

[1142] EPMA を用いたモルタルの硫酸塩による化学的腐食判定

佐々木 肇^{*1}・谷口 公一^{*2}・広永 道彦^{*3}・遠藤 孝夫^{*4}

1、まえがき

従来、化学的腐食が問題となるのは温泉地帯や化学工場などの特殊な環境にさらされたコンクリート構造物であった。しかし、近年、地下発電所や地下石油備蓄基地などのような大規模地下構造物が増加しており、このような地下構造物は、地下水に含まれている硫酸塩などによるコンクリートの化学的腐食が考えられるため、構造物に要求される耐用年数によっては、非常に長期にわたる耐久性が必要となる。

筆者らは、硫酸塩による化学的腐食の速度を考慮に入れた耐久性評価のモデル化を提案する目的で、濃度の異なるNa₂SO₄溶液（5%、10%）にモルタル供試体を1年間浸漬し、硫酸塩の浸透深さの経時変化をX線マイクロアナライザー（以下、EPMA）により測定した結果、硫酸塩によるコンクリートの化学的腐食は、1) 硫酸塩のモルタル中への拡散、2) 硫酸塩の蓄積、3) セメント水和物との反応（エトリンガイトの生成）、4) ひびわれ誘発、5) ひびわれの成長による表面剥離の5段階に進行するモデルとして考えられること、腐食生成物のひとつであるエトリンガイトの生成が律速になり腐食速度が決まることが明かとなった[1][2]。さらに、コンクリートの硫酸塩による化学的腐食領域の判定方法を提案した[3]。

本報告は、このモデルを立証するための一環として、特に先のモデルの第3段階に相当するエトリンガイトの生成領域を明確にする事を目的に、EPMAのデータを統計的手法を用いて解析した結果についての考察を取りまとめたものである。

2、実験方法

2.1 供試体の作製

供試体の作製に用いた材料は、普通ポルトランドセメントおよび大井川産川砂を用いた。

また、供試体の配合は、W/C=65%、S/C=2.0の標準モルタルとした。練りまぜは細骨材、セメントの順序でミキサーに投入し、1分間の空練りの後、水を加え2分間行った。

モルタルのフロー値は、180~200mmの範囲であった。供試体の寸法は4×4×16cmとし、図-1に示すようにモルタル打ち込み面以外の1面だけを浸透面として残し、他の5面はタールエポキシ系樹脂によりコーティングを行った。

2.2 供試体の浸漬

供試体は、28日間の20℃標準水中養生後、Na₂SO₄溶液に浸漬した。

溶液は、工業用の無水硫酸ナトリウムを用いて、濃度5%および10%とした。溶液の管理は、pH計と標準比重計により測定して行った。また、溶体量、交換頻度等は、JMC 耐薬品

*1 (株) 間組 技術研究所 技術研究部第4研究室 (正会員)

*2 (株) 間組 技術本部原子力部、工修 (正会員)

*3 (財) 電力中央研究所 原燃サイクルプロジェクト部 処分チーム (正会員)

*4 (財) 電力中央研究所 構造部建設材料グループ グループリーダー、工博 (正会員)

性ワーキンググループの方法に準じて行った[4]。液温は20℃一定とした。
供試体の溶液浸漬は、12ヶ月まで行った。

2.3 化学分析 (EPMA)

所定の浸漬期間に達した供試体は、
図-1に示す様にダイヤモンドカッター
を用いて、4×4×1cmに切断し乾
燥後、分析面を鏡面研磨し、炭素を蒸
着した。

分析は、コンピュータにより支援
されたEPMA装置を用いて行った。
分析条件は、加速電圧15kV、照射電
流20μA、スポットサイズ20μmと
した。分析面はX方向（モルタル露出
面に水平・平行方向）1.024cm、Y方
向（モルタル露出面に垂直・深さ方向）
1.024cmとし、512に分割（512ピク
セル）した。したがって、1ピクセル
サイズは20μmとなる。

分析は、Si、Ca、S、Al、Na、K、Feの7元素について行い、解析は、主にSi、Ca、SおよびAlの4元素について酸化物ZAF補正プログラムを用いて行った。また、標準試料は、市販のワラストナイト、ジャデットおよびパライトを用いた。

2.4 EPMAデータの解析

EPMAは、分析面をメッシュに分割し、その最小構成単位である1つのピクセルにおける各元素のX線強度を測定するものである。鉱物はそれぞれ固有の成分元素を含有しており、その濃度は鉱物毎に一定値を取る。したがって、これらのピクセルの持つX線強度の頻度分布（ヒストグラム）を求め、複数の元素間の相関関係を求めることにより、成分元素濃度値から鉱物を同定する試みがなされている[5][6]。

本実験では、カルシウム (Ca) とイオウ (S) およびアルミニウム (Al) とイオウの相関関係から、硫酸塩による劣化因子としてエトリンガイトが主に生成している領域を求めた。

3、結果と考察

写真-1および写真-2に浸漬前の供試体におけるSとCaの分布を示す。なお、写真右側の数字は、SO₃とCaOの重量濃度を示す。SとCaは供試体全面にほぼ均一に分布している。このうちSO₃はセメント中に添加してあるセッコウにより生成した硫酸塩水和物又は未反応のセッコウと考えられる。

写真-3、写真-4は、10%溶液に12ヶ月浸漬した供試体におけるSとCaの分布を示す。Sは表面から約8mmまで浸透しており、表面から4mmまでの領域では濃縮された層が観察された。

また、Caは浸漬前よりも濃度の減少している領域が表面から2.5mm近くまで確認された。

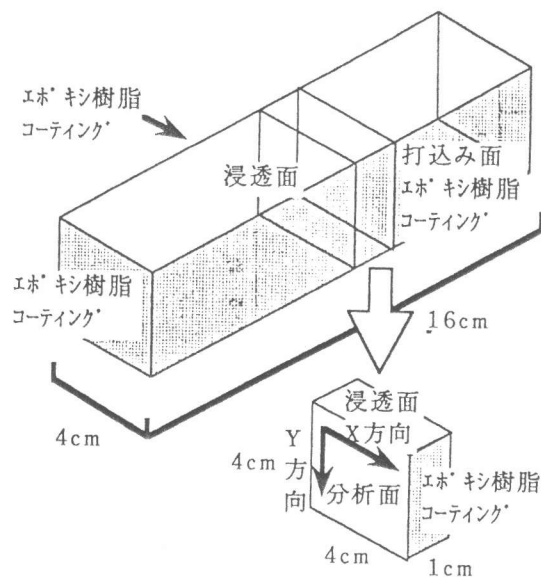


図-1 分析用試料採取位置

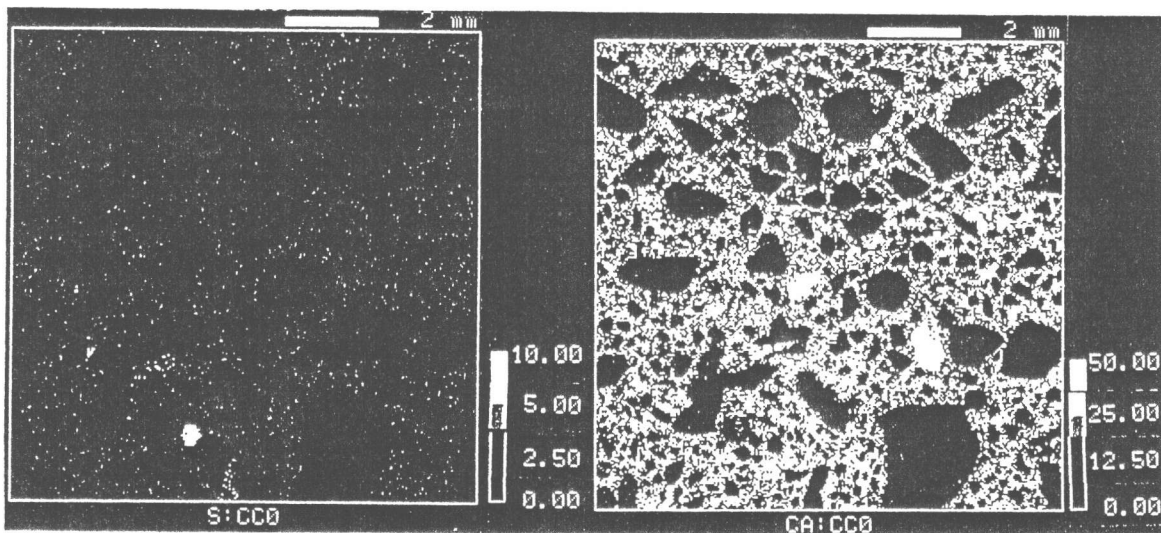


写真-1 浸漬前の供試体における S の分布

写真-2 浸漬前の供試体における Ca の分布

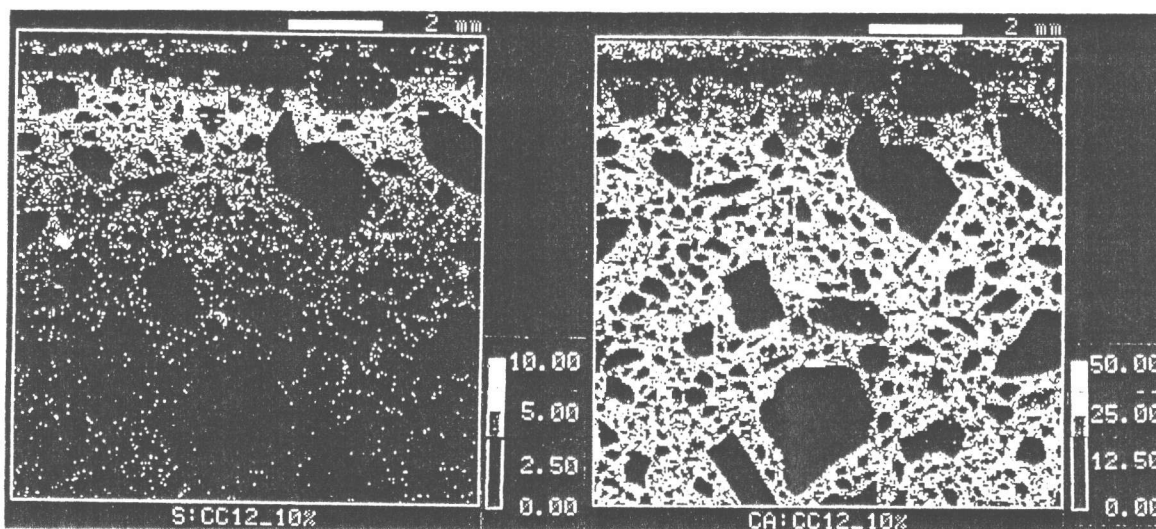


写真-3 10%Na₂SO₄ 溶液に12ヵ月浸漬した
供試体における S の分布

写真-4 10%Na₂SO₄ 溶液に12ヵ月浸漬した
供試体における Ca の分布

図-2は、浸漬前の供試体における Ca と S の相関を散布図にした結果を示す。横軸にはCaのX線強度を、縦軸にはSのX線強度をとった。また、図の上のグラフはCaの、図の横のグラフはSの測定強度分布ヒストグラムを示す。EPMAにおいて、X線強度は濃度に換算することができ、鉱物の構成元素濃度が既知であれば、散布図から鉱物の同定が可能である。浸漬前の供試体においては Ca と S の特徴的な相関関係は見られない。

図-3は、10%のNa₂SO₄ 溶液に1ヵ月浸漬した供試体における Ca と S の相関を散布図にした結果を示す。浸漬前の散布図(図-2)と比較すると S の浸透に伴い S の濃度が増加したため散布図が変化し、浸漬前には見られない鉱物があると考えられる領域が見られた。

図-4および図-5は、それぞれ10%Na₂SO₄ 溶液に6ヵ月、12ヵ月浸漬した供試体における Ca と S の相関を散布図にした結果を示す。図-3で見られた分布領域は、さらに明瞭になることが確認された。

今回の分析条件からは、個々の生成物の生成領域を明確にするためにはデータが不足している。しかし、この分布領域の頂部付近の Ca と S の組成はエトリンガイトの組成 (CaO :

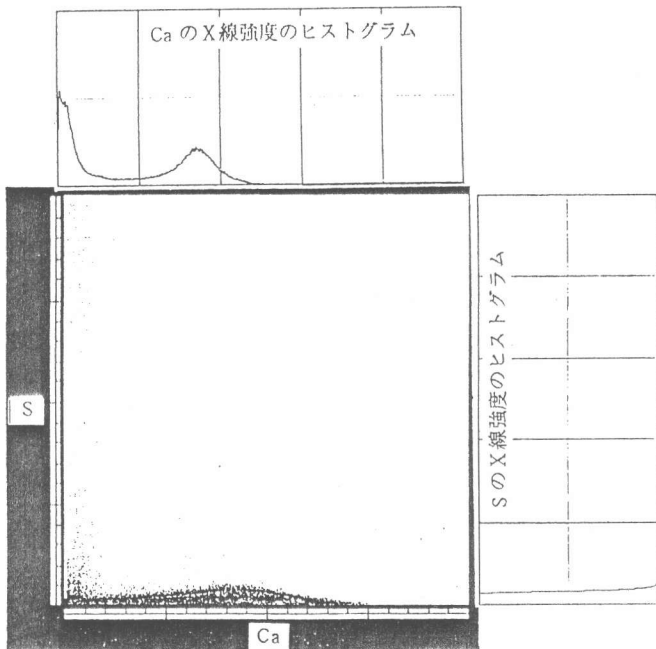


図-2 浸漬前の供試体における Ca と S の散布図

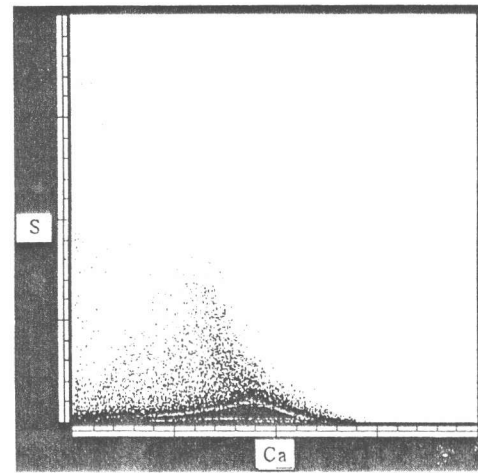


図-3 10%の Na_2SO_4 溶液1ヵ月浸漬した供試体における Ca と S の散布図

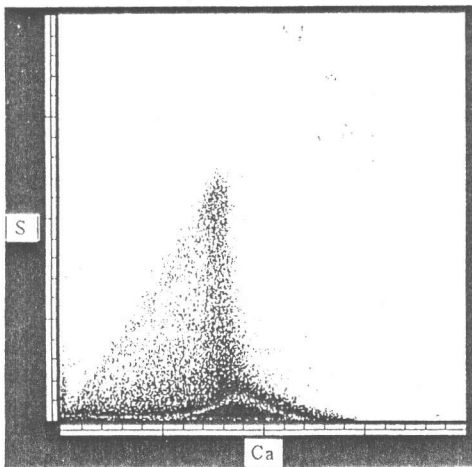


図-4 10%の Na_2SO_4 溶液6ヵ月浸漬した供試体における Ca と S の散布図

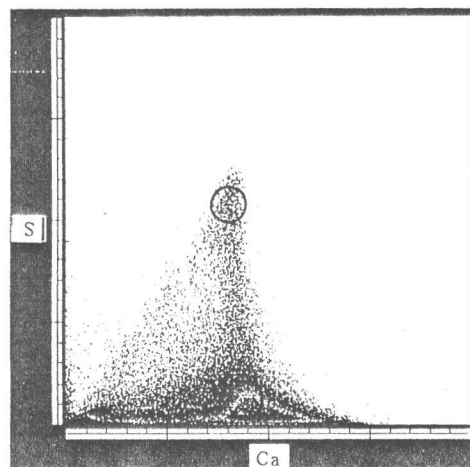


図-5 10%の Na_2SO_4 溶液12ヵ月浸漬した供試体における Ca と S の散布図

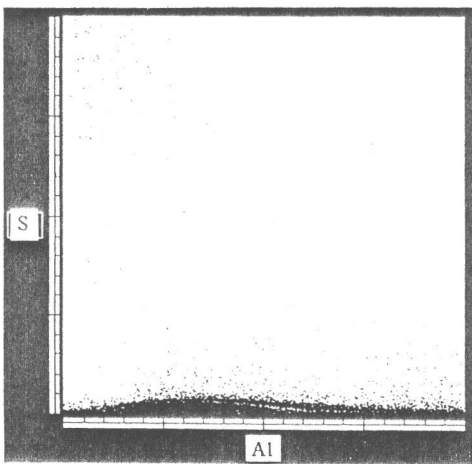


図-6 浸漬前の供試体における Al と S の散布図

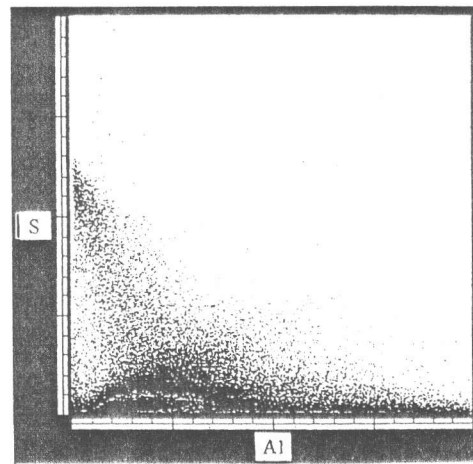


図-7 10%の Na_2SO_4 溶液12ヵ月浸漬した供試体における Al と S の散布図

SO₃ = 6 : 3) に非常に近く、また、この分布領域の底部付近は、モノサルフェート等のカルシウムサルフォアルミネート水和物の組成 (CaO : SO₃ = 4 : 1) に近くなっていることから、図-5において、丸印で囲んだ組成を持つ範囲は、少なくともエトリンガイトを主成分として生成している相 (以下、Et相) および化学的腐食を受けていないため、カルシウムサルフォアルミネート水和物を主成分としている相 (以下、Mo相) と考えられる。

また、図-6および図-7に浸漬前とNa₂SO₄溶液に12ヵ月浸漬した供試体におけるAlとSの相関を散布図にした結果を示す。図-5と同様に散布図に変化が現われる位置は、エトリンガイトの組成 (Al₂O₃ : SO₃ = 1 : 3) に近い領域である。

図-8および図-9は、浸漬前の供試体において図-5に示したEt相およびMo相と考えられた組成を持つ領域を表示させたものである。浸漬前の供試体ではEt相はほとんど生成していない。

同様に、図-10および図-11は、10%のNa₂SO₄溶液に12ヵ月浸漬した供試体におけるEt相とMo相の分布を示す。

Et相は表面から約2.5mmの範囲に生成していた。この深さは、写真-3においてSの濃縮層が観察され、写真-4においてCaの濃度減少が見られた領域と一致することから、筆者らが提案

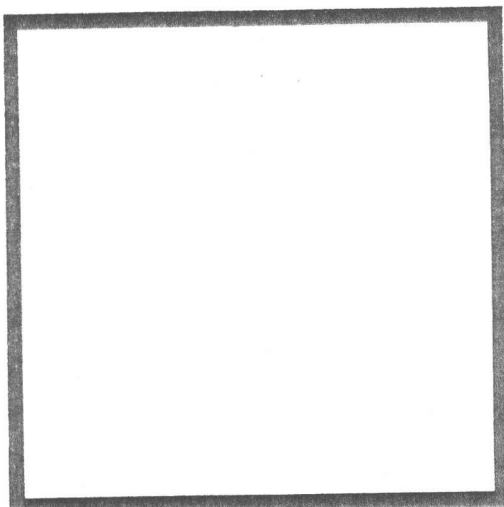


図-8 浸漬前の供試体におけるEt相の生成領域

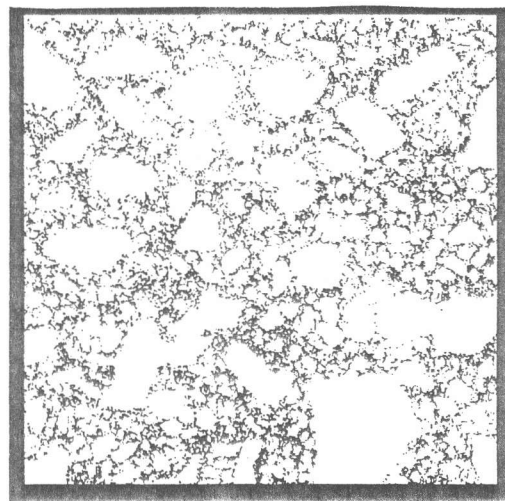


図-9 浸漬前の供試体におけるMo相の生成領域

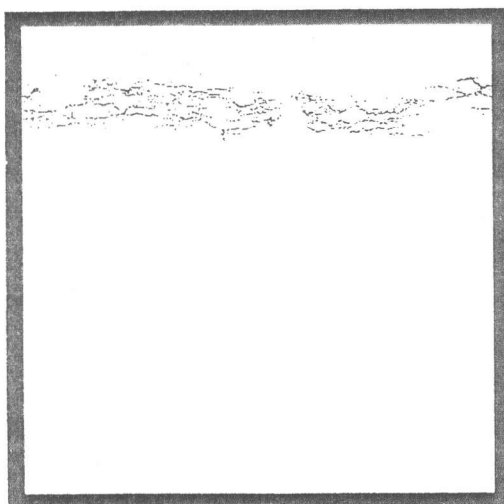


図-10 10%のNa₂SO₄溶液12ヵ月浸漬した供試体におけるEt相の生成領域

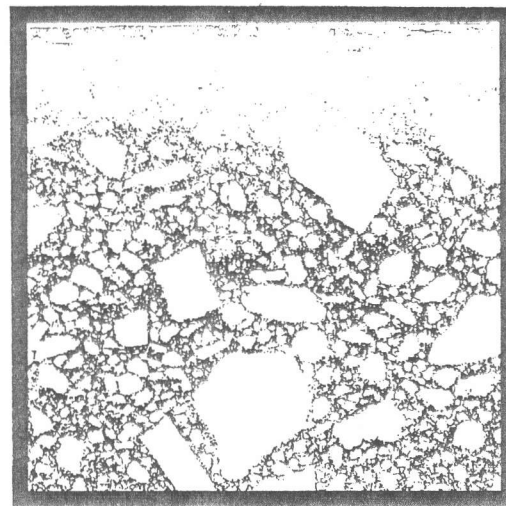


図-11 10%のNa₂SO₄溶液12ヵ月浸漬した供試体におけるMo相の生成領域

したモデル[1]において化学的腐食反応が進行している段階であり、Et相の成分鉱物が腐食生成物として生成していると考えられる。さらに、5%の Na_2SO_4 溶液に浸漬した供試体においても同様にEt相が確認された。

以上のことから、硫酸塩によるコンクリートの化学的腐食は、先に提案したモデル [1]により進行し、硫酸塩とセメント水和物との反応においては、エトリンガイトの組成に近い鉱物が生成することが確認された。硫酸塩により化学的腐食を受けた領域を判定するためには、EPMAは有力な方法のひとつである。しかし、得られたデータを統計的手法を用いて解析する方法は、化学的腐食を受けた領域と受けていない領域を区別することは可能であるが、個々の生成物の生成領域を明確にするためにはデータが不足しており、ピクセルサイズやプローブ径などの分析条件および個々の生成物が散布図においてどの位置に現われるかなどについては今後さらに詳細な検討が必要である。

4、まとめ

モルタル供試体を Na_2SO_4 溶液に1年間浸漬し、EPMAにより得られたデータを統計的手法を用いて解析することにより、以下のことが明らかとなった。

- 1、SとCaのX線強度の相関を求め、その散布図から濃度組成の違いを利用して化学的腐食領域と非腐食領域を区別することが可能である。
- 2、硫酸塩による化学的腐食において腐食領域ではエトリンガイトの組成に近い鉱物を成分とする相が生成する。

今後は、この解析方法が他の材料や配合においても適応できるかどうかを確認するとともに、今回用いた解析方法を詳細に検討する事により、先に提案したモデルの第2段階および第4段階の立証を行い、硫酸塩による化学的腐食の速度を考慮に入れた耐久性評価方法の提案を試みたい。

謝辞

本研究を実施するにあたり、有益なご助言をいただいた東京工業大学工学部、長瀧重義教授に深謝いたします。

[参考文献]

- [1] 佐々木肇他：濃度の異なる Na_2SO_4 溶液に浸漬したモルタル供試体の化学的特性、第15回コンクリート工学年次講演会論文集、1993
- [2] 広永道彦他：モルタルの硫酸ナトリウム反応による劣化機構に関する実験的検討、電力中央研究所報告、U93009、1993
- [3] 佐々木肇：硫酸塩によるコンクリートの化学的腐食判定方法の検討、間組研究年報、1993
- [4] JMC 耐薬品性ワーキンググループ：コンクリートの耐薬品性試験方法に関する研究 その2、セメント・コンクリート、No.444、1984
- [5] 深町正利他：高分解能X線マッピング技法の開発の試み、'92日本電子EPMA・表面分析ユーザーズミーティング資料 XM72、1992
- [6] D. S. Bright et al. : Concentration histogram imaging : a quantitative view of related images. Microscopy, The Key Research Tool, 1992