論文　ゲルフルオレッセンス法によるASRゲルの観察条件に関する一考察

五十嵐　豪[*1]・山田　一夫[*2]・小川　彰一[*3]

要旨：本検討では，ゲルフルオレッセンス法によるコンクリート内のASRゲルの分布の観察および定量化する手法の実用化に向けた基礎的検討として，促進コンクリートプリズム試験後のコンクリートプリズムを用いて，ゲルフルオレッセンス法によるASRゲルの観察条件について実験を行った。その結果，湿式切断・研磨から数日後の切断・研磨面の観察と割裂面の観察をそれぞれ行うことで，反応性骨材中のASRゲルとモルタルマトリクス内のASRゲルを分離して観察できることが明らかとなった。

キーワード：アルカリシリカゲル（ASRゲル），ゲルフルオレッセンス法，反応性骨材，湿式研磨，診断

1. はじめに

コンクリートの劣化現象の一つであるアルカリシリカ反応（ASR）は構造物にひび割れ等を発生し，ASRによる膨張が大きい場合には構造物中の鉄筋が破断することも指摘されている。JISでは，化学法やモルタルバー法によるアルカリ骨材反応の確認が行われてきた。しかし，ASRは非常に複雑な反応であるため，上記手法では判定が困難な場合がある。加えて，ペシマム現象，遅延膨張性骨材の反応性，骨材の寸法効果，混和材のASR抑制効果などを検討するために，佐川らは，モルタルによる骨材試験ではなく，アルカリ溶液を含浸させた不織布によるラッピングを施したコンクリート角柱試験体（コンクリートプリズム）を用いた配（調）合試験を提案し[1),2)]，JCIで規準化の活動もある。

上記の試験法により，ASRに及ぼす種々の影響を検出できることが示されたが，試験における膨張の原因である試験中のアルカリシリカゲル（以下，ASRゲルと表記する。）の量およびその性質が高温促進環境によってどのような影響を受けているかは明らかにされていない。一方，参納らによって提案されたゲルフルオレッセンス法によるASRゲルの蛍光観察法[3)]は，簡易な手順であり，かつ ASR ゲルの分布が簡易に判別できる画像の取得が可能である。また，同観察法に用いるASRゲル呈色試薬は，既往の蛍光観察法に用いられていた酢酸ウラニル試薬とは異なり[4)]，国際規制物資に該当せず，汎用性が高い。

上記の観点から本検討では，ASRゲルの分布の観察および定量化する手法の実用化に向けた基礎的検討として，促進コンクリートプリズム試験後の試験体を用いて，ゲルフルオレッセンス法による ASR ゲルの観察条件に及ぼすいくつかの因子の影響について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 促進コンクリートプリズム試験（CPT）の概要[1),2)]

本検討に用いた試験体は，急速膨張性骨材を用いた**表－1**に示す配（調）合で作製されたコンクリートであり，温度60°C，アルカリ総量5.5kg/m^{3}のASR促進環境での促進コンクリートプリズム試験（以下，CPTと記載する。）終了後，20°Cの恒温室で約半年間保管されていたものを用いた。CPTの手順および試験結果は既報のとおりであり，概要を以下に示す[1),2)]。試験体は，100×100×400mmであり，打設後，20±2°Cに保たれた恒温室で24時間養生を行い，その後脱型を行った。脱型後，20±2°C の水中に供試体を浸漬し，30±5 分間給水させた後，供試体長さを測定し，基長とした。測定後にあらかじめ50gのアルカリ水溶液を含浸させた不織布2枚で供試体を覆い，ラップフィルムおよびビニール袋で密閉した。アルカリ水溶液の濃度は，細孔溶液中のアルカリ濃度と同様になるよう，NaOH 水溶液を用いて調節した。測定の際は，底部に水を張った密閉できるステンレス製の格納容器に立てて格納した。養生は，60°Cの恒温槽にて行い，促進期間2, 5, 10, 15, 20, 26週で格納容器を養生槽から取り出し，供試体長さを測定した。また，長さ測定後も不織布は継続して使用し，含浸量が50gになるよう水道水を添加して調節を行った。26週の促進後は，不織布，ラップ

表－1　コンクリートの配（調）合（単位: kg/m^3）[2)]

試験体番号	OPC	W	S	G_R	G_N
No. 1	320	160	842	303	708
No. 5	320	160	842	963	0

OPC: 普通ポルトランドセメント，W: 上水，S: 石灰石砕砂(非反応性)，G_R: 安山岩砕石(反応性)，G_N: 石灰石砕石(非反応性)

*1 東北大学　大学院工学研究科都市・建築学専攻　助教　博士(工学)　(正会員)
*2 国立環境研究所　資源循環・廃棄物研究センター　主任研究員　博士(工学)　(正会員)
*3 太平洋コンサルタント　営業推進部　部長　博士(工学)　(正会員)

フィルムを取り外し，ビニール袋に密封して 20±2°C の恒温室で保管した。

2.2 ゲルフルオレッセンス法による断面観察

ゲルフルオレッセンス法を用いたコンクリート内部の ASR ゲルの観察は, 3 種類の条件について ASR ゲルの観察結果に及ぼす影響について明らかにするために行った。一つ目は，ASR ゲル呈色試薬の接触時間の影響であり，二つ目は，コンクリートプリズム切断後の保管期間の影響であり，三つ目は，コンクリートプリズム切断加工の影響である。以下に, それぞれの実験手順について示す。

(1) ASR ゲル呈色試薬の接触時間の影響

ASR ゲル呈色試薬の接触による ASR ゲルの呈色の様子の経時変化を観察するために，試薬の塗布直後から，インターバル撮影を行った。撮影対象は，前節で示した CPT 後に恒温室で保管されていた試験体（No. 5）[2)]を大型コンクリート切断機で湿式切断を行い，研磨材（SiC#400，SiC#800）で湿式研磨を行い，超音波洗浄機で表面を洗浄後，表面を十分な量の水で濡らしたままアクリル板に密着させた状態を維持し，PVDC 製フィルムで包み，1 週間恒温室で静置した後の試験片である。インターバル撮影は，暗室内で ASR ゲル呈色試薬（FAST 製，特許 5192432 号）を試験片の研磨された表面に塗布直後から，高性能デジタルカメラ（SONY 製 NEX-5N, 1610 万画素 APS-C サイズ CMOS センサー，レンズ: SEL16F28）を用いて行った。撮影条件は，暗室内の波長 254nm の UV ランプ（8W×2 本）下で絞り値: f/28， ISO 速度: ISO-100，露出時間: 30 秒とした。

接触時間による ASR ゲルの呈色が変化しなくなった後，乾燥による呈色の変化を確認するために，インターバル撮影を継続しつつドライヤーにより呈色の変化がなくなるまで乾燥を行った。

なお，インターバル撮影は，リモコンの手押しによるため，必ずしも一定間隔にはなっていない。実験結果においては，間引きせずに撮影したすべての写真を掲載している。

(2) コンクリートプリズム切断後の保管期間の影響

コンクリートプリズム切断後の断面内の ASR ゲルの分布の変化を観察するために，切断・研磨後から湿気箱内で保管した試験片を 1 日おきに取り出し，撮影を行った。撮影対象は，前節で示した保管中の試験体（No.1）[2)]を大型コンクリート切断機で湿式切断を行い，研磨材（SiC#400，SiC#800）で湿式研磨を行い，超音波洗浄機で表面を洗浄後，ロータリーポンプを用いてコンクリート探傷剤（マークテック製スーパーポラックス）を真空含浸させた後，恒温室内におかれた湿気箱内に静置された試験片である。湿気箱内の高湿環境を維持するために，湿気箱内のビーカーに入れた精製水へとチューブで高圧窒素を常に送り込みバブリングを行った。撮影は，暗室内で ASR ゲル呈色試薬（FAST 製，特許 5192432 号）を試験片表面に塗布してから 30 分後に，高性能デジタルカメラ（SONY 製 α7RII，4240 万画素 35mm フルサイズ CMOS センサー，レンズ： SEL30M35）を用いて行った。撮影条件は，暗室内の波長 254nm の UV ランプ（8W×2 本）下で絞り値: f/22， ISO 速度: ISO-1600，露出プログラム: 絞り優先とした。

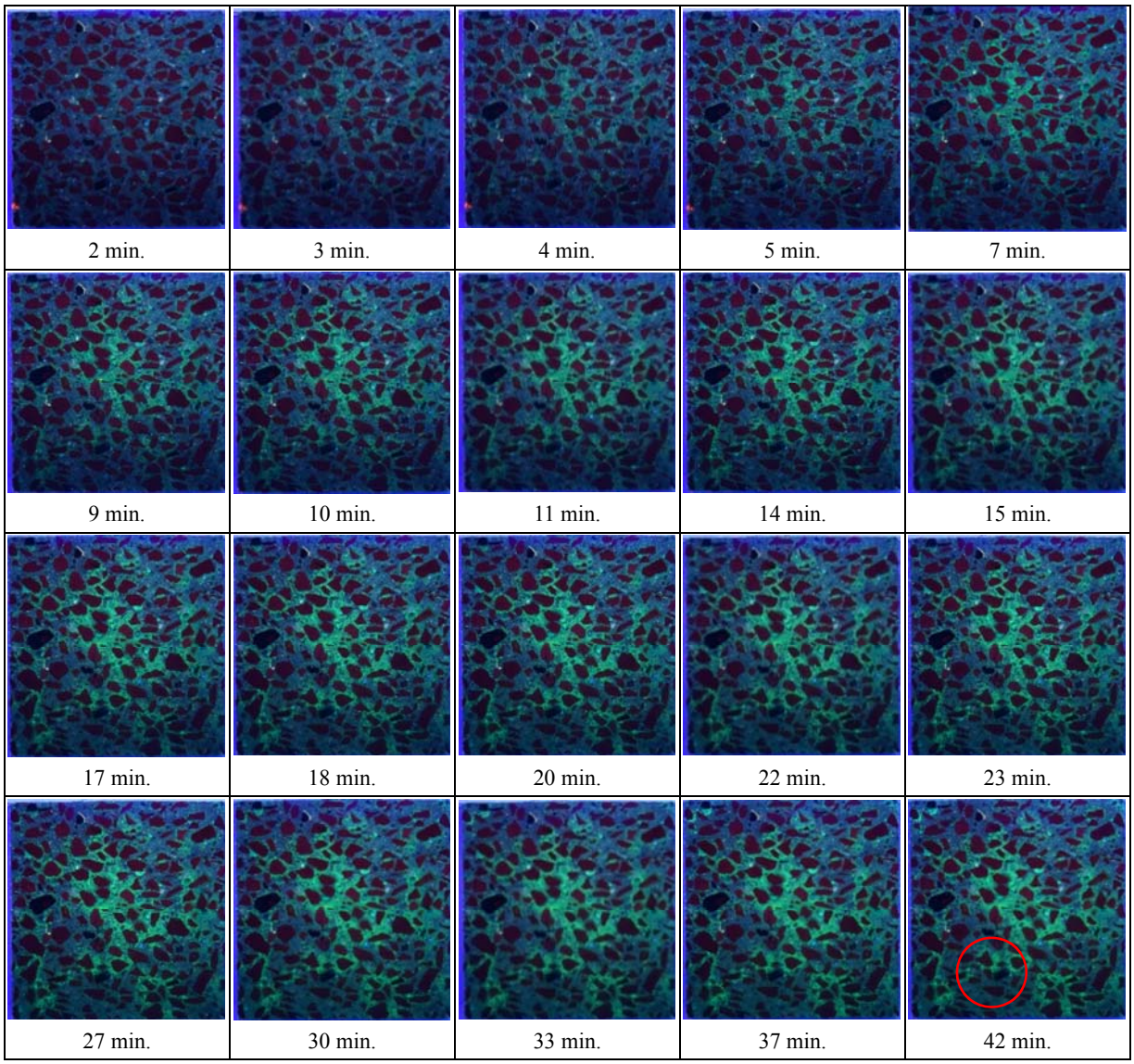
(3) コンクリートプリズム切断加工の影響

コンクリートプリズム切断加工自体による ASR ゲルの分布の変化について確認するために，割裂面に対して観察を行った。撮影対象は，前節で示した保管中の試験体（No.5）[2)]にロータリーポンプを用いて精製水を真空含浸させた後，たがねとハンマーで割裂させた面の細かい粉じんを流水で軽く流した試験片である。観察および撮影は，割裂後速やかに行った。試薬の塗布および撮影条件は，(2)項と同様にして行った。加えて，UV 光源下で観察されたモルタルマトリクス内の ASR ゲルの分布を明示化するために，画像解析により二値化を行った。

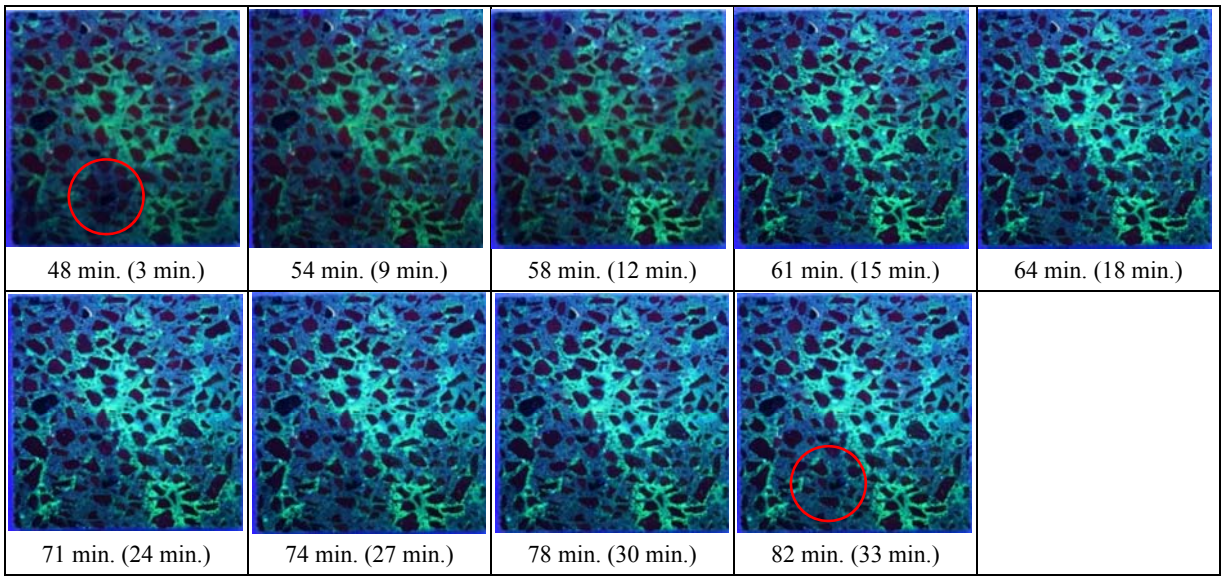
3. 実験結果および考察

図－1 にコンクリート研磨表面の ASR ゲルの呈色反応の接触時間による変化を示す。**図－1** に示されるように，接触時間が経つにつれて呈色反応が進む傾向が確認された。なお，本検討で用いた ASR ゲル呈色試薬の接触時間に関して，参納らは，5 分間，30 分間，1 時間の比較試験を行った結果，最適塗布時間が 5 分間であることを報告しており，本検討とは異なる見解を示している [3)]。このことについて考察するために，参納らの試験方法に着目すると，本検討とは異なり，異なる接触時間について比較する際に，いちど観察面を水洗してから再び試薬を塗布するという手順で行われている。このことから，参納らの手法では, 水洗の際に観察面表面の ASR ゲルが脱落してしまったことにより表面の呈色領域が減少したことで異なる見解に至ったと推察された。以上から，ゲルフルオレッセンス法による ASR ゲルの観察は，ASR 呈色試薬を塗布後，30 分よりも長く接触時間をおいてから行う必要があるといえる。

図－2 にコンクリート研磨表面の ASR ゲルの呈色反応の乾燥時間による変化を示す。図中には，ASR 呈色試薬の塗布からの時間と括弧内にドライヤーによる乾燥時間を表す。また，42 min.と 82 min.での取得画像の HSB ヒストグラムを**図－3** に示す。**図－2** に示されるように，ASR 呈色試薬の接触による呈色の面積の変化がみられなくなった後に乾燥を行っても, 新たに ASR ゲルの呈色の面積が増減する様子は明確には確認されなかった。しかし，一方で，試験片表面の中央下部付近に呈色が消失



図－1　ASR ゲルの呈色反応の浸漬時間による変化

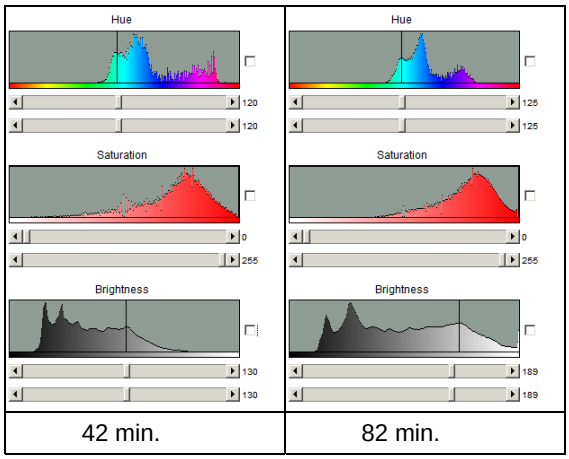


図－2　ASR ゲルの呈色反応の乾燥時間による変化

した領域がみられた(図中赤丸で囲まれた範囲)。これは，試験片表面に塗布されていた試薬が，ドライヤーの風によって呈色が消失した領域の周囲からその領域に流れたときに呈色の消失が生じていることが観察された。このことは，試薬の塗布後に水洗などの処理を行うことで，ASR ゲルの呈色の消失が生じる可能性を示すものであり，ASR 試薬を塗布した後に表面に残留した余剰な試薬は，低湿環境に保たれたデシケータ内での無風の状態で乾燥を行うことが推奨される。加えて，ASR ゲルの呈色の輝度を ASR の評価に用いる場合には，乾燥条件を統一しておくことも推奨される。

図－3 に着目すると，乾燥による HSB ヒストグラムの変化は，主には，輝度ヒストグラムにおいて ASR ゲルの呈色とみられる輝度の増加がみられるのみであった。色相ヒストグラムにおいては，全域において表面の水分による散乱と思われるノイズが低減されるのが確認できるが，ASR ゲルの呈色とみられるピークは若干のシフトしか確認されなかった。このことから，丁寧な乾燥は画像分析の精度の向上につながることが示唆された。

図－4 に湿潤保管によるコンクリート研磨表面への ASR ゲルの染み出しの様子を示す。図中の左列に可視光源下での写真を示し，右列に短波 UV 光源下での写真を示す。観察に用いた No. 1 試験体は，ペシマム配合であり可視光源下で黒っぽく見える粗骨材が反応性の安山岩砕石であり，白っぽく見える粗骨材が非反応性の石灰石砕石である。**図－4**（研磨 0 日後，UV 光）に示されるように，研磨直後においては，試験片表面右下にみられる気泡のくぼみのみの呈色しか観察されなかったのに対して，湿気箱内の保管期間の経過につれて，反応性骨材とモルタルマトリクスの境界付近の骨材表面から周囲に拡がるように，可視光においては，白色のゲルの増加，UV 光においては，緑色の呈色箇所が増加する傾向が確認された。この増加傾向は，可視光においては，試薬の塗布によりゲルの視認が困難であるが，UV 光においては，容易に視認が可能であり，湿気箱内ではおおよそ 1 週間で変化がみられなくなった。加えて，赤枠で囲った左上の反応性骨材からスポット状に現れた ASR ゲルの実体顕微鏡による写真を**図－5** に示す。この図からも明らかなように，**図－4** とともに**図－1** および**図－2** で観察されていた試験片表面に分布していた ASR ゲルは，もともとのコンクリート内での ASR ゲルの分布状況が観察されていたのではなく，湿式切断ないしは湿式研磨の工程で切断面に露出した反応性骨材内に存在していた ASR ゲルが吸水して膨潤し，試験片表面に拡がった様子が観察されていることを示す。これは，Katayama の研磨薄片の作製手順において ASR ゲルの溶脱を防ぐために，水を用いた湿式加工を行わないことと整合性がある[5]。言い換

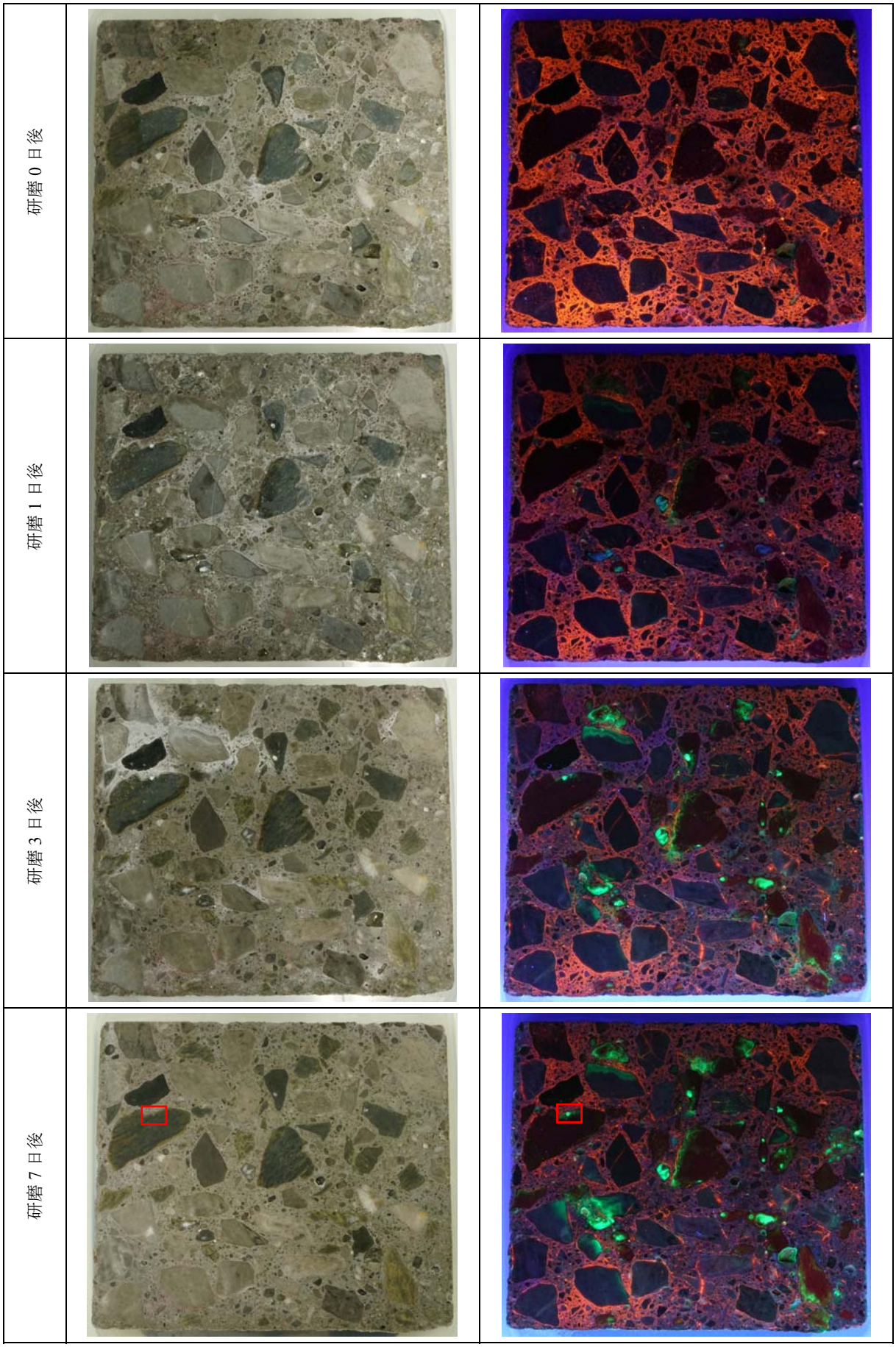


図－3　HSB ヒストグラム

えれば，**図－1**，2，4 でモルタルマトリクス表面に観察されていた ASR ゲルは，もともとモルタルマトリクス内に存在していたものではなく，周囲の反応性骨材が切断された後に，拡がってきたものである。

このことを踏まえて，割裂後，湿潤環境による保管をせずに，速やかに ASR ゲルを塗布して 30 分経過後のコンクリートプリズムの割裂面内の ASR ゲルの分布を**図－6** に示す。**図－6** に示されるように，割裂面のモルタルマトリクス全域に明確な呈色が生じていることが確認できる。特に，気泡部分には，ASR ゲルがたまっている様子が確認できる。一方で，粗骨材の破断面に着目すると，破断面のくぼみに沿って ASR ゲルの呈色がみられる。このことから，湿式切断・湿式研磨の工程によって，切断・研磨面に露出した反応性骨材内・モルタルマトリクス内ともに ASR ゲルは，すべて欠落していることが示された。骨材の破断面にみられる ASR ゲルは，**図－4** にみられる ASR ゲルよりも不明瞭であった。これは，骨材が，モルタルマトリクスと比較すると比表面積が小さく，表面が平滑な材料であるとみなせることから，ASR 試薬の塗布の際に，ASR ゲルがもとの表面にとどまらずにくぼみに流れてしまった可能性がある。このことから，破断面での ASR ゲルの観察は，モルタルマトリクスに存在していた ASR ゲルの観察のみに限定しておいた方がよいと示唆される。

上記の結果から，ゲルフルオレッセンス法によるコンクリート内部の ASR ゲルの観察手法を提案する。まず，コンクリート内部の反応性骨材内の ASR ゲルについては，2 パターン挙げられる。一つ目は，湿式切断・研磨を行った研磨面に水分を含ませた状態で，アクリル板などの平滑面を押し当てた状態で数日間の保管を行った後，ゲルフルオレッセンス法による観察を行う。二つ目は，湿式切断・研磨を行った研磨面に水分を含ませた状態で，湿気箱内で研磨面を水平に静置して数日間の保管を行った後，ゲルフルオレッセンス法による観察を行う。なお，



図－4　研磨表面の ASR ゲルの分布の経時変化(左: 可視光，右: UV 光)

異なる試験体の比較を行うには，加工から観察までの日数を統一することが重要と考えられる。一方で，コンクリート内部のモルタルマトリクス内の ASR ゲルについては，割裂直後に速やかにゲルフルオレッセンス法による観察を行う。

このように，異なる前処理による ASR ゲルの観察をそれぞれ行うことで, 反応性骨材内の ASR ゲルとモルタルマトリクス内の ASR ゲルを分離して観察することが可能となる。なお，モルタルマトリクス中の ASR ゲルを画像分析で定量するには，割裂面よりも平滑な切断面が望ましいと考えられるため，今後の課題として，乾式切断や乾式研磨，もしくは切削油や有機溶媒による湿式切断や湿式研磨を行った試験片を作製し，ゲルフルオレッセンス法による ASR ゲルの分布について観察を行い, モルタルマトリクス内の ASR ゲル観察の前処理としての適用性について確認を進める予定である。

4. まとめ

本検討では, CPT 後のコンクリートプリズムを用いて，ゲルフルオレッセンス法による ASR ゲルの観察条件について検討を行い，以下の知見が得られた。

(1) ASR ゲル呈色試薬は，試薬が観察面表面を流れないように水平を保った状態で，30 分よりも長く接触を行うのがよい。その後，観察面は流水などで洗浄せずに，余剰な試薬が表面を流れないように注意を払って，乾燥デシケータ内で乾燥を行うのがよい。

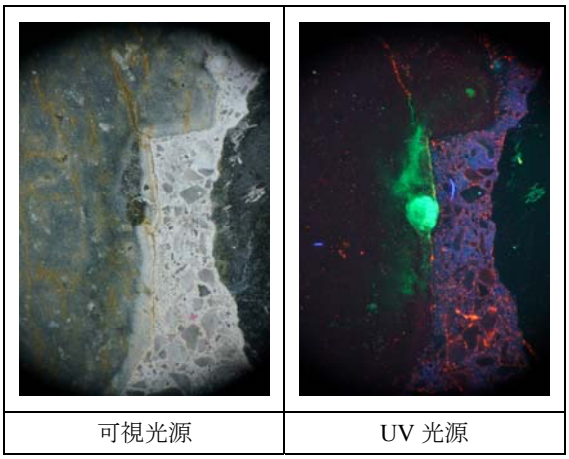
(2) 湿式切断・研磨の加工直後においては，切断・研磨面に露出した反応性骨材内・モルタルマトリクス内ともに ASR ゲルは，すべて欠落し，ASR ゲルが観察されないことが確認された。

(3) 湿式切断・研磨の加工後，湿潤状態を保持すると切断・研磨面に露出した反応性骨材中からゆっくりと切断・研磨表面に ASR ゲルが染み出し，周囲に拡がる様子が確認された。一方で，モルタルマトリクスからの ASR ゲルの染み出しは確認されなかった。

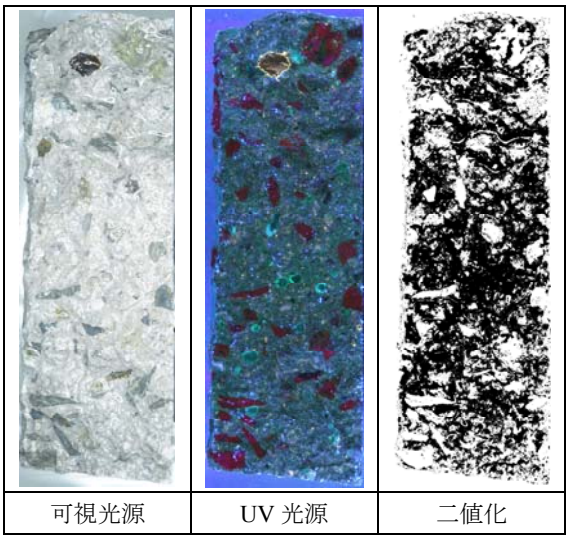
(4) 湿式切断・研磨から数日後の観察と割裂面のその場観察をそれぞれ行うことで，反応性骨材中の ASR ゲルとモルタルマトリクス内の ASR ゲルを分離して観察することが可能である。

謝辞

本検討の一部は，株式会社太平洋コンサルタントより奨学寄附金の援助を受け，実施したものである。本検討に用いた供試体の提供については，九州大学大学院工学研究院社会基盤部門准教授佐川康貴博士，技術職員山本大介氏，大学院生田中暁大氏より多大なるご支援をいただいた。ここに記して深甚なる謝意を表します。



図－5　実体顕微鏡写真（×20）



図－6　割裂面内の ASR ゲルの分布

参考文献

1) 佐川康貴，山田一夫，烏田慎也，小川彰一: コンクリートプリズムを用いた 60°C 加速養生によるアルカリシリカ反応性の評価に関する研究，コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1120-1125, 2014

2) Yamada, K. *et al.*: CPT as an evaluation method of concrete mixture for ASR expansion, Construction and Building Materials, Vol.64, pp.184-191, 2014

3) 参納千夏男，丸山達也，山戸博晃，鳥居和之: ゲルフルオレッセンス法による ASR 簡易診断手法の開発，コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.973-978, 2013

4) Natesaiyer, K., Hover, K.C.: Insitu identification of ASR products in concrete, Cement and Concrete Research, Vol.18, No.3, pp.455-463, 1988

5) Katayama, T.: The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) - its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR, Cement and Concrete Research, Vol.40, No.4, pp.643-675, 2010