

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

太平洋セメント(株) 正会員 ○森 大介 太平洋セメント(株) 正会員 山田 一夫
 ショーボンド建設(株) 山崎 大輔 日本電子(株) 高橋 秀之
 鹿児島大学 正会員 武若 耕司

1. 目的

EPMA(電子プローブマイクロアナライザ)は、コンクリート中の元素の平面分布を高分解能で分析可能であるため、塩化物イオンの浸透評価など耐久性を検討する上で有効な方法である。しかし、定量精度に不明な点があったことから、土木学会規準関連小委員会EPMA法作業部会(主査 武若耕司鹿児島大学助教授)では、コンクリート中における各種元素のEPMA分析法(EPMA法)について、試料調製、測定法および定量方法等の基本事項を定めた規準案の検討を重ねてきた。その一環として、規準案の妥当性、分析方法としての再現性および塩化物イオン拡散係数算出への応用を目的とし、ラウンドロビン試験を実施した。なお、規準案では面分析を主体としているが、理論的補正法計算法が定量方法として使用できる点分析も有用であることから規準案に規定し、本試験でも実施をした。

2. ラウンドロビン試験の概要

2. 1 試料

ラウンドロビン試験の試料はコンクリートとし、使用材料は、普通ポルトランドセメント、細骨材に小笠産陸砂(表乾密度 2.60g/cm^3)、粗骨材に岩瀬産砕石(表乾密度 2.65g/cm^3)、AE減水剤および水道水とした。配合は、 $W/C=50\%$ 、 $s/a=44\%$ 、単位水量 160kg/m^3 、目標スランプ 12cm および目標空気量 4.5% とした。EPMA 用試料は、 $100\times 100\times 400\text{mm}$ 試験体を作製し、 $100\times 400\text{mm}$ 型枠面を残してエポキシ系接着剤でシールし、 $3\%\text{NaCl}$ 溶液に 1 年間浸漬した後、コンクリートカッターで切り出した。

2. 2 実施方法

EPMA 分析は、4 機関で行った。点分析は、コンクリート試料面の未水和ビーライト(C_2S)の組成を定量した。面分析は、 Cl 濃度分布の測定をした。面分析は、1)1 機関で研磨した 1 試料を 4 機関で順に蒸着および分析をした持回り試験、および、2)同一コンクリート供試体から切り出した試料を 4 機関において研磨、蒸着および分析をした試験(各機関試料調製)の 2 通りとした。研磨・蒸着法および分析条件は規準案に従い各機関で決定した。面分析の条件を表 1 に示す。点分析の条件は、照射電流 $10\sim 30\text{nA}$ 、プローブ径 $2\mu\text{m}$ 、ピーク位置の単位測定時間 10s および分析点数は $3\sim 5$ 点、その他は表 1 と同じであった。定量方法は ZAF 法によった。分析元素は Ca , Si , Al , Fe , Mg , Na , K および S 、標準試料は Al , K : Adularia, Fe : Hematite および Mg : Periclase, その他は表 1 と同じであった。

3. 試験結果と考察

3. 1 点分析

図 1 に点分析結果を示す。 C_2S の定量値に関しては、(a) C_2S が持つ組成のばらつき、(b)繰返し精度(同一機

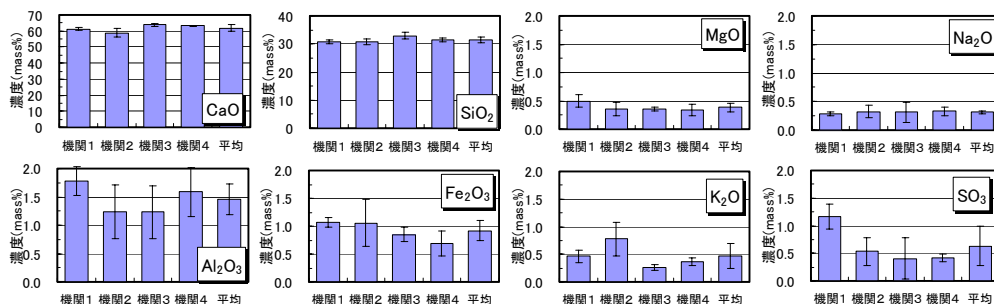


図 1 点分析結果(平均の誤差棒は各機関間の 1σ 、その他は機関内の 1σ)

表 1 各機関の面分析の条件

機関名		機関 1	機関 2	機関 3	機関 4
試料寸法 (mm)	持回り試験	75×50×10			
	各機関試料調製	100×50×10	90×50×10	75×50×10	
蒸着金属		カーボン			
測定 条件	加速電圧(kV)	15	15	15	15
	照射電流(A)	1.0×10 ⁻⁷	3.0×10 ⁻⁷	3.0×10 ⁻⁷	1.0×10 ⁻⁷
	プローブ径(μm)	50	100	100	50
	ピクセルサイズ(μm)	100	150	125	100
	単位測定時間(msec)	40	30	50	40
	ピクセル数	750×500	512×341	600×400	750×500
	測定範囲(mm)	75×50	76.8×51.2	75×50	75×50
測定元素 および 標準試料	Cl	Halite(岩塩・NaCl)			
	CaO	Wollastonite (けい灰石・CaSiO3)			
	SiO ₂	Wollastonite (けい灰石・CaSiO3)			
	SO ₃	Anhydrite (硬石膏・CaSO4)			
	Na ₂ O	Albite	ひすい・輝石 (NaAlSi ₃ O ₈)	Albite (曹長石 NaAlSi ₂ O6)	
定量方法		比例法(標準試料検量線による)			
測定 年月日	持回り試験	2005/1/11	2005/2/2	2005/1/25	2005/1/5
	各機関試料調製	2004/12/28	2005/1/31	2005/1/11	2005/1/5

キーワード EPMA, 規準化, 面分析, ラウンドロビン試験, 塩化物イオン, 見掛けの拡散係数

連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント(株)中央研究所 TEL: 043-498-3909

関内), (c)測定 of 再現性(複数の機関間)の三要素が影響する。

同一機関における繰り返し数 3 ~ 5 の測定は, (a)および(b)の影響を含む。(b)繰り返し精度と(c)測定 of 再現性のばらつきを比較すると, 元素によって(b)と(c)に違いが認められた。Ca, Si, Fe, K および S については, (c)測定 of 再現性のばらつきのほうが大きい結果となったが, Al, Mg および Na については(b)繰り返し精度のばらつきのほうが大きく, (a)C₂S の組成の違いを反映した結果となった。C₂S が 2 μ m の分解能では均一ではないことが本測定から予測され, (b)繰り返し精度と(c)測定 of 再現性を定量化できなかったが, おおよそ, Ca および Si では数%程度の精度であることがわかる。特に S および K については (c)測定 of 再現性のばらつきが大きく EPMA による定量性には検討の余地が残っている。

3. 2 面分析

面分析の結果は, 数値データに基づき濃度分布を作成し検討した。Cl⁻ の分析結果をスライス法(JSCE-G572-2003 準拠, 深さ 3mm から 7mm 間隔)の結果と共に図 2 に示す。ペースト部分の濃度分布は, EPMA では CaO, SiO₂ および SO₃ の骨材との濃度差で判定¹⁾して作成した。スライス法では, セメント協会法(F-18)で求めた骨材量でコンクリートの結果を補正した。EPMA 法は, 濃度分布全域にわたり各機関で同等な結果が得られ, スライス法とも同等であった。なお, 持回り試験, 機関 1 の濃度が全体的に低いのは, 蒸着厚さの影響と推察される。

各機関の結果の比較を, 見かけの拡散係数(D_a)および表面 Cl⁻濃度(C_s)を図 2 の各濃度分布から推定することで行った。推定結果を図 3 および図 4 に示す。図 3 および 4 の誤差棒は, EPMA 平均は各機関間の標準偏差, その他は D_a および C_s の推定誤差の標準偏差である。 C_s の単位は配合値で kg/m³ に変換した。持回り試験では, 各機関およびスライス法で同等な D_a が得られた。各機関試料調整の試験は, 試料ごとの骨材分布が異なりコンクリートでは変動が大きい, ペースト部分は持回り試験と同等な D_a を各機関で得られた。機関間の D_a の変動係数は 7.0%程度であった。またペースト部分の推定誤差の標準偏差(0.04cm²/年)はスライス法(0.12cm²/年)より小さく, D_a の推定精度はより良い。 C_s の推定結果は, D_a と同様な傾向で, EPMA のペースト部分の C_s はスライス法と同等である。

4. まとめ

EPMA 法による点分析および面分析を 4 機関で実施し比較した結果, 機関間のデータの変動の程度, Cl⁻濃度分布測定および D_a 推定の精度が確認された。これらの結果を反映し, EPMA 法を規準化することで, 定量性のあるデータ測定に EPMA 法の利用が拡大することが期待できる。

謝辞 本研究の遂行にあたり, 東京工業大学坂井悦郎助教授, 東京大学生産技術研究所加藤佳孝講師, (株)島津製作所河合政夫氏, (株)太平洋コンサルタント山本一雄氏と土木学会規準関連小委員会 EPMA 法作業部会で議論を行い, また, ラウンドロビン試験の実施では電気化学工業(株)吉野亮悦氏の協力を得た。ここに篤く謝意を表する。

参考文献 1)森大介, 細川佳史, 山田一夫, 山本正義: 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

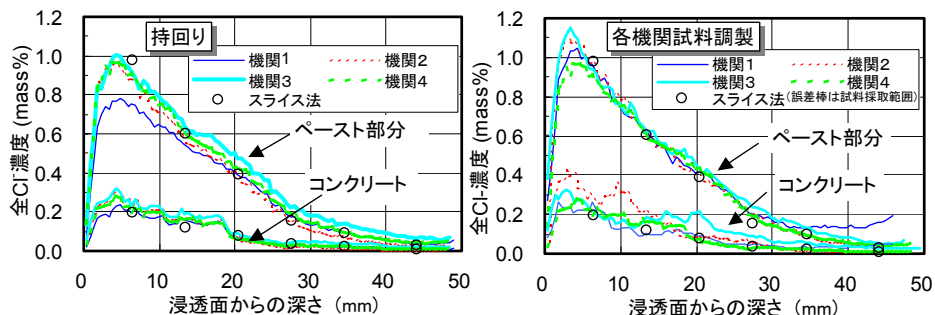


図 2 面分析結果(Cl⁻濃度分布, 左: 持回り試験, 右: 各機関試料調整)

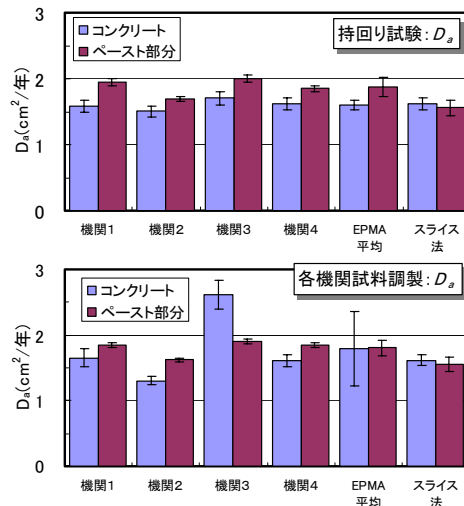


図 3 D_a 推定結果

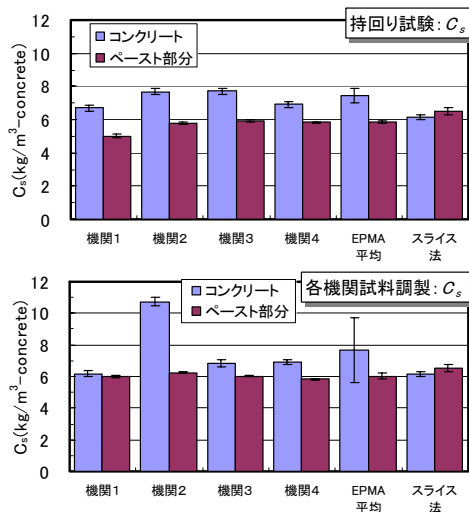


図 4 C_s 推定結果