

論文 ゲルフルオレッセンス法によるASR簡易診断手法の開発

参納千夏男*1・丸山達也*2・山戸博晃*3・鳥居和之*4

要旨: 本研究では、ASR 簡易診断手法の開発を目的とし、酢酸ウラニル蛍光法の原理に基づき、汎用的に扱うことのできる試薬を調合し、本試薬を塗布した ASR ゲルが ASR 診断に十分な明るさのフルオレッセンス（蛍光）現象を起こすことを確認した。また、今回調合した試薬を用いた手法（ゲルフルオレッセンス法という）が実構造物における ASR 診断だけでなく、実験室内でのコンクリートの ASR ゲルの識別などにも有効に利用できる可能性を示した。

キーワード: ASR, 診断, 酢酸ウラニル蛍光法, フルオレッセンス, EPMA

1. はじめに

コンクリートの ASR の診断には、一般的には、走査型電子顕微鏡や EPMA によりゲル状の物質の化学組成を分析することにより、ゲル状の物質が ASR ゲルであるか否かを確認する手法が用いられるが、分析するための試料の作製や観察自体に高度な技術技能や、さらには高額な費用が必要である。そのため、コンクリートの劣化原因判定においては、ASR による劣化の可能性が高い場合であっても、確実な判定までできない場合が多く、地域によっては ASR の調査が進んでおらず、国内における ASR の全体像が明らかになっていないことが指摘されている¹⁾。一方、経年劣化したコンクリート構造物の維持管理においては、劣化原因を明らかにした上で対応することが必要であることから、簡易な ASR 診断手法の開発が望まれている^{2,3)}。簡易な ASR 診断手法としては、諸外国では酢酸ウラニル蛍光法が知られており^{4,5)}、ASR ゲルを可視化できることから研究的にも有効であり、これまで多く利用されてきた^{6,7,8,9)}。この酢酸ウラニル蛍光法は、酢酸ウラニル溶液中のウラニルイオンが ASR ゲルに吸着された陽イオンと置換する性質があること、ウラニルイオンが紫外線により緑色に発光する性質（フルオレッセンス）があることを利用した手法である^{10,11)}。しかしながら、試薬のウラニル濃度が高く、放射性溶液としての取り扱いが必要なことから、汎用的な診断手法ではなく、国内で実施しているのは、わずかな研究機関に限られている^{12,13)}。

そこで本研究では、酢酸ウラニル蛍光法の原理に基づき汎用的に扱うことのできる試薬を調合し、それを用いた ASR 診断手法（以下、ゲルフルオレッセンス法という）を開発した。本研究では、ASR ゲルの識別が可能となる試薬の調合方法、ASR 診断における判定手法とその検証

結果、および適用性について検討する。

2. 試験概要および試験方法

2.1 試薬の調合および発光状況の確認試験

市販されている硝酸ウラニル標準液(ICP 汎用混合液: 2% HNO₃ 溶液, 29 元素含有, 0.0017% の硝酸ウラニルを含む)を NaOH により中和後、酢酸を少量加え、低濃度の酢酸とウラニルを含む希釈酢酸ウラニル溶液を数種類、調合作製した（以下、試薬という）。この硝酸ウラニル標準液は、微量のウラニルを含むが十分濃度が低く、多種類の元素も含み物理的に濃縮することが不可能なことから、放射性物質としての扱いが不要な溶液（ただし、医薬用外毒物劇物に指定されている）として一般に市販されているものである。まず、各濃度の試薬を ASR が発生しているコンクリート切断面の表面に薄く膜が張る程度に塗布し、反応時間を 5 分, 30 分, 1 時間とした場合の暗室下での UV（紫外線: 波長 254nm）灯照射による発光状況を比較した。なお、反応時間は、試薬を塗布後、そのまま放置し軽く水洗するまでの時間であり、塗布後 5 分間放置し、水洗、発光確認後に、さらに同じ面に 25 分間試薬を塗布、放置したものを 30 分の反応時間とした。また、同様にさらに 30 分塗布、放置したものを 1 時間の反応時間とした。なお、試験に使用したコンクリートは、ASR が確認された実構造物から採取したコアから切り出したものである（以下、2.2 および 2.3 の試験も同様）¹⁴⁾。発光状況の写真は、市販されているデジタルカメラ（800 万画素）を使用し、シャッター速度を 1 秒に設定して撮影した。

2.2 化学分析(EPMA)による ASR ゲルの確認試験

コンクリートブロックを切断した片面に、試薬（前述の発光状況の確認試験で最も発光したケース）を適用し、

*1 北陸電力（株） 土木部土木技術チーム 博（工）（正会員）

*2（株）ファースト営業本部営業技術部 リーダー

*3 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系 技術官（正会員）

*4 金沢大学 理工研究域環境デザイン学系 教授 工博（正会員）

発光した部分を確認した。また、その反対面の発光した部分に対応する場所を EPMA により分析し、その成分を確認した。

2.3 既手法（酢酸ウラニル蛍光法）との対応確認試験

コンクリートブロックを切断した片面に、試薬（前述の発光状況の確認試験で最も発光したケース）を適用し、発光した部分を確認した。また、その反対面において既手法（酢酸ウラニル蛍光法）を適用し、発光状況を比較した。酢酸ウラニル蛍光法の酢酸ウラニル溶液は、酢酸ウラニル粉末 2g、酢酸溶液 2ml、蒸留水 80ml を調合して作製したものである。

2.4 ASR 促進養生後の試験体による検証試験

ASR 促進養生試験 26 週後のコンクリート試験体（75mm×75mm×400mm）の切断面に試薬（前述の発光状況の確認試験で最も発光したケース）を適用し、発光状況を確認した。セメントは、早強ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm³、全アルカリ量 0.52%）であり、骨材は、北海道産の安山岩砕石・砕砂（化学法の結果「無害でない」：Rc=78、Sc=688）である。コンクリートの配合は、W/C が 38%、s/a が 44%、単位水量が 150kg/m³、単位セメント量が 395kg/m³ であり、プレストレストコンクリートの一般的な配合である。促進養生条件は、JCI-AAR3 法（温度 40℃、相対湿度 100%）およびデンマーク法（温度 50℃飽和 NaCl 溶液に浸せき）とした。なお、JCI-AAR3 法の試験体には、試験体作製時に NaCl を添加し、アルカリ総量を等価 Na₂O 量で 10kg/m³ となるように調整した。

3. 試験結果および考察

3.1 試薬の調合および発光状況の確認試験

本試験の結果を表-1 に、それぞれの条件下での発光状況を写真-1 に示す。評価の基準は、○：「緑色の発光がはっきりわかる」、△：「発光があり緑色に発色してい

る部分もあるが、はっきりしていない」、×：「発光はあるが弱くほとんど緑色にまで発色していない、あるいは発光していない」とした。なお、赤く見える場合があるのは、UV 光をデジタルカメラで撮影するときの特性で赤くなることがあるものであり、フルオレッセンスではない。本試験の結果より、希釈酢酸ウラニル溶液として、ウラン濃度 0.00058%（既手法の 4/10,000 相当）、反応時間 5 分の場合（ケース②）に、ASR ゲルの判定に十分な明るさの発光現象が確認できた。なお、ケース①は、酢酸の添加量が足りなかったことが考えられる。ケース②は、酢酸は十分であったが、弱酸性であったために、反応時間が長いと ASR ゲルが流失してしまったことが考えられる。ケース③～⑤は、中性であり、時間とともに発光が強くなったが、ウランの濃度が不足していたことが考えられる。

以上より、調合した試薬の中でケース②の調合を採用し、反応時間は 5 分とすることとした。なお、調合した試薬を放射線検査（ガンマー線スペクトロメータ RT-30 を使用）した結果、放射線は「不検出」であった。

3.2 化学分析(EPMA)による ASR ゲルの確認試験

前述のケース②（反応時間 5 分）を適用し、発光した部分に対応する部分を EPMA による分析した結果の一部（Na）を写真-2～4 に示す。EPMA による分析より、発光している部分の元素成分が、周囲のセメントペーストとは異なり ASR ゲルの成分である Ca, Si, Na, K を含み、Al, Fe を含まないことから、ASR ゲルであることが同定された。

3.3 既手法（酢酸ウラニル蛍光法）との対応確認試験

前述の試験ケース②（反応時間 5 分）と既手法との発光状況を写真-5～8 に示す。白色灯下の切断面の写真は、一旦湿らせた後、全体がある程度渴いたところで撮影したものである。ASR ゲルは、カルシウム分を多く含む場合や炭酸化した場合、乾くと白色に、またカルシウムが

表-1 試薬の調合ケースおよび発光状況一覧表

試験ケース	試薬濃度(%)		反応時間ごとの評価			試薬調合の考え方
	酢酸	ウラニル	5分	30分	1時間	
①酢酸微量添加	0.00039	0.00075	△	△	△	酢酸は既手法（酢酸ウラニル蛍光法）の酢酸とウラニルのモル比と同程度添加
②酢酸十分添加	3.1	0.00058	○	△	×	ICP 溶液には、多種の元素（29 元素）を含んでおり、酢酸がそれらと結びついてしまう可能性があることから、その分を考慮して酢酸を添加
③酢酸十分添加（②）後、再中和	2.7	0.0005	×	△	△	酢酸を添加したことにより、試薬が弱酸性になったため、NaOH により再中和
④濃度③の 1/2	1.3	0.00025	×	△	△	試薬は濃度が薄いほど、取り扱い上、好ましいことから、薄い濃度を設定
⑤濃度③の 1/10	0.27	0.00005	×	×	×	
【参考値】既手法	2.6	1.5	—	—	—	—

少ない場合には粘性があり透明で乾きにくいことが指摘されており^{15,16}、写真-5 および写真-7 において、白色の部分と濡れ色の部分には、ASR ゲルがあると想定される。コンクリートカッターで切断する際に 1mm 程度が削れるため、両断面の骨材の位置は若干ずれているが、概ね両者の対応がわかる。写真-6 および写真-8 において、発光の強い部分を特定し、それぞれ対応する位置を写真-5 および写真-7 に示した。既手法では、6-A、6-B、6-C、6-D のように骨材表面自身が強く発光していた。これは、ウラニルの濃度が高いため、骨材内部で生成している ASR ゲルが発光している等の可能性が考えられる。一方、今回の手法では骨材自身の発光は見

られず、むしろ骨材周囲のセメントペースト部の発光が際立って観察された。また、発光は特に安山岩粒子の周囲で観察された。セメントペースト部に関しては、既手法の発光部分 (6-a, 6-b, 6-c, 6-d) と今回の手法の発光部分 (8-a, 8-b, 8-c, 8-d) とは、よく一致していた。また、発光部分は、明瞭ではないが、白色の部分と濡れ色の部分の両者を含んでいると判断できることから、ゲルフルオレッセンス法の有効性が確認できた。

3.4 ASR 促進養生後の試験体による検証試験

写真-9 にデンマーク法による促進養生後の試験体の白色灯下での状況を、写真-10 に試薬を塗布した後の暗室下での UV 灯照射による発色状況を示す。写真-11 に

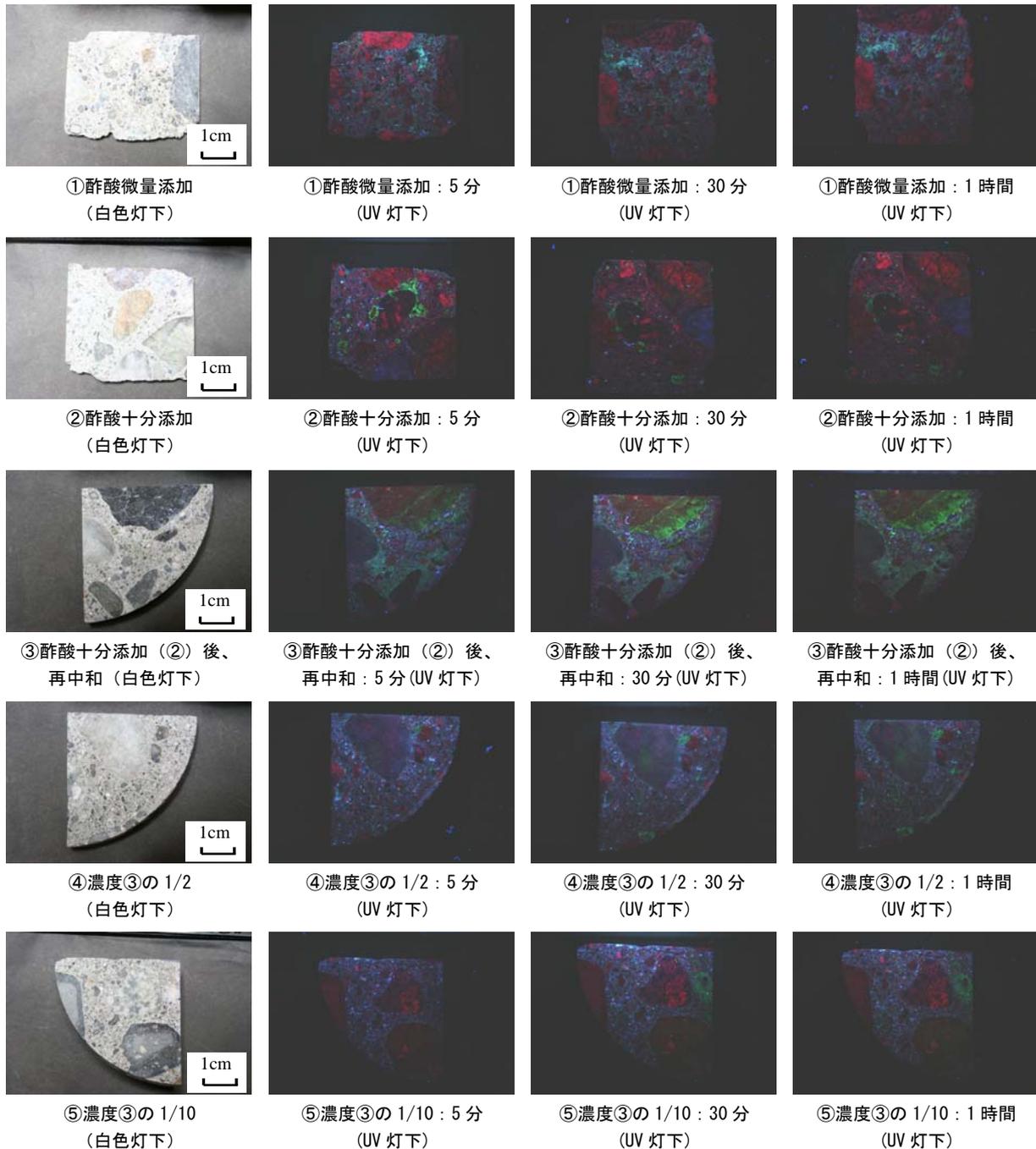


写真-1 発光状況写真 (時間は反応時間を示す。)

JCI AAR-3 法による養生後の試験体の白色灯下での状況を、写真-12 に試薬を塗布した後の暗室下での UV 灯照射による発光状況をそれぞれ示す。デンマーク法では、外部からの NaCl の浸透により、NaCl の浸透領域のみで ASR ゲルが生成することが特徴であり¹⁷⁾、写真-10 に示したとおり、断面の中心部以外で発光が見られたことから、発光状況と ASR ゲルの生成領域とが良く対応していると考えられる。また、今回の JCI AAR-3 法では、試験体作製時に NaCl を内在させており、断面の場所によらず ASR ゲルが生成されることが想定されたが、写真-12 に示した通り、断面の中心部も外側も同様な発光が観察できるから、この場合も発光状況と ASR ゲルの生成領域とが良く対応していると考えられる。

以上により、本試薬の適用により ASR ゲルの生成状況を可視化できることが確認されたことから、本試薬は

研究的な目的でも活用されることが期待される。ただし、発光時の輝度は、ASR ゲルの生成量と試薬の濃度や発光を捉えるデジタルカメラの感度などにも影響されるために、発光していないところに ASR ゲルが全くないとは限らず、あくまでも相対的な比較ができるという点に留意することが必要である。

3.5 ゲルフルオレッセンス法の適用性

本研究で調査した試薬は希釈酢酸ウラニル溶液であり、最適な調査で、ウラニルの濃度は、酢酸ウラニル蛍光法の 4/10,000 であることから明らかなように、ゲルフルオレッセンスも微弱なものである。そのため、肉眼では不明確な場合があるが、その場合でも市販のデジタルカメラ（画素数 600 万画素程度以上）で識別することができ、さらにカメラの感度を上げる設定にすることで、かなり鮮明な画像の撮影が可能である。また、発光状況

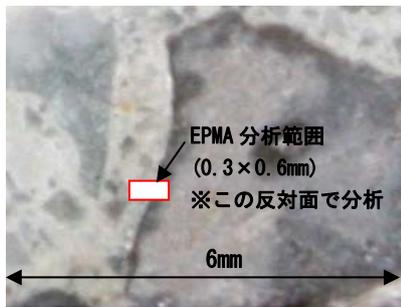


写真-2 EPMA 分析の反対面 (白色灯下)

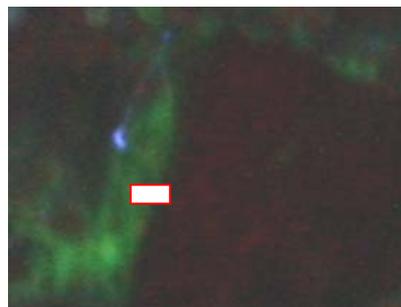


写真-3 EPMA 分析の反対面 (UV灯下)

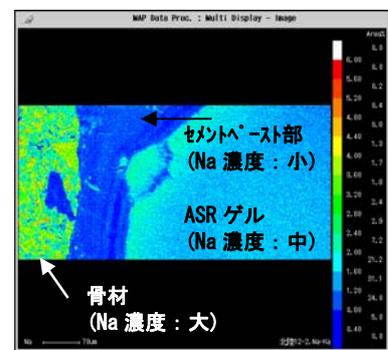


写真-4 EPMA 分析結果 (Na) (0.3×0.6mm)

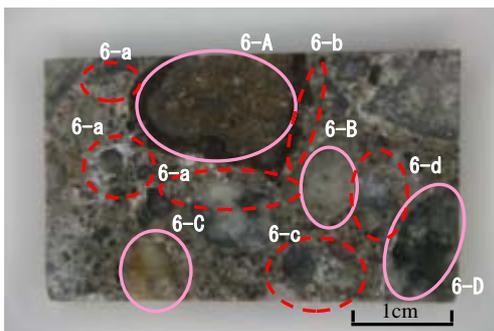


写真-5 既手法 (白色灯下)

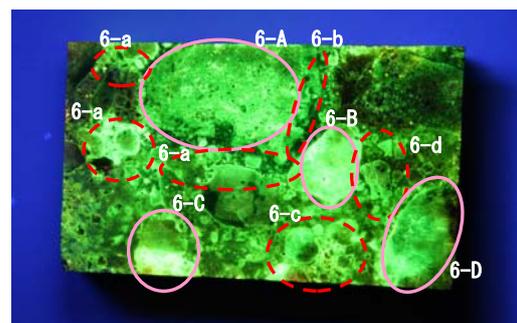


写真-6 既手法 (UV灯下)

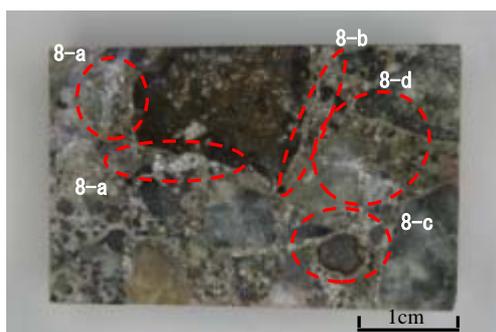


写真-7 今回手法 (白色灯下)

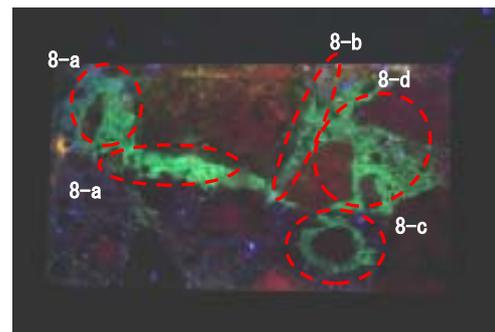


写真-8 今回手法 (UV灯下)

の画像と白色灯下での画像とを比較することで、ASRゲルの有無ばかりでなく、どの岩種の骨材が実際に反応しているか、比較条件を合わせた場合にはどの程度反応しているか（ASRゲルの生成状況）ということも判定可能である。また、放射性物質としての取扱い上の問題がないため、骨材を同定する場合には、試験後の断面でそのまま薄片の作製が可能である。

一方、現場で本測定法を適用する場合には、コンクリート片が必要であるため、はく離、はく落片などが採取できない場合には、小径コアでのサンプリングが有効であると考えられる¹⁸⁾。その際、フェノールフタレイン法による中性化判定や塩分分析なども合わせて実施すれば、コンクリート劣化診断の精度がさらに向上する。ま

た、コンクリート片でASRの診断をする場合には、破断面の方がASRゲルが溜まっている場合が多く、診断の精度がよくなると考えられる。破断面での今回の手法の適用例を写真-13および写真-14に示す（600万画素、高感度の設定で撮影）。写真に示すように、数cmの小片でASR診断が精度良く実施可能である。

なお、ASRゲルを識別するその他の手法としては、カリウム、カルシウムなど特定の可溶性元素を含む部分を着色するゲルステイン法が検討されているが¹⁹⁾、着色範囲が曖昧な点もあり、ゲルフルオレッセンス法の方が、よりASRゲルの識別が明瞭であると言える。

以上より、本試薬を用いたゲルフルオレッセンス法は、実構造物におけるASR劣化診断精度の向上やASR劣化

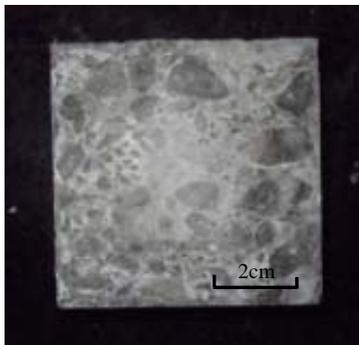


写真-9 デンマーク法後（白色灯下）

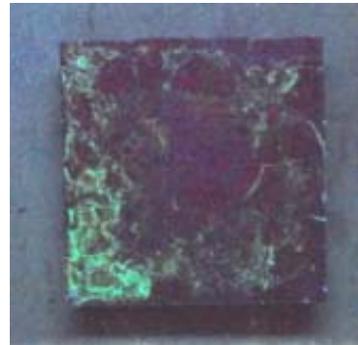


写真-10 デンマーク法後（UV灯下）

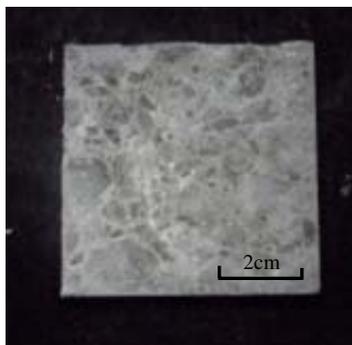


写真-11 JCI AAR-3法後（白色灯下）

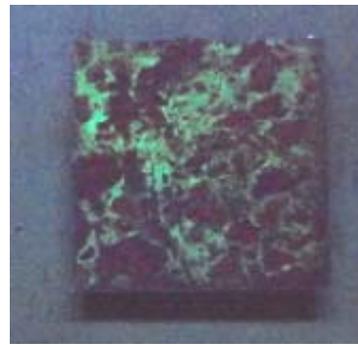


写真-12 JCI AAR-3法後（UV灯下）



写真-13 破断面での適用例（白色灯下）



写真-14 破断面での適用例（UV灯下）

メカニズムの検討など研究的な活用に貢献できると考えている。

4. 結 論

本研究で得られた主な結果は以下に示す通りである。

- (1) ASR 簡易診断手法の開発を目的とし、酢酸ウラニル蛍光法の原理に基づき、汎用的に扱うことのできる試薬として、ウラニル濃度 0.00058% の試薬を調合し、本試薬を塗布した ASR ゲルが ASR 診断に十分な明るさのフルオレッセンス現象を起こすことを確認した。
- (2) 本試薬を用いたゲルフルオレッセンス法が、実構造物における ASR 診断だけでなく、実験室内でのコンクリートの ASR ゲルの識別などにも有効に利用できる可能性を示した。

【謝辞】本研究の実施に際し、試薬の調合においては日本海環境サービス(株)の小笹隆氏の多大なご協力を、EPMA 分析においては(財)電力中央研究所の山本武志氏の多大なご協力を得たことを、ここに付し、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 鳥居和之：アルカリシリカ反応にいかに対応するか、セメント・コンクリート, No. 696, pp. 1-9, 2005
- 2) (社)日本コンクリート工学協会：作用機構を考慮したアルカリ骨材反応の抑制対策と診断に関する研究委員会報告書, 2008
- 3) 川端雄一郎, 山田一夫, 古賀裕久, 久保善司：アルカリシリカ反応を生じた構造物の診断に対する技術者の意識調査－ASR 診断の現状とあるべき姿研究委員会の活動－(テクニカルレポート), コンクリート工学, Vol. 50, No. 7, pp. 593-600, 2012
- 4) Natesajyer, K., Hover, K. C. : In-situ Identification of ASR Products in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 18, No. 3, pp. 455-463, 1988
- 5) Natesajyer, K., Hover, K. C. : Further Study of an in-situ Identification Method for Alkali-Silica Reaction Products in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 19, No. 5, pp. 770-778, 1989
- 6) Helene Amiet, Lotfi Hasni : Quantification of the Process of Alkali-Aggregate Reaction by Microstructural and Physico-Chemical Approaches, Proc. of 11th Inter. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp. 811-819, 2000
- 7) Godart Bruno, Mahut Brigitte, Fasseu Pascal, Michel Marc : The Guide for Aiding to the Management of Structures Damaged by Concrete Expansion in France, Proc. of 12th Inter. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp. 1219-1228, 2004
- 8) P. E. Grattan Bellew, Lyndon, D. Mitchell, Quantitative Petrographic Analysis of Concrete – The Damage Rating Index (DRI) Method, A Review, Proc. Marc-Andre Berube Symposium on Alkali-Aggregate Reactivity in Concrete, pp. 321-334, 2006
- 9) Stefan Krispel : Portland-Slag Cements – Reduction of the Residual Risk of Aggregates Containing Reactive Components, Proc. of 13th Inter. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, 2008
- 10) 川村満紀：現場技術者のための ASR 対策ノート, 中日本ハイウェイ・エンジニアリング名古屋株式会社, pp. 58-59, 2010
- 11) 山崎大輔, 江口和雄, 池相翰：酢酸ウラニル蛍光法の信頼度の確認, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集, 第 2 巻, pp. 179-182, 2002
- 12) 川村満紀, アルカリ骨材反応の評価方法, 非破壊検査, 47 巻 10 号, pp. 737-741, 1998
- 13) 鳥居和之, 野村昌弘, 山戸博晃, 本田貴子：促進養生試験による骨材のアルカリシリカ反応性の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, No. 1, pp. 945-950, 2004
- 14) 鳥居和之, 稲垣崇秀, 脇田康介, 参納千夏男：湿潤環境下における ASR 劣化コンクリートのクリープ挙動, コンクリート工学年次論文集, Vol. 32, No. 1, pp. 971-976, 2010
- 15) (財)土木研究センター：建設省総合技術開発プロジェクト「コンクリートの耐久性向上技術の開発」報告書, pp. 122-135, 1989
- 16) 山田一夫：収まらないアルカリ骨材反応 何が足りないのか? [前編], セメント・コンクリート, No. 785, pp. 40-49, 2012
- 17) 参納千夏男, 鳥居和之, 齋藤匠, 友竹博一：ポゾラン材料を使用したコンクリートのアルカリシリカ反応性の評価, セメントコンクリート論文集, No. 59, pp. 317-324, 2005
- 18) 参納千夏男, 津田勲, 長山明：電力土木コンクリート構造物における維持管理の高度化, 電力土木, No. 329, pp. 47-51, 2007
- 19) Guthrie, G. D., Carey, J. W. : Geochemical Methods for the Identification of ASR Gel, Transportation Research Board, No. 991261, 1998