

X線CTによるセメント水和物の分析

(株)大林組 正会員 ○人見 尚
(株)大林組 正会員 竹田 宣典

1. 目的

セメントは水和により硬化し、その過程では様々な水和物が生成する。水和物の種類やその組織の構造は、コンクリートの強度、物質透過性などの物性に大きな影響を持つものと考えられる。本報告では、X線CT観察における、X線の透過割合を表すX線吸収係数を用い、セメントペースト中の水和組織の分析を試みた。

2. 観察試料

観察対象とした試料は、普通ポルトランドセメントを用いた、水セメント比を0.5のセメントペーストとし、材齢2日および28日まで水中養生を行った。

3. X線CT

X線CT観察には、高輝度光科学研究センターのSPRING-8の高解像度CTであるSP-μCTを用いた。得られる画像は、一辺が0.5μmの画素で縦横2000×2000個で構成される。断面図は、画素に含まれる物質を通過する際のX線の減衰割合を表すX線吸収係数値を輝度に換算しグレイスケールで示したものである。水和物の分子式と密度によってX線吸収係数μ[1/cm]を求めることができる¹⁻²⁾。X線吸収係数は、一般的な傾向として重い元素を含む緻密な物質ほど高い値となる。表-1に水和物を含むセメントペースト中の物質のX線吸収係数の一覧を示す。セメントクリンカー鉱物をC₂SおよびC₃S、水酸化カルシウムをCH、カルシウムシリケート化合物をCSHで示した。X線吸収係数は、C₂SおよびC₃Sの値が最も大きく、次いでCH、CSH、水の順に小さくなる。SP-μCTでのX線吸収係数は理論値の0.7~0.8倍との報告³⁾があり、本報告でもこの値で補正し、水和物のX線吸収係数とした。

断面図中の画素のX線吸収係数の度数分布曲線は、セメント水和物の密度や測定系のばらつきのために、各水和物のX線吸収係数を中心の値とした正規分布の重ね合わせとなると考えられる。従って、この度数分布曲線に正規分布の重ね合わせの関数でフィッティングを行い、中心の値と度数の強度を求め、その中心の値が表-1に示す水和物のいずれかのX線吸収係数に当たるかを調べることで、試料に含まれる水和物の同定が可能になると考え、試料に対する水和物の分析を試みた。

4. 分析結果

各材齢のX線吸収係数による画素数の度数分布曲線を図-1に示す。その概形はいずれの材齢においても同様の形状になった。材齢2日の試料に見られた34[1/cm]付近に中心を持つピークが材齢28日の試料では小さくなり、材齢2日の試料に見られた9[1/cm]を中心としたピークが7[1/cm]程度へと小さくなるなど、材齢に伴う度数分布曲線の変化が見られた。

表-1 セメント中の物質のX線吸収係数

物質	分子式	密度 [g/cm ³]	吸収係数 [1/cm]	補正後の値 [1/cm]
C ₂ S	2CaO・SiO ₂	3.28	56.5	39.6~45.2
C ₃ S	3CaO・SiO ₂	3.21	53.1	37.2~42.5
CH	Ca(OH) ₂	2.23	37.7	26.4~30.2
CSH(I)	1.5 CaO・SiO ₂ ・4H ₂ O	2.12	23.7	16.6~19.0
CSH(II)	2 CaO・SiO ₂ ・2H ₂ O	2.60	35.6	24.9~28.5
H	H ₂ O	1.0	1.7	1.2~1.3
空気	—	—	0	0
CSH(*)	1.2 CaO・SiO ₂ ・4H ₂ O	2.0	19.4	13.6~15.5

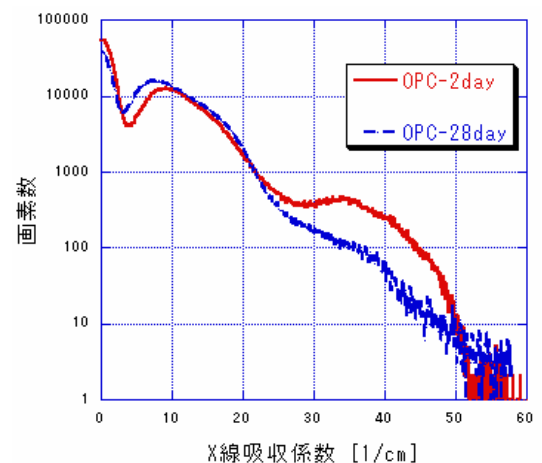


図-1 画素数の度数分布曲線

表-2 断面図のX線吸収係数中央値とピーク強度

試料	物質	CSH(*)	CSH(I)	CSH(II)	CH	C ₂ S, C ₃ S
2日	中央値 [1/cm]	9	16	—	34	46
	強度	△	○	—	△	△
28日	中央値 [1/cm]	7	16.7	26	29.5	45
	強度	△	○	○	△	△

○：強度大、△：強度小

キーワード セメントペースト、セメント水和物、X線CT、X線吸収係数

連絡先 〒204-8558 東京都清瀬市下清戸4-640 (株)大林組 技術研究所生産技術研究部 TEL 042-495-0930

表-1 に合致する X 線吸収係数をもつセメント水和物を探すことで、断面図中に占める水和物の推定が可能になると考えた。フィッティングの結果より、X 線吸収係数の中央の値とその値に相当する物質の一覧を表-2 に示す。強度は画素数の多さを表す。いずれの試料においても、特定の X 線吸収係数の値に中央値を持ち、表-1 との比較において 16 および 26[1/cm]の中央値は CSH, 29.5~34[1/cm]の中央値は CH, および 46[1/cm]の中央値はクリンカー鉱物と推定した。材齢が経過すると、CSH ではピークが 2 つに、CH およびクリンカー鉱物の中央値は減少する傾向が見られた。また、X 線吸収係数で 14[1/cm]以下の値をもつ物質の中央値が見られた。CSH の分子にはカルシウム比率が 1.2 となるものも存在し、この比率の CSH(表-2 では CSH(*))の X 線吸収係数を求めると補正後の値で 13.6~15.5[1/cm]となる。このため、14[1/cm]以下の X 線吸収係数をもつこの物質はカルシウム比率 1.2 の CSH と判断した。

水和物の分布を調べるために図-2 に示すような X 線吸収係数に区間を設け、区間ごとに色を定め断面図を可視化することで、物質の平面分布を求めた。表-3 に設定した区間と色を示し、材齢 2 日の試料の断面図を図-3 に、材齢 28 日の試料の断面図を図-4 に示す。打設直後の材齢 2 日の試料では、白色で示したクリンカー鉱物が散在し、その近傍に赤で示した CH が分布する傾向が見られた。材齢 28 日の試料では、前者に比べクリンカー鉱物の大きさは減少し、水和によって消費された傾向が見られた。いずれの試料においてもクリンカー鉱物の近傍に CH が存在し、その近傍に緑および青で表示した CSH が存在する傾向が見られた。以上より、セメントペースト内部では、材齢の経過に伴い X 線吸収係数の比較的大きい CH やクリンカー鉱物が水和により減少し、X 線吸収係数の低い CSH への変化していく傾向が認められた。

5. まとめ

普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストの X 線 CT 観察を行い、断面図の X 線吸収係数の画素数の度数分布曲線を用いて、材齢の経過に伴い断面図の X 線吸収係数の分布が変化することや、これに注目することによってセメント水和物の変化やその分布位置を把握できる結果を得た。

謝辞

本報告は、高輝度光科学研究センター SPring-8 の課題研究(課題番号: 2007A1951)による成果です。ここに明記し謝意を表します。X 線吸収係数の算出は、北海道大学研究員の Dr. Promentilla Machael Angelo の助言をいただきました。ここに明記し謝意を表します。

参考文献

- 1) D.P. Bentz, P.V. Coveney, E.J. Garbozi, M.F. Kleyn and P.E. Stutzman, Cellular automaton simulations of cement hydration and microstructure development, Modelling Simulation Materials Science Engineering, Vol.2, pp.783-808, 1994
- 2) Stutzman P.: Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure, Cement and Concrete Composites, Vol.26, pp.957-956, 2004
- 3) Tsuchiyama, A. et al.: Quantitative Evaluation of Attenuation Contrast of X-ray Computed Tomography Images using Monochromatized Beams, American Mineralogist, Vol.90, pp.132-142, 2005

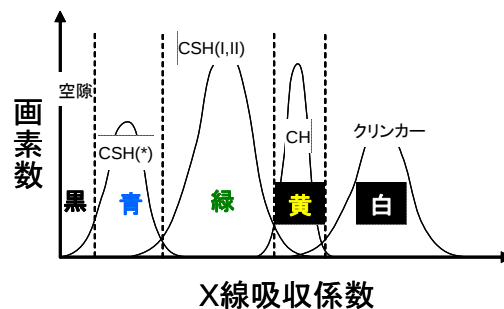


図-2 区間の色分け方法

表-3 物質の X 線吸収係数の区間値

	中心値の 区間[1/cm]	物質とした 区間[1/cm]	表示色
空気	—	~3.5	■黒
CSH(*)	13.6~15.5	3.5~16.0	■青
CSH	16.7~26	16.0~28.0	■緑
CH	29.6~29.5	28.0~35.0	■赤
C ₂ S, C ₃ S	—	35.0~	□白

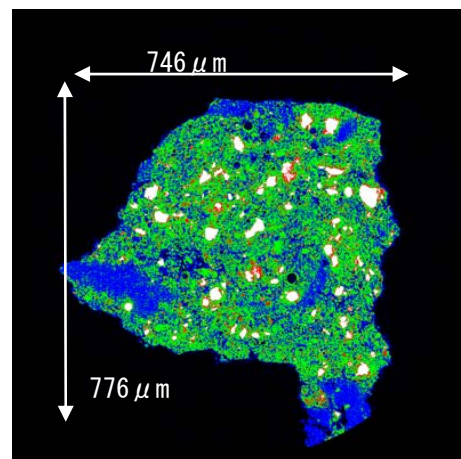


図-3 材齢 2 日の水和物分布

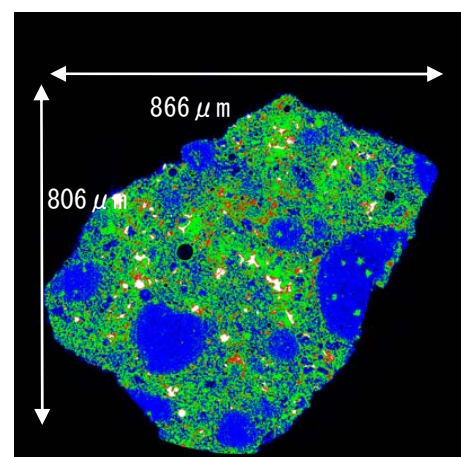


図-4 材齢 28 日の水和物分布