

論文

[1062] EPMAによるセメント硬化体中の微量元素の定量分析方法

正会員○白木亮司（東京大学生産技術研究所）

正会員 河合研至（東京大学大学院）

正会員 小林一輔（東京大学生産技術研究所）

1. はじめに

EPMAは、高真空系の中で細く絞った電子線を試料表面に照射し、二次的に発生するX線の波長・強度を測定することにより微小部分の定性・定量あるいは状態分析を行う装置である。定量分析においては、試料と標準物質とのX線強度の比較から分析元素の濃度を決定するが、この時の試料と標準物質の間のX線発生効率の差を補正するZAF法やBence & Albee法などの方法が確立され[1]、金属・岩石鉱物・セラミックスなど、電子ビームに対して安定な試料を扱う分野においては広く利用されている。

著者らはこれまでに、EPMAによる高速面分析を通じて、海洋環境下に置かれたコンクリート内部への塩分の浸透状況やコンクリート内部に存在するアルカリなどの腐食物質が炭酸化などにより内部で移動・濃縮を起こし、これがコンクリートの劣化と深くかかわっている事実などを明らかにしてきた[2, 3, 4, 5]。しかしながら、セメント硬化体部分は電子ビームに対して安定ではなく、また、対象とする元素がコンクリート中における微量元素であることから、これまで定量的な把握はなされていなかった。

そこで著者らは、EPMAによる面分析と画像解析装置を組み合わせることによりセメント硬化体中の微量元素(Na, K, Cl)の定量する方法の開発を進めてきた。本文はこの方法の詳細を述べるものである。

2. 定量方法

セメント硬化体中の微量元素を定量する場合、以下に述べるような3つの問題点が存在する。

- ①セメント硬化体が多孔質の水和生成物で、金属や鉱物などの通常の標準物質とX線発生効率が大きく異なる。
- ②分析対象となる元素が微量成分で、相対誤差が±1%程度である通常の補正方法が使用できない。
- ③セメント硬化体中で対象元素（特にアルカリ）がミクロンオーダーにおいて不均一に存在する[6]。

①に対しては、まず、多孔質材料のX線発生効率を理論的に解明する方法が考えられるが、これはあまり現実的な手段ではないため、本研究では標準物質に対しても試料と同じセメント硬化体を用い、誤差要因をキャンセルする方法を採用した。②に対しては、試料中の目的元素と同レベルの濃度を含む標準試料で検量線を作成する方法を採用した。また、③に対しては、約2mm平方の領域の平均値を求めることにした。これは、この程度の広さの平均を取ればミクロンオーダーのばらつきを平均化できること、並びに、著者らが報告してきたコンクリート中の腐食物質の濃度勾配は数cmオーダーの領域にわたっているので、この程度の精度で充分濃度勾配を把握できることに依っている。

3. 標準試料の作成

標準試料としては、 $W:C:S=0.5:1:2.0$ のモルタルを用いた。使用したセメントは普通ポルトランドセメント（等価 $Na_2O=0.53\%$ ）であり、骨材としては珪砂、混和水としてはイオン交換水を使用した。分析元素の所定量は、Naの場合には $NaCl$ 、Kの場合には KCl 、Clの場合には $CaCl_2$ を混和水に溶解させる形で添加した。

4. 分析手順

本研究での分析手順は以下の通りである（図-1 参照）。

- ① 標準試料の端面を研磨し、炭素蒸着を施す。（研磨には油を使用し、水は用いない。また、最終的な研磨砥粒は $10\mu m$ 以下とする）
- ② 試料電流をファラデーカップを用いて一定にし、安定化させる。
- ③ 約 2 mm 平方の領域の目的元素およびCaのマッピングを行う。
- ④ Caのマッピング像（図-2）を画像解析装置に入力する（この時、セメント硬化体部分が白

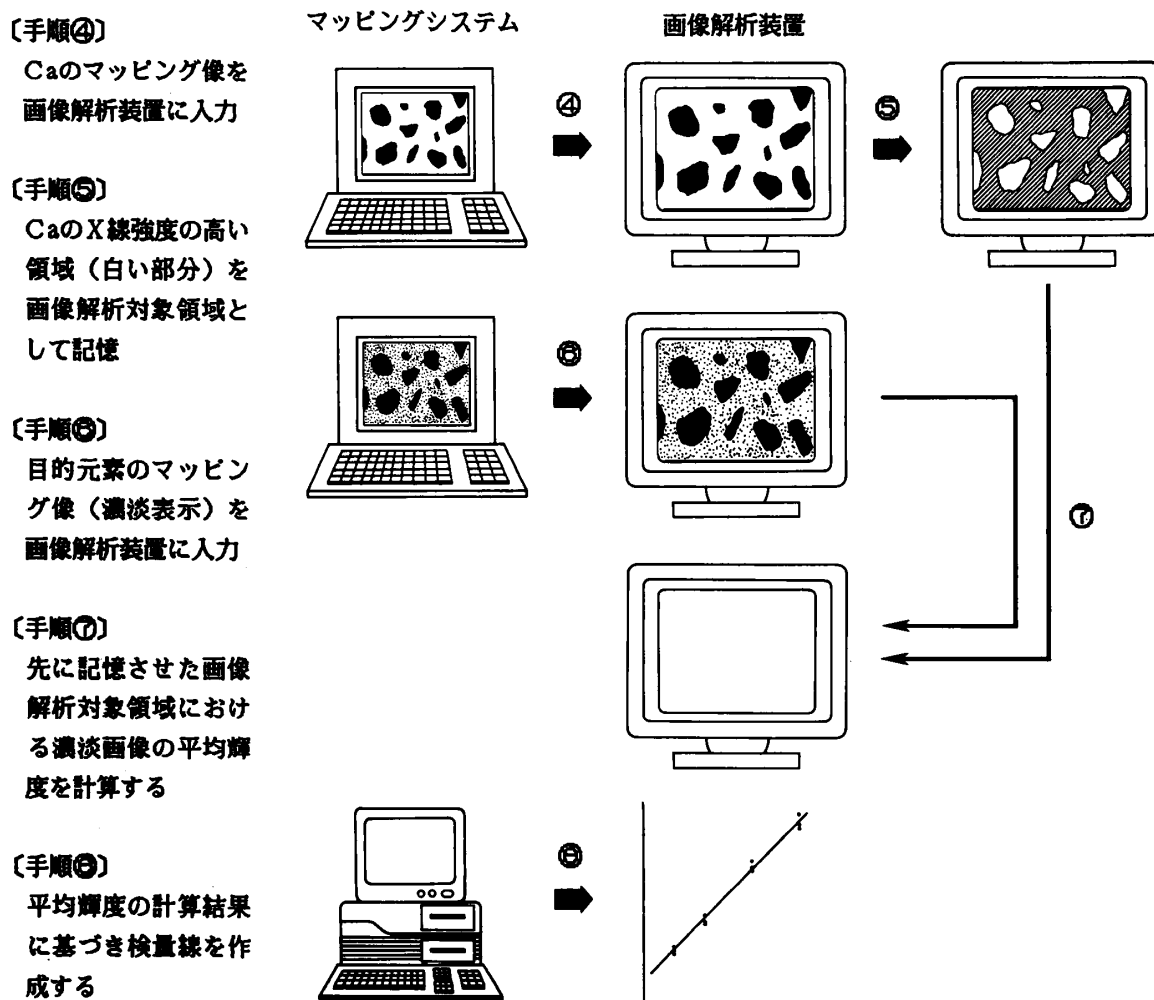


図-1 分析の流れ

くなるようにBG,FSを適当に選ぶ)。

⑤CaのX線強度の高い領域(白い部分)を画像解析装置に記憶させる。この操作で骨材(石灰岩は除く)・空隙部分は除かれる。

⑥目的元素のマッピング像(図-3)を画像解析装置に入力する。

⑦先に記憶させた領域(すなわちセメント硬化体)の目的元素の平均輝度を計算する。なお、この輝度は各測定点のX線強度を256段階の明るさで表示するものである。

⑧濃度の異なる標準物質に対して平均輝度を求め、検量線を作成する。

⑨標準物質と全く同じ条件で試料中の目的元素の平均輝度を求め、検量線より濃度を決定する。

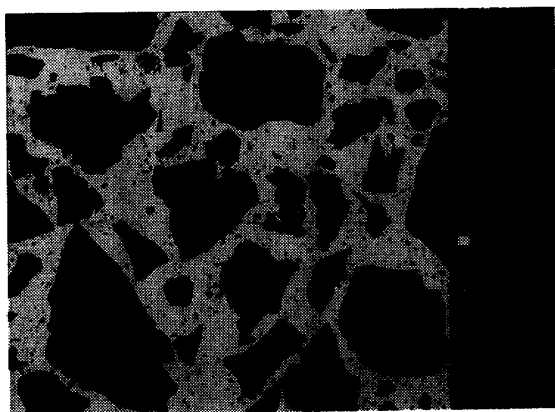


図-2 Caのマッピング像の一例



図-3 Naのマッピング像の一例

5. 結果

図-2および図-3は手順④、⑥に用いたCaとNaのマッピング像の一例である。また、図-4～6はこの方法で得られたそれぞれNa, K, Clの検量線である。いずれも横軸にセメント中の目的元素の濃度を、縦軸に平均輝度をとっている。これらの図から明らかに、検量線の直線性は非常によく、この検量線から未知試料中のこれらの元素濃度を決定できることが明かとなった。

ところで、本研究で確認した検量線の直線性は水セメント比が0.5のコンクリートに限られている。従って、現在のところその適用性には限界がある。よって今後の課題としては異なる水セメント比のセメント硬化体に対する検量線を作成することが挙げられる。この場合、水セメント比の差に基づく細孔構造の違いが検量線に影響を及ぼすのか否かが大きな問題となるであろう。もし、検量線が

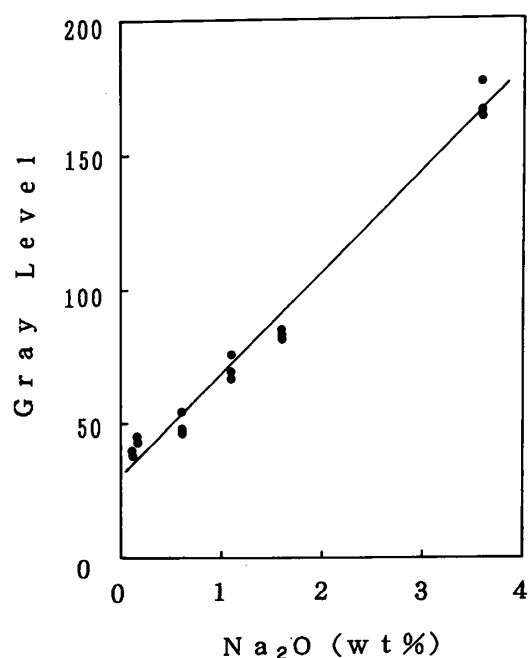


図-4 Naの検量線

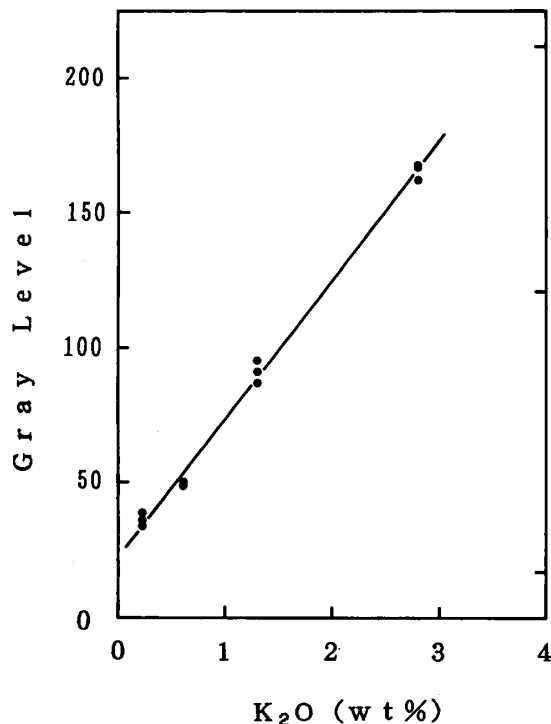


図-5 Kの検量線

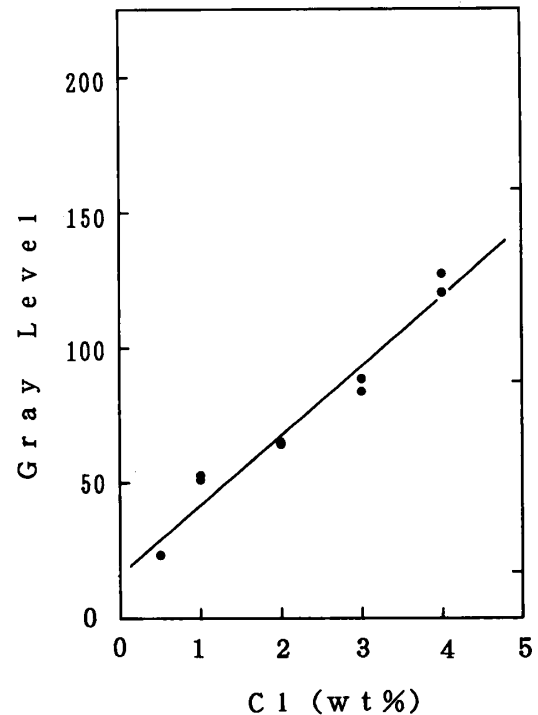


図-6 Clの検量線

水セメント比の影響をほとんど受けないとすれば、この方法は水セメント比が不明の実構造物にも適用が可能となり、はるかに大きなコンクリート工学的意義をもつと考えられる。

6. 適用

現在までに得られた結果を用いた、コンクリート中のClの定量分析例を以下に示す。

試料は、海洋飛沫帯に5年間暴露した小型鉄筋コンクリート供試体(10×10×120cm)から採取したものである。このコンクリートは水セメント比0.5、単位セメント量392kgで、粗骨材には最大寸法15mmの秩父産砂岩、細骨材には大井川産川砂を用いている。

分析は供試体の長手方向に対して直角に、厚さ約1cmに切り出し、先ず、この断面の広域面分析を行った(図-7、画面左側が打設面)。この図によると、周囲から中心部に向かって塩分が浸透している様子が明かである。また、画面内のグラフは、画面を左右に横切る直線部分のX線カウント数をプロットしたラインプロファイルである。

続いて、ラインプロファイルを示した直線に沿って、打設面から5.5、12.5、22.0及び37.5mm内部の点を中心とする2mm平方の領域の塩分濃度を、今回の方法を用いて測定した。その結果を示したものが図-8である。縦軸の単位は、左側がセメント重量に対する塩分含有量(wt%)で、右側が単位コンクリート1m³当りの塩分含有量(kg/m³)に換算したものである。この図によると、表面から約5mmの深さでの塩分量は11.3kg/m³に達しており、3cmの深さ(かぶり深さ)では4.7kg/m³の塩分を含んでいることがわかる。

7. おわりに

本研究において、EPMAによるセメント硬化体中の微量元素を定量する方法を開発した。これは標準物質にも目的元素の濃度を試料に近くしたセメント硬化体を用い、画像処理を組み合わせ

せるものである。この方法を用いることにより、コンクリート中の腐食物質の移動現象の把握に威力を発揮するものと考えられる。

〔引用文献〕

- [1] 副島啓義：電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社、1987
- [2] 小林一輔、白木亮司、宇野祐一、河合研至：塩化物を含んだコンクリートの炭酸化による塩素の濃縮現象(II)、生産研究、1989, Vol. 41, No. 4, pp. 234-236
- [3] Kobayashi, K., Shiraki, R. and Kawai, K.: Influence of Alkali Concentration Distribution Occurring in Concrete Members on Expansion and Cracking due to Alkali-Silica Reaction, Proc. 8th Int. Conf. Alkali-Aggregate Reaction, 1989, pp. 641-646
- [4] 小林一輔、白木亮司、河合研至、星野富夫：コンクリートの炭酸化による硫酸イオンの移動と濃縮現象(I)、生産研究、1989, Vol. 41, No. 12, pp. 940-943
- [5] 小林一輔、白木亮司、河合研至：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物、硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮、コンクリート工学論文集、1990, (投稿中)
- [6] 内川 浩、羽原俊祐：アルカリ反応性骨材を含有する各種セメントモルタルの硬化体組織と膨張性の関係、小野田研究報告、Vol. 32, No. 2, pp. 67-77