

# シリカフューム

陣内 浩\*1・佐伯 竜彦\*2・長瀧 重義\*3

## 1. はじめに

シリカフュームは、金属シリコンおよびフェロシリコンをアーク式電気炉で製造する際に発生する排ガス中のダストを集じんしたものであり、世界各国でコンクリート用混和材として利用されている。シリカフュームの粒子はセメントよりもはるかに小さな球形のもので、非晶質の二酸化けい素 (SiO<sub>2</sub>) を主成分として構成されている。日本国内では、超高強度コンクリートや超高強度繊維補強コンクリート (以下、UFC と称す) の製造に利用されることが多く<sup>1),2)</sup>、吹付けコンクリートに利用されることもある<sup>3)</sup>。また、諸外国では塩化物イオンの浸透抑制対策として利用するケースが多く、既存構造物の補修・補強などでシリカフューム入りのコンクリートを使用した実施例なども報告されている<sup>4),5)</sup>。

本稿では、シリカフュームの生産状況や特徴などについて解説するとともに、日本国内での高強度化を目的とした利用例の紹介、塩化物イオンの浸透抑制を目的とした検討例の紹介を行う。

## 2. シリカフュームの生産国と生産量

図-1 は 2000 年代中頃に調査された世界のシリカフューム副生能力、図-2 は同時期のシリカフューム生産量である<sup>6)</sup>。各国の数値を合計すると、能力的には年間 175 万トン程度を製造できたことになるが、実際には約 50 万トンが生産されていたことになる。その後、中国などのアジアの副生能力が上がり、現在では当時の 2 倍以上の副生能力があると言われている。

過去には日本国内にシリカフュームを副生する工場が稼働していたこともあるが、2014 年現在は存在しない。したがって、現在、日本国内で流通しているコンクリート用混和材としてのシリカフュームは、全量を輸入で賅っている状態である。コンクリート用混和材としてのシリカフュームの利用の歴史を辿ると、もともとはシリカフュームを副生していたノルウェーなどの技術者が、副産物の有効利用としてコンクリート混和材への適用を模索したのが発端である。どちらかと言えばセメント増

量材として副産物を処理するイメージに近く、コンクリートの性能改善のために利用するというイメージからは遠かった。しかしながら、現在では世界中の技術者がシリカフュームによるコンクリートの性能改善効果を知ることになり、セメントの数倍の単価で取引されている状況となっている。

図-2 からわかるように、シリカフュームは多くの国で生産されている。国内の研究を紐解くと、1980～1990 年代の実験では北欧産やカナダ産のシリカフュームを用いているケースが多かったが、昨今ではエジプト産、中国産、ロシア産なども容易に入手して実験を行うことができるようになった。シリカフュームは、コンクリートの分野だけでなく、建材や耐火物の分野でも多量に用いられているため、商社などによって、常に様々な供給ソースが精力的に調査されている。このため、国内

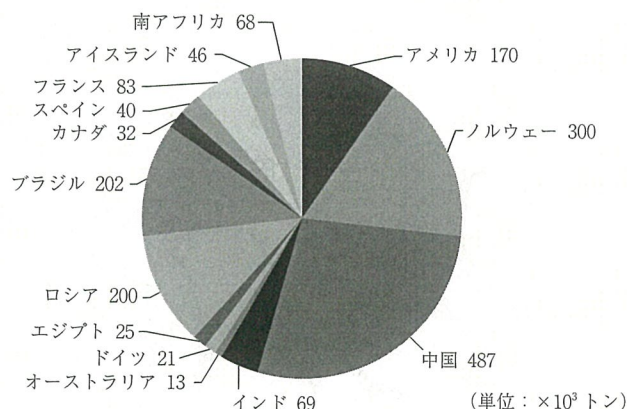


図-1 世界のシリカフューム副生能力 (2006年)<sup>6)</sup>

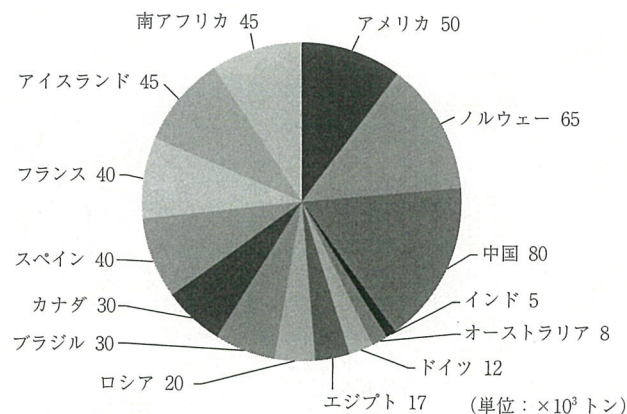


図-2 世界のシリカフューム生産量 (2006年)<sup>6)</sup>

\*1 じんない・ひろし/大成建設(株) 技術センター 主席研究員 (正会員)

\*2 さえき・たつひこ/新潟大学工学部 教授 (正会員)

\*3 ながたき・しげよし/東京工業大学 名誉教授 (名誉会員)

で流通しているシリカフェームの産地も少しずつ変化してきている。そこで、JIS A 6207「コンクリート用シリカフェーム」の改正作業では、商社と連携して国内に流通しそうなシリカフェームの品質を調査し、解説などに示すこととしている<sup>7)</sup>。企業秘密でもあるため、現在、各ユーザーがどの産出国から出荷されたシリカフェームを利用しているのかまでは把握できないが、各ユーザーとも、品質の確保、安定した供給量の確保、入手にかかるコストといった検討を行いながら、条件の合致するシリカフェームを購入していると考えられる。

### 3. シリカフェームの特徴と品質規格

シリカフェームの粒子はセメントよりもはるかに小さく、フレッシュコンクリートの中では図-3のようにセメント粒子の表面に凝集した状態で分散しているといわれている<sup>8)</sup>。図-3のように分散したシリカフェームは、セメント粒子の周囲でベアリングのように機能し、結果としてフレッシュコンクリートの流動性を向上させると考えられている。コンクリートが硬化する過程では、図-4のようにセメント粒子間の隙間を埋めるとともに、ポズラン反応などが生じる<sup>9)</sup>。これらの結果、シリカフェームはセメント硬化体の組織を緻密化し、結果として高強度化や外部劣化要因の浸透抑制効果につながっていると考えられている。

写真-1に複数の国から取り寄せたシリカフェームの電子顕微鏡写真<sup>10)</sup>を示す。シリカフェームは、平均粒径

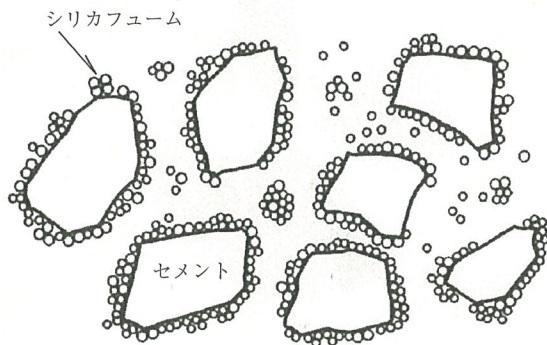


図-3 シリカフェームの分散状態<sup>8)</sup>

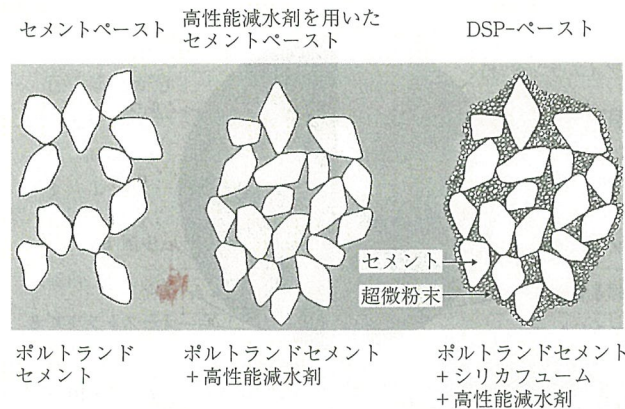


図-4 シリカフェームによるセメント硬化体の緻密化<sup>9)</sup>

0.1 μm 程度の極めて小さな球形と表現されることが多く、写真-1からはおおむねその表現が妥当であることがわかる。写真にある4つのシリカフェームの比表面積(BET法による)は、ノルウェー産、ロシア産、中国産が20 m<sup>2</sup>/g程度、エジプト産が15 m<sup>2</sup>/g程度である。写真で見てもエジプト産が少し大きいように見えるが、セメント粒子(10 μm程度)の大きさと比較して考えれば、とても小さいレベルでの差であるといえる。また、写真-1では比表面積15~20 m<sup>2</sup>/g程度のものを紹介したが、2011年のJIS改正時に国内で流通しそうなシリカフェーム(電融ジルコニア起源を含む)を調査した結果では、比表面積が10 m<sup>2</sup>/gを下回るものから30 m<sup>2</sup>/gを上回るものまで、幅広く存在することなどもわかっている<sup>7)</sup>。

国内におけるシリカフェームの品質は、表-1に示すJIS A 6207の規格値によって定められている。この規格

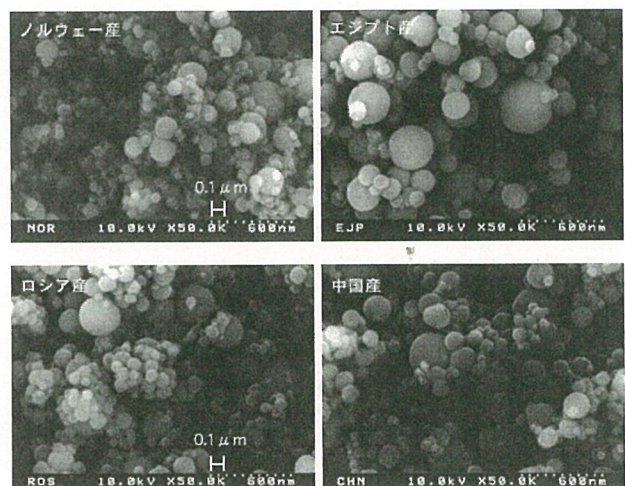


写真-1 シリカフェームの電子顕微鏡写真<sup>10)</sup>

表-1 シリカフェーム品質規格の例<sup>7)</sup>

項目	JIS A 6207 (2011)	欧州 EN 13263 (2009)
二酸化けい素	%	Class 1
		85 以上
酸化マグネシウム	%	Class 2
		85 未満 80 以上
三酸化硫黄	%	2.0 以下
遊離酸化カルシウム	%	1.0 以下
遊離けい素	%	0.4 以下
塩化物イオン	%	0.3 以下
強熱減量	%	4.0 以下
湿分	%	-
比表面積 (BET 法)	m <sup>2</sup> /g	15 以上
		15~35
活性度指数	7 日	95 以上
	28 日	105 以上
シリカフェームスラリーの固形分	%	表示値×0.96
		~ 表示値×1.04 <sup>b)</sup>
スラリーの乾燥質量の表示値との差異	%	2 以下

a) 粉体シリカフェームおよび粒体シリカフェームに適用する。

b) シリカフェームスラリーに適用する。

は、1990年代に用いられていた土木学会と日本建築学会の指針・ガイドライン<sup>11),12)</sup>などをもとに2000年に制定し、改正を進めてきたものである。JIS A 6207の規格値は、諸外国の規格値なども調査しつつ定めており、他国の規格に比べてやや規定項目の多い規格となっている。

#### 4. 高強度化を目的とした利用例

コンクリートの高強度化を目的としてシリカフェームを活用した事例は1990年代の中頃から増加し、写真-2に示すような超高層鉄筋コンクリート造住宅<sup>13)</sup>の高層化



写真-2 超高強度コンクリートを使用した超高層鉄筋コンクリート造住宅の例<sup>13)</sup>

表-2 設計基準強度 100 N/mm<sup>2</sup>のコンクリートの配(調)合の例<sup>13)</sup>

水結合材比 (%)	結合材* (kg/m <sup>3</sup> )	水 (kg/m <sup>3</sup> )	細骨材 (kg/m <sup>3</sup> )	粗骨材 (kg/m <sup>3</sup> )
21	738	155	648	878

スランブフロー 60 cm, 空気量 2%

\*普通ポルトランドセメント：スラグせこう系混和材：シリカフェーム=7：2：1 (質量比)

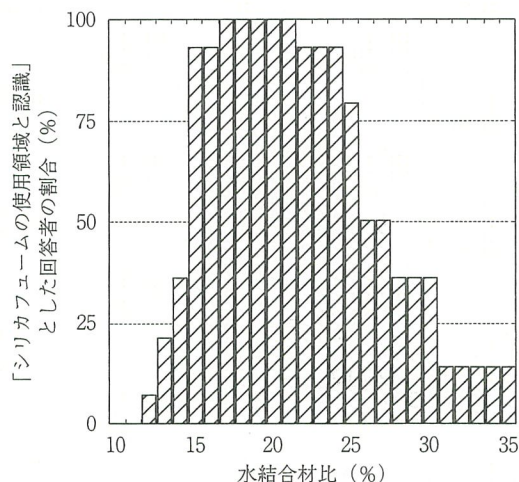


図-5 シリカフェームの使用領域に関するアンケート結果<sup>14)</sup>

や長スパン化に大きく貢献することとなった。この背景として、1990年代に性能が向上し、適用事例の増加した高性能 AE 減水剤を用いて、表-2のような水結合材比 20%程度のコンクリートが作れるようになったことなども大きく寄与した。シリカフェームや高性能 AE 減水剤といった技術を組み込んだ設計基準強度 100 N/mm<sup>2</sup>級のコンクリートは、適切な品質管理のもとで製造・施工すれば、従来から用いられてきたレディーミクストコンクリート工場の設備と建設現場の施工機器で製造・施工が可能であった。

2011年のJIS改正作業の一環として調査したシリカフェームの使用領域に関するアンケート結果<sup>14)</sup>を図-5に示す。このアンケートは、シリカフェームの供給・使用に携わる民間企業および大学などを含む16団体が回答してくれたもので、どのような水結合材比の範囲のコンクリートにシリカフェームを利用すると考えるのかを聞いたものである。アンケートの結果、過半数以上の回答者が認識しているシリカフェームの使用領域は、水結合材比 (W/B) として15~25%程度であることがわかった。水結合材比15%を下回ると回答者の数が減っているが、この領域はシリカフェームを使わないと認識しているわけではなく、そのような領域のコンクリートそのものを利用すると認識した方が少なかったためと解釈している。なお、このアンケート調査では、他の質問への



写真-3 UFCを使用した橋の例1



写真-4 UFCを使用した橋の例2

回答などから、シリカフェームを利用するコンクリートの配(調)合条件として、単位水量は150~160 kg/m<sup>3</sup>、単位粗骨材絶対容積は0.31~0.35 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>程度が一般的であることなどもわかっている。

一方、世界的にはシリカフェームを用いて圧縮強度が200 N/mm<sup>2</sup>を超えるようなUFCを製造する技術<sup>15)</sup>の研究が進み、日本国内でも10年以上前から使われるようになってきている。今から約10年前となる2004年の10月には土木学会から超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針(案)が示され、技術の普及を後押ししてきた。我が国におけるUFCの実施適用は写真-3や写真-4に示すような橋を中心に進んできたが<sup>16)</sup>、昨今では、羽田空港滑走路の棧橋部に床板として使われ<sup>17)</sup>、今後の展開が期待されている。

### 5. 塩化物イオンの浸透抑制を目的とした検討例

前述したように、我が国ではシリカフェームをコンクリートの高強度化を目的として用いることが多いが、耐久性向上にも効果があることはよく知られている。筆者らは、シリカフェームによる塩分浸透抵抗性の向上に関する一連の研究を行ってきた<sup>18)~20)</sup>。その結果、普通ポルトランドセメントに置換率4%でシリカフェームを混和すると、同一水結合材比で普通ポルトランドセメントのみを用いた配(調)合における塩化物イオン拡散係数の約半分程度、高炉セメントB種を用いた配(調)合同程度になることがわかり、シリカフェームが塩分浸透抵抗性の向上に効果があることを確認した。

#### 5.1 3成分系結合材の塩分浸透抵抗性

更なる塩分浸透抵抗性向上を目的として、高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを併用した3成分系結合材の効果について検討した。表-3は、用いたシリカフェームの化学成分である。表中のグレーの欄は、JIS A 6207の規定を満たしていないことを示している。なお、シリカフェームAは、塩化物イオン含有量のみJIS規格を満たしていないが、このシリカフェームを用いたコンクリートは、全ての項目でJIS規格を満足するシリカフェームを用いたコンクリートと同等の強度特性および塩分浸透抵抗性を示すことを実験により確かめている<sup>18)</sup>。他に用いた結合材は、少量混合成分を含まない研究用普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末4000である。

各結合材を用いたモルタル供試体を作製し、拡散セル法により塩化物イオン実効拡散係数を求めた。結果を図-6に示す。普通ポルトランドセメントのみの配(調)合に高炉スラグ微粉末を40%混和することで塩化物イオン実効拡散係数は1/2以下になっている。また、普通ポルトランドセメントにシリカフェームを4%混和した配(調)合は高炉スラグ混和とほぼ同程度か若干大きい程度の値となった。さらに、高炉スラグ微粉末とシリカフェームを併用した配(調)合は、高炉スラグ微粉末ある

いはシリカフェームを単独で混和した配(調)合と比較して塩化物イオン実効拡散係数が1/2程度まで低下している。このように、高炉スラグ微粉末とシリカフェームを併用することで、コンクリートに高い塩分浸透抵抗性を付与できることが確かめられた。

セメント硬化体中の塩化物イオンの移動は、空隙構造の影響に加え、細孔壁面の電荷の影響を受ける。一方、気体の拡散は、空隙構造の影響が支配的であると考えられる。そこで、酸素拡散係数と塩化物イオン実効拡散係数との関係について検討を行うことで、塩化物イオン実効拡散係数に及ぼす空隙構造の影響について検討した。図-7に、酸素拡散係数と塩化物イオン実効拡散係数の関係を示す。酸素拡散係数が小さいほど、塩化物イオン実効拡散係数が小さくなる傾向が見られた。このことから、高炉スラグ微粉末やシリカフェームの混和による塩化物イオン実効拡散係数低下は、硬化体の空隙構造の変

表-3 実験に用いたシリカフェームの化学成分

シリカフェームの種類	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	強熱減量 (%)	二酸化けい素 (%)	酸化マグネシウム (%)	三酸化硫黄 (%)	遊離酸化カルシウム (%)	塩化物イオン (%)
A	19.6	1.8	89.32	1.6未満	0.37	0.69	0.12
B	16.9	3.1	79.96	5.51	0.64	0.75	0.44
C	15.3	3.8	74.78	6.40	0.94	0.85	0.68
JIS規格	≥15	≤4.0	≥85.0	≤5.0	≤3.0	≤1.0	≤0.10

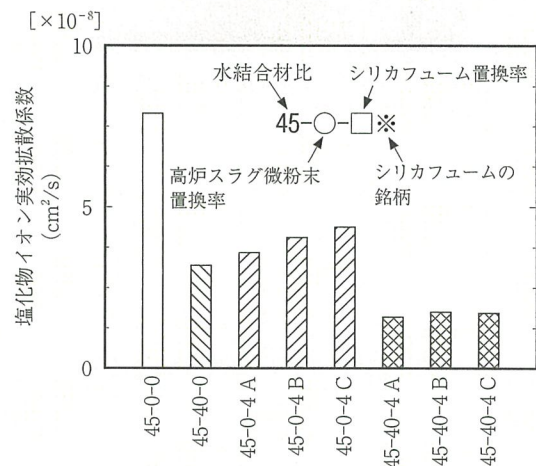


図-6 各種結合材を用いたモルタルの塩化物イオン拡散係数

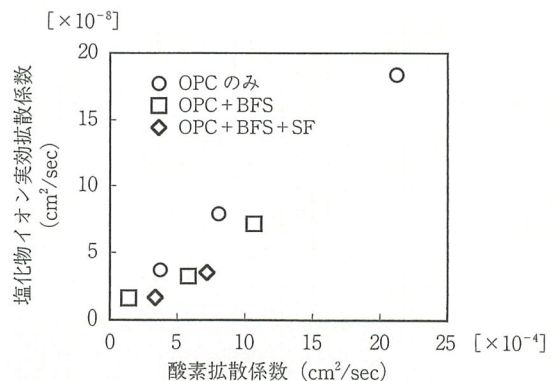


図-7 酸素拡散係数と塩化物イオン拡散係数の関係

化の影響が大きいものと考えられる<sup>21)</sup>。

図-8に、各配(調)合における細孔径分布の測定結果を示す。図より、普通ポルトランドセメントのみの配(調)合に対して、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を混和することで、累積細孔量が減少していることがわかる。このことから、高炉スラグ微粉末の混和による酸素拡散係数の低下は、空隙量の減少によるものと考えられる。一方で、高炉スラグ微粉末のみを混和した配(調)合よりも、高炉スラグ微粉末とシリカフュームを併用した配(調)合の累積細孔量は大きくなる傾向を示した<sup>21)</sup>。したがって、シリカフュームの混和による酸素拡散係数の低下は、空隙量の減少のみでは説明できない。そこで、以下の式で定義される酸素拡散における屈曲度を算出した<sup>22)</sup>。屈曲度は、様々な径を持つ細孔が並列に配置されたと考えた場合に理論的に計算される拡散係数(孔内有効拡散係数)と実測の酸素拡散係数の比である。各配(調)合の屈曲度を図-9に示す。図より、高炉スラグ微粉末とシリカフュームを併用すると、他の場合より屈曲度が大きくなることが確認された。このことから、塩化物イオン実効拡散係数低下は、シリカフュームの混和によって空隙構造の屈曲度が増加したことが原因であると考えられる。

$$D_{O_2} = \frac{1}{\tau_{O_2}^2} D$$

ここに、 $D_{O_2}$  : 酸素拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

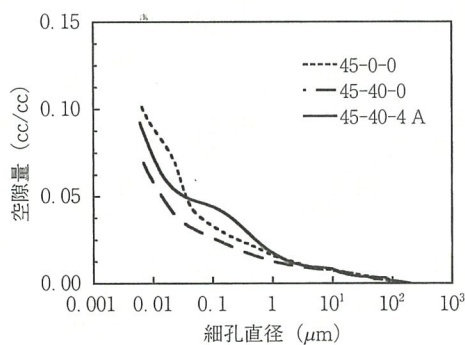


図-8 細孔径分布測定結果

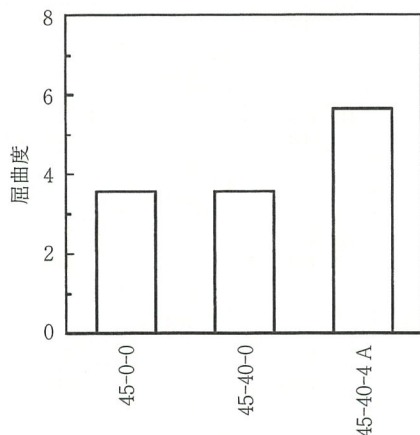


図-9 各配(調)合の酸素拡散における屈曲度

$\tau_{O_2}$  : 酸素拡散における屈曲度

$D$  : 孔内有効拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec)

## 5.2 塩分浸透抵抗性及び高炉スラグ微粉末の品質の影響

図-6より、シリカフュームを単独で混和した配(調)合(45-0-4 A, B, C)では、シリカフュームの品質が低下(SiO<sub>2</sub>含有量とBET比表面積が減少)すると拡散係数が若干増加する傾向があったが、高炉スラグとシリカフュームを併用した3成分系結合材(45-40-4 A, B, C)では、シリカフュームの種類の影響が小さかった。このように、現行のJIS規格を満たさないシリカフュームを用いても塩分浸透抵抗性が向上しており、資源の有効利用と低コストでの耐久性向上が図れる可能性がある。今後は、塩分浸透抵抗性の向上に効果のあるシリカフュームの品質の範囲を明確にしていく必要がある。

## 5.3 3成分系結合材を用いたコンクリートの実構造物への適用例

高炉スラグ微粉末とシリカフュームを併用した3成分系結合材を用いたコンクリートの塩分浸透抵抗性を確認するため、実構造物において検証を行った。

高炉セメントB種を用いた水結合材比60%のコンクリートにより建設された波返し擁壁の一部に、4%のシリカフュームを外割で添加したコンクリートを用いた(写真-5)。供用2年でコアを採取し、塩分浸透量を確認した。コアの表面からの全塩化物濃度分布を図-10に示す。表面付近が中性化しており、塩分濃縮が起こっているが、高炉セメントのみの配(調)合に比べシリカフュームを混和することで、実構造物においても塩化物の浸透

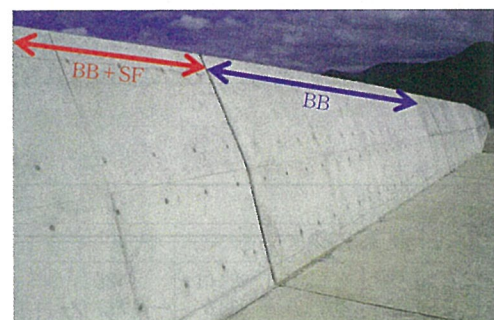


写真-5 波返し擁壁(新潟県佐渡市)

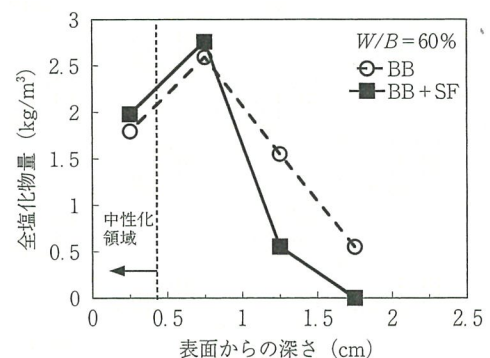


図-10 波返し擁壁の塩分濃度分布

を抑制する効果が得られることが確認できた。

## 6. おわりに

我が国で多くのコンクリート構造物にシリカフェウムが用いられるようになり、20年近くが経過した。この間、コンクリートを高強度化するためにシリカフェウムを利用するという点では世界的に見てもかなり技術の進んだ国となり、多くのノウハウも蓄積された。一方、塩化物イオンの浸透抑制を行う目的でシリカフェウムを利用するという点では世界に学ぶことも多く、国内のコンクリート構造物の耐久性能をより高くするため、今後も様々な研究を続けていく必要があると考えている。これからのコンクリート用シリカフェウムの様々な利用方法を検討し、コンクリート構造物の高性能化を目指したいと考えている。

### 参考文献

- 1) 日本建築学会：高強度コンクリートの技術の現状 (2009), p.21, 2009. 10
- 2) 土木学会：超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針 (案), p.1, 2004. 9
- 3) 土木学会：吹付けコンクリート指針 (案) [補修・補強編], pp.41~42, 2005. 7
- 4) 例えば, C. Ozyildirim : Concrete Bridge-Deck Overlays Containing Silica Fume, 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, pp.1287-1302, 1992
- 5) 例えば, M. D. Luther, W. Halczak : Long-Term Performance of Silica Fume Concrete in the Exposed to Abrasion-Erosion or Cavitation - With 10-Year Results for Kinzua Dam and Los Angeles River, 5th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, pp.863-884, 1995
- 6) 笠井芳夫・坂井悦郎：新セメント・コンクリート用混和材料, pp.67~77, 技術書院, 2007. 1
- 7) 鳴瀬浩康・長瀧重義・五味秀明・陣内 浩：JIS A 6207「コンク

- リート用シリカフェウム」の規格改正, コンクリート工学, Vol.49, No.12, pp.10~16, 2011. 12
- 8) 米澤敏男・柳橋邦生・池尾陽作・朝倉悦郎：高強度コンクリート中でのシリカフェウムの分散状態の研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.69~74, 1993
- 9) 長瀧重義・米倉亜州夫：シリカフェウムとコンクリート, コンクリート工学, Vol.23, No.5, pp.5~15, 1985. 5
- 10) 陣内 浩・早川光敬・廣島明男・久保田賢・石崎元嗣・米道修：シリカフェウムの品質が高強度コンクリートの施工性と構造物コンクリート強度に及ぼす影響, 日本建築学会技術報告集, 第18号, pp.1~6, 2003. 12
- 11) 土木学会：シリカフェウムを用いたコンクリートの設計・施工指針 (案), 1995. 10
- 12) 日本建築学会：シリカフェウムを用いたコンクリートの調査設計・施工ガイドライン, 1996. 1
- 13) 陣内 浩・小室 努・黒岩秀介・並木 哲：コンクリート施工・限界への挑戦 超高層化, セメント・コンクリート, No.700, pp.40~51, 2005. 6
- 14) JIS A 6207「コンクリート用シリカフェウム」解説, 2011
- 15) Pierre Claude, Pierre Richard : The Pedestrian/Bikeway Bridge Sherbrooke, 4th International Symposium on Utilization of High Strength/High Performance Concrete, pp.1399-1406, 1996
- 16) 武者浩透・大島邦裕・細谷 学・稲原英彦：UFCを用いたPC歩道橋の事例とその特徴, プレストレストコンクリート, Vol.49, No.6, pp.48~56, 2007. 11
- 17) 武者浩透・大竹明朗・横井謙二・野口孝俊：高耐荷 UFC 床板構造と量産化システムの開発, コンクリート工学, Vol.48, No.11, pp.28~35, 2010. 11
- 18) 嶋 毅・佐伯竜彦・吉澤啓典・山本佳城：シリカフェウムコンクリートの塩分浸透抵抗性, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.414~420, 2009
- 19) 川原真一・嶋 毅・須田裕哉・佐伯竜彦：シリカフェウムコンクリートの塩化物イオン拡散性状および固定化特性, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.354~361, \*2010
- 20) 川原真一・佐伯竜彦・嶋 毅・吉澤啓典：シリカフェウムコンクリートの塩分浸透抵抗性及び鋼材腐食に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.360~367, 2011
- 21) 真島耕平・川原真一・菊地道生・佐伯竜彦：高炉スラグ微粉末およびシリカフェウムを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.452~458, 2012. 12
- 22) 菊地道生・須田裕哉・佐伯竜彦：酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.346~353, 2010

## 《図書案内》

# コンクリート技術の要点'13

[本文]

第1章 総説・第2章 コンクリート用材料・第3章 コンクリートの性質・第4章 コンクリートの耐久性・第5章 コンクリートの配(調)合設計・第6章 コンクリートの製造・品質管理および検査・第7章 コンクリートの施工・第8章 特殊なコンクリート・第9章 コンクリート構造の設計

[資料編]

第1章 新材料・第2章 耐久性・第3章 配(調)合設計について・第4章 コンクリートに関わる環境問題

[付録] 練習問題

B5判・409ページ (2013年刊行) / 定価8640円 (税込), 会員特価7776円 (税込) / 送料410円

●申込先：公益社団法人 日本コンクリート工学会「書籍販売」係

〒102-0083 東京都千代田区麹町1-7 相互半蔵門ビル12階 / 電話 (03) 3263-1573