

粉末中性子回折によるセメント結晶構造同定の一考察

日本躯体工事㈱ 正会員 ○入江 正明
 日本大学理工学部 正会員 小泉公志郎
 日本大学理工学部 正会員 梅村 靖弘

1. 目的

環境負荷低減が求められるセメントコンクリート分野では,エコセメントに代表される環境材料やそれらを利用した製品が数多く開発されている.しかし,こうした環境材料・製品は,原材料に一般ゴミや様々なリサイクル材を多量に用いる場合が多く,生成したセメント結晶の形態や構造体としての長期耐久性能の照査が重要であるが,鉱物組成の多種性やセメント結晶そのものが非晶質を呈することから金属等の純粋な材料とは大きく異なり物質構造の特定が難しく,現在までに照査法は確立されていない.特に非晶質の存在や空隙中の水分の移動は,セメントコンクリートの耐久性を支配していると考えられるため,その評価手法の開発が望まれている.

そこで本研究は,酸素,炭素,水素などの軽元素の構造決定あるいは原子番号が接近した元素を区別する事がX線に比べはるかに容易にできる中性子¹⁾を用いることで,C-S-H ゲルなどの水のかかわり方を特定しようとするものである.本報告では,基本となるセメント結晶構造の同定を試みたもので,従来から行われているX線回折との比較を行うことでその可能性や問題点について考察するものである.

2. 実験概要

2.1 実験

実験は,表1に示すセメント試料を用い粉末中性子回折並びに粉末X線回折を行なった.なお,試料は比表面積が10,000cm²/g程度になるように真空低湿度環境下で調整したものである.

表1 使用したセメントの配合(wt%)

試料番号	OPC	Ca系鉱物	その他
No.1	100	0	0
No.2	80	10	10



図1 HRPD 装置と実験風景

2.2 回折装置と回折チャート

(a)粉末中性子回折

粉末中性子回折は,(独)日本原子力研究開発機構 JRR-3 の高性能粉末中性子回折装置(HRPD)を用いて行った(図1参照).実験は,セメント試料を図2に示すバナジウム性容器に入れ,表2に示す測定条件により行なった.図3は,粉末中性子回折により得られた回折チャートである.

表2 回折装置と測定条件

測定条件	中性子回折	X線回折
第一モノクロメータ	12'	-
測定波長	1.8234(A)	1.5406(A)/CuK α
2 θ 範囲	5~150°	5~80°
検出器移動ステップ角	0.05°	0.03°/sec
測定時間	1700min	262sec
ビーム出射口 Cd Slit	15x45mm	-



図2 セメント試料とバナジウム性容器

キーワード 粉末中性子回折, 粉末X線回折, リートベルト解析

連絡先〒108-0074 東京都港区高輪 2-20-30 TEL03-5798-7562, FAX03-5798-0544

(b)粉末 X 線回折

粉末 X 線回折は、ブルカーエイエックスエス社製(D8 Focus),検出器には一次元半導体検出器(PSD)を用いた。表 2 に示す測定条件により行なった。図 4 は、粉末 X 線回折装置により得られた回折チャートである。

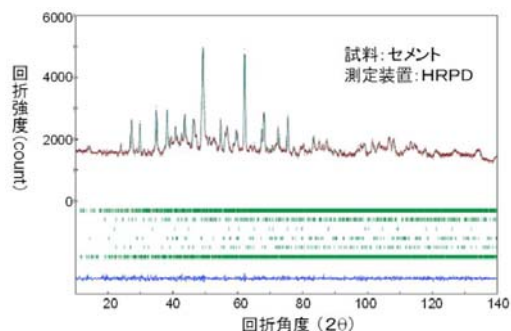


図 3 中性子回折による回折チャート(No.2 試料)

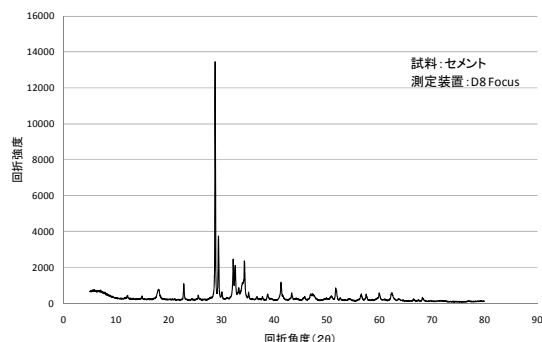


図 4 X 線回折による回折チャート(No.2 試料)

3. リートベルト解析結果

(a)粉末中性子回折

粉末中性子回折により得られた観測強度データを用いてリートベルト解析を行った。解析ソフトは、Rietan2000 を用いた。解析では、観測強度が小さいため各相を単相とみなし解析を実施した。観測強度が小さい理由はバックグラウンドが大きいためと考えられるが、非晶質やセメント粒子への水吸着（湿気）などが影響していると考えられる。リートベルト解析に用いた各相の結晶系と解析結果を表 3 に示す。なお、他の結晶系の構造パラメータをモデルとして解析を試みたが、発散傾向にあり解析からは除外した。

(b)粉末 X 線回折

粉末 X 線回折により得られた観測強度データを用いてリートベルト解析を行った。解析ソフトは、TOPAS を用いた。解析に用いた各相の結晶系と解析結果を表 3 に示す。なお、粉末 X 線回折では、異なる結晶系を用いた解析も併せて実施した。

表 3 リートベルト解析結果と同定に用いた各相の結晶系

装置	試料	リートベルト解析結果				結晶系			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
中性子回折	No.2	79.20	10.40	7.31	2.50	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
X 線回折	No.1	68.03	15.40	4.48	12.09	Triclinic	Monoclinic	cubic + Orthorhombic	Orthorhombic
		42.74	36.20	4.77	16.30	Monoclinic			
	No.2	76.58	11.69	3.34	8.39	Triclinic			
		51.01	31.01	4.14	13.84	Monoclinic			

4. まとめ

粉末中性子回折並びに粉末 X 線回折からリートベルト解析を行った結果以下のことが分かった。

- (1) リートベルト解析は、使用する各相の結晶系により大きく分析結果が変わる。したがって、比較検討などを行う場合は、測定条件や各相の結晶系の妥当性を十分に吟味することもしくは解析法の統一化などが必要である。
- (2) 中性子回折は、軽元素（たとえば、湿気等）を感知し易いためバックグラウンドが大きくなるなどの特徴がみられた。セメントの特徴や中性子の特徴を加味した測定環境の整備が必要である。

参考文献

1)土木学会コンクリート技術シリーズ 74,混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333 委員会)報告書 3.1.3(7)中性子散乱法による分析,土木学会,平成 19 年 3 月

謝辞

粉末中性子回折は、(独)日本原子力研究開発機構の施設供用制度を利用して行った。ここに感謝します。