

インフラ構造物へのセンサ利用を指向したカーボンナノチューブ混和コンクリートの電気化学的特性の把握とカーボンナノチューブ使用量低減に関する研究

Experimental Study on Electrochemical Properties of CNT/Cement Composite for utilizing as Infrastructure Health Monitoring Sensors and on Reducing Quantity of CNT

立命館大学 准教授 福山智子

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. 背景と目的

カーボンナノチューブ（以下、CNT）は優れた耐熱性や強度、熱伝導率、導電性を持つことから様々な分野への利用が期待されており、コンクリート分野ではひび割れ低減や強度増進のほか自己診断や交通モニタリングのセンサなどとして諸外国で用いられている。しかし、日本ではCNT混和コンクリートの適用例は白川ら¹⁾の検討を除いてほとんど見られない。

CNTは水中凝集性をもつため、コンクリートへの混和の際はAE剤や高流動減水剤（以下SP剤）などの界面活性剤を用いて事前に練混ぜ水中に分散する必要がある²⁾³⁾。しかし、これらはCNTに対する分散作用だけではなく、セメントに対する分散や凝結遅延などの影響をもつため、CNTを用いるコンクリートの調合設計には配慮が必要である。

本研究は、様々な利点をもつCNT混和コンクリートの活用のため、当初目的ではCNT混和量に関する電気化学的なパーコレーション閾値に関して検討予定であったが、研究の進展に伴いCNT混和コンクリートの最適調合を明確にする必要が生じたため、CNTを混和したセメントペーストの調合とフレッシュ物性の相関について主に検討を行った。

2. CNT混和セメントペースト練混ぜに関する予備検討

表1にCNT混和セメントペースト（以下、セメントペースト）の調合を示す。既往研究⁴⁾を参照し、日本国内で入手可能な材料や装置を用いたセメントペーストの作製について検討を行った。

シリーズ①ではセメントの質量に対してCNTを0.0%から0.6%まで、SP剤を0.6%から3.0%まで変えて実験を行った。シリーズ②はW/Cを変え一定のSP剤の量に対する各調合の施工性能や硬化性を検討した。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を用いた。なお、CNTの分散については、はSP剤による化学的分散に加え超音波処理機による機械的な分散²⁾³⁾を行った。検討項目はセメントペーストのフレッシュ性状および硬化性状であり、これらは目視で定性的に検討した。

図1にCNT混和セメントペースト試験体の様子を示す。(a)はフレッシュ時、(b)は硬化時の様子である。図1(a)に示すようにシリーズ①とシリーズ②のW/C26%、30%のセメントペーストは流動性が低い結果が得られた。これに対しシリーズ②のW/C38%の場合、流動性は高いがブリーディングが大きかった。また硬化後には図1(b)のようにCNTを含むレイタンスが目視で確認でき、ブリーディングによる体積損失が大きかった。

以上の結果より、CNT混和セメントペーストのフレッシュ性状とCNTの化学的分散に不可欠なSP剤との相関について、混合量や種類に関する定量的な把握が必要であると考えられた。次章の実験ではSP剤種類を一般強度用に変更し、調合設計に関する再検討を行った。

表1 予備検討の調合

シリーズ	C [g]	W/C [%]	CNT/C [wt%]	SP/C [wt%]	CNT/W [v/v%]	CNT/C [v/v%]	CNT/P [v/v%]	検討項目
シリーズ① CNT	100	25	0.0	0.6	0.00	0.00	0.00	施工性 硬化性状
			0.3	1.0	0.92	0.73	0.41	
			0.6	3.0	1.85	1.45	0.81	
シリーズ② W/C		26	0.6	1.6	1.78	1.45	0.80	
		30			1.54	1.45	0.75	
		38			1.36	1.63	0.74	

C：普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm³，比表面積 3380cm²/g），CNT：カーボンナノチューブ（密度 1.3g/cm³，比表面積 235.28cm²/g），SP：ポリカルボン酸エーテル系高強度用高性能 AE 減水剤，P：セメントペースト



(a) フレッシュ時



(b) 硬化時

図1 CNT混和セメントペーストの外観

3. CNT混和セメントペーストのフレッシュ性状に関する検討

3.1 実験概要

表2にセメントペーストの調合を示す。ここでは、予備検討の結果に基づき、CNTおよびSP剤による凝結遅延の影響についても検討を行う。試験体はセメントと水のみを混合したOPCシリーズおよびCNTとSP剤を使用したCNT/Cシリーズ4体の計5体を作製した。

試験項目は、セメントペーストのフローおよびブリーディング量、凝結時間であり、これらによりフレッシュ性状を検討する。なお、フロー試験はJIS R 5201に、凝結試験はJIS R 5201に準じて行った。ブリーディング試験の場合は、JIS A 1123を参照しφ100×200mmの型枠に高さ150mmまでセメントペーストを入れ、打設時点から経過時間によってブリーディング量を測定した。

表2 セメントペーストの調合

シリーズ	W/B [%]	C [g]	CNT/C [wt%]	SP/C [wt%]	フロー [cm]
OPC	25	100	0.0	0.0	10.25
CNT/C-0			0.0	0.6	9.75
CNT/C-0.3			0.3	1.0	10.15
CNT/C-0.6			0.6	3.0	14.75
CNT/C-1.5			1.5	4.4	9.60

C：普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm³，比表面積 3380cm²/g），CNT：カーボンナノチューブ（密度 1.3g/cm³，比表面積 23.91cm²/g），SP：ポリカルボン酸エーテル系一般強度用高性能 AE 減水剤

3.2 実験結果とその考察

表2にフロー試験の結果を示す。予備検討で作製した試験体シリーズ②W/C38%のセメントペーストは液状に近くスランブコーンを除いた時点で流動変形する状態であったが、本試験結果ではいずれもフローが100mm程度であり、ペーストは流動しなかった。なお、打撃により振動を与えた場合には円形に広がり良好に変形する様子が確認された。

図2にブリーディング試験の結果を示す。OPCとCNT/C-0を比較すると、SP剤を使用したCNT/C-0の方がブリーディング水は少なかった。また、CNTを混和したCNT/C-0.3，0.6，1.5の3体はブリーデ

イング水が発生しなかった。これらの結果から、セメントやCNTがペースト中に適切に分散された場合には、粉体表面に水が拘束されるためブリーディングが低減されると考えられる。

図3に凝結試験の結果を示す。CNT/C-0とCNT/C-0.3はCNT混和の有無に関わらず同程度の時間で終結したが、CNT/C-0.6とCNT/C-1.5は12時間を経過しても凝結しなかった。本研究では、CNTの分散を目的としてSP剤を用いたが、SP/Cが3.0%を超過するとCNTが混和された場合であっても凝結が大きく遅延する結果が得られた。本報の範囲ではCNTのペースト中への均一分散に関する定量的な検討を行っていないが、今後の検討において①SP剤量とCNT分散の相関と②CNTを十分に分散しかつ凝結を妨げないSP剤添加量について検討が必要と考えられる。

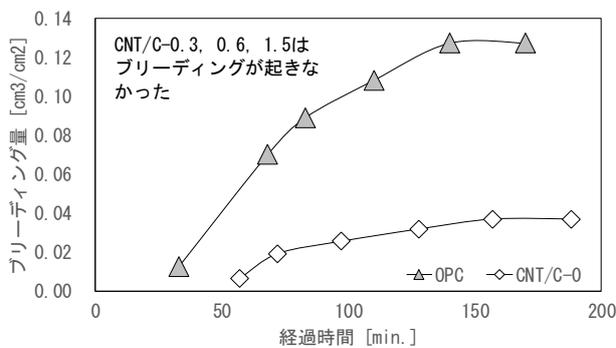


図2 ブリーディング試験結果

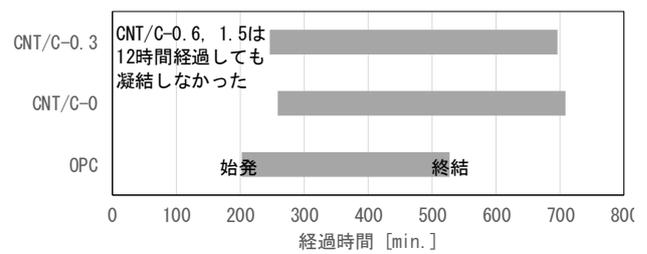


図3 凝結試験結果

4. CNT混和セメントペーストの電気化学的特性に関する検討

4.1 実験概要

2章で作製したセメントペーストを4*4*16の型枠に打設し50日の気中養生を行った。この試験体の電気化学的特性把握のため、交流電場に対する応答を測定する。ステンレス板(45*75*1mm)2枚を測定電極とし、セメントペースト試験体の短辺方向両端(間隔40mm)に導電性の両面テープを用いて貼り付けた。1mVの交流電場を周波数 10^6 - 10^2 Hzの範囲で高周波から低周波の順に印加し、気乾状態でのインピーダンス測定を行った。

4.2 実験結果

本研究では、CNT混和セメントペーストのフレッシュ性状を検討するため、前掲表1に示すようにセメント質量に対するCNT質量をパラメータとして採用して試験体を作製しているが、電気化学的特性(本報の範囲ではインピーダンス)に対するCNTの影響を把握するためには試験体単位体積あたりのCNTとペーストの割合が重要である。そのため図4~図8の測定結果を適切に解釈するには情報が不足していると考えられ、パラメータを再設定した測定が今後の課題となる。当初の目的であるCNT混和コンクリートのセンサ利用のためには、CNTの混和量をパーコレーション閾値の範囲で低減する必要がある。今後、これらインピーダンス指標の周波数分布に基づき、導電経路の形成に対するCNTの影響に関して検討を行う予定である。

以上の理由により、本報ではCNT混和セメントペーストの電気化学特性に関する速報として各指標の測定結果を示すのみにとどめる。

図4に位相差 θ のボード線図を示す。 θ は入力に対する出力の位相遅れを意味し周波数に対応して変化する。値が 0° に近いほど抵抗、 -90° に近いほどキャパシタとして、測定系が挙動しているといえる。図からどの試験体も低周波になるほど位相差は -90° に近づき抵抗挙動から容量挙動に推移

している様子が見て取れる。

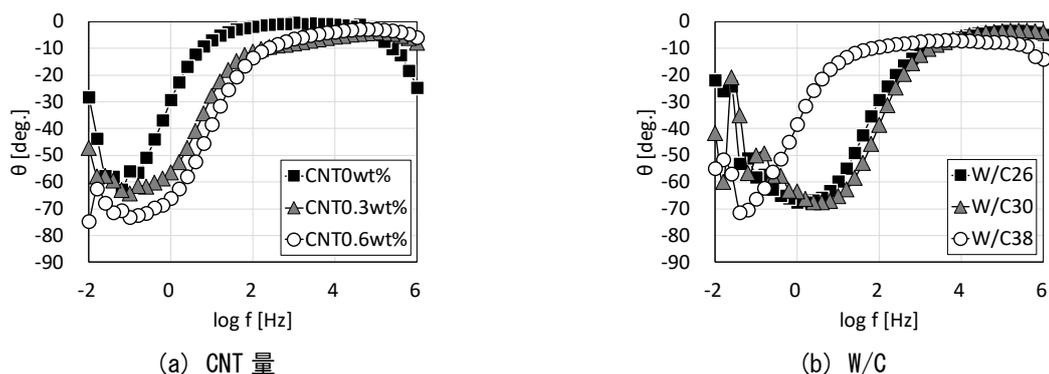


図4 位相差 θ に及ぼす各パラメータの影響

図5は電気化学的特性のうち抵抗成分に対してCNT量が及ぼす影響を示したものである。それぞれインピーダンス実部 Z_1 、コンダクタンス G 、サセプタンス B の測定結果を示している。 Z_1 は交流における材料の抵抗成分に関する指標である。 G は材料に含まれる導電電荷による伝導率、 B は導電電荷と感応電荷が形成するキャパシタによる測定回路の見かけ上の伝導率を表しており、 G と B の組合せが Z_1 を決定することになる。導電電荷や感応電荷は系の構成材料に、応答の時定数は周波数に由来することから、これらの指標を測定することで系の材料構成が明らかになると考えられる。

図6は電気化学的特性のうちキャパシタ成分に対してCNT量が及ぼす影響を示したものである。インピーダンス虚部 Z_2 、電気容量 C の測定結果を示している。 Z_2 はキャパシタ成分による抵抗、 C は感応電荷による容量を意味し、 C に比例して抵抗は増大する。

図7は抵抗成分に対して、図8はキャパシタ成分に対してW/Cが及ぼす影響を示したものである。

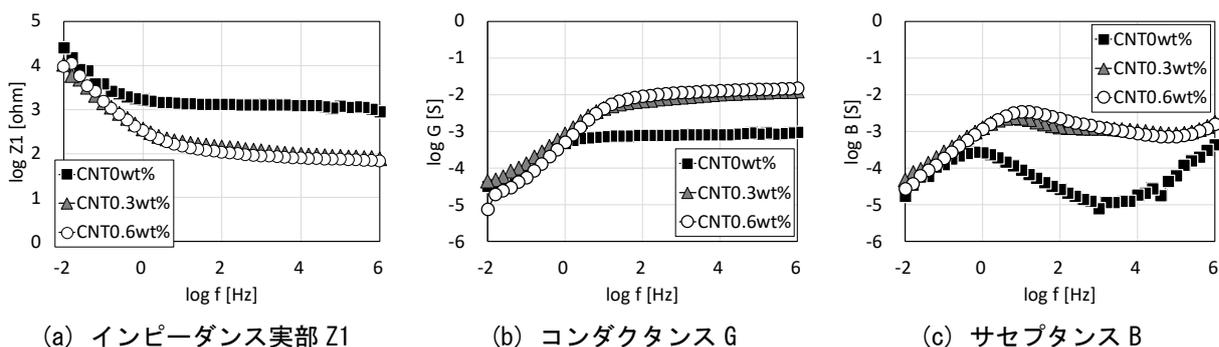


図5 抵抗成分に及ぼすCNT量の影響

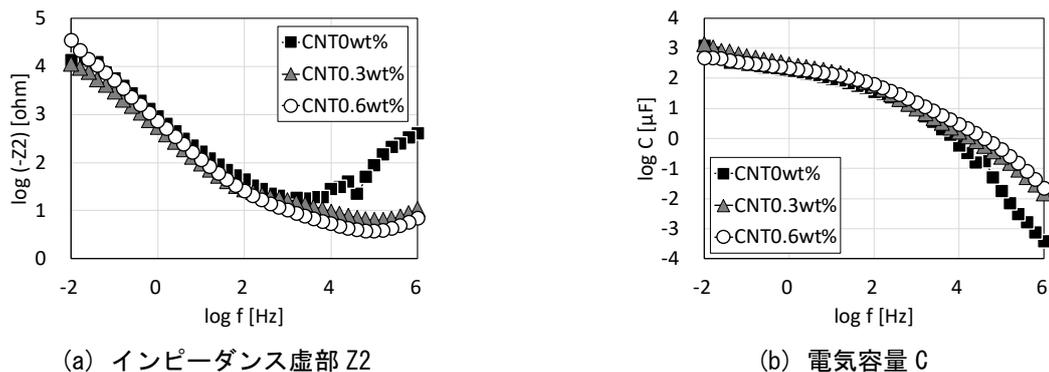


図6 キャパシタ成分に及ぼすCNT量の影響

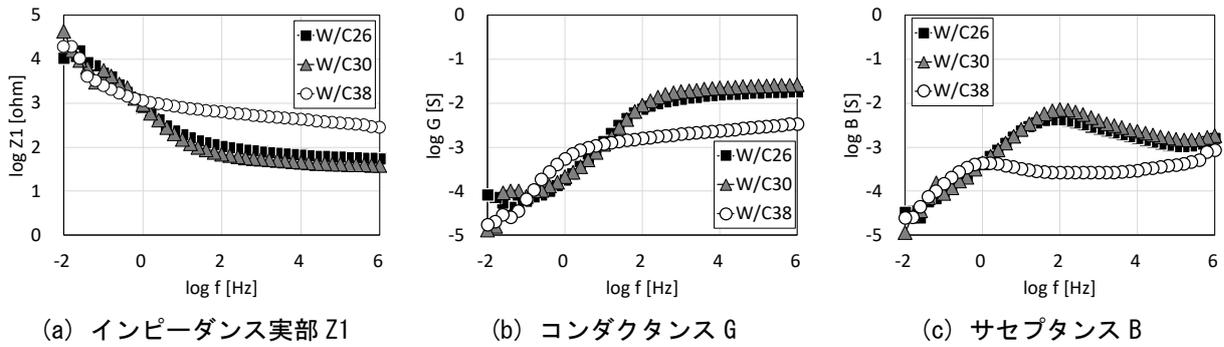


図7 抵抗成分に及ぼす W/C の影響

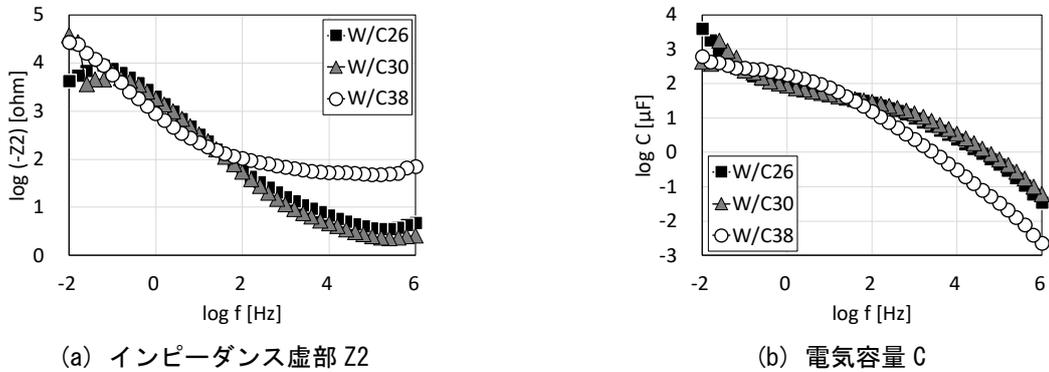


図8 キャパシタ成分に及ぼす W/C の影響

(実験調査によって得られた新しい知見)

本研究ではカーボンナノチューブを用いたセメントペーストのフレッシュ性状と電気化学的特性を検討し、以下の知見を得た。

- 1) カーボンナノチューブ混和セメントペーストの普及にはブリーディング低減が不可欠であるが、混和剤の種類や添加量により流動性およびブリーディング特性は管理できると考えられる。
- 2) 凝結遅延を防ぐためセメントに対する SP 剤の使用量を考慮する必要があるが、これと同時にカーボンナノチューブの分散性が SP 剤添加量に比例するかを今後検討する必要がある。

謝辞

本研究の実施に際して、島貿易株式会社よりカーボンナノチューブの提供を、立命館大学・井坂ひめな氏他多くの学生にはご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) 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
- 2) S.P. Shah, M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa: Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, US Patent 0229494A1, 2009
- 3) S.P. Shah, M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa: Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, US Patent 9499439B2, 2016
- 4) W. Nam, and H.K. Lee: Image Analysis and DC Conductivity Measurement for the Evaluation of Carbon Nanotube Distribution in Cement Matrix, International Journal of Concrete Structures and Materials, Vol.9, pp.427-438, December 2015

(発表論文)

- [1] 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, 投稿中