論文　特殊シリカ質微粉末を用いた超高強度コンクリートのフレッシュおよび硬化性状

神代泰道[*1]・一瀬賢一[*2]・都築正則[*3]・齋藤　賢[*4]

要旨：ジルコニア起源のシリカ質微粉末に着目し，超高強度コンクリート用混和材としての適用性を検討した。比表面積が従来のシリカフュームより小さく，平均粒径が１μｍ程度のものを用いた場合には，従来のシリカフュームに比べ，所要のスランプフローを得るための高性能減水剤の添加率が低減でき，また，圧縮強度の発現は同等で，自己収縮ひずみは小さくなることが分かった。さらに水結合材比12%のコンクリートの製造が可能となり，超高強度コンクリート用混和材としての有効性を確認した。

キーワード：超高強度コンクリート，シリカフューム，比表面積，自己収縮，ジルコニア

1．はじめに

Fc=100N/mm²を超える超高強度コンクリートではシリカフュームの利用が不可欠である。シリカフュームは金属シリコン等の製造時に副生されるSiO_2を主成分とした平均粒径が0.1～0.3μｍ程度の微粒子である[1)]。セメント粒子間を充填するマイクロフィラー効果と，セメントの水和により生成する$Ca(OH)_2$と反応するポゾラン反応により，組織を緻密化でき，コンクリートの強度を高める。ここではジルコニア起源のシリカ質微粉末（以下，特殊シリカ質微粉末）を超高強度コンクリートの混和材として用いた場合の有効性を確認するため，フレッシュコンクリートの性状，自己収縮ひずみ及び圧縮強度の発現性状について実験を行い，従来のシリカフュームと比較した。

2．特殊シリカ質微粉末の性質

2.1 概要

今回使用したジルコニア起源のシリカ質微粉末は，エンジニアセラミックや電子部品，光学機器などに使用されているジルコニア(酸化ジルコニウムZrO_2）を精製する際に副生されるものであり，ジルコンサンド（$ZrSiO_4$またはZrO_2・SiO_2）を2,200℃に電融した際に生じる排ガスを集塵したものである。この点で従来のシリカフュームと起源が異なるため，区別して特殊シリカ質微粉末と呼ぶこととした。海外においてはコンクリート用混和材のひとつとして検討事例[2)]が見られる。

特殊シリカ質微粉末２種類(ZF1,ZF2)と従来のシリカフュームとして，SF1（エジプト産）及びSF2（中国産）の品質を比較して**表－１**に示す。SF1及びSF2の品質は日本建築学会の規格値[1)]あるいはJIS A 6207（コンクリート用シリカフューム）の規格値を満足するものである。特殊シリカ質微粉末も非晶質のSiO_2を主成分とし，その他はジルコニアを３～5%含み，MgOやSO_3はほとんど含まれない。またSF1及びSF2に比べて強熱減量が小さいことから炭素量は少ないと考えられる。ＢＥＴ法で測定した比表面積は，ZF2の場合，学会規格値（10m²/g）及びJIS A 6207の規格値（15m²/g）を満たすが，ZF1の場合10m²/g以下となり，規格値を下回る。しかし，ZF1については，最近になって海外から安定的に入手ができるようになってきたことから，超高強度コンクリート用混和材としての適用性を検討した。

*1　（株）大林組　技術研究所　建築材料研究室　構造材料グループ　副主査　工修　（正会員）
*2　同　グループ長　工博　（正会員），　*3　同　研究員　工修　（正会員）
*4　日本シーカ(株)　第一事業本部　（正会員）

2.2 粒度分布と粒子形状の観察

特殊シリカ質微粉末ZF1とシリカフュームSF2について粒度分布を比較した。測定は，レーザー回折法の散乱法により，湿式法で超音波を照射して分散させて行った（使用機器：マイクロトラック社製，HRA9320-X100）。測定結果を**図－1**に示す。ZF1は，平均粒径が1μm程度で，比較的シャープな粒度分布を示した。一方，SF2の平均粒径は0.3μm程度であり，一般的に示されるシリカフュームの粒径の範囲であった。なお，SF2の粒度分布が広くなっているが，超音波で分散できなかった凝集した粒子が存在するものと推察される。シリカフュームの分散性の指標としては，1μm以下の粒子が30%以上とされており[3)]，いずれもこの範囲内であった。

写真－1にZF1の走査電子顕微鏡（SEM）による粒子形状の観察結果を示す。ZF1は真球に近い粒子形状を示した。

2.3 モルタルによる活性度指数試験

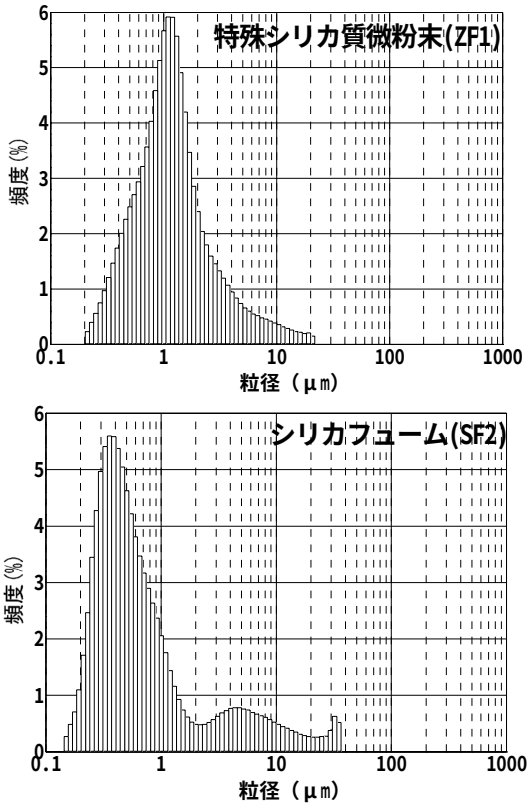
ここでは，JIS A 6207の附属書4「シリカフュームのモルタルによる活性度指数の試験方法」に基づき，モルタルフロー及び活性度指数を求めた。モルタルの調合は**表－2**の調合とし，モルタルの製造及びモルタルのフロー試験はJIS R 5201に準じて行った。

モルタルのフロー試験結果を**図－2**に示す。シリカフュームとしてZF2，SF1及びSF2を用いた場合，基準モルタルに対してフロー値は低下した。一方，ZF1の場合は，フロー値の低下が小さかった。これは，ZF1の粒子の特性として，比表面積が小さいため，拘束水が少なくなったこと及び球形の粒子によるボールベアリング効果により，流動性の低下が小さくなったものと推察される。

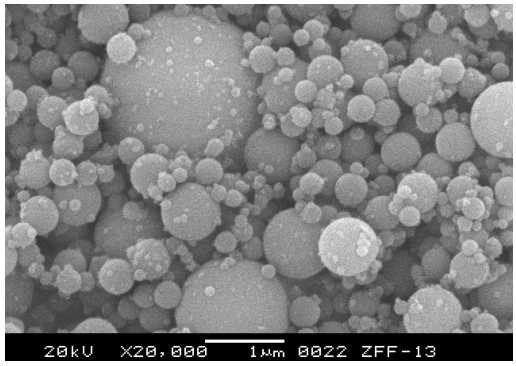
材齢7日および28日の活性度指数の測定結果を**図－3**に示す。活性度指数は，同一材齢の基準モルタルに対する強度比であり，JIS A 6207による規格値は材齢7日で95%以上，材齢28日で105%以上である。特殊シリカ質微粉末ZF1及びZF2の活性度指数は，いずれの材齢も規格値を満足しており，シリカフュームと同様に活性度を有することが分かった。なお，ZF1よりZF2の方が活性度指数は大きくなった。これはZF2

表－1　各種シリカフュームの品質

項　目	ｼﾞﾙｺﾆｱ 起源		ｼﾘｶ ﾌｭｰﾑ	
	ZF1	ZF2	SF1	SF2
SiO_2 (%)	94.7	93.0	95.1	91.6
ZrO_2 (%)	3.9	5.5	0.0	0.0
MgO (%)	0.0	0.0	0.5	1.7
SO_3 (%)	0.0	0.0	0.4	0.6
強熱減量 (%)	0.1	0.2	1.4	2.6
比表面積 (m^2/g)	8.7	17.7	13.2	19.1
湿分 (%)	0.28	0.3	0.5	0.54
密度(g/cm^3)	2.40	2.40	2.20	2.37



図－1　粒度分布の測定結果



写真－1　特殊シリカ質微粉末(ZF1)の粒子形状

表－２　モルタルの調合表

分類	水	セメント	ｼﾘｶﾌｭｰﾑ	標準砂
基準ﾓﾙﾀﾙ	225	450	－	1350
試験ﾓﾙﾀﾙ	225	405	45	1350

ｾﾒﾝﾄ：普通ﾎﾟﾙﾄﾗﾝﾄﾞｾﾒﾝﾄ(密度 3.15g/cm³)
標準砂：ｾﾒﾝﾄ協会製（JIS A 5201 規定品）

の方が比表面積が大きいためと推察される。

以上のように特殊シリカ質微粉末ZF1は，非晶質のSiO_2を主成分とし，平均粒径が１μｍ程度の球形の粒子であること，また，モルタルに混入した場合，流動性の低下が小さく，所定の活性度を有することが確認できた。

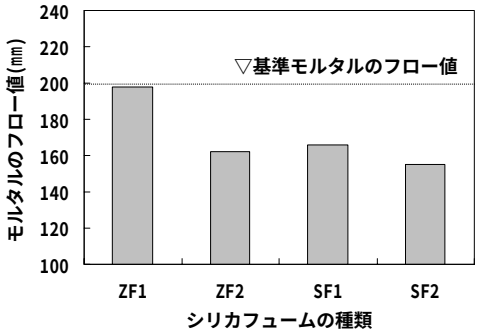
3．各種シリカフュームの比較実験

3.1 実験概要

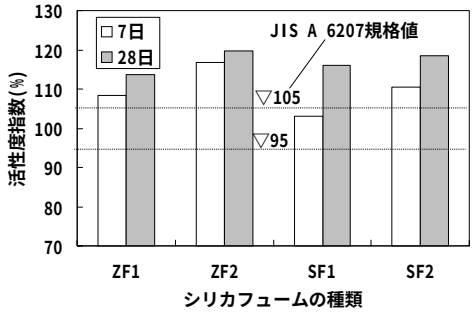
特殊シリカ質微粉末ZF1の超高強度コンクリートへの適用性を検討するため，**表－３**に示す試験項目について実験を行い，各種シリカフュームを用いた場合と比較した。フレッシュコンクリートの流動性は，スランプフロー試験におけるスランプフロー及び50cm フロー到達時間（以下，50cm フロー時間）で評価した。自己収縮ひずみの測定は，埋込み型ひずみ計を用いた高流動コンクリートの自己収縮試験法[4)]に準じて行い，ポリフィルムで乾燥を防ぎ，20℃，RH60%の条件で養生した。圧縮強度及び静弾性係数は，標準水中養生を行った供試体について所定の材齢において試験した。

3.2 コンクリートの調合及び使用材料

コンクリートの水結合材比は17%，シリカフュームの置換率は10%とした。シリカフュームは，特殊シリカ質微粉末ZF1及び比表面積の大きいZF2，従来のシリカフュームとしてSF1を用いて比較した。また，シリカフューム混合セメント(SPC)についても比較することとした。コンクリートの使用材料を**表－４**に示す。セメントは高ビーライト系セメントとし，高性能減水剤は超高強度用とされるポリカルボン酸系を用いた。細骨材及び粗骨材につい



図－２　モルタルのフロー値



図－３　モルタルの活性度指数

表－３　試験項目

項　目	概要
フレッシュコンクリート	スランプフロー試験 空気量，練上がり温度
凝結	JIS A 6204
自己収縮	埋込み型ひずみ計法[4)] 型枠：100×100×400mm
圧縮強度	材齢 7,28,56,91 日 （標準水中養生）
静弾性係数	JIS A 1149

表－４　使用材料

分　類	概　要
セメント(C)	HB：高ﾋﾞｰﾗｲﾄ系ｾﾒﾝﾄ，密度 3.20g /cm³ 比表面積 4,170cm²/g，C_2S 47%
	SPC：ｼﾘｶﾌｭｰﾑ混合ｾﾒﾝﾄ（低熱ｾﾒﾝﾄﾍﾞｰｽ） 比表面積 5,870cm²/g，密度 3.08g /cm³
細骨材(S)	砕砂（安山岩系），密度 2.63g /cm³ 吸水率 2.04%，FM2.70
粗骨材(G)	砕石（安山岩系），密度 2.64 g /cm³ 吸水率 1.89%，　FM6.69
高性能減水剤(SP)	ﾎﾟﾘｶﾙﾎﾞﾝ酸系化合物

表－５　コンクリートの調合表

調合	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m³)				
			水	ｾﾒﾝﾄ	ｼﾘｶﾌｭｰﾑ	細骨材	粗骨材
HB-ZF1	17	39.7	155	821	91	554	845
HB-ZF2		39.7	155	821	91	554	845
HB-SF1		39.3	155	821	91	545	845
SPC		39.5	155	912	－	549	845

調合記号：ｾﾒﾝﾄ種類－ｼﾘｶﾌｭｰﾑ種類

ては，実強度で150N/mm²以上を目標とし，安山岩系の砕砂及び砕石を用いた。SPCは，低熱ポルトランドセメントをベースとし，シリカフュームを10%の割合で置換しているものを用いた。なお，混合されているセメント及びシリカフュームはそれぞれのJIS規格を満たすものである。コンクリートの調合を**表－5**に示す。コンクリートの調合は，シリカフュームの密度による単位量の違いを単位細骨材量で調整した。スランプフロー及び空気量の目標値はそれぞれ65±10cm及び2±1.5%とした。コンクリートの練混ぜはパン型ミキサ（100L）を用いて，細骨材＋セメント＋シリカフュームを投入後15秒間空練りし，モルタルの状態で120秒間，粗骨材を投入後60秒間練混ぜ，5分間静置してから排出した。SPCの場合も練混ぜ時間は同じとした。

表－6　フレッシュ及び凝結試験結果

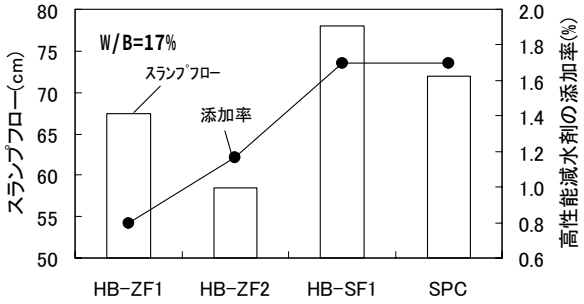
調合	SP (B×%)	ｽﾗﾝﾌﾟﾌﾛｰ (cm)	50cm ﾌﾛｰ時間 (S)	停止時間 (S)	空気量 (%)	練上がり温度 (℃)	凝結試験 (h:m)	
							始発	終結
HB-ZF1	0.80	67.5	8.6	50.6	1.8	19.5	6:42	8:45
HB-ZF2	1.17	58.5	12.6	47.2	1.8	28.5	5:01	6:38
HB-SF1	1.70	78.0	7.1	108.4	1.2	19.0	11:48	13:21
SPC	1.70	72.0	9.5	144.4	1.0	14.0	9:21	10:24

3.3 フレッシュコンクリートの試験結果

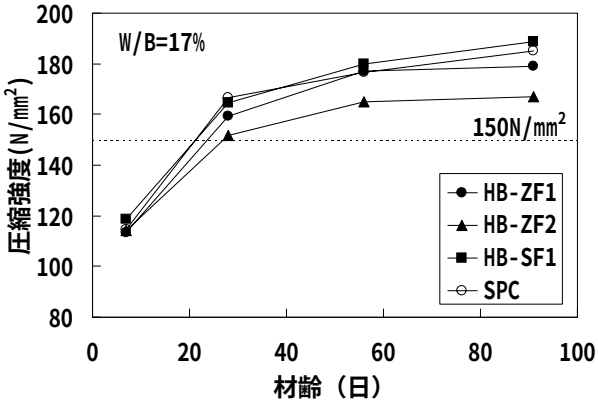
フレッシュコンクリートの試験結果を**表－6**に示す。**図－4**に高性能減水剤の添加率とスランプフローの関係を示す。HB-ZF1の場合，所要のスランプフローを得るための高性能減水剤の添加率が最も少なくなった。これはモルタルの検討結果と同様に，ZF1の場合，セメントマトリックス中への分散が図りやすく，さらに球形の粒子のため流動性が向上したものと考えられる。加えて，比表面積が小さいため拘束水及び高性能減水剤の吸着が少なくなったことも考えられる。一般的に混和剤の添加率の増加によりコンクリートの凝結は遅延する傾向になるとされるが，HB-ZF1の凝結は，高性能減水剤の添加率が少ないため，同じセメントを使用したHB-SF1と比べて始発が早くなった。なお，HB-ZF2の場合，練上がり温度が高かったため，凝結が早まった。

3.4 圧縮強度の発現性状

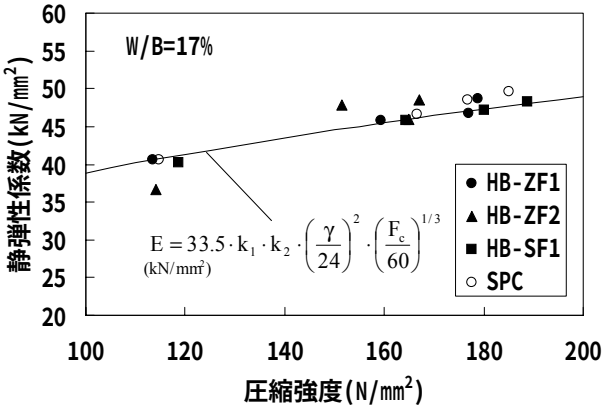
圧縮強度の発現性状を**図－5**に示す。いずれの調合も材齢28日以降の圧縮強度は150N/mm²を上回った。HB-ZF2の圧縮強度は他のものより若干低い傾向であったが，HB-ZF1についてはHB-SF1及びSPCとほぼ同様の強度発現を示した。静弾性係数と圧縮強度の関係を**図－6**に



図－4　高性能減水剤の添加率とｽﾗﾝﾌﾟﾌﾛｰ



図－5　圧縮強度の発現性状

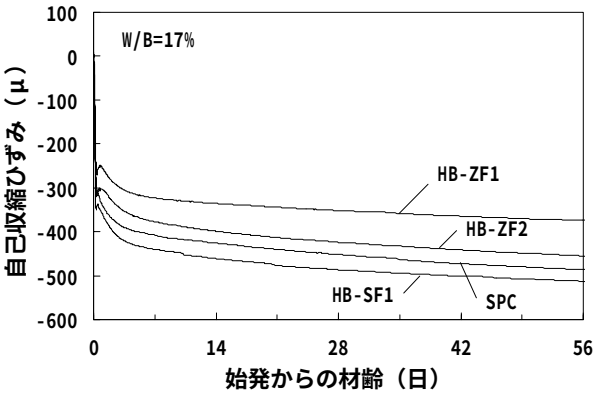


図－6　静弾性係数と圧縮強度の関係

示す。図中には静弾性係数の評価式[5]（γ=25kN/m³，安山岩及びシリカフューム使用によりk_1=k_2=0.95）を示したが，HB-ZF1及びHB-ZF2の静弾性係数もHB-SF1及びSPCと同等に評価できることが確認できた。

3.5 自己収縮ひずみ

自己収縮ひずみは，測定された実ひずみから温度変化による熱膨張を除去したものとし，起点は凝結始発とした。自己収縮ひずみの測定結果を**図－7**に示す。SF1及びSPCを用いた場合の自己収縮ひずみは，材齢56日において500μ程度であった。特殊シリカ質微粉末ZF1及びZF2を用いた場合の自己収縮ひずみは，ZF1の方が小さくなる傾向を示した。これはZF1の比表面積が小さいこと及び平均粒径が大きいことにより，若材齢において自己収縮ひずみの原因となる自己乾燥に伴う毛細管張力が緩和されたものと推察される。なお，詳細なメカニズムについては今後の課題である。



図－7　自己収縮ひずみ測定結果

表－7　コンクリートの調合表

調合	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m³)				
			水	ｾﾒﾝﾄ	ｼﾘｶﾌｭｰﾑ	細骨材	粗骨材
Z17-10	17	42.8	145	768	85	630	845
Z17-15		42.3	145	725	128	618	845
Z14-10	14	36.0	145	932	104	474	845
Z14-15		35.4	145	881	155	460	845
Z12-10	12	28.0	145	1088	121	327	845
Z12-15		27.0	145	1028	181	311	845
Z12-20		25.9	145	967	242	294	845

調合記号：水結合材比(%)－置換率(%)，ｼﾘｶﾌｭｰﾑ：ZF1

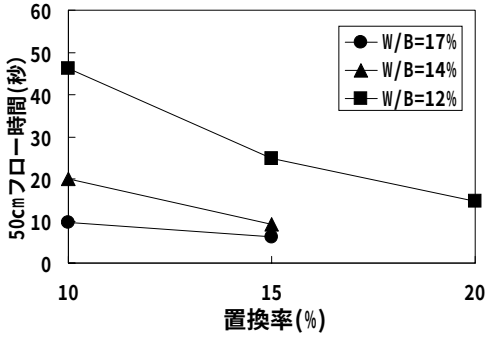
表－8　フレッシュコンクリートの試験結果

調合	練混ぜ 時間(S)		SP (B×%)	ｽﾗﾝﾌﾟﾌﾛｰ (cm)	50cmﾌﾛｰ 時間(S)	空気量 (%)	練上がり 温度(℃)
	ﾓﾙﾀﾙ	ｺﾝｸﾘｰﾄ					
Z17-10	120	90	0.80	75.5	9.7	0.6	22.0
Z17-15	90	90	1.03	78.8	6.2	0.7	26.0
Z14-10	210	120	1.20	75.5	20.0	1.0	24.0
Z14-15	150	120	1.30	75.5	9.3	0.7	21.0
Z12-10	300	120	1.25	70.0	46.2	1.6	23.0
Z12-15	270	120	1.50	63.0	24.8	1.4	24.0
Z12-20	210	120	1.50	69.3	14.6	1.7	21.0

４．特殊シリカ質微粉末を用いた超高強度コンクリートの性状

4.1 コンクリートの調合

特殊シリカ質微粉末ZF1は，従来のシリカフュームを用いた場合よりも流動性が向上するため，さらに低水結合材比のコンクリートへも適用が可能と考えられる。ここでは水結合材比を17，14さらに12%とし，置換率を10，15%及び20%とした場合のフレッシュ及び硬化性状について実験した。コンクリートの調合を**表－7**に示す。スランプフロー及び空気量の目標値は3.2節と同じとした。使用するセメント，細骨材，粗骨材及び高性能減水剤は**表－4**に示したものと同じとした。なお，本実験では練混ぜ性能の向上のため，2軸強制練りミキサ（60L）を用い，予備検討の結果，単位水量は145kg/m³とした。練混ぜは，3.2節と同様にモルタル先練りとし，目視により練混ぜ状況を確認しながら練混ぜ時間を決定した。

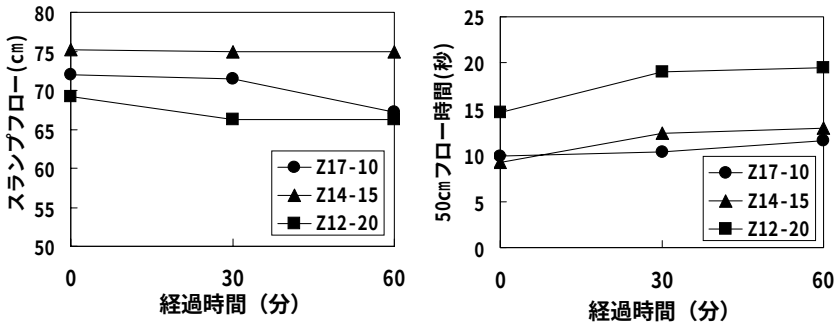


図－8　置換率と50cmフロー時間

4.2　フレッシュコンクリートの試験結果

表－8にフレッシュコンクリートの試験結果を示す。水結合材比が12%の場合でも，著しい高性能減水剤の添加率の増加もなく製造するこ

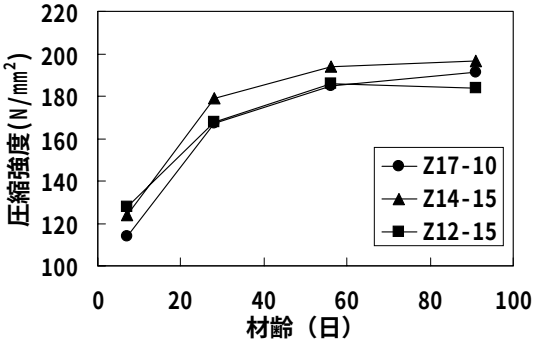
とができた。また，水結合材比を低下させた場合にはZF1の置換率を高めることで，モルタルの練混ぜ時間の短縮が図れ，また，**図－８**に示すように50cmフロー時間が低減でき，コンクリートの粘性をコントロールすることができた。スランプフロー及び50cm フロー時間の経時変化の一例を**図－９**に示す。著しいスランプフローの低下や50cmフロー時間の増大は見られず，経時による流動性の低下は小さいことが確認できた。



図－９　流動性の経時変化

4.3 圧縮強度の発現性状

図－10に圧縮強度の発現性状を示す。材齢7日では水結合材比の小さいものほど，圧縮強度は高くなったが，それ以降では水結合材比14%で置換率15%とした（Z17-15）が最も強度が高く，材齢91日で197N/mm²を達成した。なお，150N/mm²を超える強度レベルでは骨材強度の限界に近いものと考えられ，水結合材比及び置換率による差異はみられなかった。さらに高強度化を実現するためには，骨材の選定を含めて再度，検討する必要がある。



図－10　圧縮強度の発現性状

5．まとめ

非晶質のSiO_2を主成分とし，比表面積が小さく，平均粒径が１μｍ程度の球形の粒子であるジルコニア起源の特殊シリカ質微粉末(ZF1)について，超高強度コンクリート用混和材としての有効性を従来のシリカフュームと比較しながら確認した。その結果，以下のことが分かった。

(1)モルタルに混入した場合，流動性の低下は小さく，従来のシリカフュームと同様の活性度を有することを確認した。

(2)超高強度コンクリートに適用した場合には，所要のスランプフローを得るための高性能減水剤の添加率が少なくなる傾向であり，強度発現性状は同等であった。

(3)さらに自己収縮ひずみは小さくなることを確認した。これは比表面積及び平均粒径の大きさが影響するものと推察され，メカニズムについては今後の課題である。

(4)ZF1を用いることで，著しい練混ぜ時間及び高性能減水剤の添加率の増大を伴うことなく，水結合材比12%までのコンクリートの製造が可能であることを確認できた。

参考文献

1)日本建築学会：シリカフュームを用いたコンクリートの調合設計・施工ガイドライン，pp.3-7,1996

2)Pierre Richard,Marcel Cheyrezy:Compositon of Reactive Powder Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 25,No.7,pp.1501-1511,1995

3)米澤敏男，奥野亨，三井健郎，沼倉紀章，浦鉄男，佐藤光男：シリカフュ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

4)日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書（Ⅱ），pp.209-210，1994.5

5)日本建築学会：鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説，pp.38-39,1999