

論文

[1064] 超速硬性セメントモルタルの耐海水性に及ぼすシリカ  
 フュームの影響

大即信明\*<sup>1</sup>・長滝重義\*<sup>2</sup>・久田 真\*<sup>3</sup>・番場孝二\*<sup>4</sup>

1. はじめに

超速硬性セメントは、活性度の高いアルミン酸カルシウム ( $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ ) を多量に含むセメントで、これを用いたモルタルおよびコンクリートは早期に高い強度が発現することが知られている。このため、既設コンクリート構造物の十分な期間を設けられない場合の補修等に活用されている。しかし、超速硬性セメントを用いたモルタルの耐海水性については不明な点が多く、既往の研究においても、超速硬性セメント硬化体を促進中性化した場合、普通ポルトランドセメントを用いたものに比べて、細孔溶液中の硫酸イオン濃度が増加し、硬化体中の鉄筋が腐食しやすいという報告[1]があり、筆者らの予備実験においても普通ポルトランドセメントモルタルに比べて若干劣っているという結果を得ている。

本研究は、このような耐久性上の欠点を補うという観点から、シリカフューム、フライアッシュならびにフライアッシュ起源超微粉末などの混和材を混和することにより、超速硬性セメントの特色である早期強度の低下がないという条件下において、特にモルタル中铁筋の海洋環境での耐久性の向上を目的としたものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) セメント：超速硬性セメントを用いた。その物理的、化学的性質を表-1に示す。

(2) 混和材：混和材として、シリカフューム5銘柄、フライアッシュおよびフライアッシュ起源超微粉末を用いた。これらの物理的、化学的性質および本文中での略称を表-2に示す。

(3) 混和剤：ハンドリング時間の確保を目的として凝結遅延剤を用いた。また、高性能減水剤としてナフタレンスルホン酸系のものを用いた。

(4) 細骨材：細骨材は、豊浦標準砂、相馬硅砂の粗目 (590~1680 $\mu$ m) および細目 (149~840 $\mu$ m) をそれぞれ等重量ずつ混合したものを用いた。

(5) 鉄筋：鉄筋は、クエン酸二アンモニウム水溶液により汚れを処理したみがき丸鋼 (SR235-D10) を用いた。

2.2 配合および練混ぜ

本研究で用いたモルタルは、水結合材比を40%、砂結合材比を2.0とした。また、各種混

表-1 超速硬性セメントの物理的、化学的性質

比	重	3.03	
粉	末	度 (cm <sup>2</sup> /g)	
		5500	
凝	結	水 量 (%)	29.5
		始 発 (h-m)	0-10
		終 結 (h-m)	0-15
圧 縮 強 さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	3 日	270	
	7 日	370	
	28 日	470	
化 学 成 分 (%)	ig. loss	0.6	
	SiO <sub>2</sub>	13.8	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.4	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	
	CaO	59.1	
	MgO	0.9	
	SO <sub>3</sub>	10.2	
R <sub>2</sub> O	0.7		

\*1 東京工業大学 助教授 工学部土木工学科 工博 (正会員)

\*2 東京工業大学 教授 工学部土木工学科 工博 (正会員)

\*3 東京工業大学 助手 工学部土木工学科 (正会員)

\*4 東京工業大学 技官 工学部土木工学科

表-2 使用混和材の物理的、化学的性質および略称

記号	種類 (産地)	形態	比重	比表面積 m <sup>2</sup> /g	強熱減量(%)		含水率 %	SiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	SO <sub>3</sub> %	C 全	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	塩基度
					750℃	1000℃									
SF 1	Silica Fume (ノルウェー)	粉末	2.44	17.16	1.60	2.86	0.9	94.4	0.24	0.20	0.65	0.38	1.02	0.97	0.015
SF 2	Silica Fume (ノルウェー)	粉末	2.44	18.53	2.85	4.31	0.7	90.0	0.33	0.26	1.68	0.63	2.19	1.93	0.026
SF 3	Silica Fume (ノルウェー)	顆粒	2.37	19.50	2.39	3.88	0.7	90.5	0.39	0.24	1.87	0.55	1.79	1.99	0.027
SF 4	Silica Fume (ノルウェー)	粉末	3.24	21.53	1.30	3.00	1.6	91.4	3.15	0.15	0.38	0.96	0.71	0.73	0.012
SF 5	Silica Fume (日本)	粉末	2.99	16.86	2.84	4.55	2.3	87.2	0.47	0.65	1.95	0.68	1.46	2.95	0.036
N F	フライアッシュ起源超微粉末 (日本)	粉末	2.96	26.21	0.73	1.76	1.0	67.0	2.04	1.72	0.81	0.33	0.08	1.71	0.350
F A	フライアッシュ (日本)	粉末	2.17	3240*	2.52		0.0	53.7	4.99	7.47	1.85	0.34		2.64	0.656

\*単位: cm<sup>2</sup>/g

和材の置換率は、すべて内割りとし、シリカフュームおよびフライアッシュ起源超微粉末については10%、フライアッシュについては30%とした。凝結遅延剤および高性能減水剤は、全ての配合において結合材重量に対しそれぞれ0.4%および1.25%（原液）とした。練混ぜには所定のハンドミキサーを使用し、容量30ℓのステンレス製容器中で練り混ぜた。練混ぜ方法は最初に細骨材、水、セッター、高性能減水剤を投入し1分間空練りをした後、セメントと混和材を投入してさらに2分間練り混ぜることとした。表-3に練り上がり後のモルタルのフロー値ならびにフロー値比を示すが、SFならびにNFを用いたものは、超速硬性セメント単味に比べ、おおむね10%程度のフロー値の低下が見られるようである。

### 2.3 供試体

供試体は、寸法φ5×10cmの円柱供試体を用いた。なお、モルタル内部鉄筋の電気化学的性質を検討するにあたっては、供試体中の一端にリード線を接続した長さ10cmの鋼棒（丸鋼）を円柱軸方向に埋め込み、供試体両面をエポキシ樹脂でシールしたものをを用いた。その他の測定に用いた供試体は同じくφ5×10cmであるが、鉄筋を埋め込んでいないものもある。

### 2.4 養生および曝露条件

圧縮強度用供試体については、3、6および24時間強度のものは打設直後から載荷まで湿式養生を行い、3、7日のものは打設後24時間で脱型し載荷時まで水中養生を行った。また、曝露供試体は、脱型後28日まで水中養生を施し、その後は測定時まで各曝露条件下に静置した。曝露条件は、屋外曝露環境として、神奈川県横浜市運輸省第2港湾曝露実験場（平均水面からの平均高さ：3.46m、陸地との最短距離約5m）を、塩水浸漬環境として、東京工業大学構内コンクリート実験室の、5%食塩水を貯蔵したコンテナ内の2つの環境を選定した。屋外曝露実験場は、年平均気温16.9℃、年間降水量2317mm（いずれも1991年）で、潮位が増減を受け、鉄筋コンクリート構造物には比較的厳しい環境条件であるものと考えられる。

### 2.5 測定項目および測定方法

(1) 供試体外観：曝露各材齢における外観を目視によって観察した。

表-3 モルタルのフロー値およびフロー値比

記号	フロー値	フロー値比
無混和	189	100
SF 1	172	91
SF 2	179	94
SF 3	171	90
SF 4	164	87
SF 5	165	87
N F	157	83
F A	246	130

(2) 圧縮強度：所定の材齢におけるモルタルの圧縮強度を、万能試験機を用いて測定した。なお、試験材齢は、若材齢として3時間、6時間、1日、3日、7日を、曝露材齢として1、3、6カ月、1年を設定し、各材齢について3本の測定を行い、これらの平均値を圧縮強度とした。

(3) 最大塩化物イオン浸透深さ：各供試体の最大塩化物イオン浸透深さを、供試体を中心軸を含む平面で割裂し、0.1Nの硝酸銀水溶液を割裂面に噴霧し、表面から変色境界までの距離として求めた。なお、普通ポルトランドセメントを用いた場合、硝酸銀噴霧法による変色境界のモルタル中の塩化物イオン濃度は、全可溶性として、セメント重量あたり0.15%である[2]。

(4) 鉄筋の電気化学的性質：自然電位、腐食電流密度を測定した。腐食電流密度は、掃引速度1mV/secにより±1000mVの範囲で分極曲線を描き、ターフェル近似により求めることとした。

(5) 最大中性化深さ：供試体を割裂した面に、フェノールフタレイン1%エタノール溶液を塗布し、変色領域の最大深さをノギスで読み取り、これを最大中性化深さとした。

(6) 細孔径分布：水銀圧入法により細孔径分布（範囲：60～500×10<sup>4</sup>）を求めた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 供試体外観

屋外に曝露した供試体で、SF1～5およびNFを用いた超速硬性モルタルについては、材齢1年においても、目視で確認可能なひびわれは見受けられなかった。ただし、混和材を用いていない超速硬性モルタルおよびFAを混和した供試体については、微細なひびわれが見受けられた。特に、超速硬性セメント単味のもの、細かなひびわれが相当数見受けられた。また、塩水浸漬環境における各供試体の外観は、曝露材齢3カ月の時点でいずれもひびわれ等の変状はなかった。

#### 3.2 圧縮強度

若材齢時（打設後3時間～材齢7日まで）における各供試体の圧縮強度の経時変化を図-1に示す。これによれば、混和材の種類あるいはSFであっても、その種類により強度発現が種々異なるようである。特に、SF1～4は、打設後1日までの強度発現性状が、超速硬性セメント単味のものに比べて、同等かそれ以上の値となった。また、SF5を混和したものについては、超

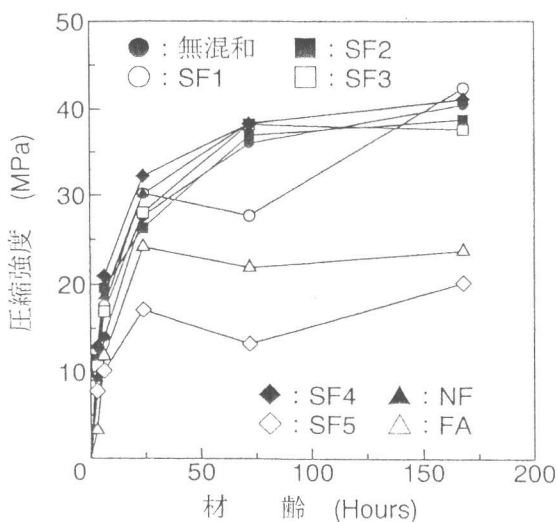


図-1 若材齢時の各モルタルの圧縮強度の経時変化

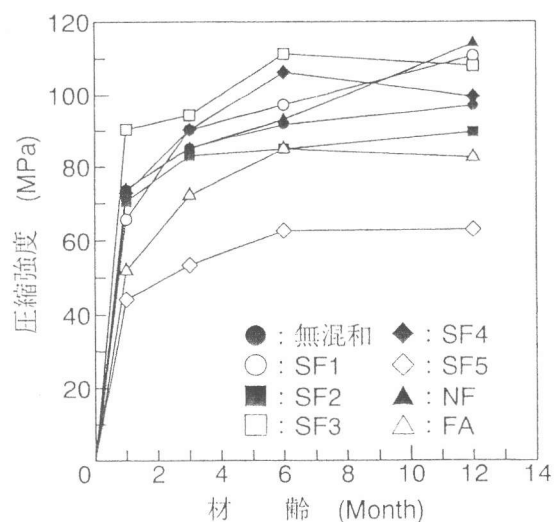


図-2 曝露開始後の各モルタルの圧縮強度の経時変化

速硬性セメント単味のものよりも材齢初期より低い圧縮強度となった。NFに関しては、SF 1～4 とほぼ同程度の強度発現性状となった。さらに、FAについては、打設後3 および6 時間おいての強度発現が小さく、超速硬性セメント単味のもの強度を低下させるようである。

屋外曝露後1～12カ月の圧縮強度の経時変化を図-2に示す。これによれば、SF 1～4 用いることで圧縮強度の増加がみられ、特にSF 3、SF 4 は、混和材を用いない超速硬性セメントモルタルに比べて大きな圧縮強度となり、曝露材齢6 月からは1000 (kgf/cm<sup>2</sup>) をえ、超速硬性セメント単味のものに比べて約10%の強度増加率となった。SF 5 については筆者らが過去に実施した、普通セメントを用いたコンクリートによる実験結果[3]においても様の傾向を示しているため、圧縮強度の観点からは、コンクリート用混和材としてのポテンシャルが低いようである。

既往の研究[3]により、コンクリートの圧縮強度に影響を及ぼすシリカフェームの品質としシリカフェームの湿分があげられるが、本研究においても、SF 1～3 などの、湿分の少ないシリカフェームの方が、モルタルの強度発現に対する寄与が大きい傾向にあるようである。

### 3.3 最大塩化物イオン浸透深さ

屋外曝露後の各供試体の最大塩化物イオン浸透深さを図-3に示す。これによれば、SF 1～4 を用いた供試体の場合、材齢6 月を経た後も塩化物イオンの浸透現象は確認されず、非常に良好な塩化物イオン浸透抵抗性を有していると思われる。また、材齢3 月においては超速硬性セメント単味の供試体にも塩化物イオンの浸透現象が見られ、材齢6 月においてはSF 5、NF およびFA の各供試体にも塩化物イオンの浸透現象が確認できた。

塩水浸漬曝露後の各供試体の最大塩化物イオン浸透深さの経時変化を図-4に示す。これによれば、材齢3 月において、いずれの供試体にも塩化物イオンは浸透してはいるものの、SF 1～5 を用いたものおよびNF については超速硬性セメント単味よりも小さな浸透深さとなっており、特に、SF 1 およびSF 4 を

用いたものは、超速硬性モルタルの浸透深さの1/2以下となっている。塩水浸漬環境では、Aの浸透深さが最も大きく、しかもこの値は超速硬性セメント単味よりも大きい。以上の結果から、超速硬性モルタルの塩化物イオン浸透抵抗性の向上には、シリカフェームを併用することが望ましいが、フライアッシュを併用することは好ましくないようである。

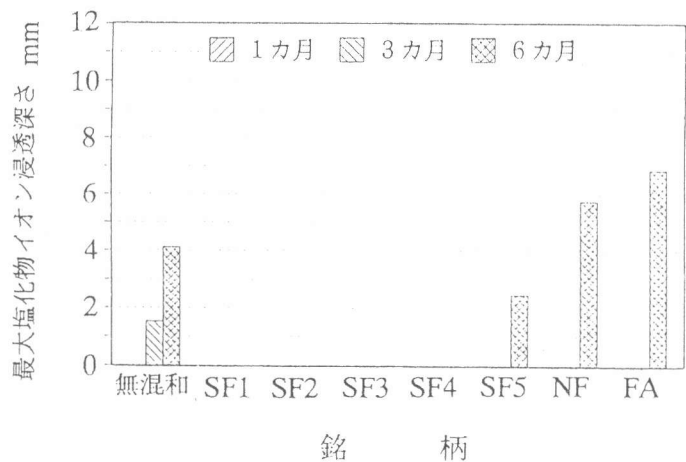


図-3 屋外曝露供試体の最大塩化物イオン浸透深さ

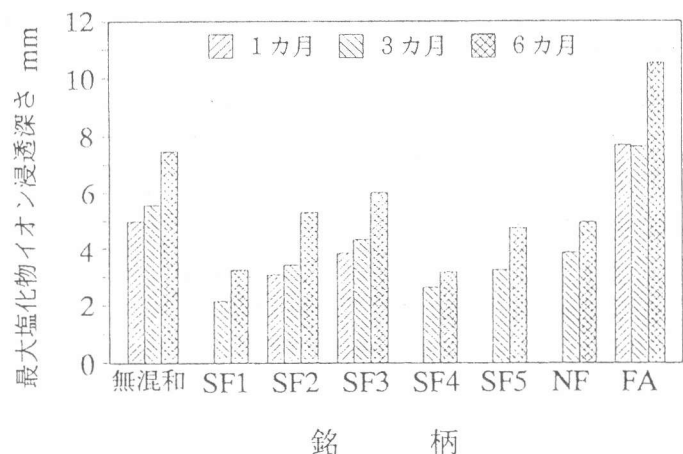


図-4 塩水浸漬供試体の最大塩化物イオン浸透深さ

表-4 屋外曝露供試体中の鉄筋の電気化学的性質

記号	1 カ月		3 カ月		6 カ月		12 カ月	
	Ecorr(-mV)	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(-mV)	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(-mV)	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(-mV)	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
無混和	55.05	0.081	88.67	0.190	-63.38	0.092	-46.10	0.270
SF1	607.00	0.140	74.65	0.066	10.43	0.036	-4.30	0.150
SF2	83.05	0.073	107.83	0.031	6.73	0.024	-17.30	0.080
SF3	41.40	0.075	80.40	0.042	-41.93	0.034	-40.60	0.110
SF4	116.53	0.093	131.65	0.048	18.30	0.048	52.09	0.205
SF5	90.40	0.280	61.46	0.103	27.90	0.104	-17.70	0.220
NF	78.83	0.143	230.45	0.120	-11.57	0.067	-98.00	0.210
FA	48.73	0.103	34.95	0.055	37.66	0.046	-14.64	0.220

表-5 塩水浸漬供試体中の鉄筋の電気化学的性質

記号	1 カ月		3 カ月		6 カ月	
	Ecorr(-mV)	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(-mV)	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(-mV)	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
無混和	821.67	2.100	778.00	1.900	795.50	1.240
SF1	177.50	0.067	746.50	0.045	300.00	0.197
SF2	608.00	0.285	836.00	0.525	655.67	0.197
SF3	779.67	1.300	652.00	1.443	778.67	0.857
SF4	835.50	0.294	822.67	0.040	736.00	0.066
SF5	728.50	0.190	244.80	0.125	690.00	0.086
NF	141.70	0.135	115.43	0.357	84.05	0.107
FA	890.00	0.757	897.50	0.935	818.33	0.720

### 3.4 鉄筋の電気化学的性質（自然電位、腐食電流密度）

屋外曝露環境下の、材齢1～12カ月に於けるモルタル中鉄筋の電気化学的性質を表-4に示す。これによれば、いずれの供試体においても材齢6カ月では、内部鉄筋の腐食電流密度が $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下と非常に小さいため、本曝露環境下においては、超速硬性モルタルは、混和材を用いない場合であっても十分な耐海水性能を備えているといえる。このため、屋外曝露環境における各混和材との併用による超速硬性セメントモルタルの電気化学的性質に明確な差異が生じるまでには、さらに長期材齢における測定が必要であると考えられる。

塩水浸漬環境下の、各供試体の材齢1、3および6カ月に於ける供試体中鉄筋の電気化学的性質を表-5に示す。本表における腐食電流密度の結果から、本研究で使用した混和材により、モルタル中の鉄筋は、超速硬性セメント単味のものよりも良好に不動態を形成しているものと判断することが可能である。

### 3.5 最大中性化深さ

屋外曝露環境における、材齢1～12カ月の各供試体の最大中性化深さの測定結果を図-5

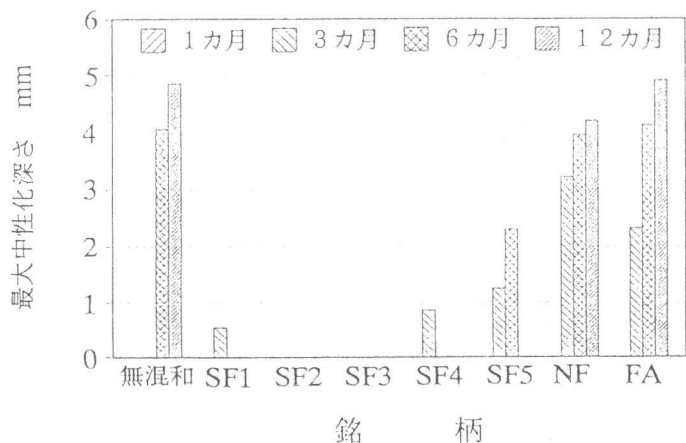


図-5 屋外曝露供試体の最大中性化深さ

に示す。これによれば、SF1～5の供試体に関しては中性化はほとんど進行しておらず、外観上の損失も見あたらないため、良好な中性化抵抗性を持つものと考えられる。一方、NF、FAについては、超速硬性セメント単味のものとはほぼ同程度の中性化が進行しており、この2者については超速硬性セメントモルタルの中性化抵抗性を向上させる効果はないようである。

### 3.6 細孔構造

塩水浸漬環境下における、材齢6カ月の総細孔量ならびに平均細孔径を表-6に示す。これによれば、混和材を用いることにより総細孔量や平均細孔径が若干変化し、特にNFを用いたものについては、超速硬性セメント単味と比べて細孔量、細孔径ともに減少している。しかし、前述の耐海水性あるいは中性化抑制とこれらの結果との間には、明確な傾向がみられず、したがってさらに詳細な検討が必要である。

表-6 総細孔量および平均細孔径

記号	総細孔量(cc/g)	平均細孔径( $\mu\text{m}$ )
無混和	0.0679	0.0919
SF 1	0.0823	0.1330
SF 2	0.0649	0.1126
SF 3	0.0758	0.1034
SF 4	0.0823	0.9570
SF 5	0.0855	0.1059
N F	0.0576	0.0910
F A	0.0752	0.1868

## 4. 結論

本研究を通じて得られた主な所見を以下に示す。

- (1) SF1～4などの湿分の比較的少ないシリカフュームを混和することにより、若材齢時における超速硬性セメントモルタル程度の圧縮強度を低下させることなく、長期にわたって高強度を発現するモルタルを作成することが可能である。
- (2) 超速硬性セメントモルタルの耐海水性(塩化物イオン浸透抵抗性ならびに内部鉄筋の電気化学的性質)は、SF1～4などの湿分の比較的少ないシリカフュームを混和することにより向上する。また、この傾向は室内の塩水浸漬環境においても同様である。
- (3) シリカフュームを用いることは、超速硬性セメント単味のものと同程度にモルタルの中性化を抑制する傾向がある。また、フライアッシュやフライアッシュ起源超微粉末を併用することは、超速硬性セメントモルタルの中性化抑制にはあまり効果的ではない。
- (4) 超速硬性セメント単味の場合に生じる微細なひびわれは、本研究で使用した微粉末混和材(フライアッシュを除く)を用いることにより見られなくなるが、原因については現段階では不明確であり、今後さらに検討を行う必要がある。

### 【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、小野田ケミコ(株)岡田光芳氏はじめ関係諸氏に多大なる御助力を頂きました。この場を借りて謝意を表します。

### 【参考文献】

- 1) 佐伯竜彦・米山紘一・長滝重義：中性化によるジェットセメントモルタル中の鉄筋腐食，セメント・コンクリート論文集，No. 46，pp. 648-653，1992
- 2) Nobuaki OTSUKI, Shigeyoshi NAGATAKI and Kenji NAKASHITA：Evaluation of AgNO<sub>3</sub> Solution Spray Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementitious Matrix Materials, ACI Materials Journal, Vol. 89, No. 6, pp. 587-592, 1992
- 3) 久田 真・長滝重義・大即信明・北出啓一郎：シリカフュームの品質がコンクリートの流動性および強度に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 15, No. 1, pp. 303-308, 1993