

## 論文

## [1047] 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

正会員○米 澤 敏 男 (竹中工務店技術研究所)

正会員 古 賀 吉 則 (竹中工務店技術研究所)

正会員 朝 倉 悦 郎 (三菱マテリアル研究所)

正会員 杉 本 貢 (竹本油脂第三事業部)

## 1. はじめに

シリカフュームは直径  $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$  程度のガラス質シリカの超微粉末であり、コンクリートの混和材として使用するとコンクリートの強度や耐久性を改善すると考えられている。また、超高層集合住宅を中心に使用される機会の増えつつある高強度コンクリートに適用すると強度のみならず施工性の改善にも有効なことが明らかとなりつつある。ところが、シリカフュームはフェロシリコンやシリコンメタル生産時の副産物であり、その物性は生産される工場や加工形態によって異なるにもかかわらず、シリカフュームの物性の違いがコンクリートの性質に及ぼす影響に関する情報はきわめて少い。この研究は、か粒、非か粒といった加工形態と銘柄の異なる4種類のシリカフュームの諸物性の違いを調べ、その結果に基づいて、シリカフュームの物性の違いが高強度コンクリートの施工性と力学的性質に及ぼす影響を検討したものである。

## 2. 実 験

## 2. 1 実験概要

加工形態2種(非か粒-U、か粒-D)と銘柄2種(A社製、B社製)を組み合わせた4種類のシリカフュームを用いて、シリカフュームの諸物性を調べるとともに水結合材比23~40%の高強度コンクリートを製造し、フレッシュコンクリートのワーカビリティと硬化コンクリートの力学的性質を実験した。

## 2. 2 シリカフュームの物性

比重、かさ密度、比表面積、 $\text{SiO}_2$ 含有量、炭素含有量、含水率、強熱減量、走査電子顕微鏡による一次粒子の大きさの観察、凝集した粒子の超音波による分散特性およびゼータ電位の10項目について、以下の方法で実験した。

- 1) 比 重 : ヘリウムガスを使ったオートピクノメーターにより測定した。
- 2) かさ密度 : 100cc のプラスチックびんに入れたシリカフュームを5回手で振った後、500cc のメスシリンダーの上部から自然落下させ、シリカフュームのかさ容積がちょうど 500cc となるまでこれを繰り返して、重量測定を行ってかさ密度を求めた。
- 3) 比表面積 : 窒素吸着法により測定した。
- 4)  $\text{SiO}_2$ 含有量 : けい石の化学分析方法(JIS M8852)に従って分析した。
- 5) 炭素含有量 : 炭素を  $1250^\circ\text{C}$  の酸素気流中で燃焼させ、赤外線検出器により炭素量を測定する炭素分析装置により測定した。
- 6) 含水率 : 試料 10g を  $105^\circ\text{C}$  で24時間乾燥し、乾燥前後の重量を電子化学天秤で測定して含水率を求めた。
- 7) 強熱減量 : セメントの化学分析方法(JIS R5202)に従って測定した。

- 8) 走査電子顕微鏡観察 : 試料台上に塗布した導電性樹脂の上にシリカフュームを散布し、樹脂が硬化した後、白金蒸着を行って観察した。
- 9) 粒子の超音波分散特性 : レーザー回折式粒度分析装置を用いてシリカフューム(0.2g)を蒸留水(250mℓ)中で超音波分散し、粒度分布の経時変化を測定した。負荷した超音波の出力は、150~200wである。また、ナフタリンスルホン酸系の高性能減水剤をシリカフュームの重量に対して100%添加した場合についても実験した。
- 10) ゼータ電位 : 電気泳動~レーザー回転グレーティング型ゼータ電位測定装置を用いて、蒸留水中およびナフタリンスルホン酸系の高性能減水剤を加えた水溶液中でゼータ電位を測定した。シリカフュームの試料は 0.05g、分散媒は35mℓであり、高性能減水剤の添加量は、シリカフューム重量の1000%と2000%とした。

表1 実験の因子と水準

因子	水準
シリカフュームの銘柄	A社製、B社製
シリカフュームの加工形態	非か粒(U)、か粒(D)
シリカフュームの置換率(%)	0、5、10、15
水結合材比(%)	23、28、33、40

### 2.3 フレッシュコンクリートのワーカビリティ

表1に示す因子と水準を組み合わせたスランブ 23cmのコンクリートを製造し、高性能AE減水剤の使用量とL型フロー試験機<sup>1)、2)</sup>によって測定される粘性を用いてワーカビリティを評価した。

1) 使用材料 : セメントはM社製フライアッシュセメントB種(比重 2.97)を使用した。細骨材としては木更津産山砂(比重 2.61、吸水率 1.53%、FM 2.99)を、粗骨材としては鳥形山産石灰岩碎石(比重 2.70、吸水率 0.38%、FM 6.42)を使用した。高性能AE減水剤としては、特殊スルホン基カルボキシル基含有多元ポリマーを主成分とするものを使用した。

2) コンクリートの調合 : スランブ 23cm±2cm(スランブフロー 45~50cm)、空気量 1.5±1%、単位水量 150kg/m<sup>3</sup>としてシリカフュームを用いないコンクリート(ベースコンクリートと呼ぶ)の調合を表2のように定めた。スランブを制御するには高性能AE減水剤の使用量を調節した。シリカフュームの混入はセメント重量の内割とした。シリカフュームを用いたコンクリートでは、単位水量と細骨材率をベースコンクリートと同一として他の単位量を定めた。

3) コンクリートの練り混ぜとワーカビリティの試験 : コンクリートの練り混ぜにはパン型強制練りミキサー(容量 50ℓ)を用いた。材料は全て同時に投入し、投入後2分間練り混ぜた。練り混ぜ後ただちにフレッシュコンクリートの試験(スランブ、スランブフロー、空気量、Lフロー速度)を実施した。

表2 ベースコンクリートの調合

水結合材比(%)	細骨材率(%)	スランブ(cm)	空気量(%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
				W	C	S	G
23	38.5	23±2	1.5±1	150	653	618	1020
28	40.0				535	683	1059
33	41.5				454	739	1075
40	45.0				375	832	1051

### 2.4 硬化コンクリートの力学的性質

フレッシュコンクリートの実験と同様の因子と水準のコンクリートを用いてφ10×20cm 円柱供試体を製作し材令7日と28日で圧縮強度とヤング係数を測定した。ただし、シリカフュームの置換率は0%と10%の2水準のみで実験した。以下に実験方法を示す。

- 1) 圧縮強度 : JIS A1108 により試験した。供試体の打ち込み面は研磨し載荷面とした。
- 2) ヤング係数 : 圧縮強度試験時にコンプレッソメータ(検長 18cm)を用いて歪を測定し、圧縮強度の1/3点と原点の割線ヤング係数を求めた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 シリカフェームの物性

比重、かさ密度、比表面積、 $\text{SiO}_2$ 含有量、炭素含有量、含水率、強熱減量の測定結果を表3に示す。 $\text{SiO}_2$ 含有量は90~98%の範囲で分

表3 シリカフェームの諸物性の測定値

	比重	かさ密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\text{SiO}_2$ (%)	炭素量 (%)	含水率 (%)	強熱減量 (%)
A-U	2.35	323	14.1	93.8	0.78	0.40	2.76
A-D	2.41	547	16.0	90.4	1.55	0.93	3.64
B-U	2.37	167	18.9	96.7	2.24	0.48	3.08
B-D	2.34	538	16.4	97.6	1.20	0.39	2.24

布しているが、A社製よりもB社製の方が多い傾向であった。比重は2.35~2.40程度であった。かさ密度は、か粒の場合にはA社製、B社製で差はほとんどないが、非か粒では両者で相当の差が観察された。比表面積は、か粒の二つにはあまり差はないが、非か粒ではA社製がB社製に比べて相当小さい値であった。炭素含有量は、0.8~2.2%の範囲にあった。含水率は0.4~0.9%の範囲であった。強熱減量は、炭素と水分の量をも含むが、2.2~3.6%の値であった。

A社製とB社製の非か粒のシリカフェーム一次粒子のSEM像を写真1に示す。B社製のシリカフェームの方が粒径が小さいようであり、これは比表面積の測定値とも対応する。か粒のものはA社製とB社製で粒子径に大きな差はないようであった。

図1はシリカフェームを超音波により蒸留水中で分散した時の1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の量と時間の関係を示したものである。1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の量は、超音波によって分散された一次粒子の量を示すと考えられる。図1によれば、か粒と非か粒で分散状態に著しい差があり、か粒シリカフェームの方がはるかに分散しにくいことがわかる。非か粒のA社製とB社製を比べるとA社製のシリカフェームの方が相当に分散し易いことが推定される。高性能減水剤を添加した場合も、図1と同じ結果が得られた。したがって、凝集したシリカフェームは超音波のような外力によっては分散するが、高性能減水剤は凝集状態を分散させるのにはあまり寄与していないことになる。

図2にゼータ電位の測定結果を示す。蒸留水中のゼータ電位は約-35~-38mVであったが高性能減水剤の添加によって-60~-70mVに低下し、拡散二重層の負の電荷が増大した。したがって、高性能減水剤が、分散したシリカフェームの分散状態を安定させるのに寄与していることが推定される。

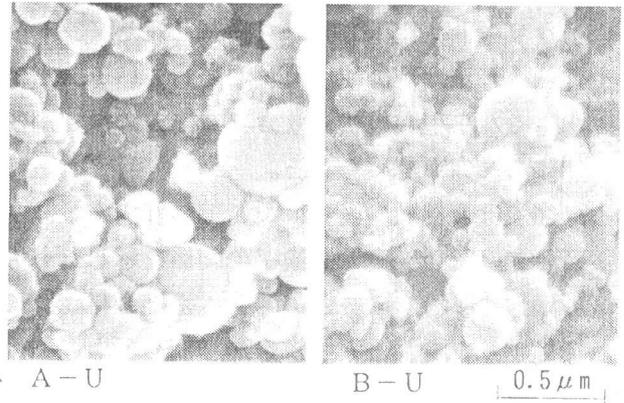


写真1 シリカフェーム一次粒子のSEM像

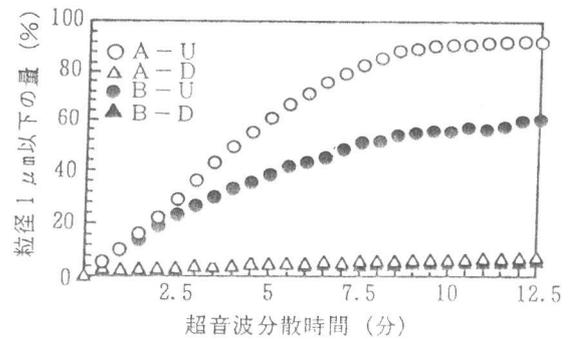


図1 1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の量と超音波振動時間の関係

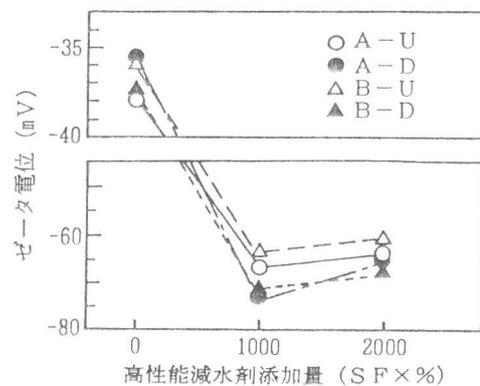


図2 ゼータ電位と高性能AE減水剤添加量の関係

### 3. 2 フレッシュコンクリートのワーカビリティ

#### 1) 高性能AE減水剤の使用量

図3は高性能AE減水剤の使用量とシリカフェュームの種類の間接関係を示したものである。シリカフェュームの銘柄の違いにかかわらず、か粒シリカフェューム(D)を用いたコンクリートは、非か粒シリカフェューム(U)を用いたコンクリートに比べて0.5~1.5% (対セメント重量比) 高性能AE減水剤の使用量が増加している。水結合材比が小さくなる程か粒状シリカフェュームの混和剤使用量が増加する傾向も認められる。

図4はA社製の場合について高性能AE減水剤の使用量とシリカフェューム置換率の関係を示したものである。非か粒シリカフェュームの場合、水結合材比 28%、33%ではシリカフェューム置換率が増加しても混和剤使用量はほとんど変わらず、23%ではむしろ減少している。か粒シリカフェュームの場合には、水結合材比にかかわらず、シリカフェューム置換率の増加とともに混和剤使用量も増加している。

この実験の練り混ぜ条件で比べる限り、高性能AE減水剤の使用量に関して、非か粒シリカフェュームは、か粒状シリカフェュームよりも優れている。

#### 2) Lフロー速度

L型フロー試験によって測定されるLフロー速度はコンクリートの粘性を表す指標であり、Lフロー速度が大きい程粘性が低いことを示す。

図5はLフロー速度とシリカフェュームの種類の間接関係を示したものである。非か粒のシリカフェュームを用いたコンクリートのLフロー速度は、か粒シリカフェュームを用いた場合より大きくなる傾向が認められる。したがって、非か粒シリカフェュームは、か粒シリカフェュームに比べて高強度コンクリートの粘性を低減するうえで優れている。A社製とB社製の非か粒シリカフェュームを比べるとA社製の方がLフロー速度が大きく粘性が低い傾向にある。

図6にA社製シリカフェュームを使用した時のLフロー速度とシリカフェューム置換率の関係を示す。非か粒の場合には、置換率 15%までの範囲で、置換率の増加に伴ってLフロー速度が大きくなり粘性が小さくなる傾向にあるが、か粒の場合にはシリカフェュームの使用量を大きくしても粘性低減効果は小さい。

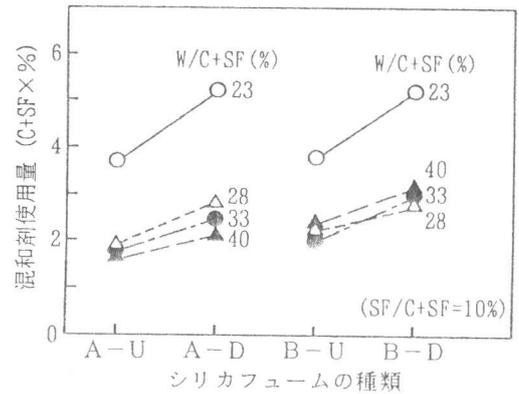


図3 混和剤使用量とシリカフェュームの種類の間接関係

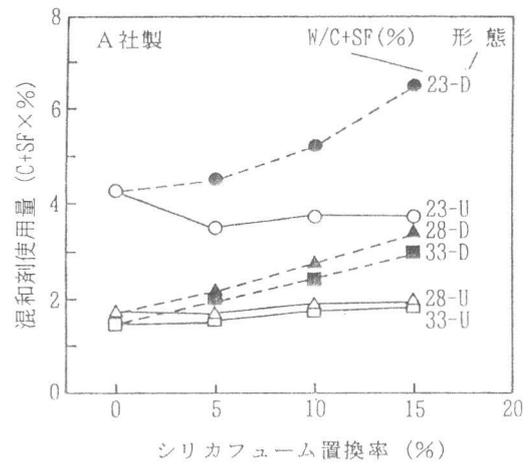


図4 混和剤使用量とシリカフェューム置換率の間接関係

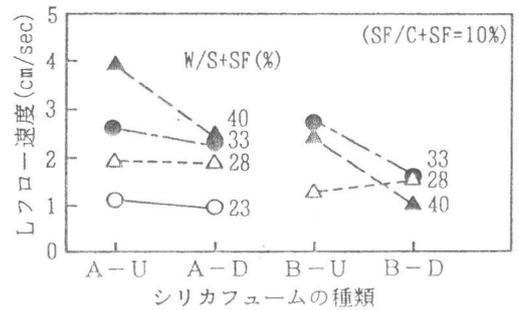


図5 Lフロー速度とシリカフェュームの種類の間接関係

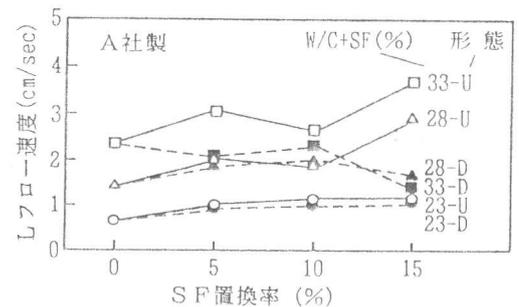


図6 Lフロー速度とシリカフェューム置換率の間接関係

### 3. 3 硬化コンクリートの力学的性質

図7にA社製のシリカフュームを用いたコンクリートの圧縮強度と水結合材比の関係を示す。シリカフュームを用いたコンクリートは、シリカフュームを用いていないコンクリートに比べて50~150kg/cm<sup>2</sup>程度高い強度を示している。水結合材比が、33%と40%の場合には、か粒と非か粒の差はないが、23%、28%では非か粒シリカフュームの方が強度が高くなる傾向にある。

図8は水結合材比 28%のコンクリートでシリカフュームの種類の違いが圧縮強度に及ぼす影響を示したものである。A社製とB社製を比べるとA社製のシリカフュームを用いたコンクリートの方が圧縮強度が高くなる傾向にある。A社製のか粒と非か粒を比べると非か粒を用いた方が高い強度を示す傾向にある。

図9は水結合材比 28%のコンクリートのヤング係数とシリカフュームの種類との関係を示したものである。A社製とB社製を比べるとA社製のシリカフュームを用いたコンクリートのヤング係数が大きく、か粒と非か粒では、非か粒のシリカフュームを用いたコンクリートのヤング係数がやや大きくなる傾向が観察される。

### 4. シリカフュームの物性とコンクリートの性質の関係に関する考察

コンクリートの性質とシリカフュームの種類との関係に関する3章の実験結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 高性能AE減水剤の使用量は非か粒よりもか粒のほうが多い。また、非か粒ではシリカフュームの置換率を大きくしても混和剤の使用量は増加しないが、か粒では増加する。
- (2) B社製よりもA社製のシリカフュームのほうがコンクリートの粘性が低い。また非か粒のシリカフュームのほうがか粒のシリカフュームよりもコンクリートの粘性が低い。
- (3) B社製よりもA社製のシリカフュームの方がコンクリートの圧縮強度が高い。また非か粒のシリカフュームのほうが、か粒のシリカフュームよりもコンクリートの圧縮強度が高い(A社製)。
- (4) B社製よりもA社製のシリカフュームの方がコンクリートのヤング率が大きい。また、非か粒のシリカフュームは、か粒のシリカフュームに比べてコンクリートのヤング率がやや大きい。

上記4つの実験結果を全体として見れば、シリカフュームの種類の違いがコンクリートの性質に及ぼす影響は、フレッシュコンクリートのワーカビリティと硬化コンクリートの力学的性質で共通しており、A社製とB社製の銘柄の違いではA社製のほうが、か粒非か粒の加工形態の違い

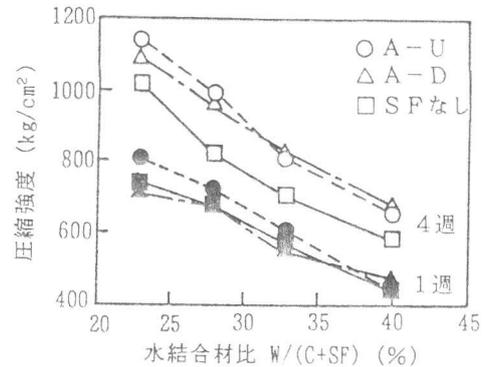


図7 圧縮強度と水結合材比の関係 (A社製)

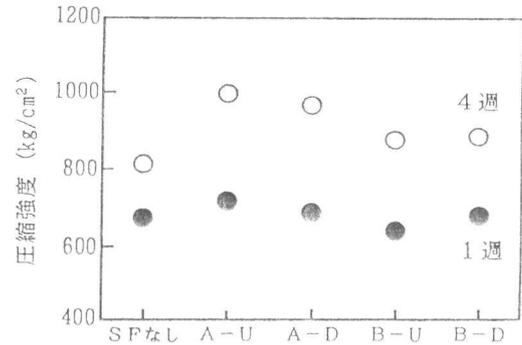


図8 圧縮強度とシリカフュームの種類の関係

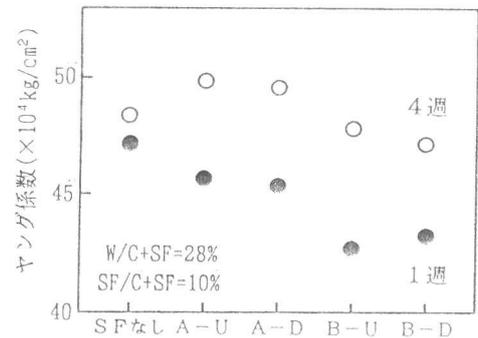


図9 ヤング係数とシリカフュームの種類の関係

では非か粒のシリカフュームのほうが優れた性質を示している。

表3に示したシリカフュームの物理的性質は、いずれもここで観察されたコンクリートの性質と必ずしも明確な関係を有していない。SiO<sub>2</sub>含有量や比表面積は、シリカフュームの反応性の強さを示す尺度と推測されるが、これらの物性ではこの実験におけるコンクリートの性質を説明することはできない。

図10は、超音波を12分加えた時の1 μm以下の粒子の量とシリカフュームの種類との関係を示したものである。A社製のシリカフュームの1 μm以下の量はB社製よりも多く、非か粒は、か粒よりもはるかに多い量を示している。この傾向は、図3、5、8、10に示したコンクリートの性質とよく対応している。1 μm以下の粒子の量は、凝集したシリカフュームの外力エネルギー（超音波）による分散し易さの大小を示すものであり、分散し易いシリカフューム程コンクリートのワーカビリティと力学的性質のいずれにおいても優れた性質を示すことがわかる。

A社製とB社製のシリカフュームを比べると分散し易いA社製の方が比表面積が小さく粒子径が大きい。これは、シリカフュームの分散性と粒子径に関連があり、粒子径がある程度大きい方が分散し易いことを示している可能性がある。

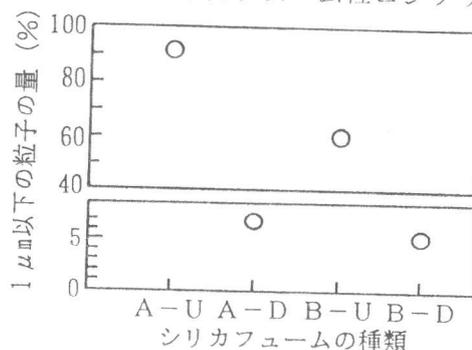


図10 1 μm以下の粒子量とシリカフュームの種類の関係 (超音波振動 12分)

## 5. 結論

4種類のシリカフュームの物性に関する実験とこれらのシリカフュームを用いた水結合材比23~40%の高強度コンクリートに関する実験の結果から以下の諸点が結論される。

- (1) 高強度コンクリートのワーカビリティと力学的性質のいずれも、A社製B社製といったシリカフュームの銘柄と、か粒非か粒といった加工形態に影響される。銘柄ではA社製が、加工形態では非か粒のシリカフュームが優れた性質を示す。
- (2) シリカフュームのSiO<sub>2</sub>含有量や比表面積は、反応性の大小を示す尺度と推測されるが、この実験の範囲では、これらの性質でコンクリートの性質を説明することはできない。
- (3) 比重、炭素含有量、含水率、強熱減量等もこの実験の範囲ではコンクリートの性質とは関係がない。
- (4) 超音波によって外力を加えた時のシリカフュームの分散し易さの大小とコンクリートの性質とは密接な関係があり、シリカフュームが分散し易い程フレッシュコンクリートと硬化コンクリートの性質は優れたものとなる。シリカフュームの外力による分散し易さは、コンクリート用混和材としてのシリカフュームの性質としてきわめて重要である。
- (5) 高性能減水剤は外力によってシリカフュームを分散するのには寄与していないが、分散したシリカフュームの分散状態の安定化には寄与していると考えられる。

- 〈参考文献〉 1) 米澤、嵩、和泉、三井、奥野、建築学会大会、pp 263~264,1988  
 2) 米澤、和泉、三井、奥野、コンクリート工学年次論文報告集、pp 171~176,1989

(付 記) この研究は著者らの他に(株)竹中工務店、和泉意登志、奥野 享、柳橋邦生、井上和政、(株)竹本油脂、下野敏秀、三菱マテリアル(株)吉田久嗣らの各氏の共同によって実施されたものであること付記する。