

論文 導電性の高い炭素粒子を添加したモルタルの各種物性に関する研究

高井 伸一郎*1・熊野 知司*2・陰山 恵子*3・井上 正一*4

要旨：コンクリートに導電性，電磁波吸収性を付与する混和材料として炭素粒子に着目し，炭素粒子を添加したモルタルのフレッシュ特性，強度特性，電気的特性，電磁波吸収性について検討を行った。その結果，炭素粒子の添加によりフレッシュ時の流動性，硬化時の圧縮強度，静弾性係数は若干低下するが，モルタルの導電性が向上し，炭素粒子の添加量および単位セメント量を調整することで導電性を制御できると考えられる。また，炭素粒子を添加したモルタルは電磁波吸収量が増大するため，電波吸収材として利用できる可能性がある。

キーワード：炭素粒子，比抵抗，電磁波吸収，限界含水率

1. はじめに

これまでコンクリート材料に関する研究・開発は，主に高い強度の発現や耐久性の向上を目的に行われてきた。しかし，近年ではコンクリートに対するニーズも多様化し，従来の要求性能だけでなく，環境負荷低減の観点からも，これまでにない新しい性能も求められている。

本来，コンクリートは絶縁体に近い材料として認識されてきた。しかし，導電性の高い材料を混入することでコンクリートの導電性を制御できれば，様々な導電性を有するコンクリート構造物として，また，過去にモルタル，コンクリートが利用されていない分野においても利用の可能性が高まる。例えば，以下のような用途の利用が考えられる。

- ・電気防食工法に導電性の高いコンクリートを使用することで付加エネルギーの低減，コストダウンを図る。
- ・コンクリートの導電性を高めることで，建築構造物本体に避雷針としての機能を持たせる。
- ・通電による発熱を利用した道路床版の融雪・融氷パネル等へ応用する。¹⁾²⁾
- ・風力発電等の自然エネルギー発電の放電ユニット材料として利用する。
- ・モルタルまたはコンクリートを電波吸収材として利用する。

本研究では，コンクリートに導電性および電磁波吸収性を与えることができる材料として炭素粒子に着目した。炭素粒子は炭素繊維と同様の製造方法であり，原油を蒸留分離した重質油を焼成し，生コークスを析出する。この生コークスを2000K以上の高温で焼成すると炭素繊維となり，1500~1700Kで焼成するとか焼コークスとなる(図-1)。炭素粒子は，か焼コークスを粉砕したもので

あり，炭素繊維に比べると低い温度で焼成するために結晶化が進行しておらず，非晶質で低強度といえる。

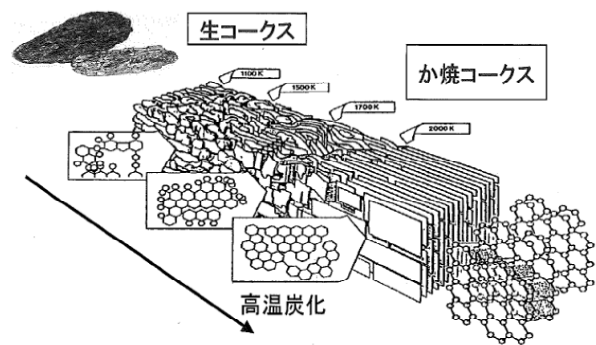


図-1 コークスの高温処理における化学構造変化

本研究はコンクリートの導電性および電磁波吸収性に影響を与える炭素粒子の物理化学的特性，炭素粒子を混入したモルタルのフレッシュ特性，力学的特性，電気的特性，電磁波吸収性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料および使用材料の物理的性質を示す。炭素粒子は0.3mm以下に粉砕したものを使用し，炭素粒子を添加したモルタルは空気量の影響をなくすために消泡剤を使用して，空気量を0%となるように調整した。

2.2 モルタルの配合

表-2 にモルタルの配合を示す。モルタルの配合はW/C=50, 60, 70%の3水準とし，W/C=50%の1:2モルタルをベースの配合として炭素粒子をモルタルの体積比で0~20%の範囲で変化させた。

*1 村本建設(株) 技術グループ 工修 (正会員)

*2 摂南大学 工学部都市環境工学科教授 工博 (正会員)

*3 摂南大学大学院 工学研究科社会開発工学専攻

*4 鳥取大学大学院 工学研究科教授 工博 (正会員)

表-1 使用材料

材料	種類・主成分
セメント	普通ポルトランドセメント 密度 3.16g/cm ³ , 比表面積 3380cm ² /g
細骨材	湖底砂(S1) 表乾密度 2.62 g/cm ³ , 粗粒率 2.43, 吸水率 0.67%
炭素粒子	0.3mm 以下に粉砕
AE 減水剤	リグニンスルホン酸系
消泡剤	シリコンエマルジョン系

表-2 モルタルの配合

配合名*	単位量(kg/m ³)					
	W	C	S	CP (炭素粒子)		
CP-0-50	316	632	1264	0		
CP-5-50			1135	106		
CP-10-50			1004	212		
CP-15-50			873	318		
CP-20-50			742	424		
CP-0-60		527	527	1354	0	
CP-5-60				1223	106	
CP-10-60				1092	212	
CP-15-60				961	318	
CP-20-60				830	424	
CP-0-70	451			451	1417	0
CP-5-70					1286	106
CP-10-70					1155	212
CP-15-70		1024	318			
CP-20-70		893	424			

※炭素粒子(CP)-炭素粒子添加率-水セメント比

2.3 実験項目および測定項目

表-3 に実験項目および測定項目を示す。

表-3 実験項目および測定項目

実験項目	測定項目
炭素粒子の物理化学的試験	密度試験(JIS R 5201-1997)
	比表面積試験(JIS R 5201-1997)
	走査電子顕微鏡による表面観察
	特定有害物質に関する試験
フレッシュモルタルの性質	モルタルフロー試験(JIS R 5201-1997)
	ブリーディング試験(JSCE-G505-1999)
	プロクター貫入試験(JIS A1147)
	空気量試験
モルタルの力学的特性	圧縮強度(JICE-G505-1999)
	静弾性係数(JICE-G505-1999)
	曲げ強度(JIS R 5201)
電気的特性	定電圧装置により供試体に直流電圧を印加し, 比抵抗を算出する。
電磁波吸収性	家庭用電子レンジ(700W)を用いて, 供試体に電磁波を 60 秒間照射し, 表面温度と表面温度分布を測定する。

3. 実験結果および考察

3.1 炭素粒子の物理化学的特性

表-4 に炭素粒子の元素分析結果, 表-5 に炭素粒子の物理的特性を示す。炭素粒子を構成する成分は炭素, 水素, 硫黄, 窒素, 灰分でそのうち炭素が 99%以上を占めており, 他の成分はごく微量であった。炭素粒子の密度, 比表面積はセメントに比べて小さく粒子が粗いといえる。また, 特定有害物質に関する試験は土壌汚染分析で使用される溶出量試験および含有量試験によって定量評価を行った。その結果, いずれの測定値も基準値を下回っており, 炭素粒子は混和材料として使用しても問題ないことを確認した。

表-4 炭素粒子の元素分析値

JIS M 8819(mass%)				JIS M 8812 mass%
炭素	水素	硫黄	窒素	灰分
99.4~99.6	0.04~0.05	0.2~0.3	0.2~0.3	0.01~0.02

表-5 炭素粒子の物理的特性

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	格子定数 (nm)	結晶子サイズ (nm)
2.12	1314	0.3440~0.3442	5

写真-1, 2 に炭素粒子の SEM 画像を示す。写真より炭素粒子の形状は様々であるが, 全体的に角張っている粒子が多く, それぞれは薄い板状結晶が層状になって構成している。また, 炭素粒子は多孔質であることがわかる。



写真-1 炭素粒子表面
(×150 倍)

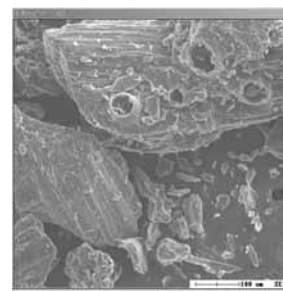


写真-2 炭素粒子表面
(×200 倍)

3.2 モルタルのフレッシュ性状

図-1 に炭素粒子添加率とモルタルフローの関係を示す。炭素粒子添加率の増加に伴い, フローは減少傾向にある。この傾向は特に 15 打フローにおいて顕著である。炭素粒子添加によるモルタルの流動性低下は, 炭素粒子の粒形が角張っていること, また, 炭素粒子は親水性を有し, 多孔質であるためにモルタル中の自由水を拘束したことが一因となっていると考えられる。

3.3 モルタルの力学的特性

図-2に炭素粒子添加率と材齢28日における圧縮強度の関係を示す。添加率が増加すると圧縮強度は若干低下する傾向にある。これは細骨材に置換した炭素粒子の結晶とセメントペースト水と物との接着力が骨材との接着力に比べて小さいこと、また、薄い板状結晶の積層構造を有する炭素粒子自身の強度が細骨材に比べて小さく、その薄い板状結晶が圧縮応力を受けた際に局所的な破壊をしたことが強度低下に影響していると推察される。

図-3に炭素粒子添加率と材齢28日における静弾性係数の関係を示す。圧縮強度と同様に添加率が10%を超えると静弾性係数が低下している。静弾性係数を算出する時の応力レベルは、圧縮強度試験時の最大応力に比べて小さい応力であることを考慮すると、静弾性係数の低下原因は炭素粒子の局所的な破壊より、セメントペーストと炭素粒子の接着力の弱さがこの結果に表れていると考えられる。

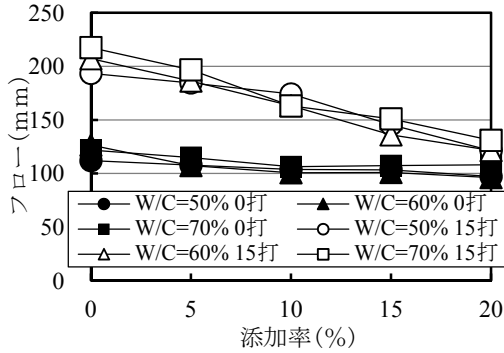


図-1 炭素粒子添加率とフローの関係

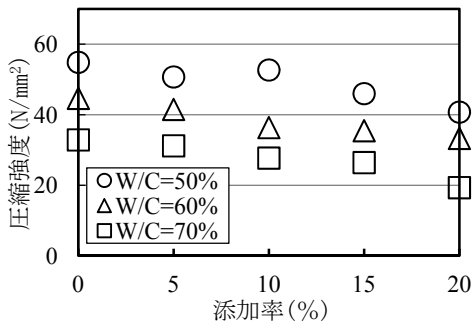


図-2 炭素粒子添加率と圧縮強度の関係(材齢28日)

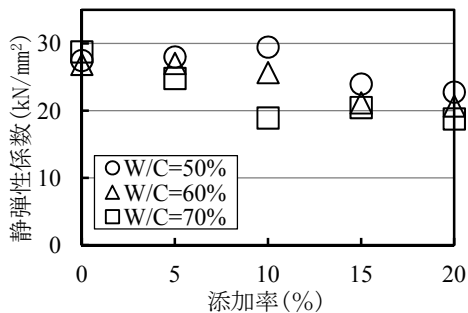


図-3 炭素粒子添加率と静弾性係数の関係(材齢28日)

3.4 モルタルの電気的特性

モルタルの電気的特性を確認するために図-4、写真-3に示す測定回路を用いた。なお、電極とモルタルの接触部分は、亜鉛粉末を混入したグリスの塗布により、接触抵抗を除いた。

モルタル供試体は材齢28日まで水中養生を行った後、温度20°C、湿度60±10%の恒温恒湿室に保存し、乾燥開始後14日まで質量および電流値を測定した。乾燥開始後14日以降は乾燥炉で乾燥させ、質量が平衡状態になることを確認した上で28日まで電流値を測定した。測定は各配合で3本の供試体を用いて行い、各測定値の差が小さいことを確認したため、3本のうち代表値を用いた。

炭素粒子を添加したモルタル供試体の導電性を評価する指標として式(1)を用いて比抵抗を算出した。

$$D = \frac{V}{I} \times \frac{A}{L} \quad (1)$$

ここに、 D : 比抵抗($\Omega \cdot m$), A : 断面積(m^2),

L : 供試体の長さ(m), V : 電圧(V), I : 電流(A)

既往の研究³⁾において、モルタルの比抵抗は含水率の影響を受けることが示されている。そこで比抵抗を測定したモルタルの質量を測定し、各材齢における含水率を算出した。

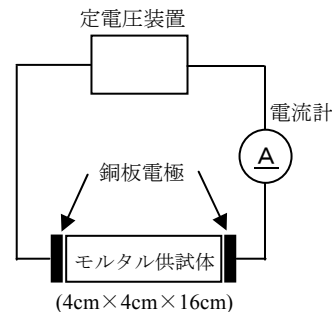


図-4 測定回路



写真-3 測定状況

図-5にW/C=50%におけるモルタル供試体の乾燥期間と含水率の経時変化を示す。乾燥開始後14日で含水率9%程度となり、乾燥炉での乾燥開始から14日(乾燥開始から28日)で質量は平衡状態となった。したがって、含水率算出時の絶対乾質量は乾燥開始から28日後の質量とし、モルタルの含水率は式(2)を用いて算出した。

$$\text{含水率} (\%) = \frac{W1 - W2}{W2} \times 100 \quad (2)$$

ここに、 $W1$: 比抵抗測定時のモルタル質量

$W2$: 乾燥開始から28日後のモルタル質量

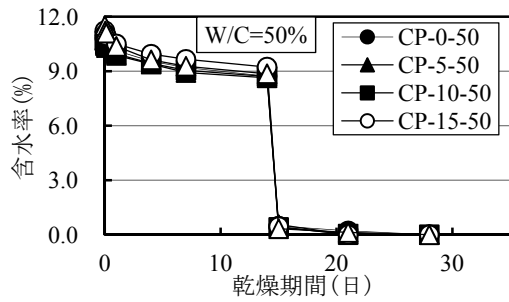


図-5 乾燥期間と含水率との関係

図-6 に各水セメント比における含水率と比抵抗の関係を示す。図より水セメント比に関わらず、同程度の含水率でも炭素粒子の添加率が増加すると比抵抗が減少しており、炭素粒子の添加によってモルタルの導電性が向上している。また、各水セメント比において、含水率のわずかな変化に対して急激に比抵抗が増加し、絶縁体に近くなる含水率が存在することがわかる。本研究では、このように比抵抗が急激に変化する含水率を限界含水率と定義する。

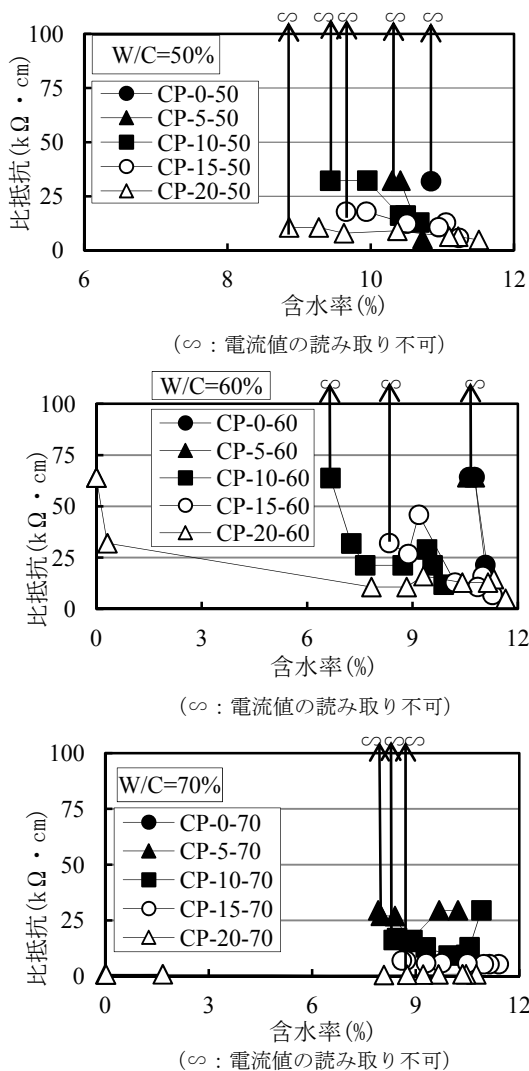


図-6 含水率と比抵抗の関係

図-7 に炭素粒子添加率と限界含水率の関係を示す。図より W/C=50%は炭素粒子の添加率が増加しても限界含水率に変化はない。一方、W/C=60, 70%では添加率が増加すると限界含水率は低下する傾向にあり、添加率20%では含水率0%においても導電性を確保している。したがって、W/C=50%では炭素粒子添加率を増加させても限界含水率を低下させることは困難であるが、W/C=60%を越えると炭素粒子の添加率を増加させることで限界含水率を低下させることが可能である。

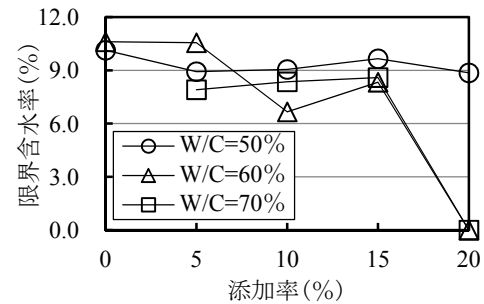


図-7 炭素粒子添加率と限界含水率の関係

図-8 は図-6 のうち、添加率20%のみのデータを抽出し、縦軸のスケールを $75\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ までとしたものである。添加率20%の場合、含水率が9.0%前後では W/C による比抵抗の差は顕著でないが、含水率が0%付近では、水セメント比が大きくなると比抵抗はかなり小さな値を示す。含水率が高い場合、比抵抗はモルタル中の水分の影響を受けるため、配合による影響は小さいが、含水率が低い場合は配合による影響が大きい。同一添加率の場合、配合は単位水量を一定としているため、水セメント比が大きくなるとセメント量が減少し、細骨材量は増加する。同じ水セメント比で添加量が増えれば細骨材量も変化しているが、比抵抗の変化は少ない。したがって、モルタルの導電性は炭素粒子の添加量に加えて、モルタル中の細骨材量より、むしろセメント量に影響を受けていると考える。

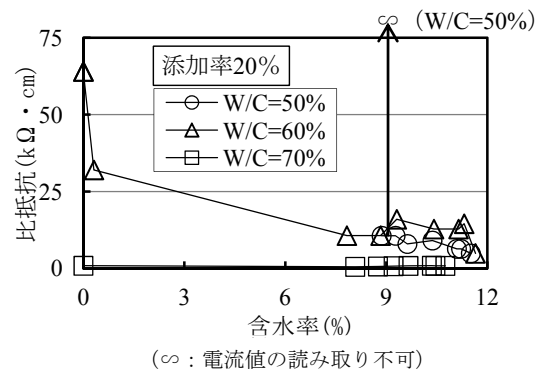


図-8 含水率と比抵抗の関係 (添加率20%)

図-9 に炭素粒子のセメントに対する体積比率と限界

含水率の関係を示す。炭素粒子のセメントに対する体積比率が高くなると限界含水率はゆるやかに減少するが、体積比率が 100%を越えると急激に減少し、限界含水率は 0%、すなわちモルタルが絶乾状態でも導電性を有している。したがって、限界含水率にも炭素粒子添加率とセメント量が影響していることがわかる。

導電性を考慮した配合設計を行う場合、炭素粒子の添加量はセメントに対する体積比率で表すことが適切であると考えられる。今後、コンクリートの配合に拡張する場合、モルタルに比べて全骨材量が増加し、セメントの体積比は減少することから、炭素粒子を添加してコンクリートに通電性能を付与する上ではモルタルより効果的であると考えられる。

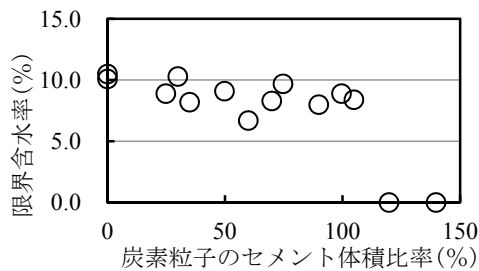


図-9 炭素粒子のセメント体積比率と限界含水率

3.5 モルタルの電磁波吸収性

白川ら⁴⁾はモルタルの電磁波吸収性を簡易に測定する方法として家庭用電子レンジを用いた試験を提案している。この試験方法は高周波出力の家庭用電子レンジを用いて供試体に電磁波を 60 秒間照射した後、供試体表面温度を測定する。電磁波は吸収されると熱エネルギーに変換されるため、供試体の表面温度が上昇していれば電磁波を吸収したことを意味する。

この試験は供試体中の水分が試験結果に影響を及ぼすことが予想されたため、電気的特性に用いた供試体と同様に乾燥開始から 28 日目で炉乾燥を終了し、絶乾状態に近い 29 日目で試験を行った。その後、温度 20℃、湿度 60±10%の恒温恒湿室で再度保存し、継続的に試験を行った。試験は家庭用電子レンジ(700W)で 60 秒間電磁波を照射した後、放射温度計で供試体の表面温度を 3 箇所測定した。また、電磁波照射後の供試体を赤外線サーモグラフィで撮影し、温度分布を測定した。

図-10 に乾燥開始後 29 日、70 日における炭素粒子添加率と電磁波照射後の温度上昇量を示す。乾燥開始後 29 日における含水率は 0.2%程度、70 日における含水率は 2%程度である。図中には 3 測定時の最大および最小値を示している。また、写真-4 には乾燥開始後 29 日に試験を行った際の電磁波照射後の温度分布画像(W/C=50%)を示す。図より炭素粒子の添加率が増加すると表面温度上昇量は増加しており、温度分布でも高温部の領域が増加

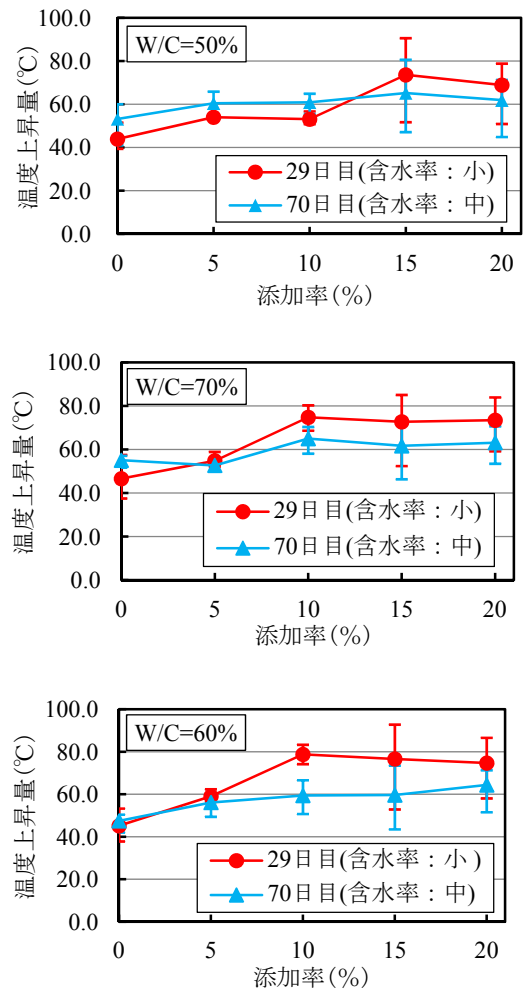


図-10 炭素粒子添加率と表面温度の関係

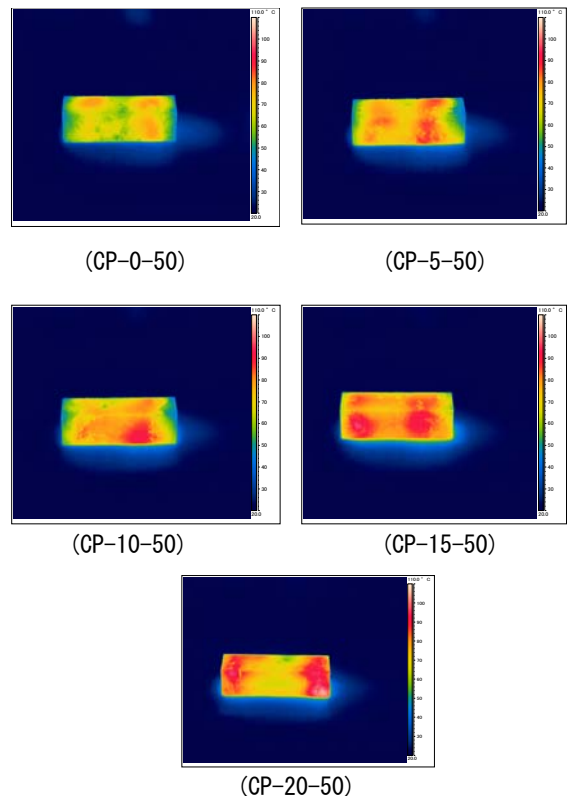


写真-4 電磁波放射直後の温度分布画像

していることがわかる。この温度上昇はモルタルの電磁波吸収量が増大したことを示している。一方、29日目と70日目の温度上昇量の平均値を比較すると、添加率が10%を越えると含水率の大きな70日目の方が小さくなる傾向を示した。電子レンジによる加熱の原理は物体に含まれる水分子が電磁波の影響で振動し、熱エネルギーに変換されることによると説明されている。その場合、含水率の大きな70日目の温度上昇量が大きくなると考えられるが、実験結果は逆の傾向を示した。

図-11に含水率と温度上昇量のばらつき関係を示す。温度上昇量のばらつきとは、1供試体につき3箇所測定した温度の最大値と最小値の差である。図より、水セメント比と温度上昇量のばらつきに明確な傾向は見られない。しかし、炭素粒子添加率が増加すると温度上昇量のばらつきも増加し、添加率15%で最大となり、同じ供試体表面でも20℃以上の温度差を生じている。また、添加率15%では含水率が小さくなると温度上昇量のばらつきが若干小さくなっているが、他の添加率では含水率が変化しても温度上昇量のばらつきにほとんど変化はなかった。図-10より、含水率が多い方が温度上昇量の平均値が小さくなること、温度上昇量のばらつきの傾向は含水率によってほとんど変化がないことを考え合わせると温度上昇には水分子の挙動だけでなく、むしろ炭素分子の電磁波による影響が関係しているものと考えられる。電子レンジを用いた電磁波吸収試験は、簡易にモルタルの電磁波吸収性を評価する試験法であることが確認できたが、各周波数帯における電磁波遮断・吸収性を定量的に評価するには、今後、電磁気学的な試験を実施する必要があると考えられる。

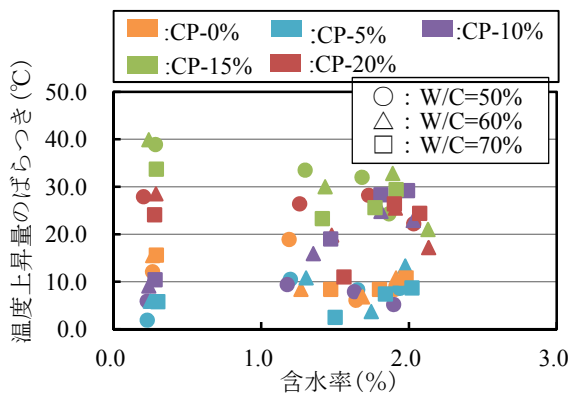


図-11 含水率と温度上昇量のばらつき

4. まとめ

本研究では、モルタル・コンクリートに導電性および電磁波吸収性を付加する材料として炭素粒子に着目し、炭素粒子の材料特性、炭素粒子を添加したモルタルの各種特性について検討を行った。本研究の範囲内で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 炭素粒子を構成する元素は炭素が99%以上を占めており、他の成分は微量であった。また、炭素粒子の粒形は角張りが多く、板状結晶が層状になって構成しており、多孔質である。
- (2) 炭素粒子を添加したモルタルのフレッシュ性状は、炭素粒子の角張った粒形、多孔質であること等から添加率の増加に伴い、フローは減少傾向にある。
- (3) 炭素粒子添加率が10%を越えると、圧縮強度、静弾性係数ともに若干の低下傾向を示す。圧縮強度は積層構造を有する炭素粒子自身の強度が細骨材に比べて小さく、炭素粒子が座屈を起こしていること、静弾性係数はセメントペーストと炭素粒子の付着力が小さいことに起因している。
- (4) 同程度の含水率において、炭素粒子の添加率が増加すると比抵抗が減少しており、炭素粒子の添加によってモルタルの導電性は向上する。また、添加率が20%、W/C=70%になると、比抵抗はかなり小さな値を示す。したがって、モルタルの導電性は炭素粒子の添加率に加えて、セメント量にも影響を受ける。
- (5) 限界含水率（比抵抗が急激に変化する含水率）は炭素粒子のセメントに対する体積比率が高くなるとゆるやかに減少するが、体積比率100%を越えると急激に減少し、絶乾状態でも導電性を有する。
- (6) 導電性を考慮した配合を行う場合、炭素粒子の添加量はセメントに対する体積比率で表すことが適切である。
- (7) 家庭用電子レンジを用いた電磁波吸収試験は簡易にモルタルの電磁波吸収性を評価できる手法であり、炭素粒子の添加量を増加させると表面温度上昇量は増加し、電磁波吸収量が増大する。ただし、添加量が増加するほど、表面温度分布のばらつきも多くなる。各周波数帯における電磁波遮断・吸収性を定量的に評価するには、今後、電磁気学的な試験を実施する必要がある。

5. 参考文献

- 1) 牧角龍憲：ピッチ系炭素繊維混入によるコンクリートの発熱機能の付加，土木学会第60回年次学術講演会，pp.667-668，2005.9
- 2) 笹原厚，橋本信一，河田秋澄，桑原淳：炭素繊維混入モルタルの通電による発熱特性，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp523-524，1987.10
- 3) 生田周史，中側元宏，山本貴史，宮川豊章，土木学会第59回年次学術講演会，pp187-189，2004.9
- 4) 白川龍生，岡田包儀，猪狩平次郎，岡崎文保，多田旭男，副次産物として得られる高性能ナノカーボンを用いたモルタル供試体の開発，土木学会第59回年次学術講演会，pp949-950，2010.9