

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題	酸化グラフェン添加によるコンクリートの性能変化に関する検討
Title	Effect of graphene oxide nanosheets on properties of concrete
著者	島崎未緒, 坂本亮, 千々和伸浩
Author	Mio Shimazaki, Ryo Sakamoto, Nobuhiro CHIJIWA
出典	コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol. 22, , pp. 91-96
Citation	, Vol. 22, , pp. 91-96
発行日 / Issue date	2022, 10
権利情報 / Copyright	著作権は公益社団法人日本材料学会が保有しています。 Copyright(c) 2022 The Society of Materials Science , Japan
Note	このファイルは著者（最終）版です。 This file is author (final) version.

島崎 未緒*1, 坂本 亮*2, 千々和 伸浩*3

Effect of Graphene Oxide Nanosheets on Properties of Concrete

Mio SHIMAZAKI*1, Ryo SAKAMOTO*2, Nobuhiro CHIJIWA*3

要旨：酸化グラフェンを添加したコンクリートの性質の変化を確認した。添加により圧縮強度は最大で16%上昇し、Cl-浸透速度はわずかに減少した。これらの変化は緻密化によるもので、密度や細孔構造の変化から緻密化が確認できた。緻密化の原因として、酸化グラフェンの保水性によってセメントペースト中の水が分散された可能性が考えられる。収縮特性には大きな変化は見られなかったが、これは収縮に影響を与える範囲の細孔量に変化がなかったためと考えられる。酸化グラフェンの添加はASRの進行には影響しなかった。またジオポリマーへの酸化グラフェンの添加は、フレッシュ性状、硬化速度、強度いずれにも変化をもたらさなかった。

キーワード：酸化グラフェン、圧縮強度、収縮、ASR、塩分浸透、細孔分布、ジオポリマー

1. はじめに

近年、ナノテクノロジーの発展に伴い、コンクリートへのナノ材料の添加が注目され始めている。ナノ材料とは一般的に粒径が1nmから100nmほどのものをいう。酸化グラフェン(GO)は炭素系ナノ材料の一種で、厚さ1nm以下、面方向は100nm以上の2次元シート構造となっている。sp²結合炭素による六角形格子を基本とし、酸素系官能基が修飾している。官能基により親水性を有している。

GOの添加によるセメント系材料の強度特性をはじめとする性質の変化についてはいくつか研究がなされており¹⁾、モルタルに対する添加では圧縮強度が最大で78%上昇するという報告²⁾もある。しかしGO添加による効果については研究報告ごとにばらつきがあり、統一的な見解が構築されるには至っていない。更にコンクリートに対する添加効果に関しては、研究事例が極めて少ない状況にある。

本研究ではセメントコンクリート及びセメントモルタルを対象に、GO添加の効果を検証した。強度特性に加え、アルカリ骨材反応(ASR)抵抗性や物質移動抵抗性といった側面に関しても実験的に検討し、添加効果を多面的に評価する。さらに、ジオポリマーモルタルに対する添加の効果について、フレッシュ性状、硬化速度、圧縮強度の観点から分析を行う。

2. 配合と養生条件

本研究で使用したセメントコンクリート、セメン

トモルタルの配合を表-1から表-5に示す。分散性を確保するためGOは水溶液状のものを使用した。固形分濃度は約1%、C/O比は2.0である。GOの平均粒径はコンクリートに添加したもので3.7 μ m(粒径範囲0.26~15.2 μ m)、モルタルに添加したもので2.56 μ m(粒径範囲0.13~7.69 μ m)であり、ろ過により取り除くことができる。

コンクリートに対するGO添加量は、既往文献で十分に効果がみられる例が多かったことから、0.00%、0.03%、0.05%とした。W/C=0.3のコンクリートについては、7日目までの20°C封緘養生後、A~Cのグループごとに異なる条件で養生してから試験を行った。グループAは28日封かん養生した後に20°C水中養生したもの、グループBは20°C封かん養生を継続したもの、グループCは7日以降に20°C60%RHで気中養生したものである。W/C=0.5で反応性骨材を用いたコンクリートについては、7日封かん養生後40°Cの水中養生とした。これをグループDとする。

セメントモルタルには3つのグループを設けた。グループM1ではGO添加量による変化とともに、GOをろ過によって取り除いた溶媒を加えることで溶媒の影響を確認した。この時のGO添加量はセメント重量に対し0.00%、0.05%、0.10%の3水準とした。グループM2は化学混和剤を用いないモルタルである。適度なフレッシュ性状を得るため水セメント比を0.5とし、GO添加による変化を観察しやすく

*1 東京工業大学環境・社会理工学院土木・環境工学系 修士課程
 *2 東京工業大学環境・社会理工学院土木・環境工学系 博士課程
 *3 東京工業大学環境・社会理工学院土木・環境工学系 准教授

表-1 配合表 (コンクリート W/C=0.3 グループ A, B, C)

供試体名	W/C [%]	s/a [%]	GO置換率 [%]	単位量 [kg/m ³]							
				W		C	S	G	SP	GO	
				うちGOaq							
0			0	171	0.0						0
3	30	48	0.03	167	16.2						0.167
5			0.05		27.0		557	778	840	5.57	0.278

W:水 S:砕砂 G:砕石
 C:普通ポルトランドセメント
 SP:高性能 AE 減水剤
 WR:減水剤
 GO:酸化グラフェン

表-2 配合表 (コンクリート W/C=0.5 グループ D)

供試体名	W/C	s/a [%]	GO置換率 [%]	単位量 [kg/m ³]									
				W		C	S	G (反応性)	SP	WR	アルカリ (NaOH)	GO	
				うちGOaq									
0			0	0.0								0	
3	0.5	42	175	0.03	350	851	919	4.20	1.05	10.4		0.105	
5				0.05							17.0		0.175
N0				0							0.0		0

表-3 配合表 (モルタル グループ M1)

供試体	GOaq量 GO置換率 [%]	単位量 [kg/m ³]					
		W		C	S	SP	GO
		うちGOaq					
1-CM	0	250	0	835	1167	7.52	0
1-G5	0.05	250	38.96	835	1167	7.52	0.418
1-G10	0.1	250	77.92	835	1167	7.52	0.835
1-N5	0.05	250	38.96	835	1167	7.52	0
1-N10	0.1	250	77.92	835	1167	7.52	0

表-4 配合表 (モルタル グループ M2)

供試体	GO置換率 [%]	単位量 [kg/m ³]				
		W		C	S	GO
		うちGOaq				
2-CM	0	279	0	557	1325	0
2-G10	0.1	279	51.99	557	1324	0.557
2-G25	0.25	279	130.1	557	1323	1.394

表-5 配合表 (モルタル グループ M3)

供試体	GOaq量 GO置換率 [%]	GO有無	単位量 [kg/m ³]						
			W		C	S	SP	消泡剤	GO
			うちGOaq						
3-N2.9	0	×	250	77.92	835	1167	7.52	0.022	0
3-N4.9	0	×	250	77.92	835	1167	7.52	0.006	0
3-G5.2	0.1	○	250	77.92	835	1167	7.52	0	0.835

するため GO 添加量は 0.00%, 0.10%, 0.25% と他よりも大きく設定した. グループ M3 は消泡剤により空気量を調整したモルタルである. GO 添加量は 0.00% と 0.10% の 2 水準とした.

3. フレッシュ性状変化

各コンクリートのフレッシュ性状は図-1, 図-2 のとおりで, いずれの配合でも空気量・スランプの減少が確認された. W/C=0.5 では GO 添加量 0.00% において空気量が 9.8% と著しく大きくなったため再打設を行った. 再打設時のフレッシュ性状を 0%(re) として示す. 再打設では空気量・スランプが大きく変化した. この理由として骨材温度など打設時の環境が影響していると推測される.

モルタルにおいてフロー値を測定した結果が図-3, 図-4, 図-5 である. 図-3 に示すグループ M1 の比較から溶媒の影響が確認でき, 溶媒はフレッシュ性状に影響を与えず, フレッシュ性状の変化は GO 自体によるものということが分かった. 図-4 に示すグループ M2 の比較から, 混和剤がない場合の GO によ

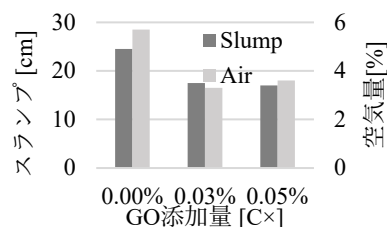


図-1 フレッシュ性状 (コンクリート W/C=0.3 グループ A, B, C)

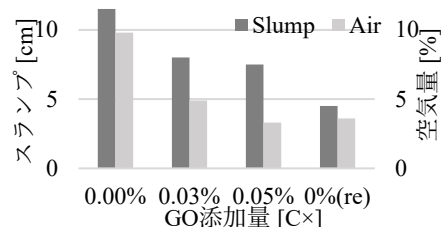


図-2 フレッシュ性状

るフレッシュ性状変化を確認したところ, フローが小さくなることが分かった. 空気量はわずかに増加したが, これは粘性の増加により, 空気含有量が高まったためと考えられる. 図-5 に示すグループ M3 の比較から, GO の添加によって同一空気量でのフローが小さくなることが分かった.

コンクリートに対する GO の添加により, 粘性の増加, 空気量の減少が生じることがわかった. これは GO 自体が働くことにより, 混和剤の有無に関係なく生じる.

4. 圧縮強度

4.1 GO 添加量と養生条件によるコンクリート強度の変化

GO を添加したコンクリートの圧縮強度を図-6 から図-9 に示す. すべてのグループ・材齢において GO

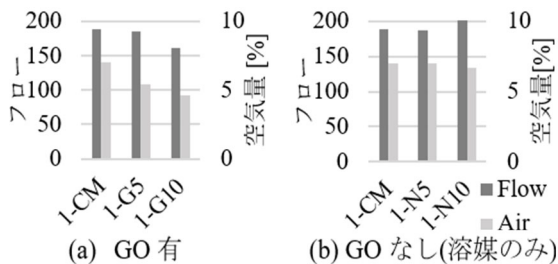


図-3 モルタルのフレッシュ性状

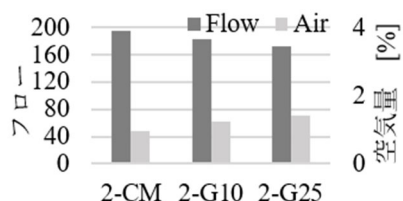


図-4 モルタルのフレッシュ性状(グループ M2)

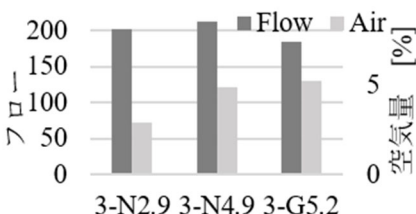


図-5 モルタルのフレッシュ性状(グループ M3)

添加により強度が上昇した。添加率 0.03%と 0.05%を比較すると、材齢、養生条件により強度の大小が異なり、水中条件(グループ A)、気中条件(グループ C)では 0.03%のほうが、封かん条件(グループ B)では 0.05%のほうが強度が大きくなる傾向がみられた。

グループ D では、強度にばらつきがみられた。打設時の空気量は D-0 で 9.8%, D-3 で 4.9%, D-5 で 3.3%, D-N0 で 3.6%となっており、これが強度の違いを生んだと思われる。ASR による膨張が顕在化していない材齢 7 日の段階で重量と体積を計測し計算した圧縮試験供試体の密度についても確認すると、D-N0(2.38g/cm³), D-5(2.34g/cm³), D-3(2.33g/cm³), D-0(2.23g/cm³)となっており、圧縮強度の大きさの順と一致している。グループ B, C でも同様の密度と強度の関係が確認できたことから、同条件下では GO 添加によってコンクリートが密実化され、強度が増進したと考えられる。

4.2 GO 添加が強度に与える影響の詳細検討

GO 添加によるコンクリートの密実化の要因について検討し、強度上昇と密実化の関係を確認するため、モルタルによる詳細分析を行った。

(1) GO 溶媒の影響 (グループ M1)

GO を添加した際に、GO ではなく、GO 溶媒によってコンクリートが影響を受けている可能性がある。これを確認するため、GO を含むモルタルと、GO 溶媒のみを添加したモルタルの強度を比較した。14 日

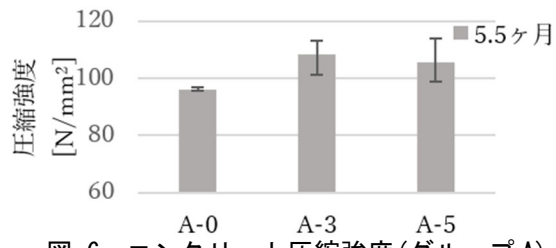


図-6 コンクリート圧縮強度(グループ A)

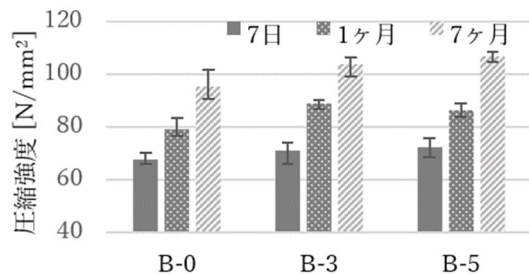


図-7 コンクリート圧縮強度(グループ B)

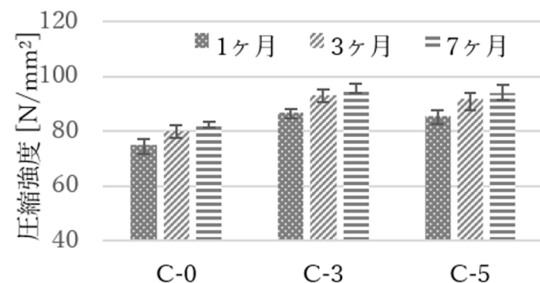


図-8 コンクリート圧縮強度(グループ C)

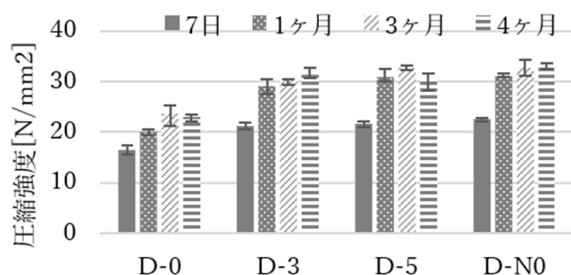


図-9 コンクリート圧縮強度(グループ D)

圧縮試験結果を図-10, 28 日圧縮試験結果を図-11 に示す。図-10, 図-11 から GO 溶媒によって強度が低下する傾向があること、GO 溶媒量が同じ場合は GO を含む方が強度が高くなることがわかった。一方図-11 から、材齢 28 日では GO 添加率を 0.10%とした場合、添加率 0.05%よりも強度が下がることが確認され、GO 添加に最適量があることを示唆している。

(2) 空隙量と強度の関係 (グループ M3)

GO を添加したモルタルと、GO を添加せず空隙量を調整したモルタルの密度と強度の関係を調べ、GO 添加による空隙量変化が強度に及ぼす影響を検討した。GO 添加量はセメント重量に対し 0.10%とした。密度は材齢 7 日, 14 日, 28 日の時点で計測し、配合が同じ 1-G10, 1-N10 も比較に用いた。図-12 に 14 日での結果を示す。密度と強度の間には相関がみら

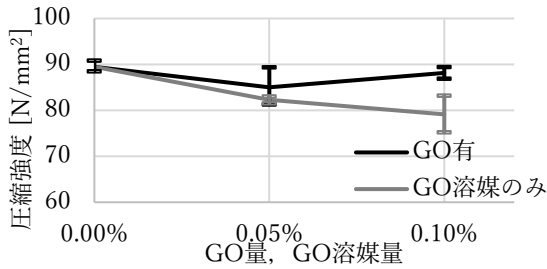


図-10 モルタル 14 日圧縮強度(グループ M1)

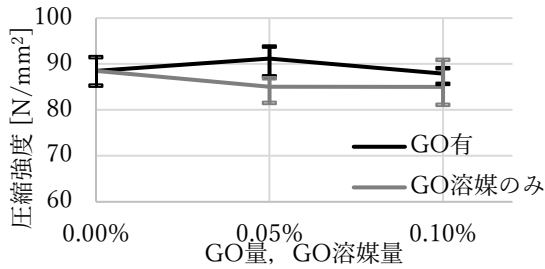


図-11 モルタル 28 日圧縮強度(グループ M1)

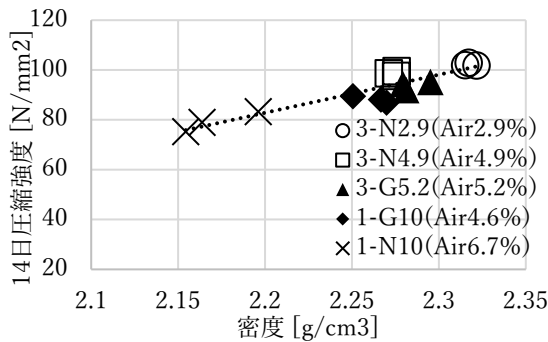


図-12 圧縮強度-密度関係(グループ M1, M3)

表-6 Cl イオン拡散係数

GO 添加量	0.00%	0.03%	0.05%
拡散係数 [$\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$]	2.10	1.61	1.43
決定係数	0.903	0.992	0.926

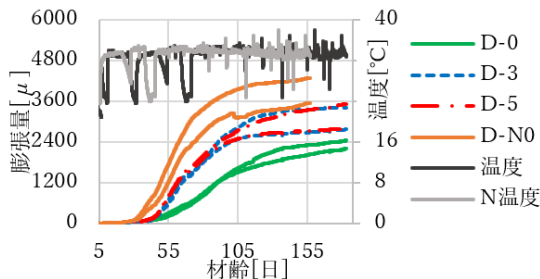


図-13 ASR 膨張量

れた。GO 添加の有無に関係なく直線近似したところ、R2 乗値は材齢 7 日で 0.81, 14 日で 0.85, 28 日で 0.90 という強い相関関係がみられた。この結果は GO 添加による圧縮強度向上が、空隙量の減少による密実化によるものであることを示している。ただ

し GO を添加した場合の密度増加による強度増加はセメント単体で予想される密度の増加に対する強度増加に比べ小さい。

4.3 GO 添加による圧縮強度変化のまとめ

GO の添加によってコンクリートは密実化し圧縮強度が上昇することが分かった。ただしその分散を確保するために用いる GO 溶媒によって、強度が下がる傾向が見られたため、添加方法はさらなる検討が必要である。

5. コンクリート物質移動抵抗性への影響

GO 添加が塩化物イオン透過性に与える影響を確認した。配合・養生条件はグループ A にあたる。1 ヶ月の封かんののち 1 面を 10%NaCl 水溶液に 4 ヶ月浸漬し、EPMA によって特性 X 線強度として Cl イオン量を測定した。2cm 幅の範囲での特性 X 線強度最大値をプロットし浸漬面から 3~10mm の範囲で拡散方程式の解にフィッティングすることで拡散係数を求めた。計算結果をまとめたのが表-6 で、GO の添加により Cl イオンの拡散係数は小さくなることが分かった。イオン透過性に関わるとされる空隙径 50nm 以上の空隙³⁾が減少したと考えられる。

6. GO アルカリ骨材反応(ASR)の変化

GO 添加がアルカリ骨材反応による膨張に与える影響を確認した。配合・養生条件はグループ D にあたる。フレッシュ性状・圧縮強度は図-2, 図-9 に示した通りである。供試体は 100mm×100mm×400mm の角柱で、中央にひずみ計(東京測器 KM-100B または KM-100BT)を埋め込んで連続計測を行った。1 配合あたり 2 体の供試体を作成し膨張量は材齢 8 日を起点としたひずみ変化量として算出した。結果を図-13 に示す。なお本実験では、D-0 の空気量が他と比べて大きな違いがあったため後日追加実験を行っており、その結果を D-N0 として示す。膨張量は D-0 が小さく、D-3 と D-5 は同程度、D-N0 が最も大きな値となった。ただし ASR の進行・膨張は温度に依存するため、後日再打設を行った D-N0 では温度履歴が他と異なることに注意が必要である。D-0, D-3, D-5 はいずれも 45 日あたりで膨張開始している。つまり今回の試験では GO の添加によるゲルの膨張開始までの時間への影響は確認されなかった。最終的な膨張量は、GO 添加による直接的な関係は見られず、含有空気量が多くなるほど小さくなる傾向があった。コンクリート中に空隙が多いほど、ゲルの膨張圧が緩和された結果と考えられる。空隙量の影響を取り除いて GO 自体の直接的な影響を確認するにはさらなる検討が必要である。

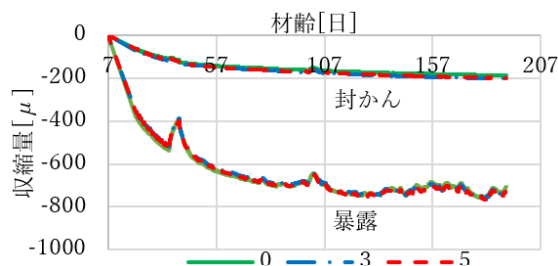


図-14 自己収縮・乾燥収縮

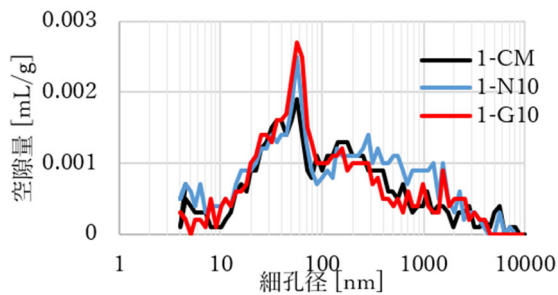


図-15 細孔分布

表-7 配合表(ジオポリマー)

供試体	GO置換率 [%]	単位量 [kg/m ³]							
		1.5倍WG	35% NaOH	W		FA	BFS	S	GO
				うちGOaq					
GP0	0								0.0000
GP3	0.03	232	52	64	51.7	550	0	1302	0.1649
GP5	0.05								0.2749
GP10	0.1								0.5497

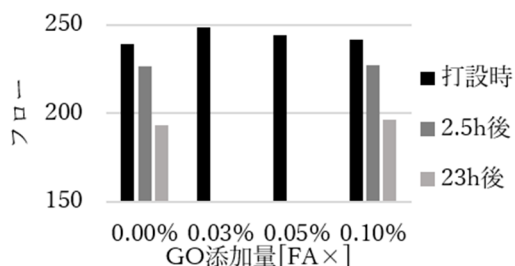


図-16 ジオポリマーのフレッシュ性状

表-8 ジオポリマーの圧縮強度・密度変化

材齢	7日	14日		28日			
		強度 [N/mm ²]	密度 [g/cm ³]	強度 [N/mm ²]	密度 [g/cm ³]	強度 [N/mm ²]	密度 [g/cm ³]
供試体	GO添加率 [%]						
GP0	0	17.1	2.10	18.8	2.12	19.3	2.09
GP3	0.03	16.8	2.10	17.9	2.11	18.9	2.08
GP5	0.05	16.8	2.11	17.8	2.11	19.5	2.08
GP10	0.1	16.0	2.10	17.1	2.10	18.1	2.08

7. GO 添加が収縮特性変化に与える影響

GO 添加がコンクリートの収縮特性に与える影響を確認した。水和に伴う収縮と、外部への水分逸散による収縮とを分離するため、封かん状態と暴露状態の二つを準備して比較した。封かん供試体の配合・養生条件はグループ B、暴露供試体の配合・養生条件はグループ C にあたる。フレッシュ性状、圧縮強度は、図-1、図-7、図-8 の通りである。供試体は 100mm×100mm×400mm の角柱で、中央にひずみ計(東京測器 KM-100B または KM-100BT)を埋め込んで

連続計測を行った。1 配合あたり 2 体の供試体を作成し、収縮量は硬化による急激な発熱の影響を受けないよう材齢 7 日を起点としたひずみ変化量として算出している。2 体の結果の平均値を図-14 に示す。なお試験中機器の不調により気温・湿度に多少のばらつきがあった。いずれも有意な差は確認されず、同一条件内のばらつきのほうが配合間の差よりも大きくなった。

8. 細孔径分布変化

以上の結果から、GO の添加によりコンクリート中の細孔量や分布が変化したと考え、水銀圧入ポロシメータを用いて 4nm~10μm の細孔径分布を調べた。1-CM、1-G10、1-N10 の 3 種類のモルタルを計測した。計測結果を図-15 に示す。1-CM と 1-N10 を比較すると、GO 溶媒を添加した 1-N10 において総細孔量が増えており、GO 溶媒は細孔を増加させる作用をもたらしていると考えられる。強度に影響を与える細孔は細孔径が 50nm~2μm、30μm~1mm の空隙の量とされている。³⁾GO の有無が異なる 1-N10 と 1-G10 の結果を比較すると、GO の添加により 150nm~1000nm の細孔が減少し、20nm~150nm の細孔がわずかに増加していることがわかる。GO の添加によって細孔構造が緻密化され、諸物性に影響が表れていると考えられる。この結果は 4.2 の考察と合致する。また乾燥収縮に関わるとされる 30nm~2μm の空隙³⁾の量に変化が見られないことは 7 章の考察と合致する。

9. ジオポリマーモルタルに対する GO 添加の影響

9.1 配合と養生条件

ジオポリマーに対する酸化グラフェン添加量は、フライアッシュ重量に対して 0.00%, 0.03%, 0.05%, 0.10% とした。養生条件は 5 日 60℃封かん後、20℃封かん養生とした。配合は表-7 のとおりである。

9.2 フレッシュ性状

フレッシュ性状への影響を評価するためにフロー値を測定した。GO#添加率 0.00%, 0.10% のケースについては硬化速度を比較するため、追加で打設後 2.5 時間後、23 時間後にもフロー値を測定した。図-16 に結果を示す。図-16 から、GO の添加によるフロー値の変化は小さく、ジオポリマーにおいて、GO は粘性を高める働きをしないことが分かった。

9.3 圧縮強度

材齢 7 日、14 日、28 日において圧縮強度試験を行った。結果が表-8 である。GO 添加による圧縮強度の大きな変化は見られず、GO 添加量が増えるほどわずかに低下していく傾向があった。表-8 の通り、

セメントモルタルで見られた密度の変化は確認されなかった。

ジオポリマーでは強いアルカリによって、フライアッシュなどの活性フィラーからケイ酸イオンやアルミン酸イオンが溶けだし、溶液中のケイ酸イオンと縮重合反応が起こることでアルミノケイ酸塩のフレームワークが形成される。GO が存在することでこの縮重合が阻害されたため圧縮強度が下がったのではないかと考えられる。

10. GO 添加による影響機構に関する考察

以上の実験から、GO の添加によりセメントモルタルやセメントコンクリートといったセメント硬化体の粘性が上がることや緻密化が生じる一方で、今回の実験の範囲ではジオポリマーにおいては変化は見られなかった。このメカニズムについて考察する。

セメント硬化体における粘性増加は、比表面積の大きさと表面部の親水性官能基の存在によって GO が水を吸着するためとされることが多い⁴⁾など。しかし、ジオポリマーでは粘性増加が確認されていないことから、セメント硬化体の粘性増加は他の機構に由来する可能性がある。例えば Li らは 2 価の陽イオンである Ca イオンが GO を架橋することで GO が凝集することを報告している⁵⁾。これに基づけば、今回はフライアッシュ系のジオポリマーを用いていたため、Ca 含有量が少なく、この凝集効果が生じにくかったために粘性変化が見られなかったのに対し、セメント硬化体では凝集が生じたことで粘性が変化することになった可能性が考えられる。

圧縮強度について、セメント系材料では強度が増加し、ジオポリマーでは強度が低下した。セメント系材料での圧縮強度上昇の原因は GO による緻密化である。GO 上のカルボキシ基とセメントの C-S-H 構造が化学的に結合して水和の核として機能したりしたことで、全体としての水和が早められた可能性がある⁶⁾。ジオポリマーは脱水縮合により生じるゼオライト様非晶質構造であるため、GO が有する保水性などは硬化過程にあまり影響を与えず、圧縮強度が変化しなかったと考えられる。

11. 結論

本研究ではセメントコンクリート及びセメントモルタル、ジオポリマーモルタルを対象に、酸化グラフェン(GO)添加の効果を検証した。その結果以下のような知見が得られた。

- (1) セメントコンクリート・セメントモルタルに対しGOを添加したところ粘性上昇が確認された。
- (2) コンクリートに対するGO添加によって圧縮強

度上昇、塩分浸透抵抗性向上が確認された。これは緻密化によるものである。収縮には大きな変化がなかった。

- (3) ASR に対する GO 添加の効果は空隙量の影響を取り除いてさらに検討する必要がある。
- (4) ジオポリマーモルタルに対するGOの添加では、粘性・強度の変化は生じなかった。

より一般的な効果を確認するにはさらに多数の実験を行い、空隙量などの情報とともに検証する必要がある。またGO溶液は強度を低下させるため、分散性確保のための手法は更に検討する必要がある。

謝辞

酸化グラフェン試料を提供していただいた株式会社カネカの皆様、EPMA 試験でご助力いただいた東京工業大学オープンファシリティセンター分析部門の皆様はこの場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Li Zhao, et al.: An intensive review on the role of graphene oxide in cement-based materials, *Construction and Building Materials*, Volume 241, 117939, 2020
- 2) N. C. Kothiyal, et al.: Characterization of reactive graphene oxide synthesized from ball - milled graphite: its enhanced reinforcing effects on cement nanocomposites, *Journal of Adhesion Science and technology*, Volume 30, pp.915-933, 2016
- 3) Hiroshi Uchikawa : Similarities and Discrepancies of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete from the Standpoints of Composition and Structure, 小野田研究報告, 第 40 巻,第 2 冊,第 199 号,1988
- 4) Zhu Pan, et al.: Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite, *Cement and Concrete Composites*, volume 58, pp.140-147, 2015
- 5) Xiangyu Li, et al.: Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength, *Construction and Building materials*, volume 123, pp.4327-335, 2016
- 6) Wu-Jian Long, et al.: Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism, *Cement and Concrete Composites*, volume 93, pp.127-139, 2018