

ASR の発生環境および生成物に関する放射光分析

Chemical State Analysis of Alkali Silica Gel
By Using Soft X-ray XAFS

水田 真紀^a, 吉田 貴彦^b, 石橋 翔太^a, 中西 康次^c, 太田 俊明^c, 児島 孝之^a
Maki Mizuta^a, Takahiko Yoshida^b, Shota Ishibashi^a, Koji Nakanishi^c, Toshiaki Ohta^c
and Takayuki Kojima^a

^a立命館大学工学部, ^b立命館大学大学院理工学研究科, ^c立命館大学 SR センター
^aCollege of Science and Engineering, Ritsumeikan University, ^aGraduate School of Science and Engineering,
Ritsumeikan University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

アルカリシリカ反応 (ASR) は骨材中のシリカがセメント由来のアルカリによって溶解・変化する現象として知られている。そして、その生成物には膨張性があることから、コンクリートにひび割れを発生させ、その結果、構造上の重大な欠陥となる場合がある。ASRの膨張メカニズムに関して、様々な実験的アプローチによる解明が試みられてきたが、統一された見解はまだない[1,2]。そこで本研究は、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。

The Alkali-Silica Reaction (ASR) is known as a reaction which occurs in concrete between the highly alkaline cement paste and reactive silica aggregates and causes serious expansion and cracking in concrete, resulting in critical structural problems. This ASR has been studied intensively with various experimental approaches and several mechanisms have been proposed so far [1,2]. However, the detailed microscopic mechanism has not been clarified yet. We investigated the ASR by using the X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) spectroscopy, which is a unique technique to reveal the local structure around an x-ray absorbing atom and can be applied to amorphous samples as in the present case.

Keywords: ASR, Alkali Silica Gel, XAFS, Si K-XANES

背景と研究目的: アルカリシリカ反応 (以下、ASR) はコンクリートの劣化原因の一つで、コンクリートに含まれるアルカリが骨材中のシリカと反応し、これにより生成したASRゲルが吸水・膨張してコンクリート内の内圧が上昇し、コンクリートにひび割れが生じる現象である。ASRは問題化した1980年代から様々な研究・分析がされてきたが、反応性に関するものが圧倒的に多く、その詳細なメカニズムは未だ解明されていない。その原因はASR生成物を非変質、含水状態で直接的に観察できる手法が限られているためであると考えられる。例えば、EPMAや電子顕微鏡観察は真空条件下で行われるので含水状態が維持されず、ASRゲルが生成された状態を直接的に分析しているとは言い難い。また、X線回析では、アモルファス構造のような非結晶試料の分析は難しい。

そこで本研究は ASR による生成物を脱水したり、変質させたりすることなく、化学状態を明らかにすることを目的とし、X線吸収分光法を行った。

実験: コンクリート内で生じるASR生成物の状態を維持したまま取り出すことは困難である。したがって、本実験ではASR発生時に起こりうる化学反応をコンクリート外で疑似的に再現し、試料を作製した。

(1) セメントブロックを作製し、これを2か月程度水に浸して上澄み (セメントアルカリ水溶液) を取る。

(2) 成分の平均化を目的とし、反応性骨材を段階的に粉末化した。クラッシュャーで反応性骨材を細かくし、さらに乳鉢ですり潰し、最終的に40 μm、20 μmのマイクロメッシュ

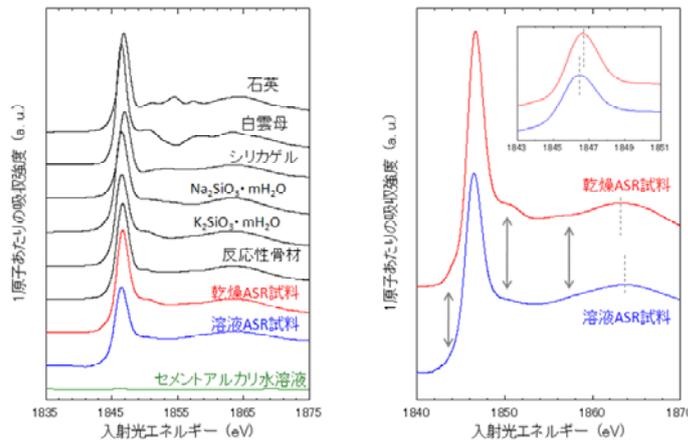


Fig.1. Observed Si K-edge XANES Spectra

ユのふるいにかき、20 ~ 40 μ m程度の粉末を集めた。化学法では150~300 μ m程度の粒径に揃えるが、本実験ではXAFS測定時のチャージアップを軽減するため、また、溶液との反応性を高めるため、より細かい粒径にした。

(3) (1)で作製したセメントアルカリ水溶液60mlと、(2)で作製した反応性骨材粉末1.5gをステンレス製の容器で混合した。長期保存による溶液の乾燥を防ぐためステンレスの蓋をした。この試料を容器ごと恒温恒湿槽に入れ、温度を40 $^{\circ}$ Cに保って60日間静置した。

これらの作業により得られた水溶液の上澄みを掬ったものを溶液ASR試料、溶液ASR試料を乾燥させたものを乾燥ASR試料と名付け、立命館大学SRセンター BL-10にてSi K吸収端XAFS測定を行い、ASR生成物の化学状態分析を行った。

結果および考察： 図1の左図に観測されたASR試料と比較試料のSi K吸収端XAFSスペクトルを示す。溶液ASR試料・乾燥ASR試料のどちらのスペクトルも、比較試料と同じであるSiO₂型である事が分かった。また、同条件で測定したセメントアルカリ水溶液からはSiが検出されなかったため、両ASR試料中のSiはASRによる生成物であると判断した。

図1の右図は両ASR試料のスペクトルを拡大したものであり、両者を比較すると様々な点に僅かな違いがあることが分かった。吸収端付近の最も大きなピークは溶液ASR試料に比べ乾燥ASR試料ではわずかに高エネルギー側にシフトしており、これはSi-O間距離が乾燥ASR試料の方が短いことを表し

ている。その他、図中に矢印で示す箇所へのピークの現れ方が両試料で異なり、これはSi-Oの外側の構造が両試料で異なることを意味している。以上の測定結果から、同じASR生成物でも含水状態にある場合と乾燥状態にある場合ではその化学状態が異なること、つまり別の物質であることがわかった。

まとめ： 疑似的にASR環境を再現して作製したASR試料を含水状態のままX線吸収分光(XAFS)法で測定した。その結果、含水状態と乾燥状態でASR生成物の化学状態が変質することがわかり、他の測定方法によって観察されているASR生成物の多くは真のASR生成物とは異なったものを観察していることがわかった。

参考文献

- [1] Ichikawa T. and Miura M. (2007) Modified model of alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research, 37, 1291-1297
- [2] K.Hayashi, K.Kono and K.Yamada, Proceedings of the Concrete Structure Scenarios, JSMS、Vol.8、pp.167-172、2008

論文・学会等発表 (予定)

- [1] M.Mizuta, K.Ooda, K.Nakanishi, T.Ohta, T.Kojima ; The 2nd International Conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites (論文)