論文　含有するリチウム塩の種類が HPFRCC の諸特性に与える影響

亀田　貴文[*1]・上田　隆雄[*2]・前田　崇雄[*3]・水口　裕之[*4]

要旨：セメントモルタルに高性能有機短繊維を混入することで，金属材料のような引張じん性が実現可能な複数微細ひび割れ型繊維補強セメント複合材料（HPFRCC）を ASR で劣化したコンクリート構造物の表面保護材料として利用することが検討されている。本研究では，ASR による膨張の抑制効果が期待できるリチウム塩を含有する HPFRCC の可能性について基礎的検討を実施した。実験要因としては，短繊維種類とリチウム塩種類の影響を検討した。この結果，PVA 繊維を用いた場合には，水酸化リチウムの添加によって強度低下が認められたが，PE 繊維を混入した場合にはリチウム塩を添加しても比較的大きな曲げじん性が得られた。

キーワード：HPFRCC，PVA 繊維，PE 繊維，水酸化リチウム，硝酸リチウム，曲げ試験

1. はじめに

複数微細ひび割れ型繊維補強セメント複合材料（HPFRCC）は，セメントモルタルにポリエチレン（PE）繊維やビニロン（PVA）繊維などの高性能有機短繊維を混入することで，引張・曲げ応力下においてひび割れ幅を抑制できるとともに，金属材料並みの大きなじん性が実現できる新しい材料である[1)]。HPFRCC は従来のコンクリートが持つ脆性的な特性を大幅に改善できることから，コンクリート構造物の構造性能や耐久性能の向上が可能な新しい材料として注目されており，また，吹付け施工も可能であることから，表面保護材や断面修復材など，高性能なセメント系補修材としての利用が有望視されている[1)]。

一方で，アルカリシリカ反応（ASR）によるコンクリート構造物の劣化事例が数多く報告され，コンクリート中の鉄筋が破断する深刻な事例も見つかっているにも関わらず，現状では有効な対策が確立されていない。そこで，著者らは HPFRCC を ASR により劣化が進行しているコンクリート構造物の表面保護材として適用する状況を想定し，ASR によるコンクリート膨張の抑制効果が確認されている[2)]リチウム塩を含有した HPFRCC の可能性について検討を行ってきた[3)]。

これまでの検討[3)]では，リチウム塩として炭酸リチウム（Li_2CO_3）を採用し，ASR 膨張抑制効果が得られるリチウム量を勘案してセメント質量の 2％混入した HPFRCC について基礎的性状を確認したが，この場合，Li_2CO_3 が難溶性の物質であることから，粉体として混入せざるを得ないことや，Li_2CO_3 を混入した HPFRCC は練混ぜ終了直後からこわばり，良好なフレッシュ性状が確保できないことなどの問題点があった。

そこで本研究では，これまでと異なる２種類のリチウム塩に関して，これらを含有する HPFRCC の基礎的性状を確認することとした。実験要因としては，リチウム塩種類のほかに，短繊維も PVA 繊維と PE 繊維の２種類検討した。これら異なる配合の HPFRCC についてフレッシュ性状を確認するとともに，硬化後の供試体について，圧縮試験および曲げ試験を実施した。

2. 実験概要

2.1 HPFRCC の配合条件

本実験で用いた HPFRCC の示方配合を**表－１**に，用いた PVA 繊維および PE 繊維の基本諸元と物性値を**表－２**に示す。これらの配合条件は著者らによる既往の検討[3)]を参考にして決定した。水結合材比（W/B）の基本レベルは 45%としたが，PE 繊維に関しては，**表－２**に示したように繊維の引張強度が大きいことを考慮して，45%より高強度の 37%を加えた２レベルを設定した。著者らの既往の検討[4)]では，W/B として 45%と 30%を採用したが，30%ではマトリックス強度が大きすぎてひび割れ時に繊維が破断することでひび割れ分散性やじん性が低下する傾向を示したことから，今回の検討では，高強度側の W/B として 37%を採用した。なお，ここで結合材とは，セメントとフライアッシュ（結合材全質量の 20%置換混入）を合わせたものとする。繊維体積率（V_f）は，1.5%，S/C は 0.5 で一定とした。セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm^3，比表面積：3270 cm^2/g），フライアッシュは JIS A 6201 で規定されたⅡ種フライアッシュ（密度：2.31 g/cm^3，比表面積：4330 cm^2/g，SiO_2：62.7 %，強熱減量：2.1 %）を用い，細骨材は 7 号珪砂（密度：2.59 g/cm^3）を用いた。また，セルロース系の増粘剤

*1 徳島大学大学院　知的力学システム工学専攻建設創造システムコース　(正会員)
*2 徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門准教授　工博　(正会員)
*3 タカラベルモント（株）
*4 徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授　工博　(正会員)

表－１　HPFRCC の示方配合

繊維種類	W/B (%)	S/C	配合記号	単位量 (kg/m^3)								
				C	W	S	FA	LiOH	$LiNO_3$	繊維	増粘剤	SP
PVA	45	0.5	V45	750	422	375	188	－	－	19.5	1.35	0.94
	45	0.5	V45OH	750	384.5	375	188	37.5	－	19.5	1.23	0.94
	45	0.5	V45NO	750	384.5	366	188	－	37.5	19.5	1.23	2.04
PE	37	0.5	E37	815	378	409	205	－	－	15	1.21	0.94
	45	0.5	E45	750	422	375	188	－	－	15	1.35	0.94
	45	0.5	E45OH	750	384.5	366	188	37.5	－	15	1.23	0.94

を単位水量の 0.32%，ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(SP 剤)を単位粉体量の 0.1%（W/B=45%の場合）または 0.2%（W/B=37%の場合）添加した。

化学的 ASR 抑制効果を付与するために HPFRCC に添加するリチウム塩の種類と添加量を決定するために，これらの要因を変化させてリチウム塩を添加したセメントペースト（W/C＝45%）の流動性を検討した。流動性の指標としてモルタルフロー値を測定した結果を**表－３**に示す。リチウム塩としては，著者らによる既往の検討[3)]で用いた Li_2CO_3 に加えて，水酸化リチウム（LiOH）および硝酸リチウム（$LiNO_3$）の粉末を用いた。**表－３**によると，Li_2CO_3 を添加した場合は，無混入の場合に比べてフロー値が 30～40%程度低下している。このような炭酸アルカリの添加によるセメントの凝結促進作用については，既往の検討[5)]でも報告されている。一方，コンクリートやモルタルに NaOH や KOH といった水酸化アルカリを添加した場合も，セメントの凝結促進により流動性が低下すると共に，水和反応を阻害する場合があることが指摘されている[6)]。ただし，ここでは LiOH をセメント質量の 5%添加した場合でも，フロー値は無混入の場合から 4%程度の低下にとどまっている。$LiNO_3$ を添加した場合には，他のリチウム塩を添加した場合に比べて，ペーストの流動性が大きくセメント質量の 5%まで添加してもフロー値の低下はほとんど見られなかった。以上の結果より，本実験では，LiOH と $LiNO_3$ をセメント質量の 5%添加することとした。これらの物質は Li_2CO_3 と違って溶解性が高いことから，練混ぜ水に溶解して HPFRCC に混入することとした。

3.以降で示す実験結果の凡例は，**表－１**に示した配合記号を用いる。

2.2 供試体の作製および養生

HPFRCC の練混ぜ方法は以下の通りとし，練混ぜには 30 リットル容量モルタルミキサーを用いた。

(1) 水に各種リチウム塩を溶解させ，SP 剤および増粘剤を混ぜた溶液中にあらかじめ繊維を浸しておく。

(2) セメントと珪砂を投入し１分間空練りする。

表－２　繊維の諸元と物性値

繊維種類	長さ (mm)	直径 (μm)	引張強度 (N/mm^2)	弾性係数 (N/mm^2)
PVA	12	40	1600	4.0×10^4
PE	12	12	2580	7.3×10^4

表－３　リチウム塩を添加したセメントペーストのフロー値

リチウム塩種類	添加量 (%)	コーン除去直後（mm）	10 回落下後（mm）
無添加	－	186	279
Li_2CO_3	1	95	183 (-34.6%)
	5	94	166 (-40.4%)
LiOH	1	181	275 (-1.6%)
	5	198	268 (-4.1%)
$LiNO_3$	1	211	273 (-2.4)
	5	208	274 (-1.9%)

注)フロー値のカッコ内はリチウム塩無添加の場合を 100%とした減少率を示す。

(3) (1)で作成した繊維入り溶液を投入し，さらに３分間練り混ぜる。

(4) 羽に付着した繊維等を掻き落とし，さらに 3 分間練り混ぜる。

練混ぜ終了後に，モルタルフロー値と空気量の測定を行い，型枠にモルタルを流し込んだ。

作製した供試体は，圧縮試験用にφ100×200 mm の円柱，曲げ試験用に 100×100×400 mm の角柱とした。同一要因の供試体は３体ずつ作製した。

打設日翌日に脱型し，20℃の恒温室で 28 日間の封緘養生を行った後に，各種試験を実施した。

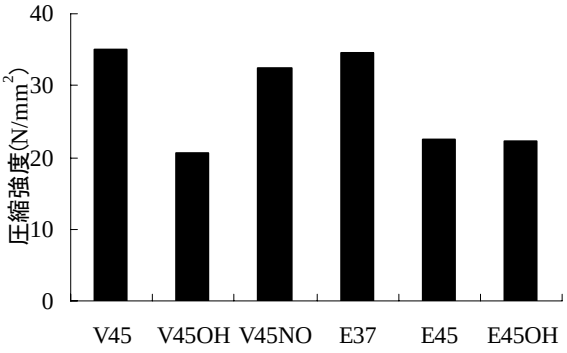
2.3 載荷試験

載荷試験はすべて2000 kN容量の万能試験機を用いて行った。圧縮試験では，圧縮荷重の他に縦ひずみと横ひずみを測定した。曲げ試験は３等分点載荷で実施し，荷

表－４　HPFRCCのフレッシュ性状

配合記号	モルタルフロー値（mm）	空気量（%）
V45	211	9.5
V45OH	166(-21%)	7.0
V45NO	205(-3%)	9.0
E37	154	16
E45	158	17
E45OH	154(-3%)	13

注)フロー値のカッコ内はリチウム塩無添加の場合を100%とした減少率を示す。



図－１　圧縮強度（材齢 28 日）

重とスパン中央変位を測定するとともに，底面の曲げスパン付近における引張ひずみ分布，および，側面の曲げスパン付近における水平変位を測定した。HPFRCC のひずみはコンクリート用ひずみゲージ，スパン中央変位は容量 25mm, 精度 0.01mm の変位計, 水平変位は容量 2 mm, 精度 0.001 mm のπ型ゲージを供試体の下縁から 20mm の位置に，３個連続（スパン中央に１個と，その左右に１個ずつ）して貼付けることにより測定した。

3. フレッシュ性状

各種HPFRCCのフレッシュ時におけるモルタルフロー値と空気量の一覧を**表－４**に示す。なお，各種HPFRCCの練上がり状態を観察した結果，いずれの配合においても繊維は良好に分散しており，大きなダマなどは見られなかった。

表－４によると, 全体的な傾向として PVA 繊維を混入した HPFRCC よりも PE 繊維を混入した HPFRCC の方が小さなフロー値を示している。これは，**表－２**に示したように，PE 繊維の方が PVA 繊維よりも径が小さく，同一繊維体積率では混入本数が多くなることから，練混ぜ水の拘束効果が大きかったためと考えられる。ただし，LiOH を添加した E45OH のフロー値は無添加の E45 の値とほぼ同程度であり，リチウム塩の添加による流動性の低下は認められない。これに対して，PVA 繊維を用いた HPFRCC は，リチウム塩の種類によって傾向が異なり，$LiNO_3$ を添加した V45NO の場合には，無添加の V45 と同程度のフロー値を示しているものの，LiOH を添加した V45OH の場合には約 20%のフロー値の低下が見られる。ただし，いずれの配合においても，施工性は比較的良好であり, リチウム塩を添加した場合でも HPFRCC に必要な粘性と流動性が確保されていた。これまでの検討[3)]で Li_2CO_3 を添加した際には，30%以上のフロー値の低下が見られ，型枠への充填が困難な状況であったが，今回の実験ではリチウム塩の種類を変えることで，フレッシュ性状を改善することができた。

表－４によると, 各種 HPFRCC の空気量は総じて大きな値となっているが，このような傾向は著者らの既往の検討[4)]においても見られた。空気量が大きくなる原因として，多量の短繊維によって導入された空気が，繊維の分散性を確保するために添加した増粘剤の影響で練混ぜ時に解放されにくく，HPFRCC に内包されやすくなっていることが考えられる。このような空気量の増加は強度低下の一因となることから，増粘剤量を減らして粘性を低下させることも考えられるが，この場合，繊維の分散性が低下することが懸念されたため，本実験では，増粘剤の添加量は既往の検討と同程度の 0.32%とし，空気量を小さくするための調整は行わなかった。今後は，消泡剤の併用も検討の必要がある。繊維種類の影響としては，PVA 繊維よりも PE 繊維の方が大きな空気量を示している。これは，PE 繊維の方が HPFRCC への繊維混入本数が多いために，練混ぜの際により多くの空気を巻き込んだものと推定される。また，リチウム塩の影響に関しては，LiOH を添加した場合については，無添加の配合と比較して空気量が低下している。これは，前述したように LiOH を添加することにより，セメントの凝結促進と HPFRCC の粘性低下が発生し, 内包される空気量が減少したことが原因と推定される。

4. 圧縮試験

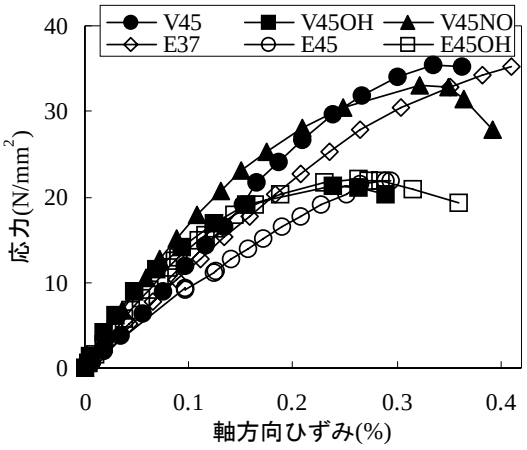
各種 HPFRCC の材齢 28 日における圧縮強度を**図－１**に示す。これによると，同じ W/B で比較すると，PE 繊維よりも PVA 繊維を用いた HPFRCC の方が大きな圧縮強度を示しており，PE 繊維を用いた W/B が 37%の HPFRCC である E37 の圧縮強度は，PVA 繊維を用いた W/B が 45%の V45 と同程度の値となっている。**表－４**に示したように, PE 繊維を用いた配合では，空気量が大きくなっており，HPFRCC 内の空隙が欠陥となって比較的早期に破壊が進行したものと推定される。また，繊維の混入により圧縮強度が低下するとの報告[1)]もあること

から，繊維の混入がモルタルマトリックスの圧縮強度を低下させた可能性もある。既往の検討では，HPFRCC のマトリックス強度は引張じん性とトレードオフの関係にあることが指摘されており [7]，ひび割れ分散性やじん性を向上させる観点からは，大きすぎない強度が求められることも考慮しなければならない。

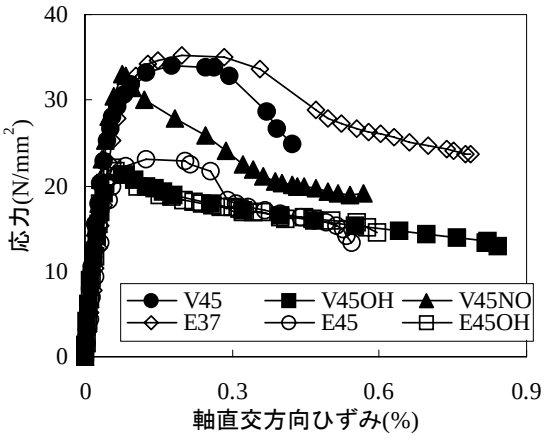
図－１によると，リチウム塩の添加によって圧縮強度が低下しているが，その低下程度はリチウム塩種類および繊維種類によって異なる。PVA 繊維を用いた場合には，LiOH の添加によって圧縮強度が大きく低下しているが，$LiNO_3$ の添加による強度低下は小さい。これに対して，PE 繊維を用いた場合には，LiOH を添加しても圧縮強度はほとんど低下していない。このような強度低下傾向は，**表－４**に示したモルタルフロー値の減少傾向と高い相関がある。このことから，リチウム塩を添加した HPFRCC の力学的挙動を予測する際に，フレッシュ時の流動性が一つの指標となる可能性がある。

圧縮試験時の圧縮応力と軸方向ひずみの関係を**図－２**に，軸直交方向ひずみとの関係を**図－３**に示す。なお，これ以降のグラフでは，各配合供試体の代表例のデータを示すこととする。**図－２**によると，応力－ひずみ曲線の初期における傾きで表される静弾性係数は，圧縮強度にほぼ依存しているが，圧縮強度が同程度である V45 と E37 を比較すると，V45 の方がやや大きな傾きで立ち上がっていることがわかる。このような静弾性係数の違いは**表－４**に示した空気量に起因しているものと考えられる。また，リチウム塩の影響については，圧縮強度が同程度の V45 と V45NO を比較すると，V45NO の方がやや大きな傾きとなっており，E45 と E45OH の間にも同様の関係が見られる。このことから，リチウム塩の添加によって弾性係数が大きくなる場合があることが分かる。この原因も，リチウム塩の添加による空気量の低下が影響しているものと推定される。

図－３によると，すべての配合について，最大応力後に緩やかに圧縮応力が低下しながら軸直交ひずみが大きくなる挙動を示している。これは，HPFRCC に混入した短繊維が軸方向圧縮に伴って発生する軸直交方向の引張応力に抵抗することで，ひび割れの急激な進展に伴う脆性的な破壊を防いでいるためである。なお，PVA 繊維を用いた HPFRCC の場合には圧縮強度が大きくなるほど，ピーク後の応力低下勾配が大きい傾向があるが，PE 繊維を用いた HPFRCC の場合には，最も圧縮強度の大きい E37 の場合でも応力低下勾配は比較的緩やかである。これは，**表－２**に示したように，PE 繊維の方が PVA 繊維よりも引張強度が大きいために，マトリックス強度が大きい場合でも，破断せずに徐々に引抜けるひび割れの架橋効果が発揮されやすいためと考えられる。



図－２　圧縮試験における応力－軸方向ひずみ曲線



図－３　圧縮試験における
応力－軸直交方向ひずみ曲線

5. 曲げ試験

5.1 荷重－中央変位関係

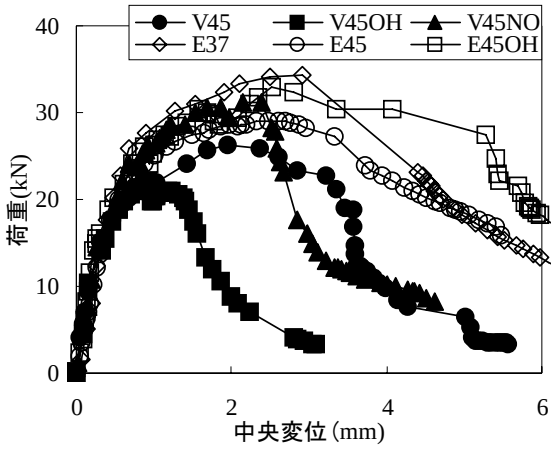
各種 HPFRCC で作製した供試体に関して，曲げ試験で得られた荷重－中央変位曲線を**図－４**に示す。今回作成した供試体は，すべて曲げひび割れ発生後も荷重と中央変位が増加するたわみ硬化性を示した。また，**図－４**に示したように最大荷重後の荷重低下も緩やかであり大きな曲げじん性が得られていることがわかる。ここで，曲げじん性の大きさを評価する指標として，**図－４**に示した荷重－中央変位曲線と横軸で囲まれた部分の面積を曲げじん性エネルギーと定義した。曲げじん性エネルギーの算出結果を**図－５**に示す。

図－４および**図－５**によると，全体的な傾向として，PVA 繊維を用いた HPFRCC よりも PE 繊維を用いた場合の方が，大きな曲げじん性が得られている。前述したように，同じ W/B で比較すると，圧縮強度は PVA 繊維を用いた場合の方が大きかったが，曲げじん性は強度の小さい PE 繊維を用いた場合の方が大きいことになる。こ

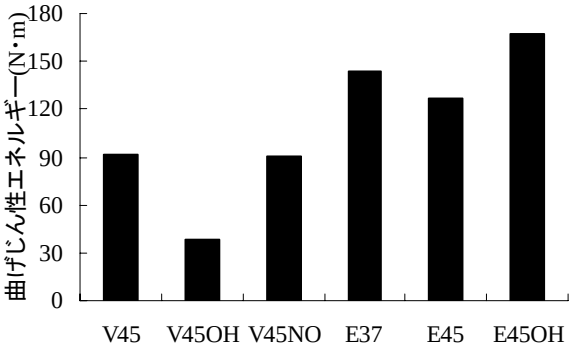
れは，**図－４**に見られるように，PVA 繊維を用いた場合には，ピーク後の荷重低下勾配が比較的大きいことに起因している。このような緩やかな荷重低下を実現するためには，曲げひび割れを跨いだ短繊維がモルタルマトリックスから徐々に引抜けつつ，ひび割れの進展に抵抗する架橋効果が発揮される必要がある。本実験で作製した PE 繊維の HPFRCC は空気量が大きく，モルタルマトリックス強度が小さいために，圧縮載荷については比較的早期に破壊が進行するが，曲げ載荷時においては，短繊維による曲げひび割れ架橋効果が発揮されやすかったものと考えられる。これに対して，PVA 繊維を用いた場合には，マトリックス強度が大きい上に，繊維の引張強度も PE 繊維よりも小さいため，繊維の破断が容易に発生したことがじん性低下につながったものと思われる。

リチウム塩添加の影響については，PVA 繊維を用いた場合には，圧縮強度の場合と同様に，LiOH の添加によって大きく曲げじん性が低下しているものの，$LiNO_3$ を添加した場合には無添加のものと同程度の曲げじん性を確保している。一方，PE 繊維を用いた場合には，LiOH を添加することによって，曲げじん性が大きくなっている。この原因として，LiOH の添加による空気量の減少が考えられる。E45 と E45OH の圧縮強度は同程度であったが，E45OH の方が空気量が小さい分，密実なマトリックスが形成され，高い引張強度を有する PE 繊維が有効に作用したものと推定される。以上より，リチウム塩を添加した HPFRCC でも，繊維種類や配合条件を適切に選定すれば，無添加の場合と同程度以上の曲げじん性が得られることが確認された。

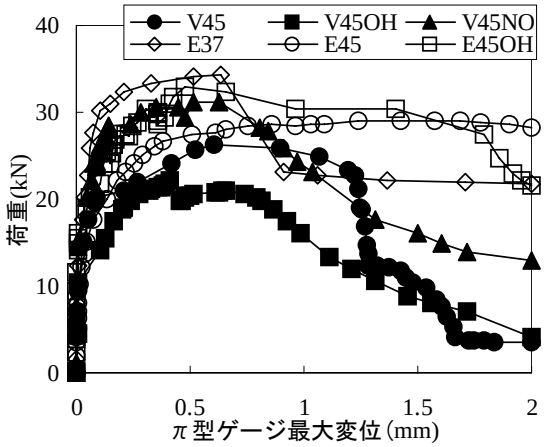
曲げ荷重と供試体側面に貼付けたπ型ゲージ３個の中の最大変位の関係を**図－６**に，曲げ荷重 20 kN の時点における供試体底面の HPFRCC ひずみ分布状況を**図－７**に示す。**図－６**によると，最大荷重に達するまでの同一荷重レベルに対するπ型ゲージ最大変位量は PE 繊維を用いた場合の方が PVA 繊維を用いた場合よりも抑制されている。これにより PE 繊維を用いた HPFRCC の方が微細なひび割れが分散することで，変位の局所化を防いだものと考えられる。さらに，π型ゲージ最大変位が 2 mm に達した時点でも，荷重の低下程度は小さく，ひび割れが発生した後も PE 繊維が引張力を負担することでひび割れの進展と曲げ荷重の低下を防いでいることが分かる。**図－７**においても同様の傾向が示されており，同一荷重が載荷された状況において，V45 あるいは V45OH については局所的に大きなひずみが発生しているのに対して，V45NO や PE 繊維を用いた HPFRCC は，全体的にひずみが平均化されることで，部分的なひずみの値が抑制されていることが分かる。



図－４　曲げ荷重－中央変位曲線



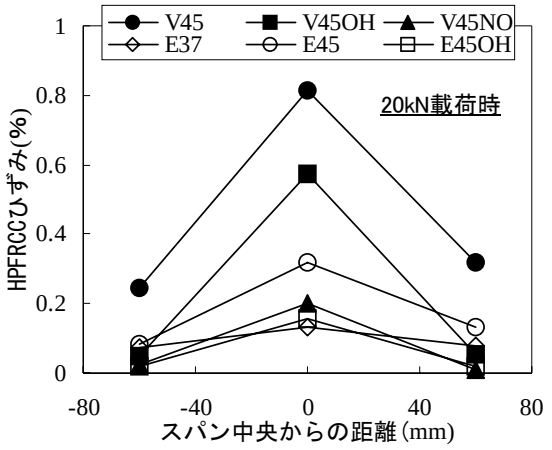
図－５　曲げじん性エネルギー



図－６　曲げ荷重－π型ゲージ最大変位曲線

5.2 ひび割れ状況

曲げ載荷試験終了後に供試体の底面に発生したひび割れの本数を**表－５**に，３種類の HPFRCC に関してひび割れ付近のマイクロスコープ画像を**写真－１**に示す。**表－５**によると，全体的に PVA 繊維を用いた場合はひび割れ本数が少なく，PE 繊維を用いた HPFRCC の中でも，E37 や E45OH のひび割れ本数が多くなっている。このよ



図－７　底面における引張ひずみ分布

表－５　ひび割れ本数

配合記号	V45	V45OH	V45NO	E37	E45	E45OH
本数	8	5	7	15	2	27

うな結果は，曲げじん性の大きさとよく整合していると言える。**写真－１**によると，V45 は引抜けたような長い繊維と破断したような短い繊維が混在しているが，ひび割れを架橋している繊維はほとんど見られない。E45 は細い繊維がひび割れを架橋しているようにも見えるが，ひび割れ内部の繊維本数は少ない。これに対して，E45OH はひび割れ内において多量の繊維がひび割れの進展に抵抗している状況が認められた。

6. まとめ

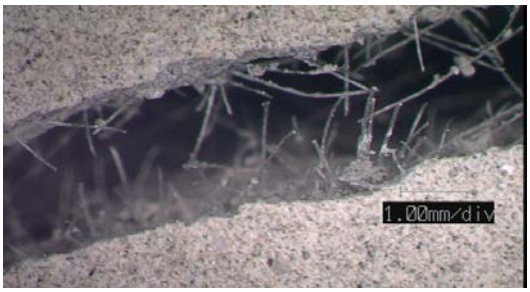
本研究結果をまとめると次のようになる。

(1) リチウム塩として LiOH および $LiNO_3$ をセメント質量の 5%添加した HPFRCC の流動性は，Li_2CO_3 を添加した場合よりも大きくなった。ただし，PVA 繊維を用いた HPFRCC に LiOH を添加すると，無添加の場合よりも流動性が低下した。

(2) PE 繊維を用いた HPFRCC は PVA 繊維を用いた場合よりも空気量が増加し，圧縮強度が低下したが，大きな曲げじん性が得られ, LiOH を添加した場合でも，曲げじん性の低下は見られなかった。

(3) PVA 繊維を用いた HPFRCC は，LiOH の添加に伴って圧縮強度や曲げじん性の低下が認められたが，$LiNO_3$ を添加した場合には, 無添加の場合と同程度の圧縮強度や曲げじん性が得られた。

(4) 本実験の条件では，ひび割れの分散性が大きかったのは，PE 繊維を用いた配合の中で W/B=37%のものと，W/B=45%で LiOH を添加したものであった。



(a) V45

(b) E45

(C) E45OH

写真－１　ひび割れ付近の状況（スパン中央付近）

参考文献

1) 土木学会：複数微細ひび割れ型繊維補強セメント複合材料設計・施工指針(案)，コンクリートライブラリー127 号，2007.3

2) MacCoy, W. J. and Caldwell, A. G.: New Approach to Inhibiting Alkali-Aggregate Expansion, Journal of ACI, Vol. 22, pp.693-706, 1951.

3) 上田隆雄，稲岡和彦，宮崎裕之，水口裕之：リチウム塩を含有する HPFRCC に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 30, No. 1, pp. 285-290, 2008.7

4) 稲岡和彦，上田隆雄，水口裕之：配合条件が高じん性セメント複合材料の基礎的物性に与える影響，コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp. 287-292, 2006.7

5) 廣瀬哲，星野清一，大門正機：ポルトランドセメントの初期水和に及ぼすアルカリ化合物の影響，セメント・コンクリート論文集, No. 51, pp. 26-31, 1997.2

6) 中部セメントコンクリート研究会：コンクリート構造物のアルカリ骨材反応，理工学社，1990.11

7) 国枝稔，Ahmed Kamal，中村光，Eugen Bruhwiler：超高強度ひずみ硬化型セメント系材料の開発，コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp. 315-320, 2007.7