

Formation of glass fiber-cement paste interfacial zone and its effect on the mechanical properties of glass fiber reinforced mortar

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/24508

ガラス繊維-セメントペースト界面領域の組織と ガラス繊維補強モルタルの力学的特性

FORMATION OF GLASS FIBER-CEMENT PASTE INTERFACIAL ZONE AND ITS EFFECT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED MORTAR

五十嵐心一*・川村 満紀**

By Shin-ichi IGARASHI and Mitsunori KAWAMURA

Microhardness measurements and EDXA analyses were made in the regions around glass fiber strands embedded in the cement paste to elucidate the effects of curing temperature and mineral admixtures on the microstructure of the interfacial zone between a glass fiber strand and cement paste matrix. The characteristics of flexural strength and toughness of glass fiber reinforced mortars were also discussed relating them to the results obtained by the microhardness measurements and EDXA analyses. Curing temperature significantly influenced the microhardness distribution patterns in the interfacial zone. Both the softest and the hardest region exist within the interfacial zone. The discontinuity in microhardness in the regions in samples cured at a high temperature (38°C) appears to greatly affect the toughness of the corresponding glass fiber reinforced mortars. Overall microhardness distribution patterns were not changed by the addition of the mineral admixtures.

Keywords: age-embrittlement, interfacial region, microhardness

1. ま え が き

ガラス繊維補強モルタル (GRC) の引張強度、曲げ強度は通常のモルタルと比較して大きく、またその耐衝撃性も優れている。GRC は成形性にも富んでいるので、任意の形状の高強度軽量薄肉部材の作成が容易であり、現在では、主に建築構造物の化粧板等の非構造パネル部材として広く用いられている。しかし、ガラス繊維は鋼繊維では得ることのできない非磁性などの特性を有し、建築分野におけるパネル部材としての利用だけでなく、土木分野への適用の可能性も十分考えられる¹⁾。Okada ら²⁾は RC はりやプレストレストコンクリートはりの断面を GRC と複合化することにより、たわみやひびわれ幅の低減が可能となることを示しており、また諸外国では、GRC を橋梁の欄干や床版の永久型枠、および下水管路のライニング材等に使用した実績がある³⁾。わが国では、GRC の土木分野への適用事例はかなり限られているが、二次製品のほかに土木構造物の補修、補強用吹

付けや舗装路盤等への適用が検討されている^{4)~7)}。

このように GRC の適用範囲が制限される主な原因は、GRC は湿潤環境下や自然暴露下では、材令の進行に伴い強度や靱性が低下することである。特に、材令に伴う靱性の低下は著しい。たとえば、ガラス繊維をコンクリートに混入してガラス繊維補強コンクリート (繊維混入率 1%) とし、屋外暴露を行った場合、材令 3 年において曲げ強度、曲げ靱性係数および衝撃吸収エネルギーは、それぞれ材令 28 日の値に対して約 70%、約 50% および約 75% にまで低下する⁸⁾。

現在、この GRC の曲げ強度および靱性が材令に伴って低下するメカニズムに関して 2 つの考え方がある。1 つは使用する耐アルカリ性ガラス繊維の耐アルカリ性は完全ではなく、セメントマトリックス中のアルカリ度の高い細孔溶液によりガラス繊維は侵食されるために、GRC の曲げ強度や靱性が低下するという考え方である⁹⁾。もう 1 つはセメントの水和反応生成物、特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がガラス繊維ストランド近傍やストランド内のフィラメント間を緻密に充填し、その結果、ガラス繊維-セメントマトリックス間の付着力が増大し、ガラス繊維は引き抜けることなく破断するようになり、GRC は脆性化するという考え方である^{10), 11)}。前者に対しては、

* 正会員 工修 金沢大学助手 工学部土木建設工学科
(〒920 金沢市小立野 2-40-20)

** 正会員 工博 金沢大学教授 工学部土木建設工学科
(同上)

ガラス繊維自身の耐アルカリ性を向上させることを目的として、ガラス繊維の組成の改良や表面処理法の改善が検討され、後者に対しては、主に繊維-マトリックス界面の微視的構造を変化させるために、ポリマーの混入や混合セメントの使用が検討されている。

現在、上述のいずれのメカニズムが、時間に伴うGRCの曲げ強度や靱性の低下においてより大きく作用するかについてはまだ不明である。しかし、GRC中から取り出したガラス繊維は初期の引張強度を保持していたこと、および、脆性化を生じたGRC破断面の走査型電子顕微鏡による詳細な観察では、ガラス繊維表面には侵食の跡が認められなかったこと、さらに、靱性が低下したGRC中のガラス繊維近傍には、比較的多量のCa(OH)₂の結晶が存在していたことより、数年以内に生ずる靱性や強度の低下は、一般にガラス繊維近傍においてCa(OH)₂の析出が活発であるためと考えられている¹²⁾。このような考えに基づいてGRCの耐久性改善の一方策として、フライアッシュや高炉スラグの混入によって、ガラス繊維-セメントマトリックス界面へのCa(OH)₂の析出を低減させようとする試みがなされてきたが、その結果は成功していないようである^{13),14)}。しかし、フライアッシュの混入によるGRCの耐久性の改善については、ポゾラン反応性や化学成分が同様であっても、使用するフライアッシュによって大きく異なるという興味深い結果も得られている¹⁵⁾。一方、シリカフェームのGRCの耐久性改善効果に関しては、Bentur and Diamond¹⁶⁾は、あらかじめシリカフェームスラリーに浸漬したガラス繊維ロービングを用いることによって、GRCの耐久性は大きく改善されたと報告している。

一般に、脆性マトリックス繊維補強複合材料の力学的特性はマトリックス相とインクルージョン間の界面領域の微視的構造に鋭敏である。一方、セメント系複合材料においては、骨材や繊維などのインクルージョンとセメントマトリックス相間の界面領域の微視的構造が本来のセメントペーストとはかなり大きく異なることが指摘されてきた¹⁷⁾。Benturら¹⁸⁾はセメントペースト中を進行するひびわれは、鋼繊維-セメントペースト界面から数10 μ m離れたところに存在する多孔性の領域において進行方向を変え、このことが複合材料中のひびわれ伝播に大きな影響を及ぼす可能性を指摘している。このように、界面領域に存在する多孔性の領域の形成は、マトリックスの水セメント比と密接な関係を有し、繊維の付着強度にも重大な影響を及ぼすようである¹⁹⁾。GRC中のガラス繊維周辺の界面領域に関しては、GRC破断面の走査型電子顕微鏡観察により、界面およびストランド内部の構造が明らかにされている¹⁰⁾。しかし、GRCの力学的挙動に重大な影響を及ぼすと考えられる界面から数100

μ mまでの界面領域全体の微視的構造の形成過程に関しては不明な点も多く、さらに、界面領域全体の微視的構造とGRCの力学的性質の関係について検討した研究はきわめて少ない。

本研究は、微小硬度測定およびEDXA点分析によりガラス繊維-セメントペースト界面領域全体の微視的構造の形成過程を明らかにするとともに、これら微視的構造の特徴とガラス繊維補強モルタルの力学的性質との関連性を検討したものである。

2. 実験方法

(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。細骨材としては、川砂(比重:2.64,吸水率:0.95%)を使用した。使用したガラス繊維は繊維長13mmの市販の耐アルカリ性ガラス繊維チョップドストランドであり、1本のストランドは、直径20 μ mのガラス繊維フィラメント160本より成る。繊維混入率(容積率)は0%から2.5%まで変化させた。使用したフライアッシュおよびシリカフェームの物理的性質をTable 1に示す。シリカフェームおよびフライアッシュ混入モルタルにおけるそれぞれの混和材の置換率は10%および20%である。シリカフェーム混入モルタルにおいては、セメント重量の0.8%の高性能減水剤を添加した。ガラス繊維補強モルタルの配合はTable 2のとおりである。

(2) ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度試験

ガラス繊維補強モルタル供試体(40 \times 40 \times 160mm)はプレミックス法により作成した。すなわち、まずJIS R 5201に従ってモルタルを練りませ後、30秒間分散させたガラス繊維を投入しながら練りませた。その後、さらに30秒間練りませた。モルタル供試体は、恒温恒湿室(20 $^{\circ}$ C, 90% R.H.)に24時間静置後脱型し、次の3条件の下で養生した。

- 5 $^{\circ}$ Cにおける水中養生
- 20 $^{\circ}$ Cにおける水中養生
- 38 $^{\circ}$ Cに保持された湿気箱中における促進養生

所定材令において精密万能試験機を用いて曲げ強度試験を行った。載荷方式は中央1点集中載荷である。得ら

Table 1 Physical properties of admixture.

	Specific Gravity	Surface Area(m ² /g)
Flyash	2.23	2.1
Silica Fume	2.33	24.2

Table 2 Mix proportions of glass fiber reinforced mortars.

	W/C	C : S : Flyash or Silica Fume
Admixture-free	0.55	1 : 2 : 0
Flyash-bearing	0.55	0.8 : 2 : 0.2
Silica Fume-bearing	0.55	0.9 : 2 : 0.1

れた荷重-たわみ曲線下のたわみ 1 mm までの面積をタフネスとした。

(3) 微小硬度測定および EDXA 点分析

GRC 中の界面領域において注目すべき界面領域の形成はモルタル中のセメントペースト相の組織変化である。したがって Fig. 1 に示すように、モルタルのセメントペースト相に相当する水セメント比が 55% のセメントペースト中に 9 本のガラス繊維ストランドを埋め込み、これをモルタル供試体と同様の 3 条件下において養生した。所定材令において、立方体供試体から埋め込み繊維の方向と直角方向に薄板を切り出し、薄板の表面をダイヤモンドスラリーを用いて研磨した。その後、研磨した面に現われた 1 本のガラス繊維ストランド-セメントペースト界面領域の微小硬度（ピッカース硬度、荷重：2 g）を測定した。微小硬度測定を終了した供試体は真空中にて乾燥し、研磨面に金蒸着を行った後、EDXA 分析に供した。界面領域の EDXA 点分析の計測時間は 100 秒であり、Ca, Si の $K\alpha$ 線の積分強度値を求めた。また、鋼繊維（直径 0.5 mm, カットファイバー）を用いて、同様に微小硬度測定を行った。

(4) モデル溶液に浸漬されたガラス繊維ストランドの引張強度試験

使用したガラス繊維の耐アルカリ性を確認するために、本実験において使用したモルタル中の細孔溶液に相当するモデル溶液中に浸漬されたガラス繊維の引張強度を求めた。モルタルのセメントペースト相に相当する水セメント比が 55% のセメントペースト円柱供試体（直径 4 cm × 10 cm）を作成し、促進養生（38°C, 100% R. H.）を行った。材令 7 日において供試体から高圧装置²⁰⁾を用いて細孔溶液をしぼり出し、OH⁻ イオン濃度は塩酸に対する滴定、また、Na⁺ および K⁺ イオン濃度は原子吸光分析により決定した。細孔溶液の分析結果を Table 3 に示す。NaOH および KOH の 1 級試薬を用いて Table 3 に示されるものと同一の化学組成の溶液を作成し、これにガラス繊維を浸漬し、湿気箱中（38°C, 100%）に

貯蔵した。所定期間保存後、溶液中から取り出したガラス繊維を蒸留水で十分洗浄した後、24 時間室温にて乾燥したガラス繊維ストランドに対して引張強度試験（載荷速度：0.5 mm/min）を行った。

(5) セメントペースト中より取り出したガラス繊維の引張強度試験

モルタルのセメントペースト相に相当する水セメント比が 55% の普通セメントペースト円柱供試体（直径 3 cm × 5 cm）の中央にガラス繊維ストランドを 1 本埋め込んだ後、促進養生（38°C, 100% R. H.）を行った。材令 14 日において供試体を圧裂により 2 分して、ガラス繊維ストランドを取り出した。このストランドからフィラメントを 1 本ずつ取り出し、JIS R 7601 に従ってモノフィラメントの引張強度試験を行った。

3. 実験結果

(1) 混和材無混入ガラス繊維補強モルタル

a) 養生温度が曲げ強度およびタフネスに及ぼす影響

Fig. 2 において混和材無混入ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度の材令に伴う変化を示す。5°C における水中養生の場合、曲げ強度は材令 180 日まで材令の進行に伴い増大するが、材令 360 日において、繊維混入率 2.0%、2.5% のものの曲げ強度は大きく低下する。20°C における水中養生の場合も、材令 360 日において曲げ強度は若干低下している。促進養生下では、材令の進行に伴う曲げ強度の変化はほとんどなく、また、繊維混入率間の曲げ強度の差も小さい。

Fig. 3 は各養生条件下におけるガラス繊維補強モルタルのタフネスの材令に伴う変化を示したものである。5°C における水中養生の場合、タフネスは材令 180 日まで増大するが、材令 360 日において低下している。20°C における水中養生の場合、材令 90 日以後タフネスは低下し、材令 360 日では繊維混入率間のタフネスの差も小さくなっている。促進養生を行った場合は、脆性化の進行は著しく、材令 28 日においてすでにタフネスは大きく低下し、材令 360 日では、ガラス繊維混入による靱性の付与は完全に失われている。

b) 養生温度がガラス繊維-セメントペースト界面領域の組織に及ぼす影響

Fig. 4 は各材令における普通セメントペースト中に埋め込まれたガラス繊維周辺の微小硬度分布を示したものである。5°C において水中養生を行った場合、微小硬度

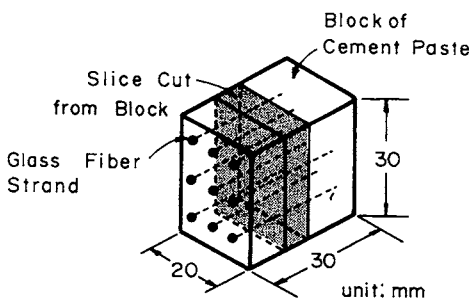


Fig. 1 Schematic diagram of a specimen for microhardness measurement and EDXA analysis.

Table 3 Chemical composition of pore solution.

	Concentration(mol/l)
Na ⁺	0.119
K ⁺	0.229
OH ⁻	0.398

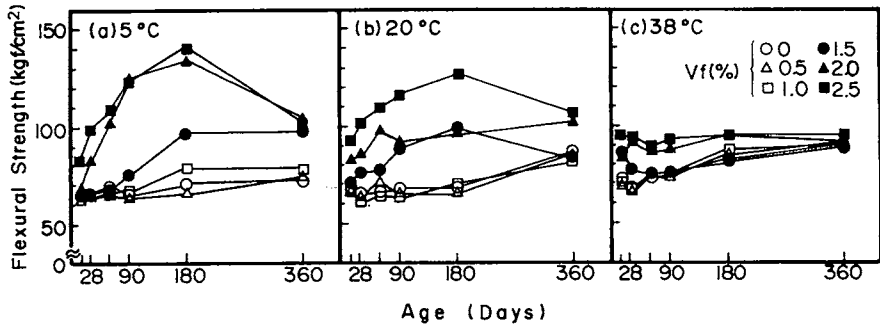


Fig.2 Flexural strength of glass fiber reinforced mortars without admixture.

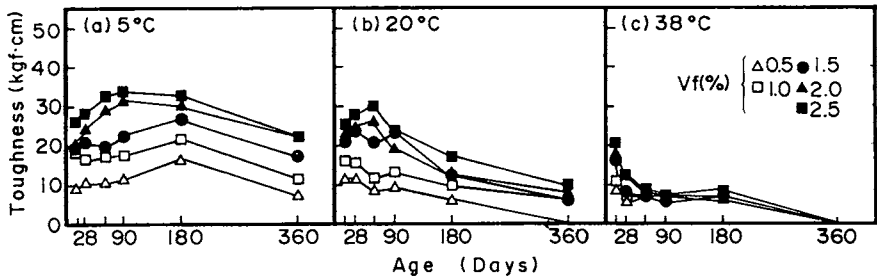


Fig.3 Toughness of glass fiber reinforced mortars without admixture.

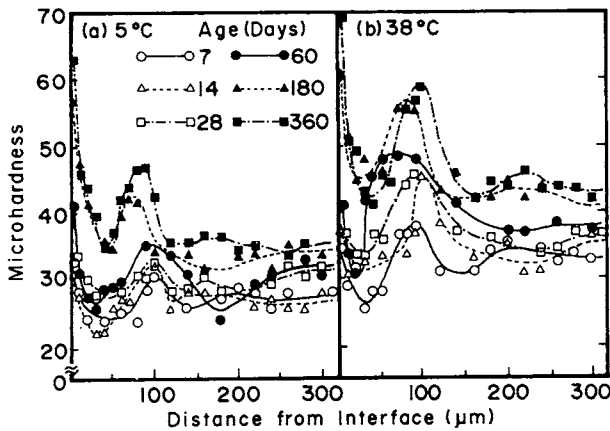


Fig.4 Microhardness distribution patterns around a glass fiber strand in the admixture-free cement paste.

は界面からの距離約 50 μm 付近まで距離とともに低下し、その後約 100 μm まで増大し、再び低下する。このような微小硬度の分布の材令に伴う変化は、材令 60 日までは小さいようである。しかし、材令 180 日以後、ガラス繊維隣接部分の微小硬度は著しく増大し、また、界面から約 100 μm 付近の微小硬度が、界面の影響を受けない領域のセメントペースト (bulk セメントペースト) よりもかなり大きくなっている。促進養生下では、5°C における水中養生の場合に比べて、初期材令よりガラス

繊維隣接部分の微小硬度は大きく、また、界面から約 100 μm 付近にもピークが認められる。これらの結果より、促進養生を行った場合、界面領域の組織は、初期材令においてすでにかなり不均質であり、5°C における水中養生では、180 日以後の長期材令において、界面領域は不均質になることがわかる。

c) 界面領域の Ca/Si カウント比

Fig. 5 は界面からの距離 100 μm 以内の領域における Ca/Si カウント比の分布を示したものである。5°C における水中養生の場合、界面からの距離に伴う Ca/Si カウント比の変化は明瞭ではない。一方、促進養生を行った場合は、この領域内での Ca/Si カウント比の変動はかなり大きい。促進養生下において認められる Ca/Si カウント比のピークは、その位置で Ca

に富む水化物が生成されていることを示すと考えられるが、微小硬度値と Ca/Si カウント比の関係は明らかではない。

(2) 混和材混入ガラス繊維補強モルタル

a) 養生温度が曲げ強度およびタフネスに及ぼす影響

Fig. 6 および Fig. 7 はそれぞれフライアッシュおよびシリカフェーム混入モルタルの曲げ強度の材令の進行に伴う変化を示したものである。フライアッシュを混入した場合、5°C および 20°C における水中養生のいずれに

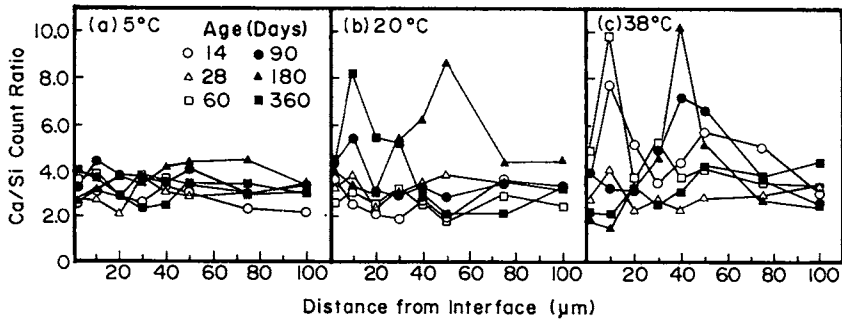


Fig.5 Ca/Si count ratio in the interfacial region in the admixture-free cement paste.

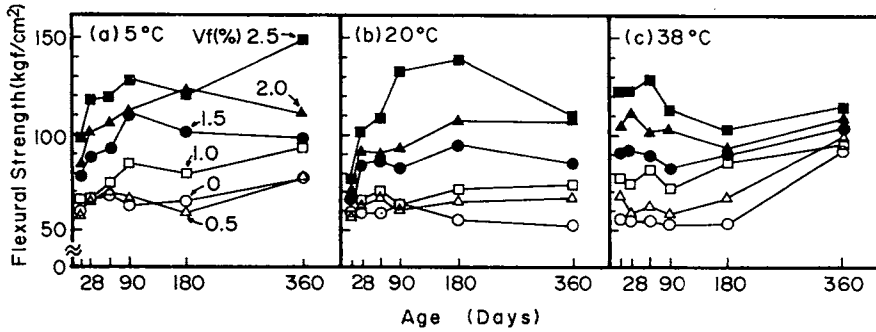


Fig.6 Flexural strength of glass fiber reinforced mortars with flyash.

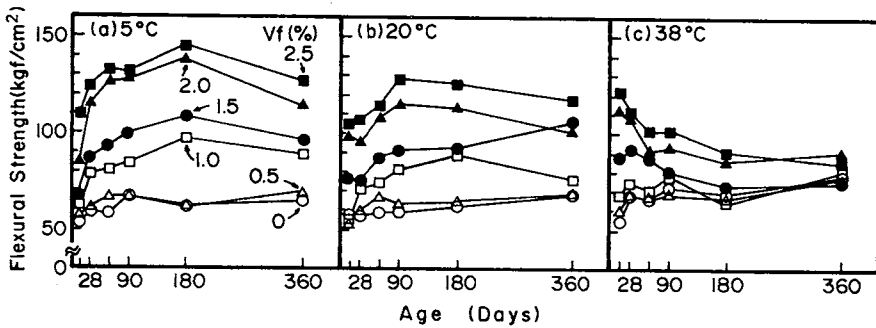


Fig.7 Flexural strength of glass fiber reinforced mortars with silica fume.

おいても、繊維混入率2.5%のものを除いて、材令90日以後の曲げ強度の変化は小さいようである。一方、38°Cで促進養生を行った場合は、低繊維混入率のものに材令360日において曲げ強度の増大が認められるが、繊維混入率1%以上では、材令180日以後の曲げ強度の変化は比較的小さい。しかし、360日における繊維混入率間の曲げ強度の差が小さく、ガラス繊維補強モルタルの曲げ強度とマトリックス自体の曲げ強度 ($V_f=0\%$)との間に大きな差異は認められない。シリカフェーム混入の場合は、5°Cおよび20°Cのいずれの水中養生においても、フライアッシュ混入モルタルと同様の傾向を示すが、促進養生下では、繊維混入率1.5%以上のものに

おいて、材令の進行に伴い曲げ強度に若干の低下が認められ、材令360日では、繊維混入率間の差もかなり小さくなっている。

Fig.8およびFig.9はフライアッシュおよびシリカフェーム混入モルタルのタフネスの材令に伴う変化状況を示したものである。いずれのモルタルにおいても、5°Cにおける水中養生の場合、材令180日以後にタフネスの低下が生じ始める。しかし、90日または180日材令まではタフネスの低下はみられない。20°Cにおける水中養生の場合は、いずれのモルタルにおいても低繊維混入率ではタフネスの材令に伴う変化は小さいが、繊維混入率2.0%以上のものは、材令180日以後におけるタ

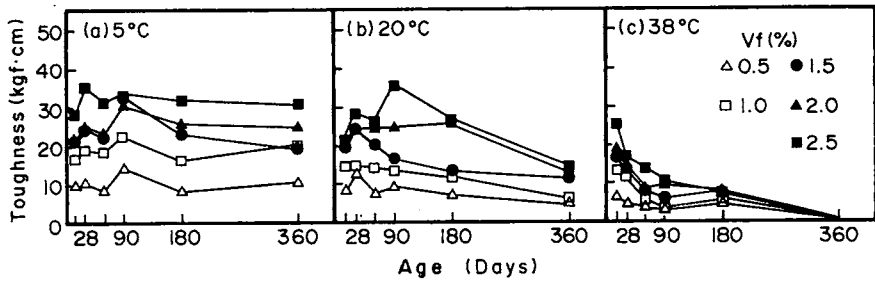


Fig.8 Toughness of glass fiber reinforced mortars with flyash.

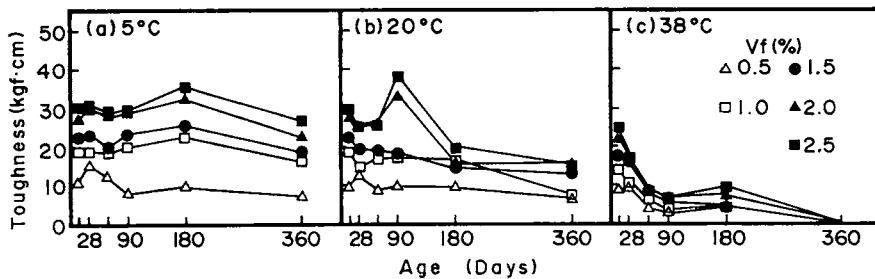


Fig.9 Toughness of glass fiber reinforced mortars with silica fume.

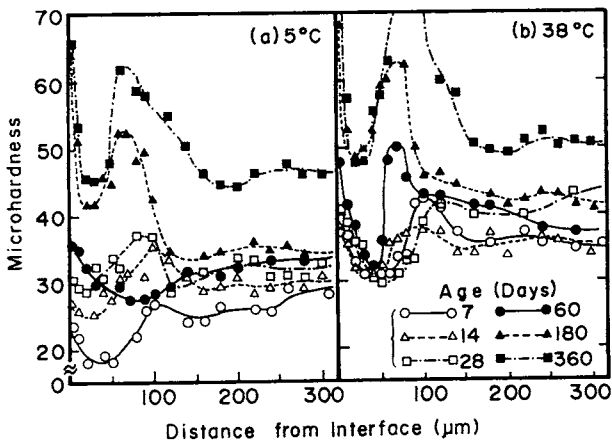


Fig.10 Microhardness distribution patterns around a glass fiber strand in the flyash-bearing cement paste.

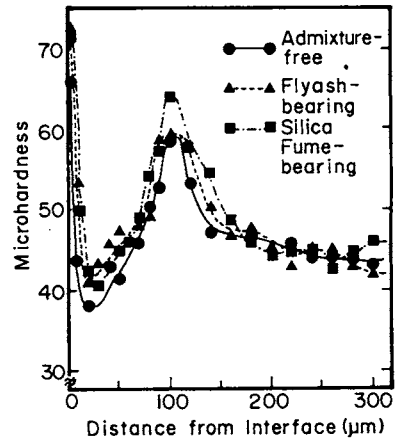


Fig.11 Microhardness distribution patterns around a glass fiber strand in various cement paste.

フネスの低下は著しい。Fig.8 (c) および Fig.9 (c) より、促進養生下では、フライアッシュおよびシリカフェーム混入モルタルのいずれにおいても、混和材無混入モルタルの場合と同様に、材令に伴う脆性化の進行は著しく、材令360日において、ガラス繊維混入による補強効果は完全に失われていることがわかる。Fig.3, Fig.8 および Fig.9 に示される結果を比較すると、フライアッシュの混入により、ガラス繊維補強モルタルの脆性化の進行は多少緩和されることがわかる。

b) 養生温度がガラス繊維-混和材混入セメントペースト界面領域の微小硬度分布に及ぼす影響

Fig.10 は、5°Cにおける水中養生および促進養生を行ったフライアッシュ混入セメントペースト中のガラス繊維-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。Fig.10 よりいずれの養生においても比較的早期材令においては界面から数10 μm離れた位置の微小硬度は最も低くなり、その位置から約100 μm付近まで再び増大するという傾向は混和材無添加モルタルの場合 (Fig.4) と同様である。しかし、5°Cにおける

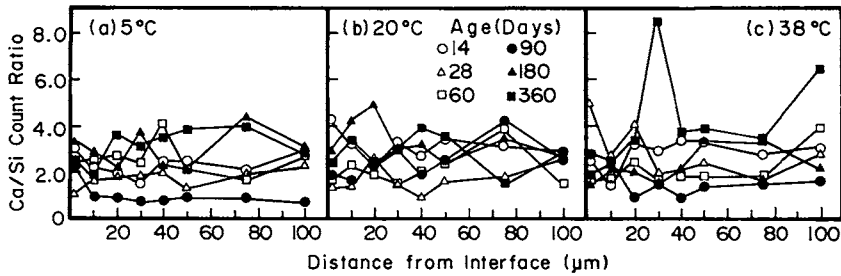


Fig. 12 Ca/Si count ratio in the interfacial region in the flyash-bearing cement paste.

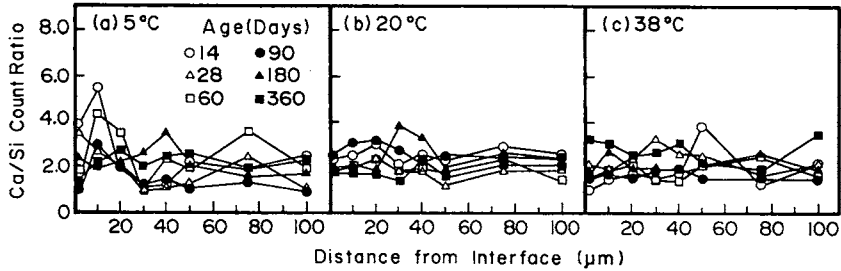


Fig. 13 Ca/Si count ratio in the interfacial region in the silica fume-bearing cement paste.

水中養生の場合は、微小硬度の界面からの距離に伴う変化は材令 60 日までは緩やかであり、ガラス繊維隣接部分の微小硬度も他の領域に比べてそれほど大きくない。しかし、材令 180 日以後、ガラス繊維隣接部分の微小硬度は著しく増大し、また界面からの距離約 100 μm 付近の微小硬度も増大する。一方、促進養生下では、初期材令より界面隣接部分の微小硬度は界面からの距離数 10 μm の領域よりもかなり大きな値を示し、また界面から約 100 μm の領域の微小硬度の増大も著しい。

Fig. 11 は、20°C において水中養生を行った普通セメントペースト、フライアッシュ混入およびシリカフェーム混入セメントペーストに対する材令 360 日における界面領域の微小硬度分布を示したものである。Fig. 11 より、3つの異なるセメントペーストマトリックス中に埋め込まれたガラス繊維ストランドの周辺における微小硬度分布の形は互いにきわめて類似していることがわかる。この結果より、界面領域内の不均質性を示す微小硬度の不連続な変化は、フライアッシュおよびシリカフェームの混入によって影響を受けることはないといえる。

c) 界面領域の Ca/Si カウント比

Fig. 12 および Fig. 13 はそれぞれフライアッシュおよびシリカフェームを混入したセメントペースト-ガラス繊維ストランドの界面領域の Ca/Si カウント比の分布を示す。Fig. 12 および Fig. 13 と Fig. 5 の結果を比較すると、混和材を混入したペーストにおいては普通セメントペーストに比べて全体として界面領域の Ca/Si カウ

ント比は低く、また、Ca に富んだ点の数も少ない。

4. 考 察

3. において示したように、混和材混入の有無にかかわらずガラス繊維補強モルタルの靱性は促進養生を行った場合はかなり早期より急速に低下し始めるが、5°C における水中で養生した場合は、材令 360 日まで初期のタフネスはほぼ保持されることがわかる。一方、曲げ強度に関しては、いずれのガラス繊維補強モルタルにおいても促進養生を行った場合は、材令に伴うマトリックス自身の曲げ強度との差が小さくなり、ガラス繊維による補強効果の低下が認められる。しかし、水中養生 (5°C, 20°C) を行った場合、曲げ強度は若干低下するが、材令 360 日においても繊維混入率間の曲げ強度差が認められ、ガラス繊維による補強効果は失われていない。以下において、このようなガラス繊維補強モルタルの脆性化の原因について、アルカリ度の高い溶液中におけるガラス繊維の劣化の可能性およびガラス繊維-セメントペースト界面領域の微視的構造の特徴という 2つの観点から論ずる。

(1) モルタル中におけるガラス繊維の耐アルカリ性の評価

Table 4 に示すように、本実験におけるガラス繊維補強モルタルのセメントペースト相中の細孔溶液に対応するモデル溶液中に (Table 3 参照) 14 日および 28 日間浸漬したガラス繊維の引張強度の低下は、温度 38°C においてもきわめて小さい。

Table 5 はセメントペーストから取り出したフィラメント 32 本に対する伸び率、引張強度および弾性係数の平均値を示したものである。フィラメントの引張強度はセメントペーストへの埋め込み前のガラス繊維ストランドと同等の引張強度を保持しており、また、破断時の伸び率も約 2% であり、もとのガラス繊維の値を保持している²¹⁾。ガラス繊維の引張強度は欠陥の存在に敏感であり、引張強度試験用試料作成中のガラス繊維の損傷は避けられないため、引張強度のばらつきはかなり大きくなる。しかし、これらの結果より考えて、少なくとも本実験にて認められた早期のガラス繊維補強モルタルの靱性低下 (Fig. 3(c) 参照) は、アルカリ度の高い環境下におけるガラス繊維自身の劣化に起因するものではないようである。

(2) ガラス繊維-セメントペースト界面領域の微視的構造の特徴とガラス繊維補強モルタルの脆性化

3. において述べたように、ガラス繊維-セメントペースト界面領域では、微小硬度は界面からの距離に伴い低下し、約 50 μm 付近の最も軟らかい領域に達した後再び増大し約 100 μm 付近でピーク値に達し、その後再び微小硬度は減少して一定値になる。このような微小硬度の界面からの距離に伴う変化のパターンは、混和材混入の有無にかかわらず、いずれのガラス繊維-セメントペーストの界面領域においても同様である。しかし、養生温度が界面領域の微小硬度に及ぼす影響は顕著であり、5°C における水中養生と促進養生の間には、次の 2 つの点で明確な相違が認められる。

第 1 の相違点としては、促進養生においてはかなりの早期の材令より、界面から約 100 μm における微小硬度が bulk のセメントペースト相よりも大きな微小硬度値を示し、材令に伴いこの領域の微小硬度は著しく増大するのに対し、5°C における水中養生では、このような不連続な微小硬度の増大はかなり長期の材令において現われるという点である。すなわち、促進養生下においては、かなり初期の材令において、界面より約 20 μm から約

100 μm の範囲において不連続に微小硬度値が変化する不均質な構造が形成される。セメントペーストの弾性係数は微小硬度値に比例するので²²⁾、界面より約 100 μm におけるピーク位置と約 20 μm における底部との間における弾性係数の差異はかなり大きい。このような不均質な構造においては、ひびわれの発生および伝播がより容易になるであろう。

第 2 の相違点は、促進養生を行ったものの方が、初期材令よりガラス繊維隣接部分の微小硬度が初期材令より大きく、微小硬度値は底部域に向かって大きく低下するのに対して、5°C における水中養生ではかなり長期材令において界面隣接部分の微小硬度が急激に増大する。この界面隣接部分の微小硬度の増大は、この領域における剛性の増大を示す。すなわち、このことはガラス繊維の引き抜けに対する界面のせん断抵抗の増大を意味する。したがって、一端ひびわれがガラス繊維を貫通した後は、ひびわれ面を横切るガラス繊維は、セメントペーストとの付着力の増大により引き抜けることなく破断しやすくなると考えられる。

以上の考察より、ガラス繊維補強モルタルの脆性化は、ガラス繊維隣接部分のセメントペーストの剛性の増大または界面から 20~100 μm 間における不連続な剛性の変化のいずれか、またはこの両者に起因するといえる。以上のようなガラス繊維-セメントペースト界面領域における長期にわたる特異な組織の変化は、ガラス繊維とセメントペースト間に生ずる特有のもののようなものである。鋼繊維-セメントペースト界面領域については、Pinchin ら²³⁾ が鋼繊維の引き抜け挙動との関連において、bulk セメントペーストにおいてはかなり長期にわたって硬化や強度の増大が認められるが、界面領域の強度の増大は早期に終了し、1 週以後における界面構造の変化はほと

Table 4 Tensile strength of glass fiber.

Immersion Period(Days)	Tensile Strength(kgf/mm ²)	Standard Deviation(kgf/mm ²)
0	94.55	13.71
14	88.54	25.43
28	89.64	30.65

Table 5 Tensile strength of a glass fiber filament.

	Strain at Failure (%)	Tensile Strength (kgf/mm ²)	Young's Modulus (kgf/mm ²)
Mean Value	1.83	99.80	55.1
Standard Deviation	0.55	27.70	0.9

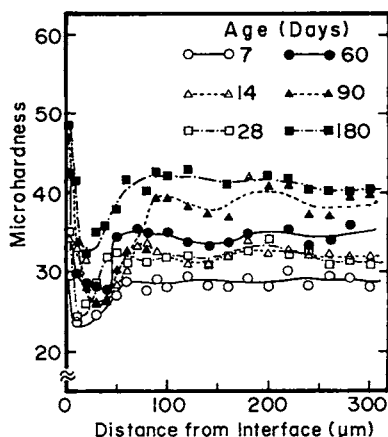


Fig. 14 Microhardness distribution patterns around a steel fiber in the admixture-free cement paste.

んどみられないとしている。Fig. 14は鋼繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布の材令に伴う変化を示したものである。界面隣接部分において微小硬度の増大は認められるが、界面領域全体の微小硬度の材令に伴う変化はかなり小さい。この結果はPinchinらの結果と一致する。Fig. 14における微小硬度分布のパターンより、鋼繊維-セメントペースト界面では、界面から数10 μm 離れた低硬度域における微小硬度の材令に伴う変化はほとんどなく、長期材令においても、擬脱付着(pseudo-debonding)が生じていると考えられる。しかし、Fig. 4, 10および11におけるガラス繊維-セメントペーストの界面領域の微小硬度分布より、GRCにおいては、低硬度域の微小硬度は長期材令においてもbulkセメントペーストと同程度以上に増大しており、ガラス繊維補強モルタルにおけるガラス繊維の脱付着(付着破壊)-引き抜け過程は鋼繊維補強モルタルとは大きく異なると考えられる。

ガラス繊維の場合、長期にわたって、界面領域の組織の変化が認められ、付着強度も材令に伴い増大する^{24), 25)}。一般に、GRCにおいては未水和セメント粒子が長期材令においても多く存在すること²⁶⁾、および打設時にガラス繊維ストランドに多くの水を取り込むこと²⁷⁾が、界面領域の不均質な組織形成と関連している可能性がある。しかし、界面からの距離約100 μm 付近において微小硬度の高い領域が形成されるメカニズムについては、さらに詳細な検討が必要であると思われる。

5. 結 論

ガラス繊維補強モルタルの材令に伴う脆性化を解明するためにガラス繊維-セメントペースト界面領域の組織に着目し、この組織の材令に伴う変化を養生温度および混和材の混入の有無と関連づけながら検討した。本研究により得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 5°Cおよび20°Cにおいて水中養生を行ったガラス繊維補強モルタルの曲げ強度は、材令180日まで徐々に増大するが、材令360日においては、繊維混入率の大きいものに曲げ強度の若干の低下が認められる。促進養生を行ったガラス繊維補強モルタルでは、材令の進行に伴い繊維混入率間の曲げ強度の差が小さくなる。また、このような曲げ強度の材令に伴う変化の傾向は、混和材の混入の有無にかかわらず同様である。

(2) ガラス繊維補強モルタルのタフネスは養生温度の高いものほど早期に低下し、促進養生下では、材令360日においてガラス繊維の靱性補強効果は完全に失われる。低温において養生したガラス繊維補強モルタルは、長期材令においてタフネスはある程度低下するが、初期材令においてはタフネスは保持される。

(3) 混和材の混入によってガラス繊維補強モルタルのタフネスの低下は抑制できないが、その進行は多少遅延されるようである。

(4) ガラス繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布は、混和材を混入しても大きな変化は認められない。しかし、養生温度は界面領域の微小硬度分布に大きな影響を及ぼし、38°Cの促進養生下では早期に不均質な組織が形成される。

(5) ガラス繊維近傍におけるCaに富んだ領域の存在とガラス繊維補強モルタルの脆性化との関係は明確ではない。ガラス繊維-セメントペースト界面領域の微小硬度分布とCa/Siカウント比分布との関係も明らかでない。

(6) ガラス繊維-セメントペースト界面領域の組織の変化は長期にわたって継続し、界面隣接部分のペーストの剛性の増大および界面から20 μm から100 μm 付近における不均質な構造の形成が特徴的である。

(7) 界面から約20 μm から100 μm 付近までに形成される不均質な構造はガラス繊維に向かって進行するひびわれの発生、伝播を容易にすると考えられる。ガラス繊維補強モルタルの脆性化の顕著なものほど、この界面領域の不均質性が強く現われるので、ガラス繊維補強モルタルの脆性化はこの界面領域の不均質な組織の形成と関係すると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 小林一輔：繊維補強コンクリート特性と応用一、オーム社、pp.211~219, 1981.
- 2) Okada, K. and Kobayashi, K. : Applications of glass fibers for concrete beams, Second Australian Conference on Engineering Materials, pp.461~472, 1981.
- 3) True, G. : GRC, Production & Uses, pp.83~96, A Viewpoint Publication, 1986.
- 4) 河野 清, ほか：ガラス繊維補強コンクリートに対するシリカフェームの利用, セメント技術年報, 39, pp.470~473, 1985.
- 5) 日本コンクリート工学協会：繊維補強セメントコンクリート複合材料の技術の現状と将来, pp.12~24, 1986.
- 6) 牛島 栄, ほか：ガラス繊維と超硬セメントを用いた吹付けモルタルの施工方法及び諸性状, コンクリート工学年次論文報告集, 第9巻, 第1号, pp.479~482, 1987.
- 7) 真嶋光保：ガラス繊維補強コンクリートの材料特性と舗装への適用に関する研究, 1984.
- 8) 川村満紀・五十嵐心一：未発表資料
- 9) Litherland, K.L. and Proctor, B.A. : The effect of matrix formulation, fibre content, and fibre composition on the durability of glass fibre reinforced cement, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, P. C. I., pp.124~135, 1985.
- 10) Stucke, M. S. and Majumdar, A. J. : Microstructure of glass fiber-reinforced cement composites, Journal of

- Materials Science, 11, pp.1019~1030, 1976.
- 11) Cohen, E.B. and Diamond, S. : Validity of flexural strength reduction as an indication of alkali attack on glass fiber reinforced cement composites, Proc. RILEM Symp. Fibre Reinforced Cement and Concrete, pp.315~325, 1975.
 - 12) Diamond, S. : The GFRC durability problem : nature, characteristics, and test methods, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, PCI, pp.199~209, 1985.
 - 13) Mills, P.H. : Age-embrittlement of glass-reinforced concrete containing blastfurnace slag, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.421~428, 1981.
 - 14) Singh, B., Majumdar, A.J. and Ali, M.A. : Properties of grc containing pfa, The Inter. J. Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol.6, No.2, pp.65~74, 1984.
 - 15) Leonard, S. and Bentur, A. : Improvement of the durability of glass fiber reinforced cement using blended cement matrix, Cement and Concrete Research, Vol.14, pp.717~728, 1984.
 - 16) Bentur, A. and Diamond, S. : Direct incorporation of silica fume into glass fibre strands as a means for developing GFRC composites of improved durability, The Inter. J. Cement Composites and Lightweight concrete, Vol.9, No.3, pp.127~135, 1987.
 - 17) Diamond, S. : The microstructures of cement in concrete, Proc. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.127~147, 1986.
 - 18) Bentur, A. *et al.* : The microstructure of the steel fiber-cement interfacce, Journal of Materials, Science, 20, pp.3610~3620, 1985.
 - 19) Wei, S., Mandel, J.A. and Said, S. : Study of the interface strength in steel fiber-reinforced cement-based composites, ACI Journal, pp.597~605, 1986.
 - 20) 川村満紀 : アルカリ骨材反応の機構, アルカリ骨材反応に関するシンポジウム, 日本材料学会, pp.3~28, 1985.
 - 21) Watt, W. and Perov, B.V. : Strong Fibers, North-Holland, pp.61~85, 1985.
 - 22) Malhotra, V.M. *et al.* : Condensed Silica Fume, pp.53~82, CRC Press, Inc., 1987.
 - 23) Pinchin, D.J. and Tabor, D. : Interfacial phenomena in steel fibre reinforced cement II : Pull-out behavior of steel wires, Cement and Concrete Research, Vol.8, pp.139~150, 1978.
 - 24) 後藤芳弘・今橋 聡 : ガラス繊維強化セメントペーストにおける界面結合強度, セメント技術年報, 30, pp.436~438, 昭和51年.
 - 25) 五十嵐心一・川村満紀 : ガラス繊維とセメントペーストの付着に関する基礎的研究, 土木学会第43回年次学術講演会講演概要集, 第5部, pp.404~405, 1988.
 - 26) Majumdar, A.J. *et al.* : The durability of glass fibre cement—the effect of fibre length and content, Journal of Materials Science, 15, pp.1085~1096, 1980.
 - 27) Marsh, H.N. and Clarke, L.L. : Glass fiber reinforced concrete, ACI publication SP-44, pp.247~264, 1974.
(1989.2.1・受付)
-