

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02214

研究課題名(和文) ラマン分光法を用いた骨材のASR反応性およびASR残存膨張量の評価方法の開発

研究課題名(英文) Evaluation method of ASR reactivity of aggregate and remained expansion by Raman spectroscopy

研究代表者

山本 貴士 (Yamamoto, Takashi)

京都大学・経営管理研究部・教授

研究者番号：70335199

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、骨材のASR反応性を迅速かつ簡易に測定できる手法としてラマン分光法に着目し、骨材の反応性や残存膨張量を評価する手法の確立を目的としている。これまでの検討により、ASR反応生成物が吸水膨張しないことや反応性骨材の吸水膨張量が大きいことも確認されていることから、ASRとは骨材から溶出したシリカが空隙を充填し、骨材の吸水膨張を緩和できなくなることで生じる可能性があると考えられる。また、溶出しやすい骨材のラマンスペクトルは非架橋Si-Oに起因すると考えられる低波数側の蛍光が強く、吸水膨張しやすい骨材はガラスの蛍光が強いことも分かってきた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ASRのメカニズムや反応性骨材についてはこれまでも様々な検討がなされており、ASRの抑制に関しても一定の成果は得られている。しかし、コンクリート用骨材には、多種多様な岩種が用いられており、既存の骨材反応性試験のもとでこれまで反応性を持たないとされていた骨材で、遅延膨張性と考えられる膨張およびひび割れを発生した例も報告されている。ASRの発生メカニズムを明らかにし、骨材のASR反応性を的確に評価する技術を確立することは、コンクリート構造物の長寿命化に貢献するものであり、社会的意義も大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we focus on Raman spectroscopy as a method that can quickly and easily measure the ASR reactivity of aggregates, and aim to establish a method for evaluating the ASR reactivity of aggregates and the amount of remaining expansion. Since it has been confirmed that the ASR reaction product does not expand due to water absorption and the amount of water absorption expansion of the reactive aggregate itself is large, ASR is considered to be caused by silica dissolved from the aggregate filling voids and not being able to mitigate expansion due to water absorption of the aggregate. In addition, it has been found that the Raman spectrum of aggregates that are easy to dissolve has strong fluorescence caused by non-crosslinked Si-O in the low wave number side, and that are easy to expand due to water absorption has strong fluorescence of glass.

研究分野：土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：ASR 反応性骨材 ラマン分光分析

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

アルカリシリカ反応（以下、ASR）が生じると、反応生成物の吸水膨張に伴うひび割れが生じるだけでなく、鉄筋破断なども報告されており、コンクリート構造物の抱える深刻な課題のひとつであると言える。ASRに伴うコンクリート構造物の劣化に対しては、これまでの無害骨材の使用、低アルカリ型や混合セメントの使用、あるいは総アルカリ量の規制といった対策により、ある一定の効果が得られてきている。しかし、既存の骨材反応性試験のもとでこれまで反応性を持たないとされていた骨材で、遅延膨張性と考えられる膨張およびひび割れを発生した例も報告されており、我が国の多様な骨材特性を考えると、過酷化かつ長期化する供用条件のもとでは、ASR発生のリスクは高いと考えられる。骨材のASRの反応性を確認する手法として、偏光顕微鏡観察や粉末X線回折技術を用いた岩石学的試験やあるいは実配合コンクリートでの促進試験などが行われており、残存膨張量はコアを採取して促進試験を行い確認されている。しかし、いずれの手法も労力や時間、費用を要するため、より迅速かつ簡易な手法が望まれている。

### 2. 研究の目的

迅速かつ簡易な手法としてラマン分光法に着目してこれまでに反応性骨材である安山岩と普通骨材の比較や反応生成物のラマン分光特性などの評価を行っており、結晶質石英のピークとガラスのピークの強度比を用いて骨材の反応性を評価できる可能性があることが分かった。そのため、本研究課題では、石英のピークとガラスのピーク強度比を用いて反応性を定量評価できるか検討することを目的としている。

また、ASRを生じた構造物において、ASRがまだ進行するのか、あるいは収束しているのかにより、対策が大きく異なってくる。そのため、現場で簡易に残存膨張量を評価できれば、すぐに対策を行うことができるようになる。反応生成物は反応の進行とともに増加するものであるため、反応生成物が明らかになれば、その生成量をラマン分光法により評価することで反応の程度を評価できるか検討することも目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、ラマン分光分析を用いて骨材のASR反応性および残存膨張量を評価する手法を開発することを目的としている。骨材の反応性については結晶質石英と非晶質のガラスのピーク強度比で評価できる可能性がある。そこで、石英とガラスのピーク強度比を測定した後にNaOH水溶液中で溶出試験を行い、石英とガラスのピーク強度比とSiO<sub>2</sub>の溶出量の関係について検討を行う。溶出量の評価には高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP発光分光）を用いることとする。

残存膨張量の評価については、まずは反応生成物に関する検討を行う。具体的には、生成物がSiO<sub>2</sub>量とNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>量などにより異なる可能性があるため、SiO<sub>2</sub>量を固定してNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>量（モル比）を変化させて生じた生成物の評価をラマン分光分析により行うこととする。さらに実構造物における生成物の評価をラマン分光分析により行い、生成環境を分類するとともに、ひび割れ解析を援用して反応生成物と膨張発現メカニズムの関係についても検討する。

### 4. 研究成果

これまで行ってきた検討において、ASR反応生成物に関しても分析を行っており、その結果Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>も確認されているものの、反応生成物の大部分が炭酸カルシウムであることが確認された。そこで、実構造物と促進試験の反応生成物の違いを検討するために、実構造物から採取



(a) 構造物 A



(b) 構造物 B

図-1 採取したコアの断面

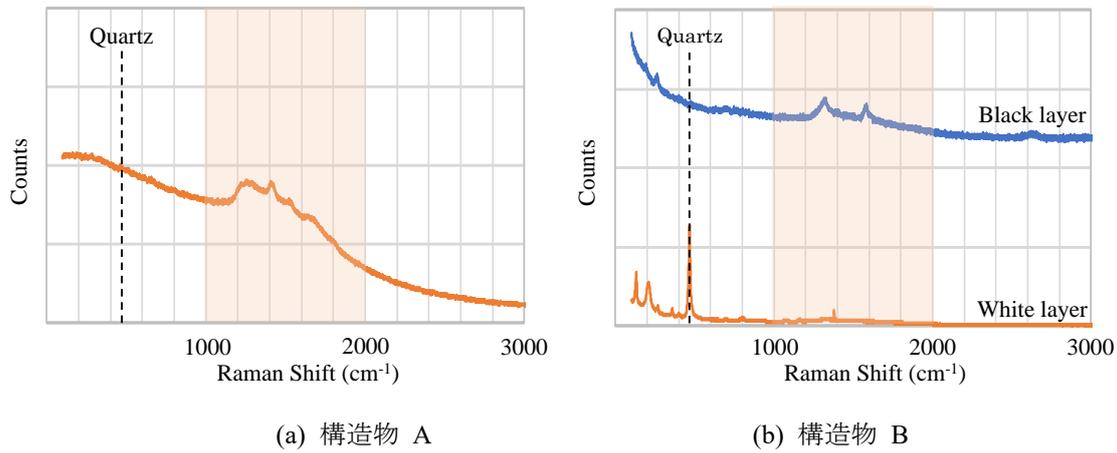


図-2 それぞれの骨材のラマンスペクトル

したコアを用いて反応生成物の分析を行った。構造物 A は、1991 年に建設され、2017 年に ASR が確認された道路橋で、構造物 B は 1975 年に建設され、2000 年に ASR による劣化が顕在化した鉄道橋である。それぞれのコアの断面の様子を図-1 に示す。図を見ると、構造物 A と異なり、構造物 B の骨材には独特な縞模様が確認できる。それぞれの骨材のラマンスペクトルを図-2 に示す。構造物 A の骨材は石英が確認されず、2000~1000cm<sup>-1</sup>にガラスのピークが確認でき、安山岩に近いラマンスペクトルであった。一方、構造物 B の骨材は黒い層と白い層で組成が異なっており、黒い層は石英が確認できずガラス相が確認できるが、ガラスのスペクトル形状が安産岩や構造物 A とは異なっていた。また白い層にはガラスが確認できず石英のピークが確認された。

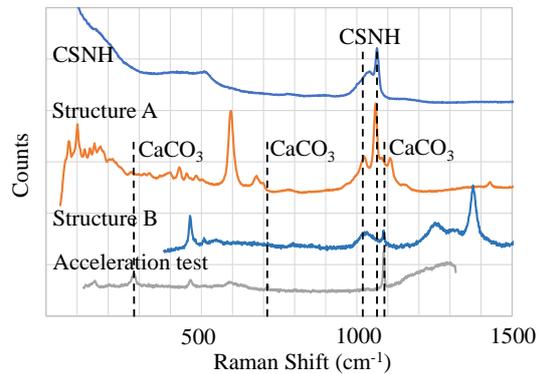


図-3 反応生成物の比較

表-1 反応生成物の比較

| Component         | Structure A | Acceleration test |
|-------------------|-------------|-------------------|
| Paste             | 20.0%       | 5.4%              |
| Quartz            | 32.4%       | 36.9%             |
| CSNH              | 47.0%       | 9.3%              |
| CaCO <sub>3</sub> | 0.2%        | 47.4%             |

反応生成物のラマンスペクトルを図-3 に示す。図中には比較のため、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>と水酸化カルシウムを用いて合成した CSNH と促進膨張試験の反応生成物のラマンスペクトルも載せている。構造物 A では 1026cm<sup>-1</sup>および 1060cm<sup>-1</sup>の CSNH の 2 本のピークが確認でき、炭酸カルシウムは確認されなかった。一方で、構造物 B では 1060cm<sup>-1</sup>のピークが確認できず、炭酸カルシウムのピークが確認された。また、促進膨張試験では CSNH のピークはほとんどなく、炭酸カルシウムのピークが強く現れている。構造物 A と促進膨張試験の反応生成物を比較すると、表-1 に示すように、CSNH と炭酸カルシウムの量が大きく異なることが分かる。Quartz は細骨材由来であると推察される。

この違いがなぜ生じたのかを検討するために、様々な条件の下で合成した CSNH のラマンスペクトルを検討することとした。CSNH の合には、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>と水酸化カルシウムを用いて行い、実験要因は、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>の SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比(モル比で 2.1, 3.19 および 3.75) および CSNH の SiO<sub>2</sub>/CaO 比(モル比で 21.8, 29.1, 43.6 および 87.2)。それぞれの SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比と SiO<sub>2</sub>/CaO 比の組み合わせ、計 12 試料に対して検討を行っている。得られた CSNH のラマンスペクトルを図-4 に示す。図を見ると分かるように、いずれの SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比でも SiO<sub>2</sub>/CaO 比の影響は見られなかった。一方で、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比が大きくなるにつれて 1026cm<sup>-1</sup>および 1060cm<sup>-1</sup>の CSNH の 2 本のピークのうち 1026cm<sup>-1</sup>のピークが小さくなることが確認された。したがって、Ca<sup>2+</sup>が十分に存在するコンクリート中において、ASR の反応生成の性質は主に SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比に影響されるものと考えられる。SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比の違いによる CSNH の外観の違いを図-5 に示す。SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比が大きくなるほど速く硬化することが確認された。また、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比 2.1 では CSNH は硬化せず、水に可溶性であった。一方で硬化した CSNH に水を作用させたところ、吸水しないことが確認された。この CSNH の性質の違いは Ca<sup>2+</sup>の取込みやすさの違いによると推察される。SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比が大きいと Ca<sup>2+</sup>を取込んで硬化しやすくなり、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比が小さ

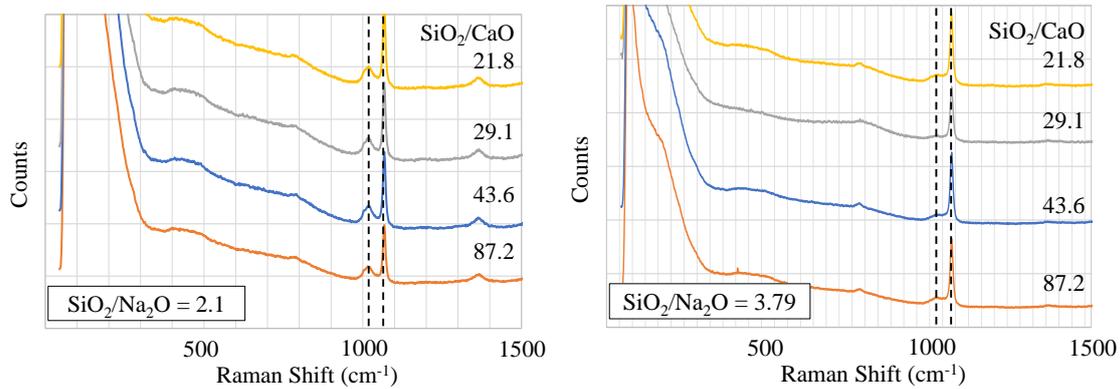


図-4 合成したCSNHのラマンスペクトル

い、つまり相対的にNa量が多いとCa<sup>2+</sup>を取込みにくくなると考えられる。このことから、1026cm<sup>-1</sup>のピークはCa<sup>2+</sup>が不十分なCSNHであり、1060cm<sup>-1</sup>のピークがCa<sup>2+</sup>を十分に取込んだCSNHであると考えられる。

炭酸カルシウムが確認された構造物Bでは、1026cm<sup>-1</sup>のピークのみ確認されており、相対的にNa量が多く、Ca<sup>2+</sup>を取込みにくかったため、余剰なCa<sup>2+</sup>が存在しており、空気に触れて炭酸化したものと考えられる。また、促進膨張試験ではCSNHのピークがほとんど確認できないことから、ほとんどCa<sup>2+</sup>が取込まれずNa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>がCSNHになれなかった可能性があると考えられる。次に、骨材の反応性評価をするために、結晶質の石英で構成されている標準砂と石英が含まれていない安山岩の配合割合を変えてラマンスペクトルとシリカ溶出量の関係について検討を行った。0.1mol/LのNaOH水溶液中で溶出試験を行った結果を図-6に示す。図を見ると、反応性骨材である安山岩よりも標準砂の方が、シリカ溶出量が多く、標準砂100%で最も溶出量が多くなっていることが分かる。標準砂で溶出量が多くなった理由を調べるために、溶出前後でのラマンスペクトルの比較を行った。その結果、標準砂の低波数側の左肩上がりのバックグラウンドが蛍光であり、蛍光が減少していることが確認された。蛍光に着目して再分析を行った結果を図-7に示す。図に示す通り、610nm付近をトップとする蛍光が溶出試験後に減少していることが確認できる。610nm付近をトップとする蛍光はnon-bridging Si-Oと考えられ、シリカの溶出のしやすさにはSiO<sub>2</sub>の結晶性ではなく、SiO<sub>2</sub>鎖の末端が多く存在している方が溶出しやすいたことが明らかになった。

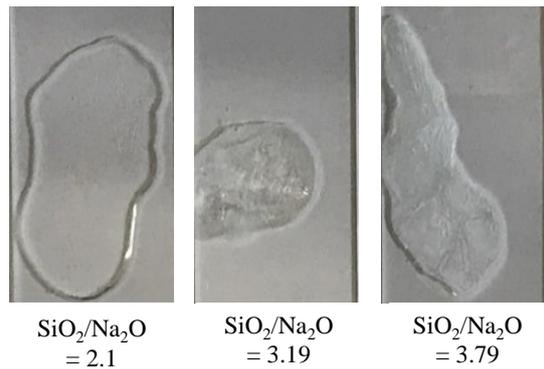


図-5 合成したCSNHの外観

以上の結果から、反応生成物の性質がSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O比で決まることや、骨材の溶出のしやすさ

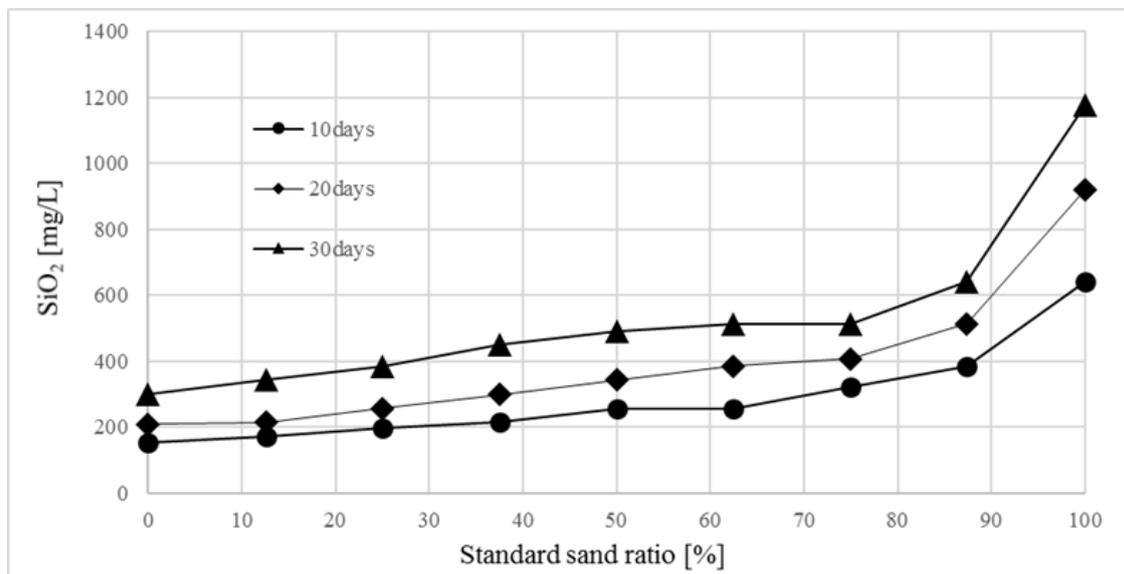


図-6 溶出試験の結果

が蛍光強度で評価できる可能性が示された。一方で、反応生成物である CSNH が吸水膨張しないことや、反応性骨材とされる安山岩の溶出性が小さいことも確認された。このことから、ASR における膨張は反応性骨材が原因であり、反応生成物が微小な空隙を充填することで骨材の膨張を緩和できなくなってひび割れが生じる可能性があると考えられる。

そこで、安山岩と標準砂の吸水膨張試験を行い、体積および重量の変化について検討したその結果、石英や石灰岩ではほとんど吸水せず収縮しているのに対して、安山岩では体積も重量も変化が大きく 1.0% を超えていることが分かった。以上の結果から、ASR の膨張が骨材の吸水膨張により生じている可能性が高いと考えられる。

次に、反応生成物が実際に空隙を充填しているか確認するために、促進膨張試験を行った試料に対して X 線 CT 撮影を行い、生成物の分布状況を確認した。その結果を図-8 に示す。図中着色されている箇所が反応生成物である。図を見ると、面全体に反応生成物が分布しており、一部空隙内を充填している様子も確認できる。また、ひび割れは粗骨材周りに多く確認できる。この試験体では細骨材として標準砂が、粗骨材として安山岩が用いられているが、先の検討結果と合わせると、標準砂からシリカが溶出し、試料内の空隙を充填し、粗骨材の吸水膨張を緩和できなくなって粗骨材周りからひび割れが進展したものと推察される。

ひび割れの進展の様子をより明確にするために、X 線 CT 像の DIC による評価を行った。

その結果を図-9 に示す。図は変位場の変化を表している。促進膨張試験開始 1 週目では安山岩を中心に全体がわずかに膨らむ方向に変位場が生じているが、2 週目には大きな変位場が生じて、この直後に粗骨材周りにひび割れの発生が確認されている。ひび割れが発生することで変位場に偏芯が生じ、ひび割れを拡大する方向に変位ベクトルが変化していることが分かる。この変位場の変化は粗骨材を膨張させた時の XFEM 解析結果とも一致しており、粗骨材が膨張の起点になっていると考えられる。

以上の結果から、ASR による膨張は、溶出しやすい骨材と吸水膨張しやすい骨材の相互作用であると考えられ、結晶質が少なくガラス質の多い骨材が吸水膨張の原因になっていると思われる。したがって、ガラス質の骨材の使用を避ければ ASR による膨張を抑制できると考えられる。吸水膨張性の骨材かどうかは、ラマンスペクトルにより評価できる可能性が高いと考えられる。

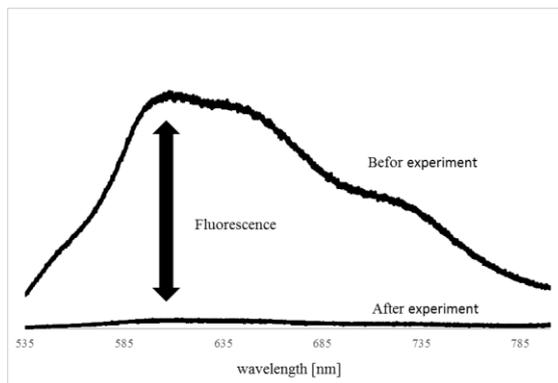


図-7 溶出前後での蛍光の変化

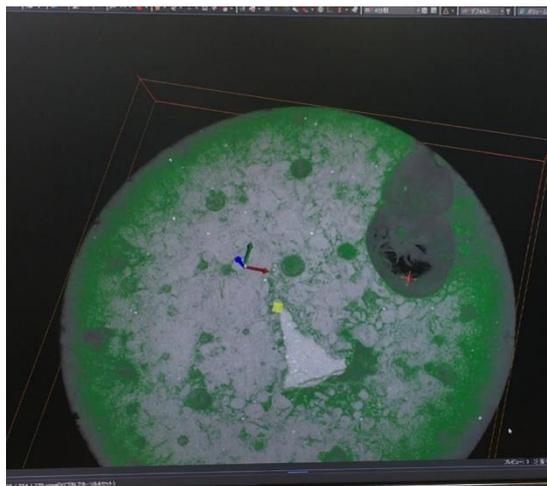


図-8 X 線 CT による生成物の分布状況

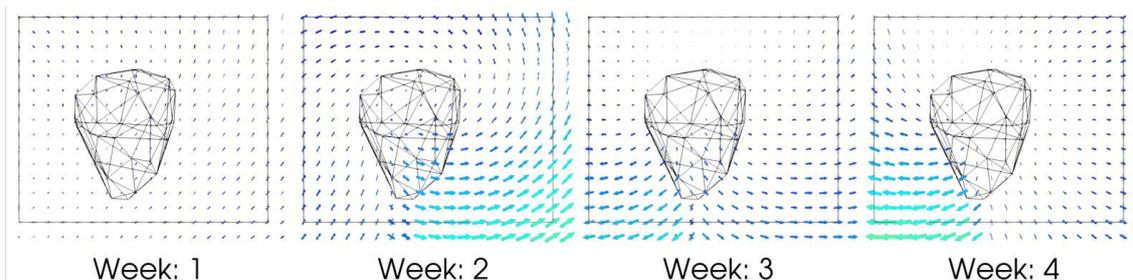


図-9 ASR 進展過程に伴う変位場の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yohei HAMURA  |
| 2. 発表標題<br>Basic Study on Reaction Products in ASR with Raman Spectroscopy |
| 3. 学会等名<br>fib Symposium 2019 (国際学会)                                       |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yohei HAMURA  |
| 2. 発表標題<br>Evaluation of ASR Reactivity of Aggregate by Raman Spectroscopy |
| 3. 学会等名<br>Conmat 20 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>羽村陽平                                     |
| 2. 発表標題<br>アルカリ溶液中における骨材からのシリカ溶出挙動に与える影響要因に関する基礎的研究 |
| 3. 学会等名<br>コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集             |
| 4. 発表年<br>2021年                                     |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                    | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                  | 備考 |
|-------|--|--|----|
| 研究分担者 | 三浦 泰人<br><br>(Miura Taito)<br><br>(10718688) | 名古屋大学・工学研究科・准教授<br><br><br><br>(13901) |    |

6. 研究組織（つづき）

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                      | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                   | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 上田 尚史<br><br>(Ueda Naoshi)<br><br>(20422785)   | 関西大学・環境都市工学部・准教授<br><br><br><br>(34416) |    |
| 研究分担者 | 高谷 哲<br><br>(Takaya Satoshi)<br><br>(40554209) | 京都大学・工学研究科・助教<br><br><br><br>(14301)    |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|         |         |