論文　ペシマム現象を生じる骨材を用いたモルタルのフライアッシュによるASR抑制効果

井上　祐一郎[*1]・濱田　秀則[*2]・川端　雄一郎[*3]・山田　一夫[*4]

要旨：本研究ではペシマム現象を生じる骨材を用いたモルタル膨張試験より，ペシマム混合率におけるフライアッシュ(FA)のアルカリシリカ反応(ASR)抑制効果について検討した。反応性鉱物としてクリストバライト，トリディマイトを含有する安山岩砕砂3種類および，高反応性のオパールを含有する山砂1種類についてペシマム現象を確認し，ペシマム混合率でのFAのASR抑制効果を検討した。その結果，反応性鉱物の異なる骨材であってもペシマム混合率付近においてFAのASR抑制効果が低下する傾向にあり，ペシマム現象を生じる骨材に対してFAの混和率を増加させる必要がある可能性が考えられた。

キーワード：ASR，ペシマム現象，フライアッシュ，ASR抑制効果

1. はじめに

我が国では，1980年代よりアルカリシリカ反応(以下，ASR)の抑制対策としてアルカリ総量規制や，安全と認められた骨材の使用，抑制効果のある混和材の使用が定められている。この抑制対策により我が国のASRによるリスクは大幅に減少したと言える。しかしながら，抑制対策を行った場合においても，ASRが生じた例が報告されている[1)]。その原因の一つにペシマム現象が挙げられる。

ペシマムを生じる骨材は，反応性骨材を100%使用するJISモルタルバー法(JIS A 1146)において膨張が過小評価され，アルカリ反応性が適切に検出されず，「無害」な骨材として使用される可能性がある。また，高い反応性を有する鉱物(オパールなど)を含有する骨材では，骨材混合比に関するペシマム現象によりアルカリ総量3kg/m^{3}以下であってもASRを起こす可能性がある[2)]。以上より，骨材のペシマム現象に対し，抑制効果のある混和材の使用による対策が望ましいと言える。ASR抑制効果のある混和材のひとつに，フライアッシュ(FA)が挙げられる。FAのASR抑制効果は，FAの品質によっても異なることが知られているが，骨材の反応性の違いによってもFAの抑制効果が異なることが報告されている[3)]。しかし，ペシマム現象を含めたFAのASR抑制効果については，未だ十分な議論がされていない。そこで，本研究ではASR抑制効果のある混和材としてフライアッシュ(FA)を対象とし，モルタルの膨張試験によって，ペシマム混合率におけるFAのASR抑制効果について検討を行った。

本研究では反応性鉱物が異なる骨材を使用し，混合比を変えたモルタルの膨張試験により，骨材の膨張特性を把握した上で，膨張が最大となる反応性骨材混合率(ペシマム混合率)におけるFAのASR抑制効果を検討した。

2. 実験概要及び使用骨材

2.1 実験概要

本研究では，以下に示す2つのシリーズに分けて実験を行った。シリーズ1では，細骨材に対する反応性骨材の混合割合(骨材混合率)100%とペシマム混合率付近におけるFAのASR抑制効果を比較した。シリーズ2では，FAの混和率や骨材混合率の水準を増やし，さらに詳細な検討を行った。

ここで本論文では，骨材混合率を質量置換の場合はR/S，体積置換の場合はr/sと記し，FAの混合割合はFA混和率と記すこととする。

2.2 使用骨材

シリーズ1では，安山岩砕砂3種類(An1，An2，An3)を使用した。これらの骨材に対して，偏光顕微鏡観察(組織観察及びポイントカウント約200点)，粉末X線回折分析(XRD)，蛍光X線分析(XRF)を行った。**表－1**に，An1，An2，An3のXRFによる化学組成を示す。また，**表－2**にAn1，An2，An3の鉱物組成を示す。**表－2**より，An1，An2，An3は主な反応性鉱物としてクリストバライト，トリディマイトを含有しており，それぞれ含有量が異なる。

シリーズ2では，オパールを含有する凝灰岩粒子を含む山砂(PS)を使用した。PSには凝灰岩以外に安山岩，チャート，砂岩，花崗岩など様々な岩種が含まれており，安山岩やチャートにも反応性鉱物は含有している。

また，本研究で使用した4種類の骨材について，JIS A

*1 九州大学大学院　工学府　建設システム工学専攻(正会員)
*2 九州大学大学院　工学研究院　建設デザイン部門　教授　博士(工学)　(正会員)
*3 (独)港湾空港技術研究所　地盤・構造部　構造研究チーム　博士(工学)　(正会員)
*4 太平洋セメント(株)　中央研究所　博士(工学)　(正会員)

表－１ 使用安山岩砕砂の化学組成(mass%)

sample	LOI	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	total
An1	0.23	57.53	0.66	16.36	7.90	0.15	4.28	7.46	2.88	1.41	0.13	99.00
An2	0.20	55.29	0.58	15.53	7.02	0.15	3.69	7.35	2.93	1.44	0.13	94.29
An3	0.29	57.41	0.64	15.92	7.69	0.15	4.38	7.37	2.87	1.40	0.13	98.25

1145 の化学法を行った。また，この際 An2 および PS に対して浸漬する NaOH 水溶液の濃度を，100，500，1000mmol/l および 100，200，400，700，1000mmol/l に変化させて試験を行った。

図－１に化学法の結果を示す。なお，図中には ASTM C 289 の「潜在的有害」領域の区分線も示している。本研究で使用した骨材は，すべて「潜在的有害」もしくは「無害でない」判定され，高い Sc，Rc を示した。**図－２**に浸漬する NaOH 水溶液の濃度と Sc の関係を示す。図より，いずれも浸漬する NaOH の濃度の増加とともに Sc が増加しており，Sc は浸漬する NaOH の濃度に依存していることが分かる。すなわち，コンクリート中の骨材の反応率は空隙水の pH に依存しており，空隙水の pH が高いほど反応率が高くなると考えられる。

3. モルタル膨張試験によるペシマム特性の評価

3.1 試験方法

本研究では,使用骨材のペシマム特性を把握するため,反応性骨材と非反応性骨材(石灰石砕砂)を混合使用し，JIS A 1146 に準拠してモルタル膨張試験を行った。膨張率は 3 本の平均値で評価した。**表－３**に本試験の骨材混合率，セメントのアルカリ量の水準を示す。セメントは普通ポルトランドセメント(密度 3.14g/cm^3，比表面積 3370cm^2/g，Na_2O_{eq}=0.55%)を使用した。また，セメントの全アルカリ量は**表－３**に示す値となるよう，1N の NaOH 水溶液を添加して調整した。促進養生条件は,40℃,100%R.H.とした。

各シリーズの配合条件を以下に示す。

(1) シリーズ 1(An1，An2，An3)

水セメント比を 50%，砂セメント比を 2.125 とした。なお，骨材粒度はサンプル量の都合上，JIS A 1146 規定粒度のうち，0.15～0.3mm を除いたものを使用した。

(2) シリーズ 2(PS)

水セメント比を 50%とし，セメントと細骨材の体積比一定とした。なお，反応性骨材は粒径 5～1.2mm のものを使用し，1.2mm 以下に非反応性骨材を混合した。

3.2 試験結果および考察

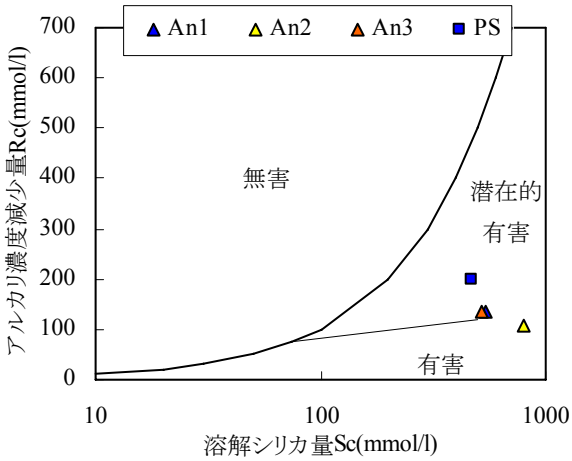
(1) シリーズ 1(An1，An2，An3)

図－３に材齢 182 日における骨材混合率と膨張率の関係を示す。**図**より，全ての骨材がペシマム現象を示しており，セメントのアルカリ量 1.20%におけるペシマム混

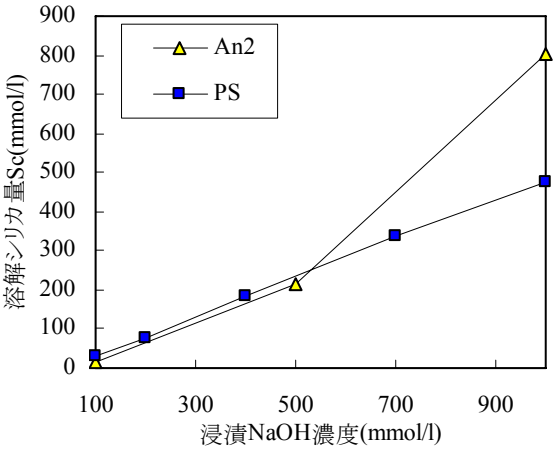
表－２ 使用安山岩砕砂の鉱物組成

	qz	cr	tr	pl	pyx	cl	gl
An1	△	△	△	◎	△	－	+
An2	△	○	△	◎	△	－	+
An3	○	+	△	◎	△	－	+

含有量：◎＞○＞△＞+＞－
qz:石英,cr:クリストバライト,tr:トリディマイト
pl:斜長石,pyx:輝石,cl:粘土鉱物,gl:火山ガラス



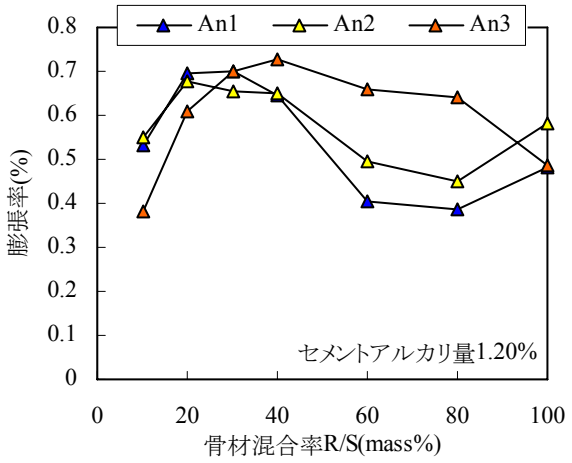
図－１ 化学法結果



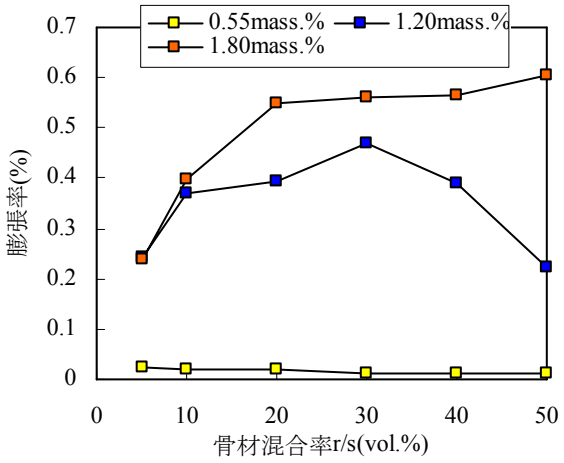
図－２ 浸漬する NaOH 水溶液の濃度と Sc の関係

表－３ 試験要因と水準(モルタル膨張試験)

使用骨材	要因	水準
An1 An2 An3	骨材混合率R/S	10,20,30,40,60,80,100mass%
	セメントアルカリ量	1.20%
PS	骨材混合率r/s	5,10,20,30,40,50vol.%
	セメントアルカリ量	0.55,1.20,1.80%



図－３ 骨材混合率と膨張率の関係(An1, An2, An3)



図－４ 骨材混合率と膨張率の関係(PS)

表－４ 使用した FA の諸特性

FAの種類	化学成分(%)							ガラス化率(%)	非晶質相の組成(%)			密度 (g/cm^3)	比表面積[3]	ブレーン比表面積 (cm^2/g)
	LOI	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Na_2O_{eq}		SiO_2	CaO	Al_2O_3			
FA1	1.93	56.16	26.03	5.17	0.55	1.15	1.31	65.66	42.34	4.62	9.53	2.29	15452	2820
FA2	1.50	60.17	22.24	5.80	0.48	0.97	1.12	73.76	48.14	5.47	11.06	2.30	23031	3910

合率は，An1，An2 は R/S=20mass%，An3 は R/S=40mass%となった。

(2) シリーズ 2(PS)

図－４に材齢 182 日における骨材混合率と膨張率の関係を示す。**図－４**より，PS はアルカリ量 0.55%において膨張を示さなかったが，1.20%においてペシマム現象を示しており，ペシマム混合率は r/s=30vol.%である。

また，r/s=50vol.%において，アルカリ量 1.20%ではペシマム混合率よりも小さい膨張であったが，アルカリ量 1.80%では最大となった。これは，アルカリ量 1.20%では，アルカリ量に対して骨材量が多く，アルカリが不足し，大きな膨張を示さなかったが，アルカリ量を 1.80%に増加させると十分にアルカリが供給され，最大の膨張率を示したものと考えられる。つまり，アルカリ量が低下するとペシマム混合率が低下する傾向にあると言える

以上より，本研究で使用した 4 種類の骨材はセメントのアルカリ量 1.20%においてペシマム現象を示した。そのメカニズムは以下のように説明される [4]。化学法により「潜在的有害」と判定される Sc，Rc が大きな反応性骨材を高い反応性骨材混合率で使用した場合，大きな Rc の影響で空隙水中のアルカリが固定されて空隙水の pH が低下する。そのため，**図－２**で述べたように，空隙水の pH の低下とともに反応性骨材の反応率が低下し，大きな膨張を示さない。しかし，骨材混合率をある一定の割合にした場合，単位反応性骨材あたりのアルカリが増加し，反応率が増加するため，大きな膨張率となる。また，低い骨材混合率で使用した場合は，単位反応性骨材の反応率は大きいと考えられるが，反応性骨材量が少ないため，大きな膨張率にはならない。このようにペシマム現象は反応性骨材の反応率と骨材量により説明できる。

したがって，**図－４**においてアルカリ量の低下とともにペシマム混合率が低下したのは，セメントのアルカリ量の低下で空隙水中のアルカリが減少し，r/s=50vol.%において反応率が低下したためであると考えられる。

表－５ 試験要因と水準(FA 混和モルタル膨張試験)

使用骨材	要因	水準
An1 An2 An3	骨材混合率R/S	30,100mass%
	FA混和率	20vol.%
PS	骨材混合率r/s	5,10,20,30,40,50vol.%
	FA混和率	10,20,30vol.%

4. ペシマム混合率における FA の ASR 抑制効果

4.1 試験方法

3.2 の結果を基に FA を混和したモルタルバーを作製し，FA の ASR 抑制効果について検討した。FA は JIS A 6201 の II 種のものを使用した。**表－４**に FA の諸特性を示す。シリーズ 1 では表中の FA1 を，シリーズ 2 では FA2 を使用した。なお，配合条件，養生条件は 3.2 と同一である。**表－５**に骨材混合率，FA 混和率の水準を示す。また，いずれもセメントのアルカリ量は 1.20%とした。

(1) シリーズ 1(An1, An2, An3)

図－２より，An1，An2，An3 についてペシマム混合率付近の R/S=30mass%，比較対象として R/S=100mass%に FA をセメント内割で 20vol.%混和した。なお，FA 混和率を体積比から質量比に換算すると，15.2mass%である。

(2) シリーズ 2(PS)

図－３により，ペシマム混合率付近の r/s=20，30vol.%，および比較対象として r/s=5，50vol.%に FA をセメント内割で 10，20，30vol.%混和した。なお，FA 混和率を体積比から質量比に換算すると 6.8，12.8，18.0mass%である。

4.2 安山岩砕砂に対する試験結果および考察

(1) 試験結果

図－５および図－６に R/S=100mass%および 30mass%における FA 混和モルタルの膨張率の経時変化を示す。なお，図中には FA 無混和モルタルの場合も示しており，凡例の形は骨材種類，色は FA 混和の有無を示している。

図－５，６より，膨張開始材齢に着目すると，すべての場合で FA 混和モルタルは無混和モルタルに比べ，膨張開始材齢が遅くなっていることが確認でき，FA を混和することにより膨張開始が遅れる傾向が認められた。

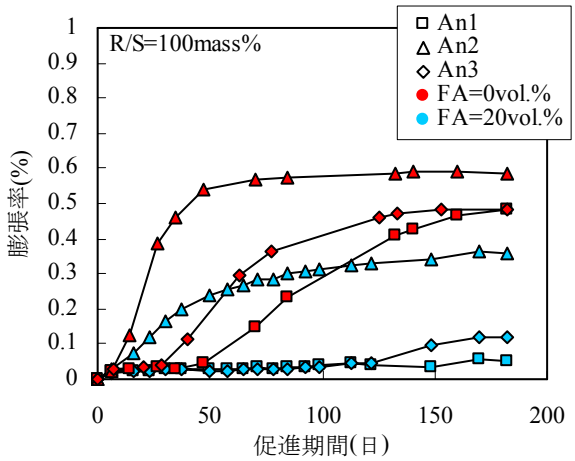
また，いずれ場合も FA 混和モルタルが無混和モルタルの場合よりも膨張率が小さくなる傾向にあり，An1，An3 に着目すると，R/S=100mass%において FA 混和によりほぼ「無害」と考えられるほど膨張を抑制できているが，ペシマム混合率付近の R/S=30mass%では「無害でない」と判定されるほど，膨張を生じた。

(2) FA の ASR 抑制効果の評価(An1, An2, An3)

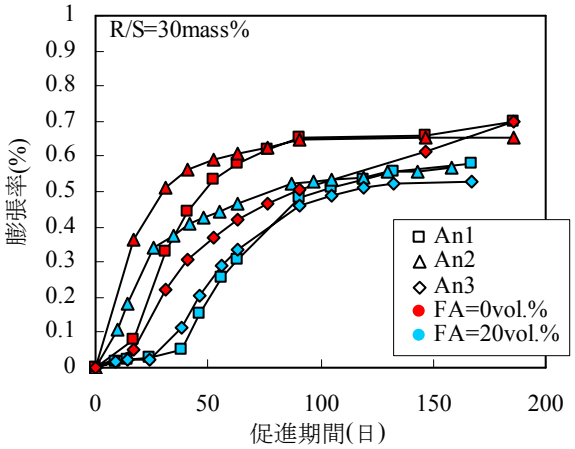
本研究では，FA の ASR 抑制効果を定量的に評価するため膨張比を導入した。ここで，膨張比とは同一材齢における FA 無混和モルタルの膨張率に対する FA 混和モルタルの膨張率の比であり，膨張比が小さいほど抑制効果が高いことを示している。図－７に膨張比の比較を示す。なお，An2 の FA 混和率 20vol.%の場合は材齢 160 日の膨張比を示し，その他は材齢 182 日の膨張比を示している。An2 のみ評価材齢が異なるが，膨張はほぼ収束していることから，比較に問題ないと考えた。

図－７より，R/S=30mass%の膨張比が R/S=100mass%の膨張比より大きくなっている。R/S=100mass%において An1，An2 および An3 の膨張比は，それぞれ 0.11，0.61，0.24 を示しているが，ペシマム混合率付近 R/S=30mass%においては，いずれの骨材も膨張比は 0.7～0.8 程度に留まっている。以上より，骨材混合率により FA の ASR 抑制効果が異なり，ペシマム混合率付近では，FA の ASR 抑制効果が低下している傾向が認められた。

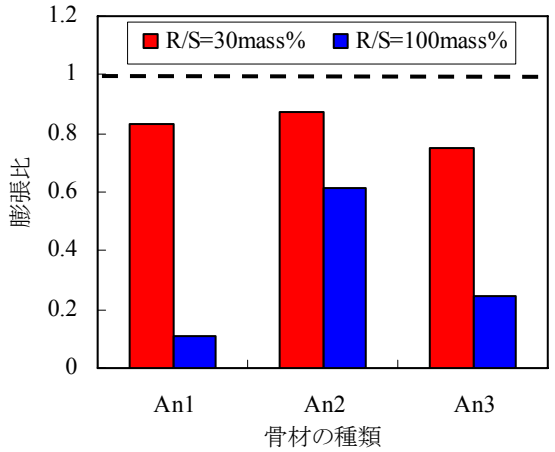
現在 ASR 抑制対策として FA の混和率はセメント内割，質量置換で 15mass%以上と推奨されているが，ペシマム混合率付近では 15mass%という下限値を引き上げ，FA を多く混和する必要がある可能性が考えられる。



図－５ 膨張率の経時変化 R/S=100mass%(An1, An2, An3)



図－６ 膨張率の経時変化 R/S=30mass%(An1, An2, An3)

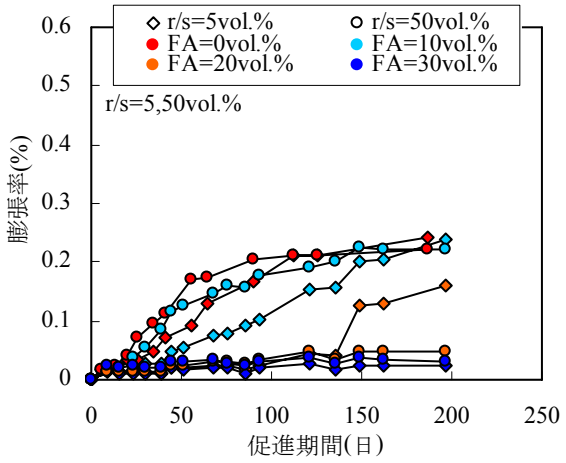


図－７ 膨張比の比較 FA=20vol.%(An1, An2, An3)

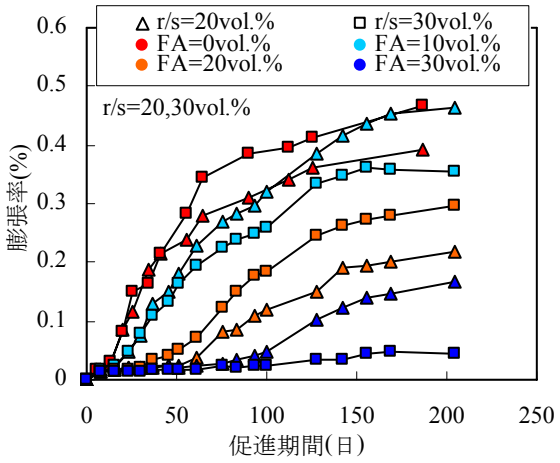
4.3 山砂に対する試験結果および考察

(1) 試験結果(PS)

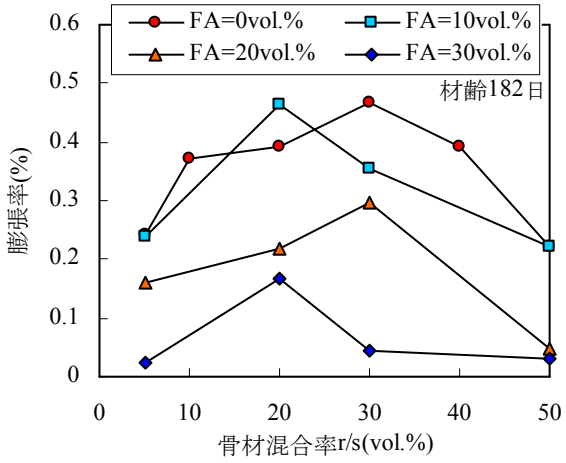
図－８および図－９に r/s=5，50vol.%および 20，30vol.%における FA 混和モルタルの膨張率の経時変化を示す。なお，図中には FA 無混和の場合も示しており，凡例の形は骨材混合率，色は FA 混和率を示している。



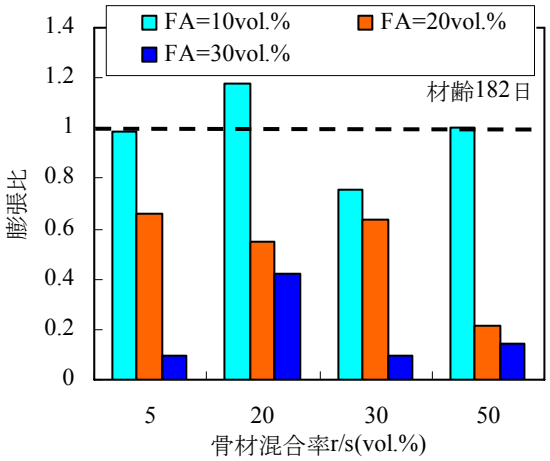
図－８ 膨張率の経時変化 r/s=5, 50vol.%(PS)



図－９ 膨張率の経時変化 r/s=20, 30vol.%(PS)



図－１０ 骨材混合率と膨張率の関係(PS)



図－１１ 骨材混合率と膨張比の関係(PS)

FA 混和率 10vol.%では，いずれの骨材混合率においても無混和の場合とほぼ同等の最終膨張率を示しており，抑制効果は認められなかった。FA 混和率を増加させることで膨張率が低下しており，FA を多く混和することにより FA の ASR 抑制効果が増加する傾向が確認できた。また，いずれの骨材混合率においても FA 混和率の増加に伴い膨張開始材齢が遅くなっている傾向が認められた。これは，前述の An1，An2，An3 と同様の傾向であった。

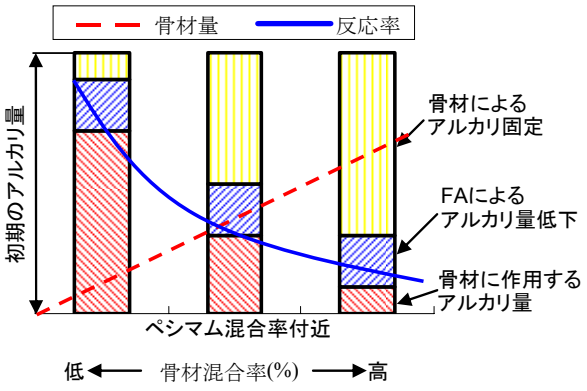
図－１０に材齢 182 日における FA 混和モルタルの骨材混合率と膨張率の関係を示す。ここで，FA 混和率 20vol.%と 30vol.%に着目すると，ペシマム混合率が FA 混和率 20vol.%では r/s=30vol.%であるが，FA 混和率 30vol.%では r/s=20vol.%となっており，FA 混和率の増加とともにペシマム混合率が低い領域に遷移する傾向にあった。これは，FA 混和率の増加により空隙水の pH が低下したためであると考えられる。なお，FA 混和率 10vol.%の場合は上述の内容と異なる結果となっているが，試験のばらつきなどの影響であると思われる。前述したアルカリ量を変化させた骨材混合率と膨張率の関係においてもセメントのアルカリ量が低下することでペシマム混合率が低下しており，FA 混和により空隙水の pH が低下し，ペシマム混合率が低い領域に遷移したと考えられる。

(2) FA の ASR 抑制効果の評価(PS)

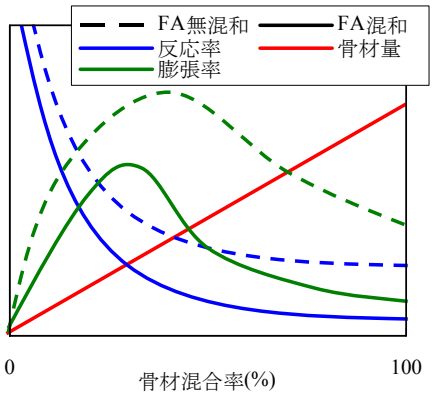
図－１１に骨材混合率と膨張比の関係を示す。ここで，FA 混和率 20vol.%に着目すると，r/s=50vol.%では膨張比が 0.21 を示しているが，r/s=30 vol.%以下では膨張比が 0.6 程度に留まっている。また，FA 混和率 30 vol.%に着目すると，r/s=5，30，50vol.%では，膨張比が 0.1 程度を示しているが，r/s=20 vol.%では膨張比が 0.42 に留まっている。このように An1，An2，An3 同様，同じ FA 混和率においても，骨材混合率によって FA の ASR 抑制効果が異なりペシマム混合率付近において FA の ASR 抑制効果が低下する傾向が認められた。また，r/s=5vol.%に着目すると，FA 混和率 20vol.%では抑制効果の低下が認められるが，FA 混和率 30vol.%では抑制効果が得られている。これは，骨材量が少ないため，FA 混和率の増加による反応率の低下が膨張の低下に大きく影響したと考えられる。

4.4 ペシマム混合率における FA の ASR 抑制効果の考察

本研究で使用した 4 種類の骨材については，反応性鉱物は異なる場合であっても，ペシマム混合率付近では FA



図－１２ 骨材混合率と空隙水中のアルカリ量の関係（模式図）



図－１３ ペシマム現象の機構（模式図）

の ASR 抑制効果が低下する傾向が認められた。そのメカニズムを以下のように説明する。

図－１２に骨材混合率と空隙水中のアルカリ量の関係を模式的に表す。骨材が固定するアルカリ量が骨材混合率によって異なり，骨材に作用するアルカリ量は骨材混合率が高くなるにつれ，減少する。したがって，骨材に作用するアルカリ量と骨材量の関係から，反応率は骨材混合率が高くなるにつれ，低下すると言える。FA の ASR 抑制効果は空隙水のアルカリ濃度の低下のよるものであるとされており [3]，FA を混和することで反応率が低下すると考えられる。

ペシマム現象は，骨材の反応率と骨材量の関係から生じる現象であり，**図－１３**のように模式的に図示できる。図の点線は FA 無混和の場合を示し，実線は FA 混和の場合を示している。上述のように FA 混和により反応率が低下すると考えられ，FA を混和することで骨材混合率と膨張率の関係も変化し，ペシマム混合率は骨材混合率が低い領域に遷移すると考えられる。

骨材混合率が高い領域は元々反応率が低く，膨張抑制のために低減すべき反応率も小さい。すなわち，少ない FA で抑制可能であると考えられる。一方，骨材混合率が低い領域では，元々骨材の反応率は高く，骨材混合率に関わらず反応率を同じ水準とするには，骨材混合率が低いほど高い FA 置換率が必要であるが，ASR による膨張量は反応率と骨材量の関数と考えられ，骨材量が少量であれば，膨張抑制に必要な反応率の低下量も小さいものと考えられる。以上より，反応率と骨材量がいずれも十分量であると考えられるペシマム混合率付近では FA の ASR 抑制効果が低下したものであると考えられる。

本研究の結果より，ペシマムを生じる可能性のある骨材を使用する場合，ペシマム混合率を考慮した上で，FA の混和率を増加させるなどの対策が必要であると考えられた。しかし，FA の具体的な混和量は，FA の品質の影響などを考慮する必要があり，今後詳細な検討が必要である。また，本研究ではペシマム現象に対する抑制対策の基礎的研究としてモルタルによって評価したが，FA 混和率の増加量の評価など，最終的にはコンクリート膨張試験による評価が不可欠であり，今後の検討課題である。

5. まとめ

(1) 本研究で使用したクリストバライト，トリディマイトを含有する安山岩砕砂 3 種類およびオパールを含有する安山岩砕砂を含む山砂 1 種類は，いずれもペシマム現象を示し，ペシマム混合率は 20～40mass% および 30vol.%であった。

(2) 本研究において，いずれもペシマム混合率付近でフライアッシュの ASR 抑制効果が低下する傾向にあり，異なる反応性骨材でも同様の傾向であった。

(3) 山砂を使用したフライアッシュ混和モルタル膨張率と骨材混合率の関係から，ペシマム混合率はフライアッシュ混和率の増加に伴い，骨材混合率が低い領域に遷移する傾向が認められた。

謝辞

本研究において，岩石の分析を行うにあたり，太平洋セメント(株)中央研究所の林建佑氏に多大なご協力を頂きました。ここに付記し，厚く御礼申し上げます。

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

2) 山田一夫ほか：岩石学的考察を含んだ ASR 診断の現実と重要性，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，第 7 巻，pp.21-27，2007.11

3) 川端雄一郎ほか：アルカリシリカ反応抑制の観点からのフライアッシュの品質評価に関する研究，土木学会論文集，Vol.63，No.3，pp.379-395，2007.7

4) 魚本建人：アルカリ・シリカ反応によるモルタルバーの膨張挙動を予測するモデルの構築，コンクリート工学論文集，vol.3，No.1，pp.109-119，1992