

XAFS による擬似的発生環境における ASR 生成物の化学状態分析

立命館大学 学生員 ○太田 航介

立命館大学 非会員 八木 悠斗・中西 康次・太田 俊明

立命館大学 正会員 水田 真紀・児島 孝之

1. 研究背景と目的

ASR は骨材中のシリカが、セメントからのアルカリによって溶解・変化することにより発生する現象として知られているが、その詳細な発生メカニズムの解明には至っていない。その原因の一つに、これまで用いられてきた分析手法が ASR 発生メカニズムの解明にとって十分に有効とは言えないことが考えられる。

そこで我々は、これまで土木分野ではあまり用いられてはいないが、化学状態分析に有効な手法である「X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure : XAFS)」測定を用い、ASR 発生メカニズムを解明することを試みた。XAFS 測定では、試料に対する X 線吸収のエネルギー依存性 (波長) を測定し、そのスペクトル形状 (ピーク位置や強度など) を標準試料のスペクトル形状と比較する指紋的分析方法によって試料の化学状態分析を行うことが可能である。また、X 線を用いた化学状態分析手法としては X 線回折が一般的であるが、X 線回折では試料に結晶性が必要であるのに対し、XAFS は吸収原子周りの局所構造を反映するため、試料の結晶性を問わないという特長がある。したがって、ASR 劣化現象は非晶質の SiO_2 やゲルなどの分析が必要になるため、XAFS の方が優位であると考ええる。

そこで本研究では、ASR 発生環境を擬似的に作り出し、ASR により生成される物質の化学状態を XAFS により同定することを目的とした。

2. 実験概要

ステンレス製容器内で骨材の粉末と 1 mol/L の NaOH 水溶液を反応させることで、擬似的に ASR 発生環境を作り出した。使用した試料は、反応性骨材 (北海道産安山岩) の粉末および標準試料として石英の粉末を 1.5g ずつである。ここで、JIS A 1145 (化学法) では試料を 150~300 μm 程度の粒径に揃えるが、本実験では NaOH 水溶液との反応性を高めるため、より細かい粒径の 20~40 μm に揃えた。そして、NaOH 水溶液 60 mL 中に 40 $^{\circ}\text{C}$ 下で 7 日間浸漬させ、十分に反応させた。XAFS 測定に用いた試料は、下記に示した 2 種類である。

①浸漬後粉末試料：浸漬後、それぞれの容器から粉末試料を取り出し、約 12 時間自然乾燥させ、これを浸漬後粉末試料とした。NaOH 水溶液浸漬前の粉末試料と本試料の Si K 吸収端 XAFS 測定を行い、反応前後でスペクトルにどのような変化があったかを調べた。

②溶液試料：生成された ASR 反応生成物が NaOH 水溶液中に溶け出していることが期待されたため、粉末試料を反応させた NaOH 水溶液の上澄み液を、粉末試料が混ざらないように静かに注射器で採取した。そして、溶液試料を 10 μm 厚のポリエチレンバッグに挿入し、Si K 吸収端 XAFS 測定を行った。

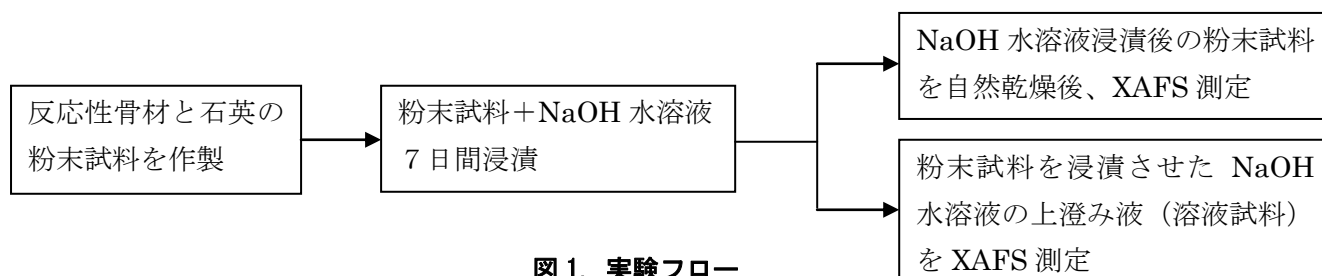


図 1. 実験フロー

キーワード ASR XAFS 化学状態分析 擬似的発生環境

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

3. XAFS 測定結果

反応性骨材および石英の粉末試料において、NaOH 水溶液浸漬前後でスペクトルに大きな変化は見られなかった(図2)。しかし、測定に先立ち JIS A 1145 (化学法) および JIS A 1146 (モルタルバー法) を行った結果、測定に用いた反応性骨材は「無害でない」と判定されたため、ASR が生じていないとは考え難い。このように、化学法では十分に反応しているはずの条件であるにも拘らず、XAFS スペクトルには大きな変化がなかったのは、反応によってできた生成物が溶液中に流れ出てしまい、粉末試料表面に生成物が残らなかったためと考えられる。よって、生成物が粉末試料表面にほとんど残らなかったことで、測定試料中の粉末に対する生成物の割合が極めて小さくなり、生成物のスペクトルが顕著に表れなかった可能性がある。

一方、反応性骨材および石英を浸漬させた NaOH 水溶液の上澄み液(溶液試料)についてそれぞれ Si K 吸収端スペクトルを測定した結果、いずれも NaOH 水溶液には本来含まれていない SiO₂ 的なスペクトルが得られた(図3)。比較のため、NaOH 水溶液浸漬後の石英粉末とゾル状のウェットな水ガラスの結果も併せて示している。

反応性骨材および石英を浸漬させた NaOH 水溶液のスペクトルは、いずれも水ガラスとスペクトル形状が似ており、ASR 反応によってできた生成物のスペクトルであると考えられる。ここで、得られたスペクトルが NaOH 水溶液中に浮遊した粉末試料を反映していた可能性を否定するため、図2の石英のスペクトル(NaOH 浸漬石英)と石英を浸漬させた NaOH 水溶液のスペクトルを比較した。比較用試料に石英を選択したのは、図2のように反応性骨材に比べ特徴がはっきりとスペクトルに現れるため、浮遊粉末試料を反映しているかどうかを判定できると考えたためである。その結果、石英を浸漬させた NaOH 水溶液のスペクトルは、明らかに NaOH 浸漬石英のスペクトルとは異なっており、採取した溶液試料に石英粉末が紛れていないことがわかった。よって、本研究で得られた生成物は、水ガラスとスペクトル形状が似ていることや、水溶液中に溶解していることから、水ガラスに近い水溶性のシリカゾルであると考えられる。

4. 結論

- (1) 擬似的な ASR 発生環境において、骨材中の SiO₂ と NaOH が反応して骨材とは異なる SiO₂ 反応生成物が生成されることがわかった。これは、反応性骨材そのものではなく、反応生成物が溶出した NaOH 水溶液を XAFS 測定することで、ASR 膨張を引き起こす生成物の存在とその化学状態を同定できた。
- (2) これまで様々な手法で ASR の分析が行われてきたが、反応生成物を乾燥させたり変質させたりせずに直接的に観察した結果は本測定が初めてである。今後は、コンクリート内で起こる反応に近づけるために、コンクリート中のアルカリ雰囲気下で同様の実験を行っていく予定である。

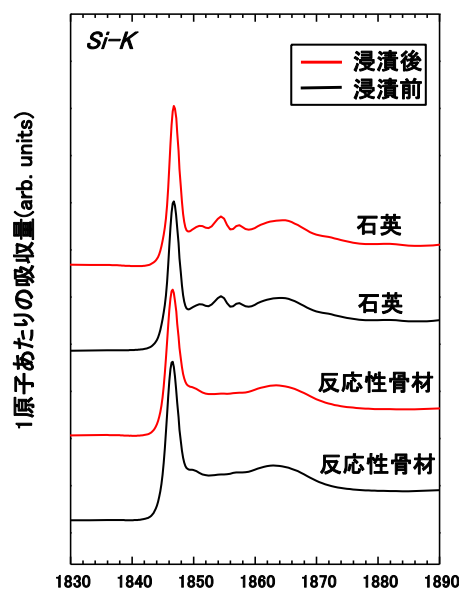


図2. NaOHaq 浸漬前後の反応性骨材と石英の XAFS スペクトル

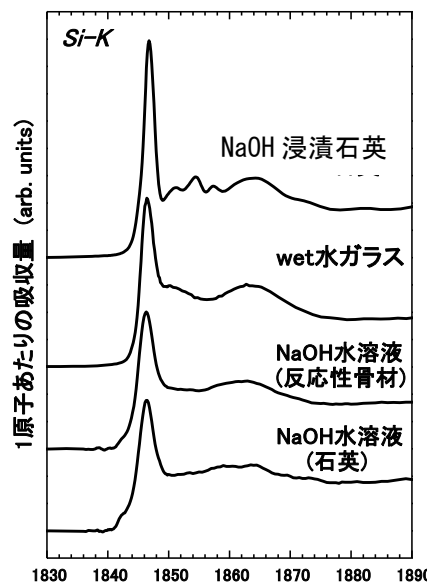


図3. 試料浸漬後の NaOHaq と比較試料の XAFS スペクトル