ビニロン繊維強化セメント系板材の特性改善

中村雅彦・福島孝弘

京都工芸繊維大学工学部物質工学科, 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Improvement of Characteristics on Vinylon Fiber Reinforced Cement Board

Masahiko NAKAMURA and Takahiro FUKUSHIMA

Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606

The suitable levels of fabrication factors such as the content (F/C) of the fine aggregates, the content (V_f) of the vinylon toughening fibers and the surface modification of the fibers for new development of the non-asbestos fiber-reinforced cement board (FRCB) having an excellent mechanical or a frost durable properties were determined. The values of $F/C=0.5$ mass% and $V_f=2.0$ vol% were the best for the mechanical properties of the FRCBs. The hydrophilic surface modification of the fibers was also effective to improve the mechanical properties due to an enhancement of the interfacial adhesion between hardened cement matrix and fibers. The frost durability was more effectively improved by the controlling of the pore size distribution than the surface modification of the fibers.

[Received March 26, 1996; Accepted May 15, 1996]

Key-words: Fiber-reinforced cement board, Frost durability, Vinylon fiber, Surface modification, Toughness index, Press forming, Case casting

1. 緒 言

人体に有害な石綿繊維に代わってセメント製品の強化繊維の一種にビニロン繊維がある。著者らは低温耐久性（耐凍害性）に優れる非石綿繊維強化セメント系の屋根材や外壁材のような板状建材の開発を進めている^{1)~6)}。

本実験は繊維強化セメント系板材（fiber reinforced cement board, 以後 FRCB と略称）の機械的特性及び低温耐久性（耐凍害性）の向上に対するビニロン繊維の配合率（ V_f ）とフライアッシュ細骨材配合率（ F/C ）の適正值及び繊維表面の親水性化（Hpl）あるいは疎水性化（Hpb）の効果を検討することを目的とした。

2. 実 験

2.1 試料の調製

原料には普通ポルトランドセメント、フライアッシュ（粒度：53 μm 以下にふるい分け）及びビニロン繊維（単繊維サイズ：14 $\mu\text{m}\phi \times 6$ mm, クラレ製 RM-182）の各市販品を用いた。繊維と硬化セメントペーストとの接着性を変える目的で繊維の表面を次の二つの方法で低温プラズマガスによって処理した。印加電圧は共に直流 5 kV 一定とし、表面親水性化には 20 Pa 減圧下で O_2 を 500 cm^3/min で 30 min, 表面疎水性化には 40 Pa 減圧下で CF_4 ガスを 30 cm^3/min で 3 min それぞれ流通して行った。処理条件は予備的試行で得た最適値であり、FRCB 試料の成形法及び原料配合条件を表 1 にまとめて示す。

表 1 中で水/セメント比（ W/C ）は成形操作で各配合物の適当な作業性が得られる最小の水分量を、予備実験で各配合系ごとに決定した値である。表 1 中で、ビニロン繊維の配合率（ V_f ）を最大値 2 vol% としたのは予備的な混練実験を行い本実験で使用した処理容積 5000 cm^3 の混練装置（千代田技研工業製, Omni-mixer, OM-5 OMNI）では $V_f \geq 2$ vol% の繊維高配合率では十分な繊維の分散が達成できないことを確認したためである。

板状建材 FRCB 試料は原料を表 1 の各配合条件と粘結剤（メチルセルロース）を総粉体重量に対して 0.2 mass% を添加し良

Table 1. Fabrication Conditions of the FRCB Samples

Sample name	Forming method	V_f (vol%)	F/C (-)	Surface modif.	W/C (-)
S1	C	2	0.5	Non	0.45
S2	C	1	0.5	Non	0.45
S3	C	0	0.5	Non	0.40
S4	C	2	1.0	Non	0.60
S5	C	2	0	Non	0.45
S6	C	2	0.5	Hpl	0.45
S7	C	2	0.5	Hpb	0.45
P1	P	2	0.5	Non	0.35
P2	P	2	0.5	Hpl	0.35

C: cast in casing, V_f : content of Vinylon fibers, F/C : fine aggregate/cement ratio, P: press in casing, W/C : water/cement ratio, Hpl or Hpb: hydrophilic or hydrophobic modification, respectively.

く乾式混合後、表 1 に示す各水分比及び繊維配合率で上述の混練機にて十分に混練した。注型成形の場合は型枠（150 $\times$ 40 $\times$ 10 mm）中に一度に流し込みゴムローラーで型枠の端あるいは角の部分に素地を充填した。プレス成形の場合は型枠（250 $\times$ 200 $\times$ 15 mm）で面圧 4.9 MPa で加圧した。養生は第一段は 30 $^{\circ}\text{C}$ で 1 d 湿空中に静置後、第二段は 60 $^{\circ}\text{C}$ で 3 d 蒸気中で行った。

2.2 特性試験及び評価

(1) 細孔径分布測定：各硬化体試料の細孔径分布は水銀圧入法（島津製作所製, Autopore-9220）で直径 3.0 nm $\sim$ 2 $\times$ 10⁵ nm の範囲を測定対象とした。

(2) 機械的特性測定：測定には材料試験装置（島津製作所製, Autograph AGS-1000B）を用いた。105 $^{\circ}\text{C}$ で 24 h 乾燥した板状試料（幅 $b=5$ cm, 厚さ $h=1$ cm, 長さ $=15$ cm）を支持スパン $L=10$ cm, クロスヘッド速度 2 mm/min で (1) 式より 3 点曲げ強度（ σ ）を求めた。タフネス値（toughness in-

Fig. 1. Strain-stress curve of the FRCBs for determining the values of LOP, MOR and TI.

dex, TI) は図1の応力 (P) - 歪 (ϵ) 曲線において、ひび割れ荷重 (比例限界強度 = LOP) までの面積 A と最大荷重 ($P_{\max}$) の30%荷重までの面積 B から(2)式⁷⁾より求めた。

$$\sigma = 3PL/2bh^2 \quad (1)$$

$$TI = (A+B)/A \quad (2)$$

(3) 耐凍害性試験：耐凍害性の促進試験としてコンクリートの耐凍害性試験に汎用されている ASTM C666-A 法に準拠して、室温 (+15°C) で1h保持後、毎時25°Cで-20°Cまで冷却し1h保持後、毎時25°Cで+15°Cまで加熱する操作を1サイクルとして、総計300サイクル繰り返した。試験機にはコンクリート用自動式凍結融解試験機 (マルイ製, MIT-682) を用いた。

耐凍害破壊の指標値 (FD) は0サイクル及び300サイクルの凍結融解前後の湿潤試料の動弾性係数 (E) 比率 (E_{300}/E_0) で表した。測定にはオートスキャン型動ヤング率測定器 (マルイ製, MIN-011-0-3) を用いた。(3)式中の (E_{300}/E_0) は凍結融解サイクル数の異なる同一試料のたわみ振動の1次共振周波数の2乗の比 (f_{300}^2/f_0^2) に等しいので、実際には凍結融解前後の含水状態の同一試料の f_0 及び f_{300} を測定して(3)式から FD を計算した。

$$FD = (E_{300}/E_0) \times 100(\%) \quad (3)$$

したがって、 FD 値が100%から減少するほど試料の凍害損傷が増し耐凍害性に劣ることを意味する。

3. 結果と考察

3.1 機械的特性に対する諸効果

3.1.1 ビニロン繊維の添加効果

ビニロン繊維の配合率 (V_f) を変えて作製した各試料の微構造変化を細孔径分布の変化としてとらえて図2に比較して示す。図2中には後述するフライアッシュ添加の場合の結果も併記し、表1に示すように試料数の多い注型法試料を対象に以下に検討する。

繊維添加試料 S1 及び S2 では、直径約 $10^2 \sim 10^3$ nm 範囲の細孔が無添加試料 S3 に比べて全細孔量の約10%増大している。

ここで、表1に示すように試料 S1 及び S2 の調製時の W/C は同一で試料 S3 の W/C に比較して高いことと図2の細孔径分布から判断して、直径約 $10^2 \sim 10^3$ nm 範囲の細孔量の増加は、セメント水和反応に関与しなかった余剰の自由水分の乾燥後の空隙と考えられる。

Fig. 2. Pore size distributions of the FRCBs fabricated under the different V_f .

ビニロン繊維は石綿やパルプ繊維のように微細な単一繊維が多数結束して内部空隙を多く含んだ状態で分散するのではなく、石綿やパルプに比較して太くてしかも径の揃った繊維が独立してセメントマトリックス中で個々の単一繊維として分散している。ビニロン繊維添加による機械的特性の変化は、図3にまとめて示すように、曲げ強度 (MOR) 及び TI は V_f の増加とともに増大することが分かる。

一般に、繊維強化複合系では図1中の LOP に達するまでは、系の引っ張り強度 (σ_c) は次の(4)式に従ってマトリックス強度 (σ_m)、繊維の破断強度 (σ_f)、繊維の配合率 (V_f) 及び配向係数 (β) に支配される。

$$\sigma_c = \beta \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (4)$$

LOP 以降の応力状態では、系の σ_c は(5)式及び(6)式に従う⁸⁾。

$$\sigma_c = \sigma_f V_f / 2 \quad (5)$$

$$\sigma_f = \tau L / d \quad (6)$$

ここで、 τ = 繊維とマトリックス間の平均界面付着力、 L = 繊維の長さ及び d = 繊維の直径である。

一般にセラミックスやコンクリートのような脆性材料では破壊の有効体積が試験法の違いによって異なるために、測定強度はワイブル係数で決まる一定比率で値が相違する。本実験で対象とする系は、セメント硬化体 (脆性材料) 中にセメント硬化体に比較して弾性変形性を示すビニロン繊維が骨材として分散する複合材料であり、(4)式の引っ張り強度 (σ_c) は、本実験で測定した曲げ強度 (MOR) に対しても成立することが明らかにされている⁹⁾。

Fig. 3. Mechanical properties of the FRCBs fabricated under the different V_f .

したがって、 $\sigma_t > \sigma_m$ であるから(4)式により繊維配合率 (V_f) の増加とともに σ_c , すなわち MOR は増大する。 LOP 以降では(5)式で示されるように、繊維の引き抜けによる繊維とマトリックスとのスベリ摩擦応力の寄与が V_f の増加とともに増し、 MOR が増大するために TI が増大するものと考えられる。

3.1.2 フライアッシュの添加効果

フライアッシュ配合率 (F/C) を変化した場合の細孔径分布の変化を図4に示す。 $F/C=0.5$ mass% と少ない S1 は無添加の S5 とほぼ同様であるが、S4 のように $F/C=1$ mass% に増加すると粗大気孔側の $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ nm 及び微細側の $10^2 \sim 10^3$ nm の直径範囲の細孔量が増す。この原因はフライアッシュ添加量の増加に伴う適正作業性(流動性)確保のための W/C 増加による自由水分空隙の増加に伴う細孔量増加と考えられる。図5に示すように、セメント硬化体中でフライアッシュの主成分である可溶性シリカはセメント中の遊離 $Ca(OH)_2$ の共存下でポゾラン反応を起こして不溶性ケイ酸カルシウム水和 (C-S-H) ゲルを表面に生成する。したがって、微細な細孔量の減少は、C-S-H ゲルがフライアッシュ粒子周辺での緻密組織の形成によるものと考えられる。フライアッシュ添加系の機械的特性の変化を図6に示すように、フライアッシュの適量の添加(本実験では $F/C=0.5$ mass%) は上述のように組織の緻密化をもたらす MOR を増大させる。しかし、 $F/C=1$ mass% に添加量を増すと細孔量の増加のために MOR は低下する。 TI は $F/C=1$ mass% で増大傾向を示す。これは F/C の増加によりセメントマトリックス/繊維間の接着性が低減するが繊維表面での C-S-H ゲル生成により繊維の引き抜け時のすべり摩擦応力の増加寄与が有るのではないと思われる。

Fig. 4. Pore size distributions of FRCBs fabricated under the different F/C .

Fig. 5. Formation of the C-S-H phase on the surface of fine aggregates (fly-ash).

Fig. 6. Mechanical properties of the FRCBs fabricated under the different F/C .

る。

3.1.3 ビニロン繊維の表面改質効果

図7に低温プラズマ処理の異なるビニロン繊維及び各繊維強化 FRCB 試料の破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察写真を比較して示す。未処理繊維の表面は平滑であるのに対して処理繊維表面は部分的にフィブリル化や若干の粗化が認められる。処理の有無による単一繊維の破断強度 (σ_t) を測定すると、処理の有無にかかわらず σ_t は $13.0 \sim 13.4$ g/denier の範囲内にある。他方、各処理繊維の繊維上での水滴吸収時間 (t) 試験 (wicking test) 結果では未処理繊維布上で $t=80$ s, 親水性化処理繊維布上で $t=7$ s 及び疎水性化処理繊維布上で $t=\infty$ と繊維表面の水への濡れ性のみが著しく変化する。したがって、図7で繊維表面を親水性化処理した S6 では破断時に繊維表面に硬化セメントマトリックスを多く捕捉した引き抜け状態を示し、表面の親水性化と部分的フィブリル化がセメントとの接着性の向上に有効に作用したことがうかがえる。他方、疎水性化 (CF_4 プラズマ) 処理試料 S7 では引き抜け繊維表面のセメント捕捉性は親水性化表面に比べて悪い。

上述の繊維表面とセメントマトリックスとの接着性の違いが繊維表面の親水性化と密接に関連する事実は図8の細孔径分布の結果にも現れている。すなわち、ビニロン繊維はポリプロピレン繊維等の有機系の繊維に比較して表面水酸基の存在により硬化セメントマトリックスとの接着性は高い。したがって、親水性処理試料 S6 は未処理試料 S1 とほぼ同一の細孔径分布を示すが、疎水性化処理試料 S7 は直径約 $3 \times 10^2 \sim 3$ nm の範囲の細孔が大きく増加する。これは疎水性繊維と硬化セメントマトリックスとの接触界面及び繊維同士の結束した空間内に水及びセメントゲル液の浸入が阻害されるために残留する細孔と推定される。

繊維の表面処理効果は図9に示す機械的特性の変化にも現れている。 MOR には繊維の表面処理の違いは著しくは現れないが、 TI には明確な増大効果が認められる。疎水性化及び親水性化の両処理共に TI の増加が見られるのは、プラズマ処理による繊維表面の粗化によるセメントマトリックスとの接触面積の増大によることが原因していることが推定される。両表面処理のうちでも、親水性化処理の場合の方が TI の増大は大きく(6)式中の τ の増大によるものと考えられる。

3.1.4 成形法の違いによる効果

FRCB 試料をプレス法で成形する場合には、配合混練物に

Fig. 7. Microstructures of the fiber surfaces being differently modified (left) and the fractured surfaces of the FRCBs (right).

Fig. 8. Pore size distributions of the FRCBs fabricated using the differently modified fibers.

流動性を与えなくても成形が可能であるため、 W/C 比を低減できる利点がある。

図10に成形法及び表面処理の異なる繊維を用いて得られた試料の細孔径分布を比較して示す。プレス法で得られる試料P1及びP2の総細孔量は注型法試料S1及びS6に比べて低い。

Fig. 9. Mechanical properties of the FRCBs fabricated using the differently modified fibers.

Fig. 10. Pore size distributions of the FRCBs fabricated by the different forming methods.

これはプレス法では理論水和量にほぼ等しい極めて低水分条件 ($W/C=0.35$) で試料が作製できたためである。S1 試料の方がP1 試料よりも W/C が大きいにもかかわらず、 MOR や TI がS1 がP1 よりも大きい原因は、S1 試料の注型成形時に型枠内に混練物を投入後直ちにゴムローラーで約0.5 mm 厚ビニールシートで覆った素地表面を何度も強く押しつけながら型枠全体に延伸・拡張する操作を行っているので成形体平面内に繊維の優先配向が生じて(4)式中の繊維配向指数 (β) の増大により MOR 及び TI が増大したものと考えられる。機械的特性の違いは図11に示すように、繊維の表面処理法が同じ場合の試料P2とS6で比較すると、繊維表面処理なしの試料S1及びP1は注型法試料S1の方がプレス法試料P1よりも高 MOR であったものが、繊維を親水化処理することによりプレス成形試料P2はS6とはほぼ同等の MOR を示すが TI は大きく低下する。 TI の低下は、図12に示す破断面の観察結果の比較から分かるように、注型試料は繊維の引き抜けと引き抜け途中で破断したと思われる先細り繊維が観察されるが、プレス成形試料では繊維の引き抜けの程度は少なくマトリックス中に埋没した状態で破断する傾向が強い。すなわち、注型法試料では繊維の引き抜けと引き抜け後の繊維の伸長変形によるエネルギー逸散効果により TI の増大がもたらされたものと考えられる。

3.2 低温耐久性に対する諸因子の影響

表1に示した全試料の凍結融解300サイクル後の外観性状を

Fig. 11. Mechanical properties of the FRCBs fabricated by the different forming methods.

Cast in casing
(sample: S1)

Press in casing
(sample: P1)

Fig. 12. Microstructures of the fractured surface of the FRCBs fabricated by the different forming methods.

図13に比較して示す。以後に示す凍害指標値 (FD) はすべて同種試料3検体の平均値として求めた値である。表1の全試料の凍結融解サイクルの繰返し回数とFDの変化を図14にまとめて示し以下の検討のための共通図として用いる。

3.2.1 ビニロン繊維の添加効果

図14(a)中で V_f が異なる試料 S1, S2 及び S3 の FD と図13の凍害損傷の外見的性状とは良く対応している。図14(a)より本実験でのビニロン繊維配合率の範囲内では V_f の増大により凍害の発生は抑制されることが分かる。すなわち、図3に示

Fig. 13. Frost damages of all the FRCBs fabricated in the present experiment.

Fig. 14. Freeze/Thaw cycles of the FRCBs compared in the grouped samples. Conditions are specified in the respective figure.

したように V_f の増加とともに MOR と TI はともに増大する。更に、 V_f の増加とともに粗大気孔量を大幅には増加させずに、3.2.2項で述べるように、FRCB 材の耐凍害性の向上に有効な直径 10^2 nm 以下の範囲に含まれる $40 \sim 4$ nm の範囲の微細気孔量も増加する。したがって、機械的特性と細孔分布の両者の重量により、本実験条件の範囲 ($V_f \leq 2\%$) までの V_f の増加は耐凍害性の向上に効果的であることが分かる。

3.2.2 フライアッシュの添加効果

図14(b)において本実験の F/C の変化範囲内では $F/C=0.5$ mass% (試料 S1) の耐凍害性が高く $F/C=1$ mass% (試料 S4) と無添加 $F/C=0$ mass% (試料 S5) はともに同程度の凍害損傷を示す。しかし、図6に示した機械的諸特性を総合して判断すると、微細気孔 (直径 40 nm 以下) の増大、すなわち細孔組織因子の方が図6に示す程度の TI の改善効果よりも耐凍害性の改善への寄与が高いと考えられる。30種以上の FRCB 材を対象に細孔径の区分範囲内の比細孔量と凍害指標値 (FD) 値との相関分析から、“直径 10^2 nm 以下の微細気孔量の増加は耐凍害性の向上をもたらす”という別報¹⁾で明らかにした事実と良く対応している。

3.2.3 ビニロン繊維の表面改質効果

表面改質によってビニロン繊維とセメントマトリックスとの接着性に違いをつけた試料 S1, S6 及び S7 の FD の凍結融解

サイクル数との関係を比較すると、図14(c)に示すように疎水性化処理試料 S7 が無処理及び親水性化処理試料 S1 や S6 に比べて大きく凍害損傷を起こしている。しかし、親水性化処理が耐凍害性向上に有効であることはうかがえない。

3.2.4 成形法の違いによる効果

表1に挙げた注型法及びプレス法の二種の成形法で、前述した機械的特性と耐凍害性が本実験条件内で最も優れる配合条件、すなわち、 $V_f=2\text{ vol}\%$ 、 $F/C=0.5\text{ mass}\%$ 及びビニロン繊維表面の親水性処理条件のもとで作製した試料 S1, S6, P1 及び P2 の4種の FD の変化を図14(d)に比較した。結果的には成形法が異なっても4種試料ともに同程度の耐凍害性となるが、 F/C や繊維表面疎水化条件及び V_f が上述の $V_f=2\text{ vol}\%$ 、 $F/C=0.5\text{ mass}\%$ 及びビニロン繊維表面の親水性処理条件から外れると FD は図14(d)に示す耐凍害特性を大きく低下させることが分かった。

4. 総 括

非石綿繊維で強化したセメント板状建材の機械的特性及び低温耐久性（耐凍害性）の改善を目指して、ビニロン繊維の表面処理や原料配合条件の違いによる諸特性向上への効果を検討し以下の結論を得た。

(1) 強化用ビニロン繊維の配合率 (V_f) は、本実験で用いた混練機での十分な繊維の分散性が得られる $V_f=2\text{ vol}\%$ が、本実験条件内での板状建材の最高の曲げ強度とタフネス値を得るための最適値であることが分かった。

(2) フライアッシュの配合率 (F/C) は機械的強度と耐凍害性の両者をともに高く維持できるのは $F/C\approx 0.5\%$ 程度であることが分かった。

(3) 強化用ビニロン繊維を表面親水性化処理することにより硬化セメントマトリックスと繊維との接着性が向上し板状建

材の機械的特性（タフネス）を大きく改善できることが分かった。耐凍害性の向上にはビニロン繊維の表面親水性化処理の関連性は薄く、材料内部での細孔組織を変化させる製造因子、例えば耐凍害性向上との関連性は見られず前述の繊維配合率 (V_f)、細骨材配合率 (F/C) 及び混練水分比 (W/C) の違いに大きく影響されることが分かった。

謝 辞 本研究は平成7年度文部省科学研究費補助金（試験研究 B(1)；研究課題番号07555501；研究代表者・中村雅彦）を得て実施されたことを付記します。また、ビニロン繊維の低温プラズマ処理及び繊維引っ張り強度測定を実施して頂いた株式会社クラレに、試料の作製及び細孔径分布測定に便宜を頂いた積水化学工業株式会社京都技術センターに深謝します。

文 献

- 1) 中村雅彦，“石綿を用いない高耐久性繊維補強セメント系建材の開発”，平成2/3年度文部省科学研究補助金（試験研究 B(2)課題番号02555162）研究成果報告書（1992）。
- 2) 中村雅彦，福島孝弘，神谷昌岳，*J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 858-63 (1992)。
- 3) M. Nakamura, S. Urano and T. Fukushima, “*Ceramic Transactions*, Vol. 31”, Am. Ceram. Soc. (1993) pp. 223-32。
- 4) M. Nakamura, T. Ohnishi and M. Kamitani, “Durability of Building Materials and Components 6”, Ed. by S. Nagataki, T. Nireki and F. Tomosawa, Vol. 2, E & FN SPON, Chapman & Hall Publ. (1993) pp. 933-42。
- 5) M. Nakamura and T. Ohnishi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 1175-79 (1993)。
- 6) M. Nakamura and T. Fukushima, *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, 43, No. 487, 382-87 (1994)。
- 7) 小林一輔，“繊維補強コンクリート特性と応用—”，オーム社（1981）p. 4。
- 8) “繊維補強コンクリート（FRC）技術資料集成”，技術開発（1987）pp. 29-31。
- 9) R. N. Swamy and P. S. Mangat, *Cement & Concr. Res.*, 4, 122-27 (1974)。