

論文

[1046] シリカフェームの品質評価に関する研究

正会員○中込 昭 (前田建設工業技術研究所)
 正会員 岸谷孝一 (日本大学建築学科)
 正会員 江口 清 (前田建設工業技術研究所)
 梶田秀幸 (前田建設工業技術研究所)

1. はじめに

近年、シリコンメタルやフェロシリコン製造時の副産物であるシリカフェーム(以下CSFと略記する)をコンクリート混和材料として使用することが注目されてきている。しかし、副産物であるため、その品質は変動の幅が大きく、材料としての品質安定性確保のためには、品質評価基準が必要となる¹⁾。現状では、CSFの品質とコンクリートの品質との関係には不明な点が多く、CSFの品質を評価する標準的な方法は確立されていない。

そこで本報では、CSFの品質とCSFを混入したコンクリートの品質の関係を把握するため、まず、外国産7種類と国内産2種類のCSFの品質を化学的、物理的性質から把握した。次に、CSFを混入したモルタル(以下CSFモルタルと略記する)の諸特性との関係について検討し、コンクリート混和材料としてのCSFを評価するための基礎的なデータを得た。

2. 実験概要

まず、CSFの化学的、物理的性質を測定した。次にそのCSFを混入したモルタルの特性について、同一フローにおける所要水量、強度および細孔径分布を測定した。

2.1 本検討に用いたCSFの概略

使用したCSFの製品形態と製造元による分析報告を表-1に示す。C1~C4はSiO₂含有量94%以上、C5は97%、C6は98%のグレードとして購入した。なお、C4のみが顆粒で他は粉末状である。

表-1. CSFの製品形態と製造元の分析報告表

記号	製造会社	形状	分析項目(代表値)								
			化学成分(%)						ig. loss (%)	比重	単位容積重量 (kg/m ³)
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O			
C1	A社	粉末	94.8	1.06	0.66	0.19	0.61	0.73	1.00	2.2	326
C2	A社	粉末	94.8	1.06	0.66	0.19	0.61	0.73	1.00	2.2	326
C3	A社	粉末	94.5	0.70	0.60	0.40	0.60	1.20	1.3	2.2	260
C4	A社	顆粒	94.5	0.23	0.25	0.27	0.51	0.22	1.44	2.2	590
C5	A社	粉末	97.0	0.10	0.40	0.15	0.30	0.40	1.1	2.2	250
C6	A社	粉末	97.5	0.09	0.22	0.20	0.15	0.41	0.63	2.2	250
C7	B社	粉末	86~96	0.3~2.2	0.2~2.2	0.1~0.6	0.3~3.5	1.5~2.5	2~4	2.2	500~700
C8	C社	粉末	85~90	1.3~2.3	0.4~0.6	0.1~0.15	1.5~2.2	2.3~3.0	4~6	-	-
C9	D社	粉末	84.95	2.69	0.98	0.89	1.86	0.89	4.04	2.3	280

2.2 CSFモルタルの概略

CSFモルタルに使用した材料を表-2に示す。CSFモルタルは、表-3に示す調合のCSF無混入モルタル(以下標準モルタルと略記する)にCSFをセメント

表-2. 使用材料

水(W):水道水
セメント(C):普通ポルトランドセメント
細骨材(S):5号珪砂(比重2.62)
混和材:CSF(C1~C9)

表-3. 標準モルタルの調合

調合条件		単位重量		
W/C (%)	S/C (%)	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)	S (kg/m ³)
65	250	338	520	1,302

W:水, C:セメント, S:細骨材(5号珪砂)

に対し内割りの重量比で15%および25%混入したモルタルであるが、作業性を評価するために標準モルタルのフローと同一フローになるよう単位水量のみ増減させ調整したものである。

2. 3 試験方法

(1) C S F の化学分析試験方法

表-4 に示す化学分析試験方法により、各 C S F の化学的性質を測定した。また、定性分析を X 線回折装置により行った。

(2) C S F の物理的性質に関する試験方法

粒径および粒形については電子顕微鏡による観察を行った。また、粒子の凝集の程度を知る目的で粒度分布、45 μm フライ残分の測定を行った。

- ・電子顕微鏡観察：各 C S F を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。観察倍率は、20,000倍である。
- ・粒度分布：C S F を水混和材比200%でスターラ+超音波により5分間かき混ぜスラリー化し、レーザー回折式粒度分布測定装置により、0.1~45 μm の範囲で粒度分布の測定を行った。
- ・45 μm フライ残分：45 μm フライを使用して、水洗いにより45 μm 残分を抽出し乾燥後重量を測定した。

(3) C S F モルタルに関する試験方法

- ・所要水量と圧縮強度：標準モルタルと同一フローにおける C S F モルタルの所要水量と圧縮強度の試験を JIS A 6201 (フライアッシュの物理試験) の単位水量比試験および圧縮強度比試験に準じて行ったが、細骨材に関しては標準砂ではなく5号珪砂を用いた。なお、圧縮強度試験に供する供試体は5φ×10cmのシリンダーを用い、材令は1Wと4Wの2材令とした。
- ・細孔径分布：圧縮強度の試験に用いた材令4Wの供試体を粉砕し、2.5~5mmの範囲に調整したものを試料として、アセトン処理後、真空乾燥を行い水銀圧入法にて細孔径分布を測定した。

表-4. 化学分析試験方法

試験項目	試験方法
水分	JIS A 1203土の含水量試験方法に準拠した。
強熱減量 (ig. loss)	CAJS 1-12ケイ酸質原料の化学分析方法に準拠した。
二酸化ケイ素 (SiO ₂)	CAJS 1-12ケイ酸質原料の化学分析方法に準拠した。
酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃)	CAJS 1-12ケイ酸質原料の化学分析方法に準拠した。
酸化第二鉄 (Fe ₂ O ₃)	CAJS 1-12ケイ酸質原料の化学分析方法に準拠した。
酸化カルシウム (CaO)	CAJS 1-12ケイ酸質原料の化学分析方法に準拠した。
酸化マグネシウム (MgO)	CAJS 1-12ケイ酸質原料の化学分析方法に準拠した。
酸化カリウム (K ₂ O)	CAJS 1-12ケイ酸質原料の化学分析方法に準拠した。
酸化ナトリウム (Na ₂ O)	CAJS 1-12ケイ酸質原料の化学分析方法に準拠した。
三酸化硫黄 (SO ₃)	JIS M 8851 ドロマイトの分析方法に準拠した。
塩素 (Cl ⁻)	JIS R 5202セメントの分析方法に準拠した。
炭素 (C)	JIS M 8813石炭類およびコークス類の分析方法に準拠した。

3. 実験結果

C S F の化学分析結果および物理的性質に関する試験結果を表-5 に、C S F モルタルに関する試験結果を表-6 に示す。

3. 1 C S F の化学的性質

表-5. C S F の諸性質

C S F	化学的性質												物理的性質	
	付着水分 (%)	強熱減量 (%)	化学成分 (%)										粒度分布	45 μm
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	C	平均粒径 (μm)	7μm 残分 (%)
C1	0.7	1.4	96.7	0.5	0.2	0.0	0.2	0.43	0.24	0.3	0.127	1.1	10.92	29.7
C2	1.0	1.6	94.4	0.0	1.7	0.0	0.6	0.87	0.50	0.2	0.056	0.9	9.75	36.3
C3	0.6	0.8	95.2	1.3	0.9	0.0	0.4	1.11	0.29	0.2	0.024	0.4	3.53	1.7
C4	1.2	2.9	90.4	1.1	2.2	0.0	1.6	0.37	1.30	0.4	0.037	2.1	12.82	18.9
C5	0.5	1.4	97.4	0.0	0.1	0.0	0.2	0.56	0.27	0.2	0.181	0.9	14.88	1.5
C6	0.4	1.3	97.9	0.0	0.0	0.0	0.2	0.53	0.07	0.3	0.018	0.4	11.77	0.8
C7	1.3	2.6	90.9	0.8	1.3	0.0	1.6	1.82	0.41	0.5	0.055	1.4	14.68	67.3
C8	1.3	6.6	83.2	1.2	4.4	0.0	1.1	2.82	0.24	0.3	0.066	5.0	8.06	6.7
C9	1.0	2.4	88.9	0.9	2.0	0.0	1.3	2.76	0.89	0.5	0.071	1.1	2.74	3.6

化学分析の結果 (表-5 参照) は、C1, C2, C3, C5, C6 の SiO₂ 含有量は94%以上を示しており、シリコンメタルまたはフェロシリコン-90%から副生したものと推測される。C4, C

7, C 8, C 9は、
SiO₂含有量は91%

以下であり、フェ
ロシリコン-75%か
ら副生したものと
考えられる²⁾。特
に、C 8, C 9の
SiO₂含有量はかな
り低く、C 8にお

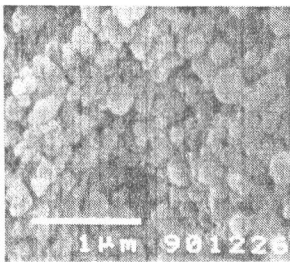
いてはその他の諸成分に関しても他のC S Fとは異な
っている。

X線回折の結果を図-1に示す。各C S Fとも、そ
のほとんどが非晶質シリカを示す幅の広いピークを有
している³⁾。

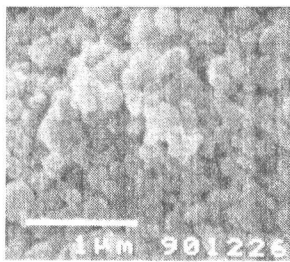
3. 2 C S Fの物理的性質

(1) 電子顕微鏡観察

粉末状のC 2と顆粒状のC 4の電子顕微鏡写真
を写-1, 2に示す。粒径は0.1 μ m前後であり、
そのほとんどがきれいな球形である。また、C S
Fの製品形態による差は見受けられない。



写-1.
C 2の電子顕微鏡写真



写-2.
C 4の電子顕微鏡写真

(2) 45 μ mフルイ残分

45 μ mフルイ残分の結果を図-2に示す。C
4は顆粒状、他は粉末状と称しているが、C 1、
C 2、C 7には45 μ m以上の凝集した粒子が多く存
在している。

(3) 粒度分布測定

C S Fの粒度分布測定結果を図-3に示す。2.
3 (2)に示した処理により凝集した粒子が解こう
され、45 μ m以上はなくなっていることが確認され
たが、平均粒径10 μ m程度に集中し、一次粒子とし
て存在するものは少ない。

表-6. C S Fモルタルの実験結果

C S F	単位水量(kg/m ³)		単位水量比		圧縮強度(kgf/cm ²)				圧縮強度比				総細孔量(cc/g)	
	CSF15% 混入	CSF25% 混入	CSF15% 混入	CSF25% 混入	CSF15%混入		CSF25%混入		CSF15%混入		CSF25%混入		CSF15%混入	CSF25%混入
					1W	4W	1W	4W	1W	4W	1W	4W	4W	4W
C 1	397	432	117.6	127.7	143	320	130	302	69.4	93.1	63.1	87.9	0.154	0.193
C 2	388	416	114.7	123.1	183	394	152	359	88.7	114.8	73.8	104.7	0.124	0.187
C 3	367	395	108.6	116.9	167	357	128	298	81.2	104.1	62.2	86.7	0.143	0.186
C 4	386	428	114.3	126.6	158	348	128	289	76.7	101.5	62.0	84.3	0.152	0.185
C 5	396	431	117.3	127.4	169	339	125	295	82.1	98.9	60.8	85.8	0.154	0.202
C 6	386	424	114.3	125.5	156	349	122	293	75.8	101.7	59.1	85.3	0.151	0.176
C 7	364	397	107.7	117.5	159	303	115	225	77.0	88.2	55.8	65.5	0.136	0.168
C 8	251	290	74.3	85.9	85	158	77	149	41.2	46.0	37.1	43.5	0.228	0.213
C 9	247	312	73.2	92.3	79	131	72	164	38.1	38.1	35.0	47.7	0.227	0.269
C o	338	338	100.0	100.0	206	343	206	343	100.0	100.0	100.0	100.0	0.104	0.104

※C o: 標準モルタル

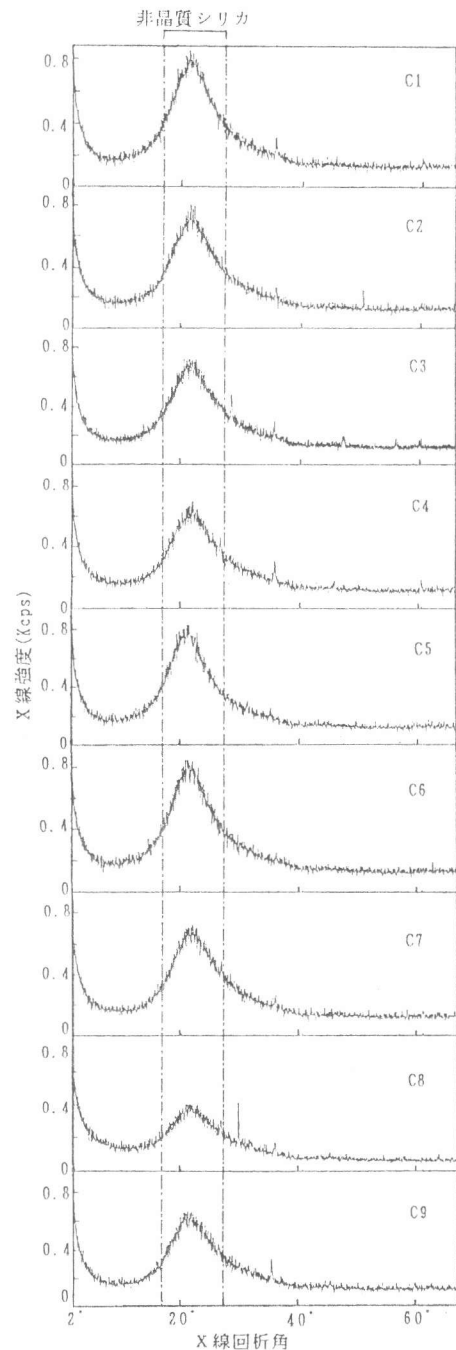


図-1. X線回折結果

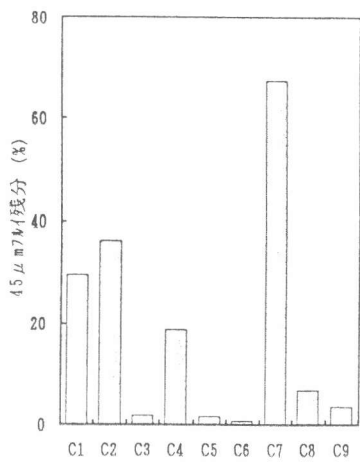


図-3. 45 μm フライ残分測定結果

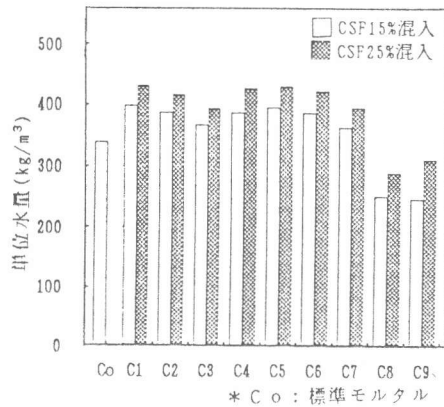


図-4. CSFモルタルの所要水量

3.3 CSFモルタルの所要水量と強度

各CSFモルタルの所要水量を図-4に示す。ほとんどのCSFモルタルは同一フローの標準モルタルより所要水量が多く、また、CSF混入率が15%の場合と25%の場合を比べると25%の方が所要水量が多い。しかし、C8, C9のCSFを混入したモルタルは標準モルタルの80%前後を示しており、他のCSFと明らかに異なる。

図-5に各CSFモルタルの圧縮強度を示す。材令1Wでは、全てのCSFモルタルが標準モルタルの強度を超えていないが、材令

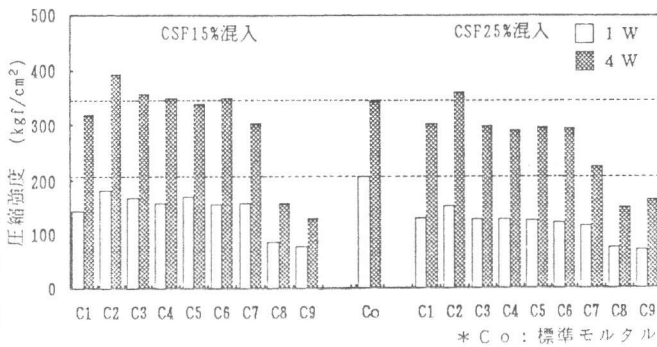


図-5. CSFモルタルの圧縮強度

4Wとなると標準モルタルを超えるものもある。所要水量が標準モルタル以上であり、標準モルタルに比べて水結合材比が高いにもかかわらず強度が高いものもある。

3.4 CSFモルタルの細孔径分布

C1, C5, C8を15%および25%混入したモルタルの細孔径分布を図-6に示す。C1, C5のCSFモルタルは、標準モルタルに比べて総細孔量は多いが、大径の細孔は非常に少ない。それに比べC8のCSFモルタルは、総細孔量がきわめて多く、細孔の微細化もない。また、C8のCSFモルタルを除くと、CSF混入率15%と25%を比較した場合、CSF混入率15%のほうが総細孔量は少なく、細孔の微細化も進んでいる。

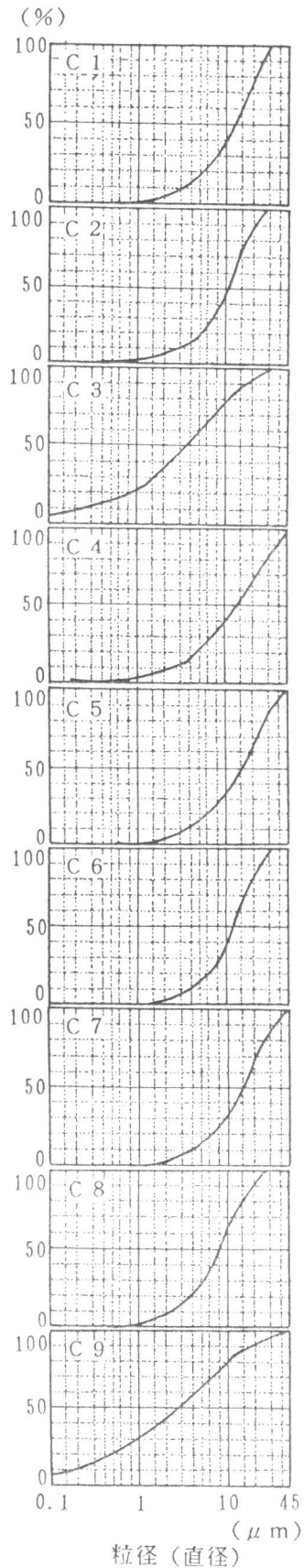


図-2. 粒度分布測定結果

4. 考察

4. 1 CSFモルタルの諸特性

CSFモルタルの諸特性のうち、強度と総細孔量は図-7に示すように高い相関関係にある。今回のCSF混入率の範囲(15%、25%)では、CSFモルタルは標準モルタルよりも同一フローを得るための所要水量が増加する傾向がみられた。また、所要水量の増加に伴い強度も増加する傾向があった(図-8)。また、図-9に材令と圧縮強度の関係を示す。C8、C9を除くCSFモルタルの1Wから4Wの強度の伸びは、標準モルタルの伸びに比べて大きい。

4. 2 CSFの品質とCSFモルタルの諸特性との関係

CSFの化学的、物理的性質とCSFモルタルの諸特性との相関係数を表-7に示す。

(1) CSFの化学的性質とCSFモルタルの諸特性との関係

SiO₂含有量はCSFを評価する上で重要な指標とされているが、CSFモルタルの強度とSiO₂含有量の間には高い相関関係が認められ(図-10参照)、SiO₂含有量の高い方が強度は増す傾向がみられた。また、強熱減量およびFe₂O₃、K₂O含有量と強度の間にも高い相関関係が認められた。

(2) CSFの物理的性質とCSFモルタルの諸特性との関係

粒度分布測定における平均粒径およびフルイ残分と圧縮強度比との間には相関関係は認められず、また総細孔量との間にも相関関係は認められない。このことから、CSFモルタルの強

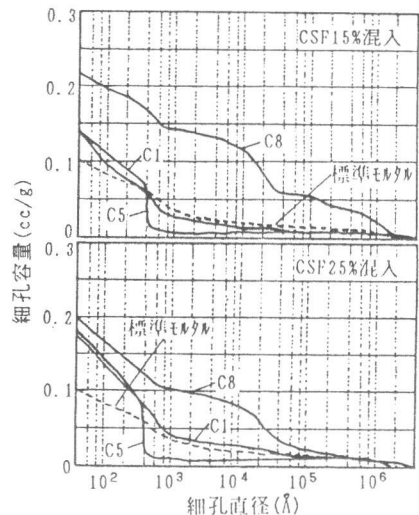


図-6. CSFモルタルの細孔径分布

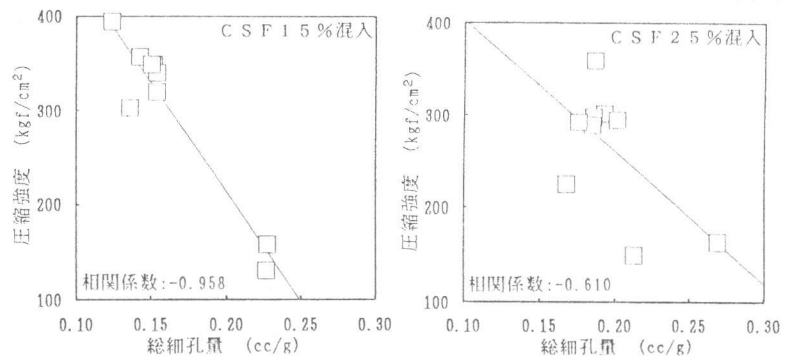


図-7. 総細孔量と圧縮強度

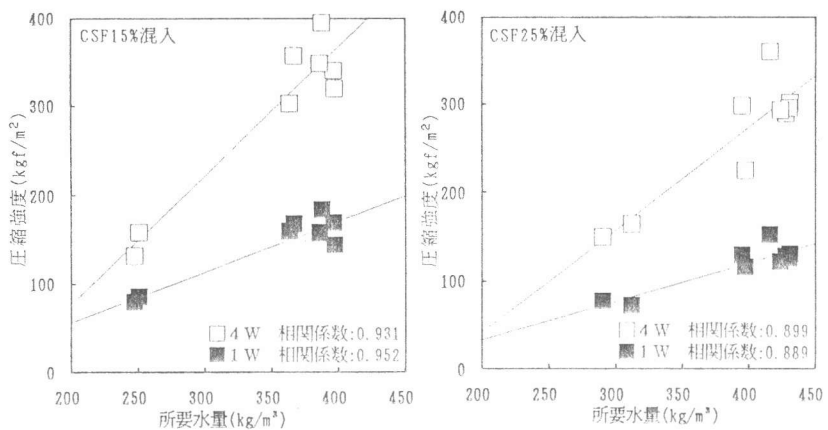


図-8. 所要水量と圧縮強度

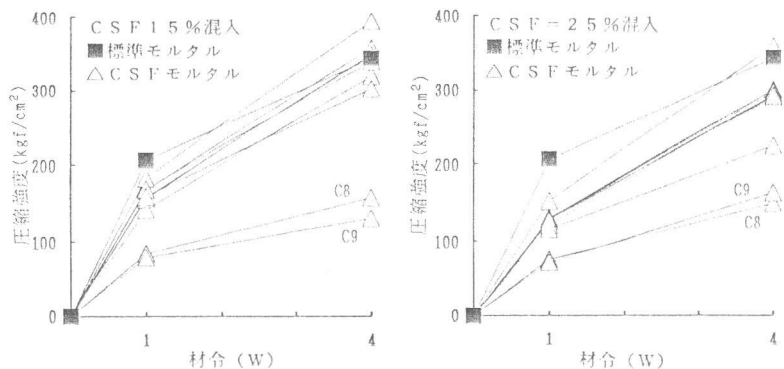


図-9. 材令と圧縮強度

度やち密性はこれらの物理的性質から判断することは難しいと考えられる。

4. 3 CSFのSiO₂含有量の範囲とCSFモルタルの諸特性との関係

C8, C9のCSFは、他のCSFとその主成品が異なる。そこで、C8, C9を除いた場合のCSFとCSFモルタルの諸特性の相関係数を表-8に示す。表-8ではCSFの品質を示す特性値とCSFモルタルのそれとの間に高い相関関係は認められない。つまり、CSFの諸性質とCSFモルタルの諸特性との相関関係は、CSFの特性値、特にSiO₂の含有量が80%~100%程度の範囲であれば認められるが、90%以上を対象とした範囲ではその限りでない。

5. まとめ

以上より、CSFとCSFモルタルとの関係は下記のようにまとめられる。

- (1) CSFの特性値、特にSiO₂含有量が80%~100%程度の範囲であれば、CSFの諸性質とCSFモルタルの諸特性との相関関係が認められるが、90%以上に限定した場合相関は認められない。
- (2) 80%~100%程度の範囲では、CSFモルタルの強度は、CSFのSiO₂含有量との相関が高い。

今回の実験はCSF混入率が15%および25%で、かつ水結合材比が65%のCSFモルタルによる検討であるが、CSF混入率を10%程度と規定している規格⁴⁾もあることから、今後は、CSF混入率の低いもの、水結合材比を小さくしたものについて、同様な実験・検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 友沢史紀ほか編：新・コンクリート用混和材料—技術と市場—、シーエムシー、1988
- 2) 日本シリカフェム技術研究会編：第3回研究会資料、1991.2
- 3) セメント協会編：海洋開発専門委員会報告M-2シリカフェムを用いたコンクリートに関する調査報告、1986.3
- 4) Canadian Standards CAN/CSA-A23.5-M86 "Supplementary Cementing Material" July 1986

表-7. CSFの諸性質とCSFモルタルの諸特性の相関係数

		圧縮強度比				総細孔量	
		CSF15%混入		CSF25%混入		CSF15%混入	CSF25%混入
		1W	4W	1W	4W	4W	4W
化学的性質	付着水分	-0.379	-0.430	-0.366	-0.509	0.305	0.121
	強熱減量	-0.665	-0.665	-0.658	-0.728	0.679	0.249
	SiO ₂	0.733	0.758	0.735	0.806	-0.716	-0.426
	Al ₂ O ₃	-0.468	-0.463	-0.494	-0.559	0.430	0.214
	Fe ₂ O ₃	0.619	0.620	0.582	0.638	0.636	0.345
	CaO	-	-	-	-	-	-
	MgO	-0.371	-0.436	-0.438	-0.555	0.302	0.184
	K ₂ O	-0.822	-0.891	-0.869	-0.898	0.789	0.634
	Na ₂ O	-0.137	-0.133	-0.099	-0.101	0.133	0.306
	SO ₃	-0.492	-0.537	-0.547	-0.616	0.358	0.309
物理的性質	平均粒径	0.520	0.479	0.441	0.338	-0.514	-0.631
	7M残分	0.304	0.226	0.301	0.117	-0.459	-0.452

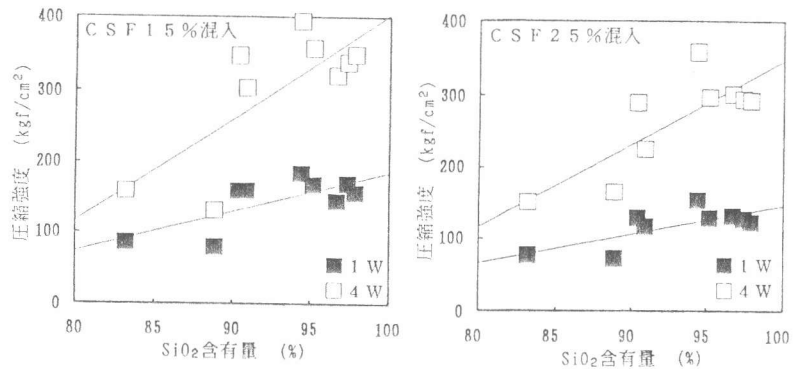


図-10. SiO₂含有量と圧縮強度

表-8. C8, C9を除いたCSFの諸性質とCSFモルタルの諸特性の相関係数

		圧縮強度比				総細孔量	
		CSF15%混入		CSF25%混入		CSF15%混入	CSF25%混入
		1W	4W	1W	4W	4W	4W
化学的性質	付着水分	0.072	-0.159	0.050	-0.297	-0.483	-0.455
	強熱減量	-0.155	-0.322	-0.229	-0.451	-0.074	-0.408
	SiO ₂	-0.049	0.161	0.097	0.392	0.352	0.489
	Al ₂ O ₃	-0.247	-0.254	-0.303	-0.409	0.065	-0.256
	Fe ₂ O ₃	0.357	0.303	0.337	0.069	-0.516	-0.288
	CaO	-	-	-	-	-	-
	MgO	-0.029	-0.271	-0.245	-0.516	-0.263	-0.561
	K ₂ O	0.214	-0.308	-0.278	-0.543	-0.624	-0.632
	Na ₂ O	0.062	0.140	0.142	0.003	-0.006	-0.026
	SO ₃	-0.508	-0.682	-0.599	-0.785	0.026	-0.708
物理的性質	Cl	-0.075	-0.286	-0.002	0.047	0.369	0.749
	C	-0.288	-0.288	-0.095	-0.288	0.094	-0.081
	平均粒径	-0.209	-0.473	-0.359	-0.410	0.228	-0.057
7M残分	-0.066	-0.385	-0.027	-0.380	-0.564	-0.530	