

招待論文
INVITED
PAPER

招待論文

シリカフュームに関する研究の現況

SILICA FUME IN CONCRETE—AN OVERVIEW

長滝重義

Shigeyoshi NAGATAKI

正会員 工博 東京工業大学教授 工学部土木工学科
(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)**Key Words:** *silica fume, characteristics, dispersion, high strength concrete, durability, shotcrete*

1. はじめに

コンクリート構造物は、従来より、経済性が極めて高く、任意の形状に施工が可能で、しかもメンテナンスフリーなものとしてされてきた。しかし、近年、コンクリート構造物が様々な変状を示し、所定の年数まで到達する前に、維持管理のための補修、補強対策を必要としたり、極端な場合には建て直しを免れない状況が発生している。これがいわゆる「コンクリート構造物の早期劣化問題」である。また、最近では、コンクリート構造物に対して、単に構造上の機能だけでなく、景観上の機能も要求されるようになってきている。

このような経緯から、今日、高性能なコンクリート構造物として要求されるようになった機能は、用 (Function)、強 (Strength)、美 (Beautifulness) ということになる。また、このことを材料的な側面からとらえるならば、コンクリートの高性能化とはすなわち、より強く (高強度)、より丈夫で (高耐久性)、より施工性の優れた (高流動性) コンクリートとすることに他ならない¹⁾。

コンクリートを高性能化するにあたっては、使用材料の選定、配合、練混ぜ、打設、養生などが重要であり、特に、各種の混和材や混和剤を適切に用いて、コンクリートに様々な性能を付与することは、最も重要な技術の一つであると考えて良いように思われる。現在、コンクリート用混和材として用いられているのは、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフュームが代表的であり、これらはいずれも産業副産物である。特に、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関しては、各々に規格、基準が設けられ、既に実用化されるまでに至っており、資源の有効利用の観点

からも社会的に大きく貢献している。

一方、シリカフュームに関しては、ノルウェー、カナダ等の主な生産国において、数多くの研究成果に基づいて、規格、基準類が整備され、多くの実用例もある。しかしながら、我が国においては、シリカフュームをコンクリートに用いた場合の効果等の研究報告に関しては少なくないものの、規格、基準が無いため、実施工も数例を数える程度であり、シリカフュームについても早急に適切な規格、基準等を設けることが望まれている。

本文は、我が国において入手可能なシリカフュームを対象として、それらの物理的、化学的性質、シリカフュームを用いたコンクリートの特性、さらにはシリカフュームを用いたコンクリートの施工事例を、最近の研究報告を参考にしてまとめたものであり、今後の更なる研究の資料あるいは我が国における規格化のための参考として役立つことを目的としたものである。

2. シリカフュームの製造および形態

シリカフュームは、製鋼用の脱酸、脱硫剤として用いられる合金鉄のシリコンメタルあるいはフェロシリコンをはじめとするけい素合金を製錬する際に集塵装置によって捕集される超微粒子 (一般に、粉体工学の分野においては粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子を超微粒子と呼んでいるため、ここではシリカフュームを超微粒子と呼ぶこととする) の産業副産物で、フライアッシュと同様にポゾラン反応を示す材料である。しかしフェロシリコン等を製造するには大量の電力を必要とするため、大量かつ安価に供給されるものではない (表-1²⁾ 参照)。また、その名称に関しては、シリカダスト (silica dust)、シリカフラワー (silica flour)、あるいはアモルファスシリカ

表-1 各混和材の年間副産量と利用実績

国名	フライアッシュ×10 ⁶		高炉スラグ微粉末×10 ⁶		シリカフェーム×10 ³	
	生産量	使用量	生産量	使用量	生産量	使用量
オーストラリア	3.5	0.25	4.7	0.12	60	20
カナダ	3.3	0.8	2.9	0.2	23	11
中国	35	7.2	22	16	—	—
デンマーク	1	0.45	—	—	—	—
フランス	5.1	1.5	10.4	1.9	60	—
西ドイツ(統一前)	2.6	2.0	15	2.8	25	—
インド	19	0.5	7.8	2.8	—	—
日本	3.7	0.5	24	8.2	25	—
オランダ	0.5	0.3	1.1	1	—	—
ノルウェー	—	—	0.1	—	140	40
南アフリカ	12.9	0.1	1.5	0.6	43	0
スウェーデン	0.1	0.02	0.1	0.03	10	1
イギリス	13.8	1.3	1.5	0.25	—	—
アメリカ	47	5	13	1	100	2

単位：トン

表-2 シリカフェームのSiO₂含有率

けい素合金の種類	シリカフェーム中のSiO ₂ 含有率
金属シリコン (98%)	93~98%
90%フェロシリコン	92~95%
75%フェロシリコン	84~88%
50%フェロシリコン	72~77%

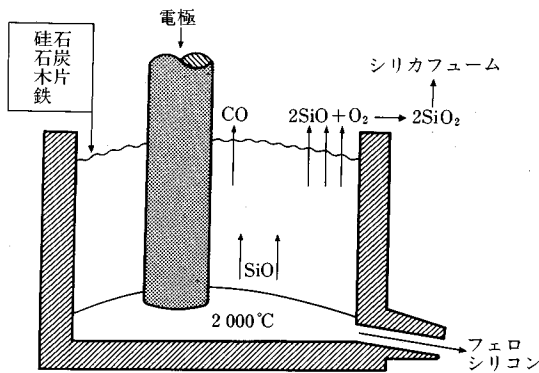


図-1 けい素合金の一般的な製造方法

(amorphous silica) などと呼ばれることもあるが、現在、諸外国ではCSF (condensed silica fume) が一般的なようである。シリカフェームの主産物であるけい素合金の一般的な製造方法を図-1³⁾に示す。この図に示すように、原料として、けい石、石炭、木片、鉄を電気炉に投入し、アークにより熔融された状態でけい素合金が精錬される際、多量のSiO煙霧が発生するが、これが酸化され集塵されたものがシリカフェームである。けい素合金のシリカ含有量は、けい素合金の種類、精錬時における原料の種類や割合によって異なり、これにともなって副産するシリカフェームのSiO₂含有率も表-2⁴⁾のように変化するとされている。したがって、シリカフェームの呼称については、Si-CSF (シリコンメタル製造時に産出したシリカフェーム)、FeSi-75-CSF (シリコン含有率75%のフェロシリコン製造時に産出したシリカフェーム)などと記述されることもある。

シリカフェームの副産量は、シリコンメタルの場合主産物1tあたり550kg程度とされているが、けい素合金の生産性を向上させるほどシリカフェームの副産物は減

少するため、今後さらに1tあたりの産出量は減少するものと考えられる。けい素合金の精錬は、アークによる熔融のため多量の電力が必要とされており、水力発電のように比較的廉価な電力が大量に供給されるノルウェー、アメリカ、カナダ等がシリカフェームの主な生産国となっている。また、中国や東欧諸国のように捕集装置を整備すればシリカフェームが産出される国もある。なお、中国では、一部において既にシリカフェームを副産かつ実用化していると聞いている。全世界でのシリカフェームの年間生産量は、けい素合金の生産量から推定すると、現時点では160万t程度と言われており、他の混和材の副産量に比べて圧倒的に少ない貴重な材料であることがわかる。

シリカフェームの製品形態は、凝縮処理を施していないもの(粉末状)、凝縮処理を施したもの(顆粒状)およびスラリー状にしたものの3種類に大きく分類され、それぞれに化学混和剤がブレミックスされているものもある。なお、顆粒の製造方法については、シリカフェーム集塵後に高圧処理を施すとされているが、この点については各製造業者のノウハウがあり、明らかにされていない。また、我が国において現在市販されているシリカフェームは、ほとんどが粉末状および顆粒状のものである。我が国で市販されているおもなシリカフェームの銘柄を表-3に示す。

表-3 わが国で市販されているシリカフェーム

銘 柄	販 売 会 社	原 産 国	発 生 源	形 態	集 塵 方 法
ELKEM Microsilica 971	エルケムジャパン	ノルウェー	SiMet.	粉末	乾式バグ
ELKEM Microsilica 940AGU	"	"	FeSi (75)	粉末	乾式バグ
ELKEM Microsilica 940AGD	"	"	FeSi (75)	顆粒	乾式バグ
ELKEM ミックスタイト	"	"	FeSi (75)	顆粒	乾式バグ
FESIL FeSi-Silica	フェシルインターナショナル	"	FeSi (75)	粉末	乾式バグ
FESIL FeSi-Silica	"	"	FeSi (75)	顆粒	乾式バグ
HOLLA METAL Silica	"	"	(*1)	顆粒	乾式バグ
SCANCEN Micropoz	アンダーソンテクノロジー	"	FeSi (75)	粉末	乾式バグ
NORCEN Si-Met 系	"	"	SiMet.	粉末	乾式バグ
EFACO Silica	ユニオン化成	エジプト	SiMet.	粉末	乾式バグ
日本重化学 SF パウダー	"	日 本	FeSi (75)	粉末	乾式バグ
東洋電化トヨフレーザー	"	"	FeSi (75)	粉末	乾式バグ
矢作製鉄シリカフレーザー	"	"	FeSi (75)	粉末	湿 式
SKW Fumed Silica	SKW イーストアジア	カ ナ ダ	(*2)	粉末	—

(*1) Si-Met. 系: Fe-Si 系=35:65, (*2) 混合比率不明

3. コンクリートへの適用に関する歴史的な経緯

シリカフェームも当初は煙道から大気中へ放出されていたが、環境上の問題からこれを捕集することが要請され、この種の材料のコンクリート用混和材としての利用が検討されたのは1950年代からである。当初はシリカフェーム主産国の一つであるノルウェーを始めとする北欧諸国で研究され、1952年に単位セメント量の15%をシリカフェームと置き換えたコンクリートがオスロのトンネル工事に使用されたのが初めてであるとされている⁹⁾。このようにシリカフェームの実用化の当初は、単にセメント量を節約するための混和材として用いられていた。しかしながら、シリカフェームは超微粒子であるため、これをコンクリートに混和すると単位水量が増大し、コンクリート用混和材として必ずしも適切な材料ではなく、その用途は限られていた。1960年代に入ると高性能減水剤が実用化され、シリカフェームを高性能減水剤と併用すると高強度、高耐久性のコンクリートが得られることが確認され、1970年代からカナダ等の欧米各国でも研究が推進され、今日に至っている。

シリカフェームの品質および適用方法に関する規格は、1976年にノルウェーにおいて制定された(NS-3050)のが初めてで、現在の世界の主要国のシリカフェームに関する規格、基準等は表-4のようになっている。

我が国においてシリカフェームがコンクリート用混和材として着目されるようになったのは、1980年代に入ってからであろう。この頃から、我が国ではコンクリート構造物の早期劣化問題が顕在化し始め、構造物を新設するにあたっては、特に耐久性の優れた良質のコンクリートが要求されるようになった。

これに呼応するように、シリカフェームは、コンク

リートの耐久性を大きく向上させる効果を有する優れた混和材として注目されるようになったのである。しかしながら、我が国におけるシリカフェームは、少なくとも実験室レベルでは数多くの研究の対象になったとはいえ、電力が高価格のため国内生産量が年々減少し、供給の大半を輸入に頼らざるを得ず、高価な材料であること、そしてコンクリート用混和材としてその品質に関する規格、基準といったものが存在しないことなどから、実用化されるに至った事例はきわめて少ないのが現状である。

上述のような背景のもと、シリカフェームはコンクリートの高性能化に有効かつ不可欠であるとの認識から、1989年に日本シリカフェーム技術研究会が設立され、その委託により、現在、土木学会、日本建築学会で規格あるいは設計施工指針(案)を作成する作業が進行中である。

4. シリカフェームの物理的、化学的性質とその研究の現状

(1) 物理的性質

a) 形 状

シリカフェームは、煙霧状の溶融シリカを冷却固化したものであり、その形状のほとんどが球形に近い。また、各粒子の直径は1 μ m以下であり、平均すると約0.1 μ m程度といわれている。通常この粒子が凝集した状態で回収され、凝縮処理をしない粉末状のシリカフェームも、出荷時には相当凝集している可能性がある。この凝集体は、おおむね数百 μ mの粒子で構成されているため、これを肉眼で観察した場合には、粉末状と顆粒状の形態の区別はほとんどつかない。また、シリカフェームの一次粒子を電子顕微鏡で観察した場合にも、集塵時点では粉

表-4 シリカフェームの品質規格または規格案

() 内の規格値は任意規格であることを示す。

国名または提案者名	Canada	Norway NS3098	Denmark DS411	RILEM Mehta	Australia* ² (proposed)	Deutsch DIN1045	USA ASTMDraft#13	Sweden PFS'85. 2
発生源 (mix%)	Si または FeSi (Si ≥ 75%)				(yes)			
化学成分								
SO ₂	1.0	—	4.0	—	—	2.0	—	4.0
強熱減量	6.0	5.0	5.0	6	6.0	2.0	6.0	5.0
SiO ₂	85	85	—	(yes)	85	—	85	—
含水率	(3.0)	—	1.5	(yes)	—	—	3.0	—
MgO	—	—	5.0	—	—	—	—	5.0
可溶性物質	—	—	1.5	—	—	—	1.5	—
Cl ⁻	—	—	0.1	—	—	0.1	—	0.2
物理的性質								
ボロン活性指数	85* ¹	95	—	95	future	100* ³	85* ³	—
オートクレーブ長さ変化	0.2	—	—	—	(yes)	(yes)	—	—
45μm 湿式篩残分	10	—	40.0	—	10	1* ⁴	10	—
均一性 比重の変動	5	—	—	—	(yes)	—	—	—
45μm 残分の変動	X±5	—	—	—	—	—	—	—
AE 剤添加量の変動	(20)	—	—	—	—	—	20	—
乾燥収縮の増加	(0.03)	—	—	—	—	—	0.1	—
アルカリ骨材反応性	(80)	—	—	—	—	—	80	—
標準軟度水量の増加	—	—	—	(yes)	—	—	—	—

1.35%混入時、 2: F. Papworth "Silica Fume Production And Its Action in concrete" Concrete for The Nineties-Laura, NSW, Australia Sept. '90 より引用

3.15%混入時、 4: 63μm 篩残分、* 5: 10%混入時

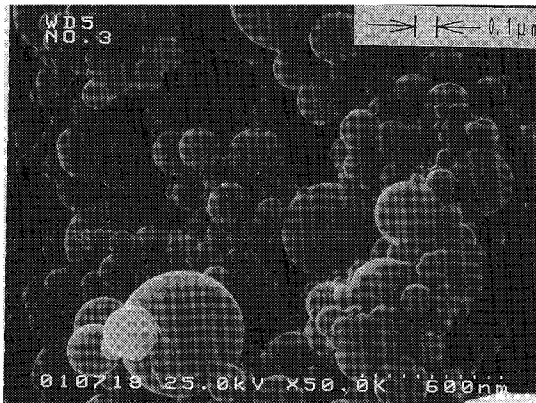


写真-1 シリカフェーム (粉末状) の SEM 観察例

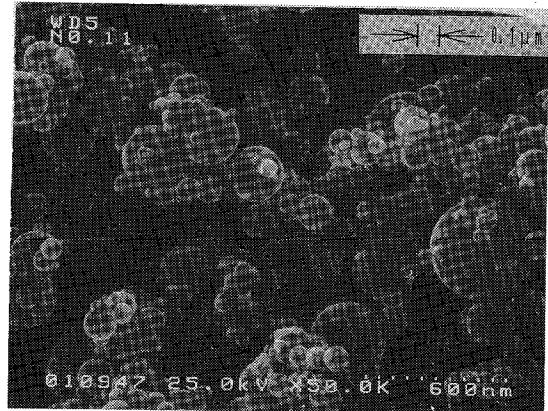


写真-2 シリカフェーム (顆粒状) の SEM 観察例

末状と顆粒状では製造方法に違いがないため、両者の形態のちがいはほとんど区別できない。シリカフェームの電子顕微鏡 (SEM) 観察結果の一例を写真-1, 2 に示す。

b) 比重および単位容積質量

Aitcin[®] らによれば、シリカフェームの比重はおおよそ 2.1~2.2 程度であるとされている。また、この値は主産物の種類によって変化し、けい素合金のシリコン含有

表-5 シリカフェームの比重

けい素合金の種類	シリカフェームの比重
金属シリコン (98%)	2.23
75%フェロシリコン	2.21-2.23
50%フェロシリコン	2.3
FeCrSi	2.42
CaSi	2.55
SiMn	3.13

表一六 シリカフェュームの主な物理化学的性質

物理的性質			化学成分%								
比重%	比表面積	湿分%	Ig.loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	C	Na ₂ Oeq.	
2.42	20.5 (*)	0.63	1.38	97.5	0.06	0.19	0.29	0.15	0.78	0.53	
2.56	19.55	1.25	2.36	93.6	0.36	0.23	0.85	0.26	1.47	1.49	
2.50	17.55	1.29	1.98	93.3	1.21	0.16	0.49	0.31	1.00	1.37	
2.46	17.73	1.14	2.24	92.7	0.26	0.21	0.71	0.39	1.27	2.04	
2.31	20.92	0.23	2.76	90.7	0.75	0.26	1.71	0.53	2.06	2.36	
2.29	19.28	0.26	2.62	90.8	0.60	0.23	1.87	0.38	1.63	2.40	
2.49	21.77	0.96	1.60	92.7	1.31	0.69	1.55	0.35	0.80	0.86	
2.43	17.21	1.02	2.42	90.0	1.37	0.47	1.91	0.41	1.31	2.06	
2.40	18.05	0.66	1.96	96.0	0.07	0.22	0.28	0.31	1.58	1.07	
2.42	17.85	1.12	2.28	92.1	1.17	0.37	1.60	0.35	1.19	1.48	
2.69	17.74	1.03	1.34	91.8	3.13	0.21	0.38	0.78	0.60	1.35	
2.66	15.95	1.76	2.26	85.8	1.03	0.61	1.97	0.52	1.58	4.02	
2.49	17.64	0.75	2.84	93.6	0.26	0.28	0.29	0.29	3.56	0.67	

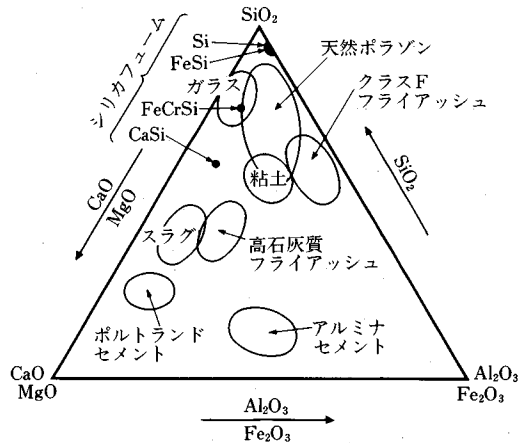
(*) 単位: m²/g

率が低いほど、シリカフェュームの比重が大きくなることが指摘されている(表一五⁶⁾参照)。この理由は、シリカフェュームの主成分であるSiO₂含有率が低くなれば、K₂OやCaO等のその他の成分の占める割合が大きくなり、これが比重の増加につながるためと説明されている。

シリカフェュームの単位容積質量については、出荷時の形態によって相違するが、一般的には、粉末状、顆粒状の場合で、それぞれ80~430kg/m³および600kg/m³程度とされている。

c) 粒度分布および平均粒径

シリカフェュームは、非常に滑らかな球形の超微粒子で、その平均粒径は0.1μmと非常に小さく、比表面積は約20m²/gとされている。これは、普通ポルトランドセメントの比表面積の50~60倍である。タバコの煙が約10m²/g程度の比表面積であることから、シリカフェュームが極めて微細な粒子であるかがわかるであろう。



図一六 セメント系材料に関する3成分系グラフ

(2) 化学的性質

a) 化学成分

シリカフェュームの化学成分は、ほとんどがSiO₂である。原料としてけい石のほかに石炭や木片を含むので、他の成分として炭素等の若干の成分を含む。このため、色調はうすい灰色となっている。また、Aitcinら⁹⁾のまとめたセメント系材料に関する三成分系のグラフを図一2に示すが、これによれば、他の混和材料に比べてシリカフェュームのSiO₂含有率がきわめて高いことがわかる。

我が国で市販されているシリカフェュームの主な化学成分の測定結果の一例を表一六に示す。これによれば、シリカフェュームの主成分であるSiO₂含有率については、海外のシリカフェュームに関する規格を満足するものであると考えてよいと思われる。しかし、その他の成分(例えば等価アルカリ量)については、海外の規格⁷⁾を満たさ

ないものもあり、我が国においても、品質に関する規準を早急に設ける必要があると考えられる。シリカフェュームの物理的性質ならびに化学成分の各要素間の相関性に関して、筆者らが行った分析結果によれば、シリカフェュームの品質特性として、以下の4つの傾向があることが判明した。すなわち、

- ①SiO₂と相関性のある要素群: Na₂O, K₂O, およびMgOなど
- ②強熱減量と相関性のある要素群: 炭素など
- ③湿分と相関性のある要素群: 比重など
- ④その他: いずれの要素群にも属さないか、あるいはごく微量(1%に満たない)であるため、他と相関性の認められない要素群

である。シリカフェュームのSiO₂含有率と等価アルカリ

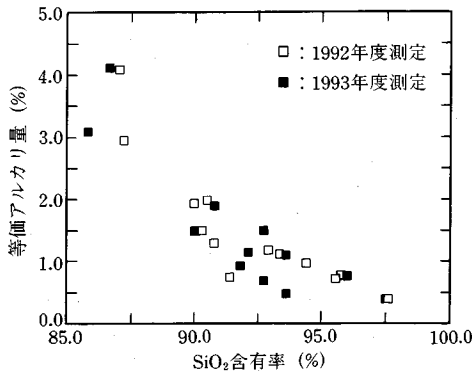


図-3 SiO₂含有率と等価アルカリ量の関係

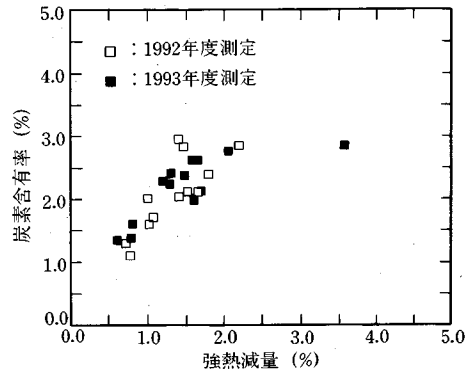


図-4 強熱減量と炭素含有率の関係

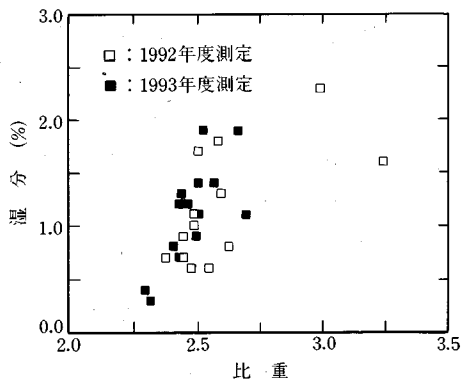


図-5 湿分と比重の関係

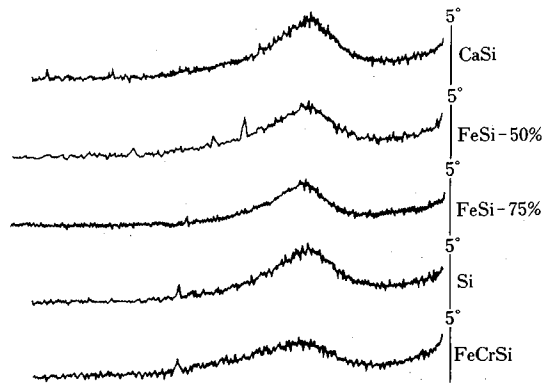


図-6 シリカフェームのX線回折測定結果例

量の関係を図-3に、強熱減量と炭素の関係を図-4に、また、湿分と比重の関係を図-5に示す。なお、これらの傾向は、過去2年間に入手したシリカフェームの測定結果のいずれにおいてもみられるものである。

b) 結晶構造

一般に、物質の結晶状態を判定する場合には、X線回折に基づけばよいとされている⁹⁾。すなわち、結晶質である場合には、原子配列が規則的であるため、X線の回折現象が生じ、回折角によってピークをもつが、非晶質の場合には、原子配列が不規則なため、X線が散乱し、ピークの現れないなだらかな曲線が得られる。図-6にシリカフェームのX線回折結果の一例を示す。シリカフェームのX線回折結果は、 $2\theta=22^\circ$ 付近に非常に幅の広い散乱をもつもので、結晶質を示すようなピークはほとんどないことがわかる。この結果から、シリカフェームが非晶質であると判断することが可能である。また、図-6によれば、若干ではあるが小角散乱と呼ばれる現象($2\theta=10^\circ$ 以下の低側角での大きな散乱)が見られる。この現象は、物質の原子配列とは関係なく、数十Å以上の範囲の不均質構造がある場合に生じるもので、

シリカフェームも、微視的に不均質な構造となっていることと思われる。

(3) シリカフェームの物性測定技術

a) 比重について

著者らが過去2年にわたって、我が国で市販されているシリカフェームの比重を、オートピクノメータにより測定したところ、シリカフェームの比重は、おおむね2.3~3.0の範囲にあり、ある銘柄のシリカフェームについては、3.24を記録するものもあった。この結果から、我が国で市販されているシリカフェームの比重は、若干ではあるが欧米諸国のそれよりも大きい傾向にあることがわかる。ちなみに、最近の研究報告⁹⁾によれば、シリカフェームの比重は測定方法及び測定条件により若干変動があることが指摘されている。また、前述のように、シリカフェームの比重は、SiO₂以外の成分(K₂OあるいはCaO等)が増加するにしたがって、大きくなるといわれている。表-6においては、このような不純物を極端に多く含む銘柄は見あたらないが、シリカフェームが反応性の高い超微粒子で、水分に敏感な材料であることを考

えれば、図-5に示した比重と湿分の関係から、我が国で市販されているシリカフュームは、輸送中、あるいは保管中に、水分が原因でシリカフュームの品質に変化が生じ、これが比重の増加につながったと考えることも可能である。ただし、このような現象は我が国において特徴的なもので、欧米各国の報告には見あたらない。このため、シリカフュームの適用方法を検討するにあたっては、輸送方法、保管方法ならびに我が国特有の気象条件などについてまでも考慮する必要があると思われる。

b) 比表面積および平均粒径について

シリカフュームは通常、形態にかかわらず凝集した状態で存在しているため、比表面積を確認するには、窒素吸着法(BET法)を用いるのが妥当であるとされている⁷⁾。なお、粒子の形状を球形と仮定した場合には、式(1)により粒子の平均粒径(比表面積径)が推定可能である。すなわち、

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad (1)$$

ここに、 D ：比表面積径 (μm)

ρ ：比重

S ：比表面積 (m^2/g)

特にシリカフュームの場合、ほとんど球形と見なしてよく、著者等の測定結果によれば、SEM観察により確認されるシリカフュームの平均粒径と、式(1)で計算される比表面積径とはよく一致することが確認されている。

微粒子の粒度分布を測定する場合によく用いられるレーザー回折式粒度分布測定装置を用い、我が国で入手したシリカフュームの粒度分布を測定した結果の一例を図-7に示す。また、一般的に知られているシリカフュームの粒度分布の例を図-8に示す。これらによれば、通常の状態分散に関する処理を施さない状態のシリカフュームは著しく凝集していることがわかる。また、超音波処理などの分散処理を施すことによりシリカフュームの粒度分布が大きく変化することが確認できる。さらに、レーザー回折法を用いた場合、肉眼で識別困難であった初期形態の違い(粉末状、顆粒状)が確認でき、形態の判別、あるいはシリカフュームの分散状態がどの程度であるかを確認するには、本法を用いることが有効であると考えられる。

5. シリカフュームを用いたコンクリートに関する近年の研究状況

(1) シリカフュームの分散性に関する研究

一般に、ミクロンオーダーの微粒子は、通常の状態の場合、主に以下に示す3つの作用力によって凝集するとされている¹⁰⁾。すなわち、

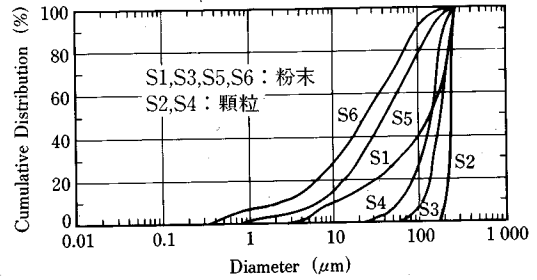


図-7 分散処理を施さないシリカフュームの粒度分布測定例

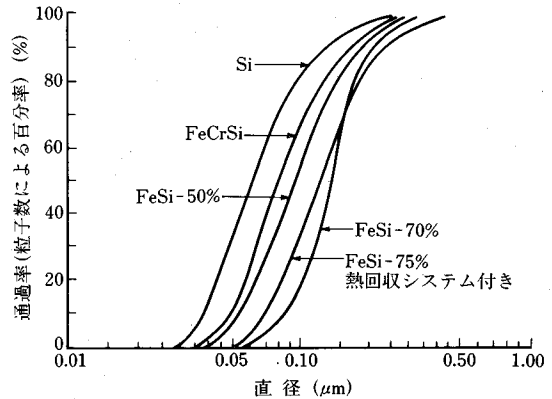


図-8 種々のシリカフュームの粒度分布

- ①静電気力
- ②ファン・デル・ワールス力
- ③水分による吸着力

微粒子が気相にあるか、あるいは液相にあるかで状況は多少異なるものの、一般的には②のファン・デル・ワールス力は、①の静電気力より $10^2 \sim 10^3$ 倍程度の強い力であり、③の水分による吸着力は、ファン・デル・ワールス力に比べてさらに50倍程度の強い力であるといわれている。シリカフュームも、その粒径から、これらの力に支配されていると考えられ、形態の違いにかかわらず、シリカフュームは、相当凝集していると考えるのが妥当であろう。したがって、シリカフュームがコンクリートの諸特性に及ぼす効果について検討するにあたり、コンクリート中におけるシリカフュームの凝集、分散特性を把握することが重要である。

フライアッシュあるいは高炉スラグ微粉末のように、平均粒径がセメント粒子と比べて著しく違わない材料の場合、コンクリート中における材料の分散特性は、それほど重要な問題として取り上げられなかった。このため、シリカフュームのコンクリート中における分散特性に関する研究報告も、現時点では非常に少ない。既往の研究報告を数例紹介すると、例えば魚本¹¹⁾は、モルタルの圧縮強度や中性化深さに及ぼすシリカフュームの効

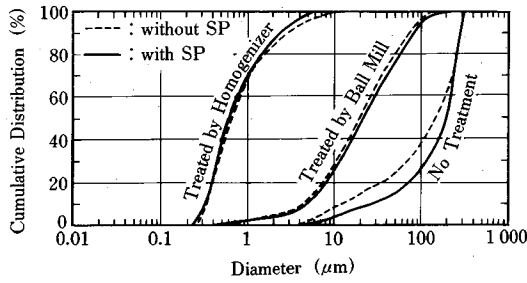


図-9 各種の処理を施したシリカフュームの粒度分布 (S1: 粉末状)

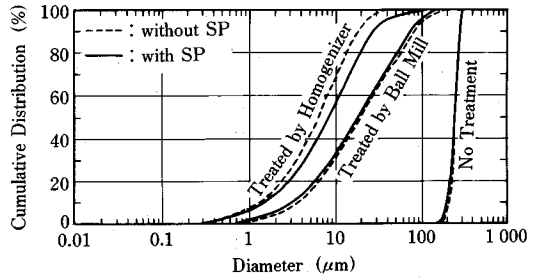


図-10 各種の処理を施したシリカフュームの粒度分布 (S2: 顆粒状)

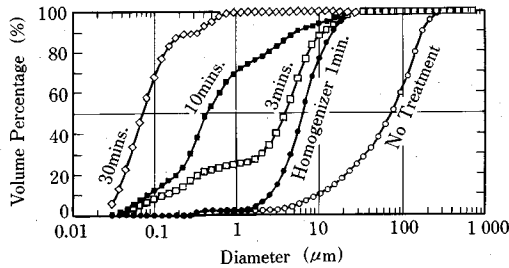


図-11 超音波の照射時間がシリカフューム粒度分布に及ぼす影響

果は、モルタル作成時の練混ぜ時間を増やすことにより、より増大することを指摘している。また、著者ら¹²⁾は、14 銘柄のシリカフュームを用い、モルタルの圧縮試験を行ったが、練混ぜ条件を一定、すなわち、材料に加えるせん断エネルギーを一定とした場合、顆粒状よりも粉末状の方が、さらに、粉末状よりもスラリーのシリカフュームを用いた方がモルタルの圧縮強度は増加するという結果を得た。以上より、コンクリートおよびモルタル中におけるシリカフュームの分散特性は、これらの硬化体の圧縮強度に影響を及ぼし、その他の性能にも影響を及ぼす可能性があることがわかる。

ところで、粉体工学の分野においては、微粒子を分散される基本的な方法として、物理的に外部からエネルギーを与え、微粒子を分散させる方法(超音波による方法やボールミルによる方法など)と、化学的に適当な分散剤を添加することにより分散させる方法とがある¹³⁾。シリカフュームの水の混合体に、物理的、化学的処理方法を適用し、各々の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置にて測定した結果を図-9,10に示す。これらによれば、水中におけるシリカフュームの粒度分布は、物理的な分散処理の影響を大きく受けていることがわかる。また、図-11に超音波の照射時間とシリカフュームの粒度分布の関係を示すが、これによれば、超音波の照射時間が増加するにつれて、シリカフュームの粒度分布

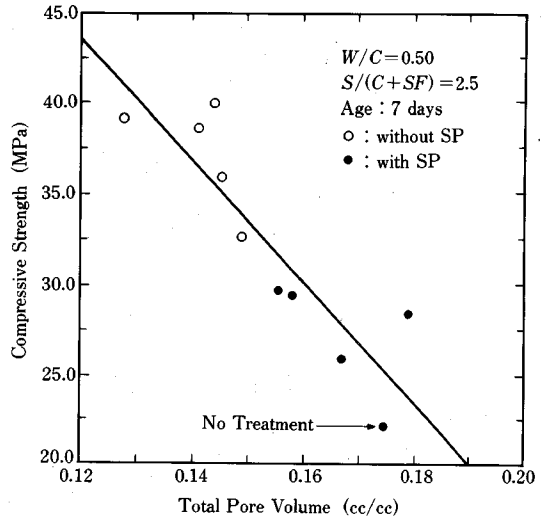


図-12 モルタル中の微粒分量と圧縮強度との関係

がより小さい方へ遷移していることが確認できる。次に、モルタル中の微粒分量と圧縮強度の関係を図-12に示す。これによれば、処理を施したシリカフュームを添加することにより、モルタル中の微粒分量が増加し、圧縮強度も増加していることがわかる。ただし、これらの傾向については、現時点ではモルタルによる検討が主であり、コンクリートの場合にはこれらの傾向が見られないのではないかと指摘もある。さらに、練混ぜ時のせん断エネルギーによる分散効果は、水結合材比をはじめとするコンクリートの配合条件によっても影響を受けるとされており¹⁴⁾、この方面に関しては特に不明な点が多い。また、最近の研究では、練上げ後のフレッシュコンクリート中におけるシリカフュームの分散状態を、コンクリートミキサの消費電力量で評価したもの¹⁵⁾、あるいは練混ぜ条件の異なるコンクリート中におけるシリカフュームの分散の違いを応用し、ミキサの練混ぜ効率として評価したもの¹⁶⁾などがある。以上より、コンクリート中におけるシリカフュームの分散特性に関しては、配

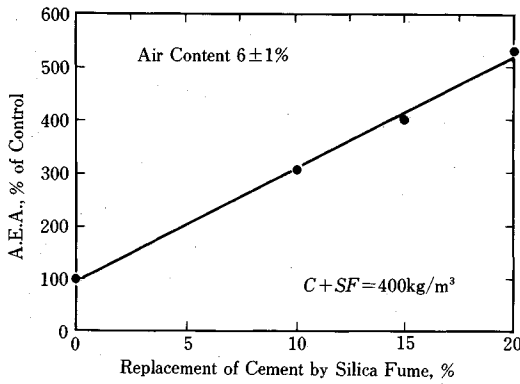


図-13 シリカフェームの置換率が高性能減水剤の使用量に及ぼす影響

合条件、材料投入順序、練混ぜ方法、シリカフェームの初期形態などを考慮に入れ、今後さらに十分な検討を行う必要があると思われる。

(2) フレッシュコンクリートに関する研究

シリカフェームは超微粒子なので、コンクリートに練り混ぜると、粘性が高くなり流動性が低下し、コンクリートのスランプが小さくなる¹⁷⁾。したがって、所要のスランプを得るための単位水量がかなり増加するので、高性能減水剤を用いてこれを補う必要がある。換言すれば、高性能減水剤の出現があって初めてシリカフェームが混和材としての有効使用が可能になったといえるのである。

フレッシュコンクリートの空気量については、シリカフェーム中に含まれるカーボンと超微粉末との影響で空気が連行されにくく、シリカフェームの置換率の増加とともに、AE剤の使用量を増やす必要がある(図-13参照¹⁸⁾)。また、シリカフェームの置換率が增大すると材料分離が生じにくくなり、例えば置換率が15%程度以上では、スランプが15~20cmでもほとんど材料分離やブリージングを生じない¹⁹⁾。コンクリートの発熱量については、シリカフェームを混和すると、混和しない場合に比べて図-14に示すように水和初期の発熱が促進される²⁰⁾。ただし、これはリグニンスルホン酸塩系の混和剤を用いた場合であり、用いない場合には練り混ぜ後2日間はシリカフェームを混和した場合の方が小さいという報告もある。

(3) 硬化コンクリートに関する研究

シリカフェームを混和したモルタルならびにコンクリートは、強度発現性において顕著な特性を示す。その一例を図-15に示すが、シリカフェームの種類、セメントの種類、置換率、養生方法、材齢などにより異なるも

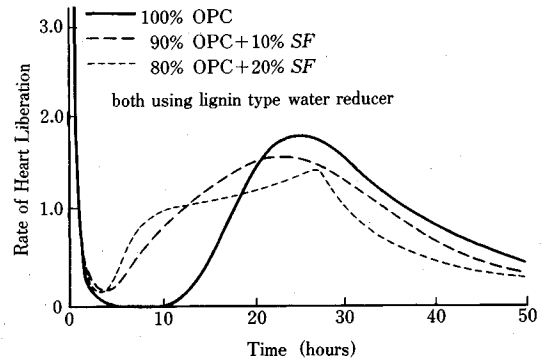


図-14 シリカフェームの添加が結合材の発熱特性に及ぼす影響

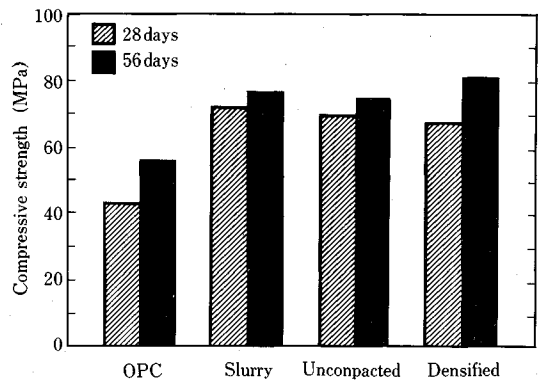


図-15 シリカフェームの形態の違いがコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響

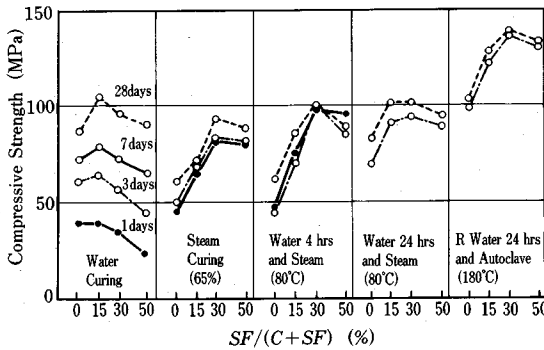
の、およそ80~100MPaの圧縮強度が比較的容易に得られる²¹⁾。これは、シリカフェームを混入することにより、コンクリートの細孔容積が小さくなり、緻密なコンクリートとなるためと説明されている。また、蒸気養生、オートクレーブ養生などの促進養生による場合は、細孔径分布、細孔容積が標準養生の場合とかなり異なるようで、早期材齢の強度発現にもシリカフェームの利用は有効であり²²⁾、この場合には150MPa程度の強度も得られることが実証されている(図-16参照)。シリカフェームコンクリートの静弾性係数は、図-17に示すように、同一圧縮強度のシリカフェーム無混入の場合より小さい静弾性係数を示すが、これはシリカフェームを混入することで、骨材より弾性係数の小さいセメントペーストの量が増加するためである。シリカフェームを用いた硬化コンクリートの単位クリープは、無混入の場合と比べて、標準養生した場合、同一圧縮強度において、空中で乾燥した場合には大きく、水中養生した場合には無混和のものと同程度となっている。一方、オートクレーブ養生した場合のクリープは、標準養生した場合より著しく小さいが、シリカフェームを用いたコンクリートの

表一七 耐久性向上に関するシリカフェームの有効性に関する文献調査の比較

課題	件数			有効性*	影響要因
	引用	検索	その他		
耐凍害性	10	25	0	▲ △ ○	→ 空気量, 細孔構造, シリカフェーム品質, 置換率, 凍結融解試験方法
中性化抑制	10	15	0	△	
塩化物浸透抵抗性	10	15	0	○	
電気抵抗性	10	15	0	○	
化学抵抗性	10	15	0	△	→ 骨材種類, シリカフェーム品質, 置換率, 高性能減水剤種類
アルカリ骨材反応抑制	10	25	0	▲ △ ○	
耐摩耗性	10	15	0	△	
耐火性	10	15	0	—	
水密性・気密性	10	25	0	○	材料関連文献
その他	10	25	0	△	

(注) *有効性評価: ○ 明らかな改善有効あり
— 改善効果は不明確

△ やや改善効果あり
▲ 耐久性を低下させる



図一六 養生条件の違いがモルタルの圧縮強度に及ぼす影響

場合が無混入の場合より、空中養生の場合に大きくなっている。さらに、シリカフェームを用いたセメント硬化体については、水和にともなう組織の緻密化により、外部からの水分の供給が妨げられ、硬化体内部が乾燥し、このために生じる内部応力により大きな収縮現象（自己収縮）が生じるという報告もあり²³⁾、この方面での詳細な検討を期待したい。

(4) コンクリートの耐久性に関する研究

シリカフェームを用いたコンクリートの耐久性に関して発表された既往の研究ならびに報告を整理した結果、表一七に示す傾向のあることが確認されている²⁴⁾。すなわち、この表は、シリカフェームを用いたことによる耐凍害性、中性化抑制等の耐久性改善への効果について発表された論文の件数（検索対象論文数）と、その論文がシリカフェームの使用が有効であると判断しているか否かについて調査した結果である。その結果、シリカフェームを用いた場合に明らかな改善効果がありとする要因は、塩化物浸透抵抗性、電気抵抗性、水密性・気密性であり、耐凍害性とアルカリ骨材反応抑制について

Replacement Ratio of Silica Fume

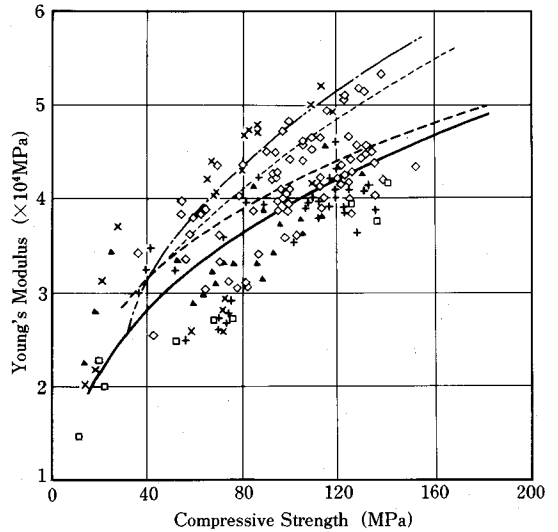
- × 5%
- ◇ 10%
- + 15%
- 20%
- ▲ 30%

— The estimative equation $E_c = 0.33 \times f_c^{0.26} \times 10^5$

— Standard design RC structures of the Architectural Institute of Japan

- - - ACI-363

- - - Tomosawa $E_c = 9200 f_c^{0.3} \times \gamma^2$



図一七 シリカフェームを用いたコンクリートの圧縮強度と弾性係数の関係

は、論文によってその効果の判断がまったく逆になっていることが認められ、実に興味ある結果である。

シリカフェームを混和したコンクリートの耐凍害性に関する研究は数多く実施されているが、その内には相反する結果がそれぞれ報告されている。例えば、シリカフェームコンクリートの耐凍害性が無混和のコンクリートより「優れている」とするもの約6割、「同等である」とするもの1~2割、「劣る」とするもの2~3割である。

また、地域別にみると、日本やスカンジナビア諸国では耐凍害性が向上するという報告が多いのに対して、カナダでは逆に低下するとの報告が多い。これは、コンクリートの耐凍害性を、主に表面劣化を対象としたスケリング劣化を対象とした場合と、主に内部劣化を対象とした表面および内部に発生するひびわれによる劣化を対象とした場合とで評価、判定が異なること、また、シリカフュームの種類、置換率、AE剤の使用の有無、配合その他の相違により、異なる結果となったものと考えられる。このため、現時点では、ACI委員会報告²⁶⁾、カナダ規格²⁶⁾等でも推奨されているように、配合の如何を問わず適当量のエントレインドエアを連行させる必要があるように思われる。

アルカリ骨材反応の抑制にシリカフュームが有効であるか否かについては、効果ありとする論文、効果あっても少量添加では逆に膨脹量が増大するとする論文、シリカフュームの種類や対象とする反応性骨材の種類によって効果が相違するとする論文など多数ある。しかし、シリカフュームが高価であることを考慮すると、アルカリ骨材反応の抑制に効果の認められるフライアッシュや高炉スラグで対処するほうが一般的かつ経済的であると思われる。

6. シリカフュームを用いたコンクリートの施工事例

海外においては、実施工においても既にシリカフュームを用いたコンクリートを使用することが比較的多く、その使用目的は、高強度化、高耐久化である場合が多い。一方、我が国の場合には、実際のコンクリート構造物を施工するにあたってシリカフュームを用いた事例はきわめて少ない。このことは、シリカフュームの価格が他の混和材に比べ非常に高く、しかも大半を輸入に頼らざるを得ないという我が国の特殊事情に依るところもある。しかし、近年においては、シリカフューム用のプラントが完成し、シリカフュームコンクリートが実用化された事例や、吹き付けコンクリート、あるいはコンクリート二次製品等に用いられた事例なども報告され始めている。本論文の主旨とは若干異なるものの、本章では、我が国におけるシリカフュームの実用化レベルでの使用状況について簡単にまとめることとする。

(1) シリカフュームを用いるコンクリートプラントの開発および施工事例について

シリカフュームを用いたコンクリートは、従来の生コンプラントから施工現場へ安定して供給することが困難とされてきた。これは、シリカフュームの貯蔵、搬送、計量等の面で問題が多いためであるが、先頃、シリカ

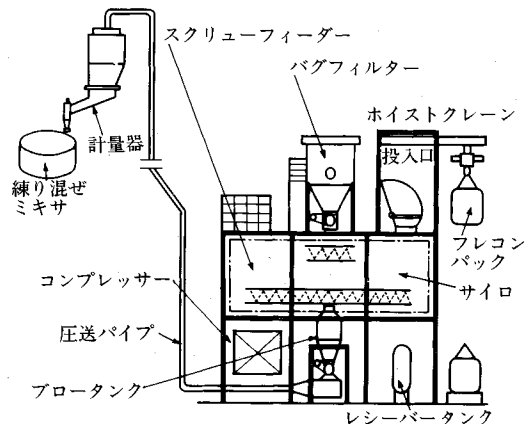
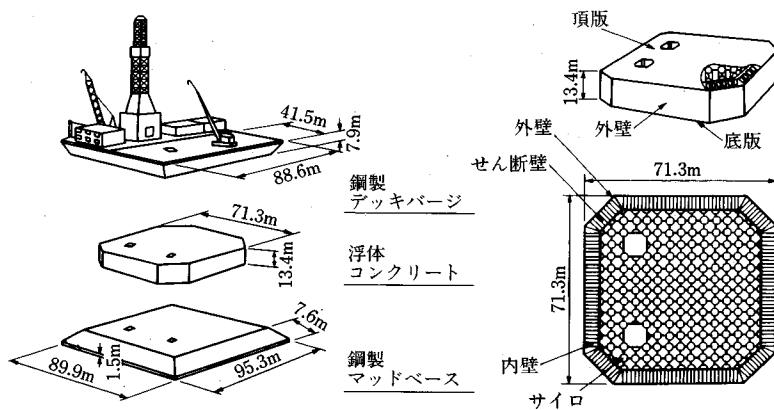


図-18 SFCプラントの概略図

フュームを用いた生コンクリートの製造プラント（以下、SFCプラント）が完成し、コンクリート打設現場への供給が行われるようになった。

図-18にSFCプラントの概略を示す²⁷⁾。シリカフュームは、①コンクリートへ混入した場合の分散性に優れていること、②ポゾラン反応等の混入効果が優れていることなどから、粉末状の銘柄が使用されている。粉末状のシリカフュームは、かさ密度が小さく、圧縮による団粒化(Caking)現象が生じ、空気圧送の場合にはポンプが閉塞してしまう恐れがある。これらの問題点に関し、SFCプラントでは、①重力排出を避けてサイロを横置きにする、②空気圧送前後のシリカフュームの分散性、含水率、かさ密度等を測定し、品質管理を行う、などの配慮がなされている。なお、文献25)によれば、空気圧送前後のシリカフュームを用いたコンクリートの基礎性状には、大きな違いはないとしている。

なお、ごく最近の話題として、SFCプラントを用いて、鋼管コンクリート造39階建てのホテルの施工を行った事例が報告されている²⁸⁾。この工事は、設計基準強度600kgf/cm²、水結合材比28%、単位結合材量525kg/m³に対してシリカフュームをセメントの10%（内割り）を用いたコンクリートを使用し、管理供試体の圧縮強度測定結果では、28日強度で約900kgf/cm²と報告されている。また、本工事では、高さ61.9mという前例のないポンプ圧入施工を実現し施工された点でも各方面から高い評価を得ている。このほか、SFCプラントで製造されたシリカフュームコンクリートを用い、水結合材比を20%とし、圧縮強度1000kgf/cm²を越える超高強度コンクリートを用いて、けた高支間比1/40という、極めてスレンダーな形状のポストテンション方式PC橋(CNTスーパーブリッジ)が施工されている²⁹⁾。



図一19 Beaufort I. の構造概略

(2) 大規模コンクリート構造物への適用例

我が国において、コンクリートの諸性質を改善する目的でシリカフェームが大規模コンクリート構造物に適用されたのは、1983年に建造された北極海向け移動式石油掘削プラットフォーム（Beaufort I. と命名されている）であろう。図一19に構造物の概略を示す³⁰⁾が、コンクリートにシリカフェームを用いたのは図中の外壁コンクリート部分であり、打設総量は2330m³である。本工事におけるシリカフェームの使用目的は、塩分浸透抵抗性、耐摩耗性の向上、マスコンクリートとしての温度上昇の低減、富配合コンクリートとしてのワーカビリティの改善などが挙げられる。なお、自重の軽減の目的で、粗骨材としては人工軽量骨材が用いられたが、材齢56日での圧縮強度は634kgf/cm²となり、設計基準強度を大きく上回ったと報告されている。

(3) 吹付けコンクリートへの適用例

シリカフェームをトンネルの吹付けコンクリートへ混和することにより、コンクリートの付着性が増加し、この結果リバウンド率が大幅に低減し、硬化後の基礎性状に関しても、シリカフェームを混和することでコンクリートの圧縮強度が増加することが指摘されている。詳しくは文献31)、32)、および33)などに記されているが、吹付けコンクリートへの適用は、シリカフェームの代表的な使用方法の一つとして位置づけてよいと考えられる。

(4) コンクリート二次製品への適用例

シリカフェームは、その成分のほとんどが非晶質のSiO₂であり、フライアッシュと同様にポゾラン活性があるとされている。この性質がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響は、オートクレープ養生を施した場合、特に顕著である。このため、近年においては、PCパイル、矩

形RC梁等のコンクリート二次製品にシリカフェームを用いる場合が増加しつつある³⁴⁾。

7. まとめおよび今後の課題

ここまでの内容をまとめ、今後の課題を併せると以下のようになる。

(1) シリカフェームの物理的・化学的性質は、大きく4つのグループに分類することが可能である。また、シリカフェームはサブミクロンの超微粒子であり、通常の状態では、形態によらず凝集しており、比重、粒度分布などの諸物性の測定は非常に困難である。なお、シリカフェームのこのような凝集については、シリカフェームの大半を遠方から輸入する我が国に特有の事情であるものと考えられる。

(2) シリカフェームを用いたコンクリートの諸特性は、練混ぜ後のフレッシュコンクリート中のシリカフェームの分散状態に大きく影響される。すなわち、練混ぜが不十分であったり、シリカフェームの分散に何らかの配慮を施さないと、シリカフェームの持つ各種の効果は発揮されないことが多い。このことに関しては、高性能AE減水剤などの併用により、より適切なシリカフェームを用いたコンクリートの製造方法、コンクリート中でのシリカフェームの分散性状についての研究が今後もなされるべきである。

(3) 我が国においてもシリカフェームを用いたコンクリートを実用化した例が年々増えており、施工結果からは所要の効果が得られているようである。ただし、シリカフェームには銘柄によって様々な品質があり、この点を明らかにし、国内における規格・基準等の整備と、コンクリートに用いた場合のシリカフェームの効果をより明確にする必要がある。

8. おわりに

前述したが、コンクリートに要求される性能は、施工される構造物の用途や供用条件によって多少の相違はあるものの、高強度、高耐久性、そして高流動性であることは確かなことである。そして、これらの諸性能を向上させるために、今日まで実に数多くの研究がなされてきた。このことは、材料、構造、施工はもちろん、全てのコンクリート工学の分野についてあてはまることである。ただし、コンクリートに高性能が要求されるようになったのはここ数年の間に始まったわけではないことを忘れてはならない。特に、コンクリート材料に関しては、コンクリートを配合設計する際に微粒分が重要であること、コンクリートを緻密な構造体とするためには全材料を通じて理論的な最適粒度が存在し得ることなどは、ほとんど1世紀前にすでにいくつかの貴重な研究報告がなされている。また、当時と比較して、現代の我々は、科学技術の進歩を通じ、実に数多くの有益な新材料、新工法を手にすることができた。シリカフェームも、コンクリートを高性能化する上で、現代の我々が得たきわめて有効な建設材料である。したがって、先のような過去の研究成果を念頭におきつつ、シリカフェームを適切にコンクリートに用いることによって、コンクリートのさらなる高性能化を目指すことはきわめて重要なことである。

著者の不勉強による、不十分な内容の部分に関しては、読者諸氏の叱咤に委ねるとして、本論文がシリカフェームに関する今後の研究の参考となることを念じて止まない。

謝辞：本論文を作成するにあたり、数多くの貴重な資料を御提供頂いた各位に対し、この場を借りて御礼申し上げます。また、執筆に際しては、本学大即信明助教授、ならびに久田真助手にご助力頂いた。なお、本論文の内容の一部は科学研究補助金試験研究(B)(課題番号：04555115)により研究されたものであることを付記します。

参考文献

- 1) 長滝重義：土木におけるコンクリートの高性能化・高機能化、コンクリート工学協会、コンクリート工学、Vol. 32, No. 7, pp. 9-13, 1994.
- 2) RILEM Technical Reports, 73-SBC RILEM Committee: Final Report Siliceous By-Product for Use in Concrete, *ACI Materials and Construction*, Vol. 21, No. 121, pp. 69-80, 1988.
- 3) Hjorth, L.: Microsilica in Concrete, *Nordic Concrete Research, Publ.*, No. 2, 1983.
- 4) 日本シリカフェーム技術研究会：State of the Art Report on Silica Fume—そのI—, 1992.
- 5) 日本シリカフェーム技術研究会：State of the Art Report

- on Silica Fume—そのII—, 1992.
- 6) Aitcin, P. C. et al.: *CONDENSED SILICA FUME IN CONCRETE*, CRC Press, Inc., 221p., 1987.
- 7) Flores F. L.: ASTM Designation Draft#13-Standard Specification for Silica Fume for Use in Concrete and Mortar, *CANMET/ACI INTERNATIONAL WORKSHOP ON THE USE OF SILICA FUME IN CONCRETE*, pp. 67-82, 1991.
- 8) 作花濟夫著：ガラス非晶質の科学, 内田老鶴圃, 271p., 1983.
- 9) 橋本親典, 添田政司, 氏家 勲：シリカフェームの品質規格(案)作成のための共通試験結果について, 土木学会, 「シリカフェームを用いたコンクリート」に関するシンポジウム講演論文報告集, pp. 37-44, 1993.
- 10) Williams, J. C.: *Principles of Powder Technology*, Publ. by John Wiley & Sons, pp. 71-90, 1990.
- 11) 魚本健人, 大賀宏行：シリカフェームを混和したモルタルの諸特性に及ぼす練混ぜの影響, 土木学会第47回年次学術講演会講演概要集, Vol. 5, No. 47, pp. 680-681, 1992.
- 12) 久田 真, 長滝重義, 大即信明, 北出啓一郎：シリカフェームの物理化学的性質がモルタルの諸特性に及ぼす影響, 土木学会第47回年次学術講演会講演概要集, Vol. 5, No. 47, pp. 678-679, 1992.
- 13) 例えば, 梶内俊夫, 薄井洋基, 編：分散系レオロジーと分散化技術, 信山社出版, 432p., 1991.
- 14) 久田 真, 長滝重義, 大即信明, 北出啓一郎：シリカフェ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.
- 15) 山口重英, 大賀宏行, 魚本健人, 小林一輔：シリカフェームを混和したコンクリートの流動性および強度に及ぼす練混ぜの影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 16, No. 1, pp. 389-394, 1994.
- 16) 村上 淳, 橋本親典, 辻 幸和, 堀越直樹：二軸強制練りミキサを用いたシリカフェーム混入コンクリートの練混ぜ性状, 土木学会第49回年次学術講演会講演概要集, Vol. 5, No. 49, pp. 570-571.
- 17) 田沢雄二郎：シリカフェームを用いた高強度コンクリートの特性, セメント協会, セメント・コンクリート, No. 465, 1985, pp. 20-26.
- 18) Malhotra, V. M. and Carrette, G. G.: Silica Fume Concrete Properties, Applications and Limitations, *ACI Concrete International*, Vol. 5, pp. 40-46, 1983.
- 19) 橋 大介, 西田 朗, 今井 実, 鈴木忠彦：高強度コンクリートの物性に及ぼす各種要因の影響, 日本コンクリート工学協会, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 10, No. 2, pp. 203-208, 1988.
- 20) Meland, I.: Influence of Condensed Silica Fume and Fly Ash on the Heat Evolution in Cement Pastes, *Proc. of the CANMET / ACI First International Conference*, ACI Publication, SP-79, Vol. 2, pp. 665-676, 1983.
- 21) Menashi, D., Cohen, D. and Olek, J.: Silica Fume in PCC: The Effect of Form on Engineering Performance, *ACI Concrete International*, Vol. 11 No. 11, pp. 43-47, 1989.
- 22) 長滝重義, 米倉亜州夫, 横田 弘：高温養生したコンクリートの力学的性状に及ぼす活性シリカの効果, セメント協会, セメント・コンクリート, No. 387, pp. 8-15, 1979.
- 23) 宮沢伸吾：自己収縮および乾燥収縮によるコンクリートの自己応力に関する研究, 広島大学学位論文, 145p., 1992.
- 24) 長滝重義：シリカフェームのコンクリートへの利用の現状と展望, 日本コンクリート工学協会, コンクリート工学, Vol. 29, No. 4, pp. 5-16, 1991.
- 25) ACI Committee 234: *Silica Fume in Concrete, Draft 2*, 1988.
- 26) CSA Standard CAN/CSA-A23. 5-M86: *Supplementary Cementing Materials*, 25p., 1986.
- 27) 佐藤光男, 大浦鉄男, 奥野 享, 米澤敏男：シリカフェー

- ムコンクリートプラントの開発と実用化, 土木学会, 「シリカフェームを用いたコンクリート」に関するシンポジウム講演論文報告集, pp. 125-130, 1993.
- 28) 米澤敏男, 奥野 享, 三井健郎, 沼倉紀章, 大浦鉄男, 佐藤光男: シリカフェームを用いた超高強度コンクリートの鋼管圧入施工, コンクリート工学, Vol. 31, No.12, pp. 22-33, 1993.
- 29) 米澤敏男, 鶴巻 均, 安藤慎一郎, 中島豊茂, 木下光男: 1000kgf/cm²の超高強度コンクリートを用いた桁高支間比1/40のPC橋の設計と施工, プレストレストコンクリート, Vol. 36, No. 3, pp. 11-23, 1994.
- 30) 橋 大介: シリカフェームを用いた高強度軽量コンクリートの石油掘削プラットフォームへの適用, 土木学会, 「シリカフェームを用いたコンクリート」に関するシンポジウム講演論文報告集, pp. 167-172, 1993.
- 31) 岡田 喬, 川原一則, 加藤勝彦: 連続式スラリートイプシリカフェーム混入方式でのトンネル用吹付けコンクリートの開発, 土木学会, 「シリカフェームを用いたコンクリート」に関するシンポジウム講演論文報告集, pp. 131-138, 1993.
- 32) 岡田浩司, 本橋賢一, 横関康祐, 田沢雄二郎: シリカフェームを混和した吹付けコンクリートの現場施工実験, 土木学会, 「シリカフェームを用いたコンクリート」に関するシンポジウム講演論文報告集, pp. 139-144, 1993.
- 33) 鬼頭 誠, 末永充弘, 弘中義昭, 伊藤伸一郎: シリカフェームを添加した吹付けコンクリートの性能, 土木学会, 「シリカフェームを用いたコンクリート」に関するシンポジウム講演論文報告集, pp. 145-152, 1993.
- 34) 丸山武彦, 伊東幸雄, 土田伸治, 西山啓伸: シリカフェームを用いた超高強度コンクリートの実用化に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 14, No. 1, pp. 499-504, 1993.

(1994.10.4 受付)