

# シリカフュームの品質とその評価に関する研究

長 滝 重 義<sup>1</sup>・大 即 信 明<sup>2</sup>・久 田 真<sup>3</sup>・水 野 和 彦<sup>4</sup>

<sup>1</sup>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)

<sup>2</sup>正会員 工博 東京工業大学教授 工学部土木工学科

<sup>3</sup>正会員 東京工業大学助手 工学部土木工学科

<sup>4</sup>学生員 東京工業大学 大学院 土木工学専攻

コンクリートにシリカフュームを用いることにより、コンクリートの高強度化などの効果が期待されている。しかしながら、シリカフュームそのものの品質特性や、コンクリートの諸特性に影響を及ぼすシリカフュームの品質についても未だに不明確であり、シリカフュームに関する規格、基準も整備されていないのが現状である。このような背景から、本研究ではまず、我が国で入手可能な13銘柄のシリカフュームを対象とし、その品質特性を明らかにし、次にコンクリートの諸特性に影響を及ぼすシリカフュームの品質指標を明らかにすることを試み、これを通じてシリカフュームの品質とその評価に関する提案を行ったものである。

**Key Words :** *silica fume, superplasticizer, SiO<sub>2</sub> content, moisture content, alkali content*

## 1. はじめに

近年、塩害、中性化、アルカリ骨材反応などのコンクリート構造物の早期劣化や、建設産業における労働力不足が社会問題化するにともない、施工性がよく、高強度でしかもすぐれた耐久性を備えたコンクリートを用いることが、従来以上に切望されはじめている。このような要求を満足するために、わが国においては、各種の混和材料や減水効果のすぐれた高性能減水剤、あるいは高性能AE減水剤が用いられ、セメントそのものについても粒度や粒形を調整するなどして、流動性やその他の性能を向上させるための技術開発が行われている。シリカフュームも、コンクリートの高性能化を実現するために期待されている混和材料であるが、その品質効果については未だに曖昧な点が多い。また、混和材料にあつては、高炉スラグ微粉末に関して、土木学会「高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針(案)」があり、フライアッシュに関してはJIS A 6201があるものの、わが国ではシリカフュームにはこのような規格もないのが現状である。

このような事情を鑑みて、本研究ではわが国で入手可能なシリカフュームを対象として、その品質およびコンクリートに及ぼす効果を明らかにし、さらにはコンクリートの性能に大きな影響を及ぼす物理

的、化学的性質を提示した。すなわち、まず、シリカフュームの品質を把握し、適切な評価を行うことを目的として、わが国で入手可能なシリカフューム13種類を用い、これらの物理的、化学的性質を把握することを試みた。次に、シリカフュームを用いたコンクリートの流動特性、強度特性、さらにはコンクリートの耐久性能として塩化イオン浸透抵抗性およびアルカリ骨材反応による膨張の抑制効果を取りあげ、これらに関する比較検討を通じて、コンクリートの諸特性に影響をあたえるシリカフュームの品質効果を明らかにし、さらにはその品質指標を提示することを実験的に試みた。

## 2. シリカフュームの品質に関する検討

### (1) 概要

現在、わが国においては、その品質規格、基準等が定められていないにもかかわらず、シリカフュームが様々な目的でコンクリートに使用されつつある。またその一方で、市販されるシリカフュームの銘柄も10種類以上にのぼり、様々な物理的、化学的性質をもつシリカフュームが使用されている。しかし、シリカフュームの物理的、化学的性質の把握が不十分なために、コンクリートの諸特性に影響を及ぼすシリカフュームの品質が曖昧なのが現状である。

表-1 シリカフェーム銘柄一覧

No.	産地	形態	発生源
①	ノルウェー	粉末	Si-Met(*)
②	ノルウェー	粉末	Fe-Si(*)
③	ノルウェー	顆粒	Fe-Si
④	ノルウェー	顆粒	Fe-Si
⑤	ノルウェー	粉末	Fe-Si
⑥	ノルウェー	顆粒	Fe-Si
⑦	ノルウェー	顆粒	Fe-Si
⑧	ノルウェー	粉末	(*)(*)
⑨	ノルウェー	粉末	Si-Met
⑩	エジプト	粉末	Fe-Si
⑪	日本	粉末	Si-Met
⑫	日本	粉末	Fe-Si
⑬	カナダ	粉末	Fe-Si

(\*)Si-Met:シリコンタル Fe-Si:フェロシリコン

(\*)(\*)Si-MetとFe-Siの混合系

表-2 物理化学的性質についての測定概要

項目	試験方法
比重	ヘリウムガスを利用したオートピクノメーターによって測定した。
比表面積	窒素吸着法(BET)一点法にて測定した。
湿分	一定量の試料を恒量まで乾燥させ、乾燥前重量との差から求めた。
粒度分布	レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて行った。
Ig,loss	電気炉を用いて750℃にて重量減少量を測定した。
SiO <sub>2</sub>	JIS M 8852「脱水重量吸光光度併用法」に準じた。
Na <sub>2</sub> O	"
K <sub>2</sub> O	"
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> ろ過溶液を誘導結合プラズマ発光分析法にて測定した。
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"
CaO	"
MgO	"
SO <sub>3</sub>	試料をMgO焼結合剤と混合加熱し、BaSO <sub>4</sub> として定量した。
C	燃焼-赤外線吸収法による(850℃)。

このような観点から、本章では、わが国で入手可能なシリカフェーム 13 種類を用い、各々の物理的、化学的性質の内に関連性のあるものをグルーピングすることによってシリカフェームのキャラクターを把握することを試みた。

a) 使用材料

本研究で用いたシリカフェームの一覧を表-1に示す。これらはいずれも品質の変動を避けるため、一度に入手したものを冷暗所に保管し、使用する度に適宜搬出した。

b) 測定項目

シリカフェームの物理的、化学的性質の検討にあたっては、表-2に示す内容についての計測および分析を行った。なお、入手時期の違いによる同一銘柄のシリカフェームの品質の変動を検討する目的で、1991年度および1992年度の2度にわたって各シリカフェームを入手し、各計測、測定を行った。

(2) 結果および考察

表-3に各年度におけるシリカフェームの物理的、化学的性質の測定結果を示す。これによれば、同一銘柄のシリカフェームであっても入手時期等の違いによる品質が若干ではあるが変動するようである。シリカフェームが産業副産物であり、その品質が主産物の種類や生産量等に影響を受けるものであるため、このような変動が生じることはある程度はやむを得ないことであると考えられるものの、この結果から、シリカフェームも、他の混和材料と同様に同一銘柄であっても物理的、化学的性質に多少のばらつきがみられることがわかる。この変動の程度が、シリカフェームの品質に影響を及ぼす有為な差であ

るかどうかについては、さらに詳細な検討が必要であると考えられるが、シリカフェームの品質を把握するためには、銘柄による比較検討ではなく、シリカフェームそのものの物理的、化学的性質に基づいた評価を行う必要があると考えられる。

表-4にシリカフェームの物理的、化学的性質の要素間の単相関係数の一覧を示す。これによれば、各成分間で相関係数の高いもの(すなわち、表中の数値で、注目成分に対して相関係数が0.70程度以上となるもの)に着目すると、本研究で用いたシリカフェームの物理的、化学的性質は、おおよそ以下の4つのグループに分類することが可能であると考えられる。すなわち、

- ①従来よりシリカフェームの品質の一つの目安とされているSiO<sub>2</sub>含有率と相関性のある等価アルカリ量、MgOグループ(表-4中の①)
- ②強熱減量、炭素量グループ(同②)
- ③湿分、比重グループ(同③)
- ④いずれのグループにも相関性が認められない(相関係数が0.65程度以下)、または全体に占める量がごく微小なため、有為な影響がないと予想されるグループ(同④)

に大きく分けることができる。したがって、シリカフェームの品質指標は、これらの各グループの代表値として、SiO<sub>2</sub>含有率、強熱減量、および湿分を取りあげ、これらによって把握することが可能であると考えられる。なお、海外主要国におけるシリカフェームに関する規格、規準を表-5に示すが、これによれば、物理的、化学的性質において、海外のシリカフェームに関する品質規格を満足しない銘柄もある(例えばASTMのシリカフェームに関する品

表-3 シリカフェームの主な物理的, 化学的性質

No.	物理的性質						化学成分%																
	比重		比表面積		湿分%		Ig.loss		SiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		MgO		SO <sub>3</sub>		C		Na <sub>2</sub> Oeq.		
	91	92	91	92	91	92	91	92	91	92	91	92	91	92	91	92	91	92	91	92	91	92	91
①	2.47	2.42	22.16	20.55*	0.59	0.63	1.10	1.38	97.6	97.5	0.03	0.06	0.21	0.19	0.18	0.29	0.27	0.15	0.77	0.78	0.40	0.40	
②	2.44	2.56	17.16	19.55	0.74	1.25	1.60	2.36	94.4	93.6	0.24	0.36	0.20	0.23	0.65	0.85	0.38	0.26	1.02	1.47	0.97	0.43	
③	2.48	2.50	17.46	17.55	0.92	1.29	1.70	1.98	93.4	93.3	0.66	1.21	0.17	0.16	0.48	0.49	0.43	0.31	1.07	1.00	1.11	1.08	
④	2.50	2.46	22.53	17.73	1.36	1.14	2.96	2.24	90.8	92.7	0.30	0.26	0.32	0.21	2.04	0.71	0.36	0.39	1.40	1.27	1.29	1.51	
⑤	2.44	2.31	18.53	20.92	0.74	0.23	2.85	2.76	90.0	90.7	0.33	0.75	0.26	0.26	1.68	1.71	0.63	0.53	2.19	2.06	1.93	1.89	
⑥	2.37	2.29	19.50	19.28	0.84	0.26	2.39	2.62	90.5	90.8	0.39	0.60	0.24	0.23	1.87	1.87	0.55	0.38	1.79	1.63	1.99	1.91	
⑦	2.54	2.49	23.13	21.77	0.65	0.96	2.11	1.60	95.6	92.7	0.18	1.31	0.10	0.69	0.50	1.55	0.44	0.35	1.67	0.80	0.72	0.68	
⑧	2.48	2.43	17.58	17.21	1.03	1.02	2.03	2.42	90.3	90.0	0.65	1.37	0.50	0.47	1.89	1.91	0.60	0.41	1.41	1.31	1.49	1.49	
⑨	2.62	2.40	19.87	18.05	0.67	0.66	2.08	1.96	95.8	96.0	0.06	0.07	0.23	0.22	0.26	0.28	0.33	0.31	1.65	1.58	0.78	0.75	
⑩	2.59	2.42	20.11	17.85	1.18	1.12	2.01	2.28	92.9	92.1	0.03	1.17	0.40	0.37	1.84	1.60	0.33	0.35	0.99	1.19	1.18	1.15	
⑪	3.24	2.69	21.53	17.74	1.32	1.03	1.30	1.34	91.4	91.8	3.15	3.13	0.15	0.21	0.38	0.38	0.96	0.78	0.71	0.60	0.73	0.93	
⑫	2.99	2.66	16.86	15.95	1.85	1.76	2.84	2.62	87.2	85.8	0.47	1.03	0.65	0.61	1.95	1.97	0.68	0.52	1.46	1.58	2.95	3.08	
⑬**	-	2.49	-	17.64	-	0.75	-	2.84	-	93.6	-	0.26	-	0.28	-	0.29	-	0.29	-	3.56	-	0.48	

\*単位: m<sup>2</sup>/g \*\*91年度は実験対象外。

表-4 各要素間の単相関係数一覧

	物理的性質			化学成分%									
	比重	比表面積	湿分	Ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	C	Na <sub>2</sub> Oeq.		
物理	比重	1.00	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	
	比表面積	0.40	1.00	----	----	----	----	----	----	----	----	----	
	湿分	0.69	0.50	1.00	----	----	----	----	----	----	----	----	
化学	Ig.loss	0.28	0.42	0.24	1.00	----	----	----	----	----	----	----	
	SiO <sub>2</sub>	0.25	0.24	0.00	0.52	1.00	----	----	----	----	----	----	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52	0.02	0.28	0.38	0.39	1.00	----	----	----	----	----	
	CaO	0.23	0.05	0.18	0.08	0.56	0.21	1.00	----	----	----	----	
	MgO	0.26	0.21	0.23	0.48	0.77	0.14	0.65	1.00	----	----	----	
	SO <sub>3</sub>	0.41	0.10	0.09	0.04	0.61	0.80	0.13	0.24	1.00	----	----	
	C	0.70	0.09	0.50	0.89	0.31	0.51	0.19	0.44	0.06	1.00	----	
	Na <sub>2</sub> Oeq.	0.06	0.10	0.33	0.87	0.88	0.08	0.33	0.71	0.43	0.71	1.00	
グループNo.	③	④	③	②	①	④	④	①	④	②	①		

質規格<sup>1)</sup>によれば, 等価アルカリ量において銘柄④, ⑤, ⑥, ⑧および⑫がこの規準を満足しない) ことが認められ, シリカフェームの品質を評価するにあたってはこれらの成分が流動性, 強度特性, ならびに耐久性等のコンクリートの諸性状に及ぼす影響について, 十分な検討が必要であるものと考えられる。

### 3. コンクリートの流動性および強度に関する検討

#### (1) 概要

本章においては, 一般的なコンクリートおよび高強度コンクリートに用いるような水結合材比を設定し, シリカフェームを用いた場合のこれらのフレッ

シュな状態におけるコンクリートの流動特性ならびに硬化後の圧縮強度から, これらの性能に及ぼすシリカフェームの品質指標を明らかにすることを試みた。

#### a) 使用材料

本章で用いたセメントは, 異なる3社の普通ポルトランドセメントを等重量にて混合したものであり, 粗骨材は東京都青梅市産砕石, 細骨材は千葉県小櫃産山砂を用いた。また, 高性能AE減水剤はナフタレンスルホン酸系のもを用い, AE助剤は必要に応じて適宜使用した。各材料の諸元を表-6に示す。なお, 本実験で用いたシリカフェームは, 銘柄④および⑤に関しては1991年度, その他の銘柄については1992年度に入手したものである。

表-5 シリカフェームに関する主要国の規格、規準一覧

( ) 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 DIN 1045	USA ASTMDraft#13	Sweden PFS'85.2
発生源	SiまたはFeSi (Si ≥ 75%)				(yes)			
化学成分								
SO <sub>2</sub> max%	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 <sub>2</sub> min%	85	85	—	(yes)	85	—	85	—
水分 max%	(3.0)	—	1.5	(yes)	—	—	3.0	—
MgO "	—	—	5.0	—	—	—	—	5.0
等価アルカリ量 "	—	—	1.5	—	—	—	1.5	—
Cl- "	—	—	0.1	—	—	0.1	—	0.2
物理的性質								
ポゾラン活性指数	85 *1	95	—	95	future	100 *3	85 *5	—
オートクレープ長さ変化	0.2	—	—	—	(yes)	(yes)	—	—
45 μ m 湿式篩残分	10	—	40.0	—	10	1 *4	10	—
均一性 比重の変動	5	—	—	—	(yes)	—	—	—
45 μ m 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, \*4:63 μ m 篩残分, \*5:10 % 混入時

b) 配合、練混ぜおよび養生

コンクリートの示方配合を表-7に示す。魚本らの研究<sup>2)</sup>によれば、シリカフェームを含んだセメント硬化体の諸特性には練混ぜ時間が大きく影響を及ぼすことが指摘されており、これを参考にして、コンクリートの練混ぜ時間については所定の時間を特に厳守した。すなわち、パン型強制練りミキサーを用い、最初の1分間で粗骨材以外の全ての材料を練り混ぜ、一旦停止させ、パンに付着したモルタルをかき落とした後、粗骨材を投入してさらに2分間練混ぜた。

c) 検討項目および測定方法

コンクリートの流動特性の検討については、目標スランプを得るために必要な高性能AE減水剤の添加量の違いを測定した。コンクリートの圧縮強度についてはJIS A 1108に準じて試験を行った。測定は、打設後24時間後に脱型した供試体を直ちに標準水中養生し、材齢7日および28日において行った。

(2) コンクリートの流動特性

図-1(a),(b)に、シリカフェームの置換率を変化させた場合の、所定のスランプ(18 ± 1cm)を得るために必要な高性能AE減水剤の添加量の変化を示す。これらによれば、水結合材比50%でシリカフェームを用いた場合には、シリカフェームを添加す

表-6 使用材料一覧

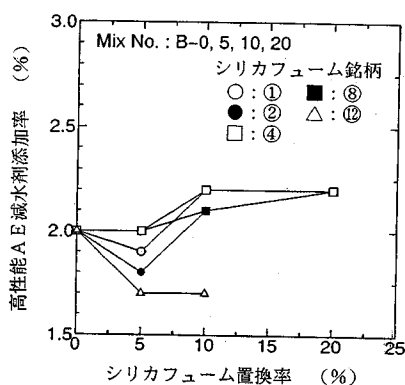
セメント	普通ポルトランドセメント 比重: 3.15 比表面積: 3460cm <sup>2</sup> /g
細骨材	千葉県小櫃産川砂 比重: 2.55 吸水率: 2.12% 粗粒率: 2.64
粗骨材	東京都青梅産碎石 寸法: 20-5mm 比重: 2.64 粗粒率: 6.70
混和剤	ナフレン系高性能AE減水剤

ることによってフレッシュコンクリートの流動性はむしろ低下するものと考えられる。しかし、水結合材比30%の場合においては、シリカフェームを添加することにより、シリカフェーム無混入コンクリートと比べて高性能AE減水剤の使用量が減少する傾向が見られ、シリカフェーム置換率5%においてフレッシュコンクリートの流動性が無混和のものに比べ向上することが確認できる。また、銘柄⑩(FeSi系、粉末)については、いずれの水結合材比においても、他の銘柄とは異なる傾向を示し、流動

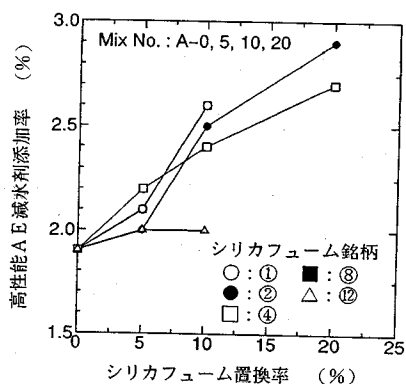
表-7 コンクリートの示方配合

配合 No.	W/C %	s/a %	スランプ cm	空気量 %	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )					
					水 W	セメント C	シリカフューム SF	細骨材 S	粗骨材 G	高性能AE減水剤*
A-0	50	40	18±1	4±1	150	300	0	796~802	1049~1057	1.7~2.3
A-5						285	15			
A-10						270	30			
A-20						240	60			
B-0	30	44	18±1	4±1	150	500	0	655~664	1017~1032	1.7~2.2
B-5						475	25			
B-10						450	50			
B-20						400	100			
C-0	30	44	18±1	2±1	150	500	0	675~685	1055~1064	1.9~2.8
C-10						450	50			

\*セメント重量当りのパーセントで、原液のまま使用した。



(a) 水結合材比 30%



(b) 水結合材比 50%

図-1 シリカフューム置換率と高性能 AE 減水剤使用量の関係

性を比較的良好に改善する効果があることがわかる。図-2 にシリカフューム置換率 10% の各配合における高性能 AE 減水剤の添加量を示す。これによれば、水結合材比による傾向は前述の考察とほぼ同様であるが、銘柄⑦ (FeSi 系、顆粒) については、所定のスランプを得るのに最も多く高性能 AE 減水剤を要した。このことは、顆粒のシリカフュームに、練混ぜによって十分なせん断エネルギーが与えられず、コンクリート中において団粒部分が残っており、これが練混ぜ水を吸収して流動性を低下させているものと考えられることができる。しかし、他の銘柄の銘柄③、④および⑥ (いずれも FeSi 系) については、粉末の銘柄よりも少ない高性能 AE 減水剤使用量となっているため、これらのことから、流動性に好ましくない影響を及ぼす顆粒銘柄と、流動性には余り影響を及ぼさない顆粒銘柄があることがわかる。これは、シリカフュームが極めて微細な粒子であるた

めに、練混ぜ後のコンクリート中において部分的に凝集したままの状態となっており、このことが初期形態の影響を卓越したものと考えられることができる。このため、本実験の結果からでは、シリカフュームの初期形態が、コンクリートの流動特性に及ぼす要因であると判断するのは困難である。しかしながら、少なくともシリカフュームの初期形態が顆粒である場合には、フレッシュコンクリートの流動性を低下させてしまうものがあるため、顆粒のシリカフュームを用いてコンクリートを作成する場合には、練混ぜ時間を長くするなどの練混ぜ方法に関する配慮が必要であると考えられることができる。また、シリカフュームの初期形態の他に、練り上がり後のコンクリート中におけるシリカフュームの存在状態、すなわち分散の程度がフレッシュコンクリートの流動特性に影響を及ぼしているものと考えられることができるが、この点に関してはさらに詳細な検討が必要である。

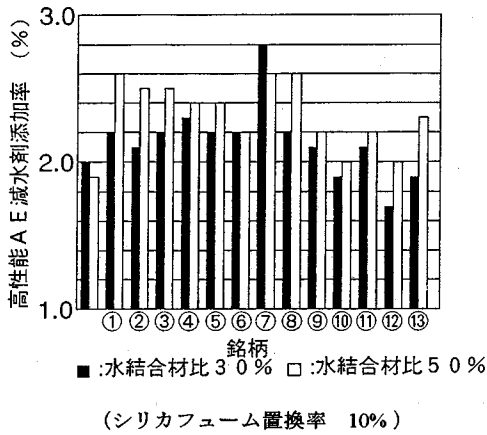


図-2 各配合における高性能減水剤使用量

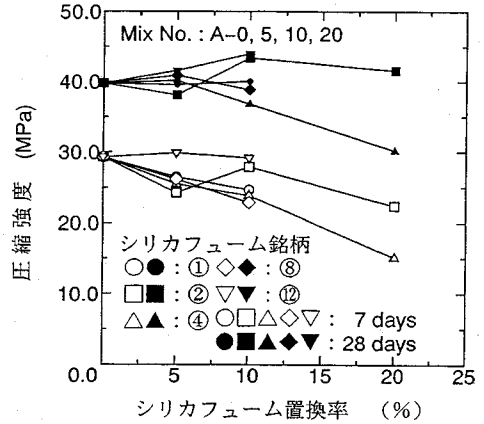


図-3 (a) シリカフューム置換率と圧縮強度の関係 (水結合材比 50%)

### (3) コンクリートの強度特性

図-3 (a), (b)にシリカフュームを用いたコンクリートの材齢7日および28日における圧縮強度の測定結果を示す。これらによれば、シリカフュームを含まないコンクリートに対する圧縮強度の増加は、一般のコンクリートに用いるような水結合材比の配合条件においてはあまり期待できないものと考えられる。また、高強度コンクリートに用いられるような水結合材比30%の場合でも、銘柄⑫においては無混和のものに比べて、置換率5%で若干の強度増加が認められる程度であり、全体的には圧縮強度が低くなる傾向にある。このような結果は、海外のシリカフューム産地国における研究報告等にはあまりみられないものであり、シリカフュームを混和すれば強度の増加が得られるということは一概にはいえないものと考えられる。また、前項の結果と併せて考えると、シリカフュームには、銘柄⑫のように流動性を改善するが圧縮強度の増加に寄与しないものと、銘柄①および②などのように、流動性は改善しないものの、強度を増加させる傾向に作用するものがあると考えられる。図-4 (a), (b)および(c)に、シリカフュームの物理的、化学的性質として分類した各グループの代表的な成分と圧縮強度との関係を示す。図-4 (a)によれば、シリカフュームのSiO<sub>2</sub>含有率が90%以上の銘柄群については、ほぼ一律にコンクリートの圧縮強度の増加が認められるものの、SiO<sub>2</sub>含有率が90%以下のものについては圧縮強度の増加は認められないことがわかる。これらの結果から、シリカフューム中のSiO<sub>2</sub>含有率90%を境界として、コンクリートの圧縮強度の増加効果の有無を説明づけることが可能である。また、(b)の

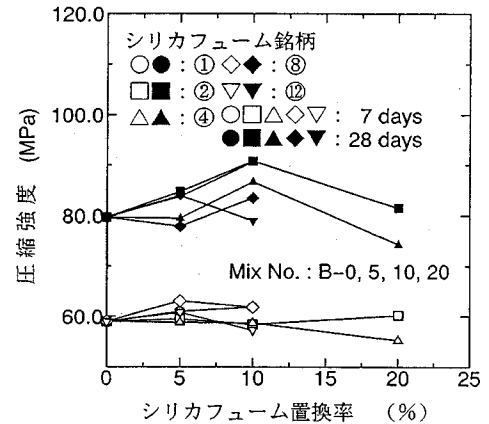


図-3 (b) シリカフューム置換率と圧縮強度の関係 (水結合材比 30%)

図からは、シリカフュームに含まれる炭素量とコンクリートの圧縮強度の間には明確な相関関係は認められない。さらに、(c)においては、他の2者に比べて比較的相関がみられ、湿分が1.5%より大きくなると圧縮強度の増加は見られない傾向にある。シリカフュームの物理的、および化学的性質を検討した場合、SiO<sub>2</sub>含有率、炭素含有率、ならびに湿分の3つの代表値相互間には明確な相関性がないことから、コンクリートの圧縮強度に影響を及ぼすシリカフュームの品質指標は、SiO<sub>2</sub>含有率や等価アルカリ量等の①グループと、湿分や比重等の③グループの成分群と考えることができる。このことは、従来より指摘されている、シリカフューム中のSiO<sub>2</sub>含有率に起因するボゾラン活性の他、シリカフュー

ムが運搬中あるいは保管中においてなんらかの経緯で水分を吸収し、シリカフェームの活性が低下して圧縮強度の増加に寄与しなかったためと考えることができる。一方、従来より混和材の活性はその比表面積と大きく関係があるとされているものの、本研究の範囲ではシリカフェームの比表面積と圧縮強度との間にはほとんど相関関係が認められなかった。これは、本研究で実施した程度の練混ぜ条件では、シリカフェームが練混ぜ後もコンクリート中において部分的に凝集しており、圧縮強度に及ぼす比表面積の影響が見られなかったためと考えられる。したがって、比表面積と圧縮強度の関係については、練混ぜ条件を考慮した検討が必要であると考えられる。さらに、Larrardら<sup>3)</sup>は、炭素含有率の範囲がおおよそ0~8%のシリカフェームを用いたモルタルの試験結果より、圧縮強度およびフローと、シリカフェーム中の炭素含有率との間に相関関係がみられることを報告している。一方、本研究で用いたシリカフェームは、炭素含有率の範囲が0.60~3.56%であり、炭素含有率の低いものを対象としているため、この領域では圧縮強度とシリカフェーム中の炭素含有率との間に明確な相関関係はみられなかったものと考えられる。

#### 4. コンクリートの耐久性に関する検討

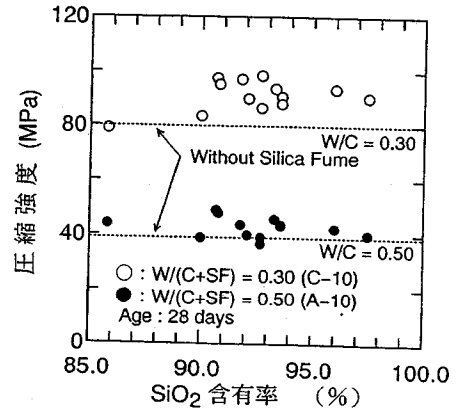
##### (1) 概要

シリカフェームの使用が、コンクリートの耐久性に大きく影響を及ぼすことに関しては、従来より数多くの研究報告がなされてきている<sup>4)</sup>。しかしながら、塩化物イオン浸透抵抗性、アルカリ骨材反応による膨張に対する抑制などに関しては、シリカフェームの使用により効果があるとするものと余り効果がみられないとするものがあり、いまだに不明確な点が多い。また、これらの効果とシリカフェームの品質との関連性については、ほとんど明らかにされていないのが現状である。したがって、本章においては、対象とするシリカフェームからいくつかの銘柄を選定し、これらを用いて、シリカフェームがコンクリートあるいはモルタルの塩化物イオン浸透抵抗性、アルカリ骨材反応による膨張の抑制効果に関する検討を行った。

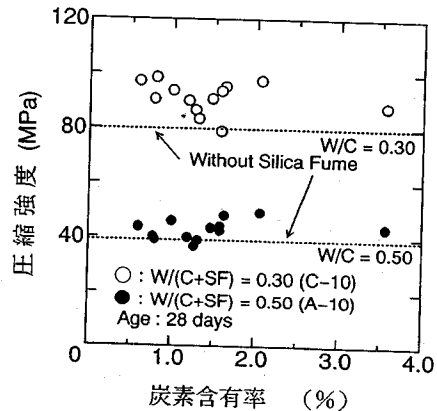
##### (2) 塩化物イオン浸透抵抗性

###### a) 実験概要

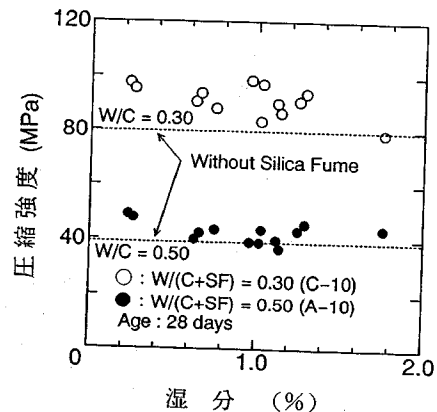
シリカフェームを用いたコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性を検討するにあたっては、所定材齢のコンクリート製φ10×20cm円柱供試体を割裂したものに0.1N硝酸銀水溶液を噴霧し、白色に変



(a) SiO<sub>2</sub> 含有率

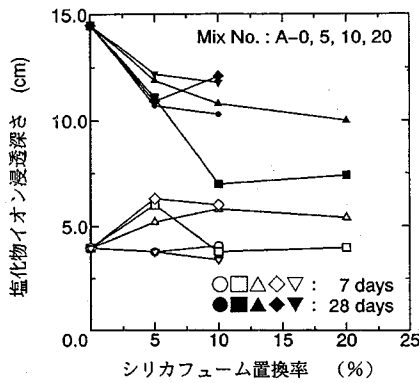


(b) 炭素含有量

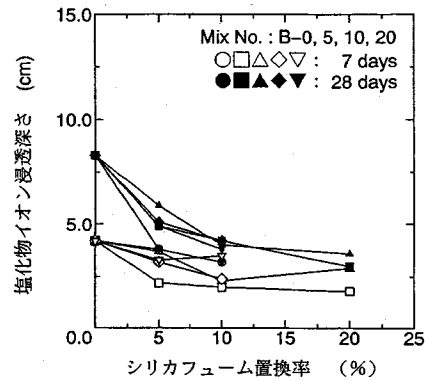


(c) 湿分

図-4 シリカフェームの各成分と圧縮強度の関係



(a) 水結合材比 50%



(b) 水結合材比 30%

図-5 シリカフューム置換率と塩化物浸透深さの関係

色した部分の幅をもって塩化物イオン浸透深さとし、これを用いて比較検討を行った。使用材料、配合については3.と同様であるが、用いたシリカフュームは表-1における1992年度に入手した①、②、④、⑧および⑫の5銘柄とし、シリカフュームの置換率は5および10%の2水準を基準とした。なお、銘柄②および④に関しては、シリカフュームの置換率によるコンクリートの性状変化をより詳細に検討するため、置換率20%のものも用意した。0.1Nの硝酸銀水溶液を噴霧することによって示される変色境界における可溶性塩化物イオン濃度はセメント重量に対しおよそ0.15%である。

#### b) 結果および考察

図-5(a)、(b)にシリカフュームの品質と置換率がコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性に及ぼす影響を示す。これらによれば、銘柄の違いによる明確な傾向はみられないものの、材齢が進むにつれて、シリカフュームを混和したことでコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性はおおむね向上していることが確認できる。特に、水結合材比50%の場合には、置換率20%まではシリカフュームの置換率ともななって塩化物イオン浸透深さが小さくなるのに対し、水結合材比30%の場合には、シリカフュームの置換率が10%程度で浸透抑制効果がほぼ定常となっていることがわかる。さらに、水結合材比50%の場合には、材齢7日において銘柄②、④および⑧のシリカフュームを用いたものは、無混和のものよりもむしろ塩化物イオンの浸透が進行しており、この結果は水結合材比30%の場合にはみられないものである。従来より、シリカフュームにはコンクリー

トを密実にする空隙充填効果があるとされているが、本結果においては、これと同じ効果を示す場合(水結合材比30%)とそうでない場合(水結合材比50%)とがある。このことは、前述に示したような水結合材比とシリカフュームのコンクリート中における分散状態との関係で説明することが可能であろう。すなわち、水結合材比30%のような比較的水結合材比の低い領域においては、単位体積あたりに含まれる微粉体量が多いため、練混ぜ時において初期の形態に関わらず部分的に凝集しているシリカフュームにせん断力が作用しやすく、これにより分散が進行して、コンクリートを比較密実にすることが可能であるものと考えられる。これに対し、水結合材比50%のような領域においては、単位体積あたりに含まれる微粉体量が少ないため、凝集しているシリカフュームにせん断力が作用しにくく、シリカフュームの分散はあまり進行せず、このことが起因してコンクリートを密実にすることが困難となったものと考えられることができる。なお、水結合材比50%の場合においても、材齢の進行にともない、コンクリートの塩化物イオンの浸透抵抗性は向上していることがわかるが、これは、シリカフュームのコンクリート中におけるポゾラン反応が進行し、化学的な作用によりコンクリートが密実になったためと考えることができる。以上より、コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性は、シリカフュームを用いることでおおむね改善されることがわかったが、これに寄与するシリカフュームの品質指標は現時点では明確ではないため、今後さらに詳細な検討が必要であると考えられる。また、前述の考察より、シリ



表-8 セメントの物理的、化学的性質

	化学成分 (%)														Na <sub>2</sub> Oeq. (%)
	ig. loss	insol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl	
研究用セメント	0.40	0.10	21.3	5.00	2.60	65.0	2.00	1.90	0.21	0.67	0.34	0.14	0.11	0.004	0.65

	比重	粉末度		凝結		安定性	フロー値 (mm)	モルタル強さ					
		比表面積 (c m <sup>2</sup> /g)	水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)			曲げ強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )			圧縮強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )		
								3日	7日	28日	3日	7日	28日
研究用セメント	3.17	3230	28.6	2-34	3-34	良	253	37	50	72	150	259	433

カフュームによるコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性の向上は、水結合材比が低くなるほど、その効果が期待できるものと考えられる。

(3) アルカリ骨材反応による膨張の抑制効果

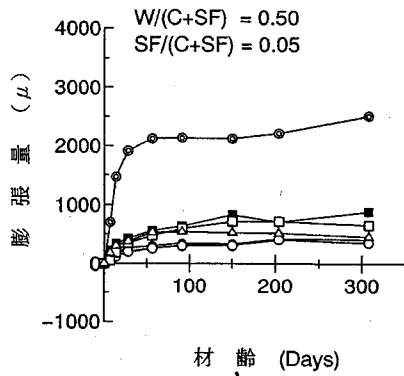
a) 実験概要

シリカフュームによるアルカリ骨材反応の膨張抑制効果に関する検討にあたっては、ASTM C 441 に準じ、パイレックス細骨材を使用した 4 × 4 × 16cm のモルタル供試体を作成し、これを用いた。モルタルの配合は、砂結合材比を 2.25、水結合材比を 50 および 30% とし、シリカフュームが一般的な配合条件で用いられる場合と、高強度コンクリートのような低水セメント比で用いられる場合を想定した。モルタルの作成にあたっては、練混ぜ等の物理的な影響を避けるため、使用したシリカフュームはすべて粉末状のものを選定し、1992 年度に入手した①、②、⑤、⑧、および⑫の 5 銘柄を使用した。なお、シリカフュームの置換率は内割で 5 および 10% の 2 水準を設定した。また、シリカフュームのモルタル中における分散度を同一にする目的で、練混ぜ前に、水とシリカフュームをボールミルで混合体 1 リットルあたり 1 時間の割合であらかじめ分散混合したものをを用いた。さらに、シリカフュームの品質の影響をよりよく反映させるため、セメントはクリンカーのみから製造された研究用普通ポルトランドセメント（セメント協会製）とし、高性能減水剤等の混和剤は用いなかった。また、シリカフュームから供給されるアルカリ量の影響を検討する目的で、モルタル中のアルカリ量の添加調整も行わなかった。セメントの物理的、化学的性質を表-8 に示す。なお、膨張量の測定は JIS A 5308 附属書 8 「モルタルパー法」に準じて、1 仕様につき 3 本の測定値を平均して求めた。

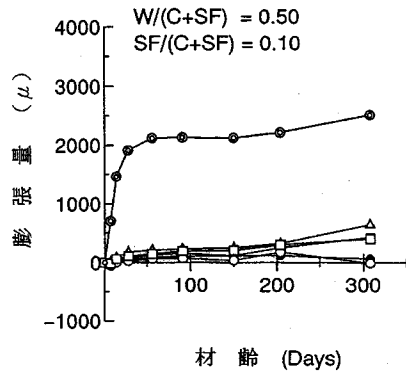
b) 結果および考察

図-6 (a) ~ (d) に各配合条件におけるモルタルの膨張量の経時変化を示す。これらによれば、水結合材比 50% の場合にはシリカフュームの添加により、

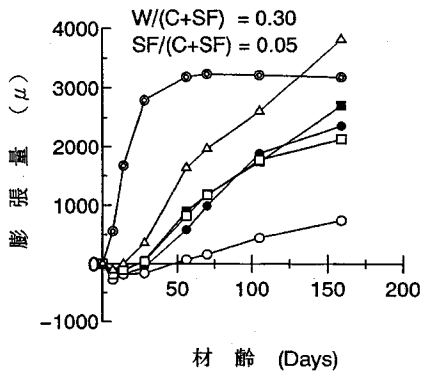
モルタルのアルカリ骨材反応による膨張は著しく抑制されており、シリカフュームの置換率が 10% 程度であれば、その抑制効果は非常に大きいことが確認できる。しかし、水結合材比 30% の場合には、アルカリ骨材反応によるモルタルの膨張を生じさせない銘柄と、シリカフューム無混入のもの比べて膨張量は小さいが、膨張傾向を示すものがあることがわかる。特に、銘柄⑫に関しては材齢初期より膨張傾向を示し、材齢約 120 日以降においてシリカフュームを用いないものよりも大きな膨張量を示している。従来より、シリカフュームによるアルカリ骨材反応の膨張抑制のメカニズムは、反応性がきわめて著しいシリカフューム中の非晶質シリカが、コンクリート中のアルカリを消費し、このことにより膨張を抑制するとされている。このことを念頭に置いた場合、本研究の結果からは、水結合材比 50% 程度の配合であれば、セメントおよびシリカフュームから供給されるアルカリは、シリカフュームとの反応によって消費され、モルタルはアルカリ骨材反応による膨張を生じなくなるものと考えられる。しかし、水結合材比 30% 程度の、単位セメント量の多い富配合となる場合、セメントやシリカフュームから供給される単位体積あたりのアルカリ量が増大し、シリカフュームを添加してもこのアルカリ成分を消費しきれず、アルカリ骨材反応による膨張を抑制しきれない場合があり、シリカフュームの種類によっては、銘柄⑫などのように、アルカリ骨材反応の膨張をむしろ助長してしまうものがあることが確認できる。図-7 にシリカフューム中の等価アルカリ含有量とモルタルの膨張量との関係を示す。これによれば、水結合材 30% の場合、シリカフューム中の等価アルカリ含有量とモルタルの膨張量との間には明らかに相関関係が認められ、低水結合材比のように単位体積あたりのセメントから供給されるアルカリが多いほど、また、シリカフューム中に含まれる等価アルカリ含有量が多いほどモルタルの膨張量が大きくなることがわかる。ASTM によれば、



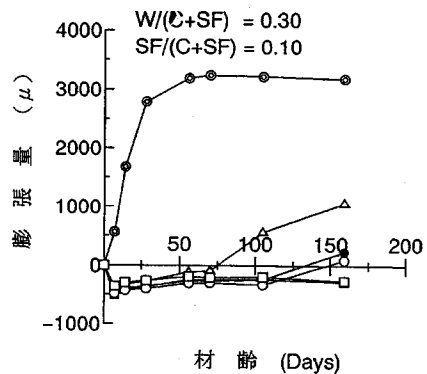
(a) 水結合材比 50%, シリカフェーム置換率 5%



(b) 水結合材比 50%, シリカフェーム置換率 10%



(c) 水結合材比 30%, シリカフェーム置換率 5%



(d) 水結合材比 30%, シリカフェーム置換率 10%

図-6 各配合条件によるモルタル膨張量の経時変化

シリカフェームの品質基準として、シリカフェーム中に含まれる等価アルカリ量の上限の目安を1.5%としている<sup>1)</sup>が、本研究の結果からも、水結合材比30%でシリカフェーム置換率5%の場合、シリカフェーム中に含まれる等価アルカリ量が1.5%を超えるあたりから、材齢約160日においてアルカリ骨材反応による膨張ひずみが2000 $\mu$ を越えており、しかもこの膨張量は、シリカフェーム無混入のものよりも大きい値となっており、膨張による危険性が生じる可能性のあることが確認できる。

## 5. コンクリートの諸特性に影響を及ぼすシリカフェームの品質指標に関する検討

### (1) 概要

本研究の目的は、コンクリートの特性として流動特性、圧縮強度、塩化物イオン浸透抵抗性およびアルカリ骨材膨張抑制効果を取り上げ、これらの性能に影響を及ぼすシリカフェームの品質指標を明らかにすることである。したがって、本章では、前述の考察を整理し、シリカフェームをコンクリートに使

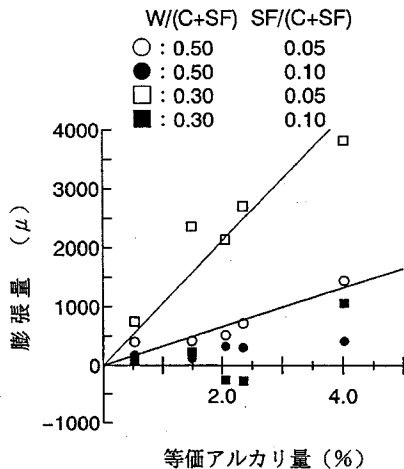


図-7 シリカフェームの等価アルカリ量とモルタル膨張量の関係

用するにあたっての指針を明らかにすることを試みる。

## (2) シリカフェームの品質指標の整理

前述の考察より、現在、わが国で入手可能なシリカフェームの物理的、化学的性質は、おおよそ4つのグループに分けることが可能である。また、コンクリートの流動特性に影響を与えるシリカフェームのキャラクターとしては、粉末状、顆粒状などのシリカフェームの初期形態が挙げられることがわかった。一方、コンクリートの圧縮強度に関しては、シリカフェームの  $\text{SiO}_2$  含有率として90%程度が、また湿分に関しては1.5%程度が品質指標の目安になると考えることができる。また、Larrard らの研究<sup>3)</sup>では、炭素含有率も圧縮強度に影響を及ぼすシリカフェームの品質指標として挙げることができるとしている。しかし、本研究で用いた範囲の炭素量を含むシリカフェームを用いた場合であれば、本研究の結果より、コンクリートの圧縮強度に及ぼす炭素の影響は、それほど大きくないものと考えられる。さらに、アルカリ骨材膨張抑制効果に関しては、シリカフェーム中の等価アルカリ含有量に基づいて整理することが可能であるが、塩化物イオン浸透抵抗性に関しては、シリカフェームそのものの品質よりもむしろコンクリートの水結合材比が小さいほどシリカフェームによる効果が期待できることがわかった。これらの結果をまとめると、コンクリートの基本的

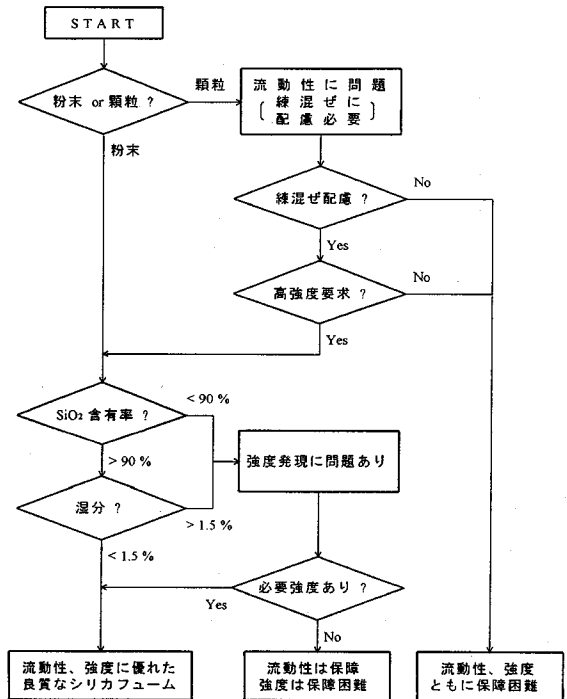


図-8 品質評価のフローチャート

な性能である流動性および圧縮強度についてのシリカフェームに関する品質評価のフローチャートはおおよそ図-8のようになるものと考えられる。

## 6. 結論

一般に用いられる配合ならびに高強度コンクリートとして用いられる配合を念頭に置き、フレッシュおよび硬化コンクリートの諸性状についての比較検討を通じて、シリカフェームの品質とその評価に関する検討を行った。本研究を通じて得られた主な結論を以下に示す。

(1) シリカフェームの物理的、化学的性質は、相関関係のあるいくつかのグループに分けることができ、本研究の範囲では、①  $\text{SiO}_2$  含有率、等価アルカリ量、 $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  グループ、② 強熱減量、炭素量グループ、③ 湿分、比重グループ、および④ いずれのグループにも相関性が認められないか、または全体に占める量がごく微少なため、有為な影響がな

いと予想されるグループ、に分けることが可能である。

(2) シリカフュームを用いたコンクリートの流動特性は、練混ぜ時のシリカフュームの形態ならびに練混ぜ後のコンクリート中におけるシリカフュームの分散状態によって影響を受け、顆粒状やコンクリート中における分散性のよくないシリカフュームの場合には、コンクリートの流動性を低下させる可能性がある。

(3) シリカフュームがコンクリートの圧縮強度に及ぼす効果は、シリカフューム中の湿分が大きいほど小さくなる。また、シリカフューム中の $\text{SiO}_2$ 含有率は、これが90%程度以下になるとコンクリートの圧縮強度に及ぼす効果は小さくなる。

(4) シリカフュームがコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性に及ぼす効果は、シリカフュームの品質にはよらないものの、水結合材比が低くなるほどシリカフュームの効果は大きくなる。

(5) シリカフュームによるコンクリートのアルカリ骨材反応による膨張抑制効果は、シリカフューム中の等価アルカリ量と関係があり、単位結合材料の多い富配合コンクリートの場合には、シリカフューム中の等価アルカリ量が大きいほど、抑制効果は小さくなる。

謝辞：本研究を実施するにあたり、日本セメント(株)増本二巳一氏をはじめとしましたシリカフューム技術研究会の諸氏、ならびに北出啓一郎氏(当時大学院学生)に多大なるご助力をいただきました。この場を借りて深く感謝いたします。なお、本研究は文部省科学研究補助金(試験研究(B)No.04555115)に基づいて実施されたものです。

#### 参考文献

- 1) F. Lopez-Flores: 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
- 2) 大賀宏行, 魚本健人: シリカフュ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第5部, pp.680-681, 1992
- 3) De Larrard, F., et. al.: Comparative Study of Various Silica Fumes as Additives in High-performance Cementitious Materials, *Materials and Structures*, Vol. 25, pp. 265-272, 1992
- 4) 例えば, Edited by V. M. Maolhotra: *CANMET/ACI International Workshop on the Use of Silica Fume in Concrete*, 452p., 1991

(1994. 6. 6 受付)

## A STUDY ON THE CHARACTERIZATION OF SILICA FUME AND THE EVALUATION OF PROPERTIES OF CONCRETE CONTAINING SILICA FUME

Shigeyoshi NAGATAKI, Nobuaki OTSUKI, Makoto HISADA and Kazuhiko MIZUNO

Most of silica fume used in Japan are imported silica fume. As very small amount of silica fume is produced in Japan, it is expected silica fume concrete to be high (or very high) performance concrete in Japan. It means that silica fume concrete should have many good properties such as high strength, high durability and high workability. So, it is necessary to know which characteristics of silica fume relates to the properties of concrete. The purpose of this paper is to find out the influence of the characteristics of 13 kinds of silica fumes, which are now on the market in Japan, as concrete admixtures considering.