

ESCA と XAFS による ASR 劣化したコンクリートの分析

立命館大学 学生員 ○太田 航介・Carlos Aquino
 立命館大学 正会員 水田 真紀・児島 孝之
 立命館大学 非会員 中西 康次・太田 俊明

1. はじめに

コンクリート構造物のアルカリ骨材反応（以下、ASR）による劣化が、1983年の阪神地域での発見を筆頭に全国各地で発覚している。しかし、ASRのメカニズムの解明や、効率的な補修・維持管理などの対処法の確立にはなおも時間を要しており、今後、ASRの定量的評価を目指した基礎的な分析データの蓄積が必要である。そこで本研究では、将来、効果的な補修・維持管理方法の提案を目的とし、種々のX線分析装置を用いてASR劣化したコンクリートを化学的に分析した結果について報告する。

2. 実験概要

ASR劣化したコンクリート供試体内部から粉末試料を採取し、X線光電子分光（ESCA）及びX線吸収微細構造（XAFS）を分析することで、元素組成および元素の結合状態を比較した。表1は、ESCAとXAFSの特徴を簡潔にまとめたものである。

表1 ESCA、XAFSの特徴

	ESCA	XAFS
照射 X 線のエネルギー	一定	連続的に変化
分析結果	試料中に含まれる元素とその割合 (マクロの分析)	特定の元素の局所構造 (ミクロの分析)

(1)各分析方法

・ESCAの原理：真空中で試料表面にX線を照射すると、原子軌道の電子が励起され光電子として外に放出される。この光電子が持つエネルギーは各元素に固有のものであるため、この時生じる種々の光電子エネルギーを測定することで、試料の構成元素とその量を分析できる。

・XAFSの原理：試料に照射するX線のエネルギーを連続的に変えて、その都度X線の吸収量をカウントすることでX線吸収スペクトルを得る。吸収原子の局所構造に敏感な測定で、X線を用いた代表的な構造測定手法のX線回折と異なり試料の結晶性を問わない。

(2)分析試料

D250×W250×L600(mm)のASR劣化した鉄筋コンクリート供試体を端から90mmのところまで切断し（図1参照）切断面から図2に示す4箇所の粉末試料を採取した。さらに使用前の反応性骨材の粉末試料を含め、反応性骨材（内部） 反応性骨材（表面近傍） セメントペースト、非反応性骨材、反応性骨材（未使用）の5種類の試料を分析、比較した。

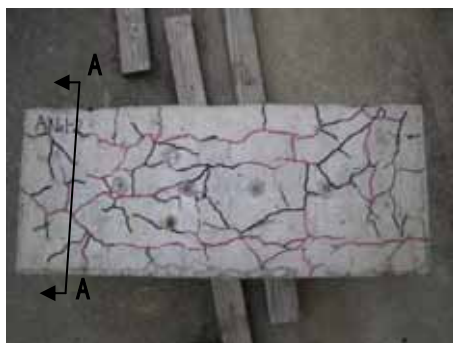


図1 ASR劣化供試体



図2 試料採取箇所（A-A断面）

反応性骨材(内部)
 反応性骨材(表面近傍)
 セメントペースト
 非反応性骨材
 反応性骨材(未使用)

キーワード ASR, ESCA, XAFS, 化学分析

連絡先 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1 立命館大学 理工学部 TEL 077-561-3344

3. 実験結果及び考察

図3にESCAにより分析を行った結果を示す。スペクトルにピークのあるところが、試料に含まれている元素とその量を示している。結果から、どの試料もNa、O、Ca、Si、Alを示すエネルギー値でピークになっていることが分かる。そこで、これらの元素の組成比を試料ごとに比較してみた。まず、各試料中の元素の強度を知るために、それぞれのピークが形成する面積を求め、各試料がCa、O、Na、Si、Alの5種類の元素で構成されていると仮定し、元素組成比を求めた。したがって、各試料の5種類の元素を足すと100%になり、結果を表2に示す。

本分析では、各試料間に明確な差異は見られなかったが、ASR膨張メカニズムの解明に結び付く可能性のあるいくつかの知見が得られた。まず、Caに関して、非反応性=4.09に対して反応性(未使用)=2.17であり、非反応性骨材の方が反応性骨材よりも多く含まれていた。いずれの骨材もCaの量は少ないが、Caの含有量の差がASRによる膨張に影響しているかどうかは今後検討の余地がある。

Naに関して、反応性内部=3.95、反応性表面=3.31に対して反応性(未使用)=1.15であり、ASRを起こした反応性骨材の方がASRを起こす前の反応性骨材よりも多く含まれていた。また、非反応性=1.73であり、非反応性骨材にはあまり含まれていないことがわかる。これより、ASRによって反応性骨材とアルカリであるNaが結び付いた可能性がある。あるいは、Naが反応ゲルとして骨材内部に侵入したとも考えられる。したがって、Naがどのような働きをしているかを明確に解明することで、ASRの膨張メカニズムの解明に近づける可能性がある。

表3にXAFSにより分析を行った結果を示す。試料間でCaの結合状態に差が見られた。および反応性骨材はCaOの結合状態をとり、非反応性骨材はCaCO₃の状態に結合していた。一般的にCaCO₃は水に対して難溶で、CaOと比べて化学的に安定である。一方、CaOは水と反応してCa²⁺イオンとなるため、Ca(OH)₂などの新たな化合物を形成することができる。Ca(OH)₂がASR膨張に関連している可能性があるということは、これまで多く指摘されてきたことであり、本分析においても、同様の結果が得られた。よって、XAFSによる分析を行えば、Caの結合状態から骨材の反応性・非反応性を判別できる可能性がある。

4. まとめ

- (1) 非反応性骨材のCa量は反応性骨材よりも多かったこと、Caの結合状態に差が見られたことから、骨材の反応性の判断には、Siだけでなく、Caについても考慮する必要があるだろう。
- (2) 反応性骨材のNa量が反応の前後で異なったことや、反応性骨材と非反応性骨材のCaの結合状態が異なっていたことから、今後、CaとNaの働きに着目して研究を進めたい。
- (3) しかし、5つの試料についてESCAとXAFSによる分析を行った結果、それほど明確な差異は見られなかった。これは、供試体を切断する際に多量の水を用いたことでアルカリ成分が流れ出したこと、ESCA分析に用いる試料の量が非常に微量であることが、結果に影響した可能性がある。今後はサンプリング方法を工夫し、複数回の分析を行うことで、結果の信頼性を確保していかねばならない。

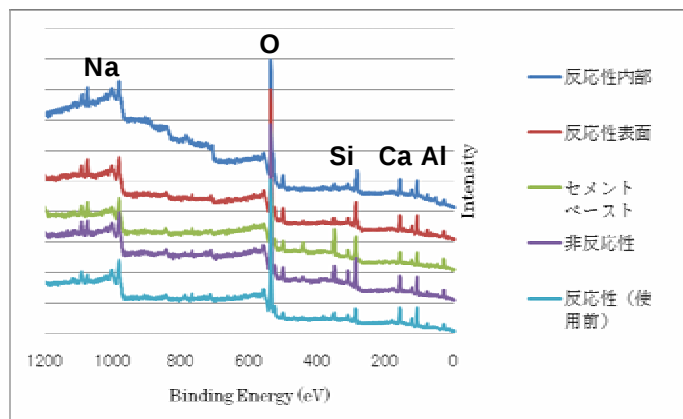


図3 ESCAによる元素分析結果比較

表2 ESCAによる各試料の元素組成比

	Ca	O	Na	Si	Al
	3.09	64.58	3.95	21.36	7.00
	2.41	67.36	3.31	21.12	5.78
	7.61	68.46	2.49	16.09	5.33
	4.09	71.09	1.73	17.94	5.14
	2.17	70.29	1.15	20.04	6.33

表3 元素の結合状態

	Ca	Na
	CaO	Na ₂ O
	CaO	Na ₂ O
	CaO	Na ₂ O
	CaCO ₃	Na ₂ O
	CaO	Na ₂ O