果の影響による各繊維の補強効果の増大が確認された⁷⁾。

木質繊維の混入量による影響を比較すると、CNF を基準量の 3 倍量混入した C15 シリーズについては、C5 シリーズと比較して引抜荷重が低下する傾向が見られた。すなわち、CNF においては、他の金属繊維や合成繊維と異なり、繊維の混入量を増加させることによって、補強効果が低下することが確認された。この結果は、既往の研究結果とも一致する³⁾。これは CNF の混入量の増加により、分散性が低下し、繊維の凝集が起こったためと考えられる。この点については、次節の SEM 観察でさらに評価を行った。

また、C5 と比較して複数の繊維を複合使用した C5-M や C5-M-OL において引抜抵抗性の向上が見られ、ナノ繊維を含む多段階階

維補強が引抜特性の改善に大きく影響することが確認された。しかし、これらについては 250 N 付近で、HDR 繊維が破断する試験体が多く見られ、性能評価が頭打ちになる傾向が見られた。そのため、3 種類以上の繊維を複合使用した FRCC の性能に関しては、3.4 節の 3 点曲げ試験でさらに評価を行った。

3.3 SEM 観察

SEM 観察の結果を図 5 に示す。図 5(a)のように、C5 においては繊維の適切な分散が見られるのに対し、図 5(b)に示す C15 では繊維同士の凝集が見られ、分散性が低下していることが確認できる。また、図 5(c)及び(d)に示すモルタルマトリックス中においても C5 においては適切に分散された繊維が見られるのに対して、C15 については凝集状態の CNF が見られる。このような繊維の凝集はモルタル中においてエントラップドエアを発生させ、ひび割れの起点となり得る。そのため、C5 が C15 よりも補強効果が大きくなった要因の 1 つとして考えられる⁸⁾。

また、図 5(e)に示すように、C5-M については繊維長の大きい MFC の周囲に、繊維長の小さい CNF が絡むようになっている。これにより MFC の周囲で発生するひび割れに対して、CNF が補強することで、各繊維の性能が相乗的に発揮されていると考えられる。

3.4 3点曲げ試験

3 点曲げ試験により得られたグラフのまとめ、及び曲げ強度の比較を図 6 に示す。ただし、図中の×印は試験中に試験体が破断したことを表す。図 6(a)に示すように、繊維を混入していない Control においては、ひび割れ発生後に試験体が即座に破断し、曲げ応力に対する靱性は発揮されない。このような傾向は、ナノ、マイクロ繊維のみを混入したシリーズ、ナノ繊維とマイクロ繊維を複合使用したシリーズにおいても同様であり、マイクロサイズまでの繊維については、曲げ応力に対する靱性は発揮されなかった。一方、メゾサイズ以上

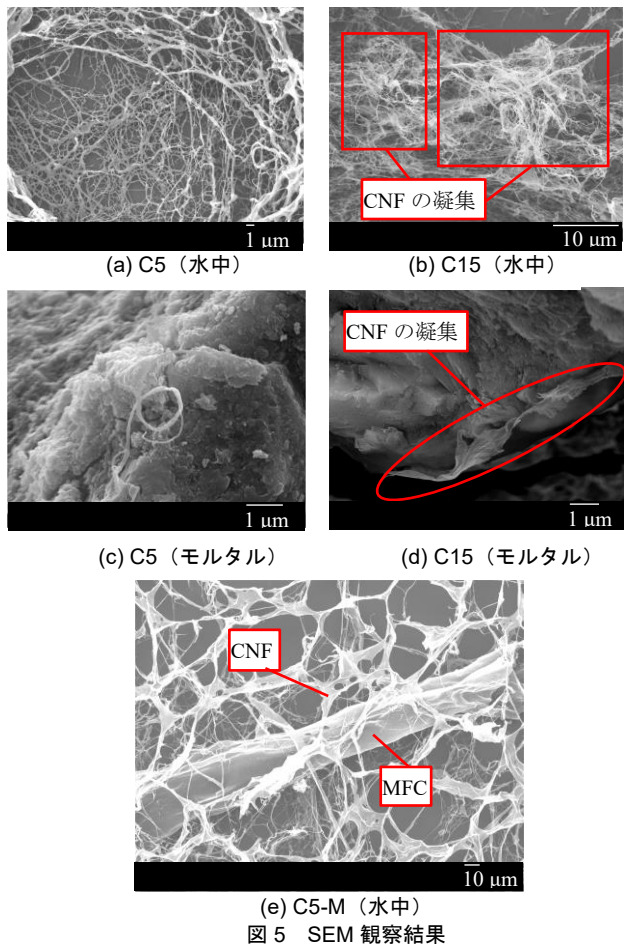


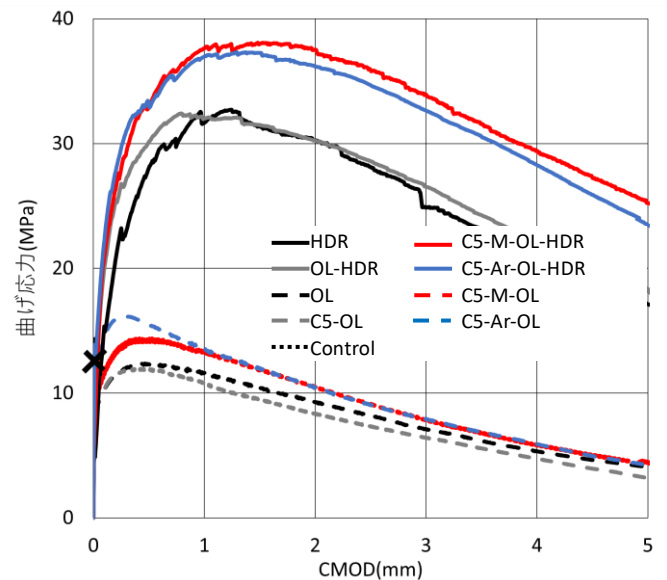
図 5 SEM 観察結果

の繊維を混入させることで、ひび割れ発生後も曲げ応力に対する靱性を発揮する擬似ひずみ硬化の挙動が確認できる。また、マクロレベルの繊維を混入させることで曲げ強度及び靱性が大きく向上している。その中でもメゾ繊維やマクロ繊維を単独で混入したシリーズと比較して、3種類あるいは4種類のサイズの繊維を組み合わせる混入したシリーズにおいて、曲げ性状が大きく向上し、多段階繊維補強による相乗的な補強効果が確認された⁹⁾。また、この多段階繊維補強に対して、ナノ繊維が影響を及ぼし、曲げ特性の改善に大きく寄与することが確認された。

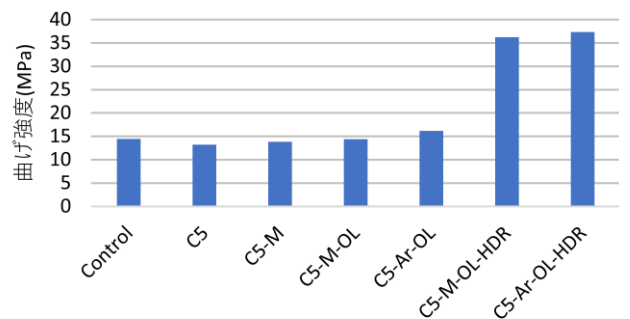
4. まとめ

本研究により得られた知見を以下に示す。

- (1) 単繊維引き抜き試験の45°試験において、CNF混入による引抜特性の改善が確認された。一方で、CNF単独使用での曲げ特性に及ぼす影響は小さいことが確認された。
- (2) CNF量を増大させたC15シリーズでは、C5シリーズと比較して引抜抵抗性は低下する傾向が確認された。また、この傾向はSEM観察による、水中、モルタルマトリックス中における繊維の分散性からも確認された。
- (3) 複数種類の繊維を混入させることによる多段階繊維補強により、引抜特性及び曲げ特性の相乗的な向上が確認された。また、この多段階繊維補強にナノ繊維が影響を及ぼすことが確認された。



(a) グラフまとめ



(b) 曲げ強度

図 6 曲げ試験結果

参考文献

- 1) S.F.U. Ahmed, H. Mihashi: A review on durability properties of strain hardening fibre reinforced cementitious composites (SHFRCC), *Cement and Concrete Composites*, Vol.29, No.5, pp.365-376, 2007.5
- 2) A.P. Fantilli, H. Mihashi, P. Vallini: Multiple cracking and strain hardening in fiber-reinforced concrete under uniaxial tension, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, No.12, pp.1217-1229, 2009.12
- 3) K. Otsuka, H. Mihashi, M. Kiyota, S. Mori, A. Kawamata: Observation of Multiple Cracking in Hybrid FRCC at Micro and Meso Levels, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.1, No.3, pp.291-298, 2003.11
- 4) A.P. Fantilli, S. Kwon, H. Mihashi, T. Nishiwaki: Synergy assessment in hybrid Ultra-High Performance Fiber-Reinforced Concrete (UHP-FRC), *Cement and Concrete Composites*, Vol.86, pp.19-29, 2018.2
- 5) X. Sun, Q. Wu, S. Lee, Y. Qing, Y. Wu: Cellulose Nanofibers as a Modifier for Rheology, Curing and Mechanical Performance of Oil Well Cement, *Scientific Reports*, Vol.6, pp.1-9, 2016.8
- 6) R.D. Neves, J.C.O. Fernandes de Almeida: Compressive behavior of steel fibre reinforced concrete, *Strutual Concrete*, Vol.6, No.1, pp.1-8, 2005
- 7) V.C. Li, Y. Wang, S. Backer: Effect of Inclining Angle, Bundling, and Surface Treatment on Synthetic Fiber Pull-Out from a Cement Matrix, *Journal of Composites*, J. Composites, Vol.21, No.2, pp.132-140, 1990.3
- 8) Steve W.M Supit, T. Nishiwaki: Compressive and Flexural Strength Behavior of Ultra-high Performance Mortar Reinforced with Cellulose Nano-fibers, *International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology*, vol.9 No.1, pp365-372, 2019.2
- 9) S. Kwon, T. Nishiwaki, T. Kikuta, H. Mihashi: Development of Ultra-High-Performance Hybrid Fiber-Reinforced Cement-Based Composites, *ACI Materials Journal*, Vol.111, No.3, pp.309-318, 2014.5