

論文 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

森 大介^{*1}・細川 佳史^{*1}・山田一夫^{*2}・山本正義^{*3}

要旨：コンクリートに浸透する塩化物イオン(Cl⁻)の濃度プロファイル測定を精度よく行うことは、塩害環境下の鉄筋コンクリート構造物の寿命設計および維持管理のための寿命予測に重要である。本研究では、100 μm 程度の分解能でコンクリート断面の Cl⁻濃度分布を分析可能な電子線プローブ・マイクロアナライザー(EPMA)の適用について検討した。その結果、Cl⁻濃度の定量精度、測定再現性は従来法と同等であることを示し、さらにペースト部分における Cl⁻濃度分布の識別が可能であることを示した。

キーワード：塩化物イオン，浸透，EPMA，濃度プロファイル，ペースト

1. はじめに

塩害環境下の鉄筋コンクリート構造物の寿命設計および維持管理を目的とし、各種 Cl⁻浸透モデルが用いられる。これらのモデルでは Cl⁻浸透を拡散現象とみなし、拡散係数 D を用いた数値計算を用いるものが多い。したがって、 D の推定精度が寿命に直接反映され、コンクリートに浸透する塩化物イオン(Cl⁻)の高精度の濃度プロファイル測定が必要である。

Cl⁻濃度プロファイルの測定方法としては、試験体を浸透深さ方向に 10mm 間隔程度にカットして Cl⁻濃度分析試料を得るスライス法¹⁾、浸透深さ方向に研削して、1~2mm 程度の間隔で Cl⁻濃度分析する研削法²⁾が規格化されている。

既往の研究によると、浸透深さ方向の測定間隔、測定点数、および表面の変質部分の除去が Cl⁻濃度プロファイルの形状に影響し、見掛けの拡散係数(D_a)推定精度にも影響する³⁾⁴⁾。加えて、Cl⁻は、主にセメントペースト(以下ペーストとする)部分に浸透するため、スライス法ではコンクリート表面付近の骨材の偏在による壁効果の影響を受け、研削法では最大骨材寸法以下の分析厚さでは骨材の不均一性の影響を強く受けることになる。

著者らはこれまでに、コンクリートの Cl⁻濃度プロファイルの測定精度、および D_a の推定精度を向上させる目的で、数 10~数 100 μm の分解能で 80×80mm 程度のコンクリート断面の Cl⁻濃度分布を分析が可能な EPMA(電子線プローブ・マイクロアナライザー)の適用(EPMA 法)について、スライス法および研削法との比較して検討を行い、EPMA の面分析は、相対的な濃度分布の測定(定性分析)ができるため、 D_a の推定が可能であることを示した^{例えは⁵⁾}。

しかし、EPMA による Cl⁻の絶対値の測定精度、配合条件など Cl⁻濃度の定量精度に影響を及ぼす可能性がありえる各種要因については、明らかにされていない。さらにコンクリートの分析を考えると、EPMA の分析条件の詳細設定の妥当性は明確になっておらず、Cl⁻濃度プロファイルの測定方法を確立するためにはさらに検討が必要と考えられる。また、研削法と同様に、骨材の不均一性の影響を受けやすいため、ペースト部分と骨材部分の識別も必要と考えられる。

本研究では、Cl⁻濃度プロファイル測定のための EPMA 分析方法に関する基礎的検討を目的とし、主に定量精度およびペースト部分の識別方法について検討を行った。

*1 太平洋セメント(株) 中央研究所 第1研究部 セメント化学グループ 工修 (正会員)

*2 太平洋セメント(株) 中央研究所 第1研究部 セメント化学グループリーダー 工博 (正会員)

*3 太平洋コンサルタント(株) 研究センター 解析技術グループ

2. 実験概要

2.1 EPMAによる面分析の方法

EPMA 分析は、真空中で固体試料表面に細く絞った電子線(電子プローブ)をあて、発生した特性 X 線の波長ごとの強度を測定し、試料面の目的とする元素の量を分析することが出来る。試料に照射する電子線の直径(プローブ径)を $100\ \mu\text{m}$ とすれば、 $40 \times 40\text{mm}$ の試料面を $100\ \mu\text{m}$ (0.1mm) 間隔に試料台を動かすことにより、 400×400 箇所(ピクセル)の分析(面分析, ステージスキャン法)ができる。各ピクセルの目的元素の量は、特性 X 線の強度をカウント数で表し、カウント数から濃度への一般的な変換は、目的元素の濃度が既知の標準試料であらかじめ作成した検量線を用いて行う⁶⁾。本研究では、コンクリート断面で分析を行い、各ピクセルがペーストか骨材かを識別し、ペーストと識別したピクセルの Cl 濃度値を同一 Cl 浸透深さで平均することで濃度プロファイルを作成した。

2.2 実験シリーズ

実験は、3つのシリーズに分けて行った。表-1 に実験の因子と水準を示す。シリーズ 1 は、定量精度に関するもので、ペースト中の Cl 濃度を変えた試料(練混ぜ時に NaCl 試薬を混入)を用い、EPMA 分析と電位差滴定の結果を比較検討した。

また、特性 X 線は、試料面からある程度の深さの範囲から発生するため、試料から脱出するまでにペーストを構成する元素による吸収を受ける。試料表面の空隙構造は、特性 X 線が試料を脱出するまでの距離に関係し、吸収の程度に影響する。吸収の影響は定量分析において一番影響の大きい因子であることから、構成元素や空隙構造を支配する W/C および養生期間(水和度)の影響についても検討した。

シリーズ 2 は、モルタル中のペースト部分の識別方法に関するもので、S/C を変えたモルタルで検討を行った。EPMA で Cl 濃度分析をした各ピクセルに関し、ペーストと骨材の代表的な化学成分(CaO, SiO₂, SO₃)を Cl と同時に分析し、ペーストと骨材の化学組成の特徴で識別を試みた。また、ピクセルサイズが変わることによる識別精度への影響についても確認した。

シリーズ 3 では、コンクリートへの適用可能性評価に関するものである。コンクリートは、W/C が異なる 3 種類とした。また、Cl 濃度プロファイルの測定再現性に関して、同一コンクリート試験体から複数採取して検討した。

2.2 試験体の作製

(1) 使用材料および配合

試験体の作製に使用した材料を表-2 に示す。シリーズ 1 のペースト配合は、表-1 に示す条件とした。シリーズ 2 のモルタル配合は、

表-1 各シリーズの実験の因子と水準

シリーズ	因子	水準 ^{※1}
1	Cl濃度(C×%)	0, 0.5, <u>1.0</u> , 2.0
	W/C(%)	30, 40, 50
	養生期間(日)	<u>28</u> , 91, 182
2	S/C	(0), <u>2.0</u> , 3.0
	ピクセルサイズ(μm)	25, 50, <u>100</u> , 200
3	W/C(%)	30, 40, 50
	Cl濃度プロファイルの変動	同一試験体より 3 試料を採取(n=3)

注)※1: 下線の水準は、他の因子の検討で固定した。

表-2 使用材料

材料	種類, 物性値および主成分	対象シリーズ
セメント	普通ポルトランドセメント(JIS R 5210, 密度 $3.16\text{cm}^3/\text{g}$)	1, 2, 3
細骨材	セメント強さ試験用標準砂(密度 $2.64\text{cm}^3/\text{g}$, SiO ₂ 98.4%)	2
	静岡県小笠産(表乾密度 $2.60\text{cm}^3/\text{g}$, 吸水率 1.44%)	3
粗骨材	茨城県岩瀬産硬質砂岩碎石 2005 (表乾密度 $2.65\text{cm}^3/\text{g}$, 吸水率 0.99%)	3(配合 30, n)
	三重県藤原産石灰岩碎石 2005 (表乾密度 $2.70\text{cm}^3/\text{g}$, 吸水率 0.74%)	3(配合 40, 50)
混和剤	AE 減水剤標準型(JSI A 6204 I 種, リグニンスルホン酸系)	3(配合 40, 50, n)
	高性能 AE 減水剤(JSI A 6204 I 種, ポリカルボン酸系)	3(配合 30)
	AE 剤(アクリルアリルスルホン酸系)	3

表-3 コンクリートの配合および各種性状

記号	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				フレッシュ性状		圧縮強度(N/mm ²)
			W	C	S	G	SL.(cm)	Air(%)	
30	30.0	46.0	160	533	749	889	24.0	3.5	90.5
40	40.0	46.0	160	400	799	975	14.0	4.9	53.3
50	50.0	46.0	160	320	830	1011	16.5	4.8	43.9
n	51.6	48.0	170	329	868	1039	13.0	4.9	39.3

W/C=50%, Cl⁻濃度 1.0(C×%, 練混ぜ時に添加)で, S/Cは表-1に示す通りとした。シリーズ3のコンクリート配合および各種性状を表-3に示す。配合 30,40,および,50 はコンクリートへの適用性, 配合 n は圧縮強度が 40N/mm²程度の一般的なコンクリートで,測定再現性に関するものである。コンクリートのスランプは, 打設ができ, 材料分離が生じない程度, 空気量は 4.5±1.5%を目標とし, 化学混和剤を適宜添加して調整した。圧縮強度は, 20°C・28日の水中養生後, JIS A 1108 に準拠して測定した。

(2)打設および養生

シリーズ1のペーストおよびシリーズ2のモルタルの練混ぜは, 2Lのモルタルミキサにて練混ぜ量 1Lで行った。練混ぜた後, 40×60×100mmのポリプロピレン容器に打設後, 蓋をして密封し, 材齢1日で脱型後, 表-1に示す材齢まで湿空養生をした。シリーズ3のコンクリートの練混ぜは, 50Lパン型強制練りミキサにて練混ぜ量 25Lで行った。練混ぜ後, 100×100×400mmの鋼製型枠に打設し, 材齢1日で脱型, 材齢28日まで20°C水中養生を行った。圧縮強度試験体は, 同様にφ100×200mmで作製した。

(3)塩水浸漬試験

シリーズ3のコンクリート試験体は, 水中養生終了後に20°C60%RHの室内で4時間乾燥させ, 100×400mmの型枠面の1面以外の5面にエポキシ樹脂を塗り(1面浸透), 硬化した後, 3%NaCl溶液(20°C)に91日間浸漬した。

(4) EPMA 分析のための試料調整と分析条件

シリーズ1,2は, 所定期間の湿空養生終了後, 40×40×10mmの試料をコンクリート用カッターで切断し, 分析試料とした。切断後, 塩素を含まないエポキシ樹脂を真空含浸し, 40×40mmの分析面を平坦面に研磨し, 乾燥後, 炭素を蒸着した。シリーズ3のコンクリートは, 浸漬面からCl⁻浸透方向と水平な幅75×深さ30mmを分析面(試料寸法75×30×15mm)とし, シリーズ1,2と同様に試料調整を行い, 分析試料を作製した。

Cl⁻濃度の分析は EPMA の面分析とし, ペース

ト部分の識別のために CaO, SiO₂, SO₃ も測定した。分析条件は, 加速電圧 15kV, プローブ電流量 100nA, および, 測定時間 40msec/point とし, ピクセルサイズ(測定間隔)は 100μm, プローブ径は 50μm を基本とした。なお, シリーズ2のピクセルサイズの検討では, 表-1に示す水準で分析した。なお, 試料調整および EPMA 分析方法は, 文献⁷⁾を参考にした。

(5)電位差滴定による Cl⁻濃度分析方法

シリーズ1,2は, EPMA 分析用試料を採取した各試験体より試料を切断, 粉碎し, JIS A 1154 に準拠して, 硝酸銀電位差滴定により全 Cl⁻濃度を分析した。シリーズ3は塩水浸漬試験体の Cl⁻浸透面の 75×75mm 範囲をフライス盤で Cl⁻浸透方向に研削し, 研削粉を表面から深さ 25mm まで 2mm 間隔(ただし, 配合 30, 40, 50 は, 深さ 10mm 以降 3mm 間隔)で回収し, 各深さの試料をシリーズ1,2同様に全 Cl⁻濃度を分析, 濃度プロファイルを作成した(研削法)。

3. 実験結果と考察

3.1 EPMA 分析の Cl⁻濃度定量精度(シリーズ1)

図-1に, EPMA の面分析(400×400ピクセル)

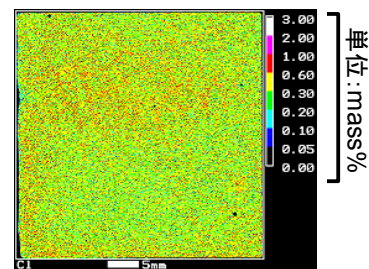


図-1 Cl⁻の EPMA 分析結果の一例(ペースト) (W/C=50%, Cl⁻濃度: 0.5 (C×%))

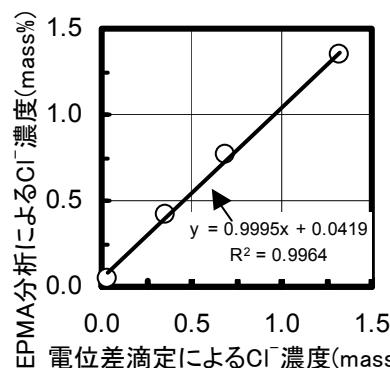


図-2 EPMA と電位差滴定の Cl⁻濃度の関係

結果の一例を示す。図-2に、EPMA 面分析で測定した全ピクセルの Cl 濃度を平均し、電位差滴定結果と比較した結果を示す。なお、Cl⁻イオン濃度は、特性 X 線のカウントを NaCl 標準試料から得た検量線により濃度(mass%)に変換した値に NaCl の密度 2.17g/cm³ を乗じ、ペーストの単位容積質量で除して、ペーストに対する濃度(mass%)に換算した。EPMA 面分析による Cl 濃度測定値は、濃度絶対値である電位差滴定による Cl 濃度と良好な直線的関係があることから、少なくとも 0.1~1.3mass% の範囲では、濃度プロファイルの測定に適用可能な定量精度を有すると考えられる。また、EPMA 分析による Cl 濃度は、電位差滴定による Cl 濃度よりも 0~10% 大きいのは、セメントペーストの構成元素や空隙量は NaCl 標準試料と異なるため、特性 X 線の吸収等の影響が異なるのが原因と推察される。補正の方法に関しては、今後詳細な検討が必要あるので、現状では図-2の EPMA と電位差滴定の Cl 濃度の関係を検量線として、Cl の濃度絶対値を求めるのが、信頼できる方法と考えられる。

図-3に W/C、および、図-4に養生期間の影響を示す。EPMA の分析結果は、電位差滴定と同様な傾向であり、W/C および養生期間の違いが、ペースト硬化体の特性 X 線の吸収量に及ぼす影響は少なく、定量精度への影響は少ないと考えられる。従って、W/C や材齢が異なっても EPMA により適切な Cl 濃度の測定が可能である。

3.2 ペースト部分の識別(シリーズ 2)

図-5にモルタルの EPMA 面分析(400×400ピクセル)結果の一例を示す。図-6に S/C=2.0の EPMA 面分析の全ピクセルについて、SiO₂ と CaO の濃度の関係をプロットした結果をペーストの結果と比較して示す。細骨材として使用した標準砂は SiO₂ が 98.4% であること、配合とセメント化学分析値からペーストの化学組成は SiO₂ が 14.3%、CaO が 43.1% であること、およびペースト試料の SiO₂-CaO の散布図から、図-6に示すとおり、各分析点をペースト部分および細骨材部分に区別できる。SiO₂ と CaO の濃度比

がペースト部分と等しく、濃度が低い部分は、1ピクセル中に空隙およびペーストの混在部分を示していると考えられる。また、ペースト部分

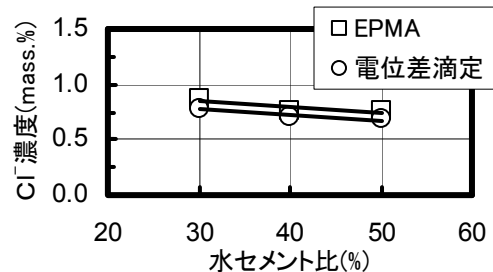


図-3 Cl濃度分析値への W/C の影響

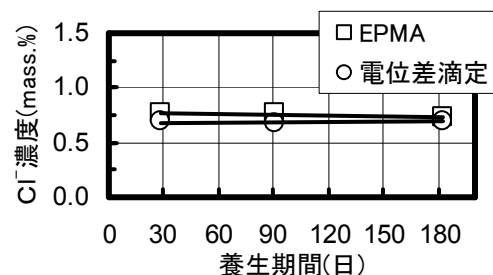


図-4 Cl濃度分析値への養生期間の影響

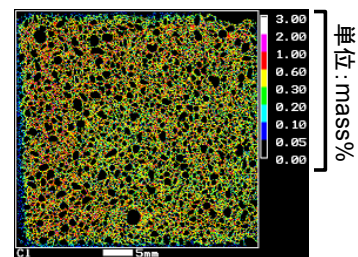


図-5 Clの EPMA 分析結果の一例(モルタル) (W/C=50%, S/C=3.0, Cl濃度: 0.1 (C×%))

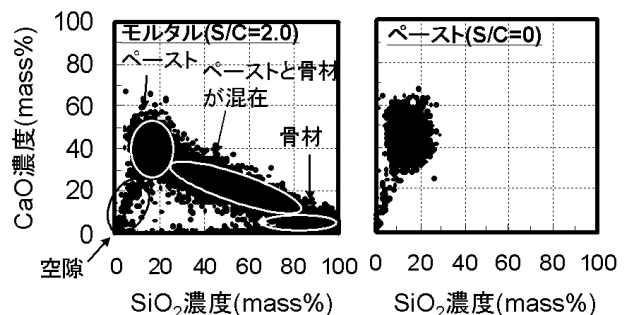


図-6 散布図分析結果

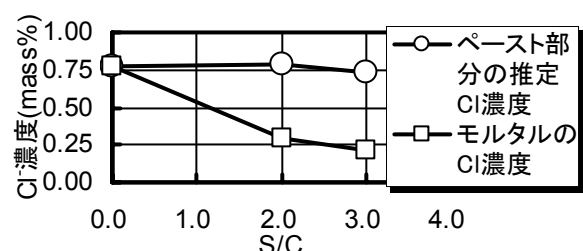


図-7 ペースト部分 Cl濃度推定結果(モルタル)

と細骨材部の中に分布する部分は、1ピクセル中にペーストおよび細骨材の混在部分と考えられる。よって、ペースト部分の濃度範囲は、図-6より、 $18 < \text{CaO} < 68\%$ 、 $2 < \text{SiO}_2 < 28\%$ であった。また、 SO_3 について、ヒストグラムでペースト部分を示す濃度範囲を検討した結果、 $0.5 < \text{SO}_3 < 6.25\%$ であった。図-7は、各試料ごとに、この3元素のペースト部分の濃度範囲を決定し、条件に該当するピクセルのCl濃度の平均値を分析面のペースト部分の推定Cl濃度値として各試料ごとに示したものである。S/C=2.0および3.0のペースト部分の推定Cl濃度値は、ペースト(S/C=0)試料とほぼ同等な濃度であった。以上の結果によりペースト部分をピクセル単位で識別し、Cl濃度を推定できることが示された。

図-8に、ペースト部分識別へのピクセルサイズの影響を示す。推定Cl濃度値は、図-7と同様にペースト部分と識別したピクセルの平均値である。ピクセルサイズが小さい程、ペースト部分に識別されるピクセル多くなるが、Cl濃度推定値の増加量は実験の範囲では数%程度であることから、実用上の影響は少ないものと考えられる。ピクセルサイズが小さい程、ペースト部分と骨材が1ピクセルに混在する確率が少なくなるため、ペースト部分に識別されるピクセルが多くなるが、いずれもペースト部分のピクセルが識別できているため、推定されるCl濃度に大きな差が生じないと考えられる。

3.3 コンクリートのCl濃度プロファイルの測定 (シリーズ3)

(1)Cl濃度プロファイルの測定再現性

図-9に、同一試験体(配合:n)から採取した3試料を分析した結果を示す。EPMA分析による濃度プロファイルの3試料における測定再現性は、研削法(電位差滴定結果)と同等と考えられる。次に、3.2と同様の方法でペースト部分のピクセルを識別し浸透面から同一深さのピクセルのCl濃度を平均し、ペースト部分のCl濃度プロファイルを作成した。研削法のペースト部分のCl濃度プロファイルは、研削試料のインソル(不溶残

分)から推定した骨材量をもとに推定した。この結果を図-9にあわせて示す。EPMA法は、研削法と3試料の測定再現性は同等である。また、EPMA法のCl濃度レベルは、研削法と同等な値であるので、コンクリートにおけるEPMA法のペースト部分の識別精度およびCl濃度の定量精度に問題はないと考えられる。

(2)各種コンクリートの濃度プロファイル測定

図-10に、コンクリート全体表面におけるClのEPMA分析結果の一例を示す。図-11に各配合のEPMA分析によるCl濃度プロファイルを研

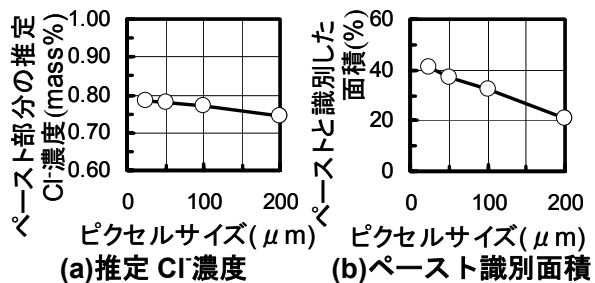


図-8 ペースト部分 Cl 濃度推定結果(モルタル)

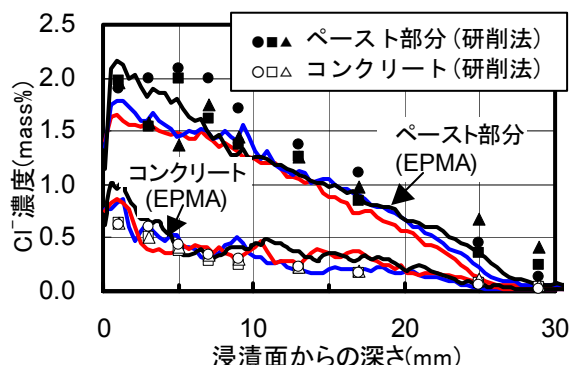


図-9 Cl濃度プロファイルの測定再現性

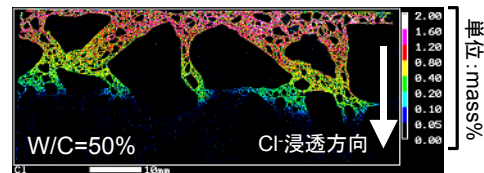


図-10 コンクリートのCl面分析結果

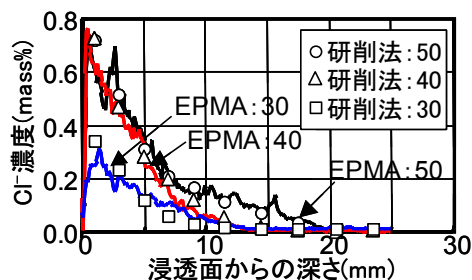


図-11 コンクリートのCl濃度プロファイル

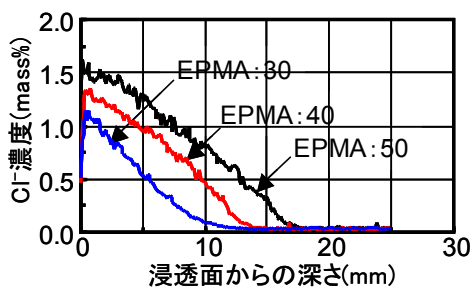


図-12 ペースト部分のCl濃度プロファイル

削法と比較して示す。いずれの配合においても、研削法とほぼ同等な結果が得られていることから、EPMA分析はコンクリートのCl濃度プロファイル測定に適用可能な定量精度を有すると思われる。図-12に、3.2と同様な方法でペースト部分を識別して作成したCl濃度プロファイルを示す。配合40および50は、粗骨材に石灰石骨材を使用しているため、研削法でインソルの結果からペースト部分のCl濃度プロファイルを推定することは難しいが、EPMA分析では可能であった。また、コンクリートとペーストで相似形の濃度プロファイルでないことから、コンクリートのCl濃度プロファイルは、Cl浸透深さ方向の骨材の不均一性の影響を受けていると考えられる。よって、ペースト部分のCl濃度プロファイルを測定することは、Cl浸透予測を行う上では重要と考えられる。なお、図-12の浸透面からの深さが0mm付近では、W/Cが小さいほどCl濃度は大きく、従来報告されているコンクリートの結果^{例え 9)}と相反している。これは、W/Cの低下に伴う、ペースト中の空隙率減少による可溶性塩分量減少、および、セメント水和率の低下によるCl固定量減少¹⁰⁾の影響が、ペースト部分に対するCl濃度では、コンクリートに対する場合よりも顕著になるためと考えられる。

4. まとめ

コンクリート中のCl濃度プロファイルの測定へのEPMAの適用法に関して検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) EPMAの面分析で測定した、セメントペースト中のCl濃度は、電位差滴定と直線的な関係があり、また、ほぼ同等な濃度値を示したこ

とから、Cl濃度プロファイルの測定に十分な定量精度があると考えられる。W/Cや養生期間の違いによる、Cl濃度定量精度への影響は少なく、EPMAにより適切に評価可能である。

- (2) Cl濃度分析と同時に各ピクセルのセメントや骨材の主成分であるCaO、SiO₂、SO₃の濃度分析を行い、散布図分析等によりペースト部分の濃度範囲を解析し、この条件を用いてペースト部分のピクセルを識別することにより、ペースト部分のCl濃度プロファイルの作成が可能と考えられる。
- (3) EPMA面分析によるコンクリートのCl濃度プロファイルは、研削法(電位差滴定)とほぼ同等な値を示し、また、同一試験体からサンプリングした3試料の濃度プロファイルの変動は、研削法と同程度である。よって、EPMA法によるCl濃度プロファイルの測定は、測定再現性、定量精度およびペースト部分の識別精度の点から適用が可能と考えられる。

参考文献

- 1) 浸漬によるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案), JSCE-572-2003, 土木学会, 2003
- 2) NORDTEST, Concrete, Hardened: Accelerated Chloride Penetration, NT BUILD 443, Esbo, Finland, 1995
- 3) P. McGrath: Development of test methods of predicting chloride penetration into high performance concrete, Ph. D. Thesis, University of Toronto, pp.99-106, 1996
- 4) T. F. Pedersen and O. Klinghoffer: Factors influencing on the uncertainty in the determination of diffusion coefficients by non-linear curve-fitting, L. O. Nilsson (ed.), Chloride penetration into concrete structures, Nordic Miniseminar, Chalmers Tekniska Högskola, Publikation P-93:1, Arb nr 535, pp.57-60, 1993.1
- 5) 細川佳史, 山田一夫, 山本正義, 各種試験法により測定した塩化物イオン濃度プロファイルに関する検討, 第57回セメント技術大会講演要旨2003, セメント協会, pp.118-119, 2003.5
- 6) 日本表面学会編: 電子プローブ・マイクロアナライザー, 丸善, 1998
- 7) コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と基準化が望まれる試験方法の動向, コンクリート技術シリーズ55, 土木学会, pp.94-96, 2003.9
- 8) B. Martin-Perez, H. Zibara, R.D Hooton, M.D.A. Thomas, A Study of the effect of Chloride binding on service life predictions, Cement and Concrete Research, No.30, pp.1215-1223, 2000
- 9) (財)国土開発技術研究センター, コンクリートの耐久性向上技術の開発に関する調査報告書, pp.178-183, 1988.3
- 10) R. Frey, T. Balogh, G. L. Balazs, Kinetic method to analyze chloride diffusion in various concretes, Cement and Concrete research, Vol.24, No.5, pp.863-873, 1994