

論文 酸性雨による劣化防止対策としてのフライアッシュの有効性に関する研究

福留 和人^{*1}・喜多 達夫^{*2}・村上 祐治^{*3}

要旨: 酸性雨による劣化防止対策としてのフライアッシュの効果を実験的に評価した。まず、ペーストによる浸せき試験により、セメントの種類およびフライアッシュ置換率の影響を評価するとともに、初期強度発現性に及ぼす影響を把握した。その結果から、早強セメントを使用し、水結合材比を低減することで初期強度発現性を確保したコンクリートの配合を選定し、酸性水に対する抵抗性の評価試験を実施した。その結果、フライアッシュ置換率の増大とともに酸性水に対する抵抗性が改善されることが明らかとなった。さらに、選定したコンクリートの基本特性評価試験を実施し、実用上問題のない性能であることを確認した。

キーワード: 酸性雨, 耐久性, フライアッシュ, 浸せき試験, 硫酸, 硝酸

1. はじめに

欧米諸国では、酸性雨による被害が大きな問題となっている。被害は、森林や湖沼などの自然環境に限らず、歴史的建造物を含めた社会資本への影響も大きく、劣化が顕在化した被害事例も報告されている。わが国においても、近隣諸国の工業化の影響もあり、降雨の pH は、欧米並みに低下しているということが報告されている。2000~2002 年度の全国 23 箇所の調査結果においては、pH4 以下の地点が全体の 5%を占めていることが示されている¹⁾。これまで、コンクリート構造物に生じているつらら状の溶出物が、酸性雨と関連性があることが示され²⁾、また、酸性雨程度の弱酸によるコンクリートの評価試験方法および劣化予測に関する研究³⁾、酸性雨によるコンクリートの色調変化に関する研究⁴⁾などが行われている。今後、近隣諸国の工業化の影響もさらに大きくなると予想され、新設構造物においても酸性雨による劣化を考慮した設計の必要性が高まると考えられる。

一方、フライアッシュの発生量は、近年増大傾向にあり、有効利用の拡大が課題となっている⁵⁾。フライアッシュには、コンクリート用混和材としてさまざまな利点があり、コンクリートの性能改善、資源の有効利用の観点から利用の拡大が望まれている。

以上のような背景から、本研究では、フライアッシュの持つ化学抵抗性の改善効果に着目し、酸性雨による劣化防止対策としての利用可能性を実験的に調査した。

2. 試験概要

2.1 研究フロー

コンクリートによる評価試験を行う前に、小型のペー

ストによる浸せき試験を行い、フライアッシュの置換率、セメントの種類が酸性水に対する抵抗性に及ぼす影響を評価した。また、セメントの一部をフライアッシュで置換した時の初期強度発現の遅れを改善する方法を見出すために、セメントの種類およびフライアッシュ置換率が初期強度性に及ぼす影響を評価した。これらの試験結果から、初期強度発現性を確保したコンクリートの配合を選定し、酸性水に対する抵抗性の評価試験を実施した。さらに、選定したコンクリートの実用性を検証するために、物理特性および長期耐久性の評価試験を実施した。

2.2 使用材料

使用材料の一覧を表-1 に示す。フライアッシュをセメント置換した時の初期強度の低下を改善するために、フライアッシュをセメントの一部に置換した配合では、早強ポルトランドセメントを使用した。フライアッシュは、JIS A 6201 のⅡ種に相当する品質のものを使用した。表-2 にフライアッシュの品質を示す。

2.3 ペーストによる酸性水に対する抵抗性の評価

(1) 配合

水結合材比は、35%で一定とし、フライアッシュの置換率は、0,15,30,40 および 50%とした。セメントの種類は、普通ポルトランドセメントおよび早強ポルトランドセメント（以下、それぞれ普通セメントおよび早強セメントと呼ぶ）とした。

(2) 評価試験方法

実環境においては、乾湿の繰り返し作用を受けるが、ここでは、試験の容易性から乾燥サイクルを伴わない浸せき試験を採用した。酸性水は、硫酸 (H₂SO₄) と硝酸

*1 (株) 間組 技術研究所 主席研究員 博士 (工学) (正会員)

*2 (株) 間組 技術研究所 部長 博士 (工学) (正会員)

*3 (株) 間組 技術研究所 専門部長 博士 (工学) (正会員)

(HNO₃)の混合溶液とし、その比率は、2:1とした。酸性水のpHは、現状の酸性雨のpHの最も低い値程度の4.0とそれよりやや低い3.0を選定した。pHは、交換水のみ管理し、浸せき中のpHの調整は行わなかった。試験体は、40×40×160mmの角柱試験体の中心部からメチルアルコールを冷却溶媒として切り出した20mmの立方体とし、浸せき水量は、2000mlとした。試験体の養生は、温度50℃の封緘養生とし、養生期間は、水和が進行した後の試験開始となるように約半年間とした。浸せき試験は、20℃の恒温室で実施した。浸せき期間は、26週とし、液交換は、浸せき期間1,5,9,13,17,21週後に行った。

(3) 試験項目および試験方法

浸せき水交換時にpHおよび液相組成の測定を行った。液相組成としてCa²⁺とSiの濃度をそれぞれイオンクロマト法および吸光光度法によって測定した。固相分析として、浸せき試験終了後、溶脱深さを評価するために、X線マイクロアナライザー（以下、EPMA）による面分析によりCaの分布を測定した。

2.4 コンクリートによる酸性水に対する抵抗性の評価

(1) 配合選定

フライアッシュでセメントの一部を置換すると初期強度の発現性が遅延する傾向が見られる。本研究では、フライアッシュを置換したコンクリートでは、初期強度発現性を確保するために、早強セメントを使用するとともに、水結合材比を調整することとした。ここでは、型枠脱枠を考慮し、材齢3日における圧縮強度が普通セメントのみを用いた場合と同等となるように水結合材比を調整した。ここでは、配合選定を行う上での基礎データを取得するために、水結合材比およびフライアッシュ置換率を変化させて圧縮強度試験を実施した。

(2) 評価試験方法

実環境での酸性雨の影響を模擬するために、酸性水への浸せきおよび乾燥の繰返しによる評価を行った。浸せき期間5日、乾燥期間2日の7日を1サイクルとした。酸性水は、ペーストによる試験と同様、硫酸と硝酸の2:1混合溶液とした。pHは、劣化を促進させるために、現状の酸性雨より若干低い値となる3.0を選定した。pHの調整は、1日1回行った。浸せき水の交換は、1サイクル毎とし、試験体の乾燥期間中に交換した。浸せき水の温度、乾燥時の雰囲気温度は、劣化を促進させるためにいずれも30℃とした。試験体の養生は、20℃水中養生とし、養生期間は、水和が進行した後の試験開始となるように約半年間とした。

(3) 試験項目および試験方法

試験体は、Φ10*20cmの円柱試験体および10*10*40cmの角柱試験体とし、1サイクル毎に試験体の質量を測定した。

表-1 使用材料

材料	種類	仕様
セメント C	普通ポルトランドセメント OPC	密度:3.16g/cm ³
	早強ポルトランドセメント HPC	密度:3.14g/cm ³
フライアッシュ F	JIS II種相当	密度 2.23g/cm ³
細骨材 S	川砂	大井川産 密度 2.62g/cm ³
粗骨材 G	碎石 (Gmax20mm)	秩父産 密度:2.73g/cm ³
混和剤 Ad	A E減水剤	リグニンスルホン酸化合物
	AE剤	変性ロジニン酸化合物系陰イオン界面活性剤

表-2 フライアッシュの品質

物理特性	密度(g/cm ³)	2.23
	比表面積(cm ² /g)	3,300
化学成分 (%)	強熱減量	4.70
	湿分	0.10
	SiO ₂	66.3
	Al ₂ O ₃	17.5
	Fe ₂ O ₃	5.36
	CaO	1.34
	MgO	0.85
	SO ₂	0.62
	pH	7.10

表-3 試験項目および試験方法

試験項目		試験方法
物理特性	圧縮強度	JIS A 1108, 材齢7, 28, 91日
	静弾性係数	JIS A 1149, 材齢7, 28, 91日 コンプレッサーによる
	引張強度	JIS A 1113, 材齢7, 28, 91日
長期耐久性	長さ変化	JIS A 1129, 材齢7日開始
	中性化促進試験	JIS A 1153, 材齢56日開始
	凍結融解試験	JIS A 1148, 材齢28日開始

2.5 コンクリートの基本特性の評価

2.4で選定したコンクリートの実用性を確認するために、基本特性の評価試験を実施した。試験項目および試験方法を表-3に示す。いずれも試験材齢までの養生は、20℃水中養生とした。

3. 実験結果および考察

3.1 ペーストによる酸性水に対する抵抗性の評価

(1) 液相分析結果

図-1 および図-2 にそれぞれフライアッシュ置換率と Ca^{2+} 溶脱量および Si 溶脱量の関係を示す。

Ca^{2+} の溶脱量は、フライアッシュ置換率の増加に伴って低減されている。また、pH が低いほど Ca^{2+} 溶脱量は大きくなる傾向が見られる。一方、普通セメントと早強セメントでは、大きな差は見られない。

Si の溶脱量は、フライアッシュ置換率の増加とともに若干増加する傾向が見られる。pH が低い方が Si 溶脱量は、増加する傾向にあるが、セメントの種類によって差が見られる。すなわち、普通セメントの場合、pH の低下により、Si 溶脱量は増加するが、早強セメントの場合、pH の低下による影響は、ほとんど見られない。

(2) EPMAによる面分析結果

表-4 に EPMA による面分析結果を示す。ここで、上側が試験体表面（酸性水との接触面）である。

フライアッシュ無混和の場合、深さ方向に 1~2mm 程度の範囲で Ca の濃度が低下しており、 Ca^{2+} が溶脱している様子が伺える。一方、フライアッシュを置換した場合、置換率の増加とともに溶脱深さは、低減され、置換率 30% 以上では、濃度の低下は、ごく表面のみである。これらの結果は、フライアッシュの置換率の増加とともに Ca^{2+} の溶脱量が低減していることと対応している。フライアッシュ置換率 15% 以下では、pH が低いほど溶脱深さが大きくなるケースも見られるが、フライアッシュ置換率 30% 以上では、pH の影響は顕著ではない。また、セメントの種類による差もほとんど見られない。

(3) まとめ

Ca^{2+} および Si の溶脱は、それぞれ酸による水酸化カルシウム（以下、CH）の消費および C-S-H の分解による

ものと考えられる。フライアッシュ置換率の増加に伴う Ca^{2+} 溶脱量の低減は、フライアッシュのポズラン反応による CH 量の低減によるものである。同様に、Si 溶脱量が若干増加しているのもポズラン反応により C-S-H の Ca/Si モル比が低減することによると考えられる。フライアッシュの置換に伴う Ca^{2+} 溶脱量の低減の方が Si の溶脱量の増加に比べて大きいことから、フライアッシュを用いることにより酸性水に対する抵抗性の改善の可能性が高いことが予想される。一方、セメントの種類による差は、ほとんど見られないことから、初期強度改善のために早強セメントを用いることも問題ないものと考えられる。

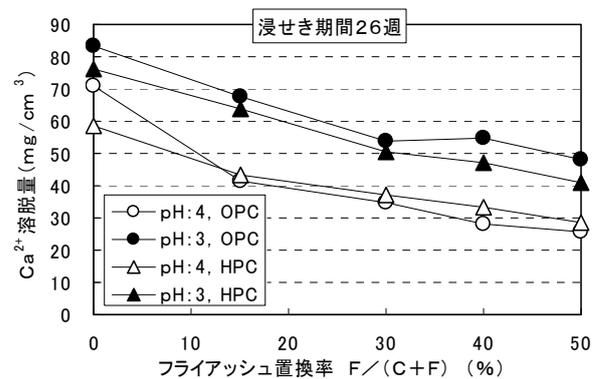


図-1 フライアッシュ置換率と Ca^{2+} 溶脱量の関係

3.2 コンクリートによる酸性水に対する抵抗性の評価

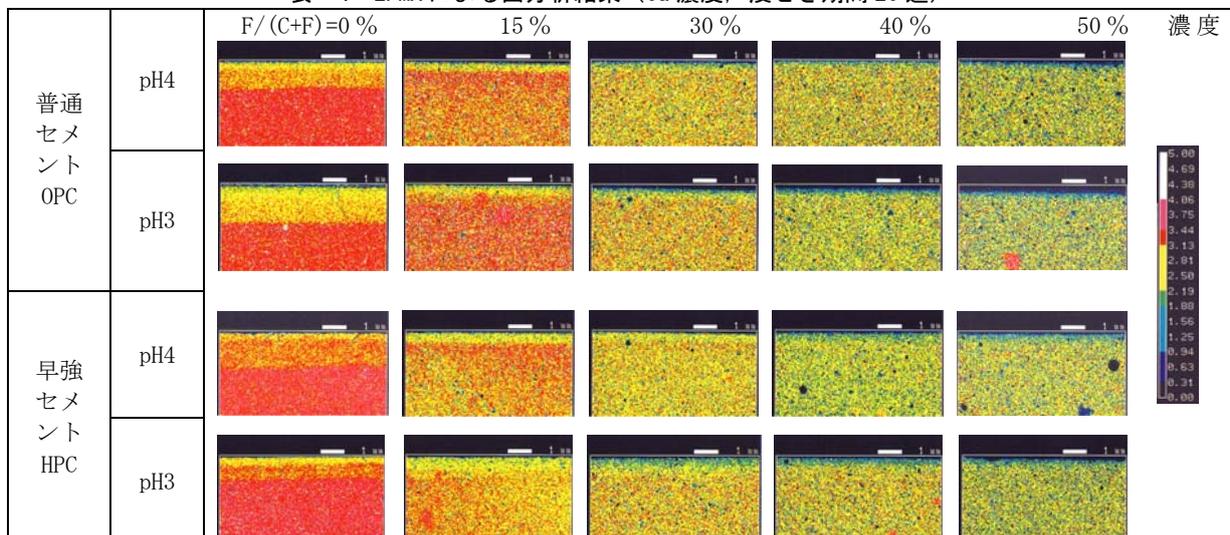
(1) 配合選定

配合選定に当たり、フライアッシュを同等のセメントに換算する係数 k 値を導入した以下の強度式を求めた。

$$F_{3\text{day}} = A \times (C+kF) / W + B$$

材齢 3 日における強度試験結果から最小二乗法により、A、B および k 値を算定した。得られた強度式は、以下のとおりである。強度試験結果を図-3 に示す。

表-4 EPMA による面分析結果 (Ca 濃度, 浸せき期間 26 週)



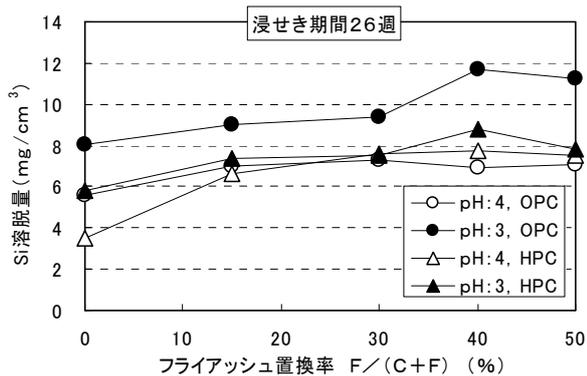


図-2 フライアッシュ置換率と Si 溶脱量の関係

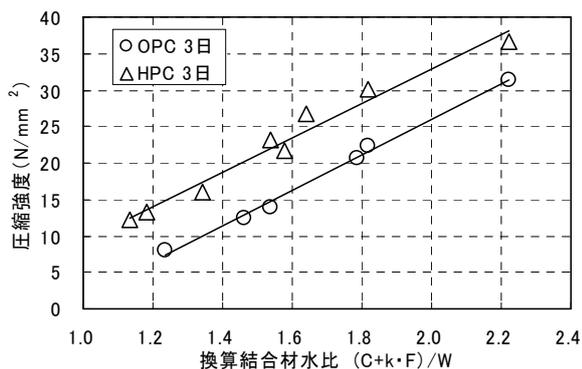


図-3 換算結合材水比と圧縮強度の関係

・材齢 3 日普通ポルトランドセメント

$$F_{3\text{day}} = 24.3 \times (C+kF) / W - 22.6, \quad k=0.345$$

・材齢 3 日早強ポルトランドセメント

$$F_{3\text{day}} = 23.7 \times (C+kF) / W - 14.4, \quad k=0.124$$

材齢 3 日においてフライアッシュを用いない基準配合と同等の強度が得られるように早強ポルトランドセメントの場合の水結合材比を算定した。算定の結果、フライアッシュ置換率 50%では、水結合材比を 40%以下とする必要があり、高性能減水剤の使用が不可欠となる。そのため、本研究では、水結合材比が 40%程度以上となる範囲でフライアッシュ置換率を設定することとした。その結果、フライアッシュ置換率は、最大 40%となった。選定したコンクリートの配合を表-5 に示す。

表-5 コンクリートの配合

記号	セメントの種類	水結合材比 W/C+F (%)	フライアッシュ置換率 F/(C+F) (%)	細骨材率 s/a (%)	単位量 (kg/m³)					
					水 W	セメント C	フライアッシュ F	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤 Ad
N-F0	普通 OPC	55.0	0	46.7	166	302	0	849	1007	0.76
H-F15	早強 HPC	55.0	15	46.7	166	257	45	841	999	0.76
H-F30		47.4	30	45.2	166	245	105	786	994	0.88
H-F40		41.8	40	44.1	166	238	159	741	980	0.99

(2) 酸性水に対する抵抗性の評価試験結果

図-4 および図-5 に浸せき期間と質量減少率の関係を、図-6 にフライアッシュ置換率と基準配合の質量減少率に対する比の関係を示す。写真-1 に浸せき期間 26 週後の試験体の性状を示す。

酸性水への浸せきにより表面が脆弱化し、脆弱化した部分が徐々に剥落しながら劣化が進行する。写真に示すように浸せき期間 26 週後では、表面のモルタル部が剥落し、粗骨材が露出した状態となっている。酸による劣化の進行は、中性化の進行と同様、浸せき期間の平方根に比例するとされる⁶⁾。今回の試験結果でも、質量減少率は、浸せき期間の平方根とほぼ線形関係にある。

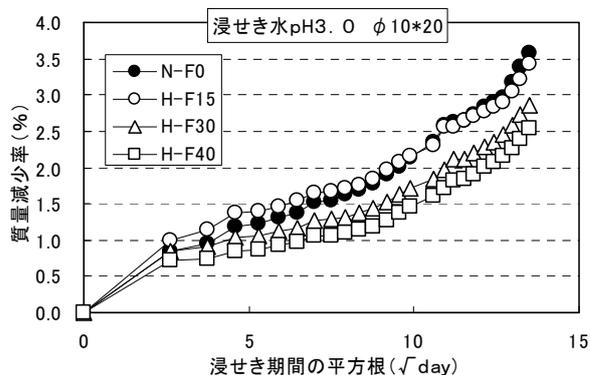


図-4 浸せき期間と質量減少率の関係 (phi 10*20)

フライアッシュの置換による効果は、置換率 15%では、ほとんど見られないが、フライアッシュ置換率を 30%、40%と大きくするにつれて質量減少率は低減され、酸性水に対する抵抗性が向上している。フライアッシュ置換率 30 および 40%で、質量減少率は、それぞれ 20%および 30%程度低減されている。

一方、酸性水による劣化の特徴のひとつに、色調変化が挙げられている。これは、コンクリート中の鉄分 (Fe) が酸の影響で酸化されて褐色化することによるとされている⁴⁾。今回の試験でも基準の配合では、浸せき期間の経過とともに表面の褐色化が見られた。それに対し、フライアッシュで置換した試験体では、フライアッシュの置換率の増加とともに、色調変化は少なくなり、フライアッシュ置換率 40%では、褐色化はほとんど見られなくなっている。セメントの化学組成は、測定していない

が、 C_4AF の含有量の標準的な範囲から Fe_2O_3 含有量は、2~3%程度と考えられ、今回使用したフライアッシュの方が高い。したがって、褐色化の低減は、鉄分の量的な低減ではなく、その他の理由によるものである。コンクリート構造物の美観は、重要な性能のひとつであり、フライアッシュ置換による色調変化の抑制効果は、有用であり、今後の検討が必要である。

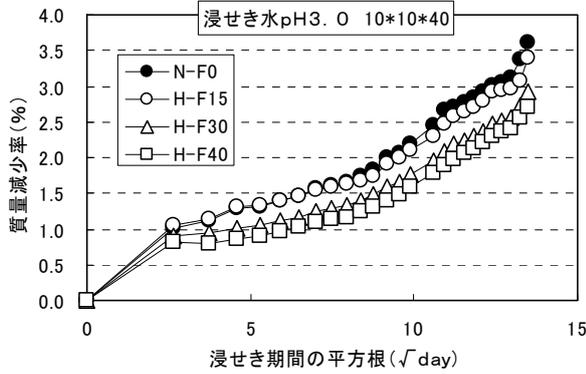


図-5 浸せき期間と質量減少率の関係 ($\phi 10*10*40$)

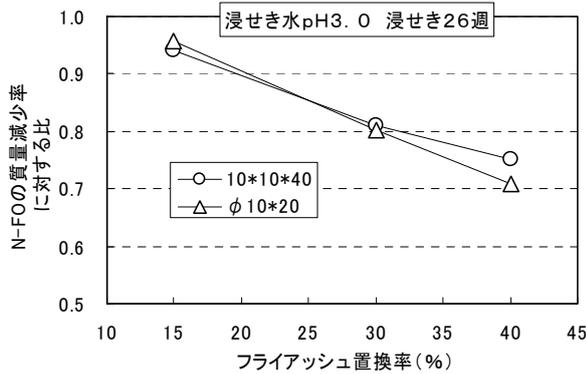


図-6 フライアッシュ置換率と基準配合の質量減少率に対する比の関係

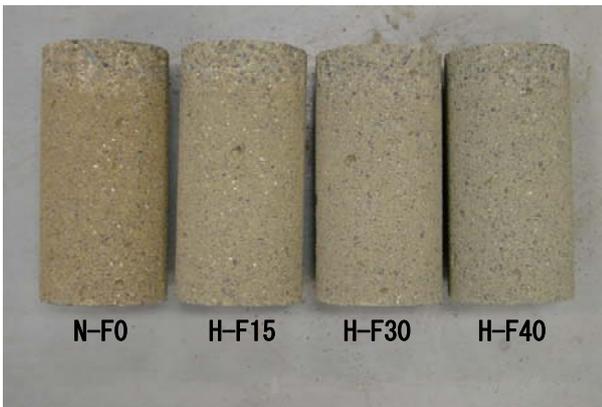


写真-1 酸性水浸せき後の色調変化(浸せき期間26週)

3.3 基本特性評価試験結果

(1) 物理特性

図-7 に材齢と圧縮強度の関係を示す。若干ばらつきは見られるが、ほぼ同等の初期強度発現性を有し、かつ、

長期材齢でも同等の圧縮強度が得られている。

図-8 および図-9 にそれぞれ圧縮強度と静弾性係数および引張強度の関係を示す。表-5 に示すようにフライアッシュ置換率の増加とともに粉体量が増加し、骨材量が減少するため、同一圧縮強度に対する静弾性係数の値は、フライアッシュ置換率とともに低減する傾向が見られる。一方、圧縮強度と引張強度の関係は、フライアッシュ置換率に拘わらずほぼ一定である。

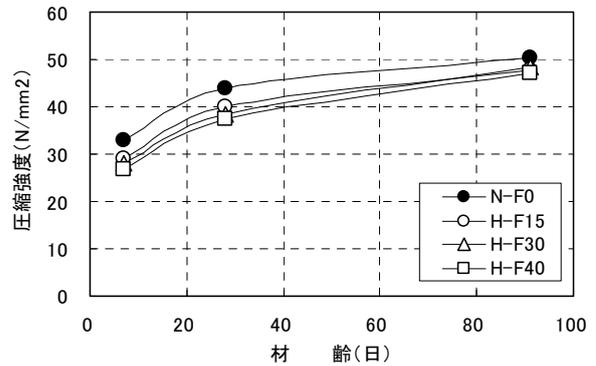


図-7 材齢と圧縮強度の関係

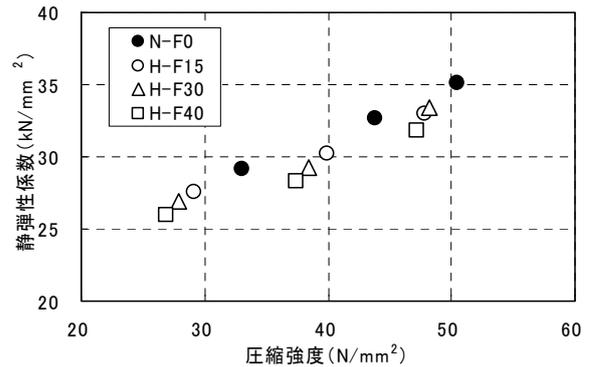


図-8 圧縮強度と静弾性係数の関係

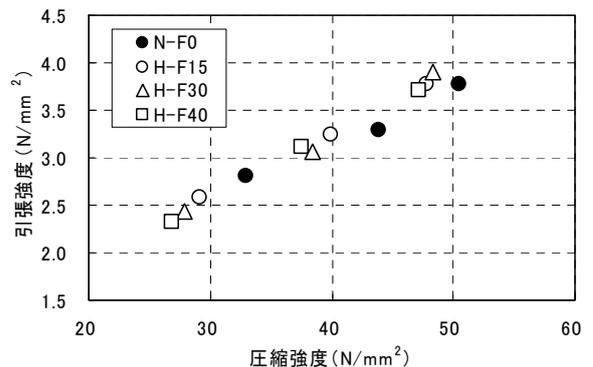


図-9 圧縮強度と引張強度の関係

(2) 長期耐久性

図-10 に長さ変化試験結果を、図-11 に中性化促進試験結果を、図-12 に凍結融解試験結果を示す。

長さ変化は、フライアッシュ置換によって低減する傾向にあり、フライアッシュの利点の一つである収縮低減

効果が見られる。一方、中性化および凍結融解抵抗性は、フライアッシュ置換率の増加とともに若干低下する傾向が見られる。ただし、フライアッシュ置換率に応じて水結合材比を低減しているため、低下の程度は小さい。

4. まとめ

本研究では、フライアッシュの持つ化学抵抗性の改善効果に着目し、酸性雨による劣化防止対策としての利用可能性を実験的に調査した。まず、ペーストによる浸せき試験を行い、フライアッシュの置換率、セメントの種類が酸性水に対する抵抗性に及ぼす影響を評価した。その結果、以下の結果が得られた。

- (1) フライアッシュ置換率の増加とともに Ca^{2+} の溶脱量は、低減される。
- (2) 溶脱量に及ぼすセメントの種類の影響は、ほとんど見られない

次に、セメントの一部をフライアッシュで置換した時の初期強度発現の遅れを改善する方法を見出すために、セメントの種類およびフライアッシュ置換率が初期強度性に及ぼす影響を評価した。

以上の結果から、早強セメントを使用し、水結合材比を調整することで初期強度発現性を確保したコンクリートの配合を選定し、酸性水に対する抵抗性の評価試験を実施した。さらに、選定したコンクリートの実用性を検証するために、物理特性および長期耐久性の評価試験を実施した。その結果、以下の結果が得られた。

- (1) フライアッシュの置換率 15% では、質量減少率は、基準配合とほとんど差は見られないが、フライアッシュ置換率 30%、40% と大きくするにつれて質量減少率は、基準配合に対して 20~30% 低減され、酸性水に対する抵抗性の改善効果が見られた。
- (2) フライアッシュの置換率の増加とともに、酸性水浸せきに伴う色調変化は小さくなり、フライアッシュ置換率 40% では、色調変化は、見られなくなった。
- (3) 選定したコンクリートは、基準配合と同等の物理特性および長さ変化特性を有している。中性化および凍結融解抵抗性は、フライアッシュ置換率の増加とともに若干低下する傾向が見られる。

参考文献

- 1) 環境庁：酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書，2004.6
- 2) 河野広隆，渡辺博志，堤博文：コンクリート構造物に及ぼす酸性雨の影響に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.14，No.1，pp.909-914，1992.

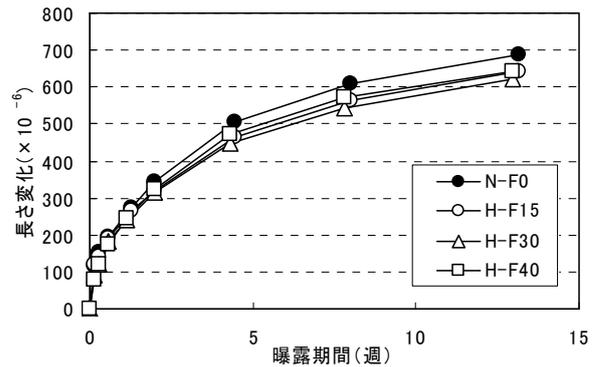


図-10 長さ変化試験結果

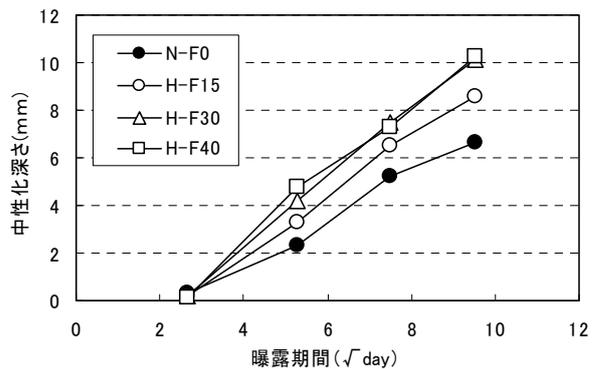


図-11 中性化促進試験結果

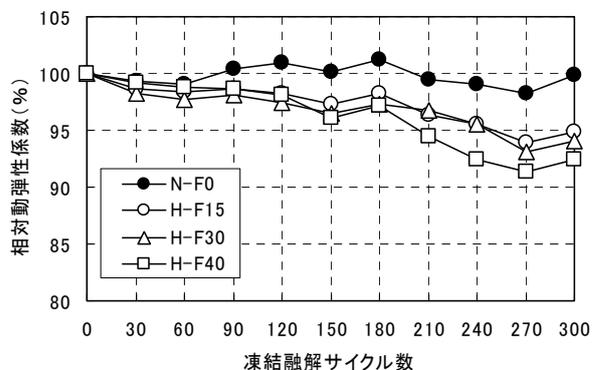


図-12 凍結融解試験結果

- 3) 上田洋，来海豊，牛島栄，出頭圭三：酸性雨に対する耐久性試験方法の提案，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.22，No.1，pp.229-234，2000.
- 4) 市坪誠，田澤榮一，河合研至：酸性雨環境下におけるモルタルの色調変化に関する一考察，セメント・コンクリート論文集，No.51，450-455，1997.
- 5) 環境技術協会，フライアッシュ協会：石炭灰ハンドブック平成 17 年度版，2005.
- 6) 坂本浩之：セメントモルタルの耐酸性に関する実験，土木技術資料，14-8，1972