

第5回 コンクリートの配合・微細構造・化学成分

講師：平尾 宙

1. はじめに

既存構造物を診断して、今後の劣化を予測するうえで、コンクリートの配(調)合に関する情報は不可欠なものです。また、劣化を起こした構造物について、その原因となった元素の分布の測定や、劣化生成物に関する情報は、その後の劣化予測と適切な補修を行ううえで重要な知見となります。これらの検査は、前者はコンクリートの化学分析により、後者はSEMやEPMAなどの電子顕微鏡を用いた観察により行います。いずれの検査も、構造物を一部破壊してしまいますが、採取する試料は構造物のごく一部でよいいため、構造物の耐力を失うことは無く、全体としては非破壊検査と見なすことができます。今回はその原理や適用事例などについて紹介します。

2. 配(調)合推定

2.1 概 要

先に述べたようにコンクリートの配(調)合は、構造物を維持管理していくうえで重要な情報です。この検査方法としては、1967年に発表されたセメント協会法¹⁾がもっとも一般的に使用されてきました。しかし、近年では、同法が適用できないCaOを含んだ骨材、すなわち石灰石骨材や、貝殻を含む海砂の使用量が増加しています。ここでは、セメント協会法に加えて、石灰石骨材を使用したコンクリートにも適用可能な方法について紹介します。

2.2 測定原理

(1) セメント協会法(塩酸を用いる方法)¹⁾

硬化コンクリートを希塩酸溶解した後にCaOおよび不溶残分を定量し、他方で試料の強熱減量を測定します。それぞれがセメント量、骨材量、水量に起因するとして、単位量を推定します。すなわち、CaO量を指標として単位セメント量を推定する方法です。このため、骨材からもCaOがもたらされる石灰石骨材を使用した場合などには適用できません。

(2) ギ酸(ICP)を用いる方法²⁾

硬化コンクリートを0.5%ギ酸で溶解してSiO₂をICP発光分光分析装置にて定量し、他方で強熱減量を測定して、単位セメント量、単位骨材量、単位水量を推定します。一般にセメント類は酸に容易に溶け、骨材の石英、長石など

は酸に溶解しにくいことに注目した方法です。溶解したSiO₂量を指標として単位セメント量を推定するため、石灰石骨材を使用した場合でも適用可能ですが、中性化またはアルカリシリカ反応を起こしたコンクリートには適用できません。この理由は、中性化が進行したコンクリートでは、C-S-Hが分解されてシリカゲルの特性に近くなりギ酸で溶解できなくなるため、また、アルカリシリカ反応を起こしたコンクリートでは溶解SiO₂が多く検出されるためです。

(注) ICP: Inductively coupled plasma (誘導結合プラズマ)の略称。

(3) グルコン酸ナトリウムを用いる方法³⁾

グルコン酸ナトリウム溶液を用いて、硬化コンクリート中のセメントのみを溶解し、その溶解量から単位セメント量を推定する方法です。グルコン酸ナトリウム溶液は、アルカリ環境下でCaOおよびCa(OH)₂と反応し、錯塩を生じてセメントを溶解しますが、骨材中のCaOや貝殻を溶解しにくいという特徴を利用しています。石灰石骨材を使用した場合でも適用可能ですが、混合セメントを使用した場合や、中性化したコンクリートには適用できません。これは混和材や炭酸カルシウムが、グルコン酸ナトリウムで溶解されないためです。

(4) フッ酸を用いる方法⁴⁾

セメント硬化体をフッ化水素酸で溶解し、全CaO量を定量します。他方で、コンクリート切断面、分離した粗骨材、モルタル部の薄片から、粗骨材中のCaOの定量、単位細・粗骨材量の推定を行い、単位セメント量を推定します。石灰石骨材を含む場合にも適用できますが、偏光顕微鏡による鉱物鑑定が必要であるため、ある程度の熟練を要します。

2.3 機器および試薬

ギ酸(ICP)を用いる方法では、SiO₂の分析を行うためにICP発光分光分析装置が必要ですが、モリブデン青吸光度法でも分析可能とされています。また、フッ酸法では偏光顕微鏡を必要とします。そのほかの方法は、一般の化学分析を行うための機器および試薬があれば実施することができます。

2.4 分析手順

もっとも一般的なセメント協会法について、分析手順の概要を図-1に示します。分析結果を用いて、計算により単位セメント量、骨材量、水量を推定します。サンプリング

表 - 1 配 (調) 合推定結果の一例¹⁾

	A 配合				B 配合			
	セメント量 C (%)	水量 W (%)	骨材量 A (%)	A/C	セメント量 C (%)	水量 W (%)	骨材量 A (%)	A/C
原配合	11.0	9.0	80.0	7.3	15.0	8.0	77.0	5.1
推定値	(材料分析値既知)	10.8	8.9	80.4	7.4	14.5	77.6	5.3
	(材料分析値未知)	10.7	8.8	80.5	7.5	14.4	77.9	5.4

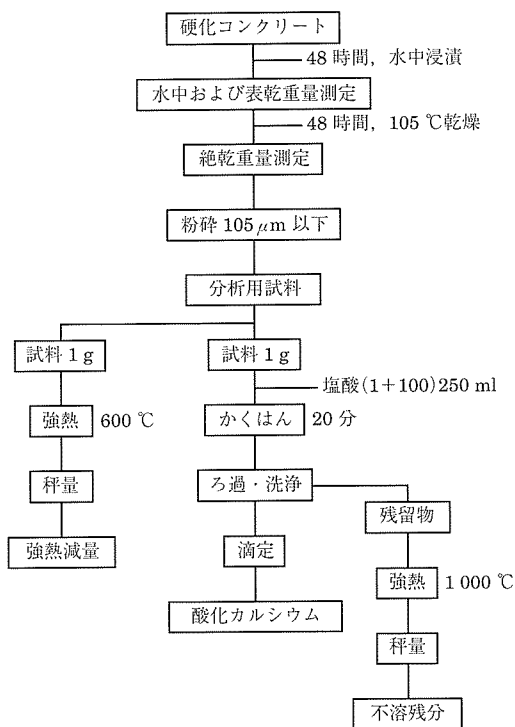


図 - 1 セメント協会法による分析手順¹⁾

グするコアの直径および高さは、試料中に骨材が偏在する影響を除去する観点から、粗骨材最大寸法の4倍程度が好ましいとされています。

配(調)合の推定に際しては、使用した材料の分析値が必要になりますが、入手が困難な場合には平均値¹⁾を用います。なお、使用した骨材の吸水率が分からない場合が多いこと、表面水量と練混ぜ時の単位水量との関係が明らかでないことなどの理由により、単位水量の推定値に関しては、参考値と考えた方がよいとされています。

2.5 適用事例

セメント協会法によるコンクリートの配(調)合推定結果を表-1¹⁾に示します。これは、実験室にて試験体を作製して、材齢28日まで密封養生した後分析した結果です。材料分析値が未知の場合であっても平均値を用いることにより、かなりの精度で配(調)合推定が可能であることがわかります。

3. 走査電子顕微鏡 (SEM)

3.1 概要

構造物の診断の第一歩は、対象をしっかりと観察することにあります。しかし、コンクリートの劣化は、肉眼や光学顕微鏡では確認できない微細な生成物が原因となってい

る場合が少なくありません。このような物質の検査に適用されるのがSEMです。SEMは、低倍率では、空隙構造やアルカリシリカゲルの析出状態など、高倍率では、劣化生成物の同定など、主に物質の形態観察に使用されます。また、X線分析装置を備えていれば、同時に組成分析を行うこともできます。

3.2 測定原理

SEMでは、光学顕微鏡では観察できない微小な物質の観察ができます。その理由は、可視光と電子線の波長の違いにあります。光学機器などの結像系で見分けることができる2点間の最小間隔のことを分解能といいます。これには理論的な限界が存在しており、分解能(d)と、光の波長(λ)との間には $d = 0.61 \lambda / n \sin \alpha$ の関係があります(ここで、 n はレンズの屈折率、 α は入射光線の開き角、 $n \sin \alpha$ は通常1.5程度)。可視光は短い波長でも $0.4 \mu\text{m}$ (400nm) ですので、光学顕微鏡の分解能は、 $0.16 \mu\text{m}$ (160nm) 程度が理論的な限界になります⁵⁾。これに対して、電子の加速電圧(V)と波長(λ)との間には $\lambda = 1.23 / \sqrt{V}$ (nm) の関係がありますので、SEMなどの電子顕微鏡では加速電圧を高くすることにより、波長の短い電子線を得ることができます。例えば、加速電圧が30kVでの理論的な分解能は0.003nmとなります(現実の分解能は他の要因の影響もあり5~0.5nm程度)。

電子線を試料に照射すると、図-2に示す様に、試料表面からいろいろな信号が発生します。これらのうちSEMでは、主に二次電子を用い、必要に応じて反射電子、X線などの信号を利用しています。二次電子量は、主に試料表面の凹凸に依存しているため、二次電子像ではこれがそのまま陰影となって観察されます。

なお、反射電子量は試料の原子番号が大きいほど多くな

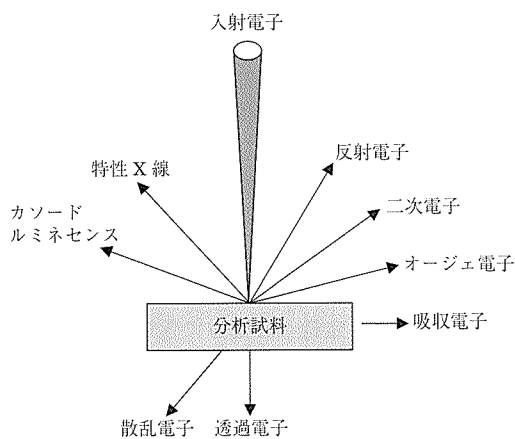


図 - 2 電子線入射時に発生する信号

ります。したがって反射電子像では、組成の分布に関する情報を得ることができます。

3.3 装置

(1) 装置の概要

SEMの装置構成の一例を図-3に示します⁶⁾。電子銃の陰極(フィラメント)を加熱して発生した電子が陽極で加速された電子線は、電磁レンズで細く絞られ、試料表面に照射されます。また、電子線は走査コイルによって試料表面上を二次元方向にスキャン(走査)されます。試料表面から発生した二次電子などの信号を、それぞれに応じた検出器で検出してブラウン管に像を表示します。後述するEDSなどのX線分析装置を装備しているSEMであれば、電子線を走査させずに試料上の一点に照射して得られるX線を検出することにより、B(ホウ素)からU(ウラン)までの簡易な組成分析を行うことも可能です。SEMの装置概観の一例を写真-1に示します。

電子線は空気中では散乱してしまうため、鏡筒内は真空にする必要があります。このためにコンクリート試料は前処理として十分に乾燥させる必要があります。また、コンクリート試料は絶縁体であるため、電子線を照射した際に、試料が帯電してチャージアップと呼ばれる現象を起こします。これを回避するために、試料表面に薄い導電性の膜を

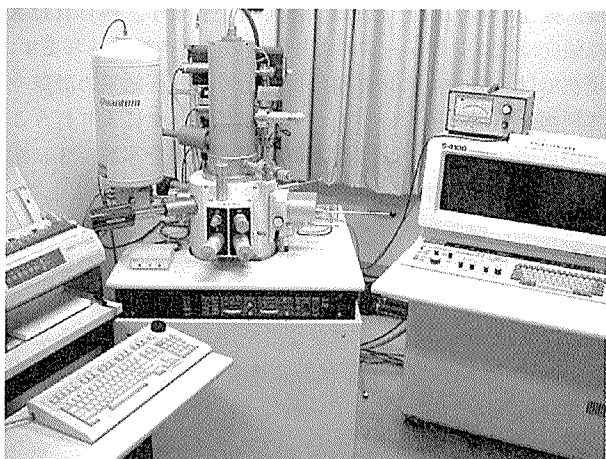


写真-1 SEMの装置概観の一例
(HITACHI FE-SEM S-4100)

蒸着して、電荷を逃がしてやる必要があります。金属としては、カーボン、金、白金などが使用されます。

(2) 装置の最先端技術

SEMの電子銃には、従来から使用されている熱電子放出型以外に、近年では、高い分解能が得られる電界放出(FE)型も使用されています。FE型は、低加速電圧でも電流量が多く細い電子線が得られるため、これを利用して絶縁体を非蒸着で観察することもできます。セメント水和物などの軽元素からなる物質を高加速電圧で観察すると透けて見えますが、低加速電圧とすることで水和物の微細な表面組織を観察できます。また、試料を対物レンズのギャップの中に入れる方式を採用したインレンズ型FE-SEMでは、加速電圧30kVにおいて0.5nm程度の高分解能を実現しています⁷⁾。

コンクリートのような含水試料を乾燥させずに非蒸着で観察するために低真空SEMも開発されています。低真空SEMは、1~270Paの残留空気中で試料表面からの反射電子を検出する方式(可変圧力型)と、数十~3000Paのガス雰囲気中で二次電子または吸収電子を検出する方式(環境制御型)にわけることができます。

そのほか、専用の試料台を使用すれば、加熱しながら物質の反応過程を観察したり、逆に含水試料を凍結させて観察することも可能です。

3.4 分析手順

試料は、数~数十mmに加工して、105℃絶乾やD-乾燥により十分に乾燥させます。コンクリート試料の場合には、割裂面などに導電性物質を蒸着して分析面とします。

作製した試料は、所定のフォルダに固定して、鏡筒内へ挿入します。電子線を発生させて、試料表面に照射し、電子線の微調整を行い、試料を観察します。撮影箇所を決定したのちに、ポラロイドカメラやコンピュータへ画像を取り込みます。近年では、コンピュータの性能向上によって、SEM自体の操作に加えて画像処理も容易に行えるようになってきました。

(注) D-乾燥: ドライアイスの昇華温度である-79℃での水蒸気圧 5×10^{-4} mmHgにおける乾燥

3.5 適用事例

写真-2は、劣化により崩壊したモルタルのSEM観察結

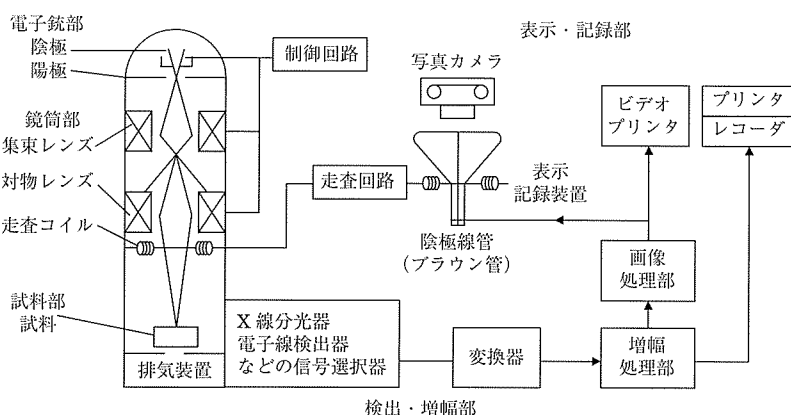


図-3 SEMの装置構成の一例

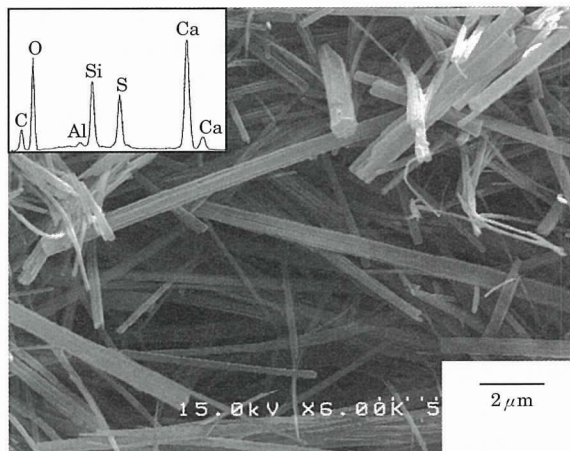


写真-2 モルタル中に生成したソーマサイト

果です。このモルタルは、イギリスの石灰岩鉱山内の坑道にレンガを積み際に使用されたものです。SEM 観察の結果、針状結晶が特徴的に認められ、EDS による分析からソーマサイト (Thaumacite : $[Ca_3Si(OH)_6 \cdot 12H_2O] \cdot (SO_4) \cdot (CO_3)$) であることが明らかとなりました⁸⁾。以上の結果より、石灰岩およびレンガから、それぞれ炭酸分および硫酸分がもたらされ、平均気温が 5 ~ 10℃ と低く、かつ湿潤という特殊な環境が重なり、モルタルがソーマサイト硫酸塩劣化を起こしたと考えられます。

4. 電子線マイクロアナライザー (EPMA)

4.1 概要

主に形態を観察するための SEM に対して、精度の高い組成分析を行うための装置が EPMA です。EPMA では、電子線を照射した試料面から発生する特性 X 線を検出して分析を行います。近年では 10 cm 角程度の大型試料への適用が進み、コンクリート分野にも広く普及しています。たとえば、劣化によりコンクリート表面にわずかに生成した未知の鉱物の組成を調べたり、劣化原因となった元素の分布状態を二次元的に表示 (元素マッピング) することに利用されます。また、汎用 SEM と同程度の二次電子像や反射電子像を得ることもできます。

4.2 測定原理

EPMA では図 - 2 に示した各種信号から特性 X 線を利用して、試料を構成する元素の同定と、構成比率 (濃度) の分析を行います。ただし、B (ホウ素) よりも軽い元素は検出できません。原子は図 - 4 に示すように、原子核を中心として周りを電子が取り囲んだ構造をもっています。加速された電子が原子殻内の電子に衝突して弾き出した場合、電子が不在となったエネルギー準位へ上の準位から電子が遷移してきます。この際、上の準位は下の準位よりも高いエネルギーをもっていますので、遷移した準位間の差に相当するエネルギーと同じ波長の電磁波が放出されます。原子を構成している殻内電子は、各元素に固有のエネルギー準位をもっているため、この電磁波は元素固有の波長をもつことになります。これが、元素の特性 X 線です。特性 X 線の波長 (λ) と原子番号 (Z) の間には、Moseley の法則：

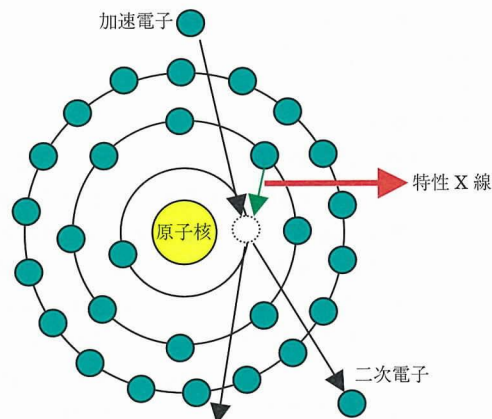


図 - 4 特性 X 線の発生

$1/\lambda = C(Z - \sigma)^2$ (C, σ は定数) の関係があるため、特性 X 線の波長と強度を測定することにより、元素の種類と濃度を調べることができます。

4.3 装置

(1) 装置の概要

EPMA の装置構成の一例を図 - 5 に示します⁹⁾。電子線の照射系などは SEM と同様です。大型試料の任意の場所に電子線を照射するために、試料台は各種の移動機構を備えています。試料から発生した特性 X 線の検出および分光は、後述する X 線分光器によって行われます。得られた X 線強度は、コンピュータにより元素の濃度へ換算されます。現在では、EPMA 自体の操作に加えて、分析結果の計算や各種画像処理などもほとんどをコンピュータにより行うことが可能になっています。装置概観の一例を写真 - 3 に示します。EPMA 本体以外には、試料調製用の器具として、カッター、樹脂含浸用の気密容器、研磨盤、真空乾燥機、蒸着装置などが必要です。使用方法は、分析手順の項において述べます。

なお、EPMA により、コンクリート試料を分析する場合には、10 cm 角程度の大型試料に対応し、後述する WDS を少なくとも 4 つ以上備えていることが望ましいとされています⁹⁾。

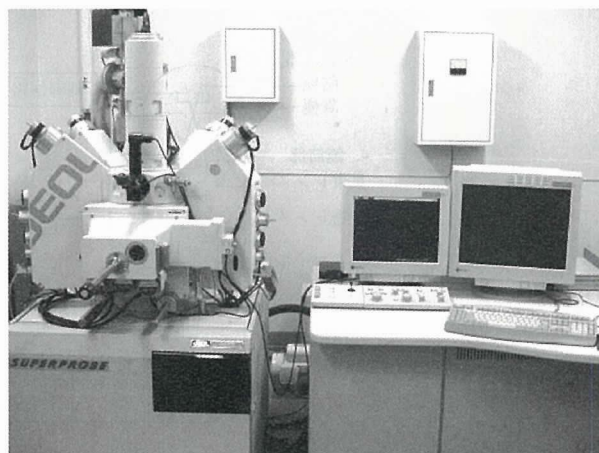


写真-3 EPMA の装置概観の一例 (JEOL JXA-8100)

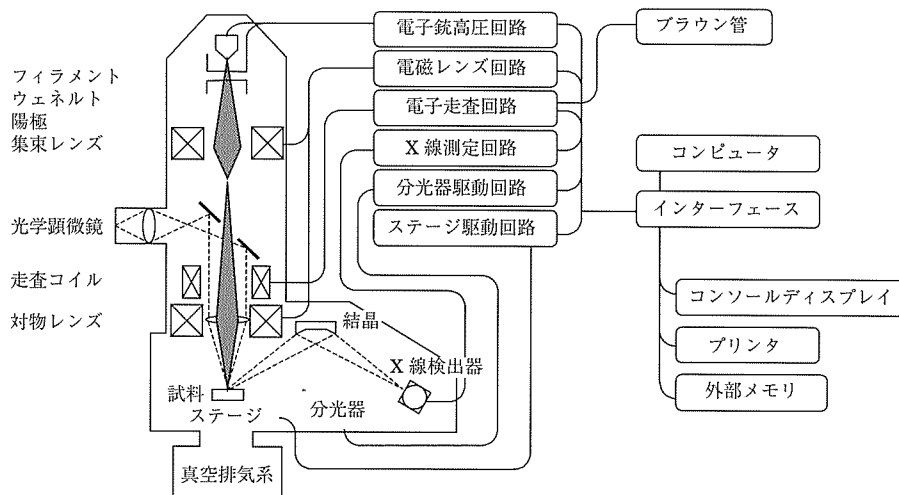


図 - 5 EPMA の装置構成の一例

(2) X線分光器

EPMA が特性 X 線スペクトル（波長と強度）を検出する方法は、大きく 2 種類あります。一つは、波長分散型の分光器で WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) と呼ばれ、一般に EPMA と呼ばれる装置は必ず装備しています。WDS では、Bragg の法則を満たすように、試料、分光結晶、X 線検出器が配置されています。Bragg の法則とは、結晶の面間隔 (d) と反射される波の波長 (λ) の関係を示したもので、 $2d \sin \theta = n \lambda$ で表わすことができます (n は反射次数)。すなわち、反射されるのは Bragg の法則を満たした波長 (λ) の X 線だけであるため、WDS ではこの性質を利用して X 線の波長を測定しています。なお、WDS では、X 線の波長にあわせていくつかの分光結晶が利用されます。多元素を同時に分析するためには、複数の WDS が必要になります。

もう一つは、エネルギー分散型の分光器で、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) と呼ばれています。EDS では、シリコンにリチウムを拡散した半導体検出器を使用します。入射した X 線のエネルギーは、この検出器によって電圧パルスに変換されます。電圧パルスの数が X 線強度に比例し、電圧の大きさはエネルギーに比例することを利用して元素分析を行います。

WDS は、スペクトル分解能が高く化学結合の状態分析が可能であること、信号の S/N 比が大きく検出限界濃度が低いことなどが利点として挙げられ、精度の高い定量分析に適しています。感度はおよそ 10 ~ 100 ppm です。WDS では大電流量とすることで高感度の分析が可能な反面で、試料に与えるダメージには留意する必要があります。EDS では、波長の分解能は WDS よりも低くなりますが（感度はおよそ 1 000 ppm）、測定時間が短く、試料に与えるダメージが小さいことが利点として挙げられます。一般に、コンクリートで分析対象となるような比較的原子番号が小さい元素については、EDS を使用すると 1 % 以下では定量精度が低下しますが、WDS では 0.01 % オーダーまで定量分析が可能です。

4.4 分析手順

研磨試料を用いた EPMA による定量分析および元素マッピングについて述べます。分析試料は、コンクリート供試体からカッターにより切り出し、真空乾燥機にて乾燥させます。乾燥後に気密容器内で減圧しながら試料へ樹脂を含浸させると、研磨時の脆弱部欠落や、測定中の試料からのガス放出を防止することができます。次に研磨盤により、分析面を平坦にします。研磨した試料を真空乾燥機にて乾燥させ、乾燥後に蒸着装置にて分析面にカーボンなどを蒸着します。

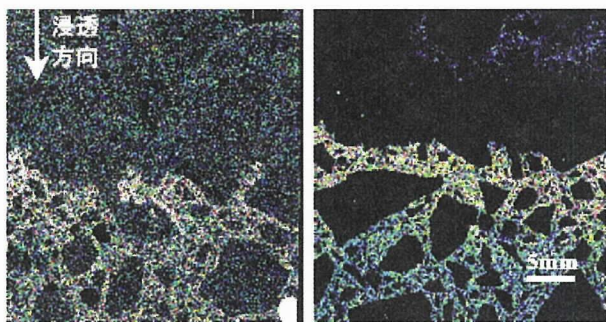
測定する試料は、所定のフォルダに固定して、試料室へ挿入します。分析する領域は、EPMA に備え付けの光学顕微鏡や、反射電子像、二次電子像から決めます。測定対象とする元素の種類と濃度、分析領域などを考慮して、加速電圧、電流量、プローブ径、測定する特性 X 線の次数、使用する分光結晶、測定時間などの条件を適切に設定します。対象元素について、まず標準試料のピークおよびバックグラウンドの位置および強度を測定して、続いて分析試料の測定を行います。

X 線強度データは、点分析の場合には、ZAF 法などの補正計算により濃度データへ変換します。元素マッピングの場合には、検量線法により濃度データへ変換して、目的に応じて元素の分布が確認し易い濃度範囲の色分けをして結果を表示します。一般に対象とする元素が多い場所ほど明るい色で表示します（写真 - 4）。

（注）ZAF 法：特性 X 線強度に、原子番号 (Z)、吸収 (A)、蛍光励起 (F) の各補正を施して真の濃度を求める方法

4.5 適用事例

コンクリートの内在 Cl^- （塩化物イオン）が中性化により移動・濃集する複合劣化は、小林らにより指摘されました⁹⁾。写真 - 4 は、図の上方から中性化が進み、 Cl^- がコンクリート内部へ移動する現象をとらえた結果です¹⁰⁾。ここでは EPMA を用いて図 - 6 に示す定量的評価を行うことにより、鋼材腐食への影響も検証しています。



内在 Cl⁻量：0.02 % 内在 Cl⁻量：0.5 %
写真 - 4 Cl⁻のマッピング結果

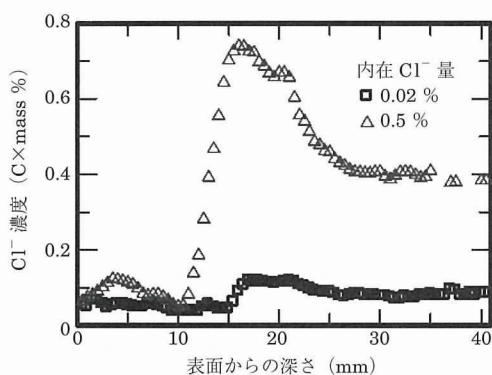


図 - 6 中性化による塩化物イオンの濃集に関する濃度分布測定結果

5. ま と め

配(調)合推定は、さまざまな方法が提案されていることからわかるように、精度が高く、かつ汎用的な方法はまだ確立されていません。コンピュータで処理した電子顕微鏡画像を適用する方法¹¹⁾など、新たな手法も提案されており、さらなる検討が望まれるところです。

電子顕微鏡による分析は、装置の進歩とともにコンクリートのさまざまな劣化現象を明らかにしてきました。また、

近年のデータ処理技術の進歩から、写真や画像の観察のみならず元素分布の定量とシミュレーションへの応用¹²⁾なども検討されています。とくに多くの元素の移動を分析できる EPMA は、複合劣化現象の解析においてもその真価を発揮すると考えられ¹⁰⁾、土木学会では基準化が検討されるなど¹³⁾、さらなる活用が期待されます。

参 考 文 献

- 1) セメント協会：コンクリート専門委員会報告，F-18，1967 / F-23，1971
- 2) 横山ほか：硬化コンクリートの配合推定方法，無機マテリアル，Vol.2，No.245，pp.55～64，1995
- 3) 日本非破壊検査協会：NDIS 3422，グルコン酸ナトリウムによる硬化コンクリートの単位セメント量試験方法，2002
- 4) 河合ほか：硬化コンクリートの単位セメント量の推定方法に関する研究，土木学会論文集，第402号 / V-10，pp.145～150，1989
- 5) 日本電子顕微鏡学会関東支部編：走査電子顕微鏡の基礎と応用，共立出版株式会社，1983
- 6) 日本分析機器工業会，分析機器の手引き，2003
- 7) 山田：SEM (S-4100，S-2400 形) の紹介と最近の SEM 技術について，CACs FORUM，Vol.20，pp.125～132，2000
- 8) 平尾ほか：モルタル中に生成したソーサイトの分析方法とコンクリートへの適用，セメント・コンクリート論文集，No.58，pp.225～232，2005
- 9) 小林：EPMA のコンクリート構造物への応用，コンクリート工学，Vol.43，No.7，pp.10～18，2005
- 10) 細川ほか：中性化により濃集したセメント中の内在塩化物イオン濃度と鋼材発錆の関係，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1，pp.977～978，2004
- 11) 池崎ほか：画像解析による硬化コンクリートの配合推定，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.2019～2024，2004
- 12) 森ほか：コンクリート中の塩化物イオン濃度プロファイル測定への EPMA の適用，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.867～872，2004
- 13) 森ほか：EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法：ラウンドロビン試験，土木学会年次学術講演会講演概要集，V-266，pp.531～532，2005

【2005年8月5日受付】