

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656541

研究課題名(和文) 導電性セメントの創製と岩石破碎技術への応用

研究課題名(英文) Fabrication of electro conductive cement and its application to rock fracture

研究代表者

陳 友晴 (Chen, Youqing)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：80293926

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：岩盤を掘削するには、主として発破や機械的な方法が用いられるが、これらは振動等による周辺環境への影響などの問題があり、現場によってはより制御された掘削技術が求められている。この問題を解決する手法の1つとして、高電圧を用いた岩石の破壊技術が研究されているが、有効な手法には至っていない。そこで、近年発明された導電性を付与されたセラミックス材料をグラウト材としてあらかじめ岩盤中に圧入し、通電する経路を確定してから高電圧を印加することで岩盤を制御下で破碎する手法の実現性を検討した。その結果、グラウト材として利用する材料の新しい製造プロセスを見だし、提案する手法の実現に向けた1つの課題が解決した。

研究成果の概要(英文)：To excavate rock masses, two major methods, blasting and mechanical excavation, were used. However, these two methods contain the problems to surrounding environment, such as oscillation. Other methods are expected to develop for applying on the severe site. To resolve this problem a new rock fracture technique using high voltage electricity has been investigated, but it has not been an effective method. In this study, a new concept to fracture rock masses by high voltage electricity was proposed, and its possibility was examined. The proposed method is that the conductive material is grouted into the rock mass and then is turned on electricity to fracture the rock mass. As a result, a new process to fabricate the key material, conductive ceramics, was found and the investigation of the proposed method stepped into the next step.

研究分野：資源開発工学

キーワード：岩石破碎 導電性セラミックス グラウト

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、岩盤を掘削するには、主として発破を用いる方法と機械的な方法の2種が用いられるが、これらの手法は、発破影響領域の評価の難しさや振動による周辺環境への影響などの問題があり、対象サイトによってはより制御された岩盤開削技術が強く求められている。近年、これらの問題を解決できる手法の1つとして、高電圧を用いた岩石の破壊現象が研究されている。しかしながら、岩石の電気伝導性、通電経路を評価することは難しく、有効な手法には至っていない。

研究代表者は、これまで岩石の破壊現象やグラウチングによる岩盤の補強手法等について研究を行ってきた。近年、セメント原料中の成分と同じ構造をもつ物質で導電性を付与されたセラミック材料が創製された(特開 2008-7374 号公報: 導電性セラミック材料の製造方法)ことを知り、これをグラウト材として岩盤中に圧入し、通電する経路をあらかじめ確定してから高電圧をかけることで、岩盤を制御下で破碎できるのではないかという着想に至った。本研究は、このような将来展望を見据えた材料の基礎物性研究であると同時にその材料を用いた新しい岩盤開削技術の開発をめざす技術開発研究である。

(2) マイエナイト  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (以下  $\text{C12A7:O}^{2-}$ ) はアルミナセメント材料の一つとして知られており、ケージが連なった特異な結晶構造をしている。結晶構造の骨組みは  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  で表され正に帯電しており、一部のケージ内部に  $\text{O}^{2-}$  が包接されることで電荷のバランスを保っていると考えられている。特定条件のもと  $\text{C12A7:O}^{2-}$  に熔融処理を施すことでケージ内の  $\text{O}^{2-}$  が電子に置換され、導電性を有するマイエナイト型化合物  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  エレクトライド (以下  $\text{C12A7:e}^-$ ) が生成する。 $\text{C12A7:e}^-$  ではケージ内の電子がケージ間を次々に移動していくホッピングにより電流が流れると考えられている。

(3) 本研究から始まる研究の最終的な目標は、岩盤破碎の新しい手法の提案である。そのため、無機材料科学、岩石力学、グラウチング制御技術、電気工学などの総合が必要不可欠である。本研究ではこれらの分野の横断的な初期的検討を実施する。岩盤の新しい破碎手法を提案することができれば、世界中の多くの現場で開削手法の選択肢を増やすことができ、資源開発分野において大きな貢献がある。

## 2. 研究の目的

(1) 有効な導電性を有するセメント原料の作製が可能であるか検討する。すでに、セメント原料の1成分である  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  において、特殊な高温処理によって導電性を発現させられることが報告・公開されているが、こ

れらは基本的に成型材としての特性である。そこで、本研究では、これらの先行する研究結果を参考に、導電性を有する粉体材料の実験室レベルでの創製を試みる。

(2) 導電性のセメント原料が得られたとして、これをグラウト材として岩石内に圧入・固定した場合に、固定した部分で導電性の向上が得られるかどうかを明らかにし、岩石破碎に適用可能かどうかを評価する。なお、研究実施期間内に本項の目的を達するまでには至らなかった。

## 3. 研究の方法

### (1) 予備調査

効果的な創製に必要な原材料の調査を行う。すなわち、主たる原料に加えて、微量添加によって導電性向上の可能性のある添加元素等を主として文献調査により選定する。

また、焼成時の条件、前処理・後処理等の条件についても調査を行い、より効果的な導電性原料の作製を目指す。

### (2) 創製実験および導電性の評価

調査された条件等をもとに、原料を配合し、作製実験を行う。具体的には、それぞれ純度 99.99% の  $\text{CaCO}_3$  と  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  の粉末をモル比で  $\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 12 : 7$  となるように約 2 g を秤量し、必要であれば適宜他の元素を混入し湿式混合を行う。混合した粉末を乾燥炉内で 110 で 12 時間以上乾燥させた後、約 20MPa で圧粉する。圧粉した試料を炭素坩堝を用いて、窒素雰囲気下で熔融処理を行い、計測用試料を作製した。

熔融処理を施した試料を切り出し、棒状に整形し、直流四端子法を用いて電気伝導率を算定した。

### (3) 導電性の時間変化評価

セメント成分中の  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  は、空気中の水分と反応し、徐々に構造変化をおこすことが知られている。高温調整し導電性を付与された  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  についても、同様の性質を有するか、また、有する場合には反応時間と導電性の変化との関連について評価を行う。

### (4) 試料温度の測定

通電による試料の温度変化を評価するため、赤外線放射温度計(SENTRY 製 ST689)を用いて試料表面の温度を測定した。計測にあたり、試料の放射率を設定するため放射率 0.94 の黒体スプレーを試料表面に薄く塗布し、試料表面中心付近の直径 0.7mm 程度の範囲を測定した。計測は、印加電流を 0~200mA とし、空調設備も用いて室温を 27 に調整した室内において行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新しい製造プロセス

一般に C12A7:e-を、原料である  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から一段階の処理で作製することは困難であった。通常は、まず  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から焼結処理により  $\text{C12A7:O}^{2-}$  を作製し、 $\text{C12A7:O}^{2-}$  に溶融処理を施すことで  $\text{C12A7:e-}$  を作製する方法などが利用されている。

そこで、本研究では、添加元素、溶融プロセスについて種々の検討を行い、試料をカーボンシートで被覆することにより、これまでなかった方法で、中間生成物を作らずに、一段階で  $\text{C12A7:e-}$  を作成することに成功した。これにより、 $\text{C12A7:e-}$  の安定した生成と、省エネルギーの生成プロセスの実現に寄与できるものと推察される。なお、作成した試料の電気伝導率は、およそ  $1\text{--}4\text{ S/cm}$  であり、同様の装置で従来提案されている二段階の処理で作成した  $\text{C12A7:e-}$  と、大きな違いは認められなかった。

##### (2) 製造したサンプルの安定性

上記(1)の手法で製造した  $\text{C12A7:e-}$  サンプルの電気伝導率は、大気雰囲気下で放置しておいても、1年程度の経過時間では、ほとんど低下しないことが明らかになった。このことは、 $\text{C12A7:e-}$  の流通等の取り扱いについて、1年程度では特別な保管管理を考えなくてもよい可能性を示唆しており、本研究が目的としているような製品利用について、有利となる。

##### (3) エレクトライド粉末の評価

製造した材料を本研究の目的に資するためには、一度粉体とする必要がある。しかしながら、粉体とした際の電気伝導率の評価は、難しい。そこで、サンプルの通電による温度上昇がその評価に利用できないかを調べるため、製造したサンプルの通電による温度変化を調査した。用いたサンプルは、およそ  $2\text{mm} \times 4\text{mm} \times 16\text{mm}$  の矩形試料で、通電区間はサンプルの長手方向である。

試料に印加電流を  $0\text{--}200\text{mA}$  まで  $25\text{mA}$  間隔として、通電と停止を繰り返す実験を行ったところ、通電によって表面温度が上昇し、印加する電流を大きくすれば温度の上昇も大きくなることが分かった(図 1)。また、 $50\text{mA}$  と  $100\text{mA}$  の電流を 5 分間印加し、5 分間停止するサイクルを約 50 回行ったところ、概ね一定の温度上昇及び温度降下が繰り返されることが分かった。

つぎに、電流を 20 分間連続して印加したところ、ある程度の時間が経過した時点から表面温度は安定となることが分かった。また、印加する電流を大きくすれば、はじめの昇温速度が大きくなり、安定になる温度も高くなる。そこで、印加電流と温度上昇の関係を調べてみると、 $0\text{--}200\text{mA}$  の範囲において印加電流と温度上昇には正の線形的な相関関係が存在することが分かった(図 2)。しかしな

がら、試料によって上昇する温度に若干の違いが認められた。

(4) 本研究では、当初予定していた高電圧パルス等での室内破碎実験について、報告している研究期間内に実施できなかった。しかしながら、材料製造プロセス等について、今後の見通しに明るい材料が多数見受けられた。今後得られた知見を集約し、提案している目標に向けた研究を進める。

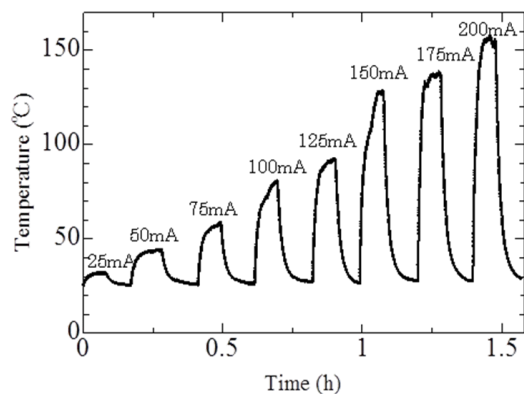


図 1 導電性マイエナイト化合物の通電及び停止による表面温度の変化

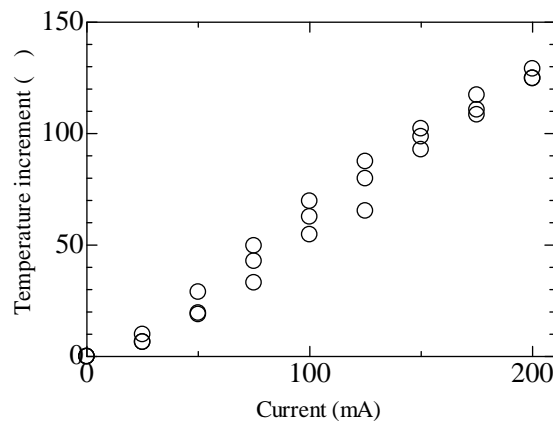


図 2 印加電流と温度上昇の関係

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 3 件)

陳友晴, 友永悠斗, 日下英史, 楠田啓, 馬淵守, 「導電性マイエナイト化合物の通電による温度変化」, 資源・素材学会平成 26 年度春季大会 (平成 26 年 3 月 28 日)

泉航, 陳友晴, 袴田昌高, 楠田啓, 日下英史, 馬淵守, 「導電性マイエナイト型化合物の電気伝導率に関する検討」, 資源・素材 2012 (秋田) 平成 24 年度資源・素材関係学協会

合同秋季大会（平成 24 年 9 月 12 日）

泉航，陳友晴，袴田昌高，楠田啓，日下英史，馬淵守，「導電性セメントの作製に関する検討」，資源・素材 2012（秋田）平成 24 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会：若手ポスター発表（平成 24 年 9 月 11 日）

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

陳 友晴（CHEN YOUQING）

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・  
助教

研究者番号：80293926