論文 ワラストナイトによるミクロレベルのひび割れ架橋が超高強度高靭 性複合材料の引張特性に及ぼす影響

Sukmin Kwon^{*1}・西脇 智哉^{*2}・崔 希燮^{*3}・三橋 博三^{*4}

要旨:本研究では、ミクロレベルの鉱物繊維であるワラストナイトの混入が、モルタルのタフネスおよびダ クティリティに与える影響を調べるため、ワラストナイトと細骨材との混合率をパラメータとして実験を行 った。切り欠き梁による3点曲げ試験の結果、ワラストナイトの混入によりモルタルのタフネスとダクティ リティが向上することを確認した。また、ミクロレベルの補強に加えて、マクロレベルのひび割れまでを対 象としたマルチレベルの繊維補強を行った繊維補強セメント複合材に対する直接引張試験の結果より、ワラ ストナイトによるミクロレベルでの補強効果が確認された。ミクロ繊維の混入は、最大引張強度、疑似ひずみ 硬化、最大引張強度時のひずみの増大などの引張性能の向上に有効である。

キーワード:繊維補強、ワラストナイト、曲げタフネス、ダクティリティ、力学特性

1. はじめに

近年、様々な高性能コンクリートの開発が盛んに行わ れている。力学性能を高度化する観点からは、超高強度 コンクリート (例えば ultra-high-performance concrete [UHPC], reactive powder concrete [RPC], macro-defect-free concrete [MDF], concrete densified with small particles [DSP]) や高靭性コンクリート (例えば engineered cementious composite [ECC], strain-hardening cement composites [SHCC]) などが挙げられる¹⁾。このような材 料を構造部材に適用することで、例えば超高強度コンク リートの場合は高層構造物の部材断面を減少させながら, より安全な設計や多彩なデザインの実現が期待できる。 また、高靭性コンクリートは高いエネルギー吸収性能を 持つことで、地震・爆発などの過酷な作用が生じた場合 でも人命確保が可能になると期待できる。これらの材料 の適用範囲を拡大していくためには、従来の高強度型や 高靭性型といったどちらか一方に特化した材料ではなく, その両方の性能を兼ね備えた超高強度高靭性複合材料の 開発が求められる。近年、このような材料開発に関する 研究が盛んに行われており、着目に値する研究成果も発 表されつつある¹⁾。例えば Wille ら²⁾は,高強度金属製短 繊維を用いて圧縮強度 200MPa 程度, 引張強度 15.1MPa, 最大強度時の引張ひずみ 0.3%を示す製品を開発してお り、既に市販されている。また、繊維の形状が引張ひず みに影響を与えることを明らかにし、ワイヤ状の特殊な 繊維(TWIST 繊維)を用いることで,圧縮強度や引張強 度を市販製品と同様に確保しながら,最大強度時の引張





写真-1 ワラストナイトの外観

ひずみを 0.61%まで向上できることを報告している。し かし、ここでの使用繊維は特殊な形状であるためコスト に問題がある。また、最大強度時の引張ひずみも通常の ECCやSHCCの1/3~1/5程度の低い値に留まっている¹⁾。 コンクリートのひび割れは、図-1に示すようにプロ セスゾーンと呼ばれるミクロレベルのひび割れから発生 し、メゾ、マクロレベルに段階的に進展する。著者らは これまで引張性能を向上させる手法として、これら様々 なひび割れレベルに応じた形状・長さの繊維を用いて、 ミクロレベルからマクロレベルのひび割れまでをシーム

*1 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 修士(工学) (正会員) *2 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 准教授 博士(工学) (正会員) *3 東北大学大学院 工学研究科 都市・建築学専攻 博士(工学) (現・北見工業大学 助教)(正会員) *4 東北大学 名誉教授 工学博士 (正会員)



写真-2 ワラストナイト (SEM 写真)

レスに補強する手法を提案してきた³。本論文では,特 にミクロレベルのひび割れの形成段階の補強が超高強度 高靭性繊維補強セメント複合材料の引張性能の向上に与 える影響に関して明らかにすることを目的とする。

2. ワラストナイトについて

本研究ではミクロ繊維として鉱物繊維であるワラス トナイト(和名: 珪灰石, 英名: Wollastonite, 写真-1) を用いた。ワラストナイトは、石灰石と花崗岩の接触部 で変成作用を受けて発達した珪酸塩鉱物であり、化学式 はCaSiO3で表される。一般的にセラミックスやプラスチ ックなどの耐熱性や表面平滑性の向上を目的に使用され ており、建築分野においても石綿の代替繊維として寸法 安定性やケイカル板シート間の密着性を向上させること を目的にセメント系建材に用いられている⁴⁾。また、本 研究で使用するワラストナイトは針状のミクロ繊維であ る為, 図-1 に示したプロセスゾーンにおいてミクロレ ベルでのひび割れ架橋効果が期待される。さらに、ワラ ストナイトがセメントマトリックスと反応することによ って表面に C-S-H が生成される。これは、Ca(OH)2がワ ラストナイトの SiO, と反応することで起こると報告さ れている⁵⁾。この反応によりセメントマトリックスとワ ラストナイトには化学的付着が存在し、ミクロレベルで のひび割れ抑制が期待される。しかし、ワラストナイト をセメント複合材料の繊維として検討を行った研究はま だ十分ではないのが実状である。

3. 実験概要

本研究では、ワラストナイトによるミクロレベルの架 橋がセメント硬化体の靭性の向上に与える影響を調べる ため二つの実験を行った。実験Aではワラストナイトの 混入がモルタルのタフネス及びダクティリティに与える 影響を調べるため、ワラストナイトの種類及び細骨材と の置換率をパラメータとして荷重一ひび割れ開口変位

(Crack mouth opening displacement,以下 CMOD)の関係 を調べた。実験 B ではワラストナイトによるミクロレベ ルのひび割れ架橋が、図-1 に示す概念通りの効果を発 揮することを確認するため、実験 A において最も良い性 能を示したワラストナイトの置換率を用いた調合のモル

タルに,	メゾ及びマク	'ロ繊維を混入	して直接引	張試験を
行いその	力学特性の評	『価を行った。		

表-1	調合表
-----	-----

シリーズ名	W/B wt.%	SP/B wt.%	D/B wt.%	S/B wt.%	Wo/B wt.%	置換率 Wo/S wt.%
Control		1.3		48	-	0
Wo-A-10						
Wo-B-10				43.2	4.8	10
Wo-C-10		1.5				
Wo-A-20	15	1.5	0.02			
Wo-B-20			0.02	38.4	9.6	20
Wo-C-20						
Wo-A-27		1.0				
Wo-B-27		1.8		35	13	27
Wo-C-27		2.1				

W:水, B:結合材, D:消泡剤, S:細骨材, Wo:ワラストナイト, SP:高性能減水剤

表-2 ワラストナイトの物性*

	平均 繊維長 μm	平均 繊維径 μm	平均アスペ クト比	引張強度 MPa	ヤング 係数 GPa
Wo-A	50-2000		3-20	2700 -	
Wo-B	600	40	15	2700~	303-530
Wo-C	156	12	13	4100	

*カタログ値

4. ミクロ繊維補強が超高強度モルタルの靭性の向上に 及ぼす影響(実験 A)

ワラストナイトの種類及び細骨材との置換率が, 超高 強度モルタルの靱性の向上に与える影響を検討した。

4.1 使用材料

本実験で使用したミクロ繊維補強モルタルの調合を 表-1 に示す。水結合材比(以下,W/B)を15%とし, 結合材には,低熱ポルトランドセメント(混合率82%) とシリカフューム(混合率18%)をプレミックスしたシ リカフュームセメント(密度3.01g/cm³)を使用した。細 骨材には,粒径0.12mm以下の珪砂(密度2.61g/cm³)を, 混和剤には高性能減水剤(ポリカルボン酸エーテル系, 密度:1.05g/cm³)と消泡剤(密度:1.05g/cm³)を混入し た。ワラストナイトは写真-2と表-2に示したように、 3 つの異なる長さのものを使用した。Wo-Aの繊維長は表 -2 に示すようにカタログ値で 50~2000μm と大きな範 囲にわたっており、繊維経も平均値が測定されてない。 また、写真-2から明らかなように Wo-A は Wo-B, Wo-C と比較して繊維長、繊維経ともばらつきが大きい傾向に ある。Wo-B, Wo-C のアスペクト比はカタログ値だが、 表-2 のように同程度である。それぞれのワラストナイ トを、細骨材に対する置換率の異なる4水準(0,10,20, 27%)で使用した。練混ぜには5L オムニミキサーを使用 し、セメント、骨材及びワラストナイトを1分間空練り 後、水と混和剤を入れ3分間練り混ぜた。

4.2 試験体の作製及び実験方法

切欠き梁を用いた繊維補強コンクリートの荷重-変 位曲線試験方法(JCI-S-002-2003)に準拠し、40mm× 40mm×160mmの鉄製型枠を用いて試験体を作製した。 打込み後1日湿潤養生後脱型し、蒸気養生を行った。温 度上昇速度は1時間当り15℃として90℃まで上昇させ、 最高温度到達後24時間保持した。その後、養生温度を 徐々に室内温度まで下げ、養生室にて湿潤養生(温度: 20℃、湿度:95%)を行った。打込み後7日目に試験体 の中心部に切り欠き(深さ:20mm)を入れ、切り欠き 下端にクリップゲージを設置し、0.01mm/minの速度で変 位制御を行いながら開口端変位を測定した。

4.3 曲げタフネス及びダクティリティ

曲げタフネスとダクティリティは図-2 に示す荷重-COMD 曲線から求められる。曲げタフネスは A-B-C 曲線 下の全面積として式(1), (2)によって算出し,式(3)によっ て標準化タフネスを算出した。曲げタフネスの内, A-B 間については剛性,強度,ミクロレベルのひび割れの発 生に影響を受ける。B-C 間については,ポストピーク後 の靭性指標であるダクティリティとしても定義される。 すなわち,モルタルのダクティリティは最大荷重以降の B-C 曲線下の全面積として式(4), (5)によって算出され, 式(6)によって標準化ダクティリティが算出される。

$$T_{PL} = \int_{0}^{C} L(D) dD \tag{1}$$

$$T_{WQ} = \int_{0}^{C'} L(D) dD \tag{2}$$

$$RT = T_n/T_{PL}$$
(3)

ここに, T_{PL}: Plain シリーズのタフネス, T_W: Wo シリ ーズのタフネス, A=(0,0), C=(c,0), C'=(c',0), L:荷重 (kN), D:変位(mm), RT:標準化タフネス, T_n: Plain シリーズもしくは Wo シリーズのタフネスを示す。

$$DP_{PL} = \int_{0}^{c} L(D) dD \tag{4}$$

 $DP_{Wo} = \int_{O'}^{c'} L(D) dD \tag{5}$

$$RDP = DP_n/DP_{PL} \tag{6}$$



荷重一COMD曲線

ここに、 DP_{PL} : Plain シリーズのダクティリティ、 DP_{Wo} : Wo シリーズのダクティリティ O, O'=最大強度時の変位、 RDP:標準化ダクティリティ、 DP_n : Plain シリーズもし くは Wo シリーズのダクティリティを示す。

4.4 実験結果及び考察

(1) タフネスとダクティリティの特性

図-3 にワラストナイトの種類と置換率による荷重— COMD 曲線を,図-4にワラストナイトの置換率と標準 化タフネスの関係を示す。ワラストナイトの置換率を増 加することによって,今回の実験の範囲内ではタフネス が単調に向上することが確認された。また,図-5に示 したワラストナイトの置換率と標準化ダクティリティの 関係にも同様の傾向が確認された。すなわちワラストナ



イトの置換率は、全エネルギー吸収量の向上に影響する ことが確認された。最も高いタフネスとダクティリティ を示した 27%の置換率では Wo-B と Wo-C の性能差は確 認されない。その一方で、形状のばらつきが大きくアス ペクト比の非常に短いものが含まれる Wo-A シリーズに 比べ、形状のばらつきが比較的小さい Wo-B と Wo-C で は、より高いタフネスとダクティリティを示した。従っ て、ワラストナイトの置換により効率的に性能を向上さ せるためには、繊維として機能できる十分なアスペクト 比を確保した形状のワラストナイトを用いる必要がある と考えられる。

(2) 試験体の破断面観察

図-7 にミクロ繊維補強セメント複合材料のひび割れ 進展の概念図を示す。このようにミクロレベルの繊維の 破断,ひび割れの進行方向の変化,繊維の引き抜き,繊 維の架橋などが総合的に働くことで,モルタルのタフネ スとダクティリティが増大されると期待される。ワラス トナイトを混入した試験体破断面のSEM 観察を写真-3 に示す。写真-3(a),(b)は図-6 に示した繊維補強メカ ニズムが働いたものと考えられる。また,写真-3(c)か らはワラストナイト表面に付着物が確認できる。これは 前述したワラシトナイトとセメントマトリックスの反応 に伴う生成物であり,両者が化学的に付着していること を示すと考えられる。図-7 に試験体の破断面観察結果



Plain	Wo-B-20	6755.1	Plain	Wo-B-20
		5629.2		
		4503.4		
		3377.5		
and the second	A CONTRACT	2251.7	1 North 1	
	20mm	1125.8		20mm
Mol.		0.0		

図-7 試験体の破断面観察

を示す。Plain シリーズは破断面が平坦であったが、ワラ ストナイトを混入した全てのシリーズでは破断面に凹凸 が観察された。これは Plain シリーズの場合、ひび割れ の進展を防ぐことができず破断したのに対して、Wo シ リーズではワラストナイトが繊維としてひび割れの進展 を妨げたため、破断面に凸凹を生じさせたものと考えら れる。これらのひび割れ進展状況の違いから、超高強度 モルタルへのワラストナイトの混入が、ミクロレベルで のひび割れ抵抗機構を発揮させてタフネスとダクティリ ティの向上に寄与したと考えられる。

5. ミクロ繊維補強によるマルチレベル架橋効果に及 ぼす影響(実験 B)

ワラストナイトによるミクロレベルのひび割れ補強 が,メゾ・マクロレベルの補強繊維との組み合わせた場 合の引張性能の向上に与える影響を検討した。

5.1 使用材料,試験体製作及び実験方法

本実験に用いたシリーズのマトリックスの調合を表 -3に示す。これは、実験Aにおいてそれぞれのワラス トナイトが最も高いタフネスとダクティリティを示した 調合と同じものである。メゾ鋼繊維及びマクロ鋼繊維の 使用材料と混入率は、筆者ら³⁾によって最適化された調 合(メゾ鋼繊維1%とマクロ鋼繊維1.5%)を参考にした。 これらの繊維の物性値を表-4に示す。

シリーズ名	W/B wt.%	SP/B wt.%	D/B wt.%	S/B wt.%	Wo/B wt.%	置換率 Wo/S wt.%
Control		1.4		48	-	0
Wo-A-27	15	1.8	0.02	35	13	27
Wo-B-27						
Wo-C-27		2.1				

表一3 調合表

W:水, B:結合材, D:消泡剤, S:細骨材, Wo:ワラストナイト, SP:高性能減水剤

表-4 繊維物性

繊維	收早	長市	密度	繊維長	直径	アスペ	引張 強度
名称	ч д у у	1241	g/cm ³	mm	μm	クト比	MPa
 繊維	S	ストレ ート	7.85	6	160	37.5	2000
マクロ 繊維	Н	両端フ ック	7.85	30	380	78.9	3000

W/Bは15%であり、マトリックスの圧縮強度は180~210MPa程度を示した。減水剤はシリーズ別の水準 (SP/B=1.4%,1.8%,2.1%)とした。練混ぜには5Lオムニ ミキサーを使用し、骨材及びワラストナイトを1分間空 練り後、水と混和剤を入れ3分間練混ぜを行った。その 後メゾ繊維を混入して1分30秒,さらにマクロ繊維を混 入して2分30秒練り混ぜた。養生方法は実験Aと同様 とした。引張強度試験の方法及び関連設備は、土木学会 の推奨試験法(2007)⁶に準拠した。引張力が十分に伝達す るように、試験体の前後を厚さ10mmの鉄板で挟込み、 ボルトで締め付けた。引張強度試験には最大容量30kN の一軸引張試験装置を用い、試験体の両端部の支持条件 を固定とした。載荷時の変位は、試験体の材軸と平行に なるよう、高感度変位計を設置して計測した。なお、検 長区間は80mmとし、載荷速度は0.5mm/minとした。

5.2 実験結果及び考察

(1) 実験結果

図-8 に全シリーズの引張応力-ひずみ関係を示す。 ひずみは、変位計によって計測した変位を、80mmの区 間長で除したものを平均して算出した。全てのシリーズ で、初期ひび割れが発生した後、一定の応力レベルを保 持しながらひずみも進展する現象が確認された。Control シリーズの場合には大きなばらつきが確認されたが、Wo シリーズではばらつきが顕著に低減した。それに加えて、 Control シリーズよりも最大強度が高くなると共に、初期 ひび割れが発生した後においてひずみと共に応力も増大 するひずみ硬化現象が確認された。

(2) ひび割れ状態

全てのシリーズで試験体の表面に複数ひび割れが確認された。これらのひび割れは、全て検長区間 80mm 内で確認された。観察された典型的なひび割れの形状を写真-4 に示す。ただし、ひび割れを見やすいようトレー



スしている。ひび割れ本数は、Wo-C>Wo-B>Wo-A>Control の順になった。ワラストナイトを混入したシリーズは Control シリーズより明らかにひび割れ本数が多く、ひび 割れ間隔も小さい。これはワラストナイトの混入により、 ミクロレベルのひび割れ架橋効果が、メゾレベル及びマ クロレベルでの繊維補強と組み合わされることにより、 有効に作用したためであると考えられる。

(3) 力学特性

各シリーズの引張強度を図-9に示す。全てのWoシ リーズは Control シリーズより高い引張強度を示すこと が確認された。特にWo-BとWo-Cシリーズの方がWo-A より高い引張強度を示している。この傾向は各シリーズ の最大応力時のひずみ(図-10)においても同様に確認 された。これらの結果からワラストナイトの補強による ミクロレベルの架橋は引張強度及び引張靭性を高めるこ とが明らかになった。すなわち,図-1に示した補強メ



20 18 16-Fensile strength (MPa) 14 -12-10-8 -6. 4. 2 0. Wo-A-27 Wo-B-27 Wo-C-27 Control Series 図-9 各シリーズの引張強度



図-10 各シリーズの最大応力時のひずみ

カニズムのようにミクロ繊維による補強がマトリックス の更なる引張性能の向上に寄与したものと考えられる。 この一方で、Wo-Aシリーズは実験Aと同様にいずれの 指標でも Wo シリーズの中で最も低い値を示した。これ らの結果から、ここで提案するミクロレベルでの補強補 強を有効なものとするためには、補強繊維として確実に 機能できるよう、十分なアスペクト比を有するワラスト ナイトを用いる必要があると考えられる。また、実験 A での置換率(27%)では Wo-B と Wo-C のダクティリテ ィには大きな差は確認できなかったが、本実験では Wo-C シリーズにおいて最も高いひずみ値を示すことが 確認された。Wo-C は比表面積が大きく、ワラストナイ トとセメントの反応による表面でのC-S-H生成量が多く なることから、化学的な付着力が大きいため、最も効率 的なミクロレベルの架橋効果を発揮したものと考えられ る。従って、ワラストナイトはアスペクト比を確保した

上で、より繊維長が短く、比表面積の大きいものを用い ることで、高い補強効果が得られるものと考えられる。 今後は、ワラストナイトの形状などより正確な物性値と して測定を行い、アスペクト比などをパラメータとして 補強効果を検討する必要がある。

6. まとめ

本研究は、ミクロレベルの繊維補強が超高強度高靭性 繊維補強セメント複合材料の引張性能に与える影響の確 認を目的として実験を行い、その性能向上を確認した。 本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- ワラストナイトの混入は、モルタルのタフネス及び 最大強度以降のダクティリティの向上に効果がある ことを確認した。
- フラストナイトの混入によるミクロレベルの補強は、 メゾレベル及びマクロレベルまでの補強と組み合わ せて用いることにより、繊維補強セメント複合材の 更なる性能向上に効果があることを確認した。
- 3) ワラストナイトによるミクロレベルの架橋効果を高 めるためには、十分なアスペクト比を確保しつつ、 セメントとの化学的な付着を考慮して比表面積のよ り大きいものを用いる必要がある。

参考文献

- Ravi Ranade et al., "Composite Properties of High-Strength, High-Ductility Concrete", ACI materials Journal, V.110, No.4, 413-422, 2013.
- Wille, K., Kim, D.J., and Naaman, A.E., "Strain Hardening UHP-FRC with Low Fiber Contents", Materials & Structures, 44(3), 583-598, 2011.
- 3) Kwon.S., Nishiwaki T., Kikuta T., Mihashi H., "Tensile Behavior of Ultar High Performance Hybrid Fiber Reinforced Cement-Based Composites", VIII Int. Conf. on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, Framcos-8, Toledo, Spain Mar. 2013.
- Renu Mathur et al., "Influence of wollastonite on mechanical properties of concrete", Journal of Scientific & Industrial Research, Vol.66, 1.29-1034, 2007.
- G.D. Ransinchung R. et al., "Investigations on Pastes and Mortars of Ordinary Portland Cement Admixed with Wollastonite and Microsilica", Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.22, No.4, 305-313, 2010.
- Japan Society of Civil Engineers (JSCE) , Recommendations for Design and Construction of HPFRCC with Multiple Fine Cracks, 2008.