

論文 EPMA によるセメント硬化体の Cl⁻の拡散係数と間隙構造の評価

三原 守弘^{*1}・松村 将充^{*2}・長坂 昌朗^{*3}・鳥居 和之^{*4}

要旨：セメント硬化体中の塩化物イオン (Cl⁻) の拡散移動に関して、電子プローブ微小部分分析法 (EPMA) で得られた塩化物イオンの濃度プロファイルより見掛けの拡散係数を求めるとともに、水銀圧入法、反射電子像より硬化体の間隙構造を定量的に評価した。その結果、EPMA によるセメント硬化体の見掛けの拡散係数の取得方法の有効性、水セメント比と見掛けの拡散係数との関係が明らかになった。また、NaCl および CaCl₂ 溶液に浸漬したセメント硬化体の見掛けの拡散係数には明確な差異は認められなかった。

キーワード：塩化物イオン、見掛けの拡散係数、間隙構造、EPMA、NaCl 溶液、CaCl₂ 溶液

1. はじめに

放射性廃棄物を埋設処分する際に用いられるコンクリートの長期的な挙動を評価する際に、イオンの移動に関わる知見は、必要不可欠である。また、コンクリート中における塩化物イオン (Cl⁻) の主たる移動は、濃度勾配を駆動力とする拡散現象によることが報告されている¹⁾。このため、塩害の評価を行なうために、Cl⁻の見掛けの拡散係数を取得する各種方法が提案されている。しかし、水セメント比が 0.4 以下になると、浸漬期間 3 ヶ月においても、Cl⁻の浸透深さは 10～15mm 程度であり、従来の試料をスライスして見掛けの拡散係数を求める方法では、精度良く拡散係数を得るための十分な測定数が得られない。これに対して、細川ら²⁾は、電子プローブ微小部分分析法 (EPMA) によるコンクリートの Cl⁻濃度のプロファイルからより精度の高い見掛けの拡散係数が求められることを報告している。

一方、コンクリート中の Cl⁻の移動は、その間隙構造やセメント水和物による Cl⁻の固定化能力に影響を受けることが知られている。このため、コンクリートの Cl⁻の見掛けの拡散係数の評価には、コンクリートの間隙構造やセメント水和物

の定量分析が必要となる。

従来、コンクリートなどの多孔質材料の間隙構造の評価においては、水銀圧入法を用いた測定が行なわれている。近年、比較的大きな間隙 (0.1 μm 以上) は、反射電子像を画像解析することにより評価する方法³⁾が提案されており、これらの手法の長所・短所を補完しながら間隙構造の定量的な評価を行なうことが重要である。また、Cl⁻のコンクリート中の浸透性は、溶液のナトリウム、カルシウムの種類 (カウンターイオン) によって変化すると報告されていること⁴⁾にも留意する必要がある。

本研究では、これらのことを考慮にいて、幅広い水セメント比のセメント硬化体に対して精度よく Cl⁻の見掛けの拡散係数を取得することを目的として、EPMA を用いて Cl⁻の見掛けの拡散係数を求め水セメント比との関係を示した。さらに、間隙構造やフリーデル氏塩の生成量の評価を行い見掛けの拡散係数との関係について検討を行なった。

2. 実験概要

2.1 EPMA による見掛けの拡散係数の算出

*1 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 工修 (正会員)

*2 金沢大学 自然科学研究科 社会基盤工学専攻 (正会員)

*3 金沢大学 工学部 土木建設工学科

*4 金沢大学 自然科学研究科 社会基盤工学専攻 教授 工博 (正会員)

(1) 見掛けの拡散係数の算出方法

CIを含む溶液にセメント硬化体を浸漬した後、浸漬面からの CI の濃度プロファイルを経験によって求め、見掛けの拡散係数を算出した。見掛けの拡散係数は無限遠において濃度の境界条件を 0 として得られたフィックの第 2 法則の解析解 (式 (1)) のフィッティングによって得られるものである。

$$C_i = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (1)$$

ここで、 C_i は浸漬期間における表面から i 番目における CI 濃度、 C_0 は浸漬面の CI 濃度、 x_i は浸漬面から i 番目の距離、 D_a は見掛けの拡散係数、 t は溶液浸漬期間である。フィッティングにおいては、 D_a と C_0 が未知数となるため、本研究では、 C_0 が数学的に消去できるように、式 (2) および (3) を用いて、 $f(D_a)$ (式 (4)) が最小となるように D_a を決定した。

$$\lambda_i^{\exp} = \frac{\log_{10} C_{i+1}^{\exp} - \log_{10} C_i^{\exp}}{x_{i+1} - x_i} = \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \log_{10} \left(\frac{C_{i+1}^{\exp}}{C_i^{\exp}} \right) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \lambda_i^{\text{cal}} &= \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \log_{10} \left(\frac{C_{i+1}^{\text{cal}}}{C_i^{\text{cal}}} \right) \\ &= \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \log_{10} \left(\frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{x_{i+1}}{2\sqrt{D_a t}} \right)}{\operatorname{erfc} \left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_a t}} \right)} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

$$f(D_a) = \sum_{i=1}^{n-1} (\lambda_i^{\exp} - \lambda_i^{\text{cal}})^2 \quad (4)$$

ここで、 $C_i^{\exp}$ は、 i 番目の EPMA による CI 濃度の実測値、 C_i^{cal} は、 i 番目の式(1)の解析解によって得られる CI の濃度である。 n は、データの数を示している。

(2) セメント硬化体の試料作成

普通ポルトランドセメント (密度 3.16 g/cm^3 、比表面積 $3,260 \text{ cm}^2/\text{g}$) を用いて、セメント硬化体を作製した。低水セメント比の試料については、十分なフロー値 (160mm 以上) が得られるように、高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸系)

表-1 試験で設定したセメント硬化体の配合

水セメント比	高性能 AE 減水剤 添加量
0.3	0.3
0.4	添加せず
0.55	
0.7	

を使用した。練り混ぜは、ホバート型ミキサーを用い、内径 22mm、長さ 70mm の PFA チューブにセメントペーストを打設し、28 日間の水中養生 (20℃) を行なった。水中養生後、ブリージングの影響を除くために、チューブ中心部から長さ 30mm 程度の試料を切り出し、一旦水で飽和させた。表-1 に試験で設定したセメントペーストの配合を示す。

(3) 試験溶液の種類と浸漬試験

CI の拡散浸透性がカウンターイオンの種類によって異なることが報告⁴⁾されていることから、NaCl および CaCl_2 の 2 種類の溶液を使用した。濃度は、海水と同程度の NaCl 濃度 0.5 mol/dm^3 とし、 CaCl_2 は CI 濃度が等しくなるように 0.25 mol/dm^3 とした。これらの溶液について、(2) で準備した試料を恒温槽内 (25℃) で 28 日および 91 日間浸漬保存した。

(4) EPMA 測定用試料の準備と CI 濃度の測定

所定期間、溶液に浸漬した試料を 3 日間真空乾燥した後、エポキシ樹脂を浸漬した。その後、浸漬面と垂直となるように、乾式のダイヤモンドカッターで切り出し、再度試料を真空乾燥させ、切断面にエポキシ樹脂を浸漬した。EPMA の分析面は、耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて研磨した。測定面は、15nm のカーボン蒸着を実施し、日本電子製 EPMA JXA8600M により CI 濃度の面分析を実施した。拡散係数の算出においては、CI 濃度の絶対値は必要とならないため特性エックス線の強度を求めた。この際、試料の全断面 (20mm×30mm) の CI の特性エックス線の強度分布が得られるように、ビーム径を $45 \mu\text{m}$ として $40 \mu\text{m}$ 間隔で測定を行なった。写真-1 に示すように CI の面分析の結果より、試料の境界面の影響がなくなる

ように、中央部の 10~15mm 程度の範囲で、平均的な CI の分布を求め、(1)で示した方法により D_a を算定した。写真-1 で示すように一つの試料で浸漬面は二つになるため、同じ条件で二つの D_a が得られる。

2.2 間隙構造の評価

(1) 水銀圧入法による測定

2.1(2)で述べた配合にて直径 50mm、高さ 100mm の円柱供試体を打設、28 日間水中養生後 (20℃)、中心部から約 5mm の立方体の試料を切り出した。2 週間の真空乾燥の後、D-dry を 2 日間行なった。その後、水銀圧入ポロシメータにて、かさ密度および間隙径 0.003~300 μ m の範囲の間隙量を測定した。測定結果については間隙量とかさ密度を乗ずることにより、各間隙径毎の間隙率を求めた。

(2) 反射電子像 (SEM-EDX) による測定

a) 観察試料の作成

2.2(1)で述べた円柱供試体の中心部からの厚さ 10mm、直径 25mm 程度の円盤試料を切り出した。この際に、渡辺ら³⁾の報告と同様に試料を 24 時間エタノールに浸漬し、内部の水分をエタノールに置換して、水和反応を完全に停止させた。エタノール浸漬後の試料に対して、低速精密切断機で観察面を切り出した。その後真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸した。樹脂硬化後、耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて表面研磨し、反射電子像観察試料とした。なお、水セメント比が高い試料の場合は、精密切り出しおよび研磨などの作業中に崩壊する可能性があるため、精密切断の前段階でエポキシ樹脂にて硬化させた。

b) 反射電子像による画像解析方法

4 分割型反射電子像検出器を備えた走査型電子顕微鏡を使用して、反射電子像をパーソナルコンピュータに取り込んだ。加速電圧は 25kV とし、撮影倍率は 500 倍とした。取り込んだ画像に対してフィルター処理を行った後、二値化を行い、毛細管間隙に相当する黒色の画素数をカウントし、1 画素あたりの面積を乗じて毛細管間

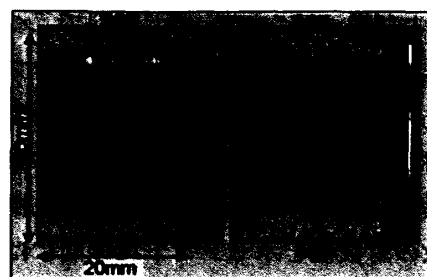


写真-1 EPMAによるCIの面分析結果の一例 (浸漬期間 28 日)

隙の面積を求めた。観察画像に対する毛細管間隙の面積率からステオロジーの基本原則である面積率が体積率に等しいという法則を利用して体積率に変換し、セメント硬化体の単位体積あたりの間隙の体積とした。さらに、毛細管間隙に対してラベリングを行い、それらの円相当径を求め、その円相当径の小さいものから並べ換えることによって累積間隙径分布を求めた。なお、反射電子像は 1 試料ごとに 10 枚ずつ取り込み、平均値を算出することによって粗大な毛細管間隙量 (直径約 0.1 μ m 以上) を求めた。

2.3 フリーデル氏塩生成量の評価

2.1 (3) で CI を含む溶液に 28 日間浸漬させた試料の浸漬面から数 mm の試料を粉碎・乾燥し、示熱走査熱量計 (DSC) により CI を固定する水和物としてフリーデル氏塩 (320~350℃のブロードな吸熱ピーク) 生成量の分析を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 CI の見掛けの拡散係数

EPMA による CI の特性エックス線強度分布の測定結果と浸漬面から 6~8mm の範囲でフィッティングした結果の一例を図-1 に示す。EPMA での測定結果は、数 mm の範囲で多数の測定点を得られるため、より精度の高い拡散係数を得ることができる。とくに、水セメント比 0.3 の試料についても、浸漬期間 1 ヶ月程度で見掛けの拡散係数が計算できる十分な CI の濃度プロファイルが得られた。

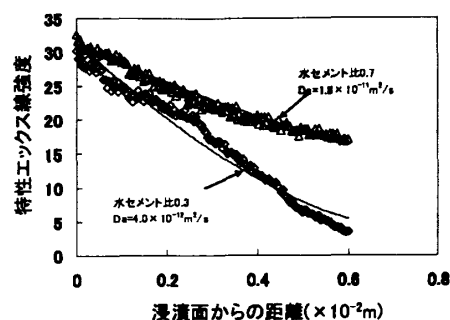
浸漬期間 28 日および 91 日の NaCl 溶液および CaCl₂ 溶液における CI の見掛けの拡散係数を図

－2 および図－3 に示す。同じ試料で二つの値が得られるが平均せずにそのままの値をプロットした。本研究における浸漬液の濃度範囲では NaCl および CaCl_2 溶液による見掛けの拡散係数の差異は認められなかった。また、見掛けの拡散係数の対数値と水セメント比の間には直線的な関係があった。これらの関係の近似式を図に示した。また、浸漬期間 91 日のデータは、浸漬期間 28 日と比較して若干小さな値となった。

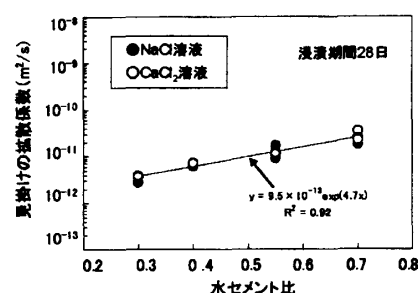
本研究で算出した見掛けの拡散係数と既存のデータとの比較を行なった。コンクリート標準示方書¹⁾で提案されている式および同様な浸漬試験によってコンクリートにて算出された Cl^- の見掛けの拡散係数を併せて、図－4 に示す。標準示方書で示された式は、低い水セメント比で、本研究で得られた値より小さな値を示しており、水セメント比が高くなるにともない、本研究の値に近づいた。それに対して、野田ら⁵⁾の測定結果は、低い水セメント比では、本研究とほぼ一定しているが、水セメント比が高くなると大きな値を示した。一方で、細川ら⁶⁾の測定結果は、水セメント比が 0.611 のものであり、本研究の水セメント比 0.55 および 0.7 の間で測定結果がほぼ一致した。全体的にみると、これらの試験結果における水セメント比と見掛けの拡散係数の傾向は同じであり、見掛けの拡散係数の値自体も数倍程度の範囲内におさまっている。これらのことから判断すると、今回、EPMA で取得された見掛けの拡散係数はほぼ妥当な値を示しているものと考えられた。EPMA による評価は、試料の作製の際に樹脂含浸や表面研磨といった前処理に手間は要するものの、1 ヶ月程度と比較的短期間の溶液への浸漬で、精度の良い濃度プロファイルが得られることから、見掛けの拡散係数を算出する際の有効な手法の一つであると考えられた。

3.2 水銀圧入法による間隙径構造の評価

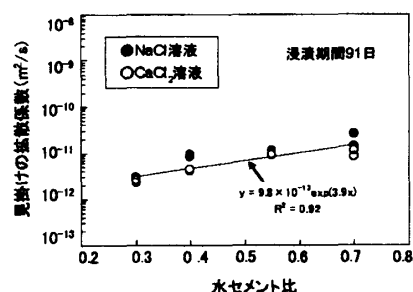
28 日水中養生後の試料について測定した間隙率を図－5 に示す。全間隙率は水セメント比とともに増大したが、比較的大きな間隙径 $1 \mu\text{m}$ およ



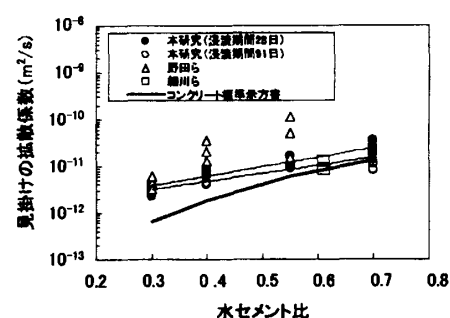
図－1 EPMA による Cl^- 濃度分布の測定結果の一例（浸漬期間 28 日）



図－2 浸漬期間 28 日における Cl^- の見掛けの拡散係数



図－3 浸漬期間 91 日における Cl^- の見掛けの拡散係数



図－4 既存の見掛けの拡散係数との比較

び $0.1\mu\text{m}$ 以上の間隙率は水セメント比による差異が認められなかった。さらには、それより小さな直径 $0.04\mu\text{m}$ 以上の間隙率についても水セメント比による差異は明確ではなかった。

3.3 反射電子像による間隙径構造の評価

反射電子像によって得られた間隙率を図-6に示す。反射電子像で測定した全間隙率は、水銀圧入法によって測定できるような微細な間隙が含まれていないために、その値は小さくなっている。また、毛細管間隙に相当するような間隙径の間隙率についても水銀圧入法との間に差異が認められた。すなわち、水銀圧入法では、直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の間隙率は、水セメント比による差異が見られなかったが、反射電子像による測定では両者の相違が認められた。水銀圧入法では、その測定の原理からインクボトル状の間隙については、間隙量をインクボトルの口径で評価してしまう可能性があった。それに対して、反射電子像による評価は、実際の間隙構造を観察した結果であるため、直径 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度の間隙構造をより正しく評価しているものと考えられた。水セメント比 0.3 および 0.7 の両手法によって評価された間隙径分布（累積値）の測定結果の相違を図-7に示す。この相違は、Diamond⁷⁾の研究報告とも一致している。とくに、直径 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度の間隙構造を評価する際には、反射電子像による評価は有効な手法であると考えられる。

3.4 フリーデル氏塩の生成量

DSC によるフリーデル氏塩の定量分析結果を図-8に示す。水セメント比が大きいものは、 Cl^- の浸透量が多いことからセメント硬化体中のフリーデル氏塩の生成量も大きくなっているものと考えられた。 NaCl 溶液浸漬のフリーデル氏塩の生成量が CaCl_2 溶液浸漬のものの約2倍となった。しかし、この相違はセメント硬化体の Cl^- の見掛けの拡散係数には影響を及ぼさなかった。 Cl^- の固定化は C-S-H ゲルにおいても生じるため、今後、 C-S-H ゲルなどの水和物による Cl^- の固定化についての検討が必要である。

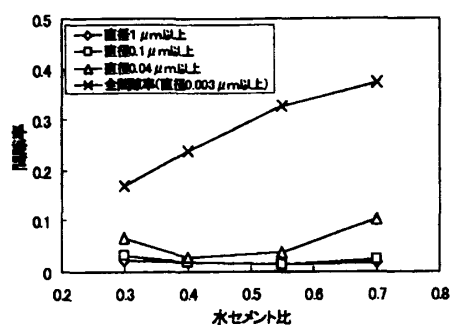


図-5 水銀圧入法による間隙率の測定結果

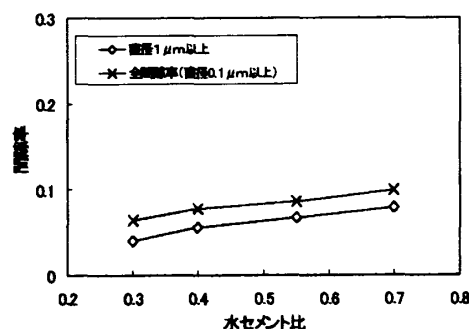


図-6 反射電子像による間隙率の測定結果

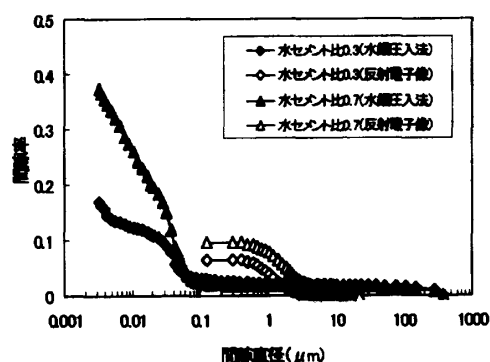


図-7 水銀圧入法と反射電子像による間隙径分布（累積値）の測定結果の比較

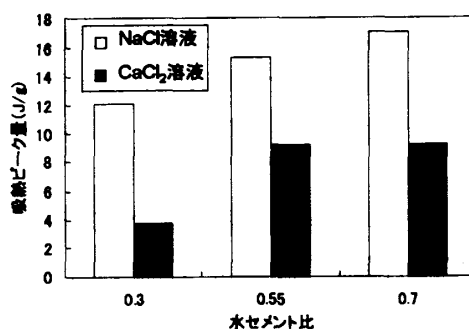


図-8 DSC によるフリーデル氏塩の生成量の比較

3.5 見掛けの拡散係数と間隙率との関係

見掛けの拡散係数は、セメント硬化体の間隙構造に影響される。28 日の浸漬で得られた Cl^- の見掛けの拡散係数と 3.2 で水銀圧入法によって得られた全間隙率との関係を図-9 に示す。見掛けの拡散係数の対数値は、水セメント比と同様に間隙率と直線的な比例関係にあった。これらの関係を直線近似すると 0.92 と高い決定係数を示した。

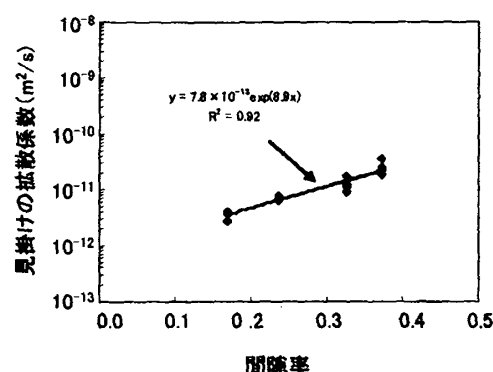


図-9 間隙率と見掛けの拡散係数との関係

4. 結論

本研究で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) EPMA によるセメント硬化体の Cl^- の見掛けの拡散係数の評価方法は、低水セメント比の試料についても 1 ヶ月程度の浸漬で精度の良い濃度プロファイルが得られることから、有効な手法の一つであると考えられた。
- (2) セメント硬化体の水セメント比と見掛けの拡散係数の対数値との間には直線的な比例関係があった。
- (3) NaCl 溶液および CaCl_2 溶液への浸漬によって得られたセメント硬化体の見掛けの拡散係数には明確な相違はなかった。
- (4) 水銀圧入法により測定した全間隙率（直径 $0.003 \mu\text{m}$ 以上）は水セメント比とともに増大したが、粗大な直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の間隙率には水セメント比による差異は認められなかった。
- (5) 反射電子像により測定した粗大な間隙率（直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上）については、水銀圧入法との結果とは異なり水セメント比とともに増大した。
- (6) フリーデル氏塩の生成量は、 NaCl 溶液の方が CaCl_2 溶液よりも大きくなったが、この結果はセメント硬化体の見掛けの拡散係数に影響を及ぼさなかった。
- (7) 見掛けの拡散係数の対数値と全間隙率（直径 $0.003 \mu\text{m}$ 以上）について直線的な比例関係があることが示された。

参考文献

- 1) 土木学会：【2002 年制定】コンクリート標準示方書[施工編]，社団法人土木学会，丸善。
- 2) 細川佳史ほか：EPMA による高精度塩化物イオン濃度プロファイルの測定ならびに各種混和材の塩分浸透抵抗性評価に関する研究，太平洋セメント研究報 第 147 号，pp.5-11，2004。
- 3) 渡辺暁央ほか：反射電子像の画像解析による鉱物質混和材混入セメントペーストの細孔構造の解明，土木学会論文集，No.781/V-66，pp.145-155，2005.2。
- 4) 日本コンクリート工学協会：融氷剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会報告書・論文集，p.104，1999.11。
- 5) 野田一弘，河野広隆，田中良樹：コンクリートの塩分浸透に及ぼす塩水浸漬開始材齢の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.597-602，2002.6。
- 6) 細川佳史ほか：浸せき法および電気泳動法により評価した塩化物イオン拡散係数に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.725-730，2003.7。
- 7) Diamond, S. : Mercury Porosimetry : An Inappropriate Method for the Measurement of Pore Size Distributions in Cement-based Materials, Cement and Concrete Research, Vol.30, No.10, pp.1517-1525, 2000.