

2019A1780

BL19B2

小角 X 線散乱による硬化過程におけるセメント粒子の挙動観察 Observation of Behavior of Cement Particles in Hardening Process using Small Angle X-ray Scattering

人見 尚, 池野 成裕
Takashi Hitomi, Norihiro Ikeno

(株)大林組
OBAYASHI Corporation

コンクリートの硬化に伴う強度発現のメカニズムの解明を目的として、セメントの硬化過程でのナノメートルオーダーで生じる構造変化を小角散乱法により観察した。カメラ長を 3 m および 40 m とし、X 線のエネルギーは 18 keV とした。実験の結果、 q が 0.01 nm^{-1} より小さい領域と、 0.1 nm^{-1} における散乱プロファイルに時間依存性が確認された。これらの変化は、セメントと水による水和反応に起因するものと考えている。

キーワード： セメント化学, 小角散乱

背景と研究目的：

セメントはコンクリートを構成する材料のなかで、砂・砂利との結合剤としての役割を担っている。セメントは水との水和反応を起こし水和鉱物を生成する。水和反応は、セメント粒子が水と触れることにより、粒子表面から溶出したイオンが水和鉱物を作り、水和鉱物の析出や充填によって硬化する化学反応である[1]。コンクリート構造物の長期耐久性を評価するうえで、セメント粒子の化学反応による硬化組織の構造や精製メカニズムの解明は重要とされている[2]。本研究では、セメントの練り混ぜ直後から硬化までにおけるセメント粒子の水和反応挙動を観察する手法開発を目的に、X 線小角散乱法による時分割測定を行った。これまで、あいちシンクロトロン光センターの BL8S3 において練り混ぜ直後からの 2 時間の小角散乱測定を実施し、散乱プロファイルに変化が生じることを確認した。また、軟 X 線 XAFS によって Si K-edge の評価からセメント粒子の硬化に伴う水和鉱物由来と思われる変化を確認している。

実験：

実験方法

試料は普通ポルトランドセメント(Ordinary Portland cement: OPC)、早強セメント(High-early-strength Portland cement: HPC)、および OPC の体積当たり 10%をシリカフェームに置換したシリカフェーム-OPC(SPC)を用いた。OPC や HPC には、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (略称：エーライト)と $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (略称：ビーライト) が存在し、いずれも水との反応で、水酸化カルシウム(Calcium Hydroxide : CH, 可溶性)とカルシウムシリケート水和物(Calcium Silicate Hydrate : C-S-H, 難溶性)を生じる。反応速度は CH の生成量の多いエーライトが圧倒的に速く、HPC はエーライトの含有率が OPC に比べて 20%程度高い。このため HPC は効果が速く早期に圧縮強度を得ることが可能である。SPC 中のシリカフェームは、金属シリコンの製造時に 2000°C での加熱に伴い発生する気化したケイ素を捕集した直径の 0.1 mm 球状の副産物で、珪素の含有量は 95%以上である。シリカフェームに含まれるケイ素はアモルファスな構造となっているために反応性が高く、難溶性の C-S-H の生成を促すために用いられる。CH は XRD などでの検出が可能であるが、C-S-H は結晶性が低く、不安定であるために XRD の検出は困難で、さらに SEM などによる観察も困難であった。

それぞれのセメントを水セメント比 0.5 のセメントペーストをチタン製プレートの $\phi 10 \times t 1 \text{ mm}$ 型に成形し、試料とした。

実験は、SPring-8 の BL19B2 に設置されている小角散乱実験装置を用いた。カメラ長は 3 m および 40 m とした。X 線のエネルギーは 18 keV とした。

今回の実験では、練り混ぜ直後からペーストが硬化するまでの時間(目安として 6 時間以上に設

定)に、1 回の露光時間は 10 秒、インターバルを 140 秒(1 サイクル 150 秒)の測定を繰り返した。

結果および考察：

図 1(a), (b), (c) にカメラ長 3 m における OPC、HPC および SPC の小角散乱プロファイルの時間依存性の測定結果を示す。80 分以降に 1 nm^{-1} あたりの散乱プロファイルに変化が見られた。プロファイルの変化する時間は、セメントの種類によって異なるが、HPC および SPC も同様な変化が見られた。散乱プロファイルの変化は、セメントの水和反応による影響と考えられる。水和反応の過程は、セメント粒子が水中に分散した状態の中、セメント粒子の表面が水和生成物で覆われて粒子同士が接着し、凝集・硬化していくとされている。水和生成物の大きさは 10 nm から数 μm と報告されているが、散乱パターンからは構造情報は抽出できなかった。

セメント種類が異なる場合における、散乱プロファイルの違いについては、セメントを構成する材料混合率の違いによる水和反応の開始時間や反応性の違いによって生じたものと考えられる。

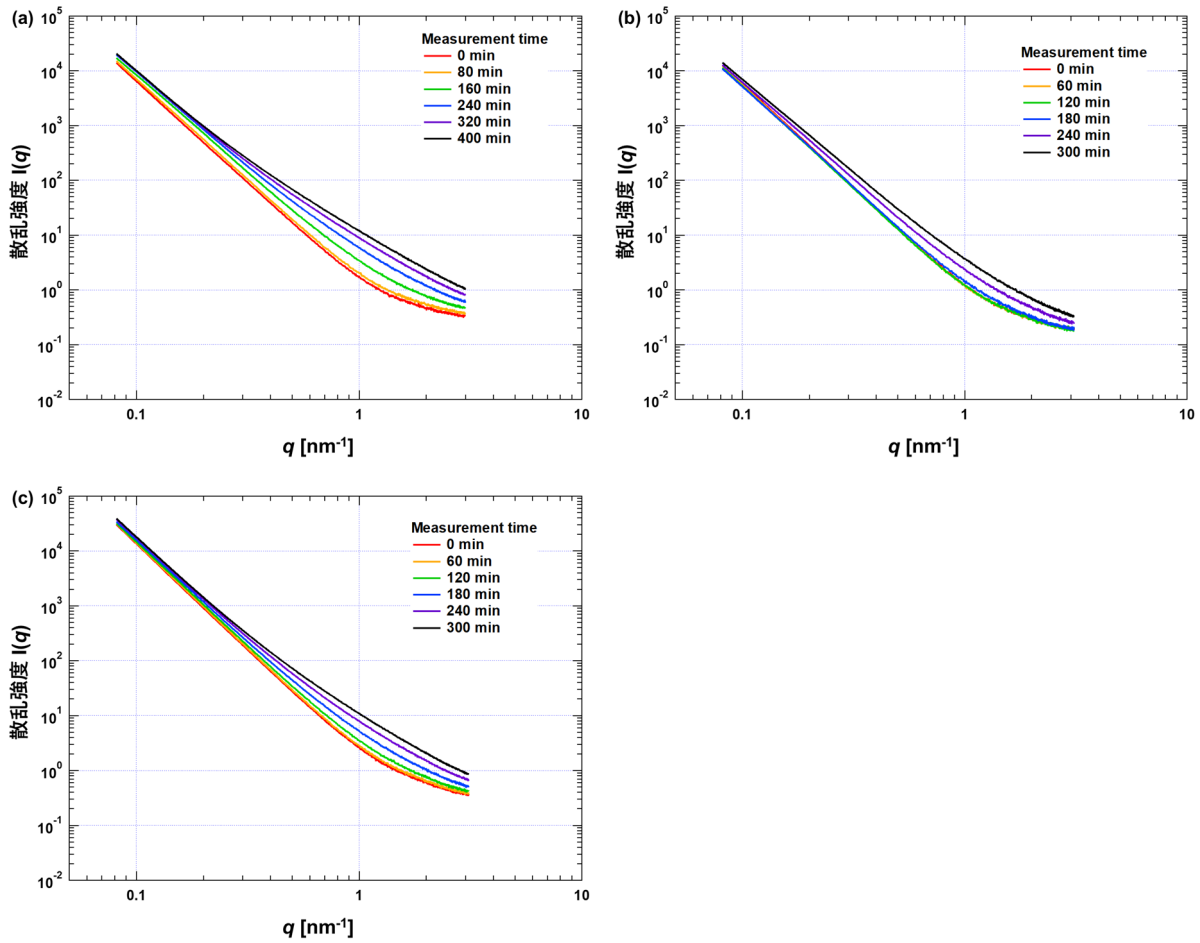


図 1. 練り混ぜ直後から硬化までにおけるセメントペーストの時間依存小角散乱プロファイル。
(a)OPC, (b)HPC, (c)SPC

図 2 にカメラ長 40 m における OPC の散乱プロファイルの時間依存結果を示す。 q が 0.02 nm^{-1} より小さい領域において、0~80 分の期間で水和反応による散乱プロファイルの変化を確認した。この変化は、カメラ長 3 m の結果と比べ早い時間で生じた。従って、水和生成物ではなく、セメント粒子の溶解によるものと考えられる。

反応による差が明確に現れなかった原因として、OPC と HPC のエーライトとビーライトの差が小さいこと、さらにシリカフェームの添加量も 10%程度と小さく、CH や C-S-H の生成の違いが有意な差として現れなかったと考える。

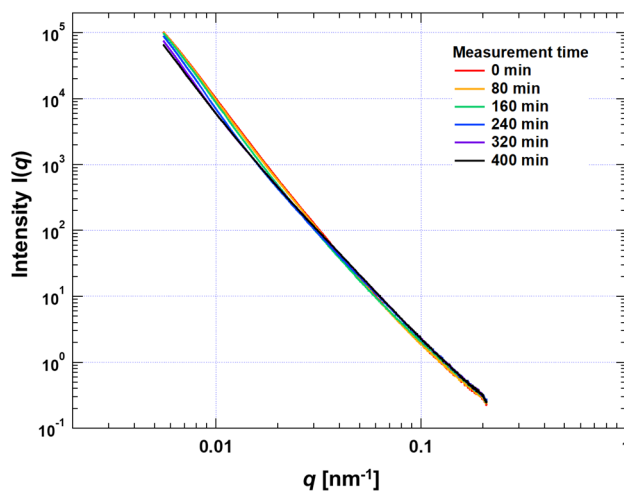


図 2. カメラ長 40 m における OPC からの時間依存散乱プロファイル

今後の課題：

散乱プロファイルのフィッティングなど詳細な解析を継続して実施する。セメントは材料として多成分な混合物であり複雑であることから、CaO、SiO₂、Al₂O₃ などの混合物を基材としたモデルからセメントの硬化反応についてアプローチする研究について検討を行う。

参考文献：

- [1] 例えば わかりやすいセメント科学，セメント協会編，1993，第 1 章.
- [2] 例えば 荒井康夫，セメントの材料化学，大日本図書，2002，第 5 章.

(Received: September 30, 2022; Accepted: January 13, 2023; Published: April 28, 2023)