

DEFを生じたセメントペーストマトリックスのEPMAによる分析

(一財) 日本建築総合試験所 正会員 ○吉田 夏樹

1. はじめに

DEF (エトリンタイトの遅延生成) によるコンクリートの劣化現象の研究において、セメントペーストマトリックスの微小部を分析することにより、DEFのメカニズムや、DEF膨張の潜在性を推定した結果が報告されている(例えば¹⁾²⁾。分析手法について、これまではSEM-EDSによる「点分析」を用いた検討例が報告されているが、本研究ではWDS(波長分散型X線分光装置)を備えたEPMAによる「面分析」を用いる手法を検討した。データ処理手順の確立を目的とし、ペースト試験体を用いて実験を行った。

2. 実験条件

2. 1 試験体の作製

DEFを促進させることを目的として早強ポルトランドセメントを用い、また、セメントに対するSO₃添加率が0.5%となるよう硫酸カリウム(K₂SO₄)を添加した。K₂SO₄添加後のセメントの化学成分を表-1に示す。20℃の室内にてW/C50%で練り混ぜ、注水後4時間が経過するまで1時間ごとに繰り返したのちに、内径10mm、長さ160mmのポリカーボネート製円筒の中に詰めて封緘し、90℃で12時間の高温養生を行った。自然冷却させ、20℃の循環水槽中で7日間の後養生を行ったのちに脱型し、さらに同環境中で後養生を継続した。また、ASTM C586を参考に、長さ35±5mm、両端を円錐状(先端角約120°)に成形した試験体を3体作製し、膨張率測定に用いた。

2. 2 分析方法

膨張率の測定は任意の後養生時間で行い、ASTM C586に示されるコンパレーターを用いて測定した。EPMAによる元素分析は後養生14日、13週、26週で行った。EPMAによる面分析条件について、JSCE G574を参照し、分析対象元素:S, Al, Ca, 加速電圧:15kV, 照射電流:5×10⁻⁸A, ピクセルサイズ:1μm, ピクセル数:100×100, ビーム径:1μm未満, 測定時間:40.0msec/pixelとした。データ処理は表計算ソ

表-1 早強ポルトランドセメントの化学成分 (K₂SO₄添加後)

化学成分 (%)				
LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
0.87	20.00	4.86	2.50	64.32
MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	その他
1.63	3.61	0.27	1.00	0.94

フト(Microsoft Excel)を用いて行った。

3. 実験結果

3. 1 膨張率の測定結果

膨張率の測定結果を図-1に示す。後養生時間の経過に伴って試験体は膨張し、26週(182日)時点の膨張率は0.070%であった。

3. 2 データ処理手順の検討結果

後養生26週の試験体を例に、本検討で確立したデータ処理の手順を示す。図-2の上図は、S, Al, Caの面分析を行った結果から、100×100ピクセルの濃度データをExcelデータに変換し、各セルのAl/Caモル比, S/Caモル比を計算してグラフにプロットした結果である。エトリンタイトおよびモノサルフェートの組成を、図中にそれぞれEttおよびMsと表記する。また、当該データについて、グラフ中の任意のデータを円で選択すると、選択されたデータに相当するピクセルに色が付き、さらに反射電子像に重ねて表示できるように機能を加えた。図-2の下図は、Ett組成周囲のデータを選択し、反射電子像上に

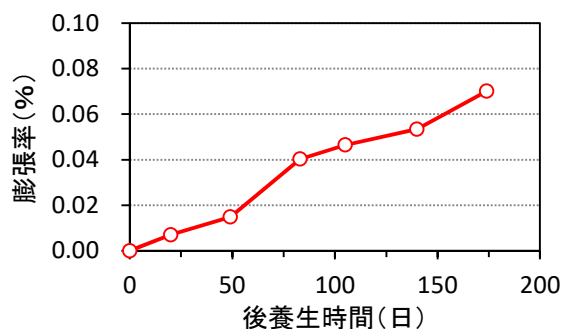


図-1 膨張率の測定結果

キーワード DEF, エトリンタイト, EPMA, 面分析, 反射電子像, 表計算ソフト

連絡先 〒565-0873 大阪府吹田市藤白台5-8-1 (一財)日本建築総合試験所 材料部 材料試験室 TEL06-6834-0271

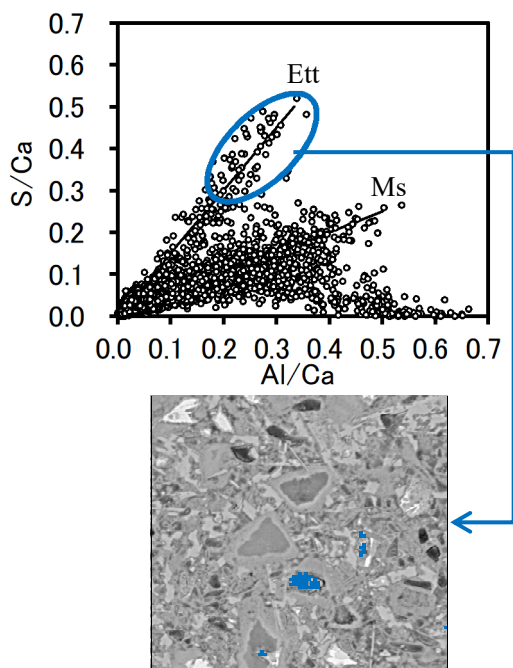


図-2 Al/Ca-S/Ca 図で任意に選択したデータの反射電子像へのプロット

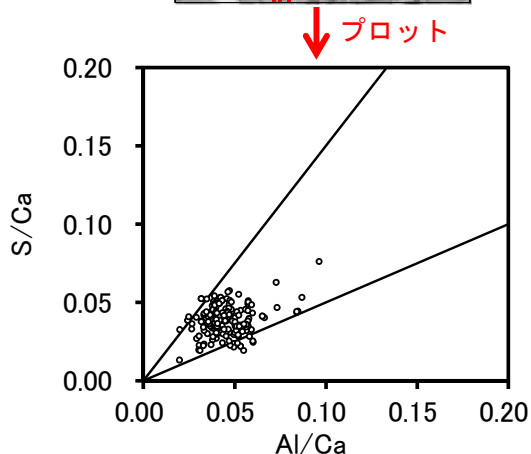
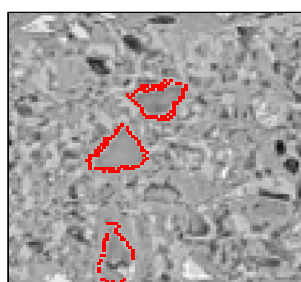


図-3 反射電子像で任意に選択した点の Al/Ca-S/Ca 図へのプロット

重ねた例を示している。

次に、上記とは反対に、元素の面分析時に同時に取得した 100×100 ピクセルの反射電子の計数データについて、任意のセルをシート上で選択すると、同一座標の S, Al, Ca 濃度をピックアップして Al/Ca モル比および S/Ca モル比を計算し、Al/Ca-S/Ca グラ

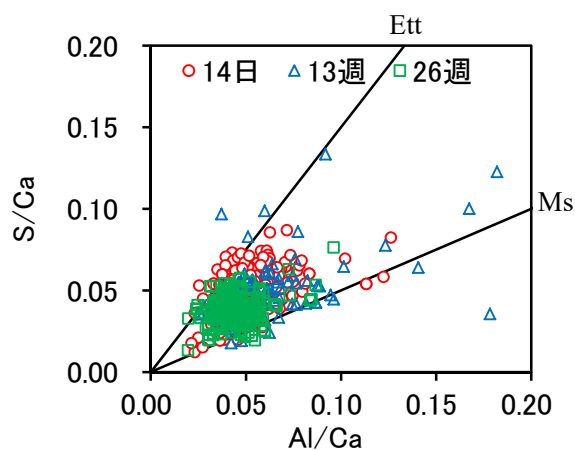


図-4 後養生時間に伴う lighter C-S-H 組成の変化

フにプロットできるように機能を加えた。図-3は、lighter C-S-H（高温養生時に生成する緻密な inner C-S-H）に相当するピクセルを選択し、Al/Ca-S/Ca グラフにプロットした結果である。

以上の方法を既往の EDS による点分析手法と比較すると、多点のデータを無作為かつ短時間に取得できること、面内の元素分布を反射電子像に重ねて確認できること、解析位置を記録できること、分析後にデータ処理を行えることなどの利点がある。

3. 3 試験体の分析結果

試験体について、3.2 節の手法により lighter C-S-H の Al/Ca および S/Ca のピクセルデータを取得し、Al/Ca-S/Ca 図にプロットした結果を図-4 に示す。後養生 14 日の分析値は C-S-H 組成と Ett 組成を結んだ直線の周囲に分布するが、養生時間が経過すると、C-S-H 組成と Ms 組成を結ぶ直線の周囲へと徐々に下降し、既往の報告²⁾と整合する結果が得られた。

4. まとめ

- (1) 表計算ソフトを用い、反射電子像と EPMA 面分析結果を重ね合わせることができる。
- (2) EPMA 面分析による手法は、多点のデータを無作為に取得できること、面内の元素分布を確認できること、解析位置を記録できること、分析後にデータ処理を行えることなどの利点がある。

参考文献

- 1) Famy, C.: Expansion of Heat-Cured Mortars, Ph.D. Thesis, University of London, 1999
- 2) Ramlochan, T., et al., Cement and Concrete Research, No. 34, pp. 1341-1356, 2004