

2019B1895

BL46XU

セメント硬化過程における単色高分解能 CT-XRD 連成法の開発

Development of Integrated Observation Method of High Precision Computed Tomography and X-ray Diffraction with Monochromatic X-ray for the Process of Cement Hardening.

人見 尚

Takashi Hitomi

(株)大林組

Obayashi Co., Ltd.

コンクリートの結合材であるセメントは、水と混練することで硬化し、様々なカルシウム水和鉱物を生成する。これらの鉱物の多くが可溶性で、セメント硬化体は地下水や雨水に触れた場合徐々に耐久性を失うと考えられる。含有鉱物の粒径は数マイクロメートルであり劣化の予測には、試料の鉱物の有無を含めた含有率とその形状を初期の硬化時や劣化における経時変化を時分割で知ることが重要である。これらの測定のため、単色光を用いた X 線 CT と X 線回折の連成観察手法の開発に取り組み、セメント硬化体の供試体の CT による内部構造と構成鉱物の同定が可能な回折プロファイルの取得を実現した。

キーワード： セメント硬化体、X 線 CT、X 線回折、連成法、単色光

背景と研究目的：

コンクリートは、普通ポルトランドセメントを結合材として砂や砂利の混合硬化物である。水を加えて混練したセメントは、主としてカルシウムの水和反応によって硬化する。鉱物の多くが縮合反応で生成し、一部の膨張系鉱物を加えて全体の収縮を抑制するために、硬化後のセメントは多孔質となる。コンクリートは多くの場合、水接する環境で供用される。水を溶媒としてセメント硬化体からカルシウムが溶出し、セメント硬化体は徐々に粗化し強度を失っていくことが知られている。カルシウム溶出抑制対策には、ケイ素系の混和材を用いることで、難溶性の鉱物を生成させる方法が多く採られるが、生成鉱物の詳細やその安定性に関しては十分な知見が得られていない。特に混練直後からのセメント粒子の溶解から水和鉱物の生成や、水など外部作用による水和鉱物の劣化を、視覚および化学的に同時に観察するツールはこれまで存在しなかった。

水和鉱物の結晶粒の大きさは数 μm 程度であり、高分解能 SEM や SPing-8 の BL46XU に設置の高分解 CT では、断面像の視野は 1 mm 程度ではあるが結晶粒やその粒界および空隙を確認できる結果を得ている。しかしながら、X 線 CT では鉱物の同定までは困難であった。また、X 線 CT で得られた断面像に対し、X 線線吸収係数の強度の分類で鉱物判定を試みたが、複数の鉱物のピークが重なり分離は困難であった。既に、BL28B2 において X 線 CT とエネルギー分散型 XRD による連成測定法を開発しているが、セメント硬化体と砂からなるモルタル試料を対象として視野を 4 mm 程度として、画素長が 2.4 μm で画素数が 2000 の CCD カメラを用いている。このため、この方法はセメント硬化体中の鉱物の観察には分解能が粗く適していない。また、XRD はマイクロビームを用いたエネルギー分散型の局所観察法で測定しているため、マイクロビームが試料通過中に特に低エネルギー領域の吸収のため、角度分散型における低角度側（例えば、Cu- K_{α} のエネルギー条件における約 20° 以下の範囲）の情報が不足している。これに対し、セメント水和過程で生成する鉱物の一つである Ettringite を例にとると、Cu- K_{α} のエネルギー条件で 9.1° に最大強度のピークがあるなど、セメント水和鉱物の判定には、低角側の情報が重要である。このため、セメント硬化体中の鉱物の空間分布を調べるには BL46XU の X 線 CT が適していると判断されたが、BL28B2 の装置のように X 線回折のような化学的情報を得ることが困難であった。

本提案は、BL28B2 において開発した手法を参考に、X 線 CT においては観察視野は小さくなる

が高分解能にすることで鉍物の直接観察を可能にし、かつ後方に二次元測定器を配置して角度分散型 XRD として X 線 CT で観察した領域全体の測定を行う連成観察法を開発を目的とした。

実験：

試験装置は、既存の CT 装置と XRD 用の二次元検出器から構成される。図 1 に示すように第一段階では CT 撮影を行い、同一光軸上で後方に配置した CT 装置と XRD 装置を入れ替えて XRD 測定を行なった。CT 装置の仕様は、CCD カメラの画素長 $0.654 \mu\text{m}$ 、ピクセル数は水平方向が 2048 で縦方向が 1024、カメラ長を 3 mm、X 線エネルギーを 17.7 keV とし、露光時間を 100 ms とし、900 投影で CT 撮影を行った。

X 線回折は二次元検出器として Pilatus 300K を使い、 25° までの範囲の X 線回折プロファイルを取得できるように試料から検出器までの距離(カメラ長)は 293 mm とし、1/4 円方向の回折像を取得した。カメラ長などの設定は、過去の課題 (2015A1711) に準拠した。これによって、BL28B2 では測定することのできない角度範囲の情報の取得を可能にした。カメラ長は、 $0-25^\circ$ の範囲の回折パターンを取得できるように定めた。また、試料は 1.0 mm のキャピラリーに詰めているため、水平方向の角度誤差が生じるが、その大きさは事前の検討で、 0.1° 以下と見込まれた。検出器の距離に関する較正は行っていない。本課題では、この設定の設定の妥当性の検証も目的とした。また、二次元検出器は、試料を透過した X 線を検出素子に直接入射させないように、透過 X 線の入射位置から 10 mm 外すように設置した。入射 X 線のサイズは $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ にスリットで整形し、回折プロファイル測定時の露光時間は 30 s とした。この露光中に試料を水平面内で 180° 回転揺動をかけた。

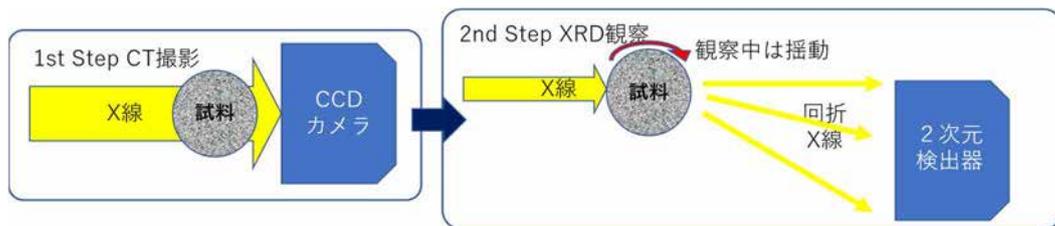


図 1 測定機器の概要

試料は練り混ぜ後、すぐにシリンジを使って内径が 1.0 mm の低吸収ガラスキャピラリーに注入し、専用治具を用いて立たせた状態で撮影に供した。なお、キャピラリーの両端はエポキシを用いて密封し乾燥を防いだ。

セメントは、早強セメント (HPC) と早強セメントにシリカフュームを 30% 混和したものをを用いた。シリカフュームは、化学的活性の高い $0.4 \mu\text{m}$ 程度の径を持つ微粒子で、セメントと早期に反応し、難溶性のカルシウム水和鉍物の生成が期待されている。申請では、20 体程度の測定数を計画し、ほぼ同様の測定を実施した。一部は、混練後直ちに観察を開始し 1 時間おきの時分割撮影を実施した。一般的にセメントは、水を加えて混練り後 2 時間程度で硬化の開始に伴う粘性の変化が顕在化し、数十°C 程度の大きな発熱を伴いながらの硬化過程が 96 時間程度継続する。その後発熱は収束するものの、水和反応は数ヶ月程度に及ぶ。このような極めて遅い反応過程であるため、その初期の観察においても 1 時間おきの測定は十分であること、30 分強の CT 撮影においても変化は少なく結像への影響は少ないと判断した。制御プログラムの記述ミスなどで、CT データや XRD の取得ができなかった。

結果および考察：

結果として HPC とシリカフューム混和 HPC のそれぞれの混練直後の CT 像を図 1 および図 2 に示す。外側のリング状の物質は内径 1.0 mm のキャピラリーである。画像は画素中の物質の X 線吸収係数に対応し、値が大きいほど明るい色調で表現される。図 1 の HPC では、未水和のセメント粒子が分散し、それぞれの粒子を明瞭に区別することが可能であることがわかった。図 3 に図 1 の一部の拡大図を示す。白色のセメント粒子の周囲にセメント水和鉍物が微量ながら生成している様子が確認できた。また、図 2 では大きな気泡が散在している様子が観察されたが、図 4 の拡大図で確認すると、シリカフュームが空隙の周囲や内部に凝集した状態で分布し、期待さ

れたようなセメントとの反応が困難な状態であることがわかった。BL28B2 の分解能では、これらセメント粒子や粒子間における水和鉱物の生成は確認できないため、分解能を上げた BL46XU での観察は空間的なセメント粒子や水和による生成物質の把握が可能であることが示された。

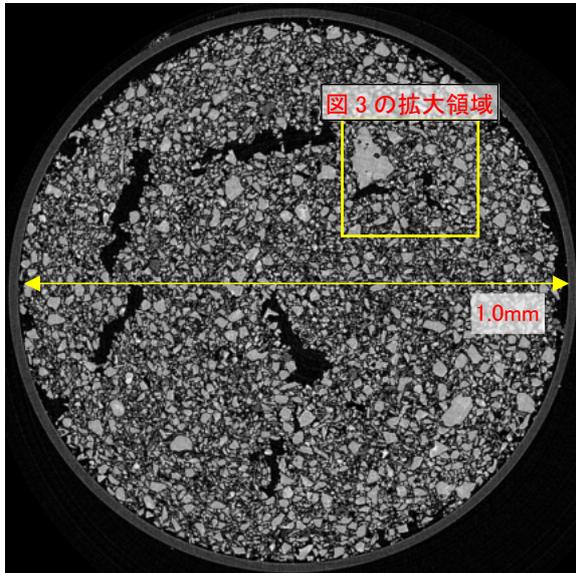


図 1. 早強セメント

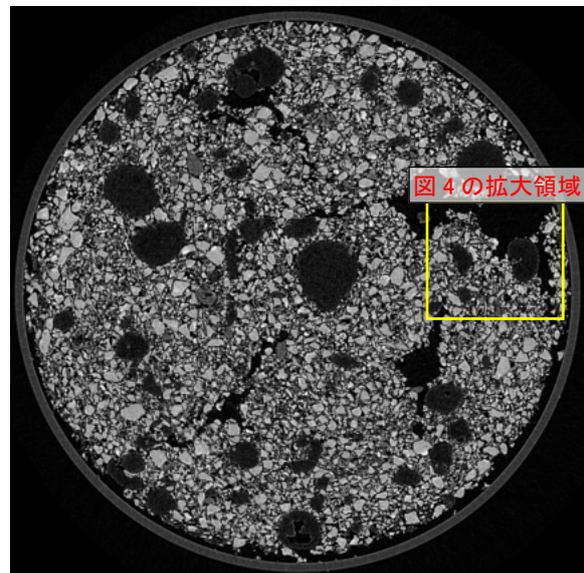


図 2. シリカフェーム混和早強セメント

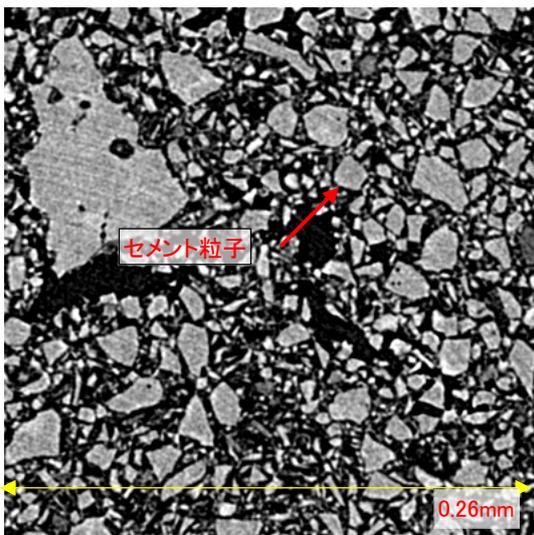


図 3. 早強セメントの拡大

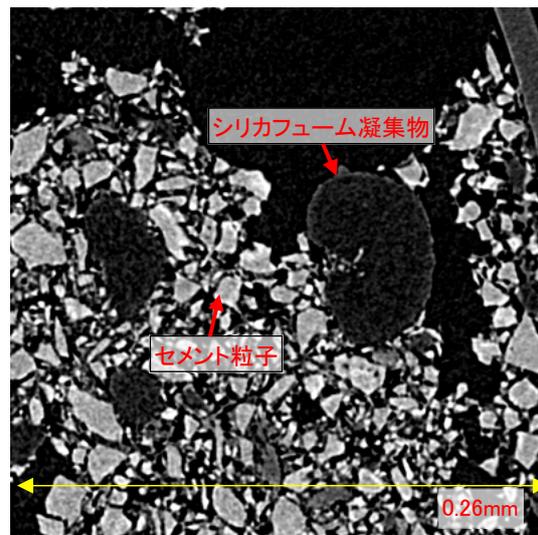


図 4. シリカフェーム混和早強セメントの拡大

図 5 に早強セメントの混練直後の X 線回折プロファイルと反応前のセメント構成鉱物である Alite(図中では alite)と Lanite(larinite)との ICSD の結晶データより求めたピークの比較結果を示す。図中にピーク的一致点を示した。今回の測定では、HPC にはカルシウム量が多い Alite の含有量が多いとされるが、回折像からも、Alite のやピークと多く合致し、その含有が推定される結果となった。Lanite は判別は一部のピークで一致する結果となった。ただし、Alite のピークは 0.1° 以下ではあるがデータベースの結果とはずれが認められた。上記のようにカメラ長の構成や試料形状に起因するものかの解明に関しては今後の課題としたい。

BL28B2 における同種の測定では、X 線 CT の解像度が低くセメント粒子の判別は不可能であった。さらに粒子の間における新たな水和鉱物の生成の観察も困難であった。X 線回折に関しては、領域全体のデータとなってしまふ。この点は、それぞれ画像と回折データとの間にいわばトレードオフの関係にあると言える。

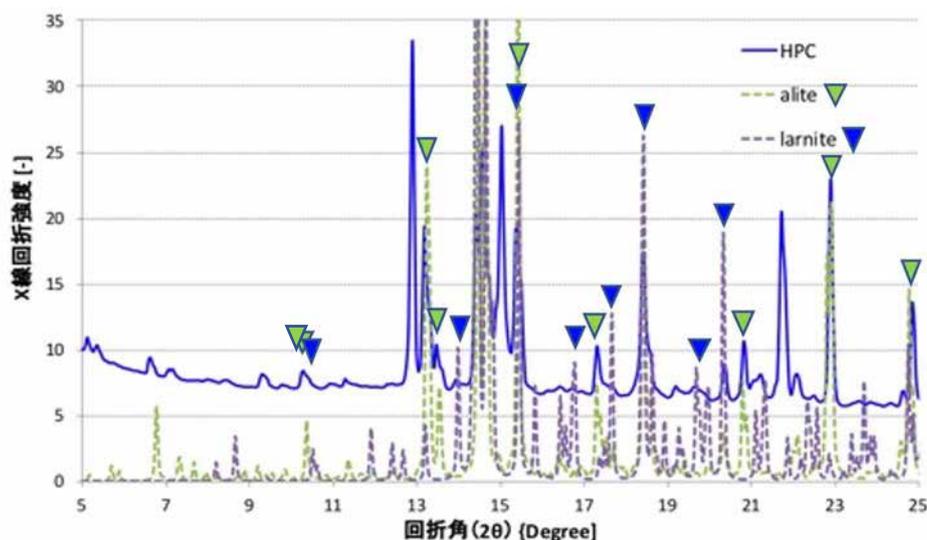


図 5. HPC の X 線回折プロファイル

また、エーライトのピーク位置を比較した場合に、現在のピークはずれや広がり小さいと考えられ、懸念された試料の大きさに起因する回折プロファイルへの影響は小さいと判断された。ただし、試料は水平方向の揺動のみであるために、ピークの欠落が一部で見られる結果となった。

シリカフェーム混和 HPC は検出器のトラブルで、X 線回折プロファイルの取得ができていなかった。

今後の課題：

本手法によって、同時刻同位置における CT と XRD のデータ取得が可能となり、手法は有効であることが確認された。しかしながら、機器操作のトラブルなどで十分なデータの取得ができなかった。先述のように、BL46XU では X 線 CT の解像度を高めることを優先し、X 線回折プロファイルの取得領域は全領域となったが、CT の高分解能化を優先することにより構成粒子の反応を空間的に捉えることが可能となった。十分なデータの取得のための改善について検討し、手法の確立に努める。