

## 論文 ポータブル型蛍光 X 線分析装置を用いたコンクリートの分析

金田 尚志<sup>\*1</sup>・石川 幸宏<sup>\*2</sup>・魚本 健人<sup>\*3</sup>

**要旨:**コンクリートの分析を行う場合, その用途や検出対象成分により様々な分析手法が用いられている。しかし, これらの分析手法のほとんどが, 試験室据置型の分析装置により行われており, 現場において短時間で分析を行ったり, コンクリート構造物を直接測定することは困難な場合が多い。近年, 可搬型の高性能蛍光 X 線分析装置が開発され, オンサイト分析が可能となってきた。これにより, サンプルを試験室に持ち帰る必要が無くなり, 測定部を直接, 短時間で微破壊的に分析できるため, 作業効率の改善やコストの削減が期待できる。ポータブル型蛍光 X 線分析装置のコンクリート分析への適用性を検証し, その有効性を確認した。

**キーワード:**ポータブル型蛍光 X 線分析装置, オンサイト分析, 塩化物量, 元素分析

### 1. はじめに

コンクリート構造物の劣化診断・調査の際, 非破壊検査, 化学分析・機器分析, モニタリング等が行われている。赤外線サーモグラフィ法, 超音波法, レーダー法, 打音法, X 線法等の従来の非破壊検査手法は, ひび割れ, はく離・浮き・空隙などの欠陥部の検出, 鋼材の検出といったコンクリートの物理的な情報を得るのに有効な検査手法である。しかしながら, コンクリートの中性化や塩化物量等の化学的な情報を得ることはできない。著者らは, 次世代型非接触・非破壊検査手法の構築を目指し, 劣化因子を効率良く検出できる検査システムの開発を行っている。分光技術を応用した劣化調査手法の開発<sup>1)</sup>もその一例で, 劣化因子の検出, 濃度推定, 分布状況を非接触・非破壊的に短時間で測定することに成功している。今後, 維持・管理が必要となる構造物が増えていく中, 従来の検査手法では限界があり, オンサイト分析による作業性の向上が重要となってくる。

蛍光 X 線分析は新しい技術ではなく, 元素分析の一手法として用いられている。軽元素よりも重元素の分析に適しており, 検出される蛍光 X 線の波長から元素を特定でき, X 線の強度から元素を定量できる。コンクリート関連では, セメントの蛍光 X 線分

析方法<sup>2)</sup>が JIS 化されており, ig.loss, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の定量分析について記述されている。実構造物の硬化コンクリートをサンプルとして採取し, 劣化物質を定量分析することも可能であるが, 試験室で測定することを考えると, 他の分析手法と比較しても利点は少ない。従来の装置は試験室据置型で, 装置内部に試料をセットする必要があり, 大型・異形試料を測定することはできなかった。しかし, 近年, 小型で可搬型の高性能蛍光 X 線分析装置が開発され, オンサイト分析が可能となってきた。測定対象を直接, 微破壊的に分析できるため, コンクリート構造物の調査に適用すれば, 非常に有効な検査手法となる。

今回は, 現場におけるコンクリート中の塩化物量測定の可否を検証することを主眼におき, 実験を行った。その結果, 蛍光 X 線分析法により, 精度良く分析できることを確認した。

### 2. 蛍光 X 線分析

#### 2.1 蛍光 X 線分析の原理

X 線を試料に照射したとき, 試料から発生する蛍光 X 線を検出・分光して元素分析を行う方法を蛍光 X 線分析という。蛍光 X 線は, 試料を構成する元素固有の波長(エネルギー)を持つので, 簡単に定性

\*1 東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 特任助手 博(工) (正会員)

\*2 芝浦工業大学大学院 工学研究科 建設工学専攻 (正会員)

\*3 東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 教授 工博 (正会員)

分析ができ、各スペクトルの強度から定量分析ができる<sup>3)</sup>。

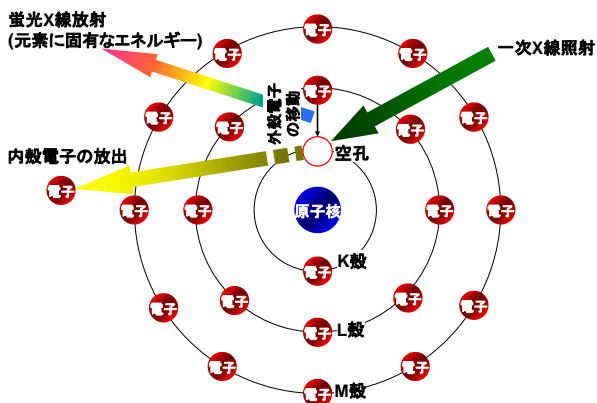


図-1 蛍光 X 線放射の原理

図-1 に蛍光 X 線放射の原理を示す。原子に X 線(一次 X 線)を照射すると、一部の内殻軌道の電子が励起されて外殻にはじき出される。内殻軌道に空間が生じると原子が不安定になるので、空いた空間(空孔)を埋めるために、外殻電子が落ち込んでくる。外殻電子はエネルギーが高い状態ではエネルギーが低い内殻軌道を回ることができないため、その差に当たるエネルギー差が蛍光 X 線(二次 X 線)として放射される。蛍光 X 線のスペクトルは各元素固有であり、その強度は試料中の元素濃度に比例する。

K 殻の電子が放出されて L 殻の電子が落ちてくるときの蛍光 X 線を  $K\alpha$ 線、L 殻の電子が放出されて M 殻の電子が落ちてくるときの蛍光 X 線を  $L\alpha$ 線と呼び、図-2 に示すとおり、元素ごとに固有のエン

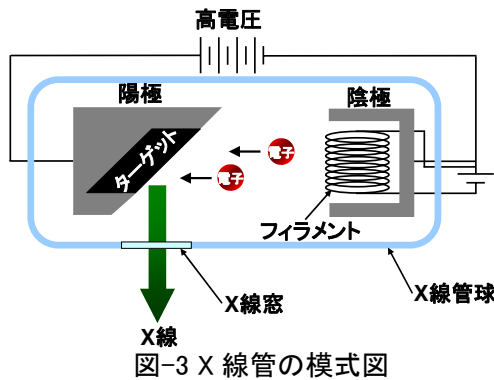
ルギー値を持っている。二(三)つ外側の殻からの電子が落ちてくるときの蛍光 X 線は $\beta(\gamma)$ 線と定義されている。K 殻の電子をはじき出すのに一番大きな励起エネルギーを必要とし、また、原子番号が大きくなると、陽子が電子を引きつけている力が大きいため、より大きな励起エネルギーが必要となる。したがって X 線管球の特性にも依存するが、原子番号の大きい元素を測定するには、 $K\alpha$ 線ではなく  $L\alpha$ 線を用いる。励起エネルギーは、電子を外まではじき出すエネルギーであるから、外殻から落ち込んでくる際に放出される蛍光 X 線より高い必要がある。励起できる下限のエネルギーより低い X 線を強く放射しても励起は起こらない。励起に必要な最低のエネルギーを吸収端エネルギーという。

## 2.2 X 線管の原理

元素を励起するための一次 X 線は X 線管で発生させる。X 線管は図-3 のように陽極(ターゲット金属)と陰極を持っている。真空管内のフィラメントは、電流により加熱され、熱電子を放出する。陽極に高電圧を加えると熱電子はこの電圧により加速され、金属ターゲットに衝突する。そのとき失われる運動エネルギーのほとんど(99%超)は熱に変換され、一部は X 線の形で放射される(制動放射・連続 X 線)。また、その一部の電子はターゲット原子の電子を追い出すことにより X 線の形で放出しエネルギーを失う(特性 X 線)。この特性 X 線は原子に固有なエネルギーをもち、原子番号が高ければそのエネルギーも

エネルギー値(keV)		$K\alpha$ 線(赤色)		$L\alpha$ 線(緑色)	
1 H 水素					
3 Li リチウム	0.110				
4 Be ベリウム					
11 Na ナトリウム	1.041				
12 Mg マグネシウム	1.253				
17 Cl 塩素	2.621				
18 Ar アルゴン					
19 K カリウム	3.312				
20 Ca カルシウム	3.690				
21 Sc スカンジウム	4.089				
22 Ti チタン	4.508				
23 V バナジウム	4.949				
24 Cr クロム	5.411				
25 Mn マンガン	5.894				
26 Fe 鉄	6.399				
27 Co コバルト	6.924				
28 Ni ニッケル	7.471				
29 Cu 銅	8.039				
30 Zn 亜鉛	8.629				
31 Ga ガリウム	9.241				
32 Ge ゲルマニウム	9.875				
33 As 砒素	10.530				
34 Se セレン	11.206				
35 Br 臭素	11.907				
36 Kr クリプトン	12.631				
37 Rb ルビジウム	13.373				
38 Sr ストロンチウム	14.140				
39 Y イットリウム	14.931				
40 Zr ジルコニウム	15.744				
41 Nb ニオブ	16.581				
42 Mo モリブデン	17.441				
43 Tc テクネチウム	18.325				
44 Ru ルテチウム	19.233				
45 Rh ロジウム	20.165				
46 Pd パラジウム	21.122				
47 Ag 銀	22.102				
48 Cd カドミウム	23.107				
49 In インジウム	24.137				
50 Sn スズ	25.191				
51 Sb アンチモン	26.272				
52 Te テルル	27.378				
53 I ヨウ素	28.509				
54 Xe キセノン	29.667				
55 Cs セシウム	30.852				
56 Ba バリウム	4.464				
57 La ランタン	7.893				
58 Ce セリウム	8.139				
59 Pr プラセオジム	8.390				
60 Nd ネオジム	8.644				
61 Pm プロメチウム	8.903				
62 Sm サマリウム	9.166				
63 Eu ユウロピウム	9.433				
64 Gd ガドリニウム	9.703				
65 Tb テルビウム	9.978				
66 Dy ジスプロシウム	10.257				
67 Ho ホルミウム	10.540				
68 Er エルビウム	10.826				
69 Tm ツリウム	11.118				
70 Yb ytterbium	11.413				
71 Lu ルテチウム	11.712				
72 Hf ハフニウム	12.015				
73 Ta タンタル	12.324				
74 W タングステン	12.635				
75 Re レニウム	12.951				
76 Os オスマニウム	13.271				
77 Ir イリジウム	13.595				
78 Pt 白金	13.921				
79 Au 金	14.251				
80 Hg 水銀	14.585				
81 Tl タリウム	14.924				
82 Pb 鉛	15.267				
83 Bi ビスмут	15.614				
84 Po ポロニウム	15.965				
85 At アスタチン	16.320				
86 Rn ラドン	16.679				
87 Fr フランシウム	17.042				
88 Ra ラジウム	17.409				
89 Ac アクチニウム	17.780				
90 Th トリウム	18.155				
91 Pa プロトアクチニウム	18.535				
92 U ウラン	18.919				
93 Np ネプツニウム	19.308				
94 Pu プルトニウム	19.702				
95 Am アメリシウム	20.101				
96 Cm キュリウム	20.505				
97 Bk バークリウム	20.915				
98 Cf カリフォルニウム	21.330				
99 Es エールビウム	21.750				
100 Fm フェルミウム	22.175				
101 Md メンデルシウム	22.605				
102 No ノーベリウム	23.040				
103 Lr ローレンシウム	23.480				

図-2 各元素のエネルギー値(keV)<sup>4)</sup>



高くなる。ターゲット金属として、タングステン、パラジウム、ロジウム、モリブデン、クロムなどが用いられている。これらのターゲットは、分析する元素によって使い分ける。分析対象元素と同種のターゲットをもつ X 線管は、照射される一次 X 線と、試料から放射される蛍光 X 線が重なるため原則的に使用しない。また試料中に含まれる元素の種類により、特性 X 線のエネルギー位置が近接している場合は干渉し、試料の蛍光 X 線と重なる。元素の特性 X 線は、多くの場合一つだけではなく  $K\alpha$  線、 $K\beta$  線…、 $L\alpha$  線、 $L\beta$  線…というように複数個存在するので注意が必要である。図-4 は例としてパラジウムとタングステンをターゲットとした場合の X 線特性を示したものであ

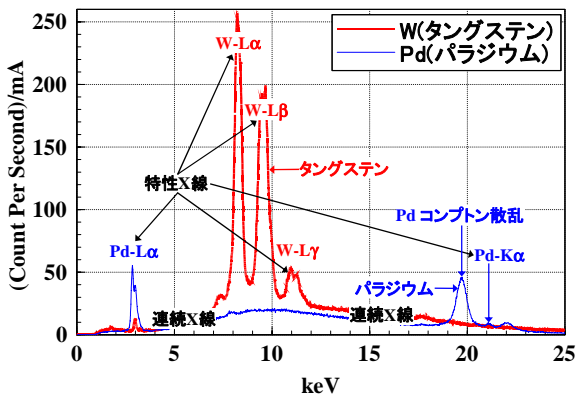


図-4 一次 X 線の特徴 (ターゲット:W, Pd)

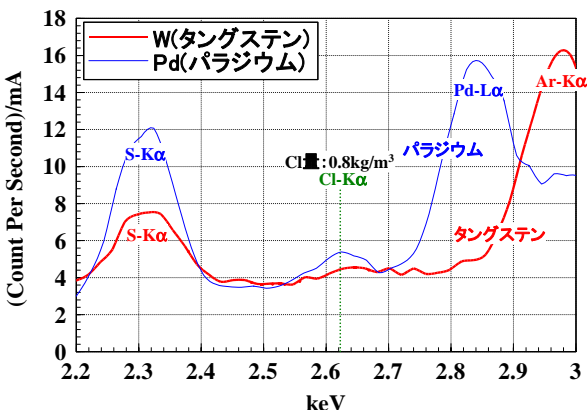


図-5 ターゲット種別 Cl の励起効率の比較

る。

図-2 に示すとおり、Cl の検出には  $Cl-K\alpha$  線 (2.621 keV: キロ電子ボルト) を用いる。パラジウムをターゲットとして用いた場合、Pd- $L\alpha$  線 (2.838 keV) と近接しているため、Cl の励起効率が高く、タングステンをターゲットとして用いた場合と比較して Cl 量が微量な場合でも  $Cl-K\alpha$  線が明確にあらわれる (図-5)。

タングステンをターゲットとして用いた場合、原子番号が大きいため他の材質の X 線管に比べ、連続 X 線の発生効率が高いという特徴があるが、タングステンの連続 X 線より Pd- $L\alpha$  線で Cl を励起させた方が励起効率は高い。

### 2.3 蛍光 X 線分析装置の種類

蛍光 X 線分析法の方式には、分光結晶を用いた波長分散型 (WDXRF) と半導体検出器 (EDS) を用いたエネルギー分散型 (EDXRF) がある (図-6)。

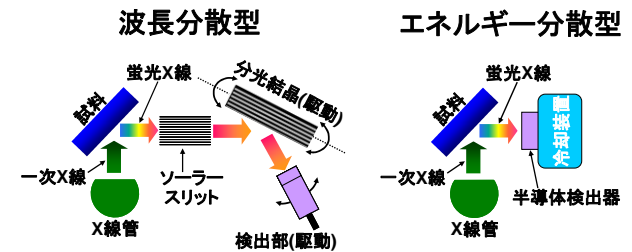


図-6 蛍光 X 線分析装置の種類

波長分散型は、試料から発生した蛍光 X 線を分光結晶によって分光し、これをゴニオメータで計測するものである。波長分解能に優れ、検出感度が高いという利点があるが、駆動系を組み込むため装置が大型で複雑になり、オンサイト分析には不向きである。エネルギー分散型は、試料から出る蛍光 X 線を直接、半導体検出器で検出した後に波高分析器で電氣的に分光し、蛍光 X 線スペクトルの波長を求めて元素を特定する方法である。波長分散型と比較し、波長分解能や検出感度は劣るが、多数の元素を同時に分析することができ、短時間での分析が可能となる。波長分散型に比べ安価で装置が小型化できるため、オンサイト分析に適している。

### 2.4 X 線フィルタの選択

バックグラウンドの低減、妨害 X 線の除去のために X 線フィルタを用いる。X 線フィルタの材質は、ターゲットと分析対象元素にあわせて選択し、注目す

る元素のピーク以外の干渉要因を取り除くのが目的である。図-7 にフィルタの材質による蛍光 X 線スペクトルの変化を示す。

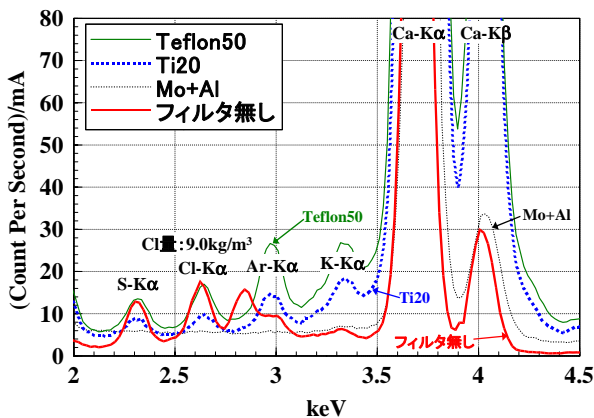


図-7 フィルタの材質によるスペクトルの変化

Teflon50 は S, Cl, Al 付近のバックグラウンドを落として S, Cl, Al の検出効率を高めるために使用し、Ti20 は Cr 付近のバックグラウンドを落として Cr の検出効率を高めるために使用し、Mo+Al は不要な軽元素部の連続 X 線をカットして Cd 付近のバックグラウンドを落として Cd の検出効率を高めるために使用する。しかし、軽元素は、低いエネルギーで励起するため、フィルタを使用しない方が Cl の励起効率が高いことがわかる。

### 3. 蛍光 X 線分析による塩化物量の測定

#### 3.1 装置設定

前述のように、コンクリート中の塩化物量を蛍光 X 線分析で測定するには、Cl-Kα線を用いる。したが

表-1 配合表

W/C	セメントの種類		
40%	普通ポルトランドセメント		
塩化物混入量(kg/m³) [重量比%]			
No.	塩化分量	No.	塩化分量
N40-0	無混入	N40-3.0	3.0 [0.154]
N40-0.4	0.4 [0.021]	N40-6.0	6.0 [0.308]
N40-0.6	0.6 [0.031]	N40-9.0	9.0 [0.462]
N40-0.8	0.8 [0.041]	N40-12.0	12.0 [0.615]
N40-1.0	1.0 [0.051]	N40-15.0	15.0 [0.769]
N40-1.2	1.2 [0.062]	N40-20.0	20.0 [1.025]
N40-1.5	1.5 [0.077]		

って、試料から放射される 2.621 keV の光子数を高精度で検出できる装置設定が要求される。図-6, 7 の結果から、ターゲットにパラジウム, X 線フィルタは使用せずに測定を行った。

#### 3.2 測定条件

測定サンプルは、表-1 のようにセメントペースト供試体で、練混ぜ水の中に塩化ナトリウムを混入した。供試体作製時には、塩化物濃度が不均一にならぬよう材料分離に注意し、封かん養生を行った。実験パラメータとして、X 線管の電圧, 焦点距離, 測定時間を変化させ、測定結果にどのように変化するかを検証した(表-2)。

表-2 測定条件

ターゲット材質		X 線フィルタ	
パラジウム		無し	
X 線管電圧	焦点距離	測定時間(秒)	
6~9kV	0~7mm	30, 60, 120, 180	

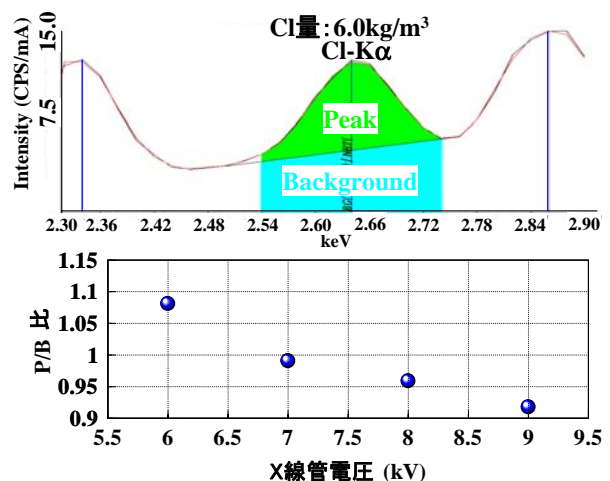


図-8 X 線管電圧と P/B 比

図-8 に X 線管電圧と P/B 比(ピークとバックグラウンドの面積比)の関係を示す。電圧を上げると P/B 比が低くなるため、低い電圧で P/B 比の良い測定を行った。図-9 は、X 線の焦点距離から、測定面を離れた場合、蛍光 X 線の強度がどの程度低下するか

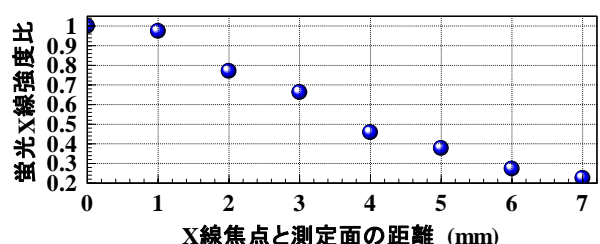


図-9 X 線焦点距離と蛍光 X 線強度の関係



を示したものである。X線の焦点と測定面が離れると、空気層による減衰が大きくなり、4mmで半分以下になり、7mm離れると2割に低減する。図-10は測定時間でCl-K $\alpha$ 線(2.621 keV)のカウントがどの程度ばらつくかを示したものである。測定時間が30秒と短い場合は、測定結果の変動が大きく、120秒以上では、安定した測定結果が得られた。

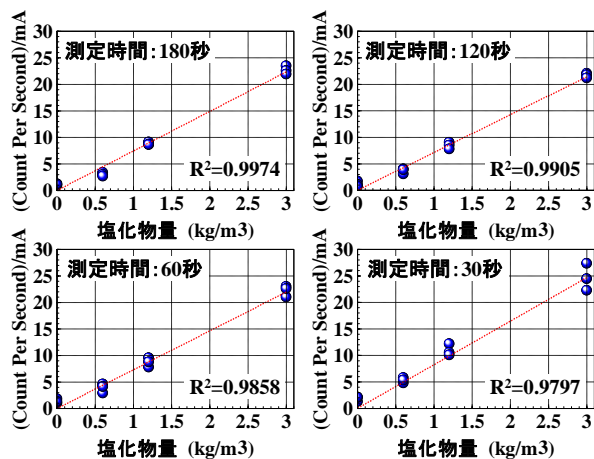


図-10 測定時間によるばらつき

### 3.3 検量線の作成

図-11のように試料の塩化物量が増えると、2.621 keVのカウント数が増えることが確認できる。ここで、定量分析を行うために、Clの検量線を作成する。測定条件は、図7～10の結果から、X線フィルタ無し、X線管電圧6kV、焦点距離0mm、測定時間180秒に設定した。図-12に示すとおり、2.621 keVにお

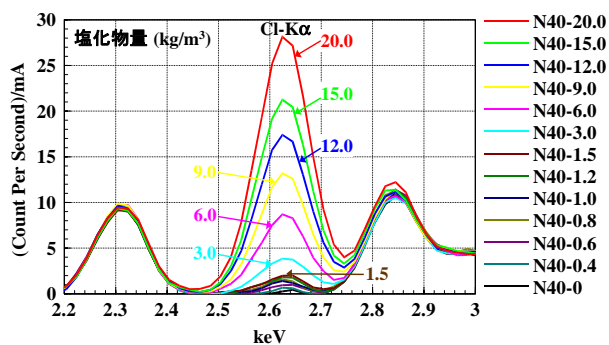


図-11 Cl濃度と蛍光X線カウント数

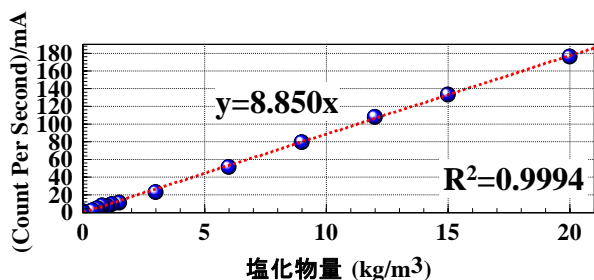


図-12 Cl濃度とClピーク面積

るカウント数(図-8 上図のようにピーク面積とする)と塩化物量に高い相関関係があることが確認できる。

よって、Clピーク面積を検量線に代入することにより、未知試料の塩化物量が推定できる。

## 4. 現場計測への応用

### 4.1 塩化物浸透深さの測定

実際のコンクリート構造物の塩化物量の測定は、ドリル粉やコアコンクリートを採取し、電位差滴定やEPMAによる分析が行われている。ポータブル型蛍光X線分析装置により、ドリル粉(1g程度で測定が可能)やコアコンクリートを直接測定すれば、現場で短時間に塩化物量の定量が可能となる。そこで、海洋暴露供試体の塩分浸透深さの測定を試みた。測定試料は、写真-1のように海洋暴露場で暴露されたコンクリート供試体をカットしたものをを用いた。断面をEPMAで分析した結果が図-13である。

暴露面からClが浸透していることが確認できる。断面の蛍光X線分析は、写真-2のようにポータブル型蛍光X線分析装置の検出部を測定面に設定することで可能となる。

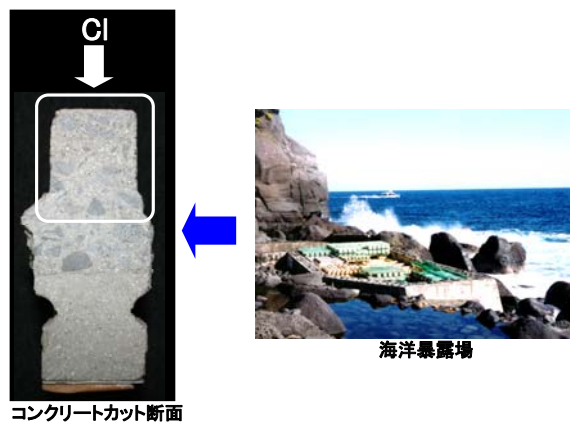


写真-1 海洋暴露状況と供試体断面

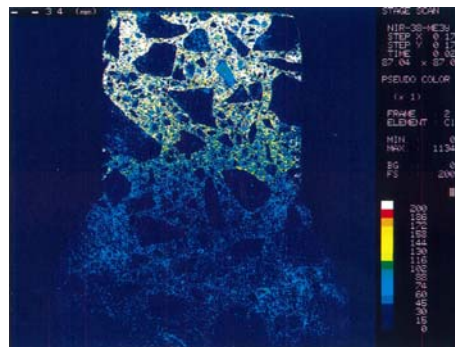


図-13 EPMAの結果 (Clの分布)



写真-2 ポータブル型蛍光 X 線分析による測定

任意の深さにおいて、骨材以外の部分の 3 点を測定部として選択し、平均値をその深さの値とした。

図-14 は、測定された蛍光 X 線スペクトルを検量線に代入し推定された塩化物量と、同じ供試体を電位差滴定(JCI 法)で測定したものをプロットした結果である。

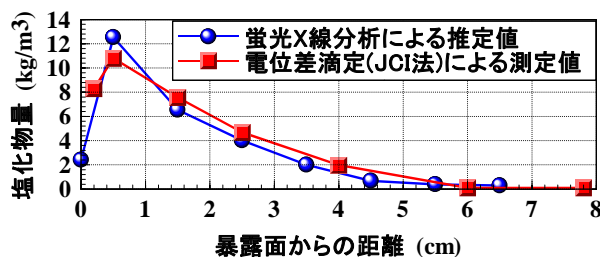


図-14 暴露面からの塩化物量分布

従来手法と比較し、同じ傾向を示していることが確認できる。電位差滴定法と比較し、試料の調整も必要無く、微破壊的に測定できるため、測定時間が大幅に短縮され、現場での計測も可能となる。しかし、現装置では X 線の照射径(3mm)が小さく、細骨材も避けて測定する必要があるため、実用化するためには、照射径の拡大の検討が必要である。

#### 4.2 元素分析への応用

現在主流となっているエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の測定可能元素は  $^{12}\text{Mg} \sim ^{92}\text{U}$  である。コンクリート中の Cl 以外の元素、例えば、Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe 等の分析も可能である。一例として図-15 に硫酸による劣化を受けたコンクリートの蛍光 X 線スペクトルを示す。正常のコンクリートと比較し、S-K $\alpha$ (2.307 keV)のカウント数が増加しているのが確認できる。同時に硫酸劣化により、骨材が露出したため、ケイ素のカウントが増え、カルシウムのカウントが減少している。

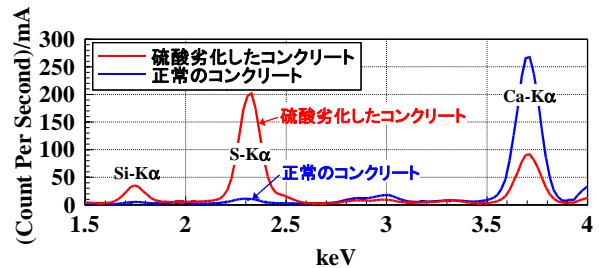


図-15 硫酸劣化による蛍光 X 線スペクトルの変化

#### 5. 結論

蛍光 X 線分析装置により、コンクリート中の塩化物量が精度よく測定できることが確認された。従来の手法のように、サンプルを採取し、試験室に持ち帰って電位差滴定測定を行うより、測定時間が短縮され、現場で瞬時に結果を得ることができる。したがって、検査効率の向上ならびにコストダウンが可能となる。他の分析手法と比較し、蛍光 X 線分析法は化学薬品を使用せず、測定面の事前処理を必要としないため、微破壊、無公害、低エネルギー、環境負荷の少ない検査手法である。コンクリートの劣化検査への応用が期待される。

謝辞: 蛍光 X 線分析の導入にあたりまして、山形大学工学部電気電子工学科の東山禎夫教授に助言をいただきました。また、EPMA の測定ならびに塩分分析は東京大学生産技術研究所の星野富夫氏に、蛍光 X 線分析はアワーズテック株式会社の永井宏樹氏、中嶋佳秀氏に多大なご協力を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人: 近赤外分光法のコンクリート調査への応用, コンクリート工学, Vol.43, No.3, pp.37-44, 2005.3
- 2) 日本工業規格: セメントの蛍光 X 線分析方法, JIS R 5204, 2002.7
- 3) 社団法人日本分析機器工業会: 分析機器の手引き, 2005.8
- 4) Princeton Gamma-Tech, Inc.: X-ray Critical Absorption and Emission Energies in keV, Nuclear Products Catalog, 2002.