

Application Note

No. 49

建設材料

建設材料研究におけるラマン分光、赤外分光、 走査型プローブ顕微鏡の活用

高谷哲^{*1}、正津大介^{*2}、羽村陽平^{*3}、尾野公靖^{*3}、森口志穂^{*3}、中山貴司^{*3}



Construction Material

1. はじめに

近年、高度経済成長期に大量に建設された社会基盤構造物の老朽化が社会問題となっている。コンクリート構造物の代表的な劣化として、鋼材腐食やアルカリシリカ反応 (ASR)、化学的侵食などが挙げられる。限られた予算の中で膨大な量の構造物を維持管理していくためには、劣化のメカニズムに基づいた適切な対策を施すことが重要となるが、劣化のメカニズムには明らかになっていない点も多い。また、いずれの劣化も水が関与しており、コンクリート中の水分移動を抑制するために、コンクリート表面に撥水材や表面被覆材などを施すことも多いが、これらの効果や耐久性を実構造物におい

て評価する手法が確立されていないことも課題として挙げられている。

本研究では、鋼材腐食および ASR の発生・進展メカニズムを解明するために、ラマン分光分析を行った。また、腐食生成物の結晶性を評価するにあたり、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による観察も行っている。さらに、有機系表面被覆材の劣化に伴う化学変化を赤外分光分析により評価し、劣化に伴い蛍光物質が増加することを利用してラマン分光法による表面被覆材の劣化指標を提案した。

2. 分析概要

本研究では、ラマン分光分析、赤外分光分析、走査型プローブ顕微鏡による観察を行っている。ここでは、それぞれの装置、分析の概要を簡単に紹介することとする。

ラマン分光分析は、可視光を用いて分子の構造を調べる分析手法である。物質に光を照射すると、散乱した光の中に照

射した光とは波長の異なる光が含まれる。入射した光と同じ波長の散乱光をレイリー散乱、波長の異なる散乱光をラマン散乱と呼ぶ。光のエネルギー E はプランク定数 h 、振動数 ν を用いて次式で表すことができる。

$$E = h\nu \quad (1)$$

*1 京都大学 大学院工学研究院 社会基盤工学専攻 構造材料学分野

*2 株式会社 島津製作所

*3 株式会社 島津テクノリサーチ

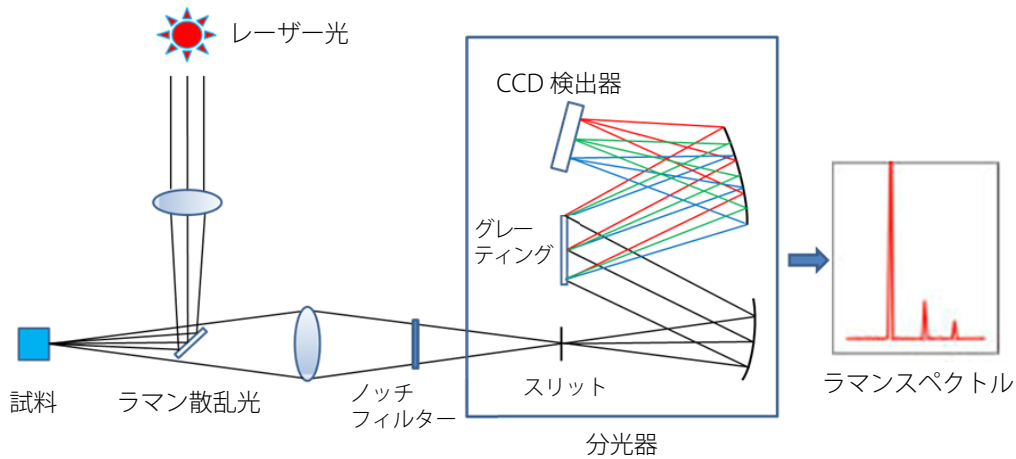


図1 ラマン分光装置の光学系

波長の変化、すなわちエネルギーの変化量は物質の構造に特徴的であることを利用し、物質の構造に関する情報が得られる。ラマン分光装置の光学系を図1に示す。

一方で赤外分光分析は、赤外光を物質に照射すると、物質の構造に固有の波長の光を吸収することを利用して物質の構造を調べる分析手法である。

ラマン分光法と赤外分光法は相補的であり、ラマン活性が弱い物質は赤外活性が強く、ラマン活性が強い物質は赤外活性が弱いということが知られている。

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、試料表面近傍で微小な探針を走査させ、探針・試料間の相互作用を画像化することにより、形状や粘弾性、電気特性などの情報を得ることができる。検出される相互作用によって、原子間力顕微鏡 (AFM)、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM)、磁気力顕微鏡 (MFM) などがある。例えば AFM では、探針・試料間の距離が近づくと両者の間に働く原子間力が大きくなる。この原子

間力の大きさを一定に保つように、すなわち探針・試料間の距離を一定に保つように走査させることで試料表面の微細な形状を知ることができる。SPMの基本構成を図2に示す。

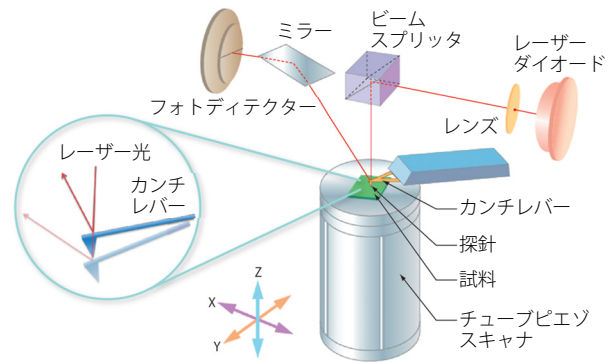


図2 SPMの基本構成

3. 鋼材腐食に関する検討

一般的に、コンクリート中の鋼材の腐食はコンクリート内部の塩化物イオンと中性化による pH の低下により進行すると考えられている。しかし最近の研究により、鋼材腐食の進行には水の影響が大きいことが分かってきている。湿润状態であれば鋼材表面が酸欠になり、乾燥状態では酸素は豊富に存在するものの、カソード反応に必要な水が不足するため、腐食の進行は遅くなる。一方で、乾湿が繰り返される環境では酸素リッチな乾燥状態の時に生成した γ -FeOOH が湿润状態になると Fe_3O_4 に還元され、その際に鉄が酸化されるため、腐食の進行速度が大きいことが多い。

ところが、軍艦島における調査で、乾湿繰り返しによる腐食の進行過程で、緻密な保護性のさびが生成しているのが見つかった。保護性さびの生成条件や特徴を明らかにすることができれば、新たな腐食抑制対策につなげられる可能性があると考えられる。そこで本研究では、種々の分析を用いて保護性さびの特性を評価することとした。図3は保護性さびの断面をイオンミリングで研磨した後の SEM 画像である。図を見ると、さび層は内層と外層に分けることができ、内層の拡大図 ($\times 6000$) を (b) に、外層の拡大図 ($\times 6000$) を (c)

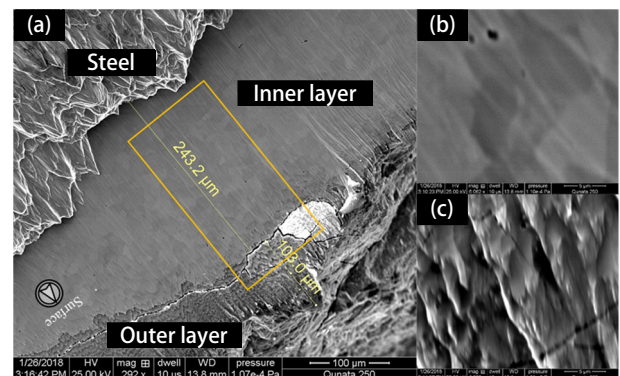


図3 保護性さび断面のSEM画像

に示している。外層にはひび割れなども見られ、イオンミリングにより弱い層が削り取られている様子が見られる。一方で、内層はイオンミリング後も均一な面であり、外層に比べて結晶性が高いと考えられる。そこで、図3(a)中の四角で囲った範囲でラマン分光分析を行い、結晶性の評価を行った。その結果を図4に示す。図を見ると、外層は一般的な Fe_3O_4 のピーク (約 670 cm^{-1}) を示しているが、内層はピークが高波数側に約 100 cm^{-1} シフトしている。ラマンスペクトル上で

ピークが高波数側にシフトするということは、振動に必要なエネルギーが大きいことを意味している。つまり内層の Fe_3O_4 は一般的な Fe_3O_4 に比べて結晶格子間隔が小さく、結合エネルギーが大きくなっていることを表している。

さらに、結晶性の違いを確認するために図4中の四角で囲った範囲内でMFMによる磁気力マッピングを行った。その結果を図5に示す。図は形状像に磁気力マッピングを重ね合わせて表示したものである。外層に比べて内層の磁気力が大きく、ラマン分光分析の結果と同様に内層の Fe_3O_4 の結晶性の方が高いことが確認された。

以上の結果を踏まえると、保護性さびの耐食性が高いのは腐食の進行過程で結晶格子間隔が小さく結合エネルギーの大きな Fe_3O_4 が生成するためであり、この Fe_3O_4 層が $50\ \mu\text{m}$ 以上の厚さで均質な層を形成しているためであると考えられる。既往の文献では、保護性さびの生成は、水持ちの良い環境下では酸素欠乏状態となるため、溶解した Fe_3O_4 が拡散で供給される酸素によりゆっくりと再結晶化していくと推察している。ある程度の厚みで均質な Fe_3O_4 層が形成していることを考えると、既往の研究で提案されている仮説を裏付けるものと考えられる。

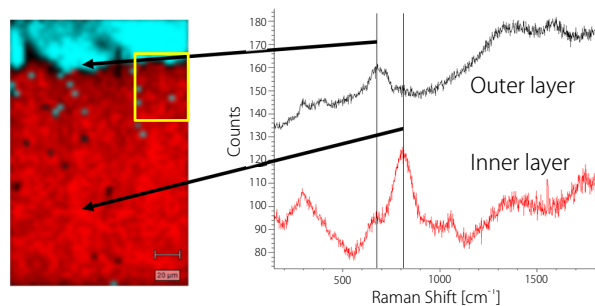


図4 保護性さび断面のラマン分光分析結果

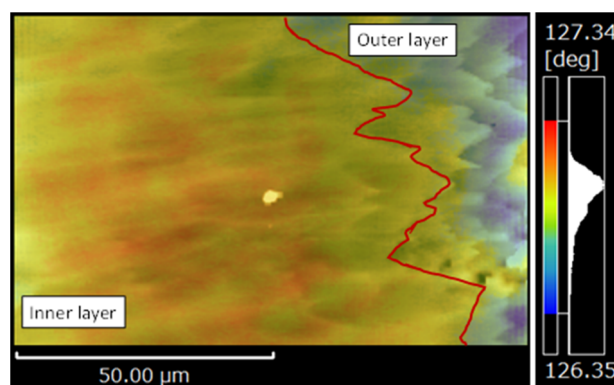


図5 保護性さび断面の形状および磁気力マッピングの重ね合わせ像

4. ASRに関する検討

アルカリシリカ反応（ASR）に伴うコンクリート構造物の劣化に対しては、これまでの無害骨材の使用、低アルカリ型や混合セメントの使用、あるいは総アルカリ量の規制といった対策により、ある一定の効果が得られてきている。一般にASRに対しては、コンクリートの配合検討の段階において、上記の対策を考慮して、設計上は劣化が生じないとする「抑制」型の設計が行われている。しかし、わが国の多種多様な骨材特性、過酷化かつ長期化する供用条件のもとでは、ASR発生リスクを皆無とみることが現実的でない。既存の骨材反応性試験のもとでこれまで反応性を持たないとされていた骨材で、遅延膨張性と考えられる膨張およびびび割れを発生した例も報告されている。骨材の反応性を試験方法として、促進膨張試験や偏光顕微鏡観察、X線回折技術を用いた岩石学的試験などが行われているが、労力や費用、時間の面で必

ずしも一般的でないこともあり、比較的簡易な選別的手法が求められている。

そこで本研究では、迅速かつ簡易に骨材組成や物性を分析できる手法としてラマン分光法に着目し、将来的に骨材のASR反応性や残存膨張量をラマン分光法で評価できるようにするための基礎検討として、ASR反応性骨材および反応生成物のラマン分光特性の評価を行った。

図6に(a)反応性骨材と(b)非反応性骨材のラマンスペクトルを示す。図を見ると、反応性骨材では非晶質のピークが強く、結晶質の石英のピークがほとんど見られないのに対し、非反応性骨材では、非晶質のピークも見られるものの、結晶質石英のピークが強く表れていることが分かる。このことから、例えば結晶質石英と非晶質のピークの比などから骨材の反応性を評価できる可能性があると考えられる。

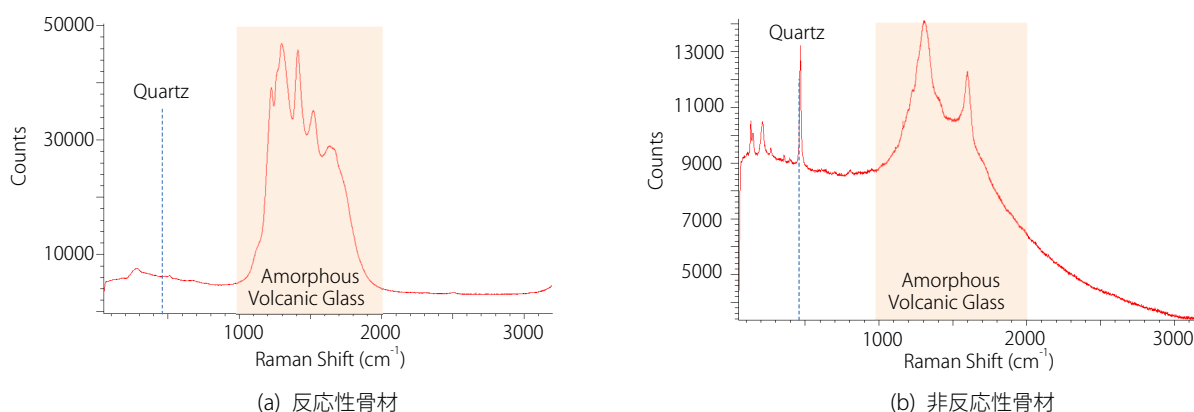


図6 反応性骨材と非反応性骨材のラマンスペクトル

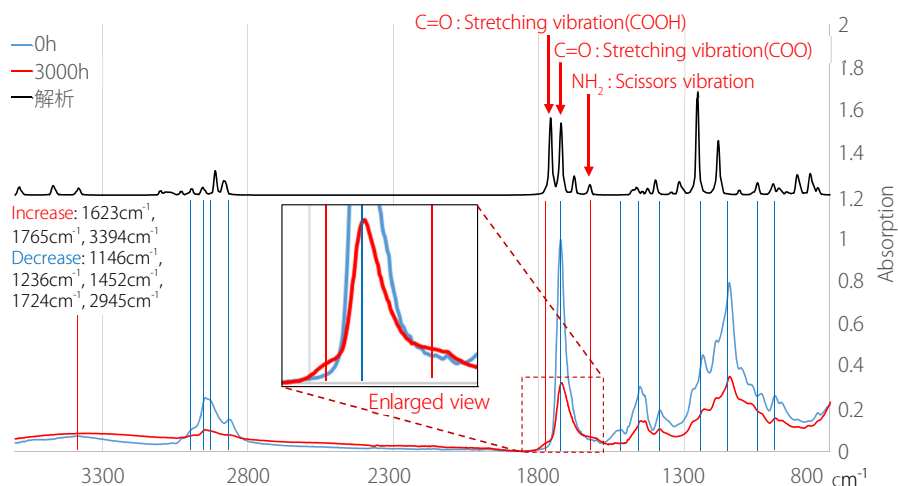


図 10 塗膜の劣化に伴う赤外スペクトルの変化

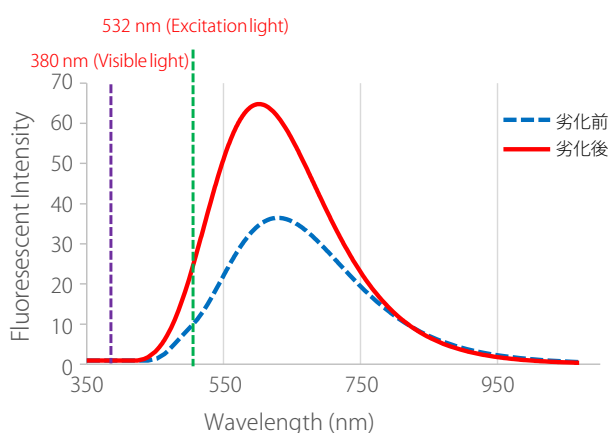


図 11 反応に伴う蛍光スペクトルの変化

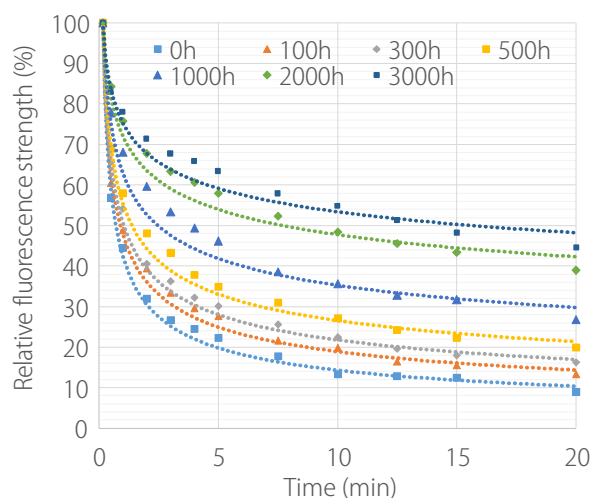


図 12 光退色曲線測定結果

6. おわりに

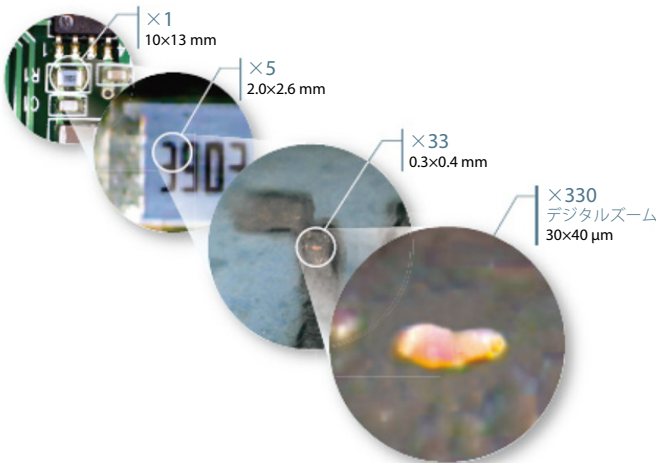
本研究では、コンクリート構造物の代表的な劣化である鋼材腐食に関する検討にラマン分光分析や SPM を活用し、その結果、保護性さびの耐食性が高い理由は、結晶格子間隔が小さく結合エネルギーの大きな Fe_3O_4 が生成しているためであることが明らかになった。また、ASR の反応性や反応に伴う変化をラマン分光法により検討した結果、非晶質と結晶質石英のピークに着目することで ASR 反応性を評価できる可能性があることが分かった。さらに非晶質のピークの減少と反応生成物と思われる $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ のピークに着目することで反応の進行程度を評価できる可能性があることを示した。表面被覆材が劣化するとラマンスペクトル上で蛍光スペクトルが上昇し、蛍光スペクトルに着目することで劣化度を定量的に評価できる可能性を示した。

構造材料分野においてラマン分光分析や SPM などの使用実績はまだ多くはないが、今まで用いられてこなかった手法を用いることで、新たに得られる知見も多くなると考えられる。今後、構造材料研究においてこれらの分析手法が様々なところで活用されることを期待している。

参考文献

- 1) S. Takaya, Y. Hamura, K. Doi, S. Satoh, T. Noguchi. Proc. Concrete Structures Scenario. 2017.
- 2) S. Takaya, S. Okuno, M. Honda, K. Kawakami, S. Satoh, Y. Hamura, T. Yamamoto, T. Miyagawa, J. Japan Society of Material Science., 2017, 8
- 3) P. J. Nixon and I. Sims, RILEM State-of-the-Art Reports, 2015, 17
- 4) Y. Hamura, S. Takaya, N. Ueda, Y. Hiroi, T. Yamamoto, J. Japan Society of Material Science, 2016, 11

●赤外顕微鏡 AIM-9000 自動不良解析システム



金属板上に付着した金色異物

不良解析は自動で行う時代に

《測定対象物を探す》

島津独自の広視野カメラと顕微カメラがサンプル観察をサポート。広視野カメラでは最大 10×13 mm での広い視野観察が可能だけでなく、可変デジタルズームにも対応。さらに顕微カメラと位置情報を共有し、最小 30×40 μm という非常に狭い視野まで、約 330 倍のデジタルズーム機能を実現しました。

《測定場所を決め、自動で測定する》

異物を自動認識する機能が標準搭載。分析者はボタン 1 つをクリックするだけで、ソフトウェアが異物を自動認識。最適なアパーチャサイズと角度をわずか 1 秒で決定します。自動決定した位置をそのまま測定することも、分析者が測定位置を追加/削除することもできます。測定したスペクトルにはサンプルの画像が自動で保存されます。

《不良原因を特定する》

異物を自動定性する異物解析プログラムが LabSolutions™ IR に標準搭載されており、AIMsolution で取得したスペクトルを直接読み込んで解析することができます。異物解析プログラムを用いることにより、測定された異物を高い精度で同定します。

測定モード	透過/反射/ATR
光学系	15 倍カセグレン式反射対物鏡、15 倍式カセグレン式コンデンサ鏡（自動調整機構付）
MCT 検出器	波数範囲 : 5000~700 cm ⁻¹ （ナローバンド） 波数範囲 : 5000~650 cm ⁻¹ （ミッドバンド）
TGS 検出器（オプション）	波数範囲 : 4600~400 cm ⁻¹ 複数検出器搭載の場合は自動で切り替え
観察・測定支援	オートフォーカス、下部カセグレン鏡の自動調整機能、顕微 ATR 自動測定（圧力センサー購入時）

● ラマン顕微鏡システム i-Raman Plus

高感度・高分解能 光ファイバー接続型ラマン分光システムと顕微鏡が融合
現場測定に最適なラマン分光装置



i-Raman Plus 顕微鏡システム



XYZ 軸調整可能三脚アクセサリ

装置の特徴

- 軽量・小型で容易に持ち運べ操作が簡単です。
- ファイバープローブにより試料測定が簡単に行えます。
- CleanLaze 技術による安定したレーザーを使用しています。
- ファイバープローブを顕微鏡へ取り付けることで顕微ラマン測定が可能となります。
- 顕微鏡からビデオヘッドを取り外し XYZ 軸調整可能三脚アクセサリに取り付けが可能です。

i-Raman Plus の仕様

- レーザー : 532 nm Excitation (内蔵レーザーの最大出力 50 mW)
: 785 nm Excitation (内蔵レーザーの最大出力 420 mW)
- レーザー出力調整 : 0~100 %
- 端数範囲 : 532 nm の場合 150 - 4200 cm^{-1} (分解能 $< 4.5 \text{ cm}^{-1}$ @614 nm)
: 785 nm の場合 150 - 3350 cm^{-1} (分解能 $< 4.5 \text{ cm}^{-1}$ @912 nm)
- 検出器 : 量子交換効率向上型リニア CCD アレイ
- 素子数 : 2048

顕微鏡の仕様

- ノーズピースとタレット : クドラプル (quadruple) ノーズピース
- 照明 : pi イルミネーター、コンデンサ付 LED
- 対物レンズ : 各種倍率の対物レンズを用意
- フォーカシング : ロック付き同軸微動・粗動調整
- ステージ : XY 軸を手動にて操作

●走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT™

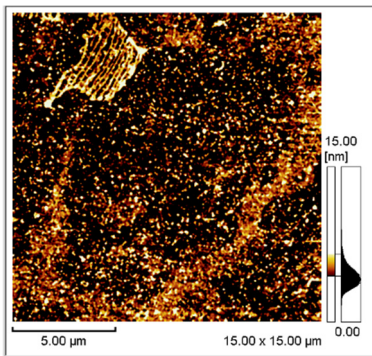


未知の領域を見える化する

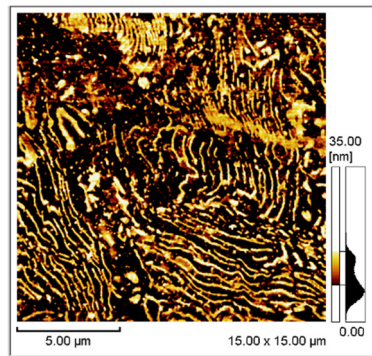
試料の三次元形状や局所的物性を高倍率で観察することができます。高い分解能を有しており、大気中や液中でもさまざまな試料の測定が可能です。高速な応答を実現した新開発の「HT スキャナ」と、制御系の設計やソフトウェアの最適化により、当社従来機の5倍以上のスピードで画像データを取得可能になりました。大幅な測定時間の短縮を通じてトータルのスループット向上を支援します。測定試料数が多い場合や、定形の繰り返し観察に最適です。

金属表面組織の観察例

二つの炭素濃度の異なる構造材 S55C（炭素濃度 0.55 %）、S25C（炭素濃度 0.25 %）での炭化物の分散状態の差異を観察しました。前処理として、パフ研磨後、1.5 %ナイトール溶液に数秒浸し、微小段差を形成させています。炭素濃度の高い S55C では、フェライト相（ γ Fe）が腐食され、セメンタイト相（ Fe_3C ）が突出した層状のパラライト組織が多く確認されています。



炭素鋼 S25C ナイタール処理後



炭素鋼 S55C ナイタール処理後

測定モード	標準 オプション	: コンタクト、ダイナミック、位相、水平力（LFM）、フォースモジュレーション : 磁気力（MFM）、電流、表面電位（KPFM）、ナノ物性評価ソフトウェア
分解能	水平 垂直	: 0.2 nm : 0.01 nm
AFM ヘッド	変位検出系 光源 検出器	: 光源/光てこ/検出器 : レーザーダイオード（On/Off 可能）、試料交換中もカンチレバーに対して連続照射 : フォトディテクター

LabSolutions および SPM-9700HT は、株式会社 島津製作所の商標です。
本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

株式会社 島津製作所
分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原作者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。
掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行：2018年6月
© Shimadzu Corporation, 2018