

中性子準弾性散乱を利用したセメントの硬化過程における結合水の割合と圧縮強度の関係

茨城大学工学部 学生会員 ○当銘 葵
 茨城大学工学部 正会員 沼尾 達弥
 茨城大学工学部 正会員 木村 亨

(社)総合科学研究機構 東海事業センター 福嶋 喜章
 (社)総合科学研究機構 東海事業センター 山田 武
 (社)総合科学研究機構 東海事業センター 富永 大輝

1. はじめに

コンクリートは施工性を確保するため、水セメント比を30 %～60 %の範囲で使用するのが一般的である。しかし、セメントの水和反応に使用される水量は、セメント質量の20 %程度である。そのため、硬化後のコンクリートの細孔には、未水和の余剰水分が自由水や吸着水として存在する。この細孔内に存在する水の性質は、硬化体の力学的性質に影響を及ぼすばかりではなく、乾燥収縮やクリープなどの体積変化にも密接に関係するとともに、塩化物イオンなどの有害物質の浸入および移動などにも関係しており、コンクリート構造物の耐久性に影響を与えることなどから、コンクリート内の水の存在やその状態を捉えることは、コンクリート分野において重要な課題である。

一方、セメント硬化体内の水分状態を把握するため、中性子準弾性散乱を用いる方法が提案されている^{1), 2)}。中性子散乱とは、干渉性散乱と非干渉性散乱、弾性散乱と非(準)弾性散乱の組み合わせにより4種類に分けられる。干渉性散乱は、互いの粒子の位置関係を反映した散乱で、非干渉性散乱は、互いの粒子の位置関係を反映せず、1分子による散乱である。弾性散乱は、入射エネルギー(E_i)と散乱エネルギー(E_f)が変化しない散乱で、非(準)弾性散乱は、中性子と粒子とでエネルギー交換を行い、 E_i と E_f が変化する散乱である。なお、 E_i と E_f の差をエネルギー遷移と呼ぶ。

本実験で用いる中性子準弾性散乱は、1分子の並進運動・回転運動・分子振動を捉えることが可能で、1分子の運動性が高いとエネルギー遷移の絶対値が大きく、1分子の運動性が低いとエネルギー遷移の値が0に近づくことになる。

表1にセメント硬化体に含まれる元素の中性子散乱断面積を示す。セメント硬化体に含まれる元素の中では、水素の非干渉性散乱断面積が、他の元素の散乱断面積に比べて大きいので、得られた散乱強度は主に水素による非干渉性散乱とみなすことができる。

図1にセメントの水和反応時における中性子準弾性散乱結果の概念図を示す。セメントと水を練混ぜた場合、練混ぜ直後では水分子の運動性が高いため、エネルギー遷移の

表1 セメント硬化体に含まれる元素の散乱断面積

元素	散乱断面積 [10^{-24}cm^2]		
	干渉性	非干渉性	吸収
H	1.76	80.3	0.333
O	4.23	0.0008	0.00019
Ca	2.78	0.05	0.43
Si	2.16	0.004	0.171
Al	1.50	0.0082	0.231
Fe	11.2	0.40	2.56

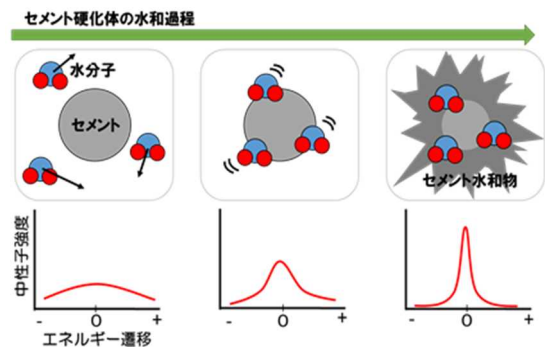


図1 水和反応時の水と中性子準弾性散乱結果の概念図

高い部分にも中性子強度が観測される。しかし、時間経過とともに水和反応が進行すると、エネルギー遷移の高い所の中性子強度が小さくなり、エネルギー遷移の低い所の中性子強度が大きくなる。最終的に水和物が生成され結合水となると、水分子が運動性の低くなり、エネルギー遷移の値が0付近に集中するとともに中性子強度が大きくなる。

中性子準弾性散乱より得られた結果は、ローレンツ関数とデルタ関数の和に装置関数を畳み込んでフィッティングを行うことで、ローレンツ関数は自由水に、デルタ関数は結合水に対応する。ローレンツ関数の面積から自由水の割合(自由水/(自由水+結合水))を、デルタ関数の面積から結合水の割合(結合水/(自由水+結合水))を算出できる。実験に用いる方程式を式(1)に示す。

$$I(E) = \{\delta(E) + L(E)\} \times R(E) + BG \quad (1)$$

ここに、 $I(E)$:中性子強度、 $\delta(E)$:デルタ関数、 $L(E)$:ローレンツ関数、 $R(E)$:装置関数、 BG :バックグラウンド

キーワード：中性子準弾性散乱、セメント硬化体、水和反応、自由水、結合水、吸着水

連絡先：〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1 茨城大学工学部都市システム工学科 Tel:0294-38-5168

本研究では、中性子準弾性散乱を用いて、セメントと水を練混ぜた直後からの硬化過程を測定し、結合水の割合を算出することで、圧縮強度との関係を明らかにする。

2. 実験方法

中性子準弾性散乱実験は、セメントと水を練混ぜて1時間後(以下、測定開始時)から3日間までは連続して行い、その後、42日と196日にも行った。なお、実験装置には、J-PARC 所有の背面反射型分光器のダイナミクス解析装置(BL02 DNA)を用い、実験室の温度は $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度は50%以上で行った。試験体には、セメントと水(W/C=40%)を練混ぜた後、石英ガラス板で挟み厚さ1mm程度に調節し、水分が逸散しないよう石英ガラス板の周囲を接着剤にて覆ったものを用いた。また、円柱供試体(直径50mm、高さ100mm)も同時に作製し、密閉養生施した後、材齢10、20、30、50時間と3、42、196日に圧縮強度試験(JIS A 1108)を行った。

3. 実験結果

図2に中性子準弾性散乱より得られた中性子強度とエネルギー遷移の関係を示す。測定開始時、3日、196日を比較すると、硬化時間が長くなるほどエネルギー遷移は0付近に集中するとともに、中性子強度が増加している。これは、時間経過に伴い硬化し、自由水が結合水に変化したためと考えられる。

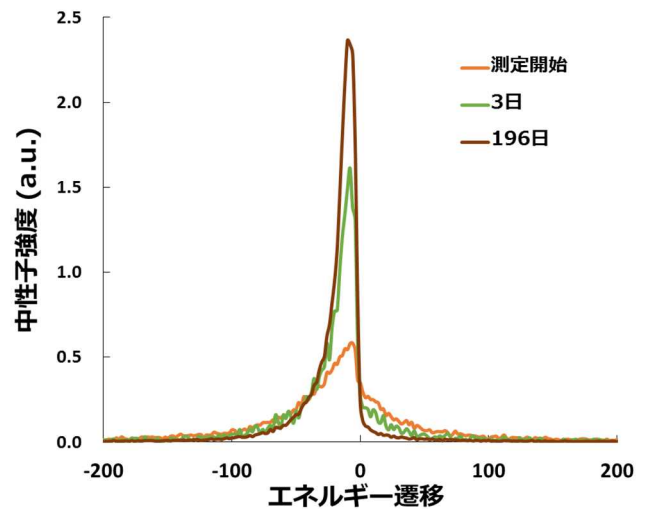
図3に自由水変化率および結合水変化率の経時変化を示す。なお、自由水変化率および結合水変化率は、測定開始時の自由水の割合と結合水の割合を1として、その後の時間経過ごとの変化を相対的に表したものである。時間経過に伴い自由水変化率が減少し、結合水変化率が増加した。また、材齢42日までに自由水変化率は急激に減少し、結合水変化率は急激に増加した、このことから、自由水が結合水に変化している過程をよく反映できていると言える。

図4に圧縮強度と結合水の割合の関係を示す。結合水が増加すると圧縮強度が増加する。なお、3日前後からその傾向に差が見られることから、水和初期とそれ以降では、水和物生成の強度に及ぼす影響が異なるものと考えられる。

4. まとめ

本研究では、中性子準弾性散乱を用いて、セメントと水を練混ぜた直後からの硬化過程を測定した結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 自由水変化率および結合水変化率を算出することで、自由水が結合水に変化する様子を捉えることが可能である。
- (2) 結合水の割合を算出することで、水和物生成の増加が圧縮強度の増加に繋がることを明らかにした。



$$\Delta E = E_i (\text{入射}) - E_f (\text{散乱}) (\mu\text{eV})$$

図2 中性子準弾性散乱の結果

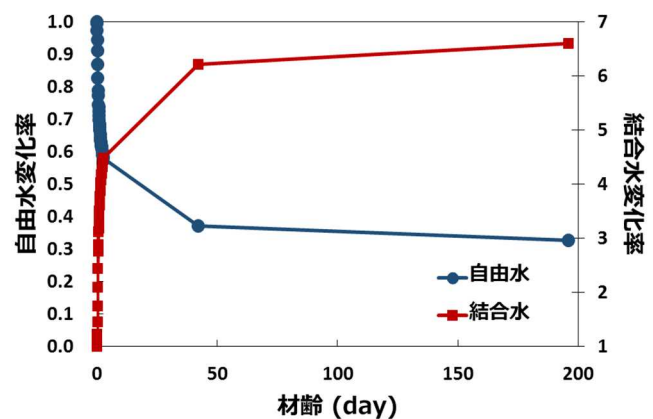


図3 自由水および結合水の経時変化

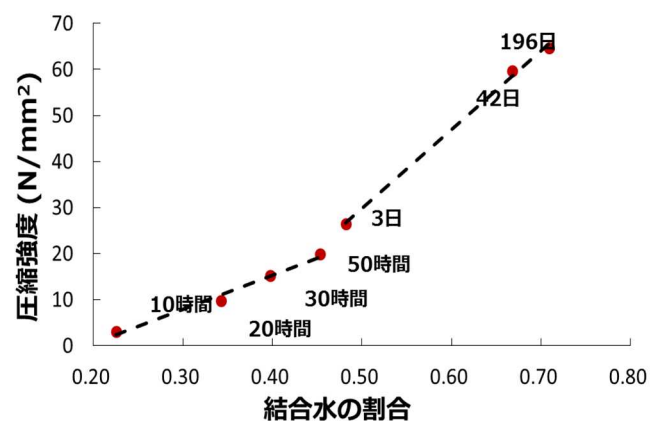


図4 圧縮強度と結合水の割合の関係

<参考文献>

- 1) Kazuhiro Mori ; Hydration properties and compressive strength development of Low Heat Cement, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012
- 2) Emiliano Fratini ; Hydration Water Dynamics in Tricalcium Silicate Pastes by Time Resolved Incoherent Elastic Neutron Scattering, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, 2013/3