

論文 DEF 膨張を生じた組織の EPMA 面分析データによる解析手法の検討

吉田 夏樹^{*1}・澁井 雄斗^{*2}

要旨：既往の研究において、セメントペーストマトリクスの微小部を分析することにより、DEF (Delayed Ettringite Formation) のメカニズムや DEF 膨張の潜在性を推定することが試みられている。本論では、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) を用いて微小部の面分析を行ったのちに、表計算ソフトを用い、反射電子像と元素分析結果を重ねて解析する手法を検討した。本手法は、多点のデータを無作為に取得できること、解析位置を視覚的に記録できること、分析後にデータ処理を行えることなどの利点がある。本手法により、既往の知見をトレースしたほか、微細なエトリンガイトの分布状況を可視化できる可能性を示した。

キーワード：DEF, セメントペーストマトリクス, 微小部分析, EPMA, 面分析, Lighter C-S-H

1. はじめに

セメントの水和初期にコンクリートが 65~70℃以上の高温履歴を受けると、セメントが硬化したのちにエトリンガイトが遅延生成し (DEF), コンクリートに有害な膨張を与える場合がある。

DEF によるコンクリートの劣化メカニズムについて Famy¹⁾は、初期の受熱でエトリンガイト (Ett と表記) が分解して生じた硫酸イオンおよびアルミン酸イオンは、内部 C-S-H に収着され、のちの養生期間に放出されると、内部 C-S-H と外部 C-S-H の境界で Ett が再生成して膨張を導くと推察した。これは、EDS (エネルギー分散型 X 線分析装置) により、内部 C-S-H と外部 C-S-H の化学組成を分析した結果から考察されたものである。

このような SEM-EDS による微小部の分析例として、Lewis²⁾は、高温養生後の内部 C-S-H の組成と DEF 膨張との間には相関関係があることを報告し、x 軸を Al/Ca モル比、y 軸を S/Ca モル比としたグラフに分析結果をプロットすると、膨張性のあるモルタルでは、C-S-H 組成と Ett 組成を結んだ直線 (C-S-H-Ett ラインと表記) の周囲に分析値が分布し、膨張性のないモルタルでは、C-S-H 組成とモノサルフェート (Ms と表記) 組成を結んだ直線 (C-S-H-Ms ラインと表記) の周囲に分析値が分布すると報告した。

Scrivener and Lewis³⁾も同様に、DEF 膨張が生じる条件では、高温養生から 1 日後の内部 C-S-H の分析値は、C-S-H-Ett ラインの周囲に分布することや、DEF 膨張が生じる前に S/Ca モル比は上昇し、養生期間が経過すると、S/Ca および Al/Ca モル比は C-S-H-Ms ラインの周囲へと下降することを報告している。なお、DEF 膨張が終息した試験体や、DEF 膨張を生じない試験体の全てにおいて、分析値は C-S-H-Ms ラインの周囲に分布する特徴があることから、元素分析により DEF 膨張の潜在性を推定でき

る可能性があると述べている。

Ramlochan et al.⁴⁾も同様の分析結果を報告している。高温養生によって生成する内部 C-S-H の S/Ca モル比は、570 日間の後養生後には著しく低下し、内部 C-S-H に収着されていた硫酸イオンの大部分が放出されたことを示す。Al/Ca の減少量は大きくなく、内部 C-S-H に収着される Al は、Si と置換して強く結びついていると推定している。また、外部生成物の分析結果も報告しており、高温養生を行わなかったモルタルでは、分析値は C-S-H-Ett ラインに伸び、外部生成物に微細な Ett が分布するが、95℃で高温養生したモルタルでは、分析値は C-S-H-Ms ラインに伸び、微細な Ms が分布するとしている。後養生 200 日後には、Ett が混在した C-S-H と、幾らか残存する Ms が認められたが、1350 日後には、C-S-H に Ett と Ms は認められず、空隙中などでオストワルド成長する Ett の結晶に消費されたものと推察している。

Scrivener and Taylor⁵⁾, Yang et al.⁶⁾, Famy et al.⁷⁾も同様の結果を報告しており、セメントペーストマトリ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ている。

これらの報告を踏まえて本検討では、EPMA (元素分析は WDS (波長分散型 X 線分析装置) による) を用いた分析を行った。既往の研究では SEM-EDS による「点分析」が行われているのに対し、本検討では「面分析」を行い、任意の範囲で多点のデータを一度に取得したのちに表計算ソフトで解析し、既往の知見をトレースすることや、Ett および Ms の分布状況を電子像の上に可視化することを試みた。日本国内では、DEF の基礎研究や、DEF の診断に関する基礎的データが不足していることが指摘されており、DEF の基礎的データを蓄積することや、DEF を生じたコンクリート組織の変状を捉える手法を検討することを目的とした。

*1 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 室長 博士 (工学) (正会員)

*2 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 (正会員)

2. 実験方法

2.1 試験体の作製および養生条件

材料には、普通ポルトランドセメント（OPC）と早強ポルトランドセメント（HPC）を用い、セメントペースト試験体を作製した。HPC には、セメントに対して SO_3 添加率として 1% となるよう硫酸カリウム（ K_2SO_4 ）を 2.18% 置換する条件を加えた（ K_2SO_4 は、練混ぜ水に溶解させて添加した）。

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約 1 時間ごとに練返しを続けたのちに、内径約 1cm、高さ約 16cm のプラスチック製円筒（熱変形温度：130℃）の中に打ち込んでラップをし、プラスチックバッグ内に封緘した。続いて、高温養生を行うものと、行わないもの（比較用）の 2 条件で養生した。高温養生条件は、試験体をバッグ内に封緘したまま 90℃のオーブンに 12 時間静置したのち、20℃で材齢 7 日まで養生してバッグから取り出した。直ちに円筒容器から脱型して、長さ測定用の試験体（後述）を作製し、20℃の循環水槽で後養生を行った。比較用は、高温養生を行わずに材齢 7 日で脱型し、同一条件で後養生を行った。

セメントの化学成分を表-1 に、セメントの比表面積と、Kelham⁸⁾および Zhang et al.⁹⁾が提案する推定式で計算

した 3 つの値（90℃で高温養生したモルタルの膨張率、DEF index、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）を表-2 に、試験体の養生条件および名称を表-3 に示す。

2.2 試験方法

(1) 長さ変化の測定

長さ変化の測定は、長さ約 40mm で両端を円錐状とした試験片を作製し（3 本/1 配合）、写真-1 に示すコンパレータを用いて測定した（ASTM C586 を参考にした）。材齢 14 日で基長を測定したのち、任意の材齢で長さ変化（膨張率）を求めた。

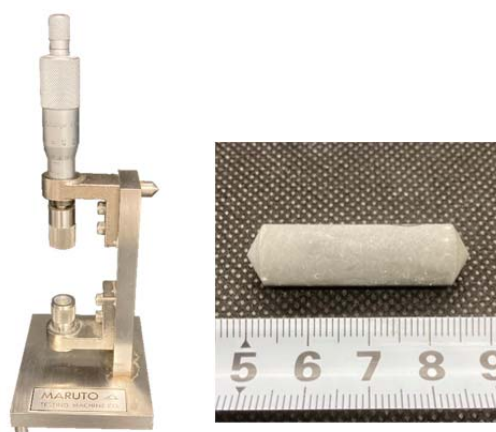


写真-1 コンパレータおよび長さ測定用試験片

表-1 セメントの化学成分および鉱物組成

種類	化学成分 (%)										鉱物組成 (%、Bogue 式で計算)			
	LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ Oeq.	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
OPC	0.64	20.91	5.44	2.94	65.16	1.54	2.08	0.27	0.53	0.62	60	15	9	9
HPC	0.88	20.22	4.91	2.53	65.03	1.65	3.14	0.27	0.42	0.55	65	9	9	8
HPC + K_2SO_4	0.86	19.78	4.80	2.47	63.61	1.61	4.07	0.26	1.59	1.31	64	9	9	8

OPC：普通ポルトランドセメント、HPC：早強ポルトランドセメント

表-2 セメントの比表面積、Kelham の推定値、DEF index

種類	比表面積 (m^2/kg)	Kelham の推定値 (%)	DEF index	$\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比
OPC	342	膨張なし（計算値：-1.6）	0.4	0.5
HPC	448	0.1	0.7	0.8
HPC + K_2SO_4	448	1.0	1.6	1.1

Kelham の式：90℃で高温養生したモルタル試験体の膨張率を推定する式⁸⁾。

DEF index：1.1 を超えると試験体は膨張しやすくなるとされる⁹⁾。 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比：0.8 以下では膨張しないとされる⁹⁾。

表-3 試験体の養生条件および名称

種類	W/C (%)	前養生	高温養生	後養生	試験体名称
OPC	50	20℃、4 時間	90℃、12 時間	材齢 7 日まで 20℃封緘、その後、20℃循環水槽	OPC_高温
			なし		OPC_比較用
HPC	同上	同上	90℃、12 時間	同上	HPC_高温
			なし		HPC_比較用
HPC + K_2SO_4	同上	同上	90℃、12 時間	同上	HPC_+ SO_3 _高温
			なし		HPC_+ SO_3 _比較用

(2) EPMA による分析

任意の材齢において、分析に適した大きさの試料を切り出して研磨し、真空乾燥およびカーボン蒸着を行った。

既往の分析方法について、例えば Ramlochan ら⁴⁾は、1 サンプルにつき 30～50 点の「点分析」を行っているが、これに対し本検討では、「面分析」により、任意の範囲を対象として、多点のデータを一度に取得した。分析には筆者らが所有する EPMA を用いたが、SEM-EDS でも同じ分析は可能と考えられる。分析方法は、JSCE-G 574-2013 (EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法(案))に従い、附属書 1 に示される比例法によって X 線強度を濃度に変換した。比例法は、絶対値は保証できないが、測定元素の相対濃度は比較可能とされる。面分析条件は実験結果に併記する。データ処理は表計算ソフト (Microsoft Excel) を用い、解析方法を検討した。

3. 実験結果

3.1 長さ変化の測定結果

比較用試験体の長さ変化を図-1 に、高温養生試験体の長さ変化を図-2 に示す。高温養生試験体の HPC_高温および HPC_+SO₃_高温が相対的に大きく膨張し、材齢約 1 年の膨張率は、それぞれ平均 0.120%および 0.075%であった。両試験体では、DEF 膨張が生じているものと推定される。

3.2 データ処理手順の検討結果

データ処理の手順を検討した結果を示す。EPMA による面分析を行う前に、反射電子像 (BSE 像) を撮影した。

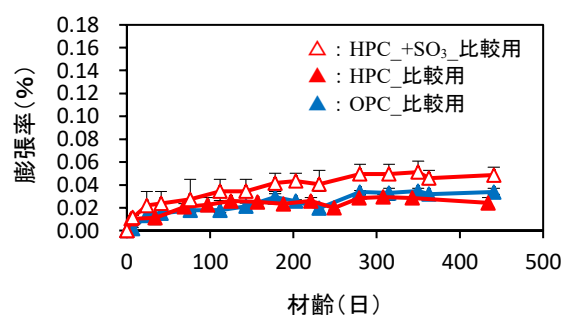


図-1 長さ変化の測定結果 (比較用試験体)

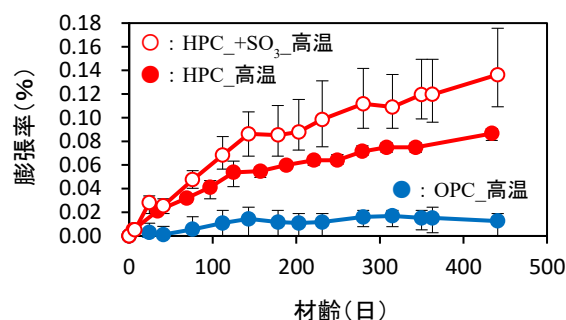
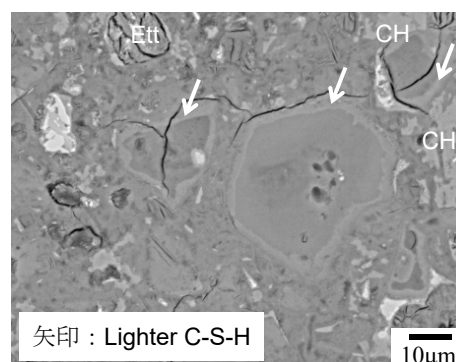
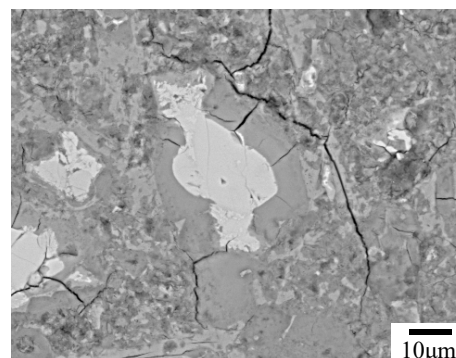


図-2 長さ変化の測定結果 (高温養生試験体)



高温養生



比較用

写真-2 BSE 像の一例

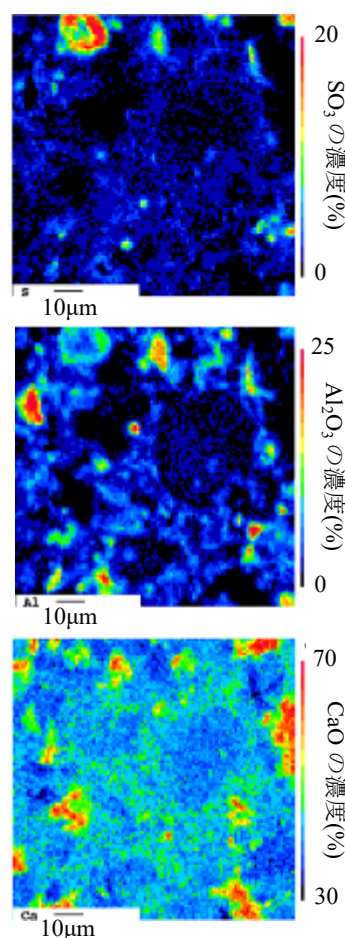


図-3 EPMA 面分析結果の一例
(高温養生試験体、後養生 1 年)

電圧: 15 kV, 電流: 5.0×10^{-8} A, 測定時間: 40.0 msec/pixel, ピクセル数: 100×100 pixel, ピクセル寸法: 1 μm, 走査: ステージスキャン

写真-2 に、材齢 1 年の高温養生および比較用試験体の BSE 像の例を示す。高温養生試験体では、内部 C-S-H の外縁が明るく見えることが分かる。これは、「lighter C-S-H」と称される特徴的な組織であり¹⁾、高温養生時に生成した密度の高い内部 C-S-H である。

図-3 に、S, Al, Ca の面分析を行った例を示す。面分析データ（本条件では 100×100 ピクセル）を取得したのち、データをテキストファイルに変換して、表計算ソフトに読み込む（ 100×100 セル）。各セルの Al/Ca と S/Ca モル比を計算してプロットした結果を図-4 に示す。図-4 の上図は、Ett (Al/Ca=1/3, S/Ca=1/2) と Ms (Al/Ca=1/2, S/Ca=1/4) の組成を含む範囲を示し、下図は、既往の報告³⁾に合わせて軸の最大値を 0.2 に拡大したものである。

このように作成した Al/Ca-S/Ca 図に対し、任意に選択した範囲の測定データと、各データのピクセル位置を関連付け、表計算ソフト上で BSE 像に重ねた結果を図-5 に示す。原点付近のデータはペースト中に生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と重なり、Ett 組成近傍のデータは、空隙中で成長した Ett と重なることが分かる。

また反対に、BSE 像内の任意の点を選択し、選択したセルの Al/Ca および S/Ca を計算して図にプロットする処理を検討した。面分析時に同時に取得した BSE 像から lighter C-S-H に該当するピクセルを選択して、Al/Ca-S/Ca 図にプロットした結果を図-6 に示す。

以上のように、表計算ソフトを用い、比較的容易に BSE

像と元素分析結果を重ね合わせることができる。本手法を既往の点分析手法と比較すると、統計的正確さを高める多点のデータを無作為かつ短時間に取得できること、解析位置を視覚的に記録できること、分析後に様々な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

(1) Ett および Ms のマクロな生成状況の解析

長さ変化の測定結果から、膨張率の大きい $\text{HPC} + \text{SO}_3$ 高温と、比較用に作製した $\text{HPC} + \text{SO}_3$ 比較用の 2 試験体を対象とし、後養生時間の経過に伴う Ett および Ms のマクロな生成状況を解析した。Al/Ca-S/Ca 図において Ett および Ms 組成周囲のデータを抽出し、BSE 像に重ねた

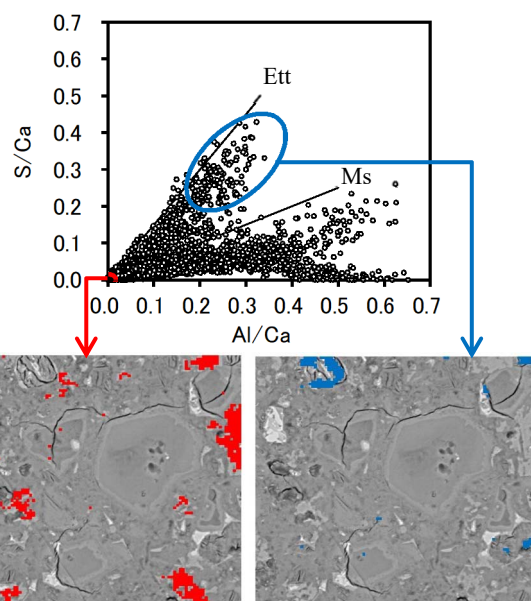


図-5 Al/Ca-S/Ca 図から BSE 像へのプロット

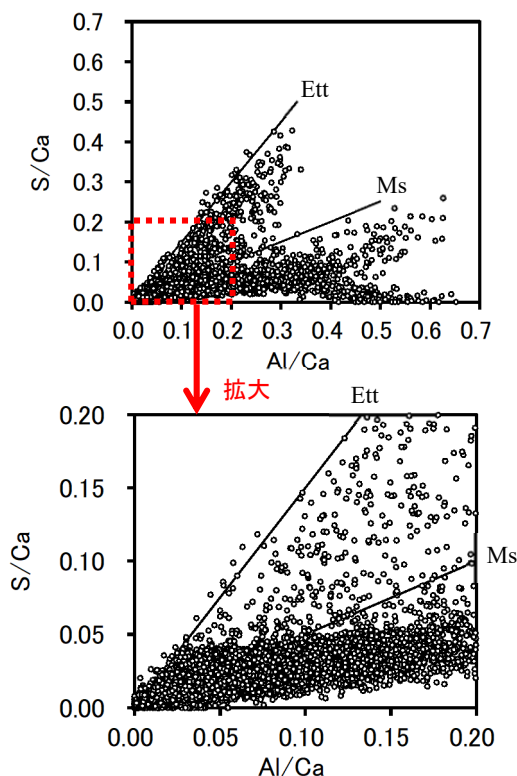


図-4 Al/Ca と S/Ca の関係

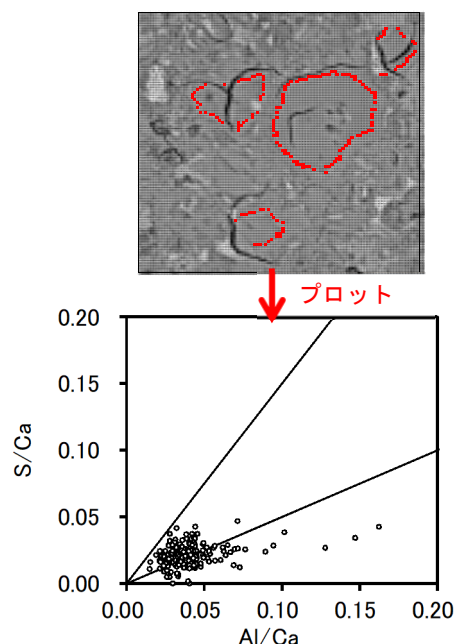


図-6 BSE 像から Al/Ca-S/Ca 図の作成

結果を図-7に示す。

HPC_+SO₃_高温において、高温養生から間もない材齢14日では、Ettが消失していることがよく分かる。また、材齢3ヶ月では、空隙中にEttが生成していることや、Msが多く空隙中に残存していることが分かる。

一方のHPC_+SO₃_比較用では、時間経過に伴うEttおよびMsの分布に特筆すべき変状は認められなかった。

(2) Lighter C-S-H 組成の解析

HPC_+SO₃_高温について、材齢14日と6ヶ月を対象とし、lighter C-S-HのAl/CaおよびS/Caのピクセルデータを取得して、Al/Ca-S/Ca図を作成した結果を図-8に示す。なお、両材齢ともに、任意に選択した3箇所を解析対象とした。また、同様にして、DEF膨張性が認められないOPC_高温を解析した結果を図-9に示す。

DEF膨張性のあるHPC_+SO₃_高温について、C-S-H-Ettライン（原点を通る直線で近似した）近くに分析値が分布すること、養生期間が経過すると、それらの分析値はC-S-H-Msライン（同上）の方向へと近づくことが多点のデータで確認された。なお、本解析に用いた分析値では、後養生期間の経過によりAl/Caモル比の低下も認められたが、詳しくは、さらに経過を観察する必要がある。

膨張性の無いOPC_高温について、分析値はC-S-H-Ms

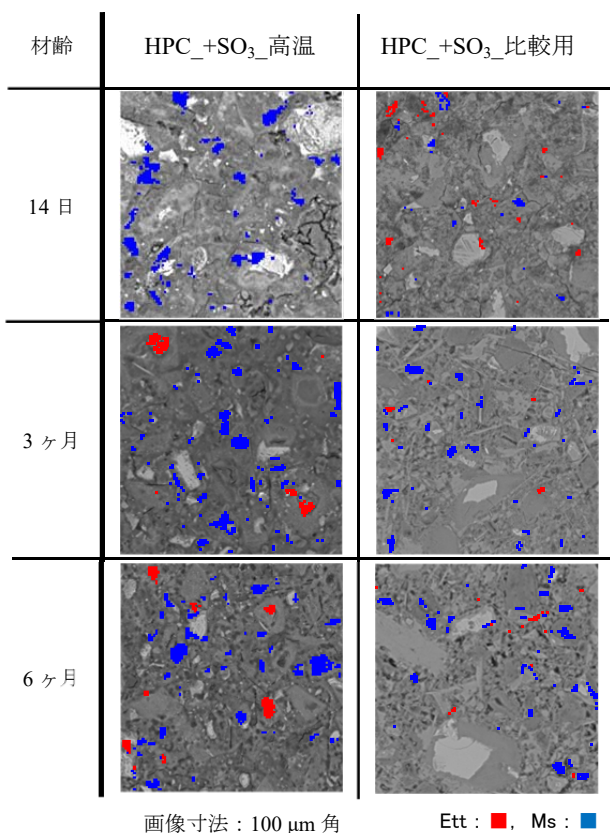


図-7 空隙に生成したEttおよびMs

電圧：15 kV，電流：5.0×10⁻⁸ A，測定時間：40.0 msec/pixel，ピクセル数：100×100 pixel，ピクセル寸法：1 μm，走査：ステージスキャン

ライン近傍に分布することが多点のデータで確認された。

(3) 外部生成物に分布するEttおよびMsの解析

Al/Ca-S/Ca図にプロットされた主要な集合は、基本的にはセメント水和物の大部分を占めるC-S-Hを示す。ピクセル中に微細なEttが含まれる場合、そのピクセルの分析値は、C-S-Hのデータ群からC-S-H-Ettラインの方向へ少し離れて分布する特徴が報告されている（例えば4）。こ

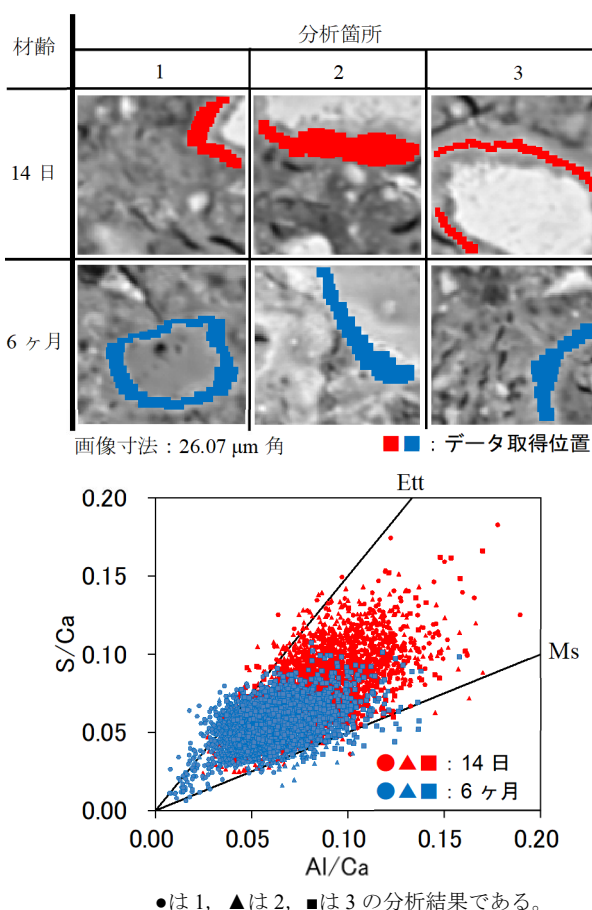


図-8 Lighter C-S-Hの組成の解析結果 (HPC_+SO₃_高温)

電圧：15 kV，電流：5.0×10⁻⁸ A，測定時間：40.0 msec/pixel，ピクセル数：100×100 pixel，ピクセル寸法：260.7 nm，走査：ビームスキャン

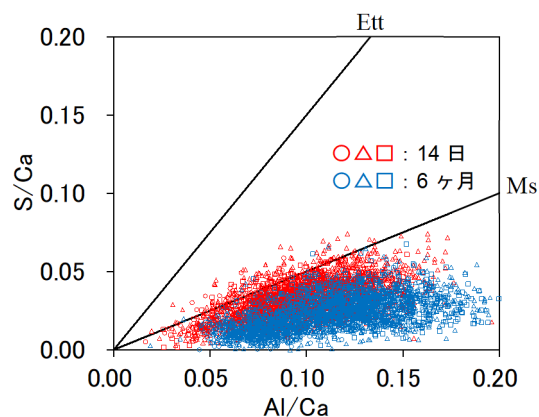


図-9 Lighter C-S-Hの組成の解析結果 (OPC_高温)

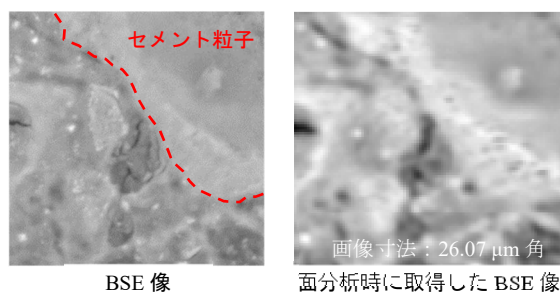


写真-3 分析箇所の BSE 像

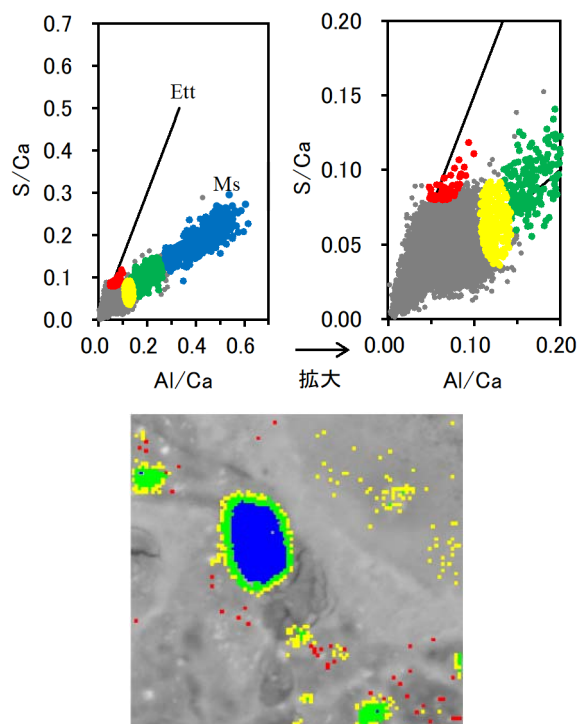


図-10 面分析データの解析結果

電圧：15 kV，電流： 5.0×10^{-8} A，測定時間：40.0 msec/pixel，ピクセル数：100×100 pixel，ピクセル寸法：260.7 nm，走査：ビームスキャン

の報告を参考に、図-8 に示す材齢 6 ヶ月の分析箇所 2 を解析した。BSE 像を写真-3 に、面分析データの解析結果を図-10 に示す。

C-S-H-Ms ラインに分布するデータ群について、Ms に近いものを青、C-S-H に近いものを緑、黄と段階的に着色すると、青および緑のデータ群は、BSE 像上で空隙中に生成する Ms であることが分かる。この Ms は BSE 像で判別しづらく、解析により明瞭に可視化された。

次に、C-S-H-Ett ライン方向へ分散する数個のデータを赤に着色して加えると、微細な Ett または Ms を含むと推察される黄と赤のデータは、BSE 像上に広く点在していることが示された。

なお、今回の実験では、C-S-H データ群の範囲を決定する方法や、Ett および Ms の生成過程を推定する方法などについては検討が不十分であり、不明な点が残されている。本解析手法は、様々な応用が可能であり、今後さ

らに分析データを蓄積したいと考えている。

4. まとめ

本論の結果を以下にまとめる。

- (1) 表計算ソフトを用い、BSE 像と EPMA 面分析結果を容易に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、解析位置を視覚的に記録できること、分析後にデータ処理を行えることなどの利点があることを示した。
- (3) 本手法で既往の知見をトレースできることを確認した。また、C-S-H 内に分布する微細な Ett や Ms を含むピクセルを抽出できる可能性を示した。

参考文献

- 1) Famy, C.: Expansion of Heat-Cured Mortars, Ph.D. Thesis, University of London, 1999.
- 2) Lewis, M.: Heat curing and Delayed Ettringite formation in concretes, Ph.D. thesis of Imperial College, Materials Department, London, UK, 1996.
- 3) Scrivener, K. L. and Lewis, M. C.: Effect of heat curing on expansion of mortars and composition of calcium silicate hydrate gel, ACI SP-177, pp. 93-104, 1999.
- 4) Ramlochan, T., Thomas M.D.A., Hooton R.D.: The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature Part II: Microstructural and microchemical investigations, Cem. Concr. Res., No. 34, pp. 1341-1356, 2004.
- 5) Scrivener, K. L. and Taylor, H. F. W.: Delayed ettringite formation: a microstructural and microanalytical study, Adv. Cem. Res., Vol.5, pp.139-146, 1993.
- 6) Yang, R., Lawrence, C. D., Sharp, J. H.: Delayed ettringite formation in 4-year-old cement pastes, Cem. Concr. Res., Vol.26, No.11, pp.1649-1659, 1996.
- 7) Famy, C., Scrivener, K. L., Atkinson, A., Brough, A.R.: Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars, Cem. Concr. Res., Vol.32, pp.269-278, 2002.
- 8) Kelham, S.: The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation, Cem. Concr. Compos., Vol.18, pp.171-179, 1996.
- 9) Zhang, Z., Olek, J., Diamond, S.: Studies on Delayed Ettringite Formation in Heat Cured Mortars II. Characteristics of Cement that may be Susceptible to DEF, Cem. Concr. Res., Vol.32, pp.1737-1742, 2002.