炭素繊維補強セメントの電気物性

正 員 遠 藤 守 信 (信州大)

准 員 杉 浦 友 佳 (信州大)

1. ま え が き

炭素繊維補強セメント (Carbon Fiber Reinforced Cement; 以下 CFRC と略記) は、大形ビルディング用あるいはセンチュリーマンション用などの高性能、高耐久性の建築用新素材として注目され、アーケヒルズを初めとしてインテリジェントビルに実用が進展している。CFRC は強度性能によってもたらされるビル建設工期短縮や有効スペースの増大など数々のメリットを有しており、大形ビルディングを中心に著しい伸長が期待されている。この CFRC は、また一方で混入した炭素繊維 (Carbon Fiber; CF) によって導電性や電磁遮蔽性などの電気的機能においても期待されるものがあり、電気的基礎物性の解析と電子機能性の評価が各方面から望まれている。本論文では、かかる CFRC の電気物性の基礎特性として、その電気伝導特性を中心に検討する。

圧縮特性には優れているが引っ張りや曲げに弱いセメント/コンクリートの特性改善の目的で古くから補強用フィラーとしてアスベストが使用されてきた。また、最近では耐アルカリ性グラスファイバ (GF) などを用いた繊維補強セメントの開発が行われている。しかしアスベストに関しては 1972 年以降アメリカでは、その使用が禁止されている。アスベストに代わる補強材料としてカーボンファイバが期待され、その強度特性はもとよりセメントに対する化学的安定性にも優れているためである。

CFRC については 1970 年代初期より M. A. Ali や J. A. Waller また A. J. Majumdar によって PAN 系の CF テープを用いた一次配向性 CFRC が研究された。また、秋浜らはフィラーの CF が一方向に優先的に配列した一次配向形および CF を三次元的に乱

雑に混入させた三次元ランダム型の CFRC について実用化研究を完成している⁽¹⁾。

一方、セメントの導電性に関する研究はセメント建設物中での静電気による火災や爆発などの事故防止を目的としてドイツ、アメリカ、フランスなどで導電性セメントの研究が進められている。例えば、E. H. Barnard はアセチレンブラックを使用した鉄粉入り導電性セメントについてセメント：粗骨材：鉄粉：アセチレンブラック = 55 : 13 : 30 : 2 の割合で調合し、 $5 \sim 7 \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を得たと報告している⁽²⁾。

セメントの導電性は電食防止、コンピュータ・ルームなどのノイズ遮蔽、また IC 工場などでの静電気防止、大形建設物の電波障害防止などの観点からその研究が待たれている。特に、我が国での CFRC の大形ビルへの最初の応用によって、その電波障害が顕著に低減されるという付加的効果も認識されており、その電気・電子物性の評価と解析が重要となってきた。

以上のような観点からここでは三次元ランダム型の CFRC の電気物性を解析し、また新たに CFRC に導電性を付与する試みについて検討を加える⁽³⁾。CFRC は機械的特性には極めて優れており、大形建築物への実用の実績も着実に進展している。また、CFRC は CF の高需要化に伴う価格低下によって、今後著しく発展すると考えられている。本研究はかかる CFRC の電気物性に関わる基礎研究であり、CF の機能性を応用した新たな応用分野の開拓も目的としている。

2. 実験方法

本実験における CFRC サンプルは、建築用セメントとして機械的物性が優れ実用の進んでいる 3 次元ランダム型 CFRC を対象とした。また、得られた CFRC の導電性の理論解析を行うため、CF はアスペクト比 (長さ/直径) が比較的小さく、セメント中の分散が容易になるミルドファイバを採用した。すなわち CF はトレカ糸 (PAN 系 MLD 30; 東レ製) を用い、その平均の長さは $30 \mu\text{m}$ 、繊維直径は $7 \mu\text{m}$ で

Electrical Properties of Carbon Fiber Reinforced Cement. By Morinobu Endo, Member & Tomoyoshi Sugiura, Associate (Faculty of Engineering, Shinshu University).

遠藤守信：正員，信州大学工学部電気工学科
杉浦友佳：准員，信州大学工学部電気工学科

あり、He 密度計によって計測された真密度は 1.76 g/cm^3 であった。またミルドファイバの原糸単繊維の室温電気抵抗率 ρ_{fiber} を四端子法によって測定し、その平均値は $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

セメントは、普通ポルトランドセメントを用いた。セメントマトリクスはセメント：水=100：40 を基準とし、CF 含有率 V_f を 0~50 vol% として CFRC を調整した。試験サンプルは、基本的には直径 10 mm、高さ 8 mm の円柱状に作成した。また、必要に応じて $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}^t$ の大形サンプルも作成した。用いた型枠は材質をアルミニウム製とし、脱型時の便宜をはかってフッ素系離型剤を均一に散布して用いた。F. Carmona によって示されたように、CF 複合材料はマトリクスが液状のとき、その粘度により分散の度合が変化する⁽⁴⁾。よってここでは CF を均一に分散させるため、セメント粉体中に計量した CF フィラーをよく混ぜ合わせ、水を加えてさらに十分に混練し、それを型枠中へ流し込んだ。なお、水漏れがないようにし、型枠の取り外し時期は詰め終わってから 24 時間以上 48 時間以内を原則とし、この間、供試体上面は板ガラスで水分の蒸気を極力防いだ。養生方法は空中養生 (20°C , 65% RH) とし、試験材齢は基本的には 3, 7, 28 日とした。

試験サンプルの硬化後に脱型して表面をサンドペーパーによって平滑にし、重量および体積を測定しその見かけ密度を算出した。その後、導電性塗料 (ARZ-ERITE VL-10) を上下面に均一に塗って抵抗率測定電極を形成した。

電気・電子物性は、まず電界強度に対応する電流密度の測定を行った。更に抵抗測定器により、電圧、電流が Ohm の法則に従う電界領域において CFRC の室温での抵抗値を求め抵抗率を算出した。この際、保護電極の有無によって CFRC の抵抗率にほとんど差が認められず、前述した上下 2 電極で容易に電気抵抗の評価が可能であることを確認した。また CFRC の比誘導率は、インピーダンス・アナライザを用いて静電容量を 1 Hz~100 MHz の間で測定して算出した。

母材および CF 含有率 9, 30 vol% においては SEM (走査型電子顕微鏡) によって内部構造を観察し、CF の分散性や界面状態を評価した。

3. 実験結果および考察

〈3.1〉 CFRC の調製と密度 CF の含有率を変化させて調製した CFRC の体積および重量を測定し、その見かけ密度を算出した。図 1 は CF 含有率に対

図 1 見かけの密度と繊維含有率の関係

Fig. 1. Relationship between bulk densities and fiber volume content of CFRC.

する見かけ密度と理論密度の比較である。CF 含有率 15 vol% までは空隙密度は 5% 程度で一定であるが、それ以上の CF 含有率では空隙は緩やかに増大し、CF 含有率 30 vol% ではおよそ 13% の空隙が含まれている。また、その空隙の大きさは不均一ではほぼ直径 $50 \mu\text{m}$ 以下の球形であり、 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ のものが中心であった。

一般にセメントが完全水和物になるのに必要な添加水量はセメント重量に対して約 37% である。よってここでは水含有率を 40 wt% と仮定し、技術的に製作が可能な CF 含有率 30 vol% までについて、理論密度を次のようにして求めた。

セメントの比重を $C_c (3.15) [\text{g/cm}^3]$ 、水の比重は $1 [\text{g/cm}^3]$ 、CF の比重を $C_{cf} (1.76) [\text{g/cm}^3]$ とする。また、セメントの重量を $G_c [\text{g}]$ 、水含有率を $\alpha_w (40) [\%]$ 、CF の体積含有率を $\alpha_{cf} [\%]$ とするとその重量 $G_{cf} [\text{g}]$ は、

$$G_{cf} = C_{cf} \times \left(\frac{G_{cf}}{C_c} + \frac{\alpha_w \cdot G_c}{100 \cdot 1} \right) \times \frac{\alpha_{cf}}{100} \quad (\text{g}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

よって CFRC の体積 $V_{cfrc} [\text{cm}^3]$ 、重量 $G_{cfrc} [\text{g}]$ は、

$$V_{cfrc} = \frac{G_c}{C_c} + \frac{\alpha_w G_c}{100} + \frac{G_{cf}}{C_{cf}} \quad (\text{cm}^3) \quad \dots\dots (2)$$

$$G_{cfrc} = G_c + \frac{\alpha_w G_c}{100} + G_{cf} \quad (\text{g}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

従って理論密度は、

$$G_{cfrc} / V_{cfrc} \quad [\text{g/cm}^3] \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。

水含有率 40 wt% では CFRC サンプルを作成する

図 2 炭素繊維補強セメント (CFRC) の内部構造

Fig. 2. Structure of CFRC observed by SEM.

にあたり平均して約 5% ほどの空隙ができた。これは母材自体による空隙であり、CF 含有率に関係なく一定である。ただし水/セメント比が 40 wt% を越えればその分、空隙が占める割合が大きくなる。5% を越える空隙は、図からわかるように CF 含有率に伴って増加する。これは CF が疎水性のためにそのフィラー自身が作る空隙ならびに CF 間の微細な空間にセメントが十分に侵入できないことによる空隙部分と考えられる。

図 2 (a), (b) はそれぞれ CF 含有率が 9, 30 vol% の CFRC の SEM 像であり、混入した CF がほとんど破壊されていないことが確認される。また図からわかるように低含有率では空隙はほとんど見られないが、高含有率では大きな空隙が認められる。かかる空隙が、CF が一定値以上の含有率では CFRC の機械的強度が低下する原因の一つと考えられている⁽¹⁾。

〈3・2〉電界強度と電流密度の関係 図 3 (a) は CFRC の電界強度と電流密度の関係である。図のように電界強度と電流密度には方向性は認められないが、電流密度が 10 mA/cm^2 までは Ohm の法則に従い、それ以上の電流密度では著しく増加する傾向を示す。電流密度が 190 A/cm^2 付近で煙を発生したため、この V-I 特性の直線性からの差異は一部の CF に電

(a) CFRC の電界強度と電流密度の関係
(a) Relationship between intensity of electric field and current densities in CFRC.

(b) MLD 30 (東レ製) 圧粉体の電界強度と電流密度の関係
(b) Relationship between intensity of electric field current densities in compressed (Toray).

図 3
Fig. 3

流が集中し、その加熱によってフィラーである CF 自身の電気抵抗が減少するためと考えられる。これは、図 3 (b) に示すように CF の圧粉体の V-I 特性と同じ傾向となっていることから了解される。ここで電流密度は電圧印加直後の値であり、本サンプル (30 vol%) は、後述するように電流は電圧印加時間に依存しないものである。これより、以後の CFRC の電気抵抗率は、Ohm の法則が適用できる範囲の目安として、電流密度が 10 mA/cm^2 以下の範囲で測定したものである。

〈3・3〉養生時間と電気抵抗率の関係 図 4 (a) は養生時間と電気抵抗率の関係である。図から知られるように母材セメントおよび低含有率の CFRC (7

(a) 養生時間と電気抵抗率の関係
(a) Relationship between curing time and electrical resistivity.

(b) CFRC の水和進行モデル
(b) Structure model of hydration of CFRC.

図 4
Fig. 4

vol%) では、養生時間とともに母材セメントの電気抵抗率 ρ_{cm} および CFRC の電気抵抗率 ρ_{CFRC} は $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になり絶縁体に近づく。また 30 vol% の高含有率の CFRC では、CF によってすでに導電路が形成されているため、母材セメントの状態にかかわらずおよそ ρ_{CFRC} は $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、養生時間にかかわらずほぼ一定である。

十分に養生が完成された CFRC における導電の仕組みは次の 2 通りが考えられる。すなわち、

①直接的な CF 導体間の接触はなく、母材とフィラーによる直列的回路で、電流はセメント→CF→セメント……の経路で流れる。この場合その電気抵抗率は、母材セメントの電気抵抗率に大きく依存すること

になる。

②導電フィラーが相互に接触して導通路を形成する場合で、CFRC の電気抵抗率は母材セメント自体の電気抵抗率に全く依存しない。

河角らによれば常温でのセメント水和進行率 $RH(t)$ は次式で表される⁽⁵⁾。

$$RH(t) = \frac{1 - \exp\{(\gamma C - W)k_0 t^{1-n}\}}{1 - \frac{\gamma C}{W} \exp\{(\gamma C - W)k_0 t^{1-n}\}} \quad (5)$$

ここで、 t ; セメントペーストの材令 [日]、 C ; セメントペースト 1 m^3 中のセメント量 [kg/m^3]、 W ; セメントペースト 1 m^3 中の水量 [kg/m^3]、 γ ; 完全結合水量である。また、 k_0 , n は水和を表すパラメータであり、 $k_0 = \text{COFFK} \exp(\text{CLINK}/T_k)$, $n = \text{COFFN} \exp(\text{CLINN}/T_k)$ のような温度依存性を示す。COFFK, CLINK は k_0 に関する定数であり、COFFN, CLINN は n に関する定数である。 T_k は絶対温度で養生温度 [K] を示している。

セメントの水和反応は、ガラス転移と同じ状態変化であると考えられるので、 v_f をセメントゲルの初期体積とすると水和反応における自由体積は $v_f \{1 - RH(t)\}$ と表される。従ってセメントゲルにおけるイオン性伝導⁽⁶⁾⁽⁷⁾による抵抗成分は、

$$\rho_{cm}(t) = \lambda \cdot U^{1/1-RH(t)} [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (6)$$

と表される。上式においては t は養生時間、 U はセメントゲルの初期体積とイオンジャンプのための臨界自由体積による定数で、 λ はイオン濃度を主に反映した定数である。また、ここでは U と λ は、図 4 (a) の養生 50~500 時間の範囲の抵抗率の実測値を (6) 式に代入することで得られる連立方程式より求めた。すなわち、 U は 3.3×10^5 また λ は $4.2 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ と見積られた。(6)式の変化は、セメントの凝結が養生時間の比較的初期には急速に、そして養生時間の経過とともに緩やかに進行するという一般的なセメント硬化特性を良く反映している⁽⁸⁾。

図 4 (b) は CFRC の水和進行のモデルである。(6)式のイオン性伝導は、セメント内部のセメント主成分酸化カルシウムから形成される水酸化カルシウムに飽和されたキャピラリー水およびセメントゲル中のイオンにより伝導が行われているものである。(6)式によれば水和が完全に終了するとその抵抗率は無限大となる。しかし実際には図 4 (b) に示したようにセメントの凝結硬化の完成とともにある時間を機にその伝導はイオン性伝導から凝結硬化したセメントにおける電子性伝導へと移行して、セメント固有の抵抗率であ

図5 繊維含有率と電気抵抗率の関係

Fig. 5. Electrical resistivity of CFRC measured as a function of volume fraction of carbon fibers MLD 30.

る $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーで飽和すると考えられる。すなわち図4(a)から養生時間500時間の付近が、その転移点に相当すると考えられる。なお水和進行率も50時間で約40%、イオン伝導から電子伝導へ移行したと判断できる500時間で約50%であり、イオン伝導路が不連続になりセメントの抵抗率に飽和していく傾向がうまく説明される。以後の実験においては、セメント固有の抵抗率を示していると評価される1,000時間以上の養生時間のCFRCを電気抵抗率の評価の対象としている。

〈3.4〉 CF含有率と電気抵抗率の関係 CF含有率と電気抵抗率 ρ_{CFRC} の関係を図5に示す。 ρ_{CFRC} は、CF含有率0~20 vol%までは緩やかに低下するが、20 vol%付近で繊維接触による導通が生じるため急激に低下し50 vol%以上では飽和の傾向を示している。CF含有率が50 vol%では、 ρ_{CFRC} は $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダとなり、静電防止用として十分利用できる抵抗率となることが知られた。

前田らは前述の②の伝導を基にプラスチックなどとのCF複合材料の電気伝導性について、次のような幾何学的考慮に基づく理論式を導出している⁽⁹⁾。

$$\sigma (\text{電気導率}) = \left(\sum \frac{Q_m}{l_p} \right) \frac{A \cdot D}{\chi^2 \cdot \rho_{\text{fiber}}} \quad [\text{S/cm}] \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 Q ；平均接触繊維確率、 χ [cm]；平均繊維間距離、 A [cm^2]；フィラー繊維の断面積、 ρ_{fiber} [$\Omega \cdot \text{cm}$]

cm]；フィラー繊維の抵抗率、 m ；一つの行路⁽⁹⁾に使われた繊維数、 l_p [cm]；行路の長さ、 D [cm]；測定電極間の距離である。また見かけの接触比抵抗を ρ_e [$\Omega \cdot \text{cm}$] とすれば、接触抵抗を考慮した電気伝導率 σ^* は

$$\sigma^* = \frac{\rho_{\text{fiber}}}{\rho_e + \rho_{\text{fiber}}} \times \sigma \quad [\text{S/cm}] \quad \dots \dots \dots (8)$$

と表せるともしている⁽⁹⁾。この式より得られる σ は電極間距離に大きく依存するので、絶対値の比較はできない。大形コンピュータ (HITAC M-240 H) を用いて、 $D=0.1 \text{ cm}$ と仮定し、CF含有率が40 vol%のCFRCの抵抗率を基準にして、(7)式により $\rho_{\text{CFRC}} = \kappa / \sigma$ を算出し図5に破線で示した。ここで、電極間距離の依存性と繊維間の見かけの接触抵抗を吟味した補正係数 κ は、おおむね 10^7 とした。計算値と実験値との対比から、CFが20 vol%以上では明らかに導電リンクが形成されたことがうかがわれる。また図5はおおむね3つの導電領域をよく反映していることがわかる。すなわちCF含有率0~5 vol%の範囲までは、前述したように母材セメントとCFの直列的な伝導を反映して、CF量の増加とともに抵抗率は緩やかに低下する(領域I)。また、20~50 vol%では、CFRCの導電性は、導電フィラーの直接接触確率によって決まるとする前田の電気伝導の理論式に合致する依存性となる(領域III)。そしてその中間領域である5~20 vol%付近では、両成分がそれぞれの存在率で並列的に接続したものとして評価でき(領域II)、図から導電路が形成されていない成分が重さを持っていることがわかる。つまりCFRCの導電回路は、CFの導電接触が生じておらずCF含有率に一次関数的に比例して抵抗率が減少する部分と、CFの直接繊維接触によってもたらされる導電路の抵抗率との並列回路であるといえる。なお、ここでCF含有率40 vol%ではサンプル調製に用いた水含有率は52 wt%であり、また50 vol%では80 wt%であったが、CF含有率が30 vol%ですでに技術的にCFとセメントを十分混練、浸透させることが困難であったために水を増量した。

機械的強度は水含有率によって大きく変化し、それはD. A. Abramsらの水/セメント比の曲線に従って低下する⁽⁸⁾。しかし、養生時間が十分であれば電気抵抗率には全く影響はないものと判断された。D. A. Abramsの水/セメント比曲線は、セメントペーストに関するものである⁽⁸⁾。CFRCは細骨材の代わりにCFが使用されていると考えれば、いわばモルタルである。ここで繊維含有率40 vol%、50 vol%で水を増

したのは、水を増していない 0~30 vol% の CFRC と同程度のスランプ (slump)⁽⁸⁾を得るためであり、母材セメント自体の強度への影響はほとんどないと考えられる。同一スランプでは、CFRC の強度差は、高 CF 含有率時における CF と母材セメントの接着性に依存したものとなる⁽¹⁰⁾。

〈3・5〉 ミルド CF 圧粉体の電気抵抗率 図 6 は粉体 CF の見かけ密度と抵抗率の関係である。この見かけの密度とは、CF 圧粉体の密度で、その重さを圧粉体の体積で除したものであり、これは CFRC の CF 含有率に相当したものである。CF 含有率 20 vol % 付近ではその電気抵抗率はおよそ $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、そこから 50 vol% 付近まで急激な低下をみせ、70 vol% ではほとんど飽和状態となる。またそのときの抵抗率はおよそ $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ である。この電導性も、50 vol% の抵抗率を基準とした補正係数 κ を 10^2 と見積った前述の (7) 式から求まる傾向 (破線) とよい一致を示す。CF のみについては CFRC と充填密度は同等であるにもかかわらず、図 5 と図 6 とでは絶対値に $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の差異があるのは、CF 間の接触抵抗が大きな要因と考えられる。すなわち、(8) 式を用いてマトリクス母材がフィラーの表面を覆うような CF 間の接触抵抗を見積ると $6.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ となる。その一例を図 7 (a) に示すが、CF の回りに母材セメントが付着していることがわかる。一方、図 7 (b) はトレカ糸、MLD 30 圧縮体の SEM 像であるが、繊維間接触部に障害物はないので、接触抵抗がより小さくなる。

図 6 圧粉体炭素繊維の見かけ抵抗率

Fig. 6. Apparent resistivity of compressed milled carbon fibers.

(a) 炭素繊維に付着したセメント

(b) トレカ糸、MLD 30 の圧縮体

図 7 CFRC および MLD 30 の圧粉体の炭素繊維の状態

Fig. 7. SEM Pictures of CFRC and compressed MLD 30.

図 8 繊維含有率と比誘電率の関係 (1 kHz)

Fig. 8. Relationship between fiber volume content and relative dielectric constant of CFRC at 1 kHz.

〈3・6〉 CF 含有率と比誘電率の関係 図 8 は CFRC の CF 含有率と比誘電率の関係を示す。図からわかるように CF 含有率の増加に従って比誘電率 (周波数 1 kHz) は指数的に単調増加の傾向を示す。これは、等価回路的にみればセメント中に添加された

CF によって微少なキャパシタンスが多数形成され、見かけ上の電極間距離が CF 含有量の増加に伴って小さくなるためと考えられる。実験結果より、周波数 f [Hz] ならびに CF 含有量 V_f [vol%] によって変化する CFRC の比誘電率 $\varepsilon_{r\text{-CFRC}}(f, V_f)^*$ は、指数関数的に単調に増加すると仮定し、母材セメントの比誘電率を $\varepsilon_{r\text{-CM}}(f)$ とし、 V_f が 0~50 vol% の実験結果では、

$$\varepsilon_{r\text{-CFRC}}(f, V_f)^* = \varepsilon_{r\text{-CM}}(f) \cdot \xi^{V_f} \dots\dots\dots (9)$$

なる表式で示される。ここで、 ξ は実験値を(9)式に代入して求めることができ、ここでは ξ は 1.2 と見積もられた。この式は、与えられた CFRC 中の CF 含有量を推定したり、またフィラーの CF の分散度を評価する上でも利用可能であろう。これは特に建築用として実用の進んでいる CF 含有量が数 vol% の CFRC での実用が期待できる。なお同様の見地から通常のセメント/コンクリートに関して、J. G. Wilson らはその空隙の状態がそのインピーダンスから評価できると報告している⁽¹¹⁾。

また CFRC の比誘電率の周波数特性を図 9 に示す。これによると低周波側において高い比誘導電率を示しているが、いずれの試料も誘電分散を伴う明確なショルダを示さず、周波数の増加とともにほぼ一様に減少している。この比誘電率が周波数とともに小さくなる傾向は、J. G. Wilson らのコンクリートのインピーダンスの周波数特性の結果⁽¹¹⁾とよく一致している。

CFRC の比誘電率に関して、K. W. Wagner の球形微粒子の混合誘電体のモデルを適用して検討を試みる⁽¹²⁾。ここで CFRC の比誘電率を $\varepsilon_{r\text{-CFRC}}(f, V_f)$ 、セメントの比誘電率を $\varepsilon_{r\text{-CM}}(f)$ とし、CF を球形微粒子と見なしその比誘電率を $\varepsilon_{r\text{-CF}}$ とすると、

図 9 CFRC の比誘電率-周波数特性
Fig. 9. Property of relative dielectric constant of CFRC and frequencies.

$$\varepsilon_{r\text{-CFRC}}(f, V_f) = \varepsilon_{r\text{-CM}}(f) \times \left\{ 1 + \frac{3(V_f/100) \cdot \{\varepsilon_{r\text{-CF}} - \varepsilon_{r\text{-CM}}(f)\}}{2\varepsilon_{r\text{-CM}}(f) + \varepsilon_{r\text{-CF}}} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

となる。また $\varepsilon_{r\text{-CF}} \gg \varepsilon_{r\text{-CM}}(f)$ であるために、

$$\varepsilon_{r\text{-CFRC}}(f, V_f) = \varepsilon_{r\text{-CM}}(f) \cdot (1 + 3V_f/100) \dots\dots\dots (11)$$

と表せる。実際には図 1 に示したように CF 含有率と空隙密度に密接な関係があるので⁽¹¹⁾、 $\varepsilon_{r\text{-CM}}(f)$ の値も CF 含有率に伴う空隙成分の関数になると考えられる。しかし、ここではその影響は極めて少ないものとして、 $\varepsilon_{r\text{-CM}}(f)$ を CF 含有率に対して一定とみなす。その結果、(11)式による CFRC の比誘電率 $\varepsilon_{r\text{-CFRC}}(f, V_f)$ は、傾き $3\varepsilon_{r\text{-CM}}(f) \cdot V_f/100$ の 1 次関数で表されることがわかる。

実験的な(9)式と Wagner のモデルから求めた(11)式より得られる比誘電率では、単調に増加するという点を除けば、絶対値および関数の形態は異なる。しかしながら、もともと Wagner の理論で対象としているフィラーの含有率は、 $V_f \ll 100$ vol% なる範囲であり、例えば高々 $V_f = 10$ vol% 以下では、両者の絶対値の開きは小さい。この $V_f < 10$ vol% の範囲における両者の違いは、この Wagner の式は複合物中のフィラーを球形微粒子として考えているのに対して、CFRC ではそのフィラーが繊維状であってそのアスペクト比は 1 ではなく 4 以上も有しており、またそれらが接触し合っていることによるためと考えられる。またフィラー量が大きくなるとかなり高い比誘電率をもつことが知られ、これは CFRC の応用が期待される電磁波吸収特性を評価する上でも重要な知見である⁽¹²⁾。さらに、ここでは球形微粒子分散系のモデルを基としたが、だ円体微粒子分散系のモデルを適用することによって更に実験値に近似した CFRC の比誘電率が導出されることが考えられ、今後の課題としたい⁽¹³⁾。

〈3・7〉 CFRC の電氣的等価回路 これまでに考察してきたことを基に、養生時間が十分に経過した CFRC 硬化体の電気・電子物性に関する等価回路は、抵抗と容量の並列回路として図 10 のように示される。ここで CF による導電回路の抵抗率はその存在率を η とすると、 $\rho_{\text{link}}(V_f) = \eta \cdot \kappa / \sigma$ である。一方、導電回路を形成しない部分では CF による CFRC 中における体積占有抵抗率は、 $\rho_{\text{non-link}}(V_f) = (1 - \eta) \cdot V_f/100 \cdot \rho_{\text{fiber}}$ である。また、セメントの固有抵抗を ρ_{CM} とすると、 V_f vol% の CF を含有しているセメントの抵抗率は、 $\rho_{\text{CM}}(V_f) = (1 - \eta) \cdot (1 - V_f/100) \cdot \rho_{\text{CM}}$ となる。

図 10 CFRC の等価回路

Fig. 10. Equivalent electric circuit of CFRC.

さらに CFRC の比誘電率は (9) 式より $\epsilon_{r,CFRC}(f, V_f)^*$ とする。すなわち CFRC の導電メカニズムは、 $V_f=0\sim 5\text{ vol\%}$ の範囲では $\eta=0$ で $\rho_{non-link}(V_f)+\rho_{cm}(V_f)=V_f/100\cdot\rho_f+(1-V_f/100)\cdot\rho_{cm}$ に、 $20\text{ vol\%}$ 以上の範囲では $\eta=1$ で $\rho_{link}(V_f)=\kappa/\sigma$ に依存し、その中間領域である $5\sim 20\text{ vol\%}$ の範囲では $0<\eta<1$ で両者の重さを加味した並列の合成抵抗として説明される。

4. 結 言

三次元ランダム CFRC の電気物性を中心に検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) CFRC は、CF が疎水性のため密着性が悪く、CF 含有率の増加に伴い機械的強度面における弱点の一要因である空隙密度が高くなった。

(2) セメントおよび低 CF 含有率 CFRC の電気抵抗率は、養生時間に対してコロイド硬化特性をよく反映して変化する。

(3) CFRC の電気抵抗率は CF 含有率に伴って

小さくなり、 $30\text{ vol\%}$ では $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $50\text{ vol\%}$ では $10^1\Omega\cdot\text{cm}$ オーダとなり、静電防止などへの応用の期待が持たれた。

(4) CFRC の比誘電率は CF 含有率に伴って指数関数的に単調に増加し、これは CFRC における CF 含有量を推定する手段になりうることも知られた。

CFRC が一方で機械的強度をあまり必要としないモルタル用途などにおいても実用上興味深い性能を有することが知られ、今後、より長い CF やフェルトを用いた CFRC、またそれらの電磁遮蔽性なども含めた応用的見地からの研究を進める予定である。

(昭和 62 年 11 月 30 日受付, 同 63 年 2 月 29 日再受付)

文 献

- (1) S. Akihamo, T. Suenaga & T. Banno: "MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FIBER REINFORCED CEMENT COMPOSITE AND THE APPLICATION TO LARGE DOMES", Kajima Corporation (1984)
- (2) Yvan Schwob: "Acetyrene Black", *Chemistry and Physics of Carbon* 15, Edited by P.L. Walker & P.A. Theower, Marcel Dekker Inc., p. 109 (1979)
- (3) 遠藤・杉浦・泉名: 昭 62 電気学会全大, p. 293 (1987)
- (4) F. Carmona & C. Mouney: XVIIIth BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, American Carbon Society, p. 440 (1987)
- (5) 河角, 他: 土木学会論文報告集, 321, p. 167 (1982)
- (6) M. Kosaki, K. Sugiyama & M. Ieda: *J. Appl. Phys.*, 3388, p. 42 (1971)
- (7) T. Miyamoto & K. Shibayama: *J. Appl. Phys.*, 5372, p. 44 (1973)
- (8) 西村・藤井: 土木材料, p. 55, p. 102 (1984) 森北出版
- (9) 前田・山本・片山: 高分子論文集, 32, 1, p. 42 (1975)
- (10) 小島, 他: 炭素, 131, p. 161 (1987)
- (11) J.G. Wilson, H.W. Whittington & M.C. Forde: *IEE Conf.*, 239, p. 157 (1984)
- (12) 中島, 他: 誘電体現象論, p. 145, p. 92 (1985) 電気学会
- (13) 岡・中田: 固体誘電体論, p. 94 (1971) 岩波