

論文

[1009] 高強度コンクリート中でのシリカフュームの分散状態の研究

米澤敏男*1・柳橋邦生*2・池尾陽作*3・朝倉悦郎*4

1. はじめに

シリカフュームは、粒径 0.1~0.5 μ m、SiO₂ 含有量 90~97% 程度のガラス質シリカの超微粒子であり、高強度コンクリートの流動性の向上、特に粘性の低減に有効である〔1〕。同時に硬化コンクリートの強度を始めとした力学的性能の向上にも大きく寄与する。しかし、シリカフュームのこれらの作用機構には未解明の点が多い。特にシリカフュームが高強度コンクリートの流動性を改善する機構はほとんど解明されていない。この機構を知ることはシリカフュームの利用技術を向上させ、高強度コンクリートの性能を向上させる上で重要である。この研究はシリカフュームの高強度コンクリートに対する流動性向上作用を知るうえで、フレッシュコンクリート中でのシリカフュームの分散状態を把握することが必要であるとの観点から、レーザー回折式粒度分布測定装置による実験と走査電子顕微鏡・レーザー顕微鏡による観察に基づいてシリカフュームの分散状態を考察したものである。

2. 粒度分布測定による分散状態の推定

2. 1 実験概要

単味のシリカフュームとセメント、シリカフュームとセメントの混合物およびコンクリートからスクリーニングしたペーストの粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置により測定し、コンクリート中でのシリカフュームの分散状態を検討した。

(1) 使用材料 : セメントには普通ポルトランドセメントを使用した。シリカフュームにはE社製粉末シリカフューム (比重=2.35、比表面積=14.1m²/g、かさ密度=323kg/m³、SiO₂ 含有量=93.8%)、細骨材には木更津産山砂 (比重=2.61、吸水率=0.38%、FM=2.72、74 μ m以下=1.3%、10 μ m以下=0.61%、1 μ m以下=0.08%)、粗骨材には鳥形山産石灰岩碎石 (比重=2.70、吸水率=0.38%、最大寸法=20mm、FM=6.59)を使用した。混和剤としてポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を使用した。

(2) コンクリートの配(調)合と練り混ぜ : コンクリートは水結合材比 28%、スランプ 23cmとし、シリカフュームの添加量を結合材重量の 0%、10%、30% の三水準に変化させた。シリカフュームを含まない基準コンクリートの配(調)合を表1に示す。練り混ぜには 50l 強制練りミキサーを使用し、全材料投入後2分間練り混ぜた。1回の練り混ぜ量は 30l とした。

(3) 粒度分布測定 : 粒度分布の測定には Helos & Rodos 社製レーザー回折式粒度分布測定装置を使用した。測定レンジを 0.1~35 μ m に設定した。単味のセメントとシリカフュームおよびシリカフュームとセメント

表1 コンクリートの配(調)合

の混合物の粒度測定では、100mlの分散媒を入れた 200 ml ビーカーに試料を入れ、超音波ホモジナイザー (出力

調合 No.	水結合材比 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単 位 量 (kg/cm ³)			
					水	結合材	細骨材	粗骨材
2	28	23	1.5	40.0	150	535	683	1059

*1 (株) 竹中工務店技術研究所 主任研究員、Ph.D. (正会員) *2 同左 研究員 (正会員)
 *3 同上 研究員、工修 *4 三菱マテリアル (株) セメント研究所 主任研究員 (正会員)

600W、周波数 20KHz、チップ径 36 mm、振幅 30 μm) で試料を 1 分間分散した後、粒度分布を測定した。粒度分布測定装置での超音波負荷は 10 秒とし、最小限にとどめた。分散媒としては蒸留水、水セメント比 60% のセメントペーストの上澄水の 2 種類を用いた。試料の量は、シリカフューム単味では 0.1g、セメント単味では 0.15g、シリカフュームとセメントの混合物では両者の重量比を 3 : 7 とし、総重量を 0.15g とした。

コンクリートからスクリーニングしたペーストの粒度分布測定では、コンクリート練り混ぜ後、2.5 mm ふるいでスクリーニングを行い試料を採取し、測定を実施した。この試料の粒度分布測定の直前に先に述べた 600W の超音波を負荷した場合も実験を行った。

2. 2 実験結果と考察

単味のシリカフュームとセメントの粒度分布測定結果を図 1 に示す。図の縦軸は分布密度 ($dV/d(\ln D)$: V は粒径 D 以下の粒子の体積比率) である。蒸留水中で分散したシリカフュームの大部分は $0.7 \mu\text{m}$ をピークとする分布を示しており、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ にも小さなピークを有している。 $0.7 \mu\text{m}$ をピークとする分布の多くはシリカフューム 1 次粒子の粒度分布を表していると考えられる。 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のピークは 600W の超音波の負荷にもかかわらず、粒子の一部に凝集塊が残っていることを示すと考えられる。分散媒をセメントペーストの上澄水とした時のシリカフュームの粒度分布も蒸留水の場合とほぼ同じである。この分布は上澄水中で超音波を負荷して 1 時間静置した後測定を行っても変わらない。Grutzeck ら [2] が指摘するようにアルカリ水溶液中でシリカフューム粒子の表面に薄いゲルの層が形成されることが推定されるが、これは図 1 の粒度分布測定結果には影響していない。

セメントは $20 \sim 30 \mu\text{m}$ にピークを有する粒度分布を示す。 $30 \mu\text{m}$ 以上は測定レンジを超えている。

シリカフュームとセメントの混合物の粒度分布の測定結果を図 2 に示す。測定結果はセメントの粒度分布に類似している。図中の破線は、図 1 に示したシリカフュームとセメントの粒度分布の測定結果か

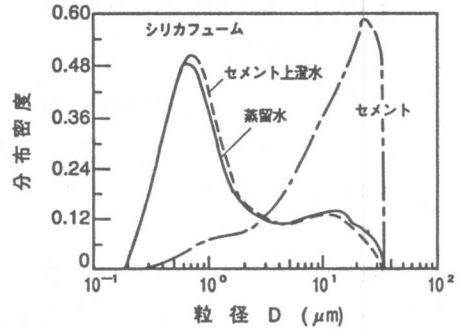


図1 SF、セメント単味の粒度分布

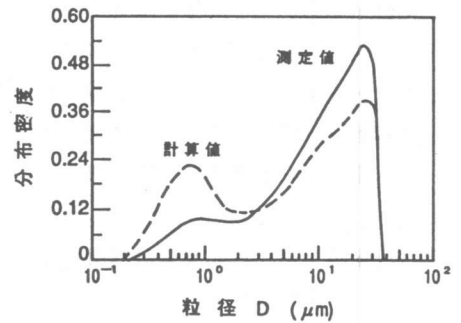


図2 SFセメント混合物の粒度分布

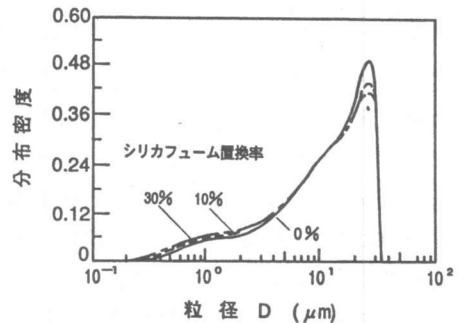


図3 コンクリート中のペーストの粒度分布

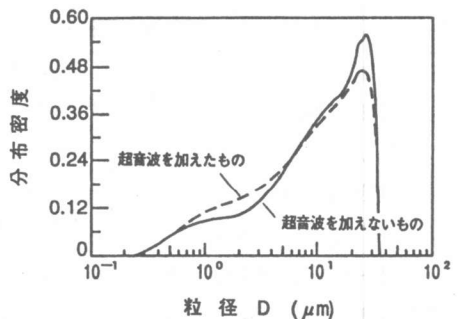


図4 コンクリート中のペーストの粒度分布 (超音波負荷の影響)

ら混合物の粒度分布を計算により求めたものである。計算による粒度分布では、 $35\mu\text{m}$ 以上のセメントの量を別レンジで測定し補正している。 $1\mu\text{m}$ 程度以下のシリカフューム1次粒子の粒度分布の領域で、測定した粒度分布と計算による粒度分布は大きく相違し、測定値ではこの部分の粒子がほとんど検出されていない。

シリカフュームとセメントの混合物でシリカフューム1次粒子の大きさに相当する粒子がほとんど検出されず、混合物とセメントとが類似した粒度分布を示すのは、シリカフュームの1次粒子が凝集してしまいセメント粒子の大きさの凝集塊を形成しているか、シリカフュームがセメント粒子の表面に凝集しセメントをコーティングするような状態を形成しているかのどちらかである。図1に示したように、蒸留水中、セメントペースト上澄水中いずれの場合も本実験で用いた600Wの超音波の負荷によって大部分が1次粒子に分散すると考えられ、シリカフュームとセメントの混合物中で600Wの超音波の負荷にもかかわらず、シリカフュームの大部分が凝集塊として存在すると考えるのは困難である。したがって、シリカフュームの大部分はセメント粒子の表面に凝集し、セメント粒子をコーティングするような状態で存在していると推定される。

コンクリートから採取したペーストの粒度分布の測定結果を図3に示す。シリカフュームを10%添加した場合、30%添加した場合のいずれもシリカフュームを添加していないコンクリートのセメントの粒度分布とほぼ同じ粒度分布を示す。図4はシリカフュームを10%添加した試料に超音波を加えたものと加えないものを比較したものである。超音波の負荷により $1\sim 5\mu\text{m}$ の粒子が若干増加しているが、粒度分布はほぼ同様である。これらの結果は、先に述べたセメントペーストの実験と共通するものであり、コンクリート中でもシリカフュームの大部分はセメント粒子の表面に凝集しセメントをコーティングしていると推定される。

3. 走査電子顕微鏡とレーザー顕微鏡による分散状態の観察

3.1 実験概要

シリカフュームとセメントで調製したセメントペーストを走査電子顕微鏡(SEM)とレーザー顕微鏡により観察し、ペースト中でのシリカフュームの分散状態を調べた。

(1) 使用材料：シリカフューム、セメントおよび混和剤はいずれも粒度分布測定の実験に用いたものと同様である。

(2) ペーストの配(調)合と練り混ぜ：水結合材比を28%、シリカフュームの添加率を結合材重量の30%とした。比較のためにシリカフュームを添加しない水セメント比28%のセメントペーストも調製した。高性能AE減水剤は結合材重量の4%添加した。ペーストの練り混ぜにはホバートミキサーを用い、全材料投入後中速で5分間練り混ぜた。

(3) 走査電子顕微鏡観察：調製したペースト約5gに蒸留水150mlを加えてペーストを懸濁させ、懸濁液をろ過した。シリカフュームを含むペーストのろ過にはメンブレンフィルター($5\mu\text{m}$)を、セメント単味のペーストのろ過にはペーパーろ紙(5C)を使用した。ろ紙に沈澱物が残った後、さらにロートに蒸留水を満たしペーストを洗浄した。この洗浄を3回実施した。ペーストを懸濁させ、さらに洗浄を行ったのはセメント粒子に凝集せず水に分散しているシリカフュームを極力除くためである。洗浄後の沈澱物を凍結法によりSEMで観察した。

(4) レーザー顕微鏡観察：調製したペーストをSEM観察の場合と同様に懸濁させ、これを直接レーザー顕微鏡により観察した。レーザー顕微鏡は可視光の代わりにレーザーを用いている点を除いて光学顕微鏡と全く同様であり、水が存在する懸濁液をそのまま観察することができる。

3. 2 実験結果と考察

シリカフュームとセメントで調製したペーストおよびセメント単味で調製したペーストのSEM像を各々に写真1, 2に示す。写真中に示した繊維とは紙の繊維のことであり、氷は凍結法で観察時に残存しているものである。シリカフュームを使用したペーストではシリカフュームはセメント粒子の表面をコーティングするように存在している(Aの部分)。一部にはセメント粒子の表面も直接観察される(Bの部分)。セメント単味のペーストではセメント粒子の表面が全面的に観察される。

写真3, 4はシリカフュームとセメントで調製したペーストをレーザー顕微鏡で観察したものである。SEMで観察した場合と同様、シリカフュームはセメント粒子の表面に凝集し、セメント粒子をコーティングするように存在している(D, Fの部分)。一部にはセメント粒子の表面が直接観察される(C, Eの部分)。シリカフューム粒子のみが凝集している部分も認められる。レーザー顕微鏡による観察結果はSEMによる観察結果とほぼ同じであり、セメントペースト中でシリカフュームがセメント粒子の表面に凝集してセメント粒子をコーティングするように存在すること、一部にはセメント粒子の表面には未凝集部もあることやセメント粒子間にシリカフューム粒子の凝集塊も存在することが結論される。

4. コンクリート中でのシリカフュームの分散状態の考察

レーザー回折式粒度分布測定装置による粒度分布測定から、シリカフュームをセメントとともに水中で混合攪拌した場合、シリカフュームの多くはセメント粒子の表面に凝集し、セメント粒子をコーティングするように存在していることが推定されたが、SEMとレーザー顕微鏡観察によってもこの状態が確認された。ただし、セメント粒子表面の一部にはシリカフュームの凝集していない部分も存在するし、シリカフューム粒子の凝集塊も認められる。この結論からシリカフュームの分散状態を概念図で示すと図5のようになる。

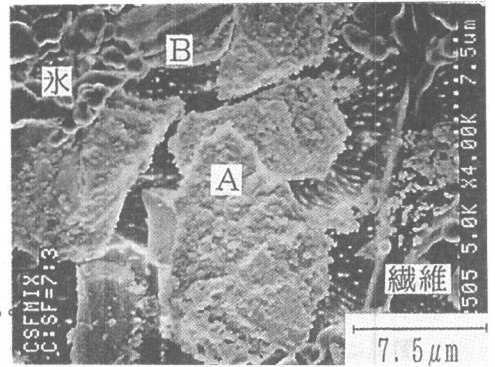


写真1 SEM写真
(セメント・シリカフュームペースト)

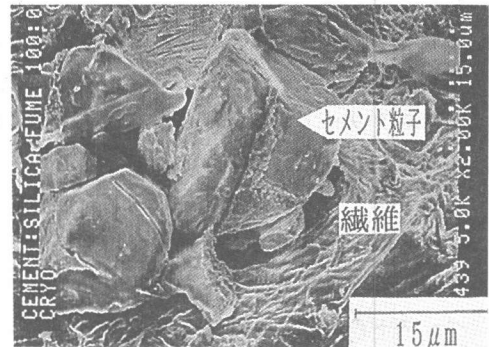


写真2 SEM写真 (セメントペースト)

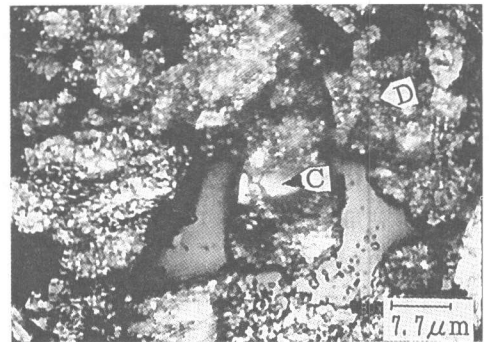


写真3 レーザー顕微鏡写真
(セメント・シリカフュームペースト)

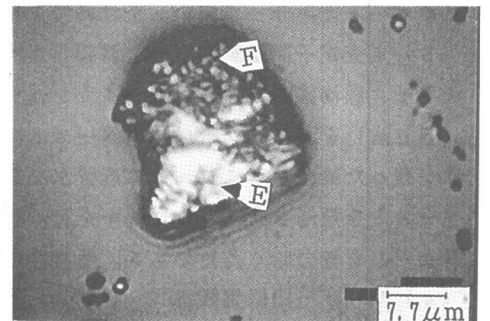


写真4 レーザー顕微鏡写真
(セメント・シリカフュームペースト)

シリカフェーム粒子がセメント粒子の表面に強く凝集する理由は今の所明らかではないが、セメント粒子とシリカフェーム表面の電荷の違いに基づく凝集力の影響が強いのではないかと推定される。粉体の状態で凝集塊を形成しているシリカフェームを水中でセメントと混合し、シリカフェームがセメント粒子の表面にコーティングするような状態を形成するためには、おそらく、凝集したシリカフェームが一度分散し、その後セメントの表面へ再び凝集することが必要である。この意味では図5の状態を形成

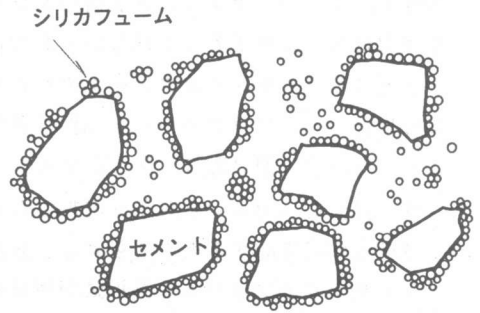


図5 シリカフェームの分散状態図

するためには、シリカフェームが良く分散することが必要である。図6はシリカフェームとセメントとを混合攪拌した時のシリカフェームの分散状態の変化の推定図である。

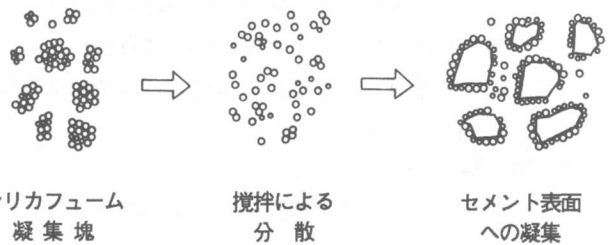


図6 シリカフェーム分散状態変化の推定図

飽和水酸化カルシウム中でシリカフェーム粒子の表面にかなり早期に薄いゲルの層が形成されることを Grutzeck

ら〔2〕が指摘している。本研究ではゲル形成の有無を観察してはいないが、セメントペーストの上澄水中でのシリカフェームの粒度分布測定結果では、浸漬後1時間程度では粒度分布に変化は観察されない。したがって、Grutzeckらが指摘するゲルの形成はシリカフェームの分散状態に影響していない。すなわち、このようなゲルの形成がコンクリート中のシリカフェームの凝集や分散に及ぼす影響は少ないと考えられる。

Bache〔3〕は、密に充てんされた極低水セメント比のペーストの間隙に、高性能減水剤の過剰添加により完全に分散したシリカフェームを充てんし、コンクリート等のセメント系材料の流動性と強度を向上させる技術(DSP)を提案している。これを概念図で示したものが図7である。この技術ではシリカフェームが完全に分散していることが本質的に重要である。このような粒子の存在状態はセメントの大きさの粒子の種類とシリカフェームの大きさの粒子の種類の組み合わせ、さらには界面活性剤の種類や練り混ぜ方法の適切な選定により達成できるのではないかと推定されるが、本研究の場合のように、ポルトランドセメントとシリカフェームを通常のみキサーで練り混ぜる場合には、シリカフェームは図5のような分散状態になり、図7の分散状態を得るのは困難と考えられる。

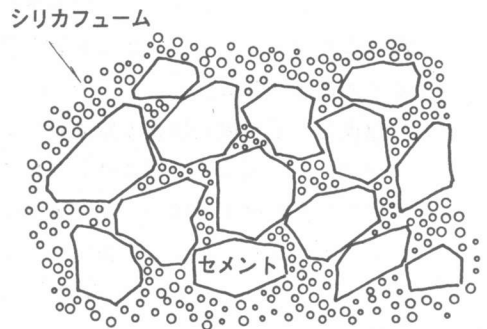


図7 DSP技術の概念図

5. シリカフェームによるコンクリートの流動性向上機構の推定

セメント表面に凝集したシリカフェームは、セメント粒子の表面に設けられたベアリングのようなものであり、ペーストがせん断変形するときのセメント粒子間の摩擦抵抗を低減すると考え

られる。またシリカフューム表面のかなり大きな負の電荷による静電反発力もセメント粒子間の摩擦力低減に寄与するのではないかと推定される。このベアリング作用と静電反発力は、セメント表面に凝集するシリカフュームの量の増加に応じて増大するはずであり、シリカフューム混入率の増加とともにコンクリートの粘性が低下する事実〔1, 4〕と関連していると推定される。

セメント粒子間に凝集して存在するシリカフュームは、凝集塊がセメント粒子の大きさに近づく程、実質的にセメント粒子が増加したのと同じ効果を示すことになり、ペーストの流動性を低下させる作用を有すると考えられる。分散性の悪いシリカフュームの粘性低減作用が低い事実〔1〕やシリカフュームの添加量が相当に大きくなるとコンクリートの粘性が逆に増大する傾向が認められる事実〔1, 5〕は、セメント粒子間に凝集塊として存在するシリカフュームの作用と関連して理解することができる。

シリカフュームがコンクリートの流動性に及ぼす上記の作用は、いずれも推定であるが、今までの情報の範囲では、シリカフュームが高強度コンクリートの流動性を改善する理由は、セメント粒子表面に凝集したシリカフュームのベアリング作用と静電反発力に基づくものと考えられる。

6. 結 論

シリカフュームの分散状態に関する粒度分布測定と顕微鏡観察により以下の点が結論された。

- (1) シリカフュームとセメント混合物の粒度分布はセメント単味とほぼ同じ粒度分布を示す。これは、セメント粒子の表面にシリカフュームが凝集するためと考えられる。
- (2) シリカフュームとセメントで調製したペーストの走査電子顕微鏡とレーザー顕微鏡を用いた観察によりシリカフュームがセメント粒子の表面に凝集してセメント粒子をコーティングしていることが確認される。
- (3) 粒度分布と顕微鏡観察の結果からシリカフュームがセメント粒子の表面に凝集していること、セメント粒子表面の一部にはシリカフュームの凝集していない部分のあること、およびセメント粒子間に凝集塊を形成したシリカフュームも存在することが結論される。
- (4) シリカフュームによる高強度コンクリートの流動性向上作用は、セメント粒子表面に凝集しセメント粒子をコーティングしたシリカフュームのボールベアリング作用と静電反発力によるものと推定される。

参考文献

- 1) 米澤敏男、古賀吉則、朝倉悦郎、杉本貢 : シリカフュームの物性がコンクリートの性質に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、pp 291-296, 1991
- 2) Grutzeek, M.W, Atkinson, S. and Roy, D.M. : Mechanism of Hydration of Condensed Silica Fume in Calcium Hydroxide Solutions, ACI SP-79, pp 643-664, 1983
- 3) Bache, H.H. : Densified Cement/Ultra-Fine Particle Based Materials, The Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Oral Presentation, 1981
- 4) 高田誠、梅沢健一、奥野享、米澤敏男 : シリカフュームを用いた超高強度コンクリートの調査に関する実験的研究、日本建築学会大会学術講演概要集、pp 621-622, 1990
- 5) 岩清水隆、西崎隆氏、河野浩司、米澤敏男 : シリカフューム超高強度コンクリートによるRC造耐震壁付きラーメン架構の実大施工実験、コンクリート工学年次論文報告集、1993 (投稿中)