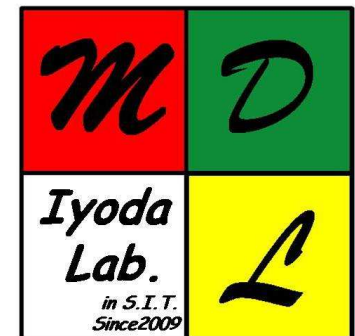


最新分析技術(2)

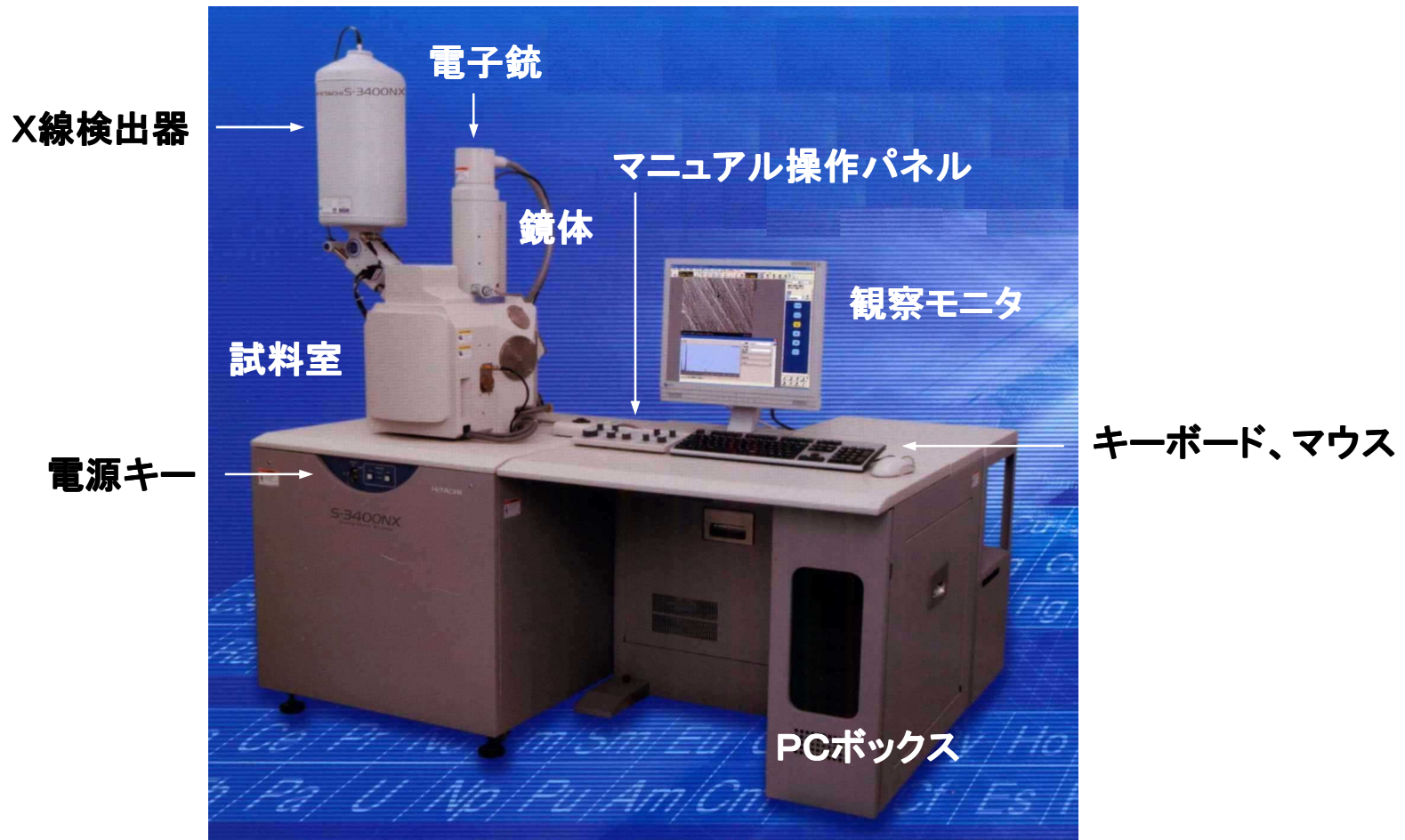
芝浦工業大学 伊代田 岳史



SEM

Scanning Electron Microscope

SEM(走査電子顕微鏡)とは、
真空中で物体の表面に電子線を照射し、高倍率で状態観察をするもの。



日立 S-3400NX

SEM (Scanning Electron Microscope)

顕微鏡の一種であるが光学顕微鏡と大きく異なる点

→ 鏡頭から、拡大像を直接、眼で捉えるのではなく、電子ビームをサンプルに照射して跳ね返ってきた表面情報(二次電子or反射電子)を検出部で捉え、増幅してCRTに表示する点

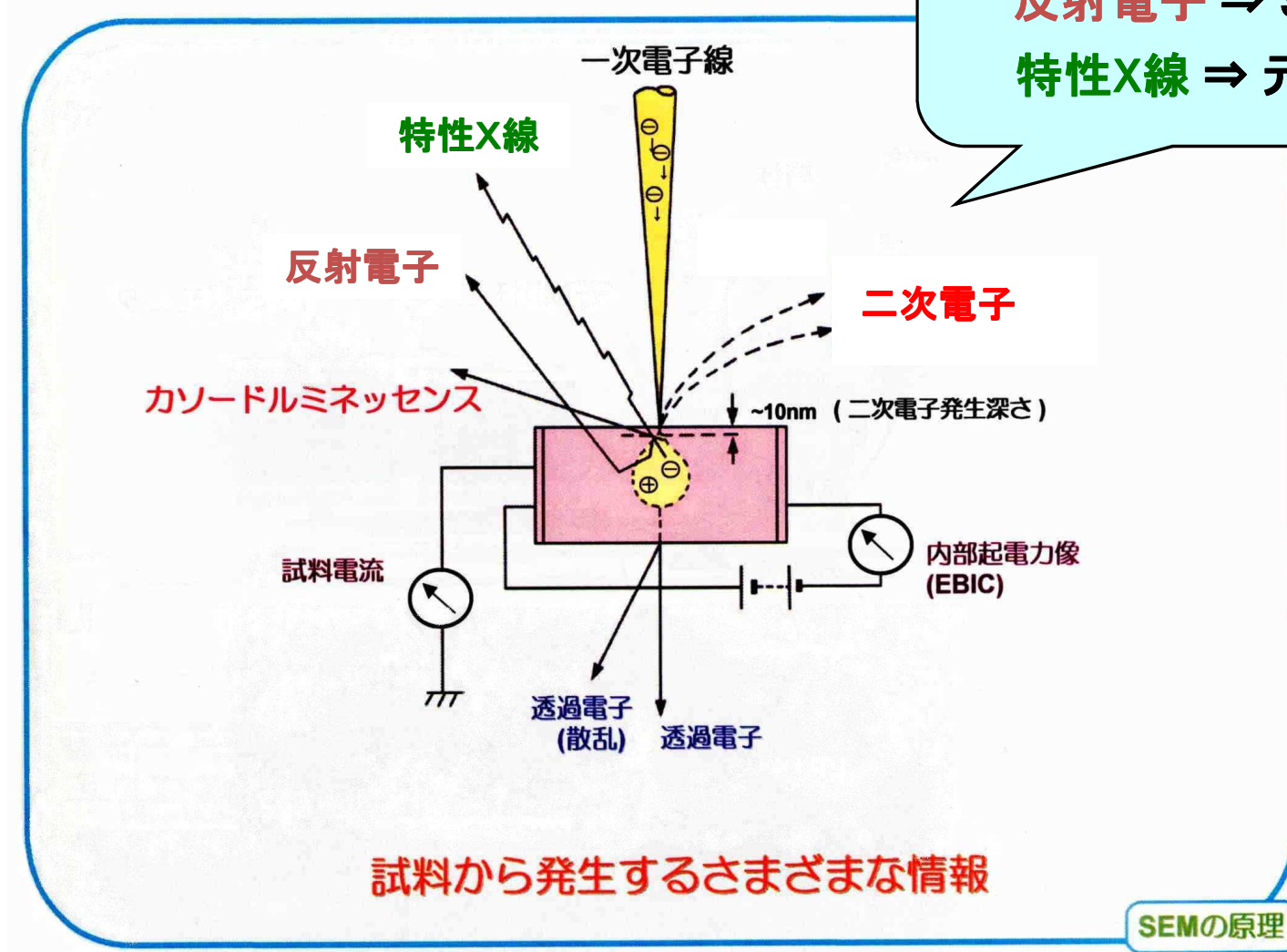


適用対象

- ・ **低倍率** → 空隙の形態・分布状況,
アルカリシリカゲルの存在状態
- ・ **高倍率** → 骨材とセメントペーストの界面の状態,
セメント硬化体の結晶の生成状態

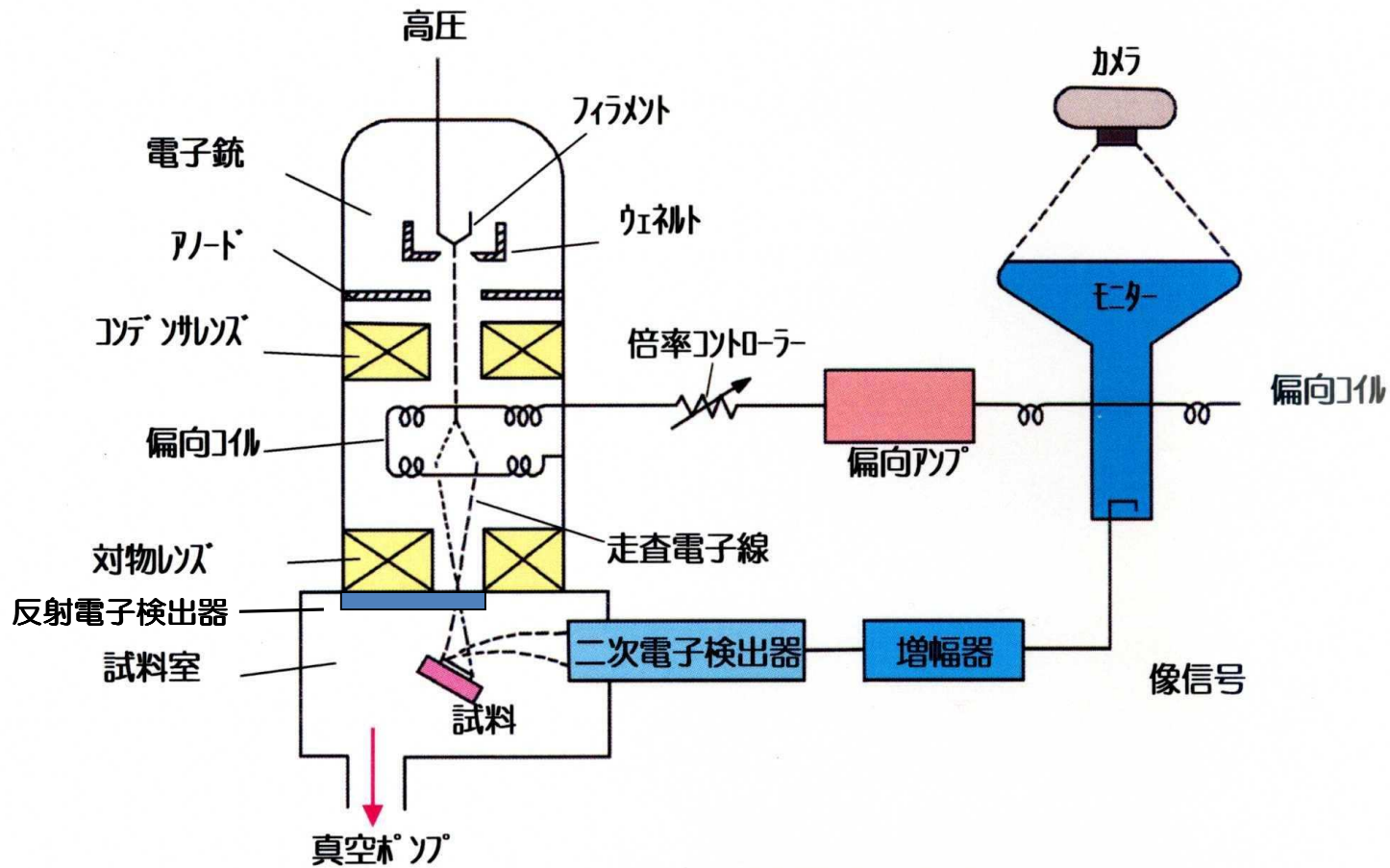
SEMの原理

試料から発生する情報



SEMの構成

SEMの構成

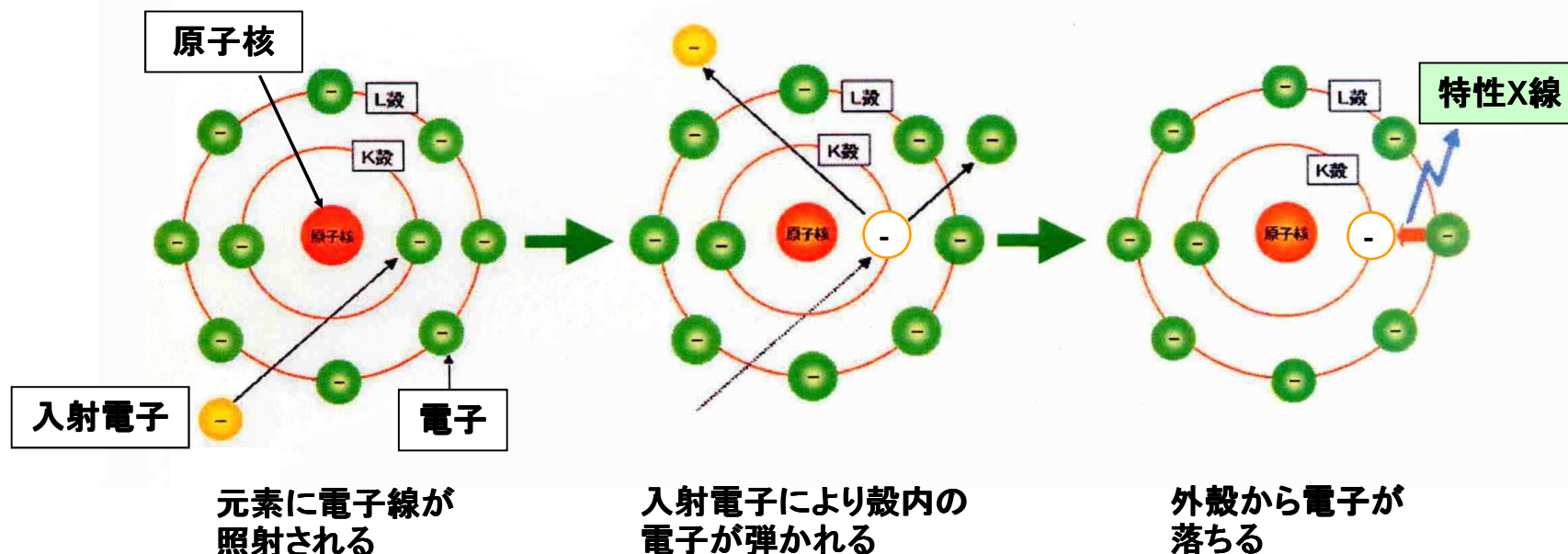


SEMの原理

EDXの原理

Energy Dispersive Xray spectrometer

特性X線の発生メカニズム



特性X線：各元素特有のエネルギーを持つ



EDXで特性X線のエネルギーを測定



物質の元素構成を判定

光学顕微鏡とSEM

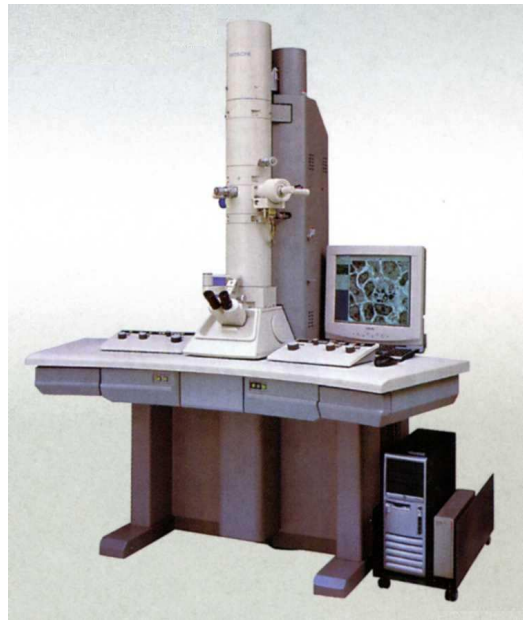
顕微鏡の種類

光学顕微鏡



透過型

反射型



透過電子顕微鏡
(TEM)
Transmission Electron Microscope



走査電子顕微鏡(SEM)

光学顕微鏡とSEMの違い

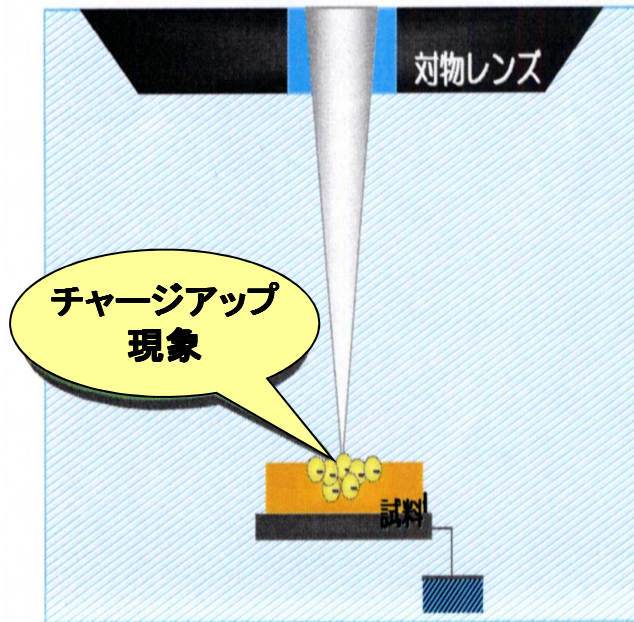
光学顕微鏡とSEMの比較

	光学顕微鏡	SEM
加速電圧	—	高電圧(0.5 ~ 30KV)
光源	光	電子
レンズ	ガラス	電子レンズ
分解能	× 5 ~ 0.1 μm	○ 5 ~ 5nm
観察環境	○ 大気中	真空中
焦点深度(×500)	× 浅い(2 ~ 3 μm)	◎ 深い(0.1 ~ 1mm)
元素分析	× 不可能	○ 可能
色	○ カラー	× 白黒
倍率	~ ×1,000	~ ×1,000K
視野	○ 広い	○ 広い
試料前処理	○ 簡単	比較的簡単
試料サイズ	○ 大きい	○ 大きい
像	透過像または表面像	表面像

◎:最も優れている ○:優れている ×:劣る

低真空観察

チャージアップ現象

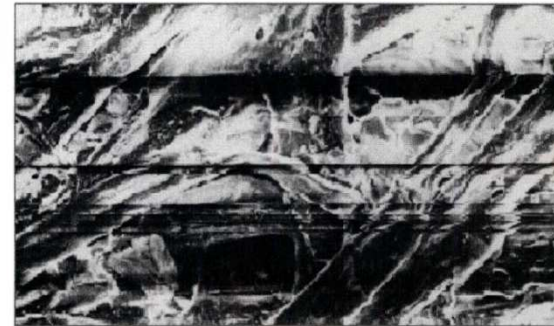


高真空 ($5 \times 10^{-4} \text{Pa}$)

試料室圧力とチャージアップ現象

試料室圧力

5Pa

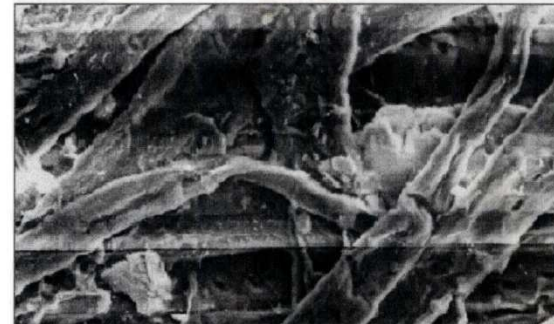


チャージアップ
現象

像の歪み

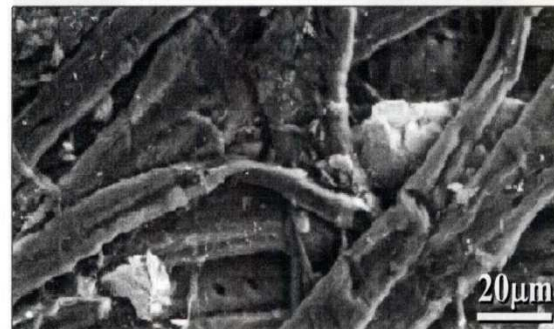
異常コントラスト
(明るさのムラ)

10Pa



異常コントラスト
(輝線)

20Pa

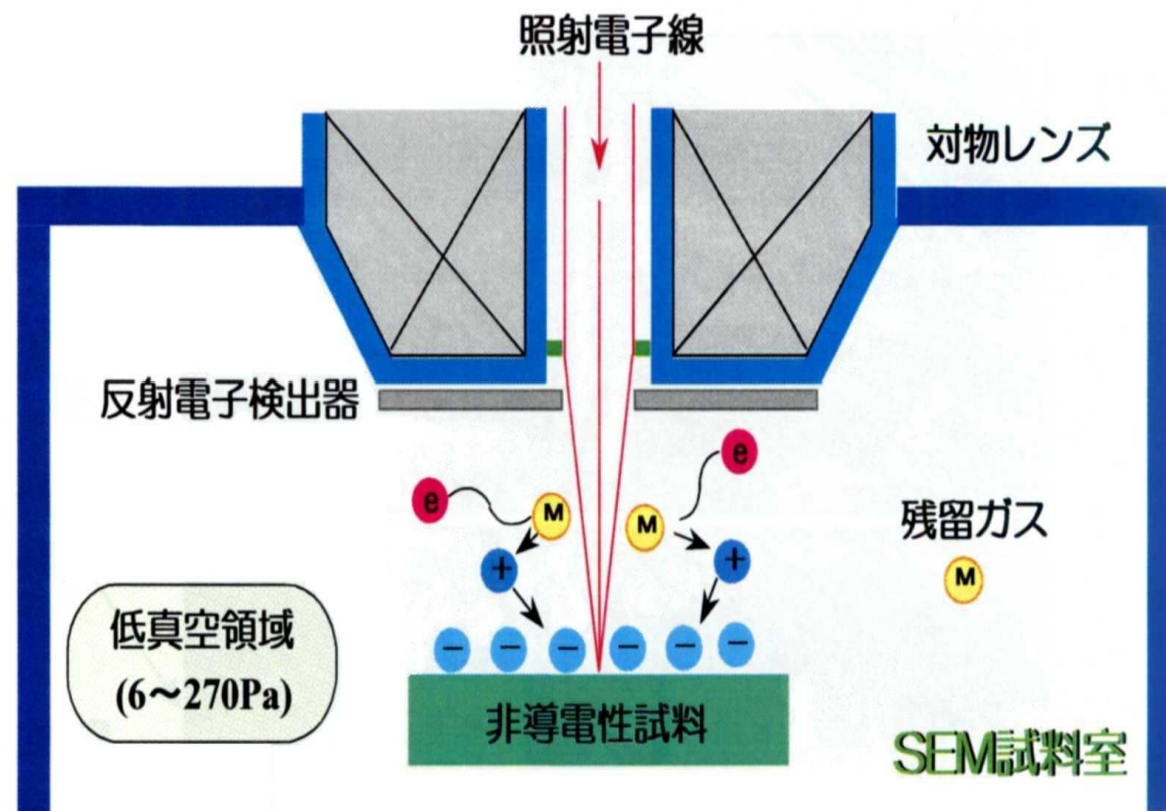


像障害
無し

加速電圧: 15kV
試料室圧力: 5~20Pa
試料: ケント紙

低真空観察の原理

低真空SEMの原理



低真空モード

発生情報の比較

試料から発生する各種情報の比較

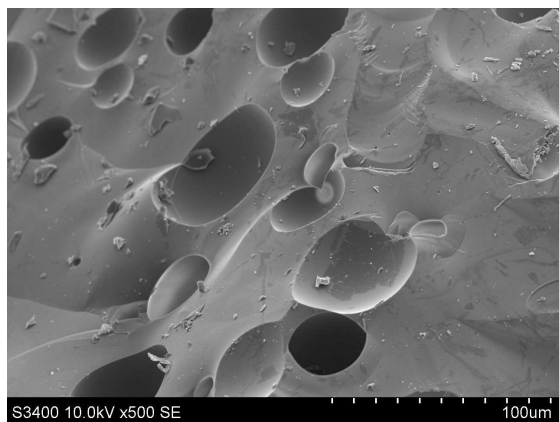
情報	観察雰囲気	検出器	観察項目	前処理 ※	観察用途
二次電子	高真空	二次電子	二次電子像	・水分除去 ・金属蒸着	形状観察 (表面)
	低真空	低真空 二次電子	低真空 二次電子像	無処理	
反射電子	高真空	反射電子	反射電子像 ・組成像 ・凹凸像 ・立体像	・水分除去 ・金属蒸着	組成観察
	低真空			無処理	
特性X線	高真空	反射電子	元素分析	・水分除去 ・カーボン蒸着	元素構成
	低真空			無処理	

※非導電性試料の場合

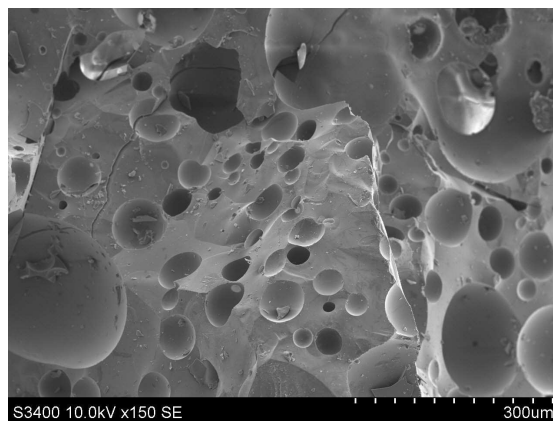
導電性試料は、高真空でも無処理

SEM観察写真

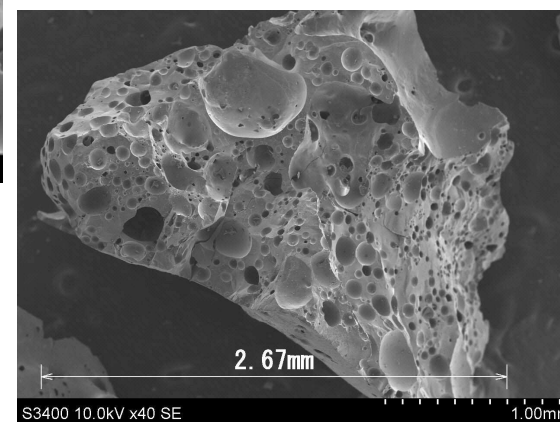
高炉水砕スラグ粒子 (1)二次電子像



500倍

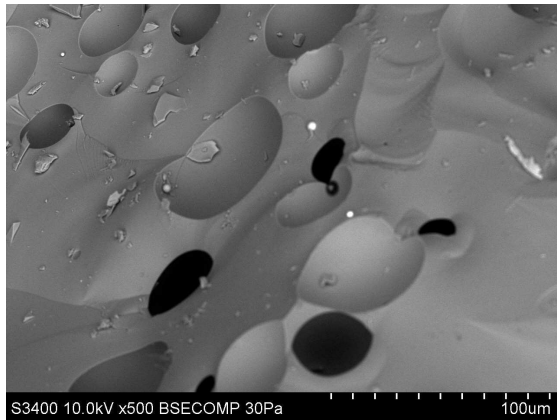


150倍

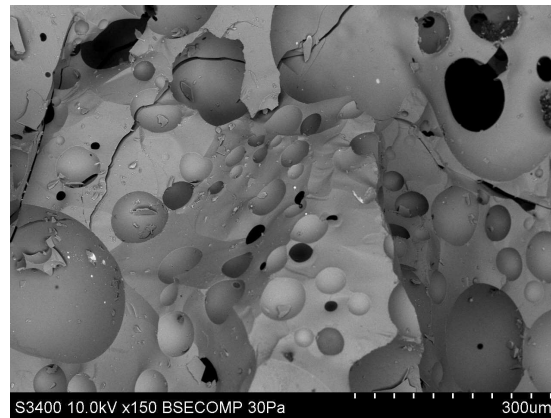


40倍

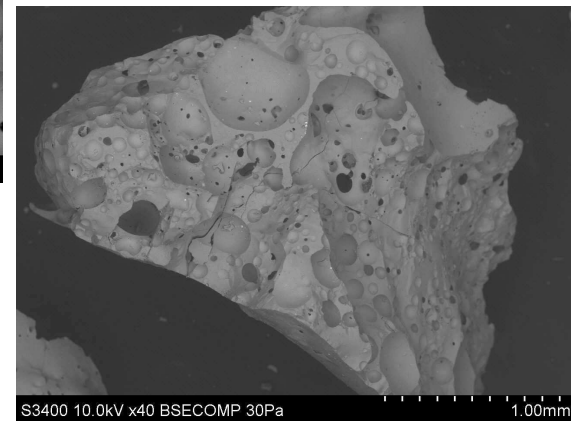
高炉水砕スラグ粒子 (2)反射電子 組成像



500倍

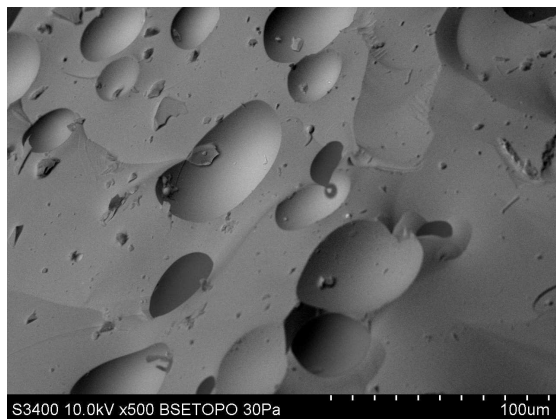


150倍

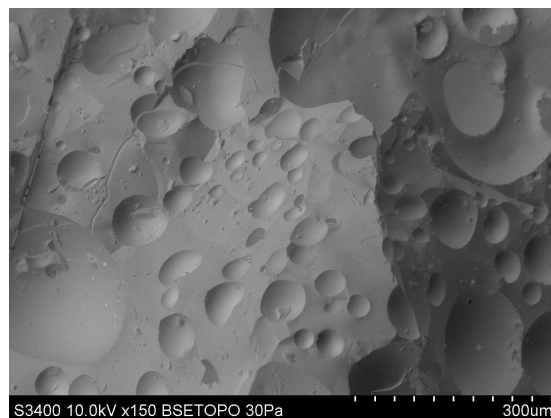


40倍

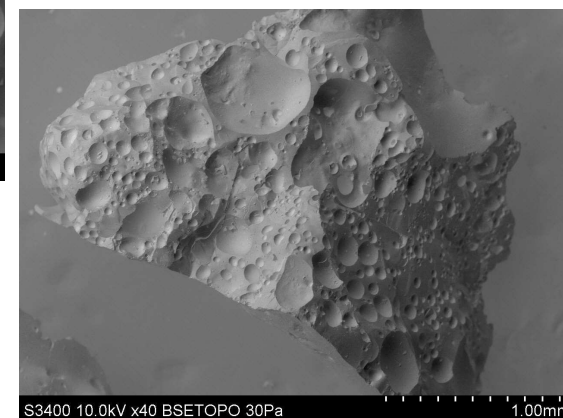
高炉水砕スラグ粒子 (3)反射電子 凹凸像



500倍

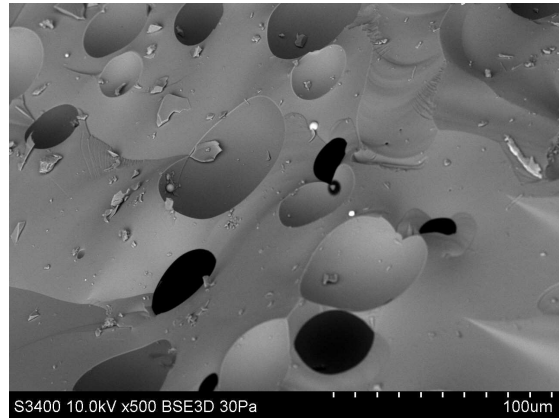


150倍

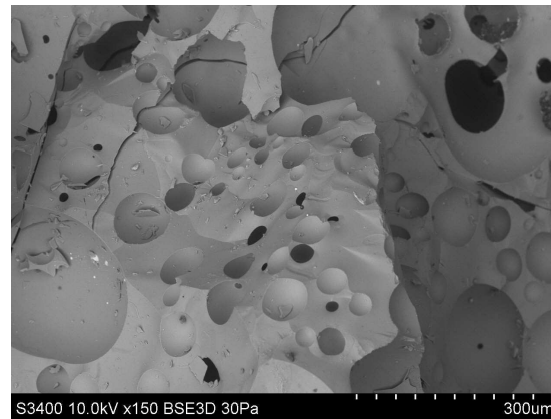


40倍

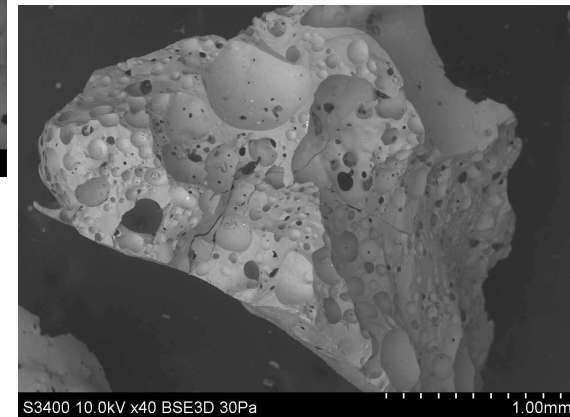
高炉水砕スラグ粒子 (4)反射電子 立体像



500倍

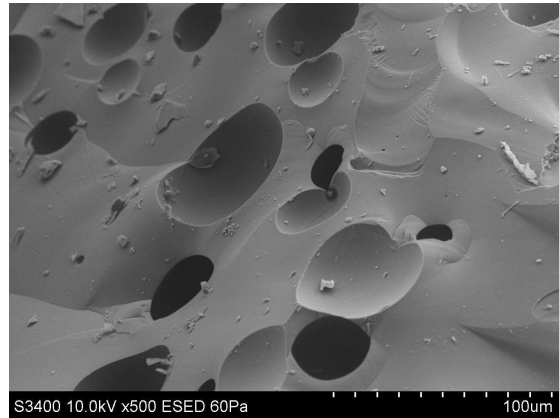


150倍

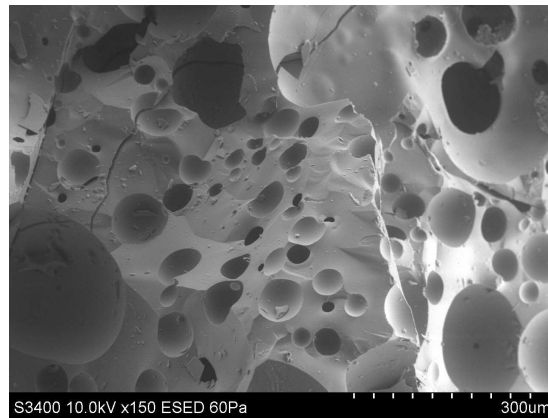


40倍

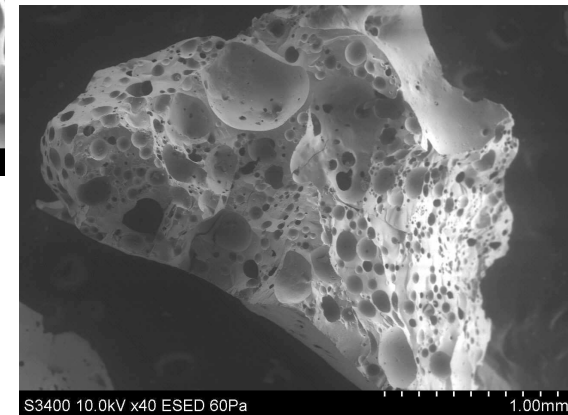
高炉水砕スラグ粒子 (5) 低真空二次電子像



500倍

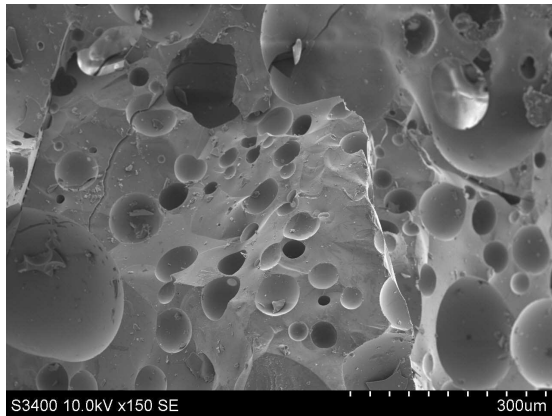


150倍

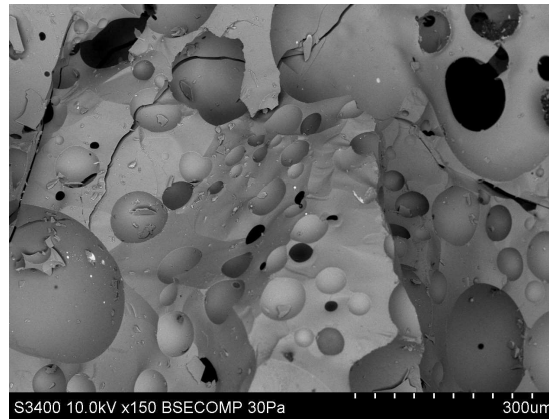


40倍

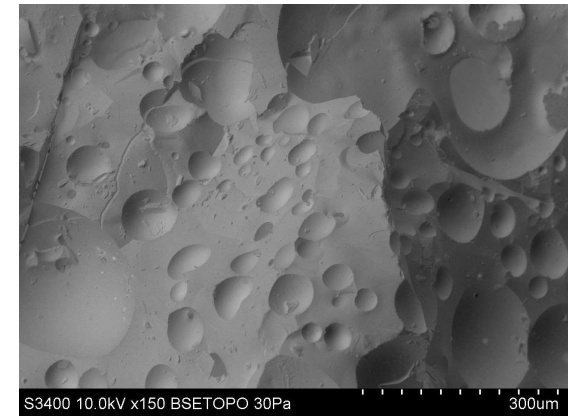
高炉水砕スラグ粒子 (6) 画像モード比較(150倍)



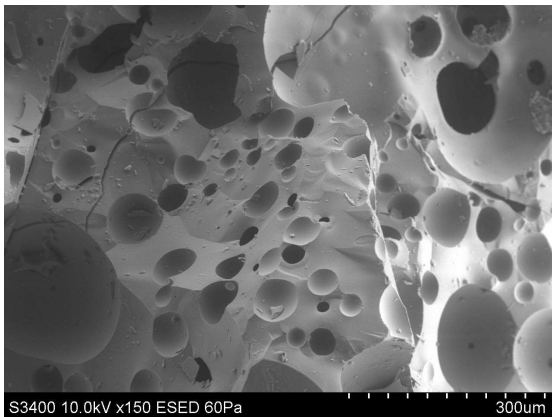
二次電子



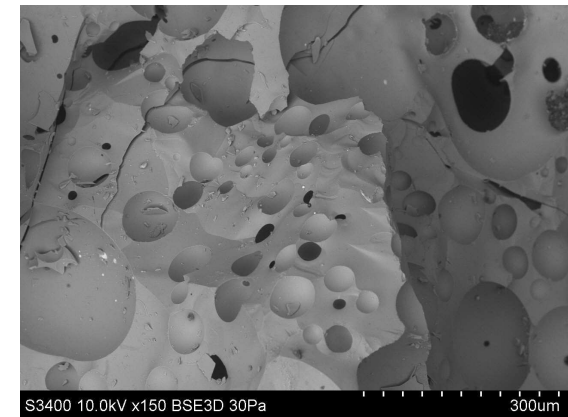
反射電子 組成



反射電子 凹凸

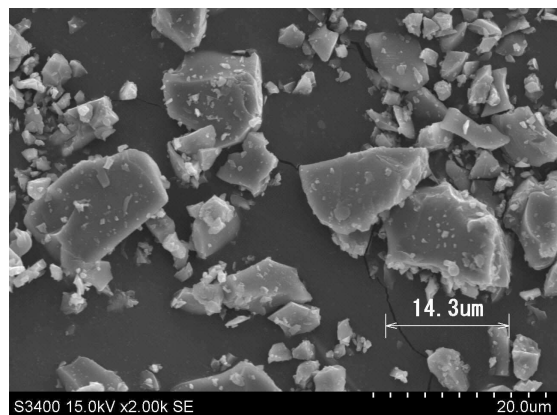


低真空二次電子

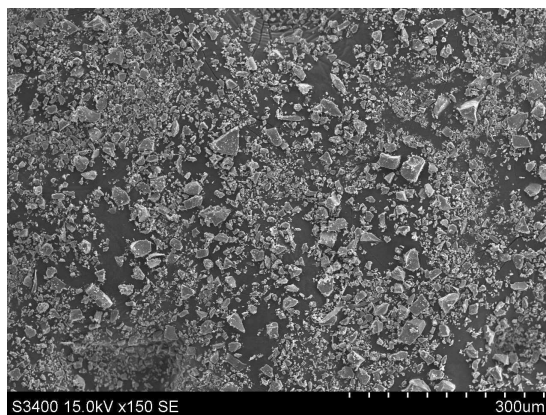


反射電子 立体

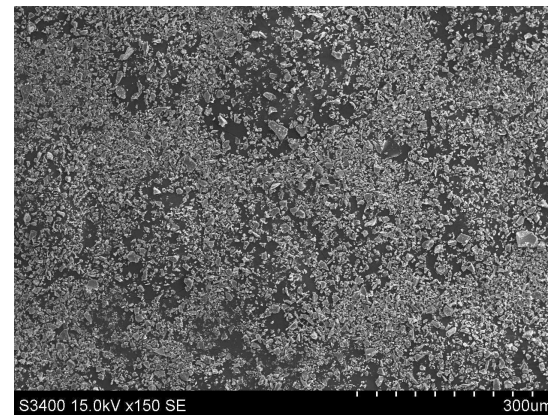
高炉スラグ微粉末 二次電子像



2,000倍



40P (150倍)



80P (150倍)

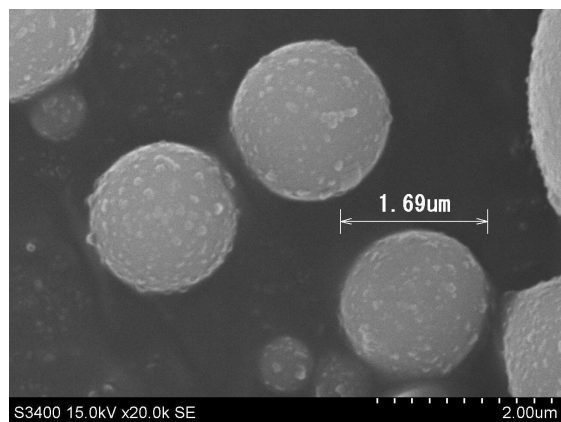


60P (150倍)

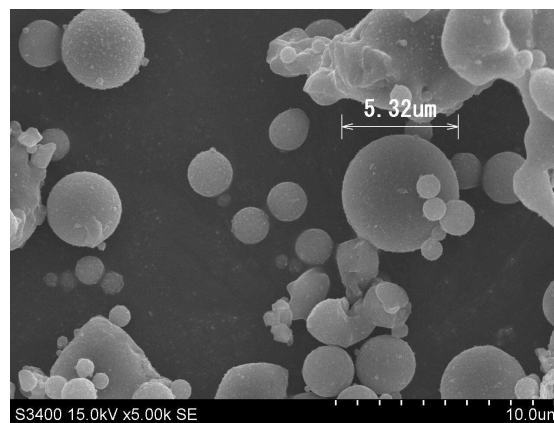


120P (150倍)

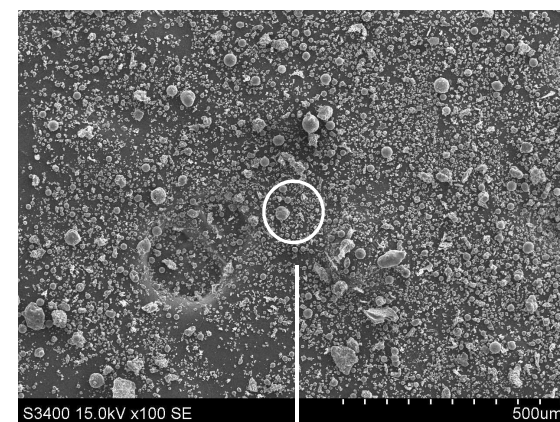
フライアッシュ 二次電子像



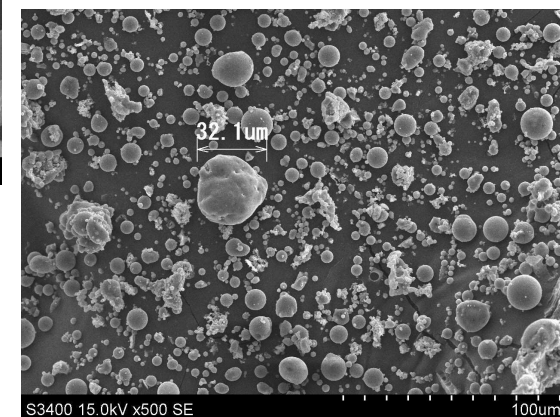
20,000倍



5,000倍

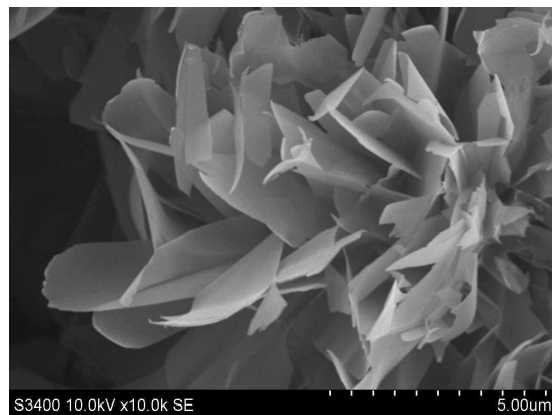


100倍

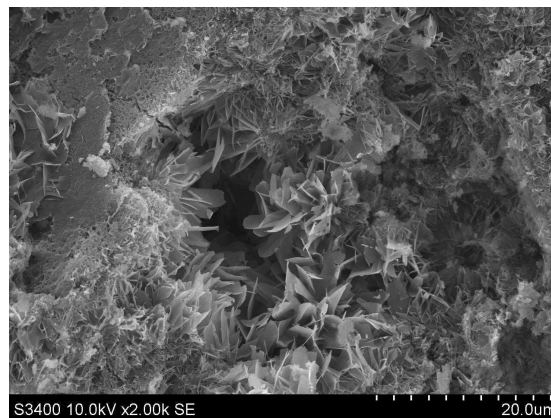


500倍

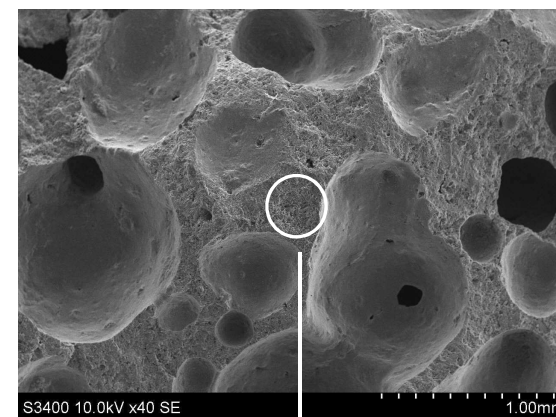
ALC板 二次電子像



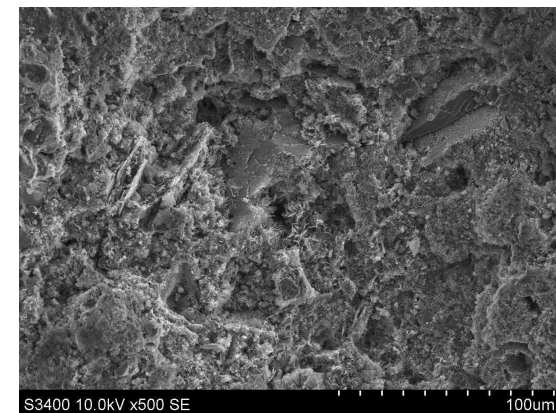
10,000倍



2,000倍

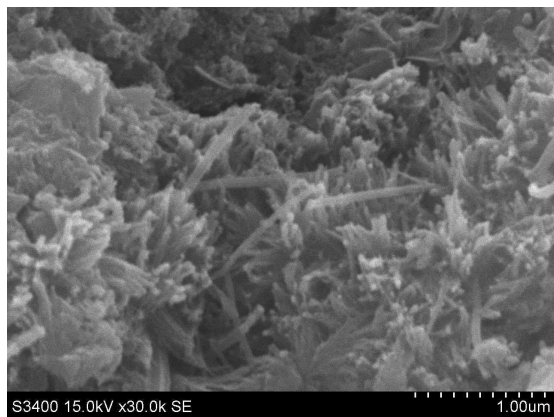


40倍

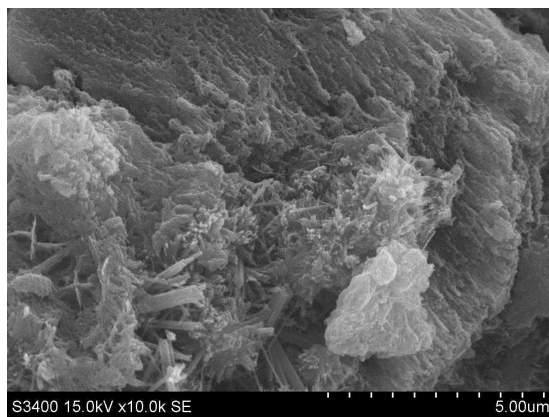


500倍

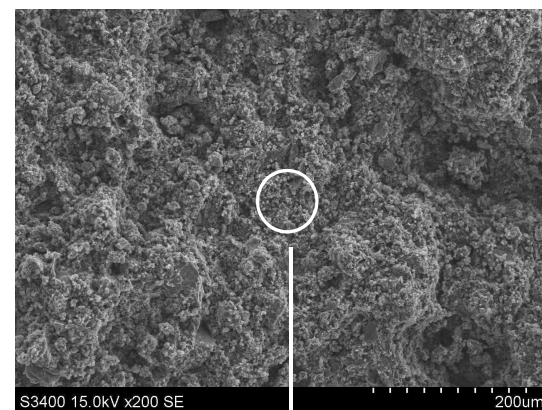
セメントペースト(材齢1日) 二次電子像



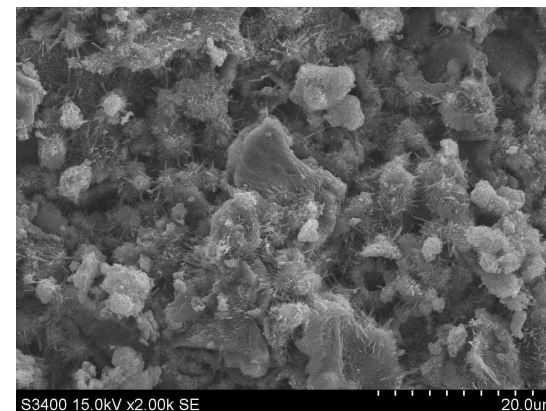
30,000倍



10,000倍

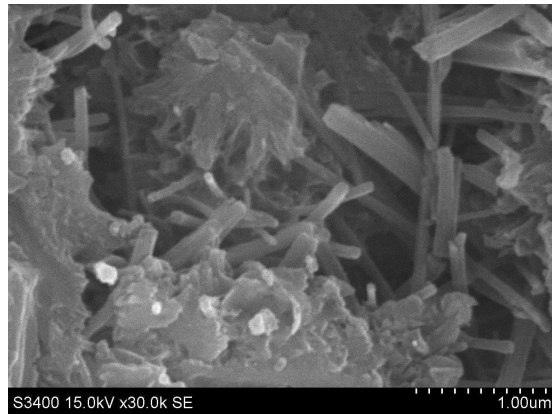


200倍



2,000倍

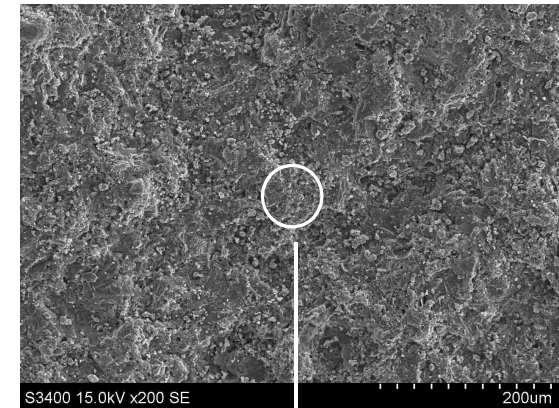
セメントペースト(材齢7日) 二次電子像



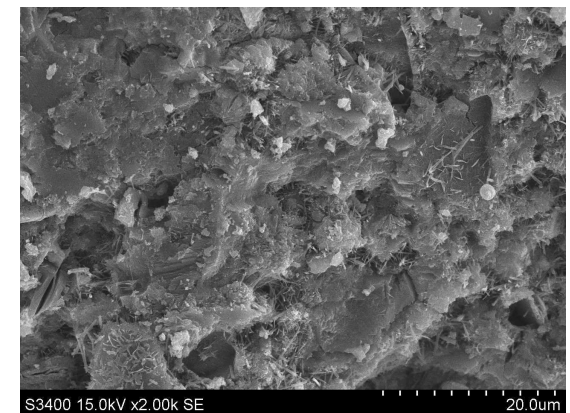
30,000倍



10,000倍

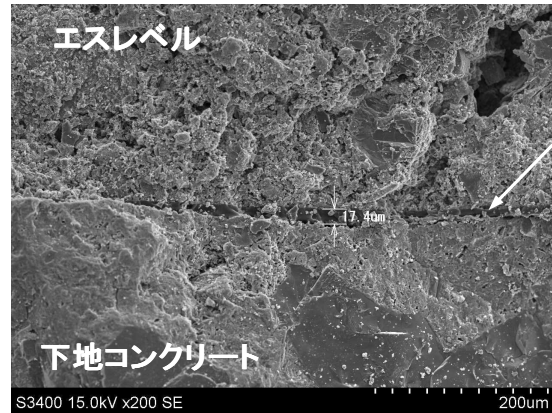


200倍



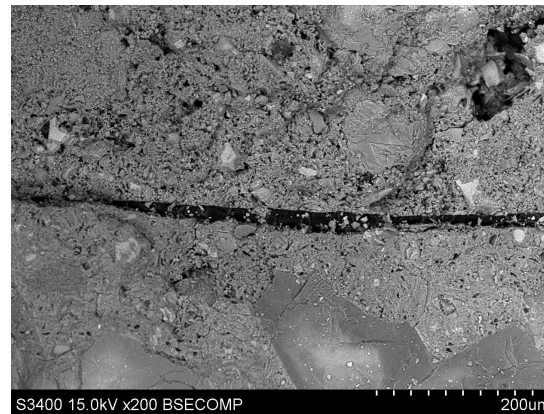
2,000倍

エスレベル断面(異なった物質が重なったものの断面) 画像モード比較(200倍)

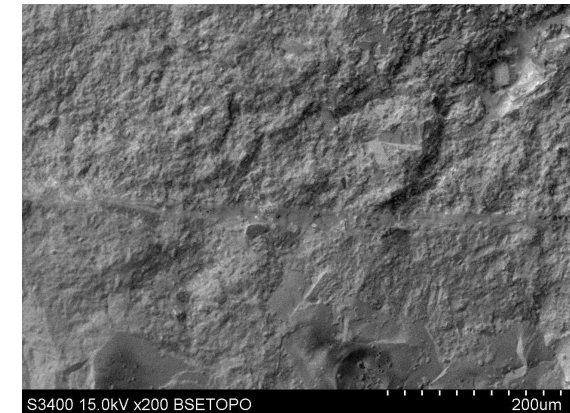


二次電子

プライマー



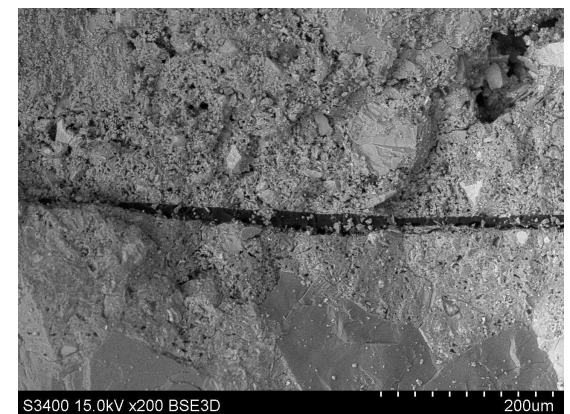
反射電子 組成



反射電子 凹凸



低真空二次電子



反射電子 立体

1サンプル

従来機(二次電子)

前処理4時間+測定1時間

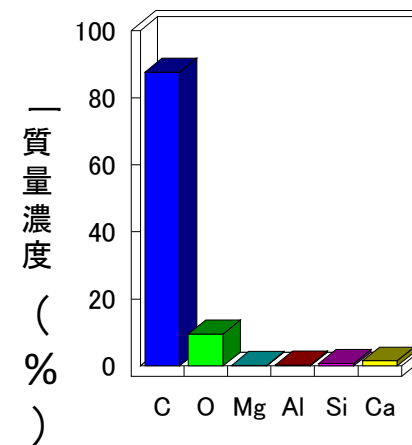
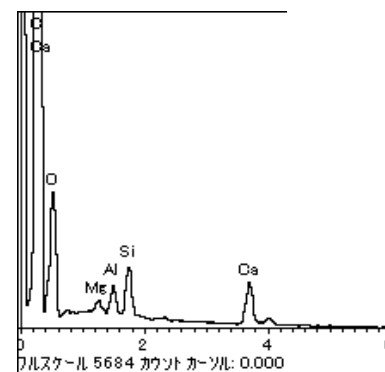
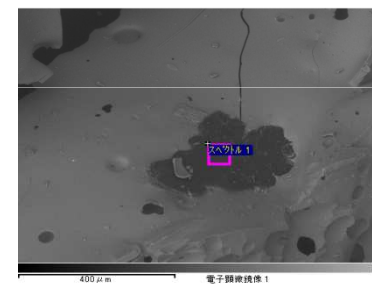
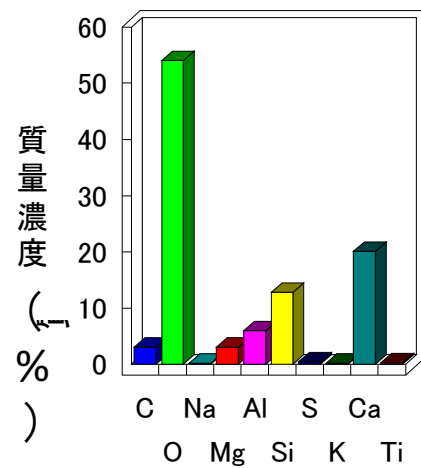
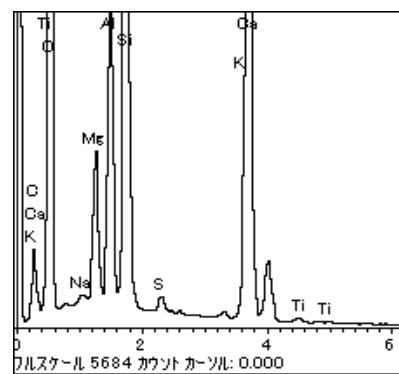
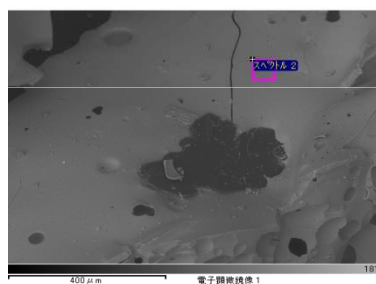
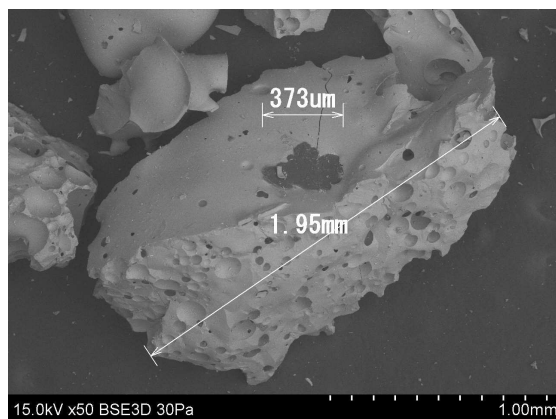
→ **5時間**

導入機(反射電子・組成)

前処理15分+測定25分

→ **40分**

EDX分析（高炉水砕スラグ粒子）





3 hr



10 hr

24 hr



Unfortunately the use of microscopy usually stops at the production of such qualitative images lacking context



LABORATORY OF
CONSTRUCTION
MATERIALS

精度・適用限界

(1)水を含んでいるサンプルを分析する場合,
装置に悪影響を与えると同時に脱気に時間を要し, サンプルの形態も変化

→低真空型のSEM
試料を凍結させて分析

(2)高倍率で結晶状態等を見ることになる

→物質の特定については専門技術者の判断

電子線マイクロアナライザー(EPMA)

EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)

波長分散型X線分光器を搭載した分析装置

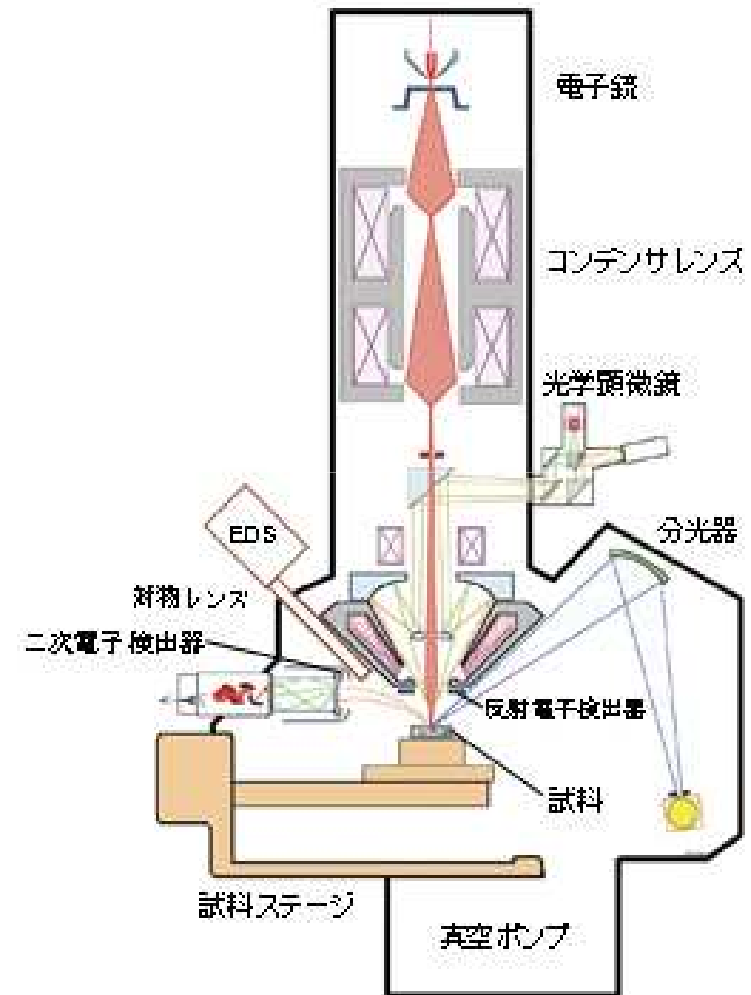
→硬化コンクリートを対象として大面積の分析が可能となってからの歴史は浅く、10年程度を経過。



適用対象

- ・X線分析装置の分解能が高くppmオーダーの元素分析ができる、広域マッピング機能を利用してマクロな面解析ができる。
→微量の腐食物質の侵入状況分析に等に活用
- ・炭酸化の進行状況、塩化物イオンの侵入状況、下水道劣化の進行状況解析、最近では、補修材料の硬化確認、防食材料の耐久性評価。

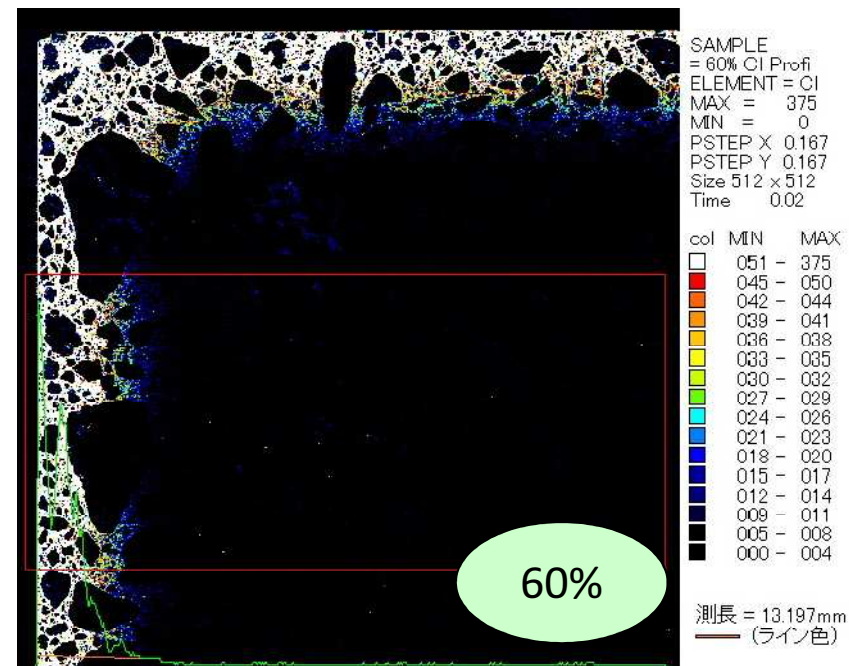
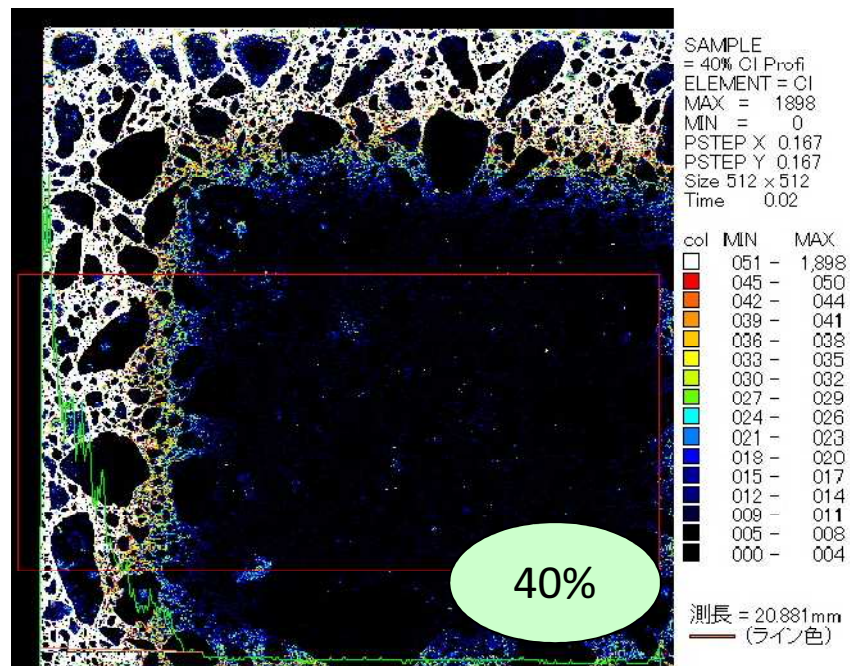
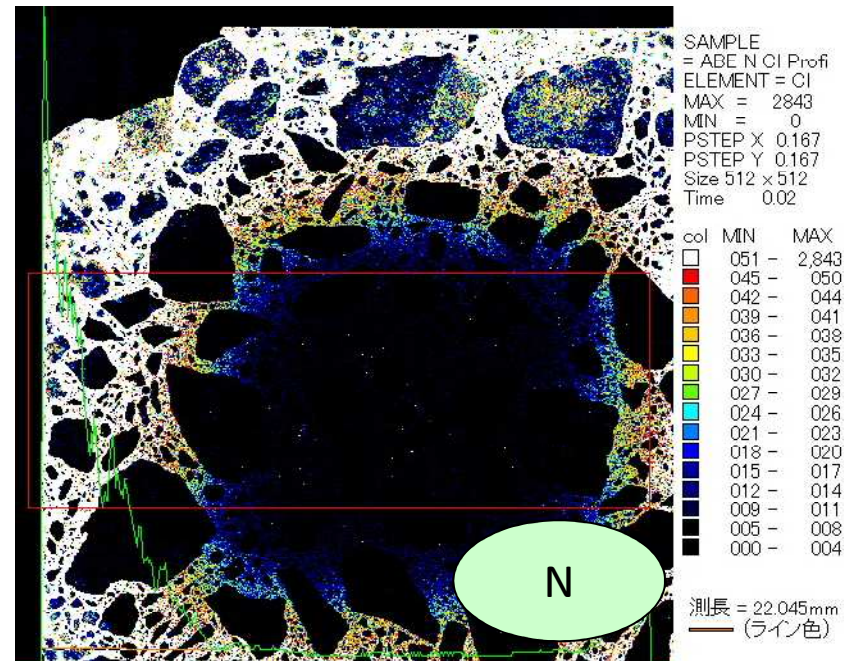
電子線マイクロアナライザー(EPMA)



EPMAの原理

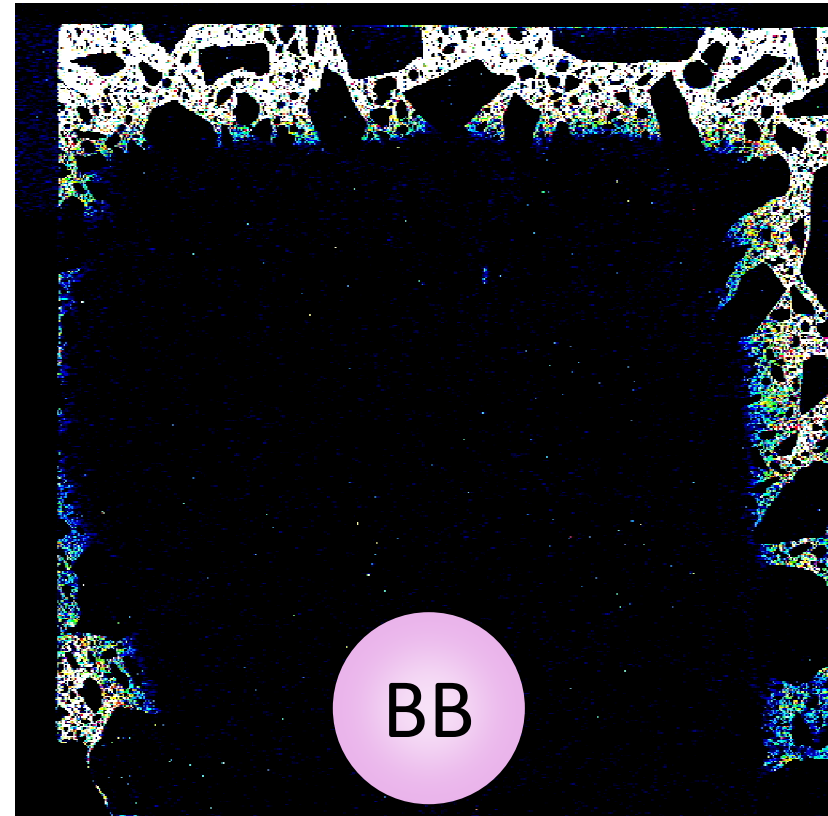
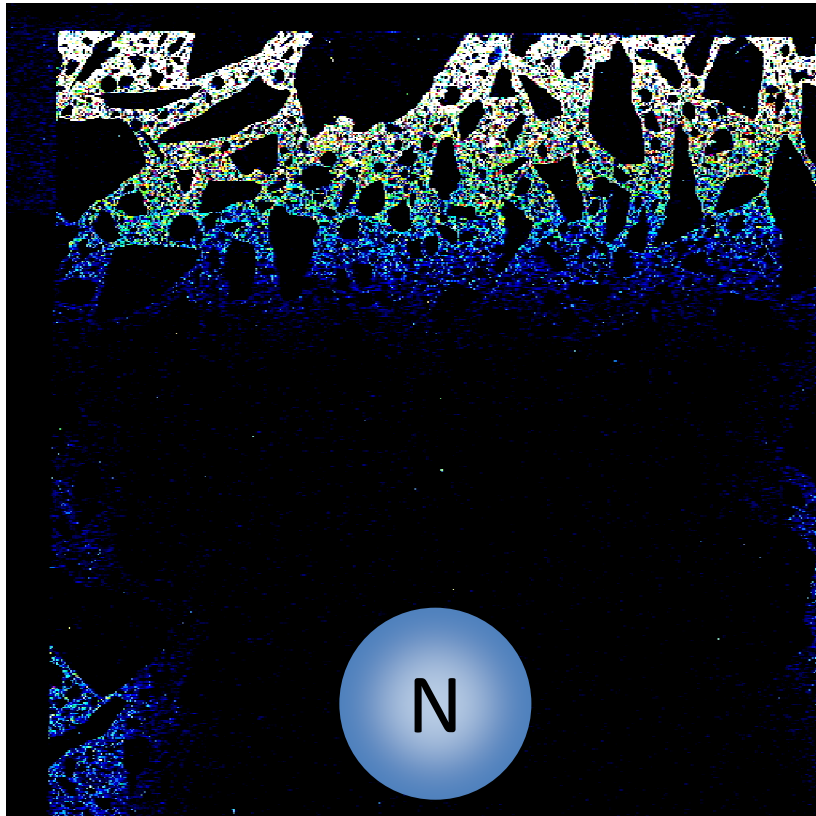
- ・コンクリート表面から侵入した微量成分を詳細分析
→ EPMAが適している
- ・EPMAの主な機能
→ 定性分析, 定量分析, マッピング
- ・EPMAの主な機能のうち, コンクリート関連で最も活用頻度が高い
→ マッピング, 20X20cmのサンプル分析が可能な機種
- ・EPMAはX線分析を主眼に置いた装置であるが, SEMとしての機能も同時に備えている
→ 汎用SEM程度の表面観察が可能

塩化物イオン浸透



塩水浸漬試験(91日)

脱枠直後乾燥(D1)の試験体を
材齢28日から3%NaCl溶液に91日間浸漬後、EPMAでマッピング



養生を実施していないD1でも、Nと比較してBBは塩分遮蔽性が高い

精度・適用限界

(1)EPMAの面分析結果

→微量元素の存在状態をマクロなマッピングとして連続的に捉えることに大きな特長

(2)マッピングの解釈には多少の経験と技術が必要

用途展開・今後の可能性

(1)コンクリート中の物質の移動はEPMAがコンクリート

分析に適用されて初めて明らかにされた現象

→コンクリートの劣化研究が大きく前進，多様化するコンクリート劣化研究に有効な分析技術として用途展開

(2)試料台の移動は機械的な駆動

→100mmX100mmの分析で半日程度の分析時間を要する

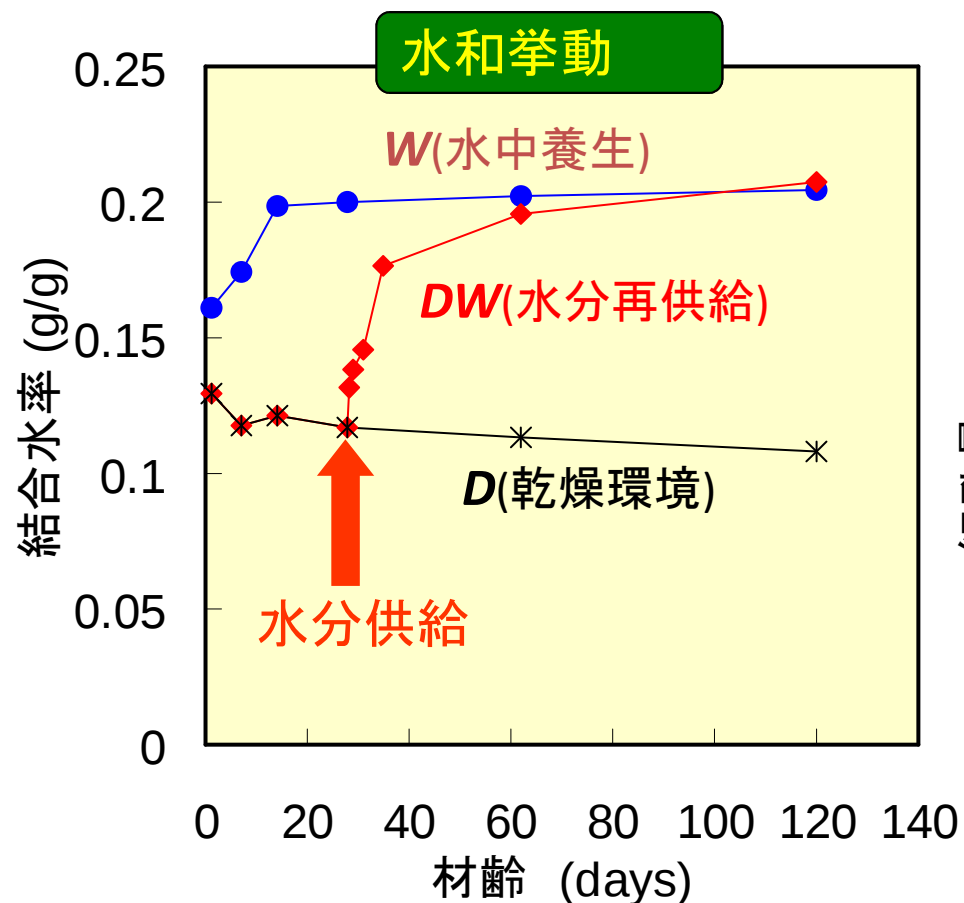
湿式分析と選択溶解

- 強熱減量法
 - 室温から1000℃までの減量から結合水量を算出
- 選択溶解法
 - 水和物や鉱物を選択的に溶解し、残分によりその量を定量する手法

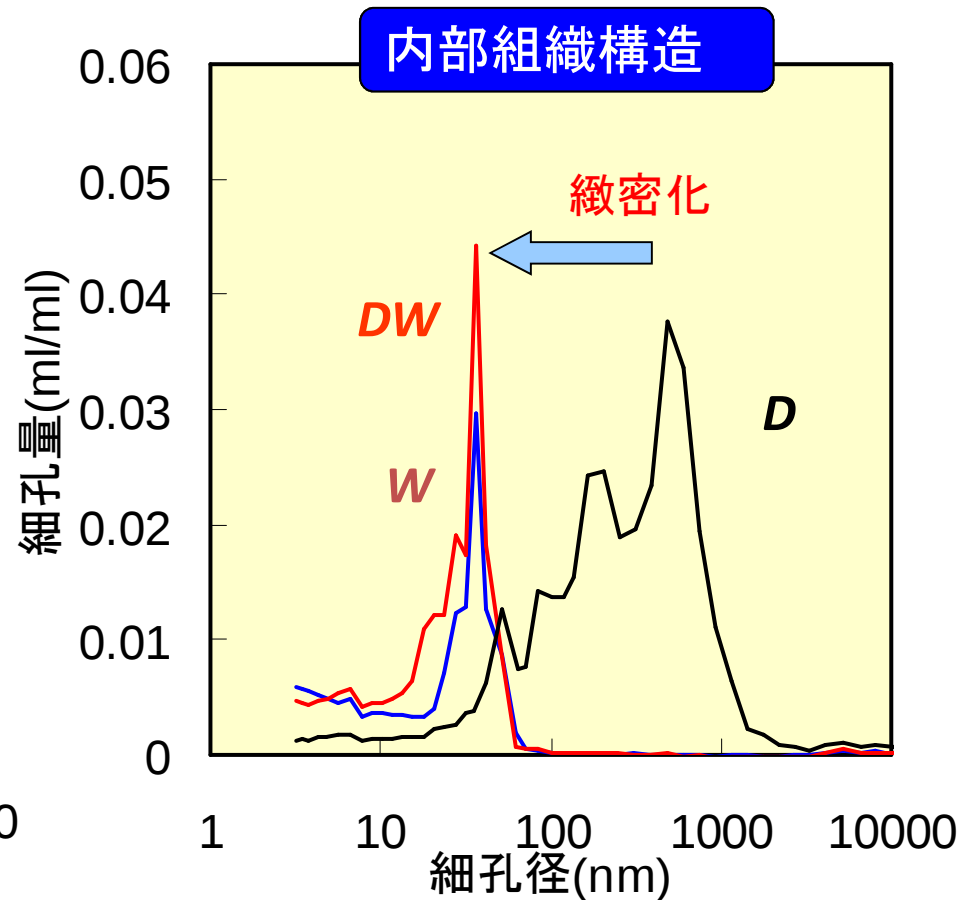
–水分再供給環境下における水和挙動と内部組織構造形成–

若材齢時における乾燥が微視的構造形成に与える影響 (W/C 0.35)

Age: 56days



セメントの再水和反応



粗大空隙の消滅

4. 化学的・物理的处理による方法

表-5.1 シリケート相を抽出する選択溶解法

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f. CaO	f. MgO	その他
KOH-サッカロース処理	●	●	○	○	—	—	○セッコウ
サリチル酸-メチルエチルケトン処理	○	●	●	●	—	—	—
トリメチル酢酸-メタノール処理	○	●	●	●	—	—	—

○：溶解する、●：溶解しない、—：記載なし

表-5.3 間隙相を抽出する選択溶解法

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f. CaO	f. MgO	その他
サリチル酸-メタノール処理	○	○	●	●	○	●	●ガラス
サリチル酸-アセトン-メタノール処理	○	○	●	●	○	●	—
ピクリン酸-メタノール処理	○	○	●	●	○	●	○ガラス
マレイン酸-メタノール処理	○	○	●	●	○	●	—
サリチル酸-メタノール処理の残分を選択溶解	硝酸-メタノール処理		○	●	—	●	—
	1N酢酸処理		○	●	—	—	—
	温水処理		○	●	—	—	—
	塩酸-エタノール処理		○	○	—	—	●*1

○：溶解する、●：溶解しない、—：記載なし；*1：カルシウムフルオロアルミネート