

論文 セメント系材料へのカーボンナノチューブ分散に関する検討

福山 智子*1・金 侖美*2・山田 悠二*3・田中 章夫*4

要旨：カーボンナノチューブ（CNT）を建設分野で活用するため、モルタル中での CNT 分散に対し CNT 混和量や練混ぜ時間が及ぼす影響について、交流インピーダンスの測定によって検討を行った。その結果、練混ぜ時間を長くするほど CNT をモルタル中に均一に分散できること、モルタルにはブリーディングによる材料分離が生じる場合があるが、CNT 混和によりインピーダンスに対する分離の影響を低減が可能であること、インピーダンスの周波数によって CNT の影響の現れ方が異なることを明らかにした。

キーワード：カーボンナノチューブ, SEM, 材料分離, 交流インピーダンス, レジスタンス, リアクタンス

1. はじめに

カーボンナノチューブ（以下、CNT）（図-1）は、優れた化学的・物理的性質をもち、電子材料、医学、エネルギー、化学などさまざまな分野から注目を集めている。CNT は量子効果や熱安定性、機械的強度などが高い¹⁾という特性があり、これに起因する機械的および電氣的利点を有している。また、CNT はアスペクト比や比表面積が大きいことなどから土木分野においてもコンクリートのひび割れ架橋や空隙充填²⁾のほか交通モニタリングのセンサー使用などが期待されている³⁾。

しかし、日本における CNT を混和したセメント系材料（以下、CNTCM）の適用例は白川ら⁴⁾の検討を除いてほぼ見られない。筆者らは様々な利点をもつ CNTCM を日本においても活用することを目的とし、CNTCM に関する既往研究の調査⁵⁾や CNT 混和セメントペーストの調合と物性について実験的検討⁶⁾を行ってきている。

CNTCM は構造部材に自己応力検知機能を付与可能なため自己診断材料として有望視されている。自己応力検知性能は電気抵抗と反比例することから、CNT 混和による抵抗低減が求められる。しかし、CNT は高価なため、実用的・経済的な CNTCM の実現には少量の CNT で高導電性を維持することが課題となる。

ここで、CNT はファンデルワールス力により凝集性を有し、液体中への分散は複雑な挙動を示すことから、コンクリート中への CNT の分散に関する検討が重要である。また、CNT は高粉末度の粉体と同様の挙動をとることが予想されるため高流動コンクリートと同様に施工に適した製造方法に関する検討も必要になる。

本研究は、①セメントマトリクス中での CNT の均一で連続的な配置のため、水中凝集性を有する CNT を一様分散させ、硬化まで分散を保持し、所要のフレッシュ性状を得られる調合・製造方法の確立と②CNTCM の自

己応力検知機能（低電気抵抗）を確保した上で CNT 使用量を低減する理論の構築を最終目的としている。

本報では、上記①に関連して、CNT 混和量や練混ぜ時間がセメント系材料中の CNT 分散に及ぼす影響について、主に電気化学的に検討する。既往研究^{例えは 8)}では、直流抵抗のみの測定が多いが、自己応力検知においては載荷周波数も重要なパラメータとなることから、交流インピーダンスを測定することとした。

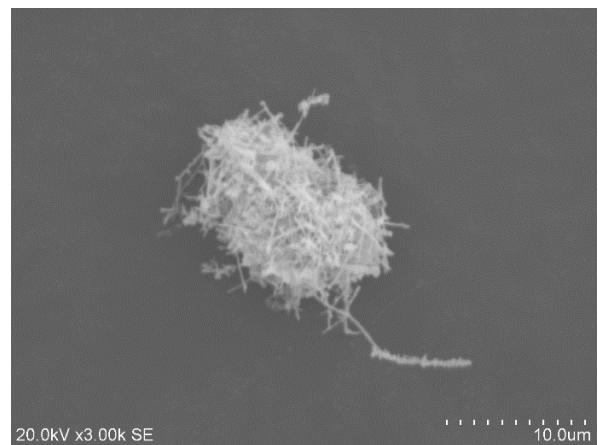


図-1 CNT（直径 80-120nm、長さ 5-12 μm）

2. セメントペースト中の CNT の観察

画像による CNT の分散状況確認が可能かどうかを検討するため、走査型電子顕微鏡（以下、SEM）による観察を行った。

2.1 実験概要

本報では、試験体の調合や作製に関して高性能 AE 減水剤（以下、SP 剤）と超音波処理により CNT を分散させる既往の手法^{例えは 9)10)11)}を参照した。

表-1 は、画像観察に供したセメントペースト試験体の配調合を示したものである。SP 剤はポリカルボン酸エーテル系でセメント分散性が高い高強度用のものとした。

*1 立命館大学 理工学部建築都市デザイン学科・准教授 博士(工) (正会員)

*2 立命館大学 理工学部・研究員 博士(工) (正会員)

*3 福岡大学 工学部社会デザイン工学科・助教 博士(工) (正会員)

*4 八洋コンサルタント(株) 博士(工) (正会員)

水と SP 剤, CNT を併せて 500mL ビーカーへ入れ, このビーカーを氷で満たしたトレイに設置した。図-2 に示すように, 液中に超音波ホモジナイザー (出力密度 25 W/cm²) のチップ (直径 22mm) を挿入して超音波を 30 分印加し, CNT 懸濁液を作製した。なお, 氷冷は, 超音波印加による CNT 懸濁液の温度上昇と蒸発を防ぐためである。この CNT 懸濁液を用いてセメントペーストを作製し, 40×40×160mm の型枠に打ち込んだ。

2.2 SEM 観察概要

40×40×160mm の試験体に金槌により打撃を与え, 40×40mm 程度の断面を分取して観察面とした。分取したサンプルを乾燥させ, SEM (加速電圧 20kV) を用いて画像を取得した。

2.3 観察結果とその考察

図-3 はセメント硬化体中の CNT の状態を示したものである。図中に赤い丸で示したように CNT と考えられる線状物質やセメント水和物と CNT の混成物のようなものが観察されたが, エネルギー分散型 X 線分析装置を用いても CNT と同定するまでにはいたらなかった。

また, 本報の検討の範囲では, 1 回あたりの SEM の観察可能範囲が狭いことから CNT の分散が一様であるかについては明確にならなかった。よって, 3 章の電気化学的測定により CNT 分散状況の間接的な把握を試みる。

3. CNT 混和がモルタルのインピーダンスに及ぼす影響

3.1 実験概要

表-2 に試験体に使用したモルタルの配調合を示す。CNT/C をパラメータとしており, 以降は試験体名を 0.00, 0.15, 0.30 と称す。練混ぜは, ホバート型のモルタルミキサ (公称容量 5L) により行った。本実験では, CNT を粉体として扱い, 試料の投入は水, セメント, CNT の順とした。ここで, JIS R 5201 では, 試料投入後にペーストの練混ぜを低速で通常 30 秒間行うが, 練混ぜ条件が CNT 混和モルタルの交流インピーダンスに及ぼす影響を検討するため, 低速の練混ぜ時間を 30, 60, 90 秒の 3 水準とした。その他の手順については JIS R 5201 に準拠し, 砂を投入後 90 秒間高速で練り混ぜた。

40×40×160mm の型枠にモルタルを打設後, 1 日で脱型した。20℃の恒温室にて 28 日間水中養生を行い, その後, 20℃60%RH 環境下で 7 日間気中養生を行った。

図-4 は強度試験の結果を示したものである。試験方法は, JIS R 5201 に準拠した。0.00 と 0.15 の試験体については, 練混ぜ時間および CNT 添加率の増大と共に強度はおおむね増加する傾向を示したが, 0.30 については傾向にばらつきが見られた。

図-5 はフロー試験の結果を示したものである。フローは, フロー台での打撃を与えない 0 打フローとした。

表-1 セメントペーストの配調合

W/C [%]	CNT/C [%]	SP/C [%]	単位量 [g/L]		
			W	C	CNT
42	0.6	1.6	566	428	6

C: 普通ポルトランドセメント (密度 3.15g/cm³), SP: ポリカルボン酸エーテル系高強度用高性能 AE 減水剤



図-2 超音波処理の様子

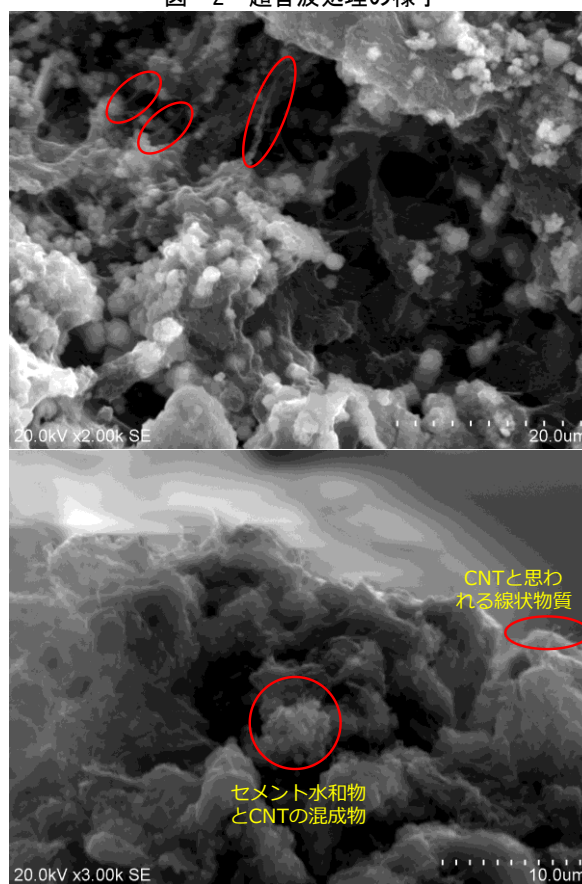


図-3 セメント硬化体中の CNT の状態

練混ぜ時間および CNT 添加率の増大と共にフローは低下する傾向を示した。

図-6 はブリーディング試験の結果を示したものである。φ10cm×高さ 20cm の円柱型枠を容器として用い, 水の採取方法, 測定間隔は JIS A 1123 に準拠した。CNT 使用によりブリーディング終了時間が遅延したが, 最終ブリーディング量は 30 秒練り混ぜた 0.30 試験体以外同じ CNT 混和量の試験体間ではほぼ同量の結果となった。

3.2 交流インピーダンス測定概要

CNT 混和量と練混ぜ時間が交流インピーダンスに及ぼす影響を検討することにより、モルタル中の CNT 分散状況を間接的に検討する。

図-7 は試験体と測定の概要を示したものである。3.1 節で作製したモルタルの打込み面を上とし、コンクリートカッターで分割した。これにより、モルタル 1 本につき 20×40×80mm の試験体を上層 A、B と下層 A、B の計 4 体得た。45×75×1mm のステンレス鋼板を測定電極として導電性ゲルシートにより試験体に貼付した。

気乾状態でポテンシostatを用いて振幅 0.01V、周波数 10⁶Hz から 10⁰Hz の交流電圧を試験体に印加し、高周波側から低周波側に各桁（例えば 10⁶~10⁰Hz）につき 14 点、計 85 点のインピーダンス測定を行った。

なお、予備検討として飽水・絶乾時のインピーダンス測定も行っている。ここで、飽水・気乾時の試験体中の導体は細孔溶液と CNT と考えられるが、絶乾時は CNT のみが導体である。絶乾時に他条件に比べてインピーダンスにノイズが多く発生した結果から、CNT の連続性は形成されなかったと結論付けた。これに対し飽水時は細孔溶液のインピーダンスへの寄与が大きいため、本報では W/B・養生条件から細孔壁吸着水の状況は試験体間で同等であると仮定し、CNT のインピーダンスへの寄与に着目して気乾状態の結果を示すこととした。

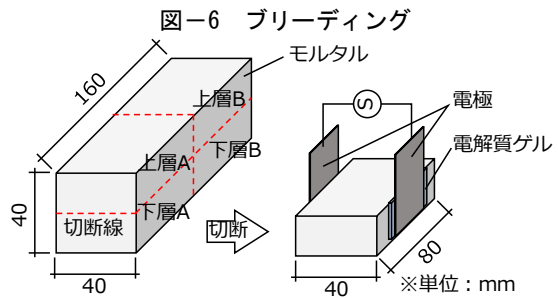
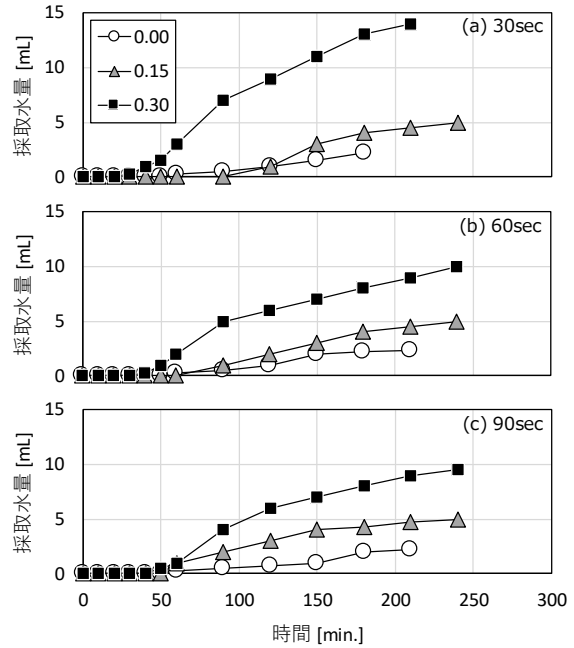


図-7 試験体と測定の概要

表-2 モルタルの配割合

	W/B [%]	CNT/C [%]	SP/C [%]	単位量 [g/L]			
				W	C	S	CNT
CNT 無	55	0.00	0.1	260.1	493.7	1493.0	0.00
CNT 有		0.15					0.74
CNT 有		0.30					1.49

C: 普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm³), S: 細骨材 (海砂, 表乾密度 2.59 g/cm³), SP: 高性能 AE 減水剤ポリカルボン酸エーテル系

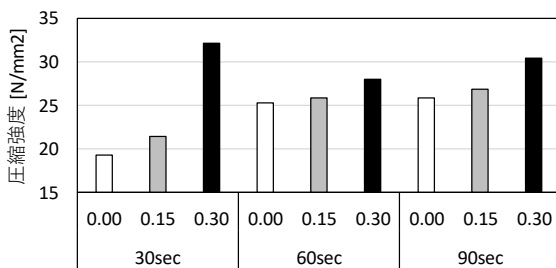


図-4 強度

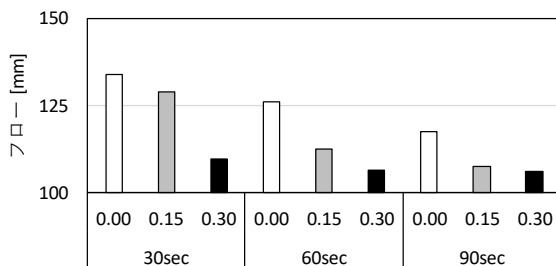


図-5 フロー

3.3 実験結果とその考察

(1) 材料分離に関する考察

本報では、CNT 混和モルタルの電気化学的特性のうち、入力/出力の位相差 θ 、インピーダンス実数部（以下、レジスタンス）Z1、インピーダンス虚数部（以下、リアクタンス）Z2 を用いてモルタル中での CNT 分散について検討を行う。ここで、 θ は値が 0° に近いほど測定系が電気抵抗、-90° に近いほどキャパシタとして挙動することを意味する。レジスタンス Z1 は交流における材料の電気抵抗、リアクタンス Z2 はキャパシタ成分による抵抗に関する指標である。CNT の混和量や分散状況、練混ぜ時間に依存して CNT 同士の連続性や各種材料の界面接触状態が変化するため値が変化すると予測される。

ここで、図-6 から、CNT を混和するとブリーディングが増大する結果が得られている。CNT は中空のため見掛け密度が低くブリーディングとともに打込み面に浮き上がる（=材料分離）可能性が考えられる。よって、本報の主な目的である「モルタルの分散（インピーダンス特性）に CNT 混和量や練混ぜ時間が及ぼす影響の検討」に先立ち、材料分離に起因する上層と下層の電気化学特性の相違を検討することとした。各周波数における下層

の測定値から上層を差し引き、両者の差分により実験パラメータの影響を検討する。ただし、異なる試験体間でのこのようなインピーダンスの差分計算はメカニズムを無視したものでありパラメータとの厳密な一対一相関をもつとはいえない。本報での適用は傾向を把握するための便宜的な措置であることに留意する必要がある。

図-8は、試験体0.15の下層と上層のインピーダンス測定例である。各層2体(A, B)の測定値を平均したものをプロットしている。このように得られた下層(L)のデータから上層(U)のデータを差し引き、これを差分として図-9にプロットした。差分が0に近いほど、上層と下層の電気化学的特性に差が少ないといえ、均一に近い材料と考えることができる。

まずブリーディング量(図-6)に相関するCNT混和量の影響について考察する。図-9(a)(b)では、0.15のみに突出した傾向が得られるが、強度、フロー、ブリーディング(図-4~図-6)のすべてにおいて0.15のみの突出した傾向は得られていない。これに対し、図-9(c)では、CNT添加量増加に応じて上層と下層の差が小さくなる傾向を示している。 θ の差分のグラフでは全体的に負

の値をとっているが、この場合、下層は上層に比べてより容量性の挙動をとっていることを意味する。Z1の差分はCNT添加量増加に対して正の傾向を示しているが、この場合、下層のZ1が上層に比べて高くなっているといえる。Z1に影響するのはCNTと細孔吸着水の連続性であり、連続性が低いほどZ1は高くなると考えられる。Z2の差分もすべての試験体で正の傾向を示しているが、この場合も、下層のZ2のほうが大きいことを意味している。Z2は系内のキャパシタ形成により小さくなるが、Z2が正であることから、下層のZ2のほうが高くキャパシタ形成が上層に比べて少ないといえる。以上より、全般的に下層のインピーダンスが増加する傾向にあることがわかる。以上より、練混ぜ時間90秒では、全般的に下層のインピーダンスが増加する傾向にあることがわかる。岸ら¹²⁾が指摘しているように、材料が均一に混合されていない状態では材料粒子間の比重差により分離偏析が形成されるが、練混ぜ時間を長くするほどこの分離が解消されるといえる。本実験の試験体で生じる材料分布の不均一の主な要因は、CNTの凝集とブリーディングによる材料分離であると考えられる。

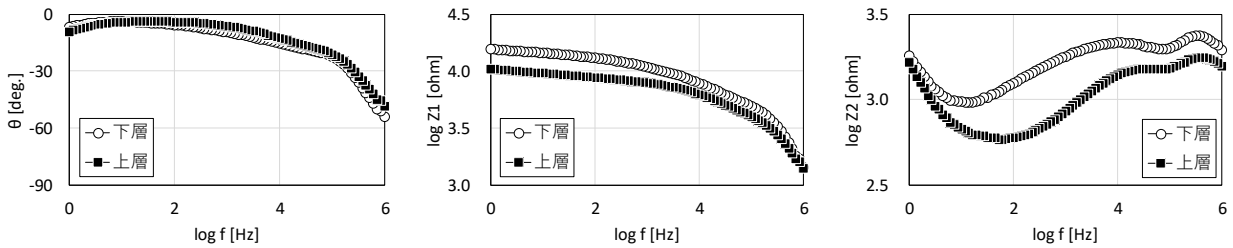
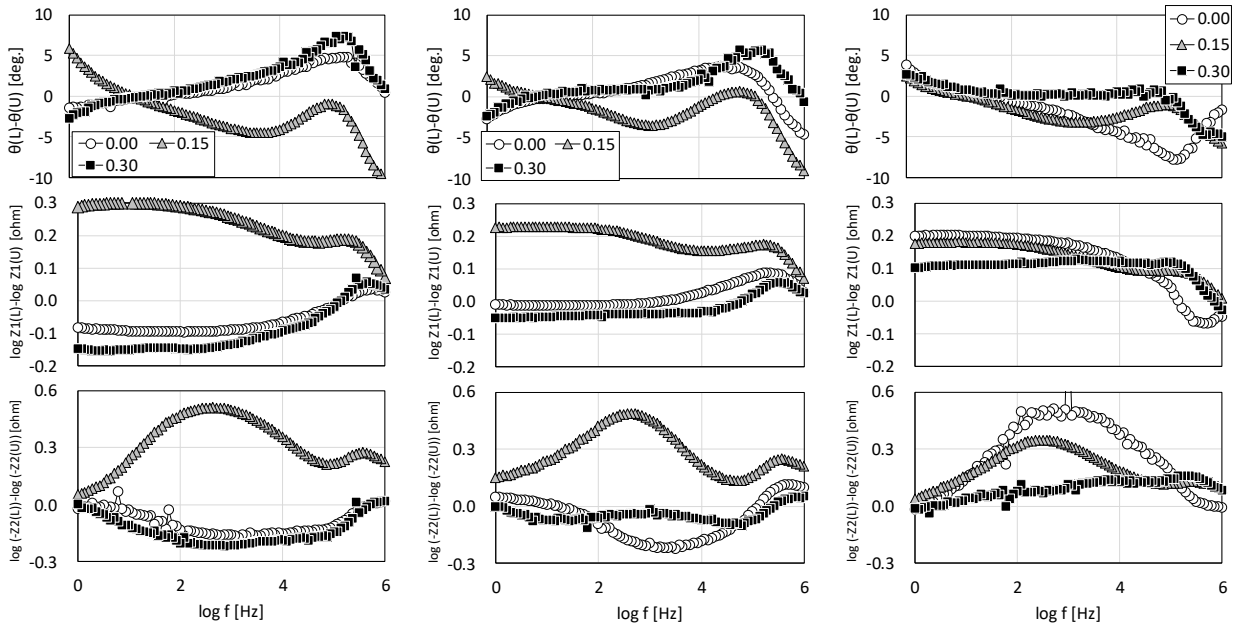


図-8 0.15 試験体のインピーダンス測定例 (θ , Z1, Z2) 練混ぜ時間 90sec



(a) 練混ぜ時間 30sec

(b) 練混ぜ時間 60sec

(c) 練混ぜ時間 90sec

図-9 材料分離がインピーダンスに及ぼす影響

本報の範囲では、インピーダンスに CNT の影響が明確に現れる 90 秒が CNT の凝集を解消しマトリクス中に分散するためには必要な秒数であると考えられる。しかし、すべての試験体で程度の差はあれブリーディングが生じているため下層の密度が高くなり、下層に比べて上層のインピーダンスが低減したといえる。しかし、CNT 混和が多いほどブリーディングが増加するにもかかわらず、当初の予測に反し CNT 混和量が多いほうが上層下層の差異が小さい結果となっており、ブリーディングの影響で CNT が上方に移動したという仮説については別途検証が必要である。また、CNT を混和していない 0.00 は、練混ぜ時間に相関して強度が高くなっている (図-4) ことから、セメント粒子の分散による組織の緻密化がインピーダンスに影響したと考えられる。

(2) CNT 分散に関する考察

セメントマトリクス中の CNT 分散については、CNT が凝集性を有することから混和量増加が系のインピーダンス変化と必ずしも線形の関係を持つとは限らない。CNT 混和量とインピーダンス変化との間に相関が見ら

れば、均一分散を推定可能と仮定し検討を行った。

図-10 は CNT 混和量を変えた試験体のインピーダンスの測定例である。この試験体 0.15 と 0.30 の測定結果からそれぞれ 0.00 を差し引き、これを CNT 混和モルタルと無混和モルタルの差分とした。図-11 には CNT 混和量 (2 水準: 0.30-0.00, 0.15-0.00) × 層 (2 水準: 上, 下) の計 4 つの差分を示した。図-11 (a) (b) (c) の結果から、練混ぜ時間 90 秒以外の試験体は同一試験体から切り出したものであってもばらつきを示すため、図-11 (c) のみについて検討することとした。

θ 差分の結果から、 10^4 Hz 以上のみ CNT 混和による影響が現れる結果となった。CNT 無混和である 0.00 に比べて 0.15 と 0.30 はその周波数域で抵抗として挙動する。Z1 の場合、0.15 では CNT 混和により Z1 を概ね低減できるが、0.30 では逆に増加する傾向を示した。Z2 の場合、0.15 と 0.30 ともに 10^5 Hz 以上では CNT を混和することで Z2 を低減できるが、それ以外の周波数域では逆に増加する結果となった。

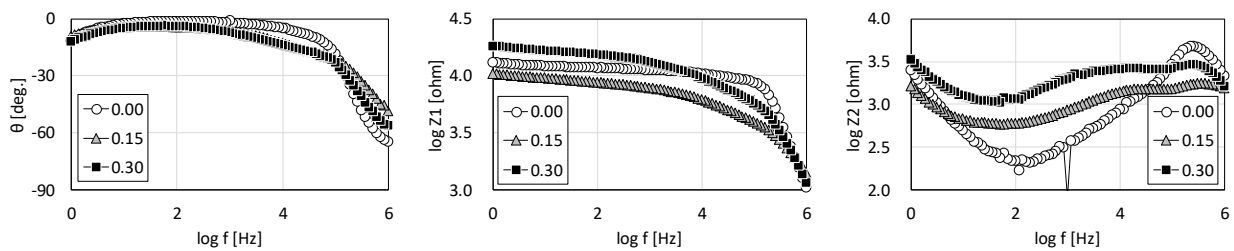
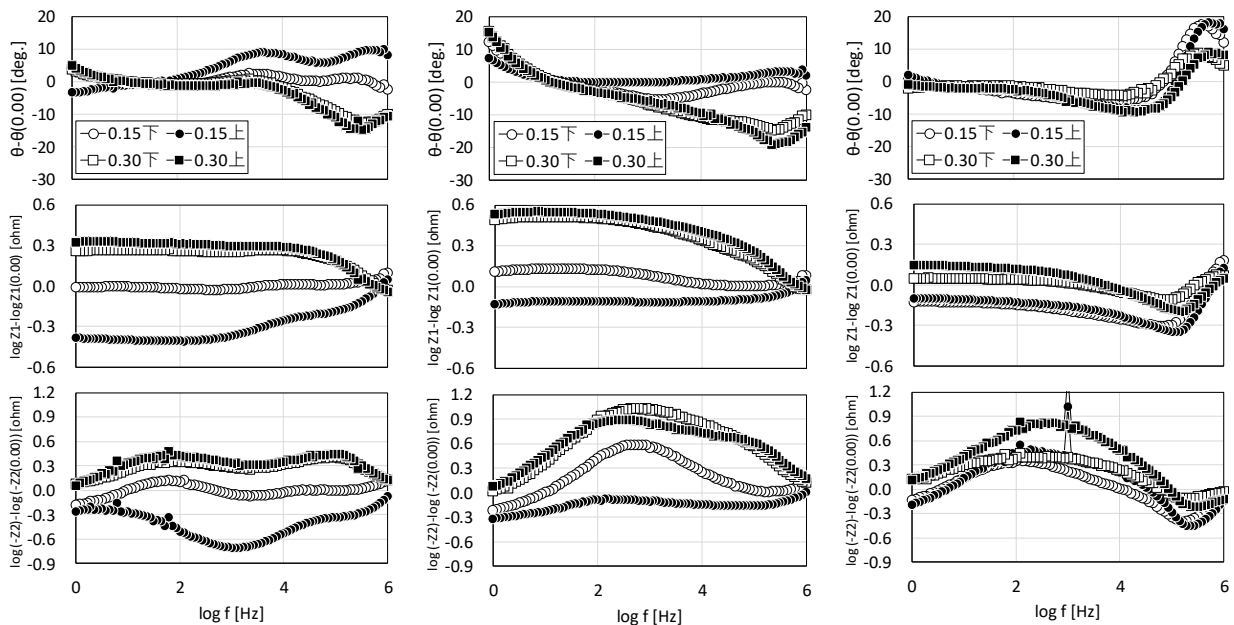


図-10 上層試験体のインピーダンス測定例 (θ , Z1, Z2) 練混ぜ時間 90sec



(a) 練混ぜ時間 30sec

(b) 練混ぜ時間 60sec

(c) 練混ぜ時間 90sec

図-11 CNT 混和量がインピーダンスに及ぼす影響

以上の結果から、混和量や測定周波数域によっては CNT を混和することが必ずしもインピーダンス低減に寄与しないことが明らかになった。これは、CNT は凝集によりその見かけの長さも比表面積も影響を受けるためであると考えられる。練混ぜ時間を長くすることにより一定水準まで分散が可能となるが、CNT 自体の凝集は防止できない。本報の検討では、練混ぜ時間を長くすることにより凝集していると推測される CNT の塊を「塊として」分散させることはできたが、データを検討した結果から CNT 自体のネットワークを形成するような分散には至っていないと考える。CNT 混和量とインピーダンスの線形関係を得るためには、CNT の凝集を解消して分散させる方法に関する検討が必要である。

4. まとめ

本研究は、CNT 混和モルタル中の CNT 分散に対し CNT 混和量や練混ぜ時間が及ぼす影響について把握するため交流インピーダンス測定を実施し、本報の実験の範囲で以下の成果を得た。

1. CNT 混和モルタルのインピーダンスに対する CNT の影響は周波数ごとに現れ方が異なることから、交流インピーダンス測定によりセメントマトリクス中の CNT 分散を評価できる可能性がある。
2. モルタルには材料分離が生じるが、CNT 混和量増加によりインピーダンス差の低減が可能である。
3. 練混ぜ時間を長くすることにより材料分布による試験体のばらつきを低減可能である。
4. CNT 凝集を解消したままセメントマトリクス中に分散させる方法に関する検討が必要である。

謝辞

本研究は、日本コンクリート工学会、前田記念工学振興財団、服部報公会、科学研究費助成事業 16K14335 の助成を受けて実施されました。また実験の実施に際し、島貿易株式会社より CNT の提供を、福岡大学・藤木健史郎氏、立命館大学・井坂ひめな氏、森井智月氏には協力をいただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 炭素材料学会編：カーボン材料実験技術（製造・合成編），国際文献社，p.122，2013
- 2) J.L. Fraga, J. M. Compo, and J.A. Garcia: Carbon Nanotube-

Cement Composite in the Construction Industry: 1952-2014. A State of the Art Review, 2nd International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology, pp.137-144, May 2014

- 3) J.M. Maker, J.C. Margeson, J. Luh: Carbon nanotube/cement composite-early results and potential applications, 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, pp.1-10, Aug. 2005
- 4) 白川龍生, 多田旭男, 岡崎文保, 井上真澄: ナノカーボンの添加がセメントモルタルのマイクロ波吸収性能に及ぼす影響, 土木学会第 66 回年次学術講演会, pp.697-698, 2011
- 5) 福山智子: カーボンナノチューブを混和したセメント系材料の諸特性に関する研究事例, 日本コンクリート工学会, 56(12), pp.1026-1030, 2018.12
- 6) 森井智月, 金侖美, 福山智子, 山田悠二: セルフセンシング構造物への適用を指向したカーボンナノチューブ混和セメントペーストの基礎的物性, 日本建築学会年次大会, 2019.9
- 7) 枝松良展ほか: モルタルの変形性を表す細骨材の材料特性の定量化, 土木学会論文集, No.578/V-31, pp.37-46, 1996.5
- 8) Sung-Hwan Jang, Daniel Peter Hochstein, Shihō Kawashima, Huiming Yin: Experiments and micromechanical modeling of electrical conductivity of carbon nanotube/cement composites with moisture, Cement and Concrete Composites, 77, pp.49-59, 2017
- 9) S.P. Shah, M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa: Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, US Patent 0229494A1, 2009
- 10) S.P. Shah, M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa: Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, US Patent 9499439B2, 2016
- 11) F.T. Isfahani, W. Li, E. Redaelli: Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composite, Cement and Concrete Composites, Vol.74, pp.154-163, 2016
- 12) 岸清, 渡部正, 山田一字, 魚本健人: ミキサの種類と練り混ぜ時間がコンクリートの品質に及ぼす影響, 土木学会論文集, 第 402 号/V-10, 1989.2