

立命館大学大学院理工学研究科	学生員	○太田 航介
立命館大学理工学部	非会員	八木 悠斗
立命館大学 SR センター	非会員	中西 康次・太田 俊明
立命館大学理工学部	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。

そこで本研究は、これまで土木分野ではあまり用いられてはいないが、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方法によって分析することで試料の化学状態分析を行うことが可能である。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、試料の結晶性は問わない。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、XAFS で ASR による生成物の測定を試みた。

2. 実験概要

(1) ASR 劣化コンクリートから採取した粉末試料の測定

ここでは、ASR 劣化コンクリートを①湿式カッターで切断した断面と②加力により破壊したコンクリート片から試料を採取した。反応性骨材と非反応性骨材、そしてセメントペーストを削り取り、粉末化して試料とした。試料に用いた反応性骨材は北海道産の安山岩である。この際、ASR は反応性骨材表面で集中的に生じると考えられるため、表面近傍 (反応性表面) と内部 (反応性内部) とをそれぞれ分けて試料とした。また、ASR 発生前後での比較を行うため、未使用の反応性骨材 (反応性未使用) も粉末試料とし、全 5 種の試料を作製した。そして、骨材の SiO_2 がコンクリート中でアルカリと反応し、化学状態変化をしているならば、スペクトルに何らかの変化が見られると考え、反応性未使用と反応性表面及び内部での Si のスペクトルの変化を期待し、Si K 吸収端 XAFS 測定を行った。

(2) NaOH 水溶液と反応させた骨材粉末試料の測定

2. (1)において、実構造体から ASR による変化が生じている部分だけを取り出すことが困難なことや、XAFS 測定に使用する試料が微量なため骨材による個体差が大きいことが問題となった。そこで、骨材の粉末と NaOH 水溶液とを反応させることで、擬似的に ASR 発生環境を作り出し、新たに試料を作製した。今回は、試料を反応性骨材と標準試料の石英の粉末に絞って、それぞれを 1 mol/L の NaOH 水溶液に 40°C 下で 7 日間浸漬し、十分に反応させた。石英を標準試料としたのは、より純粋な SiO_2 系の化合物であり、骨材よりも反応前後での変化が明確に見られることを期待したからである。ここで、XAFS 測定の感度を上げることと同時に、データ間のバラつきを小さくするために試料の粒径を 20 μm ~ 40 μm に揃えた。そして、NaOH 水溶液浸漬前後の試料の Si K 吸収端 XAFS 測定を行うことでスペクトルにどのような変化があるかを調べた。

3. XAFS 測定結果

(1) ASR 劣化コンクリートから採取した粉末試料の測定

今回の測定では反応性未使用と反応性表面及び内部で、ピーク位置やスペクトル形状に大きな違いは見られず（図1）、ASRによって骨材に変化が起こったという結果が得られなかった。これは、骨材とセメントペーストとの界面付近で特にASRが生じていると考えられるが、測定に用いた試料にはASRがほとんど発生していない部分も含まれていたため、ASR発生前後の骨材の変化を測定することができなかったものと考えられる。このような結果は、異なる試料採取方法を用いた場合も同様であった。

(2) NaOH 水溶液と反応させた骨材粉末試料の測定

3. (1)の ASR 劣化コンクリートから採取した試料の XAFS 測定結果

（図1）と同様、いずれも NaOH 水溶液浸漬前後においてスペクトル形状に変化は見られなかった（図

2）。しかし、本測定に先立ち JIS A 1145（化学法）及び 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、試料とアルカリが反応していないとは考え難い。したがって、アルカリと反応してできた生成物は反応性骨材試料表面にはほとんど残らずに、NaOH 水溶液中に拡散したと考えた。そこで、試料を浸漬させた NaOH 水溶液の上澄み液をそれぞれ取り出し、XAFS 測定を行った。この結果、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）。さらに、得られたスペクトルが反応生成物ではなく、溶液に浮遊した粉末を反映している可能性を否定するため、図2の石英のスペクトルと比較した結果、明らかに石英とは異なる SiO₂ のスペクトルが得られた。したがって、SiO₂ でありながら水溶性を示すことから、この反応生成物は水ガラス的な水溶性シリカゲルであることが考えられる。これらの結果より、疑似的な ASR 発生環境である NaOH 水溶液中において、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分かり、XAFS 測定を用いることで、生成物のスペクトルを得ることに成功した。

4. 結論

(1) 反応性骨材そのものを測定するのではなく、反応生成物が溶出した NaOH 水溶液を測定することで、XAFS 測定により ASR 発生要因となる生成物の存在とその化学状態を明らかにできることがわかった。

(2) 今回は NaOH 水溶液を用いたが、今後はセメントからアルカリ分を溶出させた水溶液を用いるなどして、よりコンクリート内の環境に近づけて、同様の測定を行っていきたいと考えている。

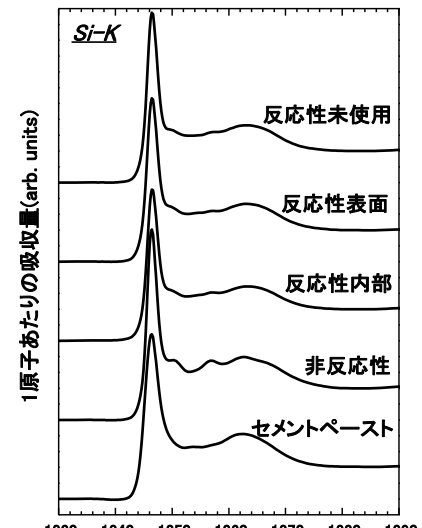


図1. ASR 反応前後の骨材と標準試料の Si K 吸収端 XAFS スペクトル。

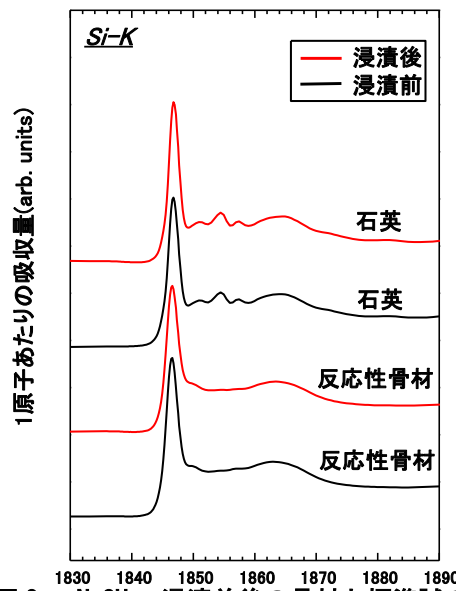


図2. NaOHaq 浸漬前後の骨材と標準試料の Si K 吸収端 XAFS スペクトル。

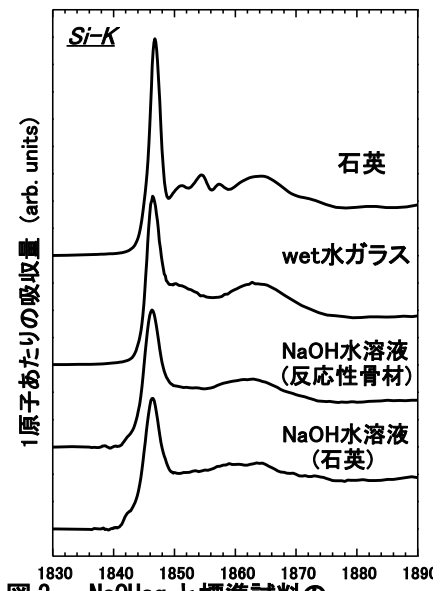


図3. NaOHaq と標準試料の Si K 吸収端 XAFS スペクトル。