

シリカフェームコンクリートの塩素イオン 透過性と鉄筋腐食特性[†]

鳥居和之* 川村満紀*
浅野篤郎** 三原守弘**

Chloride Permeability and Corrosion of Reinforcement in Concrete Containing Silica Fume

by

Kazuyuki TORII*, Mitsunori KAWAMURA*, Tokuro ASANO**
and Morihiro MIHARA**

Condensed silica fume (CSF) is an ultra-fine and high reactive pozzolan. Some properties of fresh and hardened concretes can be significantly improved by the use of CSF. CSF has been used in concrete to make a high-strength and durable concrete.

This study aims at revealing the influence of CSF on the chloride permeability of concrete and the chloride corrosion of steel bars embedded in concrete. From the experimental results, it was confirmed that the use of small amounts of CSF could effectively reduce the chloride permeability of concrete and improve the protective function of concrete against the chloride corrosion of steel bars. With respect to the strength development of concrete and the protection against the chloride corrosion of steel bars in concrete, the most favorable replacement ratio of cement by silica fume was approximately 10%.

Key words : Condensed silica fume, Pore structure, Chloride permeability, AASHTO T-277, Chloride induced corrosion, Electrochemical measurements

1 ま え が き

シリカフェームコンクリートは、シリカフェームのマイクロフィラーとしての充てん効果や高いポズラン反応性により、緻密な内部組織が早期に形成されるので、高層建築における高強度コンクリートや厳しい環境下における高耐久性コンクリートへの適用が注目されている。シリカフェームの耐久性の改善を目的とした使用に関しては、耐硫酸塩性、耐海水性などの化学抵抗性、アルカリ骨材反応、塩害による鉄筋腐食および凍結融解抵抗性などの改善に有効であることが知られている¹⁾。その中で、コンクリートの塩素イオン透過性および鉄筋腐食特性に及ぼす影響に関しては、塩素イオンの外部からの浸透は抑制されるが、その一方でセメントの一部をシリカフェームで置換することによるフリーデル氏塩として固定される塩素イオン量の低下や、ポズラン反応の過程での細孔溶液のアルカリ度の低下が鉄筋腐食に悪影響を及ぼす可能性があることも指摘されている²⁾。また、シリカフェームコンクリートは、シリカフェームの置換率が大きくなるにつれて、

コンクリートのぜい性的な性質が顕著になるので、凍結融解や乾燥・湿潤作用を受ける厳しい環境下におかれるとコンクリート内部に微細なひびわれが発生し、このことがコンクリートの塩素イオン透過性を増大させる可能性もある。

本研究では、シリカフェームコンクリートの細孔構造および気泡組織の特徴を調べるとともに、シリカフェームコンクリートにおける配合、養生および環境作用の塩素イオン透過性に及ぼす影響について検討を行った。さらに、塩水への浸漬・乾燥の繰返しを受けるシリカフェームコンクリート中に埋設された鉄筋の腐食状況の電気化学的測定を行った。

2 実 験 概 要

2・1 使用材料および配合

使用セメントは、普通ポルトランドセメント（略号 C, N 社製，比重：3.17，ブレン値：3260 cm²/g）であり、シリカフェームは粉体状の市販品（略号 CSF, U 社製）を使用した。シリカフェームの化学成分および物理的性質を Table I に示す。細骨材およ

† 原稿受理 平成 2 年 11 月 29 日 Received Nov. 29, 1990

* 正 会 員 金沢大学工学部 金沢市小立野, Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

** 金沢大学大学院 金沢市小立野, Graduate Student, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

Table I. Physical properties and chemical composition of silica fume used.

Specific gravity : 2.33, BET specific surface area : 24.2 m ² /g
Average particle diameter : 0.36 μm, pH : 5.4
I _g loss : 2.62%, SiO ₂ : 90.91%, Al ₂ O ₃ : 0.94%, Fe ₂ O ₃ : 1.87%, CaO : 0.45%, MgO : 0.57%, Na ₂ O : 0.20%, K ₂ O : 0.87%, Residual carbon content : 1.20%

び粗骨材は、富山県早月川産の川砂（比重：2.61，吸水率：1.3%，粗粒率：2.46）および碎石（比重：2.69，吸水率：0.8%，最大寸法：20 mm）である。

シリカフェームコンクリートの配合は、単位結合材量（C + CSF，300 kg/m³），水-結合材比（W/C + CSF，55%）および細骨材率（s/a，38%）を一定とし、シリカフェームのセメントに対する重量置換率を5%，10% および15% とした。コンクリートは、所定のスランプ（8±1 cm）および空気量（4±1%）が得られるように、AE 剤量（Y 社製，天然樹脂酸塩）および高性能減水剤（K 社製，β-ナフタリンスルホン酸高縮合物）の使用量を試験練りにより決定した。練り混ぜには強制混合ミキサを使用し、セメント，シリカフェームおよび細・粗骨材により30秒間空練りした後に、水および混和剤を加えてさらに2分30秒間練り混ぜた。シリカフェームコンクリートの配合をTable II に示す。前養生の条件は、温度20°Cにおける28日間の水中養生（水中養生供試体）と水中養生3日後，温度20°C，相対湿度60%の室内における25日間の気中養生（気中養生供試体）の2種類とした。

2・2 試験方法

(1) 細孔径分布の測定

コンクリート供試体（28日材令）の表面部（0~1 cm）および中心部より得られたモルタル試料（5 mm 程度の立方体状のもの）を凍結乾燥（-55°Cにて48時間）した後に，水銀圧入式ポロシメータにて細孔径分布の測定を行った。

(2) 硬化コンクリートの気泡組織の観察

コンクリート供試体（28日材令）の切断面を十分に研磨した後に，Chatterji³⁾により提案されている方法に従って研磨測定面を水溶性の黒インキで着色し，

気泡部には酸化亜鉛とパラフィンの混合物を充てんした。本実験では，粗骨材の最大寸法が20 mmであることを考慮して，測定領域を供試体中央部の40×75 mmと決め，50視野での分散測定を行った。光学顕微鏡（40倍）より取り入れた画像は画像解析装置にて2値化し，気泡径分布および気泡表面間距離を求めた。

(3) 中性化深さの測定

材令28日まで所定の前養生を行った後に，引き続き水中養生，湿度60%の乾燥室内での気中養生，および気中および水中の2週間ごとの繰返し養生の3種類の養生条件下において180日間放置されたコンクリート供試体（直径10 cm，高さ20 cm）の中性化深さを測定した。中性化深さの測定は，和泉らの方法⁴⁾に従ってコンクリート供試体の割製断面に1%のフェノールフタレイン溶液を噴霧し，未着色部分の深さをノギスにて測定することにより行った。

(4) 塩素イオン透過性の測定

コンクリート供試体（直径10 cm，高さ20 cm）の中央部より切り出された円盤状供試体（厚さ5 cm）を使用して，急速塩素イオン透過性試験⁵⁾（AASHTO T-277）に従って塩素イオン透過量（クーロン）を測定した。塩素イオン透過性の測定は，所定の前養生を行った後，水中養生，湿度60%の乾燥室内での気中養生，および気中および水中の2週間ごとの繰返し養生の3種類の養生条件下に放置された供試体について実施した。

(5) 鉄筋腐食の電気化学的測定

塩水への浸漬・乾燥の繰返し試験の1サイクルは，塩水（3% NaCl 溶液）への浸漬1日間および室温での乾燥1日間である。鉄筋腐食測定用供試体は，Fig. 1 に示すような10×10×40 cmの角柱供試体であり，直径13 mmのみがき丸鋼をかぶり厚さ20 mmにて配置した。本実験では，塩水の供試体内部への浸透を1次元的に評価する目的で塩水の浸透面（型枠側面）以外はアクリル系塗料にて塗装した。鉄筋腐食のモニタリングは，飽和カロメル電極を使用して一定回数塩水への浸漬・乾燥の繰返し経過後に自然電位および分極抵抗を測定した。

Table II. Mix proportion and properties of concrete containing silica fume.

	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight (kg/m ³)					AE (%)	SP (%)	Slump (cm)	Air (%)
			W	C	CSF	S	G				
Plain	55	38	165	300	0	694	1169	0.12	0	7.0	4.3
CSF 5%	55	38	165	285	15	692	1164	0.15	0.90	6.5	4.0
CSF 10%	55	38	165	270	30	691	1162	0.21	1.80	6.0	3.9
CSF 15%	55	38	165	255	45	689	1159	0.27	3.60	9.0	3.3

CSF: Condensed silica fume.

AE: Air-entraining agent (percentage by weight of cement plus CSF).

SP: Superplasticizer (percentage by weight of cement plus CSF).

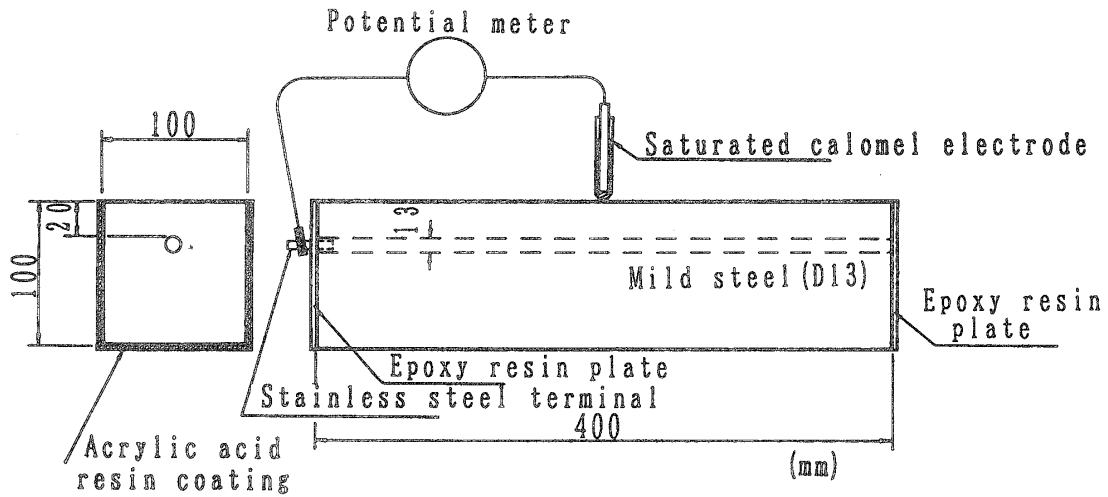


Fig. 1. Dimensions of concrete specimen in which a steel bar is embedded.

3 実験結果および考察

3.1 細孔径分布の特徴

シリカフェームコンクリートの細孔径分布の比較を Fig. 2 に示す。コンクリートの表面部は、セメントペースト分が多くなり、ブリージングや乾燥の影響を受けると多孔質な組織が形成されやすくなる。シリカフェームコンクリートでは、シリカフェーム置換率が 10% 以上になると表面部と内部との細孔径分布の相違が小さくなっている。このことには、シリカフェームの使用によりブリージングが大きく減少することと、ポゾラン反応により均質かつ緻密な内部組織が早期に形成されることが寄与している。SEM 観察より、シリカフェーム置換率が 10% 以上になると、大きな水酸化カルシウムの結晶はほとんど消失し、セメントペーストおよびセメントペーストと骨材間の組織が緻密化している様子が分かる (Fig. 3)⁶⁾。一方、シリカフェ

ーム置換率の細孔構造に及ぼす影響については、シリカフェーム置換率が 10% までの範囲ではシリカフェーム置換率とともに全細孔量が減少し、細孔径分布も細かい径へ移行しているのが認められる。しかし、シリカフェーム置換率が 15% になると、全細孔量の減少および細孔径分布の細かい径への移行が小さくなる。とくに、気中養生を行った場合には、シリカフェーム置換率による全細孔量の減少は見られなくなり、細孔径分布において 0.1 μm 以上の大きな径の細孔の量が増大する。この原因としては、シリカフェームの置換率が大きくなると練り混ぜ時に大きな空けきがコンクリート中に取り込まれたり、またその後の乾燥過程で微細なひびわれが発生しやすくなることなどが考えられる。このような細孔径分布の特徴はコンクリートの強度発現の状況とも良く一致している。すなわち、シリカフェームコンクリートでは、Fig. 4 に示すようにシリカフェーム置換率が 10% 以内ではプレーンコンクリートと比較して早期より圧縮強度の増大が得られるが、シリカフェーム置換率が 10% 以上になると強度増加の割合が小さくなる傾向がある。

3.2 気泡径分布の特徴

シリカフェームコンクリートの気泡径分布の特徴を Fig. 5 に示す。シリカフェームコンクリートでは、シリカフェームの置換率が大きくなるとともに気泡の平均径は増大し、気泡の個数が減少する傾向にある。とくに、シリカフェーム置換率 10% および 15% のものでは、プレーンコンクリートと比較して、気泡の個数は半分程度となる。また、シリカフェームコンクリートでは、フレッシュコンクリートで測定された空気量と硬化コンクリートで測定された空気量の差が大きくなっている。このことは、シリカフェームコンクリートにおける気泡形成はシリカフェームの置換率が大きくなるとともに不安定なものとなり、打設中に気泡が消失することを示している。シリカフェームコンクリ

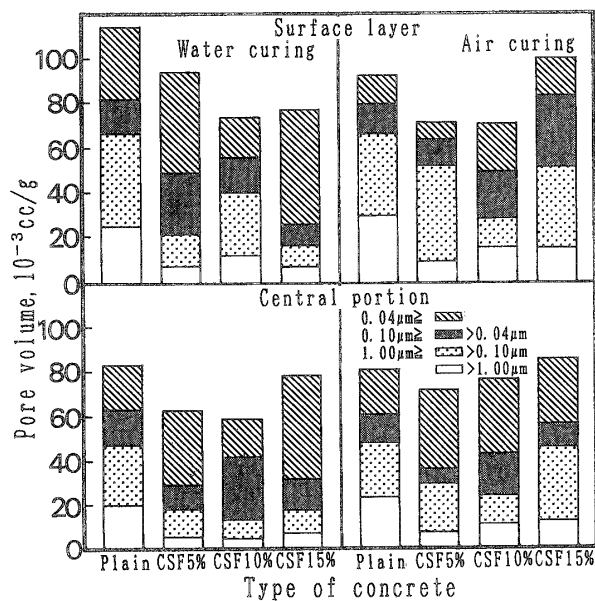


Fig. 2. Pore size distributions of concrete containing silica fume.

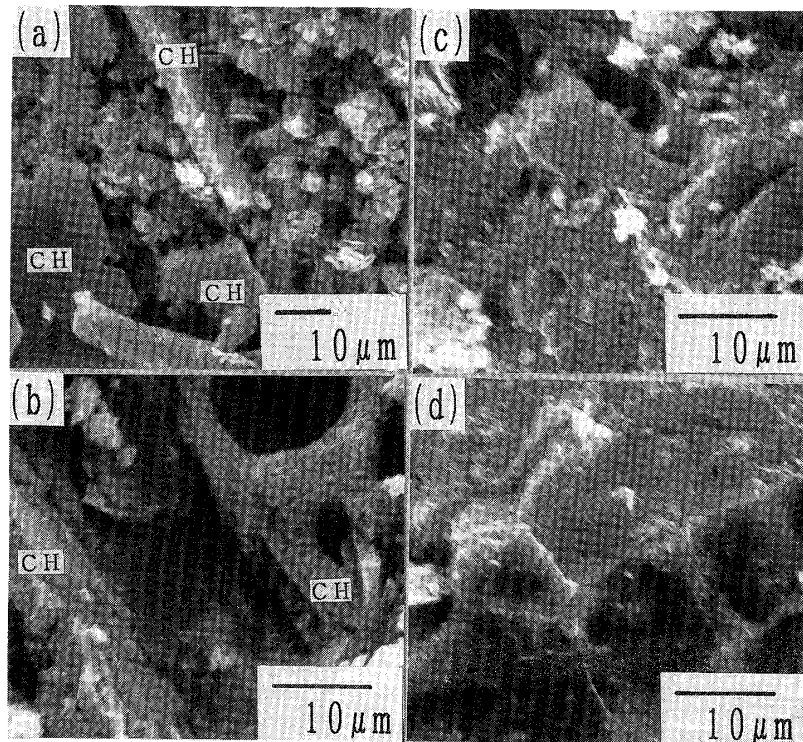


Fig. 3. SEM micrographs of fracture surfaces of concrete containing silica fume at the age of 28 days.

((a) plain, (b) CSF 5%, (c) CSF 10%, (d) CSF 15%).

ートでは、Table II に示すようにシリカフェームの置換率が大きくなるとコンクリートの粘性が増加するので、所定のワーカビリティを確保するために高性能減水剤を多量に使用することが必要になる。Planteらは、高性能減水剤の多量使用が気泡の形成を不安定にし、気泡径の増大をもたらすことを指摘している。また、シリカフェーム中の残留炭素の存在およびコンクリートの粘性の増大がAE剤による空気連行性を阻害するとともに、大きな径の気泡を形成しやすくしている可能性もある。

3.3 中性化深さの測定

各種環境下において180日間放置されたシリカフェームコンクリートの中性化深さをFig. 6に示す。中性

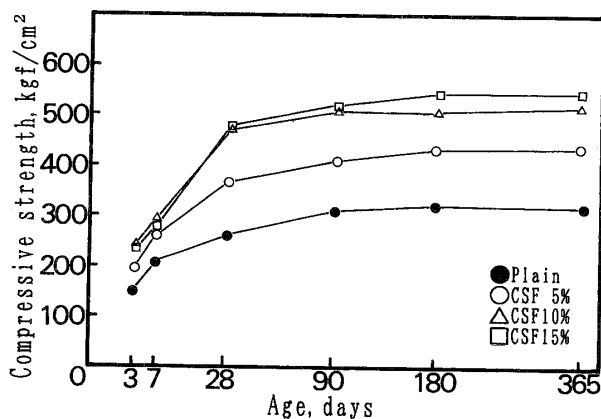


Fig. 4. Variation in compressive strength of concrete containing silica fume with age.

化深さの測定値には、空気中の炭酸ガスとの反応による炭酸化とともに、シリカフェームのポズラン反応過程でのアルカリ度の低下や、水中浸漬時の表面部からの水酸化カルシウムの溶出による影響も含まれている点に注意する必要がある。シリカフェームコンクリートの中性化深さは、シリカフェーム置換率とともに増加するが、その程度は養生および環境条件によって大きく相違する。すなわち、コンクリートの中性化は気中養生（相対湿度60%）でもっとも進行しており、水中養生ではいずれの配合のものも中性化は全く見られない。また、気中および水中の繰返し養生では気中

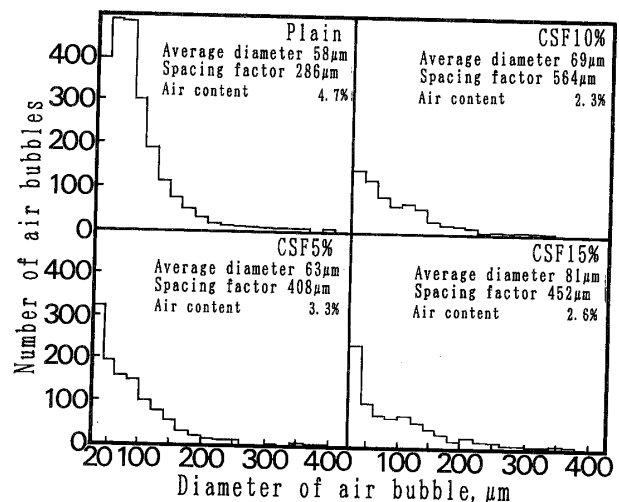


Fig. 5. Air bubble size distributions of concrete containing silica fume.

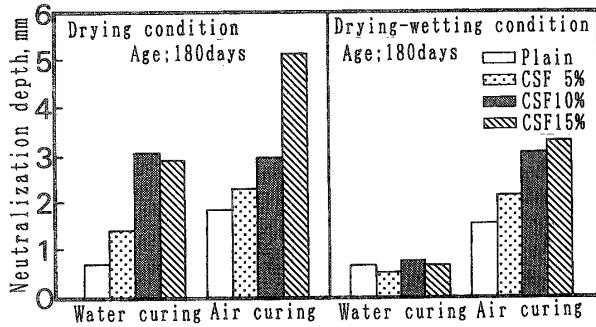


Fig. 6. Neutralization depth of concrete containing silica fume.

(Water curing : cured in water for 28 days, air curing : cured in water for 3 days and in air for 25 days).

養生と比較して中性化がかなり抑制されている。これらの結果はすでに報告されている事実と一致する⁸⁾。一方、シリカフェームコンクリートでは、前養生の条件が中性化に及ぼす影響はかなり大きく、初期水中養生期間を3日（気中養生供試体）から28日（水中養生供試体）にすると中性化深さがかなり小さくなり、とくに気中および水中の繰返し養生ではその効果が顕著に現われている。

3・4 塩素イオン透過性の経時変化

シリカフェームコンクリートの28日材令における塩素イオン透過性をFig. 7に示す。シリカフェームコンクリートの塩素イオン透過性は、シリカフェーム置換率5%でプレーンコンクリートの約1/3となり、シリカフェーム置換率10%以上では1000クーロン以下となる。この値はAASHTO T-277の評価基準によるとVery Lowレベルに相当し、シリカフェーム置換率10%以上のものは実用上塩素イオンがほとんど透過しないものと判断できる。また、シリカフェームコンクリートの水和反応は早期に進行するので、養生条件が塩素イオン透過性に及ぼす影響もプレーンコンクリートよりも小さくなる。

各種環境下に約1年間置かれたシリカフェームコンクリートの塩素イオン透過性の経時変化をFig. 8に示す。水中養生が継続された場合には、シリカフェームコンクリートの塩素イオン透過量は材令とともに低下

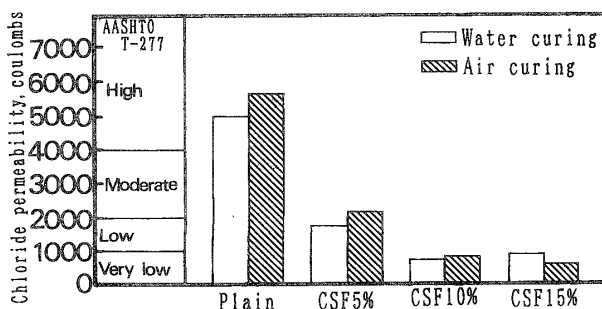


Fig. 7. Chloride permeability of concrete containing silica fume at the age of 28 days.

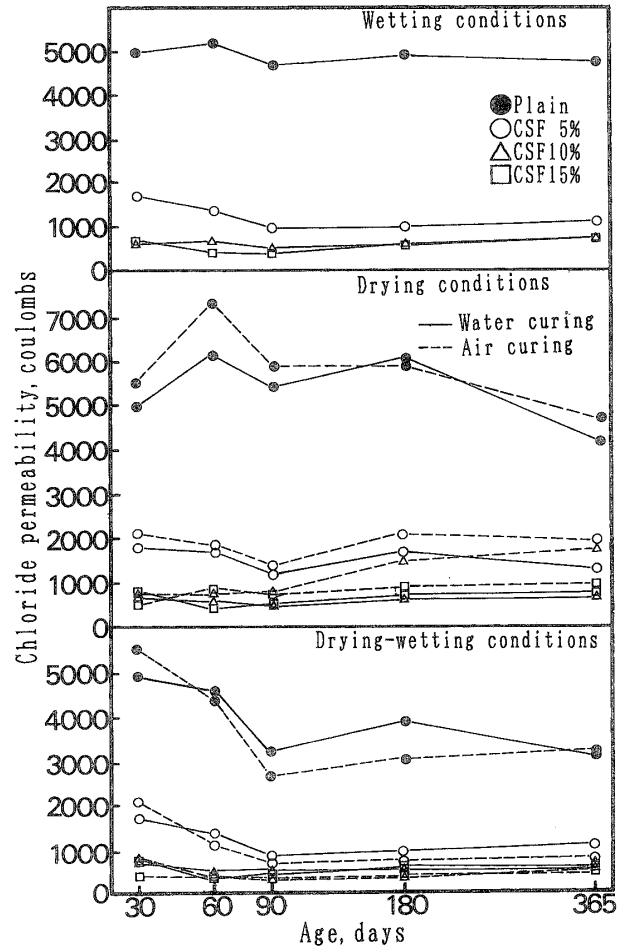


Fig. 8. Time dependent variation in chloride permeability of concrete containing silica fume exposed to various environmental conditions.

する。一方、気中養生が継続され、乾燥が長期にわたる場合には、シリカフェームコンクリートの塩素イオン透過量は気中養生期間とともに多少増加し、とくに初期水中養生期間が3日と短い場合（気中養生供試体）には塩素イオン透過量の増加が顕著となる。また、気中および水中の繰返し養生が継続された場合には、コンクリートの配合および養生条件に関係なく材令とともに塩素イオン透過量が減少しており、とくにプレーンコンクリートでは気中および水中の繰返しが塩素イオン透過量の低減に及ぼす効果が大きいことが分かる。Chatterji⁹⁾らは、シリカフェームコンクリートの長期にわたる暴露試験の結果から、水-結合材比が20%~40%程度のシリカフェームコンクリートではシリカフェーム置換率が大きなものほど環境作用によりコンクリートの内部に微細なひびわれが早期に発生しやすいことを指摘している。しかし、本実験で採用した水-結合材比が55%で、シリカフェーム置換率が15%までの配合に関しては、長期にわたる暴露中も塩素イオン透過性の変化は比較的小さく、また表面部および内部の観察でもひびわれ等が発見されないこと

から、乾燥および乾燥・湿潤の繰返しなどの環境作用に対してもシリカフェームコンクリートは良好なひびわれ抵抗性を有しているものと判断できる。

3.5 塩水への浸漬・乾燥の繰返し下における鉄筋の腐食特性

塩水への浸漬・乾燥の繰返しを受けたシリカフェームコンクリートの自然電位および(1/分極抵抗)(測定7点の平均値)の経時変化を Fig. 9 および 10 に示す。プレーンコンクリートでは、いずれの養生条件のものも塩水への浸漬・乾燥の繰返しとともに自然電位が徐々に卑側に移行しており、それに対応して(1/分極抵抗)が増加する傾向を示す。一方、シリカフェーム置換率 5% および 10% の自然電位は、 -200mV ~ -300mV の範囲で長期間にわたってほぼ一定であり、また(1/分極抵抗)には大きな変化が見られない。しかし、シリカフェーム置換率 15% のものの自然電位は、試験開始時から -400mV ~ -600mV の範囲で他のコンクリートよりもかなり卑側にあり、全体として(1/分極抵抗)もかなり高い値が長期にわたって維持されている。現時点では、すべての供試体においてコンクリート表面のひびわれ等は観察されていないが、プレーンコンクリートとシリカフェーム置換率 15% のものには腐食が発生している可能性が大きい。塩水への浸漬・乾燥の繰返しを行ったコンクリート供試体より採取したコアの塩分濃度の分析結果より、シリカフェームコンクリートでは内部への塩分の

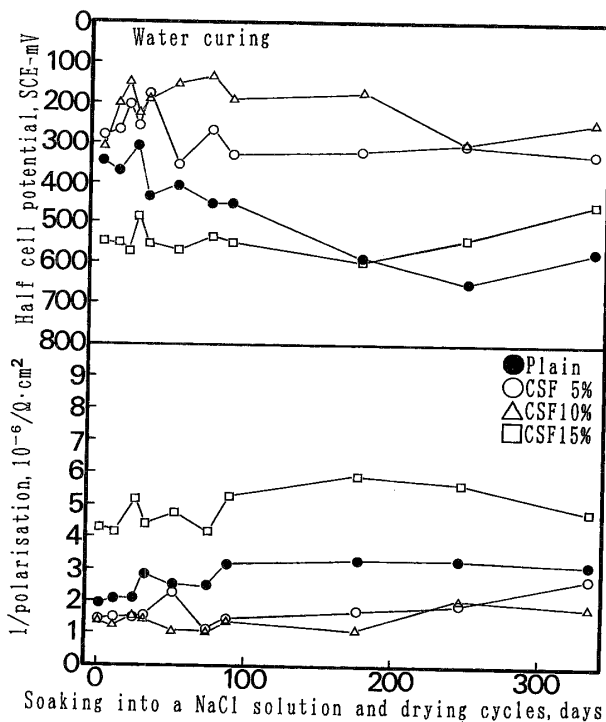


Fig. 9. Variations in half cell potential and 1/polarisation of steel bars in concrete containing silica fume with soaking-drying cycles (water-curing specimens).

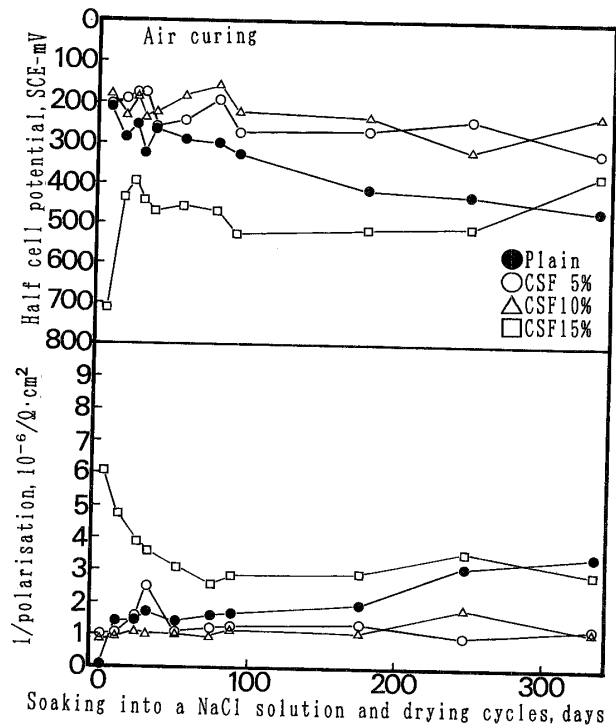


Fig. 10. Variations in half cell potential and 1/polarisation of steel bars in concrete containing silica fume with soaking-drying cycles (air-curing specimens).

浸透は大きく低減されるが、表面から 1~2 cm までの部分の塩分濃度はプレーンコンクリートよりも増加する傾向にあることが確認されている¹⁰⁾。したがって、鉄筋のかぶり深さを 2 cm とした本実験では、シリカフェーム置換率 15% のものは、比較的多量のシリカフェームのポゾラン反応過程での細孔溶液のアルカリ度の低下の影響が大きくなり、鉄筋腐食を引き起こす塩素イオン濃度の限界値が下がったことにより、鉄筋腐食が生じやすくなったものと考えられる²⁾。

4 結 論

シリカフェームコンクリートでは、初期材令から緻密で、かつ均質な組織が形成されるので、養生や環境条件にはあまり影響されずに塩素イオン透過度の低減と外部から進入する塩分による鉄筋腐食の防止効果が認められた。本研究の範囲では、強度発現および鉄筋腐食の防止効果からのシリカフェームの最適な置換率は 10% であった。

本研究において得られた主要な結果をまとめると次のようである。

(1) シリカフェームコンクリートでは、シリカフェーム置換率に比例して全細孔量の減少および細孔径分布の細かい径への移行が見られるが、シリカフェーム置換率が 10% 以上になると全細孔量の減少および細孔径分布の細かい径への移行は小さくなった。

(2) シリカフェームコンクリートは、早期より強度発現が得られるが、シリカフェーム置換率が 10% を

こえると圧縮強度の増加の割合が小さくなった。

(3) シリカフェームコンクリートでは, シリカフェームの置換率が大きくなるにつれて AE 剤により連行される気泡の平均径は増大し, 気泡の個数が減少した。

(4) シリカフェームコンクリートでは, シリカフェーム置換率に比例して塩素イオン透過性が大きく低減できるとともに, シリカフェーム置換率 15% までのものは長期間の乾燥や乾燥・湿潤の繰返しを受ける環境下でも塩素イオン透過度が大きく増大することはない。

(5) シリカフェームコンクリートでは, シリカフェーム置換率 10% までのものは塩水への浸漬・乾燥の繰返しを受ける環境下でも良好な鉄筋腐食に対する抵抗性が認められた。しかし, シリカフェーム置換率が 15% になると鉄筋腐食に対する抵抗性は低下した。

(平成 2 年 9 月 30 日 土木学会第 45 回年次学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 例えば, ACI Committee 363, ACI Journal, 81, 364

(1984).

- 2) C. L. Page and Ø. Vennesland, Materials and Structures, 16, 91, 19 (1983).
- 3) S. Chatterji and H. Gudmundson, Cement and Concrete Research, 7, 423 (1977).
- 4) 和泉意登志, 押田文雄, 嵩 英雄, コンクリート工学年次論文報告集, 10, 425 (1988).
- 5) D. Whiting, Federal Highway Administration FHWA/RD-81/119 (1981).
- 6) A. Goldman and A. Bentur, ACI Materials Journal, 86-M39, 440 (1989).
- 7) P. Plante, M. Pigeon and F. Saucier, ACI Materials Journal, 86-M56, 581 (1989).
- 8) 大賀宏行, 佐伯竜彦, 長滝重義, セメント・コンクリート論文集, 43, 418 (1989).
- 9) S. Chatterji and A. Jensen, Proc. of 3rd Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag & Natural Pozzolan in Concrete, p. 419 (1989).
- 10) 鳥居和之, 川村満紀, コンクリート工学年次論文報告集, 12, 489 (1990).

書 評

パソコンで学ぶ機械工学シリーズ 1

“パソコンで学ぶ材料学”

橋 浦 正 史 (著)

(1991年, 森北出版(株)発行, A 5 判, 124ページ, 4800円)

本書は金属材料学の基礎的な項目を取上げ, 豊富な図表とともに詳細な記述がなされている。第 1 章は金属と結晶について, 金属結合, 結晶構造とミラー指数, 原子充てん率, 変態の順序で述べられている。第 2 章は金属組織と合金について, 金属組織の分類, 合金, 固溶体, 金属間化合物などが取上げられている。第 3 章は相律と状態図であって, 相律と熱分析, 状態図の基礎, 二元系平衡状態図の形と意味から, 鉄-炭素状態図の基本的な相と反応および標準組織までが述べられている。第 4 章では拡散現象の基礎から鋼の熱処理の機構が示され, 応用として拡散に基づく鋼の表面硬化法がまとめられている。第 5 章は凝固と偏析であって casting との関係において凝固, 偏析, 平衡分配係数と固相律, 溶質と再分布などがまとめられている。第 6 章と第 7 章では変形および加工過程における金属の挙動が述べられている。すなわち, 変形と格子欠陥, 転位とすべり, 加工硬化と再結晶, これらと熱処理の関係がまとめられている。第 8 章は時効硬化について固溶による金属の硬化機構, 転位と析出物, 析出相の変化, 時効と応力-ひずみ曲線などが述べられている。各章で適当な演習問題が配置され, 理解が深められるよう配慮がなされている。

本書には PC-9800 シリーズ N88-BASIC 対応の 5 インチ 2HD が一枚添付されており, パソコン本体, ディスクプレイ, ディスクドライブがあれば, 画面上で上述の各章における内容を対話形式で理解できるようになっている。すなわち, 原子配列などの立体的表示, 拡散過程のコンピュータシミュレーション, 組織の画像処理, 転位の移動と増殖, 圧延, 鋳造, 帯溶融法のアニメーションなど黑板では表現できない内容を視ることができる。手順にしたがえば操作も簡単で, より興味をもって材料学の内容を理解できる。機械工学の各専門分野で, 今後このような方式の教材が出現することと考えるが, これから材料学を学習する学生, 技術者にとっては新しい形態の教科書として大いに活用されるであろう。

(奈良工業高等専門学校 有間 淳一)