

ナノカーボンの添加がセメントモルタルの曲げ／圧縮強度に及ぼす影響

Influence of nanocarbons on bending / compressive strength of cement mortars

北見工業大学工学部社会環境工学科	〇正員	白川龍生 (Tatsuo Shirakawa)
同 地域共同研究センター		多田旭男 (Akio Tada)
同 工学部バイオ環境化学科		岡崎文保 (Noriyasu Okazaki)
同 工学部社会環境工学科	正員	井上真澄 (Masumi Inoue)
同 技術部	正員	岡田包儀 (Kaneyoshi Okada)
同 工学部社会環境工学科	正員	猪狩平三郎 (Heizaburo Igari)

1. 研究概要

ナノテクノロジーの研究で最も重要な領域の一つに、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーといったナノカーボン素材の応用技術がある。ナノカーボン素材は、それ自身の優れた性質に加え、既存材料にはない新たな性能を発現した複合材料を作製するためのフィラーとして、主に海外で注目を集めている¹⁾。

後述のように、海外では2010年以降、ナノカーボンとセメントの複合材料に関する研究事例が急増している。その多くはナノカーボンの添加によってセメントの機械的・電気的性質の改善を指向した研究であり、分散性や添加量を調整することによってこれらの性質を高めることが可能であることが記されている。しかしながら、供試体の作製方法や実験手順が実施主体によってそれぞれ異なっているなど、現時点で評価が確立された段階にあるとは言いがたい面が見受けられる。また実験結果についても、代表的な評価項目である曲げ／圧縮強度を例に挙げれば、ナノカーボン添加に伴い強度の増加が認められた研究報告がある一方、添加によって強度が低下したとの報告も見られる。このことは、この研究分野がまだ萌芽的段階にあることを示唆している。

筆者らは、ナノカーボンを添加した新たなセメント系複合材料を開発するにあたり、機能面で更なる付加価値を与えるための前提として、ナノカーボンの添加がセメント本来の物理的な強度特性、特に曲げ強度と圧縮強度を阻害しないことを確認することが重要と考え、これらの検証実験を行った。本報告では、前半に国内外の研究動向やナノカーボンの基本特性を整理し、後半はナノカーボンを添加したセメントモルタルの曲げ／圧縮強度試験結果について述べる。

2. 研究背景

2.1 国内外の研究動向

建設材料分野におけるカーボン素材の応用事例としては、代表的なものに炭素繊維があり、例えばトンネルの覆工コンクリートにおいて力学的効果を高める目的での使用実績があるが²⁾、ナノカーボン素材については国内では一部を除き研究事例が見当たらなかった³⁻⁵⁾。

一方、海外における研究事例を調査したところ、カーボンナノチューブ（またはカーボンナノファイバー）及びセメントをキーワードとする文献が31件、コンクリ

ートをキーワードとした場合は21件の論文が公表されている（JST 文献検索サービス JDreamII による調査、2010年12月10日現在）。うち2009年以降に発表された論文は、前者が17件、後者が12件であり、直近1～2年に発表された割合が過半数を占めている。このことから、海外ではこの研究分野が台頭している状況が窺える。特に米国と中国の件数が多く、米国に至っては、ナノテクノロジーベースのコンクリート材料調査の国家的なロードマップが示されている⁶⁾。

このうち、セメントの曲げ強度と圧縮強度について記述された論文は以下のようなものがある。

文献7では、表面処理を行った多層カーボンナノチューブを組み込んだセメント複合材料の機械的挙動と微細構造について記されており、結果としてセメント複合材の気泡径や空隙度が減少し曲げ／圧縮強度、破断点歪みなどの特性が向上したこと、ナノチューブ表面とセメントの間に高強度の結合が確認されている⁷⁾。文献8は界面活性剤を使用してナノカーボンの分散性を高めた溶液を使用したセメント複合材料についての記述があり、ここでも曲げ／圧縮強度及び電気伝導率の増加が報告されている⁸⁾。また文献9ではカーボンナノファイバーがナノスケールの隙間に架橋効果を与え、その結果、セメント複合材料の曲げ強度が著しく改善されたと報告されている⁹⁾。一方、文献10では、セメントペーストに多層ナノカーボンを混合した場合、曲げ強度は増大するが圧縮強度は低下する傾向が示されている¹⁰⁾。このことから、現段階では必ずしも一定の評価が確立された状況には至っていないものと推察される。

2.2 ナノカーボンの特徴

ナノカーボンが有する特徴としては、以下のようなものがある。複合材料の開発にあたっては、これらナノカーボンの特徴を生かすことが重要と思われる。

- (1) 電磁波吸収性能を有する。
- (2) 導電性が高い。
- (3) 熱伝導性が高い。
- (4) 機械的強度が高い。
- (5) 軽量である。
- (6) 線膨張率が低い。
- (7) ヤング率が高い。
- (8) 耐候性がある。

- (9) 浄化(吸着)性能を有する.
- (10) アスペクト比が高い.
- (11) 特有の凝集傾向がある.
- (12) サイズがナノスケールである.

2. 3 メタン直接改質技術によるナノカーボンの生成

カーボンナノチューブの代表的な合成方法は3種類あり、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学的気相成長法(CVD法)である. このうち化学的気相成長法は高効率で多層カーボンナノチューブを生成することができる一方、触媒となる物質(鉄など)が残存するなど純度が低く、電子デバイスなどハイテク用途には不向きである. しかしながら、カーボンナノチューブの基本特性である機械的強度・電磁波吸収性能・導電性を有しており、この性能を必要とする技術分野への応用が期待される. 本研究では当該品質の多層カーボンナノチューブに相当するナノカーボンを使用している. メタン直接改質は化学的気相成長法の一つで、メタンガス1モルを加熱炉内部の反応管に流入させ、ここで鉄などの触媒と高温で反応させることにより、2モルの水素と1モルのナノカーボン(多層カーボンナノチューブの基本特性を有するもの)を効率よく得る方法である¹¹⁾. この方法で生成されたナノカーボンのSEM写真を図-1(a)(b)に示す.

従来行われているメタンガスからの代表的な水素製造方法はメタン水蒸気改質である. この方法はメタンガス1モルに対し水蒸気2モルを用いて改質することにより、水素4モルを製造することができる. しかし同時にCO₂が1モル発生するという問題を有し、この処理が課題となる. メタン直接改質は従来型の水蒸気改質に比べ、製造される水素の量は1/2であるが、化学反応プロセス上は不要なCO₂が排出されないという長所があり、温暖化防止の観点から産業界で関心を集めている. 将来、水素エネルギー社会が実現するとナノカーボンが大量に生成される可能性があるため、現段階から需要の見込める建設材料への応用研究に着手することは有益である¹²⁾. 筆者らは建設材料へのナノカーボンの応用を指向し、これまでに有機材料としてアスファルトを、無機材料としてセメントをバインダーとした複合材料の開発を行っている^{4, 12, 13)}. 本研究ではこのうちセメントとの複合材料開発において不可欠な強度試験結果について述べる.

3. ナノカーボンを添加したセメントの強度試験

3. 1 試験方法

セメントの強度試験は、JIS R5201-1997「セメントの物理試験方法」に基づき実施した. ナノカーボンを添加する工程を除き、実験装置ならびに使用材料はJISに規定されたものを用いている.

ここで、セメントモルタルに添加するナノカーボンは上述のメタン直接改質技術によって製造されたものである. このナノカーボンとカテキンを含む緑茶飲料とを超音波で混合処理した溶液を準備し、普通ポルトランドセメント・標準砂と練り混ぜて4種類の供試体(0.0, 0.1, 0.2, 0.3vol%)を作製した(図-2). 緑茶飲料を用いた理由としては、水をはじめ各種溶媒に対し分散性が低い

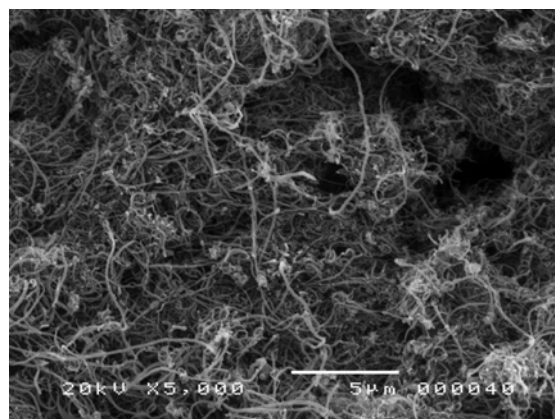


図-1(a) メタン直接改質によるナノカーボン(5000倍)

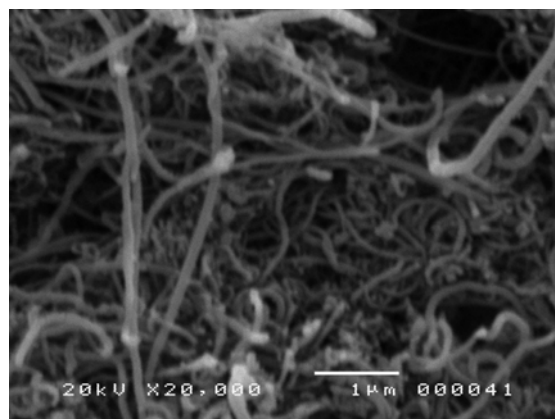


図-1(b) メタン直接改質によるナノカーボン(20000倍)



図-2 供試体作成に使用した材料

ナノカーボンが、緑茶飲料に含まれるカテキン類が有する多数の芳香環と引き合い、一方でカテキン類が水酸基をも保持しているため、水とも親和性があることが先行研究に記されていたからである¹⁴⁾. また、海外文献には界面活性剤を用いたナノカーボンの分散方法が記されているが⁸⁾, 通常、コンクリートに含まれるAE剤あるいは減水剤は全体積に対して添加量が微量であり、結果的に使用するナノカーボンの量はごく微かになると判断し、今回はカテキンを利用した分散方法について検討した.

3. 2 供試体作製時の所見

セメントモルタル供試体作製において、ナノカーボンの添加量の増加に伴い、モルタルペーストの粘性が増し、結果、機械練り用練混ぜ機のパドルの回転運動の抵抗が強くなった。この原因としては、ナノカーボンが微細のため、練り混ぜ時にセメントペーストを巻き込んでいる可能性が考えられる。実験時の所見より、JIS規格に基づく実験装置を使用した場合、ナノカーボンの添加量は0.3vol%程度が上限と推察される。

表面性状としては、ナノカーボンの添加量に応じて供試体の黒色の程度が増している。図-3は、図中左下の画像補正カラーチャートを使用し色調を補正している。

供試体作製の過程で確認された事項としては、相当量のカーボンが手袋に付着した点が挙げられる。これは、レイタンスにナノカーボン成分が含まれており、それが付着したものと思われる。実用化の段階にあたっては、何らかの表面処理を検討した方がよいと思われる。

3. 3 曲げ強度試験結果

材齢7日及び28日における曲げ強度試験の結果を表-1、ナノカーボン添加率との関係を図-4に示す。ナノカーボン添加量がセメントモルタルの曲げ強度に及ぼす影響は見られず、無添加セメントモルタルと同等の強度が得られた。

3. 4 圧縮強度試験結果

材齢7日及び28日における圧縮強度試験の結果を表-2、ナノカーボン添加率との関係を図-5に示す。曲げ強度試験と同様、ナノカーボンを添加しても強度面は阻害されず、無添加と同等の強度が得られた。

3. 5 硬化後の単位容積質量及び推定空隙量測定結果

硬化後の単位容積質量及び推定空隙量測定結果について、材齢7日のケースを表-3(a)、材齢28日のケースを表-3(b)に示す。強度試験に用いた硬化モルタルの単位容積質量及び推定空隙量測定の結果、いずれのケースも強度に大きく及ぼす空隙量の違いは見られなかった。バイブレータによって120秒間の振動を与えた結果、大部分の空気が抜けたものと考えられる。



図-3 作成した供試体（上から 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 vol%）

表-1 曲げ強度試験結果

供試体番号 Vol%	材齢: 7日			材齢: 28日			強度増加率 %
	表乾質量 g	曲げ強度 N/mm ²	平均曲げ強度 N/mm ²	表乾質量 g	曲げ強度 N/mm ²	平均曲げ強度 N/mm ²	
0.0-1	589.3	7.722	7.68	589.3	8.775	8.62	12.2
0.0-2	588.7	7.605		588.7	8.424		
0.0-3	588.7	7.722		588.7	8.658		
0.1-1	593.7	7.722	7.92	593.7	8.658	8.97	13.3
0.1-2	596.3	7.839		596.3	9.126		
0.1-3	594.7	8.190		594.7	9.126		
0.2-1	591.7	7.254	7.45	591.7	8.658	8.70	16.8
0.2-2	595.6	7.605		595.6	9.009		
0.2-3	593.9	7.488		593.9	8.424		
0.3-1	593.1	7.488	7.37	593.1	7.956	8.62	16.9
0.3-2	589.5	7.371		589.5	9.009		
0.3-3	589.8	7.254		589.8	8.892		

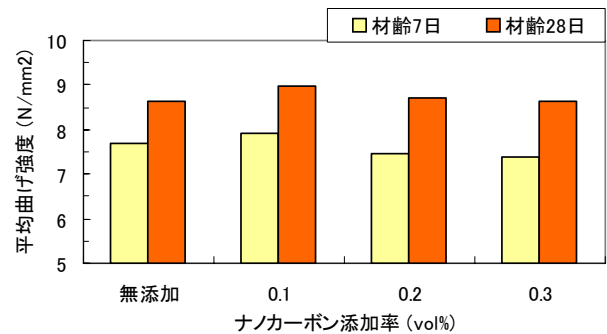


図-4 ナノカーボン添加率と平均曲げ強度の関係

表-2 圧縮強度試験結果

供試体番号 vol%	材齢: 7日		材齢: 28日		強度増加率 %
	圧縮強度 N/mm ²	平均圧縮強度 N/mm ²	圧縮強度 N/mm ²	平均圧縮強度 N/mm ²	
0.0-1-1	35.50	39.1	46.88	49.1	25.7
0.0-1-2	38.88		48.50		
0.0-2-1	40.50		52.38		
0.0-2-2	40.75	42.8	48.50	52.8	23.4
0.0-3-1	39.63		50.63		
0.0-3-2	39.25		48.00		
0.1-1-1	44.38	42.8	52.13	52.8	23.4
0.1-1-2	42.50		53.13		
0.1-2-1	43.00		54.63		
0.1-2-2	43.75	39.8	53.00	50.6	27.1
0.1-3-1	43.75		54.13		
0.1-3-2	39.25		49.75		
0.2-1-1	35.25	39.8	50.75	50.6	27.1
0.2-1-2	39.38		48.38		
0.2-2-1	41.13		47.75		
0.2-2-2	38.63	42.3	52.75	50.5	19.3
0.2-3-1	41.75		51.25		
0.2-3-2	42.75		52.75		
0.3-1-1	42.25	42.3	49.75	50.5	19.3
0.3-1-2	—		50.50		
0.3-2-1	42.50		50.75		
0.3-2-2	44.00	42.3	51.75	50.5	19.3
0.3-3-1	43.13		48.50		
0.3-3-2	39.63		51.63		

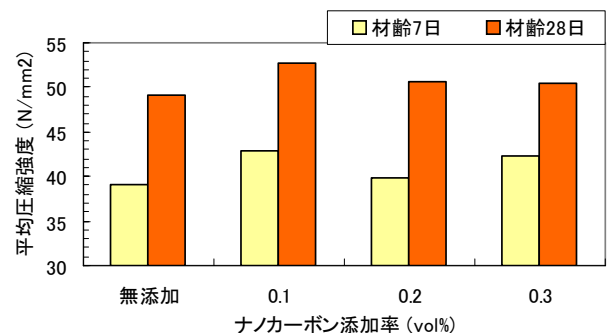


図-5 ナノカーボン添加率と平均圧縮強度の関係

表-3(a) 単位容積質量・推定空隙量(材齢7日)

材齢7日

供試体番号 vol%	表乾質量 g	水中質量 g	単位容積質量 kg/m ³	標準偏差 kg/m ³	変動係数 %	平均単位容積質量 kg/m ³	単位容積質量 空隙率 kg/m ³	予想空隙率 %
0.0-1	587.0	328.0	2266					
0.0-2	588.6	329.9	2275					
0.0-3	586.8	329.3	2279	5.219	0.23	2273	2304	1.32
0.1-1	594.9	336.4	2301					
0.1-2	596.5	337.1	2300					
0.1-3	593.1	335.1	2299	1.061	0.05	2300	2304	0.16
0.2-1	586.6	330.8	2293					
0.2-2	584.0	328.9	2289					
0.2-3	588.1	331.5	2292	1.621	0.07	2291	2303	0.52
0.3-1	586.0	329.9	2288					
0.3-2	580.0	326.1	2284					
0.3-3	580.3	326.5	2286	1.556	0.07	2286	2303	0.73

表-3(b) 単位容積質量・推定空隙量(材齢28日)

材齢28日

供試体番号 vol%	表乾質量 g	水中質量 g	単位容積質量 kg/m ³	標準偏差 kg/m ³	変動係数 %	平均単位容積質量 kg/m ³	単位容積質量 空隙率 kg/m ³	予想空隙率 %
0.0-1	589.3	332.8	2297					
0.0-2	588.7	332.3	2296					
0.0-3	588.7	332.0	2293	1.710	0.07	2296	2304	0.36
0.1-1	593.7	336.0	2304					
0.1-2	596.3	337.9	2308					(-0.04)
0.1-3	594.7	336.4	2302	2.233	0.10	2305	2304	0.00
0.2-1	591.7	334.6	2301					
0.2-2	595.6	336.9	2302					
0.2-3	593.9	335.8	2301	0.515	0.02	2302	2303	0.08
0.3-1	593.1	334.6	2294					
0.3-2	589.5	332.5	2294					
0.3-3	589.8	332.5	2292	0.893	0.04	2293	2303	0.42

3. 6 ナノカーボン添加供試体に発現した新たな機能

今回作製したナノカーボン添加供試体に対し、高周波出力 500W の家庭用電子レンジを用いてマイクロ波を 60 秒間照射した。その結果、ナノカーボンの添加量に応じて表面温度が高くなり、電磁波吸収性の発現が認められた。また供試体底部を温度 373K に設定したセラミックホットプレートで加熱し、供試体上部における表面温度推移を計測したところ、差は僅かながら、添加量に応じ表面温度が高くなる傾向がみられた。このことから、ナノカーボンが熱伝導性を高める効果を有することも認められた。結果の詳細は文献 4 に記している⁴⁾。

4. まとめと今後の課題

以上の結果を整理すると、ナノカーボンの添加は今回の添加量(0.0, 0.1, 0.2, 0.3 vol%)であれば、セメントモルタル本来の曲げ強度及び圧縮強度を阻害しないことが確認された。今回の添加量を重量%で表すと、順に 0.0, 0.042, 0.084, 0.125 wt%である。これは先行研究のうち強度増加した事例と比べると同程度かやや少ない量である⁷⁻⁹⁾。このことから、本実験と同程度の使用量であれば、強度面は従来レベルを維持しつつ、2. 2 節に記したナノカーボンの有する特徴を生かした 3. 6 節のような複合材料を開発可能と思われる⁴⁾。

今後の課題としては、供試体作製時に得られた所見より、ナノカーボンの分散技術の検討、それに伴うフレッシュコンクリートのワーカビリティの改善、及び表面処理方法の改善が挙げられる。ナノカーボン自体の更なる高機能化も望まれる。

謝辞

本研究に関する実験にご協力頂いた、北見工業大学大学院生・岩橋知之氏、ならびに北見市役所・奈良琴美氏(研究当時: 北見工業大学学生)に謝意を表します。

参考文献

- 例えば, MANZUR, T. and YAZDANI, N: Strength Enhancement of Cement Mortar with Carbon Nanotubes Early Results and Potential, *Transportation Research Record*, No.2142, pp.102-108, 2010.
- 例えば, 朝倉俊弘ほか: 炭素繊維シートの剥落防止効果に関する研究, コンクリート技術シリーズ, No.28, pp.II.61-II.67, 1998.
- 沼田菜苗, 鳴海史高, 亀山紘: ナノカーボンセメント混成複合材料の電気特性, 化学系学協会東北大会プログラムおよび講演予稿集, Vol.2006, p152, 2006.
- 白川龍生ほか: 副次産物として得られる高機能ナノカーボンを用いたモルタル供試体の開発, 土木学会年次学術講演会講演概要集 V 部, Vol.65, pp.949-950, 2010.
- 梶原祥: ナノカーボンセメント融雪システム, 電気設備学会誌, Vol.30, No.11, 898-901, 2010.
- BIRGISSON, B. *et al.*: American Road Map for Research for Nanotechnology-Based Concrete Materials, *Transportation Research Record*, No.2142, pp.130-137, 2010.
- LI, G.Y., ZHAO, X. and WANG, P. M.: Mechanical Behavior And Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Carbon*, Vol.43, No.6, pp. 1239-1245, 2005.
- LUO, J., DUAN, Z. and LI, H.: The Influence of Surfactants on the Processing of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Reinforced Cement Matrix Composites, *Physica Status Solidi (a) - Applications and Materials Science*, Vol.206, No.12, pp.2783-2790, 2009.
- METAXA, Z.S. *et al.*: Carbon Nanofiber-Reinforced Cement-Based Materials, *Transportation Research Record*, No.2142, pp.114-118, 2010.
- DUAN, Z. and LUO, J.: Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on The Vibration-Reduction Behavior of Cement, *Proc. SPIE*, Vol.6423, No.1, pp.64230R1-6, 2007.
- 多田旭男, 岡崎文保: 応用を視野に入れたメタン直接改質技術, 触媒, Vol.50, No.2, pp.193-194, 2008.
- 白川龍生ほか: 水素製造時に副次的に得られる高機能ナノカーボンを用いた建設材料の開発, 土木学会地球環境工学論文集, Vol.18, pp.81-88, 2010.
- 白川龍生ほか: 高機能ナノカーボン-樹脂コンポジット材料による面状発熱体の開発, 土木学会北海道支部論文報告集, Vol.66(CD-ROM), No.E-11, 2010.
- Nakamura, G. *et al.*: Green Tea Solution Individually Solubilizes Single-walled Carbon Nanotube, *Chemistry Letters*, Vol.36, No.9, pp.1140-1141, 2007.