

論 文

[1144] シリカフュームを用いた高強度コンクリートの細孔構造と耐久性との関係

正会員○鳥居和之（金沢大学土木建設工学科）

正会員 川村満紀（金沢大学土木建設工学科）

正会員 三原守弘（動力炉・核燃料開発事業団）

1. まえがき

1000 kgf/cm² を超えるような高強度コンクリートを作製する際には、シリカフュームと高性能減水剤の併用が不可欠であり、水・セメント比としては25～30%の配合が一般に採用されている。シリカフュームを用いた高強度コンクリートでは、シリカフュームのポゾラン反応およびそれにともなう水酸化カルシウムの減少によりセメントペースト組織の緻密化およびセメントペーストと骨材との界面組織の改善ができるので、高強度で、かつ高耐久性を有するコンクリートとしての利用が期待されている。シリカフュームを用いた高強度コンクリートの耐久性に関しては、透水性、塩化物イオン浸透性については顕著な効果が確認されているが、耐凍害性、アルカリ骨材反応、中性化などのように優劣、相反する結果が得られている場合もある [1]。このことは、シリカフュームを用いた高強度コンクリートでは、シリカフュームの品質およびその置換率、水・セメント比、養生条件などの選択が適切でない場合には、期待される効果が得られないこともあり、コンクリートの製造時において配合および養生面での十分な配慮が必要であることを示している。

本研究は、シリカフュームを用いた高強度コンクリートの細孔構造の特徴について調べるとともに、高強度コンクリートの耐久性（塩化物イオン透過性、凍結融解抵抗性、中性化およびアルカリ骨材反応）に及ぼすシリカフューム混入の影響について2、3の検討を行ったものである。

2. 実験概要

2. 1 使用材料および配合

使用セメントは、早強ポルトランドセメント（比重：3.11、プレーン値：4330 cm²/g）であり、シリカフュームは外国産の粉体（比重：2.33、BET比表面積：24.2 m²/g）を使用した。セメントおよびシリカフュームの化学成分を表-1に示す。使用骨材は、福井県南条産の硅石砂（比重：2.56、吸水率：1.1%）および硅石（比重：2.64、吸水率：0.5%、最大寸法：20 mm）である。コンクリートは、高強度レベル（略号：H、単位セメント量：490 kg/m³、水・セメント比：30%）と普通強度レベル（略号：M、単位セメント量：300 kg/m³、水・セメント比：55%）の2種類のものを作製した。シリカフュームの重量置換率は諸外国での使用例を参考にして8%とした。混和剤は、高性能AE減水剤（アニオン型特殊高分子活性剤）を使用し、目標スランプ値（8±2 cm）が得られるようにその使用量を決定した。練り混ぜにはパン型強制混合ミキサを使用し、セメント、シリカフュームおよび細・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。コンクリートの配合および28日材令における圧縮強度を表-2に示す。コンクリートの養生条件は、脱型後すぐに湿度60%の恒温室にて28日間気中養生（温度20°C）したもの（略号：A）、脱型後3日、7日および14日間水中養生し、以後28日材令まで気中養生したもの（略号：W3、W7、W14）および28日間水中養生（温度20°C）したもの（略号：W）の5種類である。

表-1 早強ポルトランドセメントおよびシリカフュームの化学成分 (%)

	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
早強ポルトランドセメント	1.0	20.8	4.7	2.7	65.5	1.1	0.3	0.4	3.0
シリカフューム	2.6	90.9	0.9	1.9	0.5	0.6	0.2	0.9	—

表-2 各種コンクリートの配合および圧縮強度 (28日材令)

記号	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg /m ³)					スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (kgf/cm ²)	
			水	セメント	S F	珪砂	珪石			水中養生	気中養生
M 0	55	42	165	300	-	761	1084	8±2	1.5	499	487
M 8	55	42	165	276	24	759	1081		1.7	602	561
H 0	30	40	147	490	-	681	1054		1.6	735	622
H 8	30	40	147	451	39	677	1047		1.8	870	785

S F : シリカフューム微粉末 (U社), S P : 高性能AE減水剤 (アニオン型, K社)

2. 2 試験方法

(1) 細孔径分布

コンクリート供試体 (直径 10 cm、高さ 20 cm) の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) 塩化物イオン透過性

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、急速塩化物イオン透過性試験 (AASHTO T-277、60 V の定電圧下で 3% の NaCl 溶液を満たした拡散セル中を 6 時間に流れる電流量 (クーロン) を測定するもの) により塩化物イオン透過性を評価した [2]。

(3) 凍結融解抵抗性

コンクリート供試体 (10 × 10 × 40 cm) を使用して、ASTM C-666 (A) に従って相対動弾性係数、重量損失率および長さ変化率 (コンタクトゲージ法) を 30 サイクル毎に測定した。また、凍結融解試験終了後の表面研磨試料 (中央部の切断面) に蛍光塗料入りのシアノアクリレート樹脂を含浸させ、供試体内部のひびわれの発生状況を蛍光顕微鏡により観察した。

(4) 中性化深さ

28 日間の前養生後、温度 20°C、湿度 60% の恒温恒湿室内に約 1 年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。中性化深さは、割裂断面に 1% のフェノールフタレン溶液を噴霧し、未着色部分の平均深さを測定することにより行った。

(5) アルカリ骨材反応性

アルカリ添加 (単位アルカリ量が 5 kg/m³ となるように NaOH 溶液添加により調整した) および無添加 (単位アルカリ量 2.5 kg/m³) のコンクリート供試体 (10 × 10 × 40 cm) を作製し、アルカリシリカ反応性判定試験方法 (案) (JCIA AR-3) に準じて 38°C の湿気箱中 (湿度 95% 以上) での長さ変化を測定した。南条産の珪石は、X線回折の結果より結晶性の石英が主要な鉱物として同定されているが、化学法 (JIS A 5308) の結果では「無害でない」 (Sc : 387 m mol/l, Rc : 71 m mol/l) と判定される。

3. 実験結果及び考察

3. 1 細孔径分布

各種コンクリートの細孔径分布（28日材令）を図-1に示す。コンクリートの全細孔量は、M0、M8、H0、H8の順番に減少し、水・セメント比の低下およびシリカフュームの混入がコンクリートの細孔構造の緻密化および均質化に有効であることがわかる。養生条件の及ぼす影響は、全細孔量にはあまり反映されていないが、細孔径分布における細かい径と粗い径の細孔量の比率に表われている。すなわち、高強度および普通強度レベルのいずれの配合のものも、水中養生期間が長くなるにつれて、細孔径分布において0.1 μm 以上の粗い細孔量が減少し、0.04 μm 以下の微細な細孔量が増大した。このような養生条件の相違による細孔径分布の変化は、高強度レベルのものよりも普通強度レベルのシリカフューム無混入のものにおいてとくに顕著に認められた。

3. 2 塩化物イオン透過性

各種コンクリートの塩化物イオン透過性（28日材令）を図-2に示す。コンクリートの塩化物イオン透過性は、0.1 μm 以上の細孔量と密接な関係があることが確認されており、このため養生にともなう細孔構造の変化に関連して、いずれの配合のものも水中養生期間が長いものほど塩化物イオン透過性が減少する傾向を示した[3]。

しかし、シリカフューム混入の高強度コンクリート（H8）は、他のコンクリートとは異なり養生条件の影響を全く受けず、いずれの場合も300クリロン以下（この値はAASHTOの基準ではVery Lowレベルに相当し、ポリマーセメントコンクリートと同等の塩化物イオン透過性とされている）になった。本研究で採用した急速試験法により測定される塩化物イオン透過度（クリロン）は、コンクリートの細孔構造とともにコンクリート自身の電気抵抗性やコンクリート中の細孔溶液の組成（とくに Cl^- イオンと競合する OH^- イオンの濃度）の影響も大きく受けており、シリカフューム混入の高強度コンクリートでは両者の相乗作用により塩化物イオン透過性を大きく減少できるものと考えられる[4, 5]。

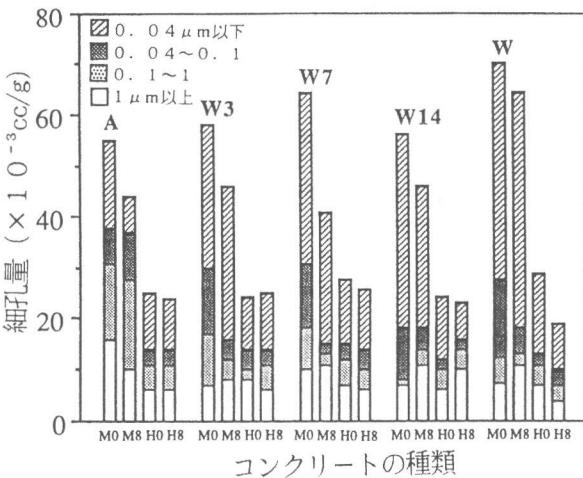


図-1 各種コンクリートの細孔径分布

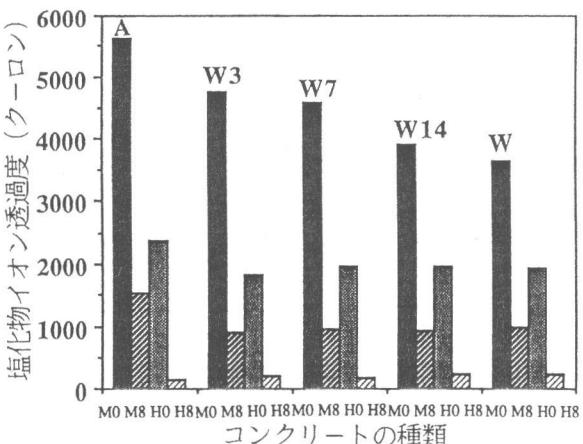


図-2 各種コンクリートの塩化物イオン透過性

表-3 各種コンクリートの耐久性指数 (%)

	A	4 (30)	A	34 (300)
M0	W3	30 (180)	W3	41 (300)
	W7	32 (300)	H0	
	W	80 (300)	W7	30 (300)
M8	A	4 (30)	A	27 (120)
	W3	29 (150)	W3	33 (300)
	W7	19 (150)	W7	34 (300)
	W	32 (180)	W	98 (300)

() : 凍結融解試験終了時のサイクル数

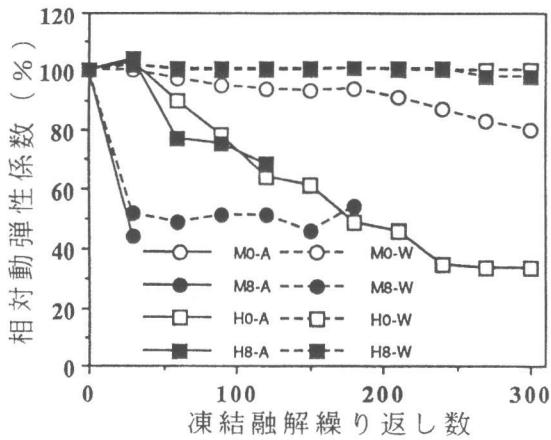


図-3 相対動弾性係数の変化

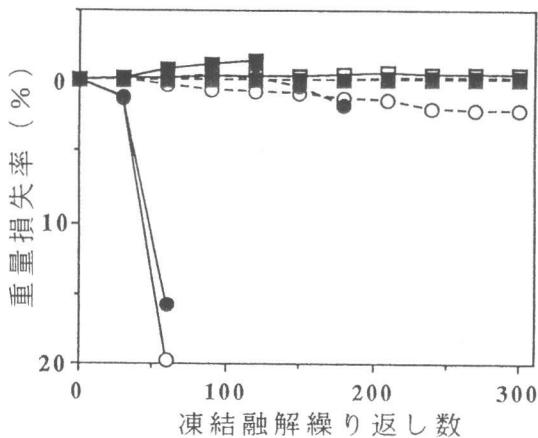


図-4 重量損失率の変化

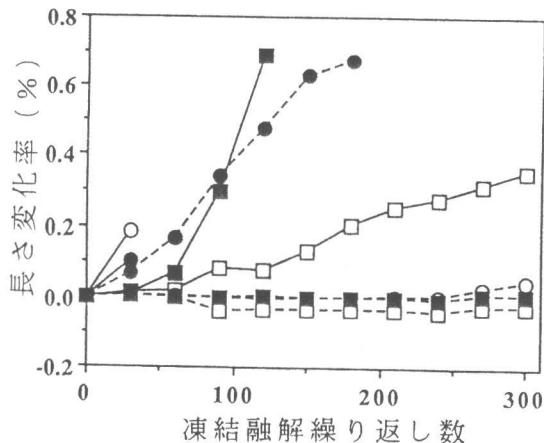


図-5 長さ変化率の変化

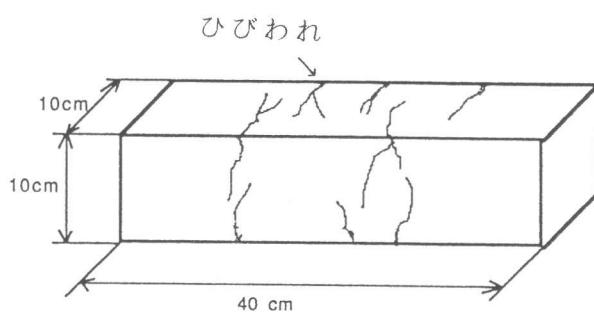


図-6 コンクリート表面のひびわれ
(H 0-A、120サイクル)

3.3 凍結融解抵抗性

各種コンクリートの凍結融解試験の結果を図-3～5および表-3に示す。普通強度レベルのものは、水中養生期間の短いものほど早期に相対動弾性係数の低下および膨張の発生が認められ、M0 およびM8 (A) のものは30サイクルにて崩壊した。一方、高強度レベルのものは、普通強度レベルのものと比較して全体として凍結融解抵抗性が向上しており、とくに28日材令まで水中養生を行ったH0 およびH8 (W) のものは空気が運行されていないにもかかわらず300サイクル終了時まで全く劣化が認められなかった。しかし、気中養生のもの (A) や水中養生後、気中養生を行ったもの (W3, W7) などに初期に乾燥の影響を受けた場合には、表面のスケーリングは同様に発生しないが、50～100サイクルの凍結融解繰り返し数で図-6に示すようなひびわれが供試体表面に発生し、凍結融解の繰り返しとともにひびわれの拡大によって供試体の劣化が急速に進行した。このため、高強度レベルのものでは、ひびわれの拡大による膨張量の増大と相対動弾性係数の低下の時期は一致しており、両者の間には良い相関がみられた。また、凍結融解試験終了後の供試体内部の観察では、図-7に示すように劣化が発生した気中養生のもの (H0, H8-A) には骨材界面の空隙および骨材より発達したモルタルひびわれが多数観察されており、ひびわれの発生状況はシリカフューム混入のものにとくに顕著であった。シリカフュームを用いた高強度コンクリートでは、養生が不十分な時にはプラスチック収縮

ひびわれやその後の乾燥により発生するひびわれが初期欠陥としてコンクリート中に内在されており、これらのひびわれがシリカフュームを使用した高強度コンクリートの凍結融解抵抗性に大きな影響を及ぼしている可能性がある [6]。

3.4 中性化深さ

各種コンクリートの中性化深さ（屋内気中暴露1年）を表-4に示す。普通強度レベルのものは、水中養生期間が短くなるにつれて中性化深さは増大しており、中性化を完全に抑制するには28日間の水中養生期間（W）が必要であった。一方、高強度レベルのものは、緻密な細孔構造の形成により、硬化体への炭酸ガスの浸透が大きく低減されるので、屋内気中暴露の条件下では前養生における水中養生期間とは無関係にいずれの場合も中性化は全く進行しなかった。シリカフュームを使用したコンクリートでは、シリカフュームのポゾラン反応によるアルカリ度の低下がコンクリートの中性化の進行を促進させるとの指摘もあるが、シリカフューム置換率が8%と小さい場合にはシリカフュームの混入が中性化に及ぼす影響は普通強度および高強度レベルとともに非常に小さいことが明らかになった。

3.5 アルカリ骨材反応性

高強度コンクリートでは、通常のコンクリートと比較して単位セメント量がかなり増大するので、骨材の反応性が懸念される場合にはコンクリート供試体でのアルカリ骨材反応による膨張性を検討しておく必要がある。アルカリ添加および無添加の高強度コンクリートの膨張量を図-8に示す。無添加（単位アルカリ量 2.5 kg/m^3 ）の場合には、シリカフューム混入および無混入ともに材令6ヵ月での膨張量は0.02%以下であり、ひびわれも全く認められなかった。一方、アルカリ添加（単位アルカリ量 5 kg/m^3 ）の場合には、シリカフューム混入のもの（H8）は膨張の発生がみられなかつたが、シリカフューム無混入のもの（H0）は材令2ヵ月以後において膨張を開始し、材令6ヵ月での膨張量は0.1%に達するとともに、コンクリート供試体の表面に0.05~0.1mm程度の微細なひびわれの発生が観察された。本研究において採用した単位アルカリ量 5 kg/m^3 は通常のコンクリー

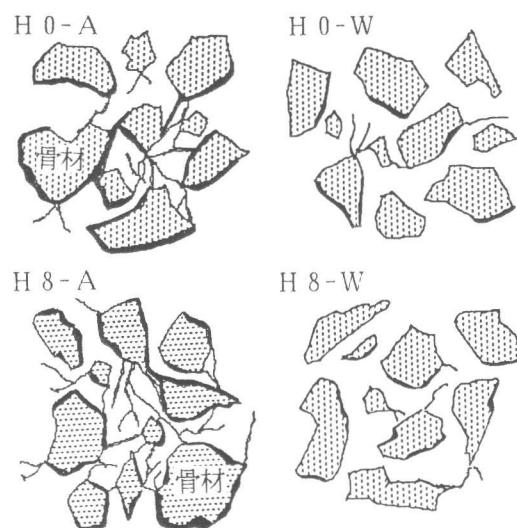


図-7 コンクリート内部のひびわれ発生状況
(試験終了後の研磨試料の観察結果)

表-4 各種コンクリートの中性化深さ
(mm、湿度60%の屋内放置1年)

	A	W 3	W 7	W 14	W
M0	6.6	4.0	2.8	3.1	*
M8	7.4	4.0	3.9	2.6	*
H0	0.8	*	*	*	*
H8	0.5	*	*	*	*

* : 中性化深さゼロ（未着色部分は確認できない）

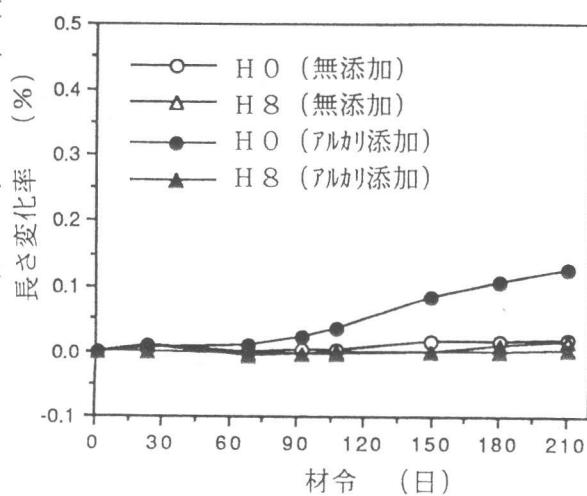


図-8 アルカリ添加および無添加の高強度コンクリートの膨張量の経時変化

トの使用条件と比べると非常に厳しい条件と言えるが、このような場合でもシリカフューム置換率8%でアルカリ骨材反応によるコンクリートの膨張をほぼ完全に抑制できることが明らかになった。

4. まとめ

シリカフュームを用いた高強度コンクリートの細孔構造と耐久性について検討した結果、次に示すようなことが明らかになった。

- (1) シリカフュームを用いた高強度コンクリートでは、水・セメント比の低下およびシリカフュームの混入の効果により、緻密で、かつ均質な細孔構造が早期に形成される。
- (2) シリカフュームを用いた高強度コンクリートは、緻密な細孔構造のために初期養生の影響を受けにくくなり、シリカフューム無混入のコンクリートと比較して塩化物イオン透過性を大きく低減できる。
- (3) シリカフュームを用いた高強度コンクリートは、十分な養生が確保された時にはNon-AEコンクリートでも優れた凍結融解抵抗性を示す。しかし、初期材令にて乾燥された時には、表面部および内部のひびわれの発達により凍結融解抵抗性が大きく低下する。
- (4) 高強度コンクリートは、普通強度レベルのコンクリートと比較して中性化の進行が非常に小さく、シリカフューム置換率8%では中性化に及ぼすシリカフューム混入の影響も全く認められない。
- (5) シリカフュームを用いた高強度コンクリートは、アルカリ骨材反応による膨張を抑制する効果も期待できる。

〔謝辞〕

本研究の一部は、第9回日本スパンクリート協会研究助成金によった。付記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 長瀧重義：シリカフュームのコンクリートへの利用の現状と展望、コンクリート工学、Vol.19, No.4, pp.5-16, 1991.4.
- 2) Whiting, D. : Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete, Federal Highway Administration, Report No. FHWA/RD-81/119, 1981.
- 3) Kawamura, M. and Torii, K. : Chloride Permeability of Concrete Containing a Flyash and Blastfurnace Slag, Proc. of 1988 Materials Research Society Symposium, Vol.137, pp.411-416, 1989.
- 4) Cabrera, J.G. and Claisse, P.A. : Measurement of Chloride Penetration into Silica Fume Concrete, Cement & Concrete Composites, Vol.12, pp.157-161, 1990.
- 5) 鳥居和之 他：シリカフュームを使用したセメントモルタルの塩化物イオン浸透性と細孔溶液の組成、第46回セメント技術大会（投稿中）。
- 6) Ollivier, J.P., Lumbroso, V. et al. : Microcracking and Durability of High Strength Concrete, Brittle Matrix Composites 3, Elsevier Applied Science, pp.269-277, 1991.