

(1) EPMA 等によるコンクリートの劣化現象の解析

所属 (株)太平洋コンサルタント

発表者名 沢木 大介

1. はじめに

コンクリートは永久不変ではなく、施工の良し悪しや暴露される環境によっては、経年的に物理的性状（強度等）が低下し、劣化することがある。劣化の原因解明には、物理的な評価だけでなく、化学分析手法による評価が不可欠である。弊社では、化学分析（湿式分析、機器分析）を駆使し、さまざまな劣化コンクリートの解析を実施している。ここでは、粉末 X 線回折、示差熱分析、電子顕微鏡観察、EPMA 等による解析事例を紹介する。

2. 粉末 X 線回折による解析事例

(1) ポップアウト

ポップアウトの写真と、核の部分の粉末 X 線回折の結果を図 1 に示す。生石灰（酸化カルシウム CaO）と、その水和及び炭酸化により生じた水酸化カルシウム (Ca(OH)₂)、炭酸カルシウム CaCO₃ が認められ、生石灰が原因であることが明らかであった。

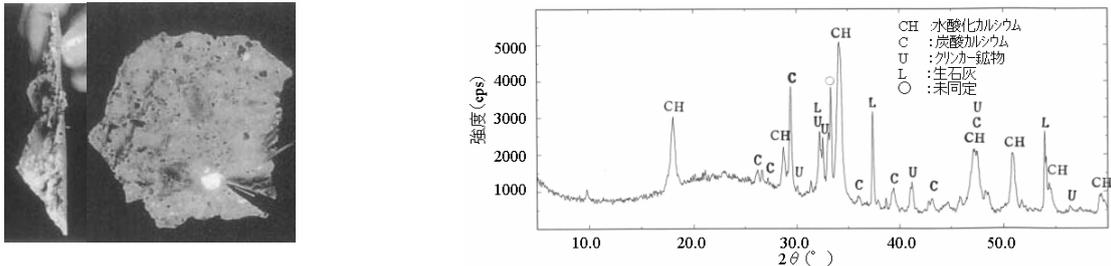


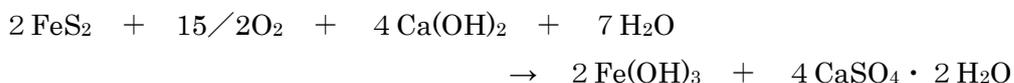
図 1 ポップアウトの X 線回折による解析例

(2) 錆びによる変色

図 2 のような変色が発生したコンクリートにおいて、茶褐色の変色部をはつりとったものと、このコンクリートに用いられた骨材を粉末 X 線回折に供した（図 3，図 4）。茶褐色部分には水酸化鉄 (Fe(OH)₃) が、骨材には硫化鉄 (FeS₂) が検出された。硫化鉄が骨材等から混入すると、コンクリート中で下式の反応が進行し、錆び（水酸化鉄）が発生して茶褐色の色染みになりやすい。また生成した石膏がセメントの C₃A と反応してエトリングイトを生じ、ポップアウトを併発することが多い。



図 2 錆び状の変色



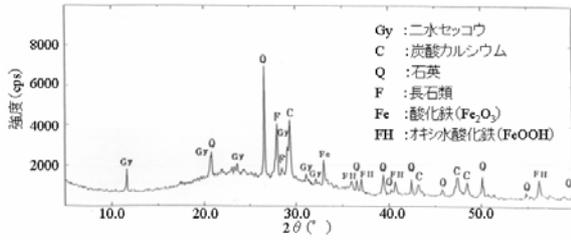


図3 茶褐色部分のX線回折結果

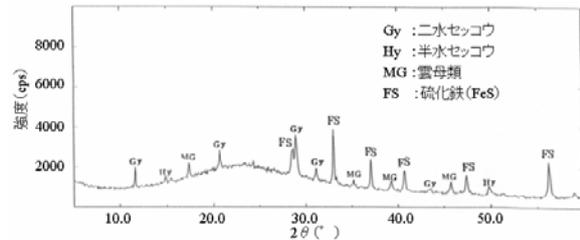


図4 骨材のX線回折結果

3. 熱分析による解析事例

高性能減水剤はコンクリートには不可欠の材料であるが、過剰に添加すると、コンクリートは材料分離を生じ、過度のブリーディングを生ずる。減水剤は有色であることが多く、ブリーディング水は減水剤の色を帯びているので、硬化後の表面にその色が発生することがある。図5は、減水剤の過剰添加が疑われたスラブコンクリートの着色の状況である。着色部を削り取り、熱分析に供すると、図6のように200～500℃に大きな発熱が認められ、有機物が燃焼したものと推定された。この結果だけでは物質の同定はできないが、他に得られた使用材料に関する情報も併せると、燃焼物は高性能減水剤であり、過剰量が添加されてコンクリート表面が着色したものと推定された。



図5 コンクリートの着色

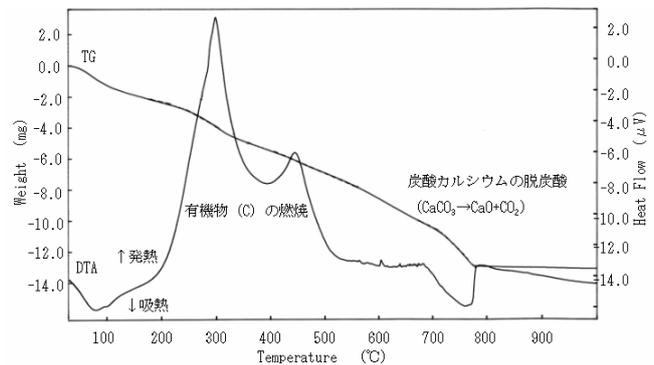


図6 着色部の熱分析測定結果

4. 電子顕微鏡及びEPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer) による解析事例

(1) コンクリート表面の明暗の色むら

コンクリート表面に、図7のような明暗の色むらが発生することがある。その微細組織を電子顕微鏡で観察すると、多くの場合、明色部と暗色部に明確な相違が確認される。図8に明色部と暗色部の電子顕微鏡観察写真を示す。明色部は、自形が明確な1μm程度の粒子が発達し、空隙の多い疎な組織を呈する。暗色部は、粒子は極めて小さく、それらの一部は互いに合一して飴のような形状を呈し、空隙の少ない緻密な

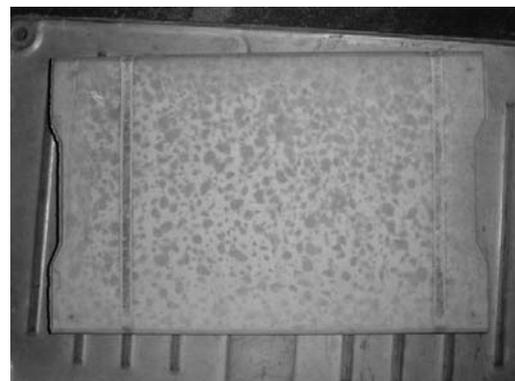


図7 コンクリートの明暗色むら

組織を呈する。このような特徴が色調の相違を引き起こす。疎な組織では、外部からの光が乱反射され内部に届きにくいいため、ごく表層部を構成する物質の色が観察される。緻密な組織では、外部光は内部にまで到達し、表層部のみならず内部の物質の色も観察される。硬化コンクリートでは、表層部には炭酸カルシウムが発達し、その下に暗色のセメント粒子が存在しており、組織の疎な部分では主に炭酸カルシウムの白色が、緻密な部分ではセメント粒子の暗色も含めた色が目に映る。その結果、明暗の色むらが観察される。

炭酸カルシウムの粒径や組織は、生成時の水セメント比の影響を受ける。水セメント比が高いと、炭酸カルシウムは粗大で疎な組織を形成し、低いと微細で緻密な組織となる。水セメント比は、コンクリート全体では一様であっても、部分的な不均一が生ずることは多々としてあると思われる。その結果、硬化後の製品表面に、色むらを生ずる。

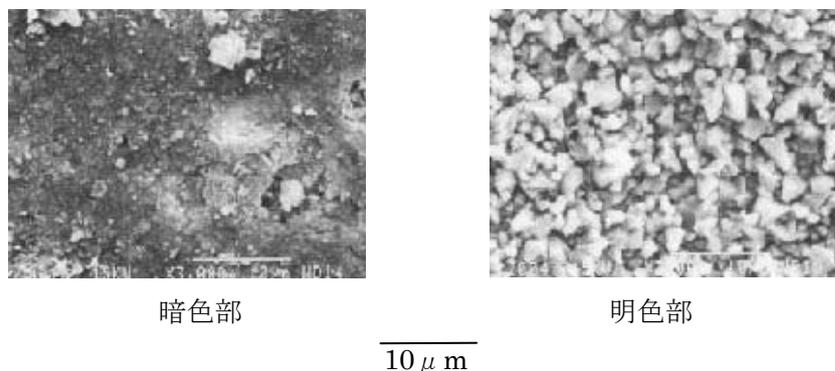


図 8 電子顕微鏡による色むら部分の観察像

(2) 錆びによる変色

電子顕微鏡には、微小領域の組成を分析できる EDX 装置 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) が付属するものがある。図 9 は、EDX による変色の解析例である。茶褐色部は正常部と比べ、明らかに Fe が多く、この変色が鉄錆びであることが分かった。この例では、茶色部分が極めて少量のため、粉末 X 線回折測定は困難であった。EDX には、少試料でも測定できるという利点がある。

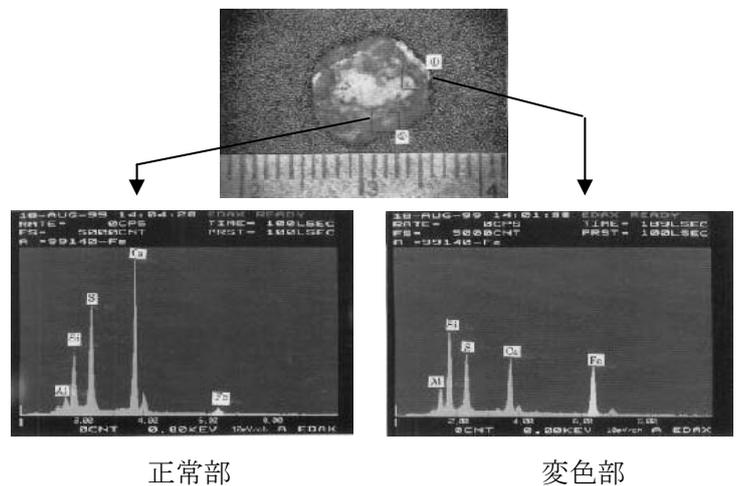


図 9 茶色変色の EDX 分析結果

(3) 硫酸酸性下でのコンクリートの劣化

EPMA によるマッピング分析は、ピクセル (画素) のサイズと個数を変更すれば、分析範囲を任意に設定することができる。炭酸化、塩害等の劣化診断を目的とする場合は、分析は cm オーダーの領域について行われることが多い。図 10 に硫酸酸性水に接触したコンクリートの劣化状態の解析例を示す。目視観察においても、表面から約 1cm 程度が白色化し、それより内側とは明ら

かに異なることが判る。硫黄元素のマッピング分析を行うと、白色部分は硫黄濃度が明らかに高く、SO₃ 換算では平均して 20%程度であった。硫酸酸性下でこの部分が劣化し、セメント水和物の多くがセッコウ化したことが明らかであった。

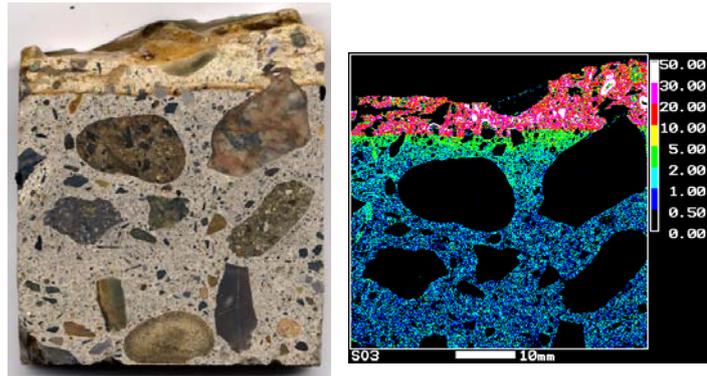


図 10 硫酸酸性劣化コンクリートのマッピング分析結果

(4) 硬化体がモルタルか否かの確認

数mmオーダーのマッピング分析による解析事例を紹介する。図 11 は、ある硬化物のマッピング分析結果である。この硬化物が、セメントを用いたモルタルであるか否かを判定する目的で、分析を行った。未知試料の正体を判定するのに最も簡便な方法は、粉末 X 線回折であるが、ある程度の材齢を経たモルタルやコンクリートでは、セメント鉱物は水和や炭酸化により大部分が消失し、そのピークを明確に確認できないことが多い。ピークが見られないことには、始めからセメントは含まれなかった、水和や炭酸化により消失した、という二つの可能性があり、どちらのケースであるかを断定することは難しい。このような場合には、EPMA マッピング分析が効力を発揮する。図 11 において、組成像（右下）では白く表され、Ca 分布図（左上）及び Si 分布図（右上）において赤～ピンク色で表される部分が見られ、セメント粒子と推定される。さらにその Ca/Si 比（左下）はおおむね 2.0 に近く、構成鉱物はビーライト $2CaO \cdot SiO_2$ であることが判る。Ca 分布図において黒色の部分は、Ca を含まない骨材である。これらの結果から、この硬化物はセメントを用いたモルタルであることが明らかになった。なお、この硬化体は明治時代のものであり、セメント粒子は数 100 μ m の大きさである。現代のセメントには、このような粗い粒子は含まれていない。

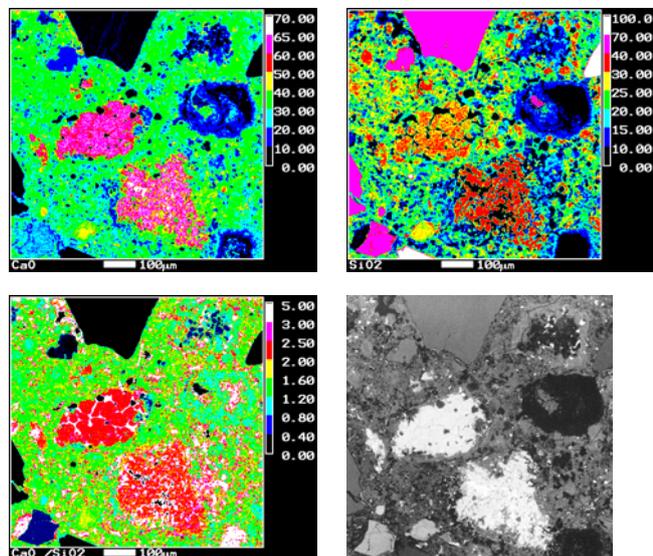


図 11 モルタルと思われる硬化物のマッピング分析結果

5. おわりに

ここでは、分析機器の種類毎に典型的な解析事例を紹介した。実際には、単一の手法で劣化原因を特定できるケースは少なく、ここにあげた装置を組み合わせ、また湿式分析等も併用しながら、解析を行なっている。