

論 文

[1052] 高強度域のコンクリートに用いるシリカフュームの品質評価に関する研究

牧野真之^{*1}・岸谷孝一^{*2}・江口 清^{*3}・中込 昭^{*4}

1. はじめに

一般的に、シリカフューム（以下CSFと略記）をコンクリートに適切に用いれば、作業性の改善、強度の増進等の効果があると言われ[1]、近年CSFを用いた高強度域のコンクリートについて研究が進められている。CSFは発生源、生産工場および製品形態の違い等によって物性が異なるため、その選定のための指標が必要となる。しかし、CSFの物性がコンクリートの性状に及ぼす影響については、現状では未だ不明確な部分が多い。

そこで本報では、CSFの物性が高強度域のコンクリートに及ぼす影響を確認し、CSFの品質を評価するための基礎的データを得ることを目的として、まず発生源、生産工場および製品形態の異なるCSF 9種類について、CSFの化学的、物理的性質を把握した。次に、代表的なCSFでセメントの一部を置換したセメントペースト（以下CSFペーストと略記）を製造し、作業性の指標となり得る流動性について検討した。さらに前述の9種類のCSFで置換した高強度モルタル（以下CSFモルタルと略記）を製造し、化学的、物理的性質とCSFモルタルの強度発現性の関係について確認した。また、既報で述べたCSFで置換した普通モルタルとの関連性についても検討を行い、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資料を得た。

2. 実験概要

発生源、生産工場および製品形態の異なる9種類のCSFの物性を把握するため、化学的、物理的性状を測定した。また、そのうちの代表的なCSFで置換した水結合材比25%のCSFペーストを種々の条件で製造し、作業性を評価する目的で流動性について検討した。次に、先に挙げた9種類のCSFで置換した水結合材比20~30%のCSFモルタルを製造し、強度発現性について検討した。なお、比較のためCSF無混和のモルタル（以下標準モルタルと略記）を製造した。

2. 1. 本実験に用いたCSF

製造元による試験成績表を表-1に示す。C1~C4およびC7は90%FeSi、C8, C9は75%FeSi製造

表-1 製造元の試験成績表

記号	製造会社	主製品(発生源)	生産工場	製品形態	分析項目(代表値)						強熱減量(%)	比重	単位容積質量(kg/m ³)
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O			
C1	A社	90%FeSi	I工場	粉末	94.0	0.60	0.90	0.30	0.80	0.90	1.60	2.2	310
C2	A社	90%FeSi	I工場	粉末	93.1	0.70	0.91	0.27	0.90	0.81	1.72	2.2	320
C3	A社	90%FeSi	II工場	粉末	94.5	0.60	0.70	0.40	0.60	1.20	1.30	2.2	260
C4	A社	90%FeSi	III工場	顆粒	92.7	0.84	1.89	0.17	0.51	0.81	1.44	2.2	519
C5	A社	SiMe	IV工場	粉末	97.0	0.40	0.10	0.15	0.30	0.40	1.10	2.2	250
C6	A社	SiMe	V工場	粉末	97.5	0.22	0.09	0.20	0.15	0.41	0.63	2.2	250
					89.4	0.87	1.14	0.10	2.22	2.10	3.10		500
C7	B社	90%FeSi	VI工場	粉末	~	~	~	~	~	~	~	2.2	~
					89.6	0.87	1.30	0.60	2.39	2.15	3.50		700
C8	C社	75%FeSi	VII工場	粉末	85.0	0.40	1.30	0.10	1.50	2.30	4.00		
					~	~	~	~	~	~	~		
					90.0	0.60	2.30	0.15	2.20	3.00	6.00		
C9	D社	75%FeSi	VIII工場	粉末	84.5	0.65	2.06	0.33	1.13	0.59	3.78	2.3	190

* 1 前田建設工業㈱ 技術研究所建築材料施工研究室（正会員）

* 2 日本大学教授 理工学部建築学科、工博（正会員）

* 3 前田建設工業㈱ 技術研究所建築材料施工研究室長（正会員）

* 4 前田建設工業㈱ 技術研究所建築材料施工研究室副室長、工修（正会員）

時に副生したC S Fである。また、生産工場はC 1, C 2のみ同一工場であるが、他は全て異なっている。製品形態はC 4のみ顆粒で、その他は粉末状と称しているが、C 7はC 4と同程度の単位容積重量を示しており、何らかの処理が施されていると思われる。

・C S Fの物性に関する試験項目と試験方法

(1) 化学的性質

付着水分、強熱減量および化学成分を表-2に示す試験方法により測定した。

(2) 物理的性質

a) 比表面積：窒素吸着法（吸着ガス：窒素ガス、吸着平行時間

：5分、吸着ガス解放圧／飽和蒸気圧：0.05～0.20）により測定した。また、測定された比表面積より、粒子を球状と仮定した場合の一次粒子の平均粒径（以下平均粒径1と略記）を求めた。

b) 一次粒子の平均粒径：各C S Fを走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて写真撮影し、一次粒子の粒径を測定し、平均粒径（以下平均粒径2と略記）を求めた。なお、顕微鏡の倍率は、20000倍に設定し、写真上の65mm×85mm（実寸：4.2μm×5.5μm）の枠内に5mm（実寸：0.32μm）の格子を描き、交点上（252点）の試料についてサンプリングし、それぞれの粒径を測定し、平均粒径を求めた。参考に走査型電子顕微鏡（SEM）により撮影した写真を写-1に、求めた粒度分布図の一例を図-1に示す。

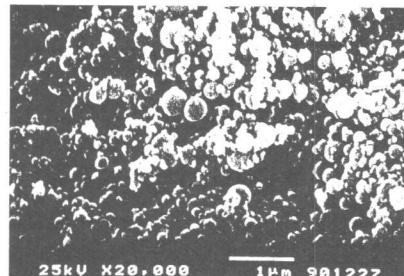
c) 外力作用時の平均粒径：大量の水中（水：C S F=100：0.1）のC S Fにスター-ラおよび超音波（周波数：47kHz、出力：35W）の外力を加え、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて0.1～45μmの範囲で、15分間処理した後の粒度分布から、平均粒径（以下平均粒径3と略記）を求めた。

2.2. C S Fペーストを用いた実験

実験の要因と水準を表-3に、C S Fペーストに使用した材料を表-4に、調合を表-5に、練り混ぜ方法を図-2に示す。なお、C S Fは代表的試料を選定し、ペーストの性状を確認した。また、C S Fを分散させる目的で、空練り時より鉄球（18φ）を同時投入して練り混ぜたペーストについても性状を確認した。練り混ぜは、20ℓモルタルミキサを使用し、パドルは鉄球による負荷を考慮し、“かご式”的ものを用いた。なお、作業性に影響を及ぼすと思われる温度は、水に混和剤を加えた状態

表-2 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)	
二酸化ケイ素 (SiO ₂)	
酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃)	
酸化第二鉄 (Fe ₂ O ₃)	
酸化カルシウム (CaO)	CAJS I-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)	
酸化カリウム (K ₂ O)	



写-1 電子顕微鏡写真（試料：C 1）

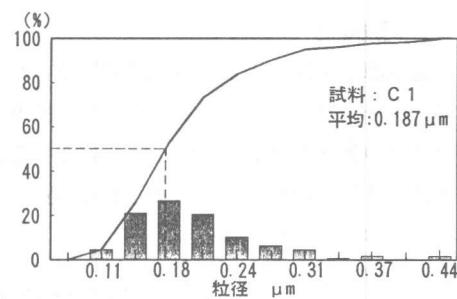


図-1 粒度分布

表-3 要因と水準

水 準	
要	C S F置換率(%) 0, 5, 10, 15
練り混ぜ時間(分)	3, 10, 30
因	鉄 球 有, 無

表-4 C S Fペーストの使用材料

水	水道水
セメント	普通ポルトランドセメント
混和材	C S F (C 1)
混和剤	高性能AE減水剤(アミノカルボン酸系)

表-5 C S Fペーストの調合

調合条件	単位重量(kg/m ³)	混和剤(C×%)
W/C(%)	W 441	C 1764

W:水 C:セメント

で 5 ± 1 ℃で管理し、練り混ぜを行った。

・CSFペーストの性状に関する試験項目と試験方法

a) 作業性：土木学会規準 プレパックド

コンクリートの注入モルタルの流動性試験方法（Pロートによる方法）：(JSCE-1986)に準拠してペーストの流動性を評価した。

b) 強度：圧縮強度試験は $5\phi \times 10\text{cm}$ の円柱供試体を用い、材令1W、4W、13Wを行った。

2. 3. CSFモルタルを用いた実験

CSFモルタルに使用した材料を表-6に示す。表-7に示す調合の標準モルタルのセメントに対し、CSFを内割りの重量比で5%および10%置換した各CSFモルタルの性状と、使用した各CSFの物性との対応について確認した。練り混ぜは、20Lモルタルミキサを使用し、パドルは標準のものを用いた。

また、練り混ぜ方法を図-3に示す。

・CSFモルタルに関する試験項目と試験方法

CSFモルタルのフローは標準モルタルと同一フロー($200 \pm 5\text{mm}$)となるようにし、混和剤の使用量で調整を行った。

a) 強度：圧縮強度試験は上記CSFペーストと同様に $5\phi \times 10\text{cm}$ の円柱供試体を用い、材令1W、4W、13Wを行った。



図-2 CSFペーストの練り混ぜ方法

表-6 CSFモルタルの使用材料

水	水道水
セメント	普通ポルトランドセメント
細骨材	5号珪砂（比重2.62）
混和材	CSF（C1～C9）
混和剤	高性能AE減水剤（アミノカルボン酸系）

表-7 CSFモルタルの調合

調合条件 W/C(%)	S/C(%)	単位重量(kg/m ³)			混和剤 (C×%)
		W	C	S	
20		223	1113	1113	-
25	100	263	1052	1052	1.8
30		301	1002	1002	0.8

W:水 C:セメント S:細骨材



図-3 CSFモルタルの練り混ぜ方法

表-8 CSFの諸物性

CSF	化学的性質						物理的性質						色相
	付着強度	化学成分(%)					比表面積 (m ² /g)	平均粒径(μm)			SEM #2	超音波#3	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO		1	2	3	BET #1	SEM #2	青灰色
C1	0.6	1.6	95.1	0.7	0.8	0.3	0.4	0.2	20.2	0.135	0.187	2.19	青灰色
C2	0.9	2.1	94.5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.0	20.4	0.134	0.174	2.07	青灰色
C3	0.9	1.0	95.2	0.9	0.7	0.6	0.5	0.0	20.7	0.132	0.188	2.40	青灰色
C4	1.6	4.8	88.1	0.8	1.0	0.7	1.1	0.0	23.8	0.115	0.168	11.32	濃青灰色
C5	0.8	1.2	97.8	0.4	0.1	0.3	0.1	0.0	25.2	0.108	0.180	8.40	青灰色
C6	0.6	1.1	97.6	0.2	0.1	0.3	0.2	0.0	22.9	0.119	0.184	2.42	白色
C7	1.3	2.2	90.0	1.8	1.6	0.2	1.9	0.0	20.4	0.134	0.174	2.79	青灰色
C8	1.0	3.4	90.0	0.6	2.5	0.4	0.8	0.0	20.9	-	0.197	0.50	灰色
C9	1.8	5.1	82.5	1.4	0.9	3.0	2.5	0.0	18.4	0.142	0.197	1.41	灰色

*1 窒素吸収法(BET)により求めた比表面積から算出

*2 走査型電子顕微鏡(SEM)写真より測定

*3 スターラおよび超音波の外力を15分間加え続けた後、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定

3. 実験結果

CSFの諸物性を表-8に示す。

3. 1. CSFの化学的性質

各CSFの化学分析の結果は、発生源および生産工場の違いにより異なった性質を示している。90%FeSi

から副生されたC1, C2, C3, C7のSiO₂含有量は90%以上を示しているが、C4のそれは88.1%と低くなっている。SiMeから副生されたC5, C6のそれは97.8および97.6%と極めて高い値を示している。75%FeSiから副生されたCSFの中で、C8はSiO₂含有量90.0%と高いが、C9のそれは82.5%と低い値を示している。このようにCSFによっては、主製品であるFeSiの種類が同じであっても、SiO₂含有量が相異なるものもある。これは生産方式の違い等によると思われる。

3. 2. CSFの物理的性質

(1) 比表面積(平均粒径1)

比表面積測定の結果を表-8に示す。各CSFの比表面積は20m²/g前後であった。また、比表面積から求められる一次粒子の平均粒径を表-8(平均粒径1)に示す。平均粒径は0.11~0.15

μm であった。

(2) 平均粒径

a) 平均粒径2：電子顕微鏡の写真より求めた一次粒子の平均粒径を表-8(平均粒径2)に示す。平均粒径は0.16~0.20 μm の範囲にある。

b) 平均粒径3：大量水分中に外力を加えたときの平均粒径を表-8(平均粒径3)に示し、その経時変化を図-4に示す。15分間外力を加えても10 μm 程度までの分散に留まるもの2種、2分程度の外力を加えただけで1 μm まで分散するものの1種、その他の6種は外力を加えた時間に伴い、緩やかに2 μm 程度まで分散が進む傾向を示した。

3.3. C S Fペースト

の性状

a) 作業性

表-9に練り上がり性状を示し、図-5に練り混ぜ時間とPロート流下時間の関係を示す。練り混ぜ時間の延長により、流下時間は大きく低下する。また、C S Fの置換率が高くなるにつれ、さらに鉄球の存在により流下時間は低下した。

b) 強度

図-6に練り混ぜ時間と材令28日圧縮強度との関係を示す。練り混ぜ時間の延長により、圧縮強度の増進が確認できるが、鉄球の存在による強度への影響は認められなかった。

3.4. C S Fモルタルの性状

a) 混和剤の添加率

図-7に水結合材比ごとの混和剤の添加率を示す。ほとんどのC S Fモルタルは標準モルタルに比べ混和剤を多く必要とし、また、C S Fを5%置換した場合よりも、10%置換したC S Fモルタルの方が混和剤を多く必要とする傾向があった。なお、水結合材比20%の調合について、C S F置換率を10%とすると使用するC S Fによっては混和剂量の調整でフローの目標値を満足できない場合もあり、また置換率を5%とするとほとんどのC S Fモルタルについて満足せず中止した。

表-9 C S Fペーストの練り上がり性状

CSF (%)	鉄球	練り混ぜ 時間(分)	ペースト		Pロート 温度(°C)	時間(秒)
			有	無		
0	有	3	22.5	-	222.9	161.5
		10	27.5	222.9		
		30	27.0	161.5		
	無	3	19.5	-	318.8	139.0
		10	27.0	318.8		
		30	26.0	139.0		
5	有	3	23.0	-	125.8	104.2
		10	25.0	125.8		
		30	25.0	104.2		
	無	3	23.0	-	156.3	107.3
		10	26.0	156.3		
		30	25.0	107.3		
10	有	3	22.0	-	162.8	85.1
		10	24.0	162.8		
		30	25.0	85.1		
	無	3	23.0	-	328.3	111.8
		10	24.0	328.3		
		30	24.5	111.8		
15	有	3	20.0	-	185.8	74.5
		10	23.0	185.8		
		30	24.0	74.5		
	無	3	21.5	-	239.5	103.6
		10	23.0	239.5		
		30	23.0	103.6		

表中の「-」は試料が流出管により流下しなかったことを示す。

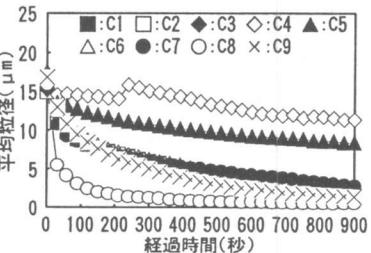


図-4 平均粒径の経時変化

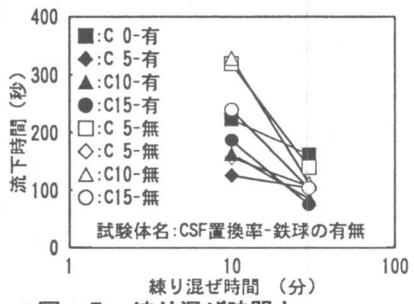


図-5 練り混ぜ時間とP-rotor流下時間の関係

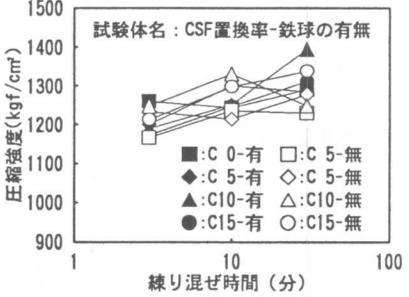


図-6 練り混ぜ時間と圧縮強度の関係

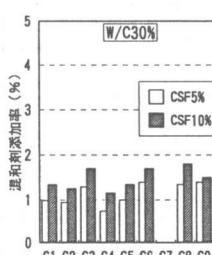


図-7 C S Fモルタルの混和剤添加率

b) 強度

図-8にC SFモルタルの各材令における圧縮強度試験結果を示す。C 1～C 7のC SFモルタルを標準モルタルと比較すると、材令1Wではその差は小さいが4W, 13Wと材令の進展に伴い、強度発現に大きな差が生じた。また、水結合材比の低下、およびC SF置換率の増大に伴って、その傾向は顕著に現れた。C 8, C 9のC SFモルタルの中には標準モルタルに比べ、低水結合材比の場合、強度が劣る調合もみられた。

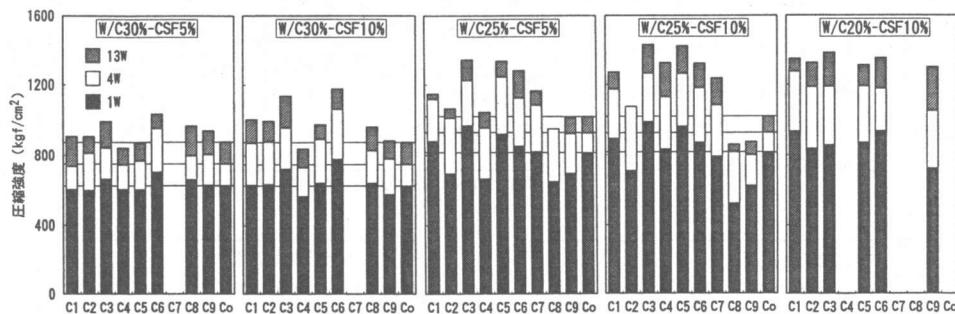


図-8 C SFモルタルの圧縮強度

4. 考察

4. 1. C SFの諸物性

ほぼ正確な粒径を示していると言われている走査型電子顕微鏡(SEM)の写真より求めた平均粒径2[2]に対して、BET法による比表面積より求めた平均粒径1は60～70%の値を示す。

また、分散の程度を示すと思われる平均粒径3(15分間加力)については、C SFの種類によって分散度は大きく異なり、上記の平均粒径2と比較すると10～15倍の値を示すものが多く(6種)、C SFは凝集して存在していると考えられる。

4. 2. C SFペーストの諸特性

C SFペーストの流下時間は、練り混ぜ時間が長いほど、また、鉄球を同時投入・練り混ぜしたものの方が速くなった。これは練り混ぜ時間、鉄球の影響によりC SFの分散が進んだことに起因していると考えられる。なお、その効果は、鉄球の存在に比べ練り混ぜ時間の方が大きい。

C SFペーストの強度は、練り混ぜ時間に伴い高くなるが、鉄球の存在は強度に明確な影響を及ぼさない。

また本実験からPロート試験はC SFペーストの作業性を定量的に評価できることが確認できた。

4. 3. C SFの諸特性とC SFモルタルの諸特性の関係

前述のC SFの平均粒径1～3と混和剤添加率との相関係数を表-10に示す。混和剤添加率と平均粒径との間に有意な相関関係は認められなかった。

C SFの諸物性とC SFモルタルの圧縮強度との相関係数を表-11に示す。水結合材比30%・C SF置換率5%のC SFモルタルの材令28日圧縮強度には、C SFの諸物性との相関はみられない。しかし、他の調合では、既報[3]に示したC SFで置換した普通モルタル(水結合材比65%, C SF置換率15%, 25%)の場合と同様に

表-10 C SFの平均粒径と混和剤添加率との相関係数

物性 理的質		W/C=20%		W/C=25%		W/C=30%	
		BET	SEM	CSF=5%	CSF=10%	CSF=5%	CSF=10%
		0.801	0.724	0.075	0.470	0.147	0.328
				0.388	0.837	0.222	0.761
				0.640	0.087	0.108	0.719
							0.649

網掛け部分は比較的高い相関係数を示す(|r| > 0.700)。

SiO_2 含有量 80~100%の範囲で C S F モルタルの圧縮強度と SiO_2 含有量に正の相関が認められた(図-9参照)。また、強熱減量、炭素含有量には強度に対する負の相関が認められた。

高出力の超音波によって外力を加えたときの C S F の分散度とコンクリートの性質に関係があるという報告もある[4]が、今回の実験の範囲では、C S F モルタルの圧縮強度と C S F の平均粒径(いずれの測定法をとっても)との相関は認められない。

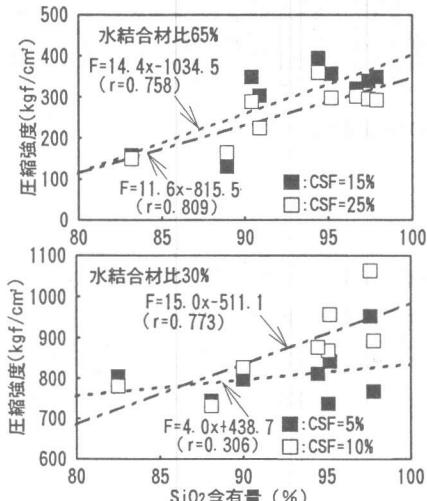


図-9 C S F モルタルの圧縮強度と SiO_2 含有量との相関関係

5.まとめ

(1) C S F を用いたときの流動性向上効果は、その分散度に対応し、C S F を分散させて使用することは有効である。

(2) 今回の実験の範囲では、C S F モルタルの圧縮強度と C S F の SiO_2 含有量との間には正の相関関係が認められ、 SiO_2 含有量は C S F モルタルの圧縮強度に対応する C S F の評価指標となり得る。

(3) C S F の分散とコンクリートあるいはモルタルの品質の関係については C S F ペーストの実験によって得た知見を踏まえ、C S F を分散させたペーストを用いたモルタルの製造を試みる等の実験をさらに進める必要がある。

参考文献

- 1) 高強度コンクリートの技術の現状、日本建築学会, pp43-50, 1991.1
- 2) 久保輝一郎・神保元二・水渡英二・高橋浩：粉体 理論と応用、丸善, pp458-456, 1985.5
- 3) 中込昭・岸谷孝一・江口清・梶田秀幸：シリカフュームの品質に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 13, No. 1, pp285-290, 1991.6
- 4) 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高強度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, Vol. 13, No. 1, pp291-296, 1991.6

表-11 C S F の諸物性と C S F モルタルの圧縮強度との相関係数

		W/C=20%		W/C=25%		W/C=30%	
		CSF=10%	CSF=5%	CSF=10%	CSF=5%	CSF=10%	
化 学 的 性 質	付着水分	-0.903	-0.668	-0.566	-0.309	-0.772	
	強熱減量	-0.805	-0.881	-0.735	-0.377	-0.847	
	SiO_2	0.798	0.811	0.786	0.306	0.773	
	Al_2O_3	-0.605	0.293	-0.356	-0.356	-0.617	
	Fe_2O_3	-0.198	-0.547	-0.662	-0.302	-0.498	
	CaO	-0.883	-0.512	-0.611	-0.049	-0.442	
物 理 的 性 質	MgO	-0.836	-0.614	-0.666	-0.108	-0.634	
	K_2O	-0.917	-0.762	-0.568	-0.244	-0.749	
	比表面積	0.346	0.424	0.587	-0.012	0.161	
	BET	0.281	0.389	0.543	0.017	0.154	
	平均粒径	-0.525	-0.121	-0.536	0.177	0.091	
	超音波	0.190	0.119	0.446	-0.407	-0.356	

網掛け部分は比較的高い相関係数を示す($|r| > 0.700$)。

