

カーボンナノチューブのセメントペースト中への分散状況の 定量評価に関する検討

Quantitative Evaluation of Carbon Nanotubes Dispersion in Cement Paste

福山智子¹・金侖美²・山田悠二³・田中章夫⁴

Tomoko Fukuyama, Yunmi Kim, Yuji Yamada and Akio Tanaka

¹立命館大学准教授 理工学部建築都市デザイン学科 (〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1)

Assoc.Professor, Dept. of Architecture and Urban Design, College of Science and Engineering, Ritsumeikan University

²立命館大学助教 総合科学技術研究機構 (〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1)

Assistant Professor, Research Organization of Science and Technology, Ritsumeikan University

³福岡大学助教 工学部 (〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈8-19-1)

Assistant Professor, Faculty of Engineering, Fukuoka University

⁴日本工業大学助教 建築学部 (〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1)

Assistant Professor, Architecture and Building Engineering Major, Nippon Institute of Technology

Carbon nanotubes (CNTs) are used for concrete reducing cracks and increasing strength and sensors for traffic monitoring. However, since CNTs tend to agglomerate in water, CNT must be dispersed sufficiently and homogeneous to use CNT economically and effectively. However, it is difficult to grasp the dispersion condition of CNTs in water visually. In this present study, we considered methods to quantify CNT dispersion status in water and cement paste by image analysis and showed that percentage of CNTs black area represents dispersion condition in water.

Keywords: Carbon Nanotube, Dispersion

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化診断を高度化させるためには、コンクリート表面に現れないひび割れ、歪みを把握する必要がある。特に歴史的構造物では構造物本来の姿を保つことが補修するうえで重要となるため、外観を変化させるような大規模な修復を行うことが難しい。したがって、劣化の兆候を早期に検出し劣化を抑制することが重要であり、そのための高度な劣化診断技術の開発が求められる。

これに対し、著者らはカーボンナノチューブ (CNT) をコンクリートに混和して構造物の補修などに使用することでコンクリート自体を圧電センサとみなし、載荷に伴う起電力とひずみの相関から剛性変化を把握して微細なひび割れや歪みを検出する手法を提案し検討を行っている。

ここで、CNTは優れた強度、熱伝導率、導電性などを有する材料であり、コンクリート分野においても混和による機能付与¹⁾が検討されている。ひび割れ低減や強度増進のほか、その圧電性により対象の変形の測定が可能であり交通モニタリングのセンサなどとしての利用が増加傾向にある²⁾。

以上のような経緯から、本研究では、CNT混和コンクリートを歴史的構造物の補修材料として活用し、非破壊のセルフセンシング機能を付与することで構造物の長寿命化を図ることを最終的な目的としている。しかし、CNTを混和したセメント系材料の作製にはいくつかの課題がある。特に、CNTは水中凝集性が有す

るため、セメントへの混和の際は凝集したCNT同士の隙間に超音波印加を用いて界面活性剤を浸透させたり、超音波のキャビテーション作用により事前に練混ぜ水中で分散させるなどの操作が必要があるとされる<sup>例え、
3)5)</sup>。これはCNTによる機能付与にCNTの分散状況が影響するためであり、例えば導電性については内部におけるCNTの連続性（パーコレーション閾値⁶⁾）が関わっている。

以上のように、CNTを経済的あるいは効果的に使用するためには、その十分かつ均質な分散が重要である。しかし、水中に分散させたCNTの分散状況の把握が目視では困難という点が課題として挙げられる。

よって、本報では、CNT分散状況を適切に把握するために水中とセメントペースト中でのCNT分散状況の画像解析による定量化について検討する。

2. カーボンナノチューブの水中分散に関する検討

(1) 実験概要

CNTをセメント系材料に混和する場合、練混ぜ水中にCNTを事前に分散する必要があることから、まずはCNTの水中分散に対して高性能AE減水剤（SP剤）と超音波印加が及ぼす影響を確認した。

表1は作製するCNT水溶液の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。筆者らは既往研究の調合を参照してこれまでに実験的検討を行ってきているが、この際の調合⁷⁾はW/CNTが9000未満、CNT/SPが20以上であり、液体に対しCNTが過剰であること、SP剤の過剰添加はセメント系材料の分離を引き起こすため低減する必要があることといった結果が得られている。これに対し、本報においては液体に対し相対的に少ないCNT量を用いることで、CNTの分散状況の把握に関する検討を行うこととした。

超音波処理については、処理有りは材料をビーカーに入れた上で液中に装置を挿入（写真1）し、超音波（定格600W、発振周波数19.5kHz±0.5kHz、0.35MPa）を30分印加した後に観察に供した。なお、CNT水溶液の温度上昇と蒸発を防ぐため、印加中は写真2のようにビーカーを氷冷している。これに対し処理無しでは、材料をボトルに入れて60秒手で振とうし、水平な場所に静置して観察に供した。

(2) 実験結果とその考察

写真3は、SP剤を添加しないシリーズ1-1の調合における超音波処理有無の影響を示したものである。超音波無しの場合には5分後にはCNTが沈殿したが、超音波有りでは目視の範囲では水中全体にCNTが分散し、72時間後もこの状態を維持した。これに対し、写真4は、SP剤を添加したシリーズ1-2（シリーズ1-1に比べてW/CNTが大きい）の調合における超音波処理5分後、72時間後の様子を示したものである。SP/CNT0%のものは5分では多少の分散が見られるが、72時間後に沈殿していることが目視で確認できる。

表1 CNT水溶液の調合（シリーズ1）

シリーズ名	W/CNT [%] ^{*1}	CNT/SP [%] ^{*1}	W [kg/m ³]	CNT [kg/m ³]	SP [kg/m ³]	超音波処理
シリーズ 1-1 超音波の影響	20,000	0	923	4.62	0.00	有
						無
シリーズ 1-2 SP剤と超音波の影響	799,200	0	998	0.12	0.00	有
		1.2			9.98	
		2.4			4.98	

CNT：カーボンナノチューブ（直径：5-10 nm、密度 0.06 g/cm³、表面積 2,352,800 cm²/g）

SP：ポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤，*1：質量パーセント

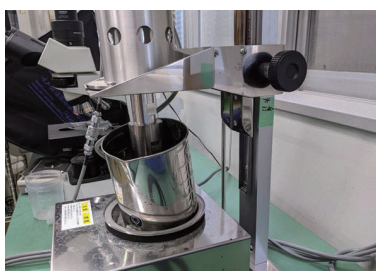


写真1 超音波印加の様子



写真2 氷冷の様子

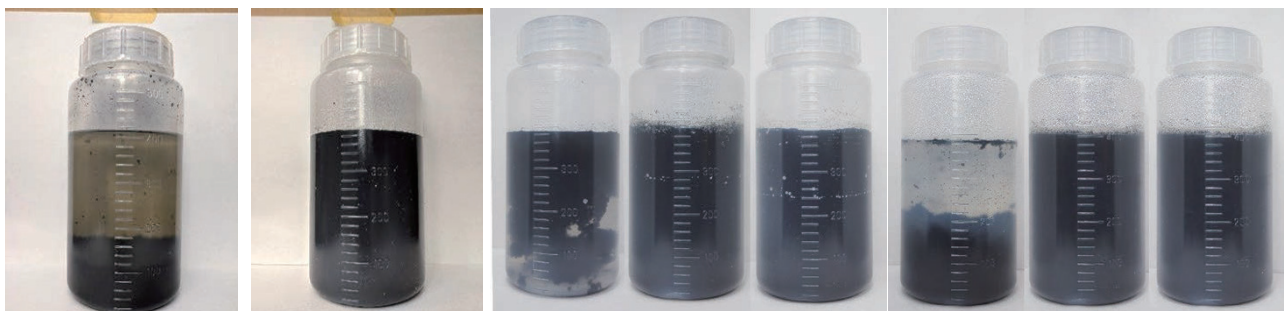


写真3 超音波処理の影響
 (a) 超音波無し (b) 超音波有り
 写真4 SP剤+超音波処理の影響 (CNT/SP)
 (1) 0% (2) 2.4% (3) 1.2%
 (a) 5分後 (b) 72時間後

以上の結果より、写真3では超音波を印加した場合にはSP剤を添加しなくても分散が維持できているように見えるが、CNTが液体に対して相対的に少ない場合にはCNTの凝集が目視で確認できる（写真4）ことがわかった。このことから今回使用した材料・機器の範囲では、CNTの水中分散にSP剤と超音波処理の双方が必要であるとの結論にいたった。

3. カーボンナノチューブの水溶液中への分散状況の定量化

(1) 実験と画像解析の概要

前述のとおり、セメント系材料にCNTを混和する際にはCNTの凝集を防ぐため事前に水中に分散させる必要があるが、2章の検討から明らかのように、CNTを分散した水溶液は黒色に懸濁し分散状況を目視で定量的に評価することが困難であった。本章では、水中へのCNT分散状況の画像解析による定量化を試みる。

表2は試験体の調合と検討項目を示したものである。各調合1体の作製とした。超音波印加時間（シリーズ2-1）、CNT/SP（シリーズ2-2）の影響について検討する。なお、シリーズ2-2については超音波印加時間を60分に固定する。

500mLビーカーに入れた水にCNTを添加して超音波処理した後10mlスポイトで水溶液を採取した。シリーズ2-1については水溶液の上（水面）、シリーズ2-2については上、中（φ92mmの500mLに入った270mL程度の溶液の高さ方向中間地点）、下層（ビーカーの底面）からそれぞれ採取し、別々のシャーレに試料を入れることとした。φ10mmのシャーレに入れた試料を真上から撮影し、得られた画像を解析に供した。

撮影した画像は画像ソフトにより白黒2値化処理を行った上で黒の面積をCNTとして黒色割合を評価した。

表2 CNT水溶液の調合（シリーズ2）

シリーズ名	試験体名	W/CNT [%]*1	CNT/SP [%]*1	W [kg/m ³]	CNT [kg/m ³]	SP [kg/m ³]
シリーズ2-1 超音波印加時間の影響	5分	270,000	0.33	993.865	0.368	110.429
	30分					
	60分					
	70分					
シリーズ2-2 CNT/SPの影響	CNT/SP0.3	266,700	0.30	993.790	0.373	124.084
	CNT/SP0.4	275,000	0.40	993.976	0.361	90.361
	CNT/SP0.5	280,000	0.50	994.083	0.355	71.006

CNT：カーボンナノチューブ（直径：10-20 nm，密度 0.06 g/cm³，表面積 2,271,300 cm²/g）

SP：ポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤，*1：質量パーセント

(2) 実験結果とその考察

写真5は、水中でのCNTの分散状況を示したものである。シリーズ2-1（写真5(a)）では超音波印加時間の増加に伴い黒色部分が増加している。これは、ビーカーに入ったCNT水溶液からスポイトで試料を採取する際、分散状況が低い場合はCNTが凝集するため採取されるCNT量が少なく、長時間の超音波印加の場合には水中に分散したCNTが採取されたためと考えられる。ただし、印加時間が70分の場合写真6に示すように水溶液が黒く懸濁して個々のCNTの視認が困難になり、超音波印加時間60分以下の試験体と比較した外観が著しく異なったため、以降の検討では除外することとした。シリーズ2-2（写真5(b)）は目視の範囲では各試験体間で大きな差異は見られず、CNTに対して一定量以上のSP剤が用いられている場合は分散状況に大きな変

化が生じないと考えられる。

シリーズ2-1と2-2の画像から算定した黒色割合を図1に示す。シリーズ2-2については上中下各層の黒色割合から全体の平均を算出した。超音波印加時間が長くなるほど黒色の割合が大きいのにに対し、CNT/SPについては3試料間で類似した値を示しており、写真5の結果と直感的な一致がみられる。

図2は目視ではほぼ同一の傾向を示したシリーズ2-2の3試験体について、上中下の黒色割合（高さ方向の分布）を示したものである。上中下の分布に対する標準偏差は、CNT/SP0.3は3.4、CNT/SP0.4は0.50、CNT/SP0.5は9.1となっており、大きい標準偏差は上中下各層でのばらつきも大きいということを意味する。CNT/SP0.5はSP剤に対してCNTが多いためばらつきが大きくなったと考えられる。

以上の結果より、ピーカーのように容器に対して多量のCNT水溶液が入っているバルクの状態では分散状況の評価が困難であるが、少量をシャーレなどに広げて観察することで分散状況の傾向をつかむことができると考えられる。ただし、採取位置の選定やスポイト以外の採取方法など、系全体の状況を代表する試料の選定方法については妥当性の検証が必要である。

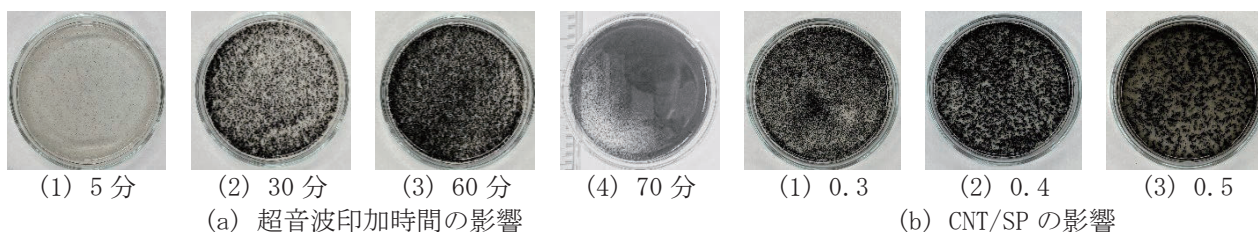


写真5 水中でのCNT分散状況



写真6 超音波印加70分の水溶液の外観

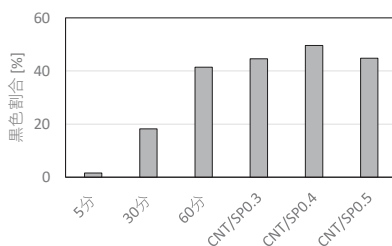


図1 黒色割合による分散状況の評価

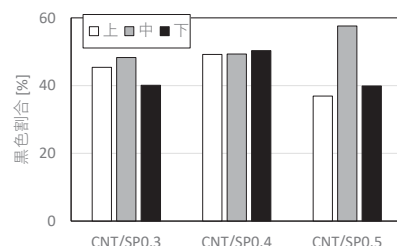


図2 高さ方向の黒色割合

4. カーボンナノチューブのセメントペースト中への分散状況の定量化

(1) 実験の概要

表3はセメントペースト試験体の調合を示したものである。CNTの発色を明確にするためにセメントはホワイトセメントを用いた。試験体の形状はφ100mm×50mmの円柱であり、各調合1体を作製した。打設後1日で脱型し、円柱試験体の円の中央から高さ方向の断面が出るようにカットし、断面を研磨機で水研ぎしたのちカラーチャートと試験体を同時に撮影した画像を解析に供した。

(2) 画像解析の概要

当初計画では水中への分散実験と同様に黒色割合でCNT分散状況の評価する予定であったが、セメントにCNT水溶液を混和したセメントペーストではCNTの粒子は目視で確認できず、そのかわりにCNTの影響と考えられる灰色の変色が得られたので、分散状況評価には画像の濃淡を利用することとした。撮影した画像をカラーチャートを基準にしてグレースケールに変換して画像の明るさの傾向を表すヒストグラムを取得した。ここでいうヒストグラムは、縦軸がピクセルの数を、横軸がピクセルの色の明るさ（0-255）のレベルを表す。このヒストグラムから平均と標準偏差が得られる。以下の①②③④の考えに基づき、平均が小さくなるほど画像は黒く、大きくなるほど白い傾向を示すといえることから、平均を濃淡の程度、標準偏差をCNT分散による濃淡のばらつきを示す指標として用いた。

① 明るい画像：ヒストグラムが明るい側に偏っているため平均値が大きくなる。

- ② 暗い画像：ヒストグラムが暗い側に偏っているため平均値が小さくなる。
- ③ 高コントラスト画像：ピクセルに中間色がほぼなく明るい側と暗い側に集中する。標準偏差が大きい。
- ④ 低コントラスト画像：ピクセルが中間色に集中し、明るい側と暗い側にない。標準偏差が小さい。

表3 セメントペースト試験体の調合 (シリーズ3)

検討項目		W/CNT [%]	CNT/SP [%]	SP/C [%]	W/C [%]	W [kg/m ³]	C [kg/m ³]	CNT [kg/m ³]	SP [kg/m ³]
3-1 超音波印加時間の影響	5分	306,250	1.6	0.70	34.3	517.87	1509.84	0.169	10.57
	30分								
	60分								
3-2 CNT/SPの影響	CNT/SP1.60	300,000	0.80	1.40	33.6	512.72	1525.97	0.171	21.36
	CNT/SP0.80	293,750	0.53	2.10	32.9	507.46	1542.45	0.173	32.39
	CNT/SP0.53	287,500	0.40	2.80	32.2	502.08	1559.28	0.175	43.66
	CNT/SP0.40	281,250	0.32	3.50	31.5	496.58	1576.49	0.177	55.18
	CNT/SP0.32								

C：セメント (密度 3.15g/cm³)

CNT：カーボンナノチューブ (直径：10-20 nm, 密度 0.06 g/cm³, 表面積 2,271,300 cm²/g)

SP：ポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤

(3) 実験結果と考察

写真7はセメントペーストをカットした断面の画像をカラーチャートにより色調補正したものであり、これらの画像を解析に用いた。シリーズ3-1については目視の範囲では黒色分布について大きなばらつきは見られなかった。シリーズ3-2については、写真7(f)(g)(h)について水みちやブリーディングと考えられる色のばらつきがみられた。写真8はシリーズ3-2でブリーディングが生じていた3種の試験体 (写真7(f)(g)(h)) の打設面付近を拡大したもので、上部 (図中上が打設方向) の赤い丸で囲んでいる範囲に黒色の横帯が目視で確認できた。これは、粉体に対し過剰なSP剤の影響により見かけ密度の軽いCNTがブリーディングと共に浮上したためと考えられる。

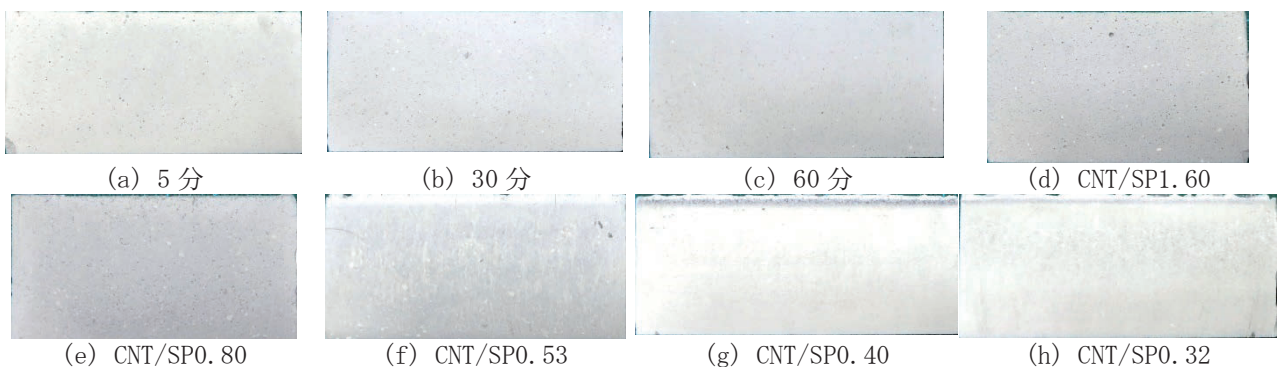


写真7 セメントペースト中でのCNT分散状況

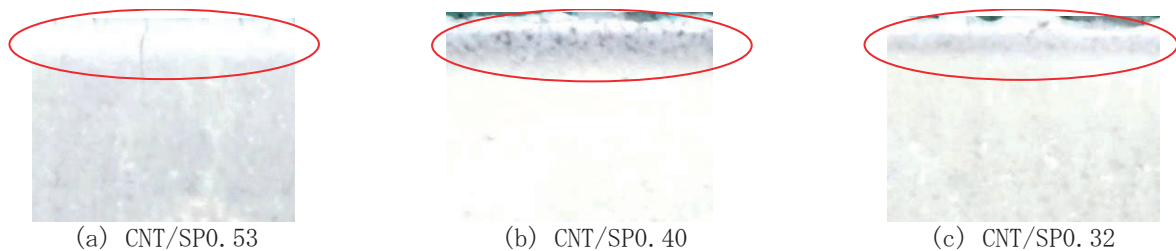


写真8 打設方向上部拡大図

図3はセメントペーストの画像から得られた光量に基づく濃淡指標 (平均と標準偏差) を示したものである。なお、ここで示す値はカットにより得られる2つの断面の測定値平均から得ている。4章2節①②で述べたように、図3(a)については数値が小さいほど暗い (黒い) 試験体であることを意味するが、パラメータに関する明確な傾向がみられない。これについては、セメントペーストにCNTを混和した場合、水中分散とは異なり個々のCNTの粒子の確認が困難であることのほかに、前掲写真6に示すように超音波印加により水溶液自体の色が黒になる場合がありセメントに混和するとセメントペーストも黒色化する、といった2つの理

由が考えられるが、今後の検証を要する。これに対し図3(b)については、シリーズ3-2、特に写真8のようにブリーディングによるCNTの浮上りが生じた試験体については標準偏差が大きく、4章2節③④で述べたように白と黒のコントラストが大きいことがわかる。これはCNTが上部に集中したためであると考えられる。

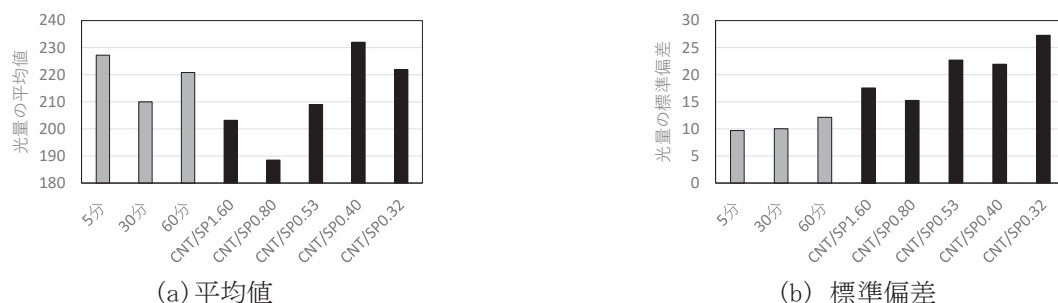


図3 濃淡によるCNT分散状況の評価

5. まとめ

本研究では水とセメントペーストへのCNT分散状況の画像評価に関して検討を行い、以下の成果を得た。

- 1) CNTの分散には超音波印加と高性能AE減水剤を組み合わせるの効果が高い。
- 2) CNTの分散には超音波印加時間の影響がある。
- 3) 水中でのCNT分散状況の把握には少量の試料を採取して撮影した画像の解析によりある程度の定量化が可能である。しかし、セメントペースト中の場合には微細なCNTを粒子として画像認識できないため、本報で検討した手法では分散状況の評価するのは困難であった。

謝辞：本研究は、前田記念工学振興財団、日本コンクリート工学会、服部報公会の助成を受けて実施された。また、本研究の実施に際して、島貿易株式会社よりCNTの提供を、立命館大学・森井智月氏、小瀬廉氏他多くの学生に実験協力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 白川龍生ほか：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) 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，コンクリート工学，56(12)，pp.1026-1030，2018.12
- 3) Sung-Hwan Jang et al.: Influence of Carbon Nanotube Clustering on Mechanical and Electrical Properties of Cement Pastes, Materials, 9(4), 220, 2016.
- 4) S.P. Shah et al.: Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, US Patent 0229494A1, 2009.
- 5) S.P. Shah et al.: Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials, US Patent 9499439B2, 2016.
- 6) Lining Wang, Farhad Aslani: Development of self-sensing cementitious composites incorporating CNF and hybrid CNF/C, Construction and Building Materials, Vol.273, pp.1-19, 2021.3
- 7) 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学術講演梗概集，pp.95-96，2019.7