超微粒子シリカフュームのコンクリートへの利用

Use of Condensed Silica Fume in Concrete

米 倉 亜 州 夫*
Asuo YONEKURA

Key Words : Concrete, Condensed Silica Fume, Fine Particle, Silica Fume,
Pore Structure

1. はじめに

シリカフュームは、フェロシリコン*1)やフェロシリコン合金の製造時に発生する廃ガスを集塵することによって得られる超微粒子の産業副産物であるが、フェロシリコン等を製造するのに大量の電力を必要とするため、フライアッシュや高炉スラグ微粉末等のように大量かつ安価に供給されるというものではない。しかし、シリカフュームをコンクリートに混和した場合、材料分離に対する抵抗性、強度発現性、水密性、耐久性等が著しく改善できることが明らかにされるにつれて¹⁻⁵⁾、シリカフュームの需要が急速に拡大しつつある。

シリカフュームを用いたコンクリートの研究は、1970年代からノルウェー、デンマーク等で始められたが、現在では世界各国で行われており、国際会議が

1983年にカナダ⁶⁾で、1986年にはスペイン⁷⁾で開催されており、貴重な研究成果が報告されている^{8,9)}。また1989年6月にも、ノルウェーで第3回国際会議が開催される予定である。我が国でも、この10年程の間に多数の研究発表がなされている。

2. シリカフューム

2.1 製造方法および生産量

シリコンやフェロシリコンは、原料としてのけい石、高純度の石英および鉄くずと、還元剤としてのカーボン電極および石炭を電気炉で2000℃に近い高温まで上昇させて製造されるが、この際発生する中間生成物としてのSiOがガス化して一部が空中に飛散し、排気ダクトの中で酸化され、SiO₂として集塵機で回収される^{10,11)}。そのため、SiO₂を主成分とする超微粒子で完全に球形のものが得られるが、これがシリカフュームである。

世界の生産量は1981年度で約100万トンと推定されているが^{1,3)}、主な生産国は、アメリカ、ソ連、安価な水力発電による電力が豊富に得られるノルウェーやカナダである。我が国は電力が高価であるため、1983年の生産量は約3万トンで、今後、量的な伸びはあまり期待できない。現に、ノルウェー等からの輸入が増大しつつある。

2.2 シリカフュームの物理的性質および化学成分

(1)色 灰色であるが、炭素含有量によって、白色系のものから黒色系のものまでである。水を加えると粉末のときより相当黒くなるが、硬化したコンクリートの色は、シリカフューム無混入の場合よりやや青黒い程度で大差ない。

(2)比重およびかさ密度 比重は2.1~2.2程度の

平成元年2月13日受付

* 広島大学工学部第4類 (〒724 広島市西条町下見)

TEL 0824-22-7111 内線3824

〈著 者 紹 介〉

昭和42年広島大学大学院工学研究科修了後1年間阪神高速道路公団勤務。昭和43~49年広島大学助手

昭和50~53年東京工業大学助手を経て昭和53年4月より、広島大学講師、昭和57年より広島大学助教授、工学博士。

専門：コンクリート工学(土木工学)

コンクリートの乾燥収縮およびクリープ、シリカフュームや高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート、流動コンクリートの研究。鉄筋コンクリートおよびプレストレストコンクリートのねじり強さの研究等を行っている。

*1) フェロシリコン(ferrosilicon)：けい素鉄のことで鉄とけい素の合金で脆く、銀白色の光沢を示す。鑄鉄や製鋼における脱酸剤として広く使われている。パネなど硬くて強いけい素鋼の原料として不可欠である。

ものが多い。かさ密度は $250 \sim 300 \text{ kg/m}^3$ であり¹⁾、普通ポルトランドセメントの約 1200 kg/m^3 と比較して著しく小さい。したがって、輸送時に多くの容積を必要とし、不経済になる。そこで、顆粒状にしたり、水を加えてスラリー状にして運搬する方法も一部で採用されている。

(3) 粉末度 シリカフュームは、図1に示すように、球形の超微粒子で、図2に示すように、粒の大きさは $1 \mu\text{m}$ 以下で、質量中位径は $0.1 \mu\text{m}$ 程度であり¹⁾、比表面積は、窒素吸着法による値では $15,000 \sim 25,000 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、平均的には約 $20,000 \text{ m}^2/\text{kg}$ で¹⁾、たばこの煙(比表面積約 $10,000 \text{ m}^2/\text{kg}$)より細かい¹⁾。普通ポルトランドセメントの場合は、粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、質量中位径が $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 、比表面積が $300 \sim 400 \text{ m}^2/\text{kg}$ (ブレン値)であるので、シリカフュームがいかに超微粒子であるかが分かる。

図1 シリカフュームの電子顕微鏡透過写真⁵⁾

図2 シリカフュームの粒度分布¹⁾

表1 シリカフュームの化学成分²⁾ (単位: %)

化学 成分	オ ー リ ス ト	アメリカと カナダ15工場		ノルウェーの工場の 代 表 的 値		規格値*
		最小値	最大値	フェロ シリコン	シリコン メタル	
SiO ₂	88.60	63.30	96.00	86~92	94~98	87~94
Al ₂ O ₃	2.44	0.10	5.45	0.2~0.6	0.10~0.40	0.6~1.4
Fe ₂ O ₃	2.56	0.10	12.20	0.1~1.0	0.02~0.15	0.5~2.0
C	3.00	1.75	10.00	0.8~3.0	0.2~2.0	0.8~2.0

*ノルウェーNorcem社で市販されている製品

(4) 化学成分 表1に示すように、シリカフュームの化学成分は、使用する原料、主製品の種類、国によって、また製造方法によって種々に変化する。しかし、化学成分の大部分を占めるSiO₂は非晶質のものがほとんどであるが¹⁰⁾、非晶質のSiO₂はアルカリ溶液中で可溶性となり、このSiO₂が多いものほど反応性が高くなる。

3. シリカフュームを用いたコンクリートの特性

3.1 フレッシュコンクリート(まだ固まらないコンクリート)の性質

(1) 単位水量および流動性 図3に示すように、シリカフュームをセメントの一部と置換して高性能減水剤(コンクリートの流動性を著しく大きくする混和剤)を使用しない場合、所要の流動性を得るに必要な単位水量はシリカフューム置換率を増大させるほど大きくしなければならないが、高性能減水剤を使用すれば、単位水量の増大をほとんど防止できる¹³⁾。したがって、シリカフュームを用いる場合には、高性能減水剤との併用が不可欠である。Bache¹²⁾は、水セメント比(W/C:重量比) 0.13~0.18のモルタルに大量の高性能減水剤を用いて練り混ぜた場合、モルタルはパサパサで乾燥したように見えるが、これに乾燥したシリカフュームをセメント重量の25%加えて再攪拌すると、数分の練り混ぜ時間で粘性流体状のモルタルが得られ、少し振動を加えながら流し込むと容易に締固めることができることを報告している。これは、図4に示されるように、シリカフュームがセメント粒子の間に入り込んでボールベアリングの作用をすることや、セメント粒子で囲まれて水で満たされた空隙に、シリカフュームの超微粒子が侵入して空隙を充填し、水を追い出すために生じると考えられている¹⁴⁾。このような性質を、高密度充填性も含めてマイクロフィラー効果と称

図3 シリカフューム使用による単位水量の増加¹⁾

図4 まだ固まらないコンクリート中のペースト構造¹²⁾

している。水結合材比 $W/(C+Si)$ (コンクリート 1 m^3 当りの単位水量、単位セメント量および単位シリカフュームの重量を各々 W, C および Si で表示)が0.3以上程度の場合は図3に示すようにシリカフューム置換率の増大に伴って流動性が小さくなるので水量を増大させる必要があったが、 $W/(C+S)$ が0.2程度以下の場合、高性能減水剤を多量混入しただけでは流動性が得られないのに、これに超微粒子を多量混入することにより流動性が逆に大きくなるということは驚異に値することである。荻原¹⁵⁾は、図5に示すように、粒径の大きさによってマイクロファイラ効果は異なるか否かについて、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を粉砕分級して、種々の粒径のものを製造し、モルタルとした場合の流動性をシリカフュームの場合と比較している。ここで、テーブルフローとは、モルタルの流動性を示す一つの指標で、フローテーブル上でコーンにモルタルを詰め、コーンを取り去った後に、テーブルに打撃を15回加えたときのモルタルのひろがり(直径)であり、値が大きいほどやわらかいことを示す。粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のものとセメントとを1:4の割合で用いたモルタルは、チキソトロピックな性質を示し、低水セメント比の場合でも、粒径が小さいほど流動性

図5 DSP モルタルの流動性に及ぼす超微粉の影響¹⁵⁾

は向上する。しかし、数 μm の粒子をセメントと組み合わせる場合には、水結合材比が小さい場合には、流動性は改善されず、ダイラタンシーな流動特性を示し、低水結合材比ではミキサーでの練り混ぜが困難になると述べている。

(2) 空気量 寒冷地におけるコンクリートの凍結・融解のくり返しによるコンクリートの劣化を防ぐため、またはコンクリートの流動性を増大させるために AE 剤(Air Entraining Agent)という混和剤を用いて微細な空気泡をコンクリート中に連行する。これがコンクリートの空気量であるが、シリカフュームは、比表面積が著しく大きいこと、未燃の炭素を含有していることなどのため、空気がコンクリート中に連行されにくい。所要の空気量を得るためには、通常のコンクリートの場合に比べ、シリカフューム置換率が20%で、単位水量を増大させずに高性能減水剤によってスランプ^{*2)}を一定にしたコンクリートでは、AE剤の使用量が4~5倍に達したという報告がある¹⁾。

(3) ブリージング、材料分離抵抗性、施工性 コンクリートは、水、セメント、砂、砂利等を混合したものであるから、コンクリート打込み後比重の小さい水は上方向に浮きあがろうとする性質があり、このようにしてコンクリート上面にできた水をブリージング水、このような現象をブリージングと称し、材料分離の一つと考えられている。ブリージングによって、コンクリートの強度低下、透水性の増大、耐久性の低下、沈下ひびわれの発生等、悪影響を生じることが多いが、シリカフュームをセメントの一部と置換することによって、この置換率が高いほど、ブリージングは著しく減少し、置換率が10%以上ではほとんど生じなくなる¹⁶⁾。また、砂・砂利等の材料分離もほとんど生

*2) スランプ：コンクリートのコンシステンシーの測定方法の一つで、スランプ試験において、図*1に示すコーンにコンクリートを3層につめ、コーンを静かに引き上げたとき、コンクリート頂面のさがりをスランプと称し、スランプが大きいほどやわらかいことを示す。コンクリートに変形を起こさせる力(自重)と、コンクリートの変形に対する抵抗力とがつり合ったときに静止する。レオロジーの降伏値に相当する。

図*1 コンクリートのスランプ試験方法

じない。これは、シリカフューム置換率が增大すると粘性が著しく増大することと、セメント粒子間に存在するシリカフュームの粒子と、水とセメントとの水和反応によって生じた水酸化カルシウムとがきわめて短時間に反応して、水和生成物であるゲル層を作り、このゲル層がブリージング水の移動を抑制することによってと言われている¹⁷⁾。置換率が20～30%にもなると、水道水を直接コンクリートに当てても分離しにくいので、水中コンクリートとして利用することも可能である。

シリカフュームコンクリートは粘性が高いため、締固めを十分行わないと、大きな空隙が残留しやすい。バイブレータによって、過振動気味に締固めをしても、材料分離はほとんど生じない。また、表面がベタベタしているので、型わくバイブレータで振動させながら表面仕上げをするとよい。炭素繊維コンクリートにおいては、繊維がコンクリート中で分散しにくく、繊維の固まりであるファイバボールが生じやすいが、シリカフュームを10～20%置換することによって、ファイバボールの発生を抑制し、炭素繊維を均一に分散させることができる。

3.2 水和および水和熱

シリカフュームのポズラン反応性（セメントと水との水和生成物である水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と徐々に化合し、シリケート水和物 C-S-H を生成する反応）は、フライアッシュよりも高く、強度発現への寄与が大きい¹¹⁾。シリカフュームは、その一部が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に5～15分というごく短時間に溶解し、シリカフューム粒子の表面にシリカ(SiO_2)に富むゲル層を析出し、このゲル層は塊状になり、 C-S-H を生成する^{18,19)}。この C-S-H は非常に緻密であり、骨材との付着も良く、強度発現に寄与する。

シリカフュームを添加した場合の水和熱は、普通ポルトランドセメントの場合より、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末等の場合と同様、減少する。しかし、リグニンスルホン酸塩の減水剤を用いた場合、図6に示すように、シリカフュームを混入した場合のほうが水和初期の発熱が促進されている²⁰⁾。

3.3 硬化したコンクリートの性質

(1) 細孔構造 セメントペーストの細孔構造は硬化体の諸性状に大きな影響を及ぼすので、シリカフュームを用いた場合の細孔構造について、まず第一に述べ、その後で硬化コンクリートの性質について述べる。図7に示すように、Mehta²¹⁾は、水銀圧入法により細孔径分布を測定している。曲線の傾きが大きい所ほど、

図6 水和発生熱速度曲線²⁰⁾

図7 水銀圧入法によるペースト細孔径分布²¹⁾

その細孔径の空隙が多いことを示し、圧入される水銀量が多いほど細孔容積が大きいことを示す。シリカフュームを混入すると、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の大きな細孔径の量が少なく、微小な細孔が多くなることがわかる。

図8は、養生条件（ 20°C 水中、 70°C の蒸気中、または $120\sim 180^\circ\text{C}$ の高温高圧蒸気中に、表記の時間セメントペーストを静置していた場合）の相違がシリカフュームを混入したセメントペーストの細孔容積に及ぼす影響について示している²²⁾。半径 $75\sim 75,000\text{\AA}$ の細孔量は、養生温度が 20°C の場合、シリカフューム混入量が多く、標準養生材令（ 20°C 水中に静置しておく時間）の長いもののほど小さい。また高温高圧蒸気養生（オートクレーブ養生）した場合、シリカフューム無混入の場合、細孔量が多くなり、オートクレーブ養生温度上昇に伴って増加するのに対し、シリカフューム混

図8 養生条件の相違による細孔容積の変化²²⁾

入の場合は、細孔量が小さく、養生温度による差も小さくなっており、組織の粗大化はほとんど起こっていない。同様な結果は長滝ら^{3,23)}も得ている。

(2) 圧縮強度 図9は、モルタルの圧縮強度とシリカフュームのセメントに対する置換率、材令および養生条件との関係を示している^{3,23)}。置換率30%までは置換率が增大するほど圧縮強度は増大し、標準養生(20°C水中)した場合、置換率15~30%、材令28日で100 MPaに達している。置換率30%で80°Cで蒸気養生した場合の圧縮強度は材令1日で100 MPaが得られ、シリカフューム無混入の場合の約2倍となっている。また、オートクレーブ養生した場合のシリカフュームモルタルの圧縮強度はオートクレーブ養生直後、シリカフューム無混入の場合の約1.4倍の140 MPaが得ら

れている。このような結果となったのは図8からも明らかのように、シリカフュームを混入することにより細孔容積が小さくなり、緻密になるためである。またBache¹²⁾は、図4に示すように、シリカフュームと高性能減水剤を用い、水結合材比が0.13~0.18の場合、マイクロファイラー効果によって、シリカフュームがセメント粒子間を充填するため緻密な組織となって120~270 MPaの圧縮強度が得られたと報告している。養ら¹⁵⁾も、強度に及ぼす超微粒子の効果および微細組織について詳細な検討を行っている。

(3) ヤング係数、乾燥収縮およびクリープ シリカフュームコンクリートのヤング係数は、シリカ無混入の場合と比べ流動性が悪いいため、一般にセメントペースト量が多くなり、その分変形しやすくなるため多少小さい³⁾。コンクリートの乾燥収縮はひびわれの原因となるため耐久性上問題となるが、シリカフューム

図10 各種水セメント比のコンクリートの乾燥収縮と単位ペースト量との関係²⁵⁾

図9 シリカフューム置換率とモルタルの圧縮強度との関係^{3,23)}

コンクリートの乾燥収縮は、図 10 に示すように、無混入の場合よりコンクリート 1m³ 当りのセメントペースト量が多いにもかかわらず、同一水結合材比において小さくなっている。シリカフュームを混入することにより、同一水結合材比において、細孔容積が減少するとともに微細な細孔の割合が多くなり、強度も増大する。そのため、毛細管張力は大きくなり、収縮力は増大するので、この点からは収縮しやすいということになるが、同時に、組織が緻密になるほど強度も増大するため、この面からは変形しにくいということになり、毛細管張力の増大ほどには収縮は増大しない³⁾。すなわち、乾燥収縮は収縮力の大きさと変形のしやすさの程度との両者の兼ね合いによって決まる。クリープは、図 11 に示すように、シリカフュームを混入した場合のほうが、同一圧縮強度において、空中で乾燥した場合大きく、水中環境下では、無混入の場合と同程度である。乾燥した場合、応力以外に毛細管張力による応力が作用しているのに、この応力の大きさを明確に知ることが困難であるため、無視して単位応力当りのクリープ(単位クリープ)を計算している。そのため、毛細管張力の発生が大きいシリカフュームコンクリートの場合、クリープが大きいという結果になる。

(4) 水密性および透気性 コンクリートの水密性は、シリカフュームを混入することにより著しく改善され、特に GjØrv²⁷⁾ は、貧配合の場合に効果が大きいと報告している。また長滝²⁸⁾ はコンクリートの透気性に関し、図 12 に示すように、シリカフューム置換率が増大するほど透気係数は小さくなると報告している。

(5) 耐久性 寒冷地における凍結・融解のくり返しに対する抵抗性である耐凍害性に関する研究は比較的多い。しかし、シリカフュームを混入することにより耐凍害性は改善されるとするものと^{2,27)}、シリカフューム置換率が 20~30% になると著しく低下するとするものがある^{1,29)}。大和²⁹⁾ は、図 13 に示すように、置換率 20~30% においては、空気量 4%、水セメント比 $W/C=0.5$ の AE コンクリートでさえ耐凍害性が低下したと述べている。しかし、 $W/C=0.25$ の場合は、シリカフューム混入の有無に関係なく、non-AE コンクリートでさえ良好な耐凍害性を示したと報告している。したがって、シリカフュームコンクリートの耐凍害性を確保するためには、空気量を無混入コンクリートの場合より幾分多くした AE コンクリートとすることが必要と思われる。

(6) アルカリ骨材反応抑制効果 アルカリ骨材反応は、ある種の反応性骨材(碎石)とセメントとが反応

図 11 単位クリープと圧縮強度との関係²⁵⁾

図 12 透気係数に及ぼすシリカフューム置換率の影響²⁸⁾

図 13 凍結融解試験結果²⁹⁾

し、膨張することによって、コンクリートに膨張ひびわれを発生させるので最近社会的にも問題となっているが、アイスランドでは、シリカフューム置換率 5% で、アルカリ・シリカ反応(アルカリ骨材反応の一種)によるコンクリート構造物の劣化の問題がほとんどなくなったとしているが、川村³⁰⁾ は、ある種の骨材では、シリカフューム置換率が 5~10% の場合、かえって膨張量が無混入の場合より増大することがあること

図 14 チャートモルタルの各種混和材による膨張抑制効果³¹⁾

を報告している。森野³¹⁾も、図 14 に示すようにシリカフュームに限らず他の混和材を用いた場合も、5%程度の置換率では、かえって膨張量が増大しうることがあるが、20%程度以上置換することによって、膨張量を大幅に低減できると述べている。

4. 用 途

シリカフュームは、コンクリートの高強度化、耐久性の向上、アルカリ骨材反応の抑制、ブリージングの減少、分離低減、繊維分散の促進等、多くの点でコンクリートの品質改善に役立つと期待されるため、広い分野で活用されるようになってきている。コンクリート構造物への使用例としては、北海油田の石油掘削リグ、高層ビル、橋、河川水路、鋼繊維吹き付けコンクリート等がある³⁾。

5. おわりに

この度、粉体工学会よりシリカフュームのコンクリートへの利用について解説記事を書くようにとの依頼を受け、光栄に思うとともに、粉体に対する知識があまりない状態で独断と偏見を述べることになるのではないかと抵抗を感じた。御批評、御教示を賜るとともに、いくらかでも参考にしていただければ幸いである。

最後に、参考にさせていただいた多くの資料の研究者各位に厚く御礼申し上げる。

参 考 文 献

- 1) Malhotra, V. M. and G. G. Garette : Silica Fume Concrete — Properties, Applications and Limitations, Concrete International, 5, No. 5, pp. 40~46, May (1983)
- 2) Jahren, P. : Use of Silica Fume in Concrete, Fly Ash, Silica Fume, Slag & Other Mineral By-Products in Concrete, ACI, SP-79, pp. 625~542 (1983)
- 3) 長滝重義・米倉亜州夫 : シリカフュームとコンクリート, コンクリート工学, 23, No. 5, pp. 5~15, May (1985)
- 4) 小林正几・笠井芳夫 : シリカフューム, セメント・コンクリート用混和材料, pp. 101~119, 技術書院(1986)
- 5) Malhotra, V. M., V. S. Ramachandran, R. F. Feldman and Pierre-Claude Aitcin : Condensed Silica Fume in Concrete, CRC PRESS (1988)
- 6) 河野 清 : 産業副産物の利用に関する国際会議より — シリカフュームを中心に, セメント・コンクリート, No. 447, pp. 52~58 (1984)
- 7) 河野 清 : フライアッシュ, シリカフューム, スラグなどのコンクリートへの利用に関する第 2 回国際会議の概要, セメント・コンクリート, No. 474, pp. 58~65 (1986)
- 8) Malhotra, V. M. Edit. : Fly Ash, Silica Fume, Slag & Other Mineral By-Products in Concrete, ACI, SP-79, Vol. I, II (1983)
- 9) Malhotra, V. M. Edit. : Fly Ash, Silica Fume, Slag & Other Mineral By-Products in Concrete, ACI, SP-91 (1986)
- 10) 内川 浩 : 混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混和材の効果, セメント・コンクリート, No. 483, pp. 15~23 (1987)
- 11) セメント協会海洋開発専門委員会 : シリカフュームを用いたコンクリートに関する調査報告, M-2, (1986)
- 12) Bache, H. H. : Densified Cement/Ultra-Fine Particle — Based Materials, presented at the Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ottawa, Canada (June 1981)
- 13) Sellevold, E. J. and F. F. Radjy : Condensed Silica Fume (Microsilica) in Concrete ; Water Demand and Strength Development, ACI, SP-79, Vol. II, pp. 677~694 (1983)
- 14) 佐藤 健 : セメント・混和材, 特集 : 先端技術とコンクリート技術, コンクリート工学, 24, No. 3, pp. 10~14 (1986)
- 15) 蓑 巖, 芦田公伸, 坂井悦郎 : 超微粉を用いた高強度セメントの硬化と破壊, セメント・コンクリート, No. 495, pp. 20~24 (May 1988)
- 16) Bürge, T. A. : High Strength Lightweight Concrete with Condensed Silica Fume, ACI, SP-79, pp. 731~745 (1983)
- 17) Mehta, P. K. : Pozzolanic and Cementitious By-products as Mineral Admixture for Concrete — A Critical Review, ACI, SP-79, p. 43 (1983)
- 18) 内川 浩 : 混合セメントの水和および構造形成に及ぼ

- す混合材の効果(その2), セメント・コンクリート, No. 484 (1987)
- 19) Grutzeck, M. W., S. Atkinson and D. M. Roy : Mechanism of Hydration of Condensed Silica Fume in Calcium Hydroxide Solutions, ACI, SP-79, pp. 643~664 (1983)
- 20) I. Meland : Influence of Condensed Silica Fume and Fly Ash on the Heat Evolution in Cement Pastes, ACI, SP-79, pp. 665~676 (1983)
- 21) Mehta, P. K. and ϕ . E. Gj ϕ rv : Properties of Portland Cement Concrete Containing Fly Ash and Condensed Silica Fume, Cement and Concrete Research, **12**, pp. 587~595 (1982)
- 22) 小野啓一・浅賀喜与志・大門正機 : シリカフュームを含むセメントペースト硬化体の細孔構造と乾燥収縮, セメント技術年報, **40**, pp. 63~66 (1986)
- 23) 長滝重義・米倉亜州夫・横田 弘 : 高温養生したコンクリートの力学的性状に及ぼす活性シリカの効果, セメント・コンクリート, No. 387, pp. 8~15 (1979)
- 24) 芦田公伸・養 蔵・伏井康人・坂井悦郎 : 超微粉を用いた高強度セメントの硬化と破壊機構, コンクリート工学年次論文報告集, **9**, No. 1, pp. 39~44 (1987)
- 25) 米倉亜州夫・伊藤祐二 : 活性シリカを用いたコンクリートの乾燥収縮およびクリープに関する研究, 第4回コンクリート工学年次講演論文集, pp. 205~208 (1982)
- 26) 長滝重義・米倉亜州夫 : コンクリートの乾燥収縮およびクリープの機構に関する考察, コンクリート工学, **20**, No. 12, pp. 85~95 (1982)
- 27) Gj ϕ rv, ϕ . E. : Durability of Concrete Containing Condensed Silica Fume, ACI, SP-79, Vol. II, pp. 695~708 (1983)
- 28) Nagataki, S. and I. Ujike : Air Permeability of Concretes Mixed with Fly Ash and Condensed Silica Fume, ACI, SP-91, pp. 1049~1068 (1986)
- 29) 添田政司・江本幸雄・辰本朋子・大和竹史 : コンクリートの諸性質に及ぼすシリカフュームの影響, 第7回コンクリート工学年次講演論文集, pp. 205~208 (1985)
- 30) 川村満紀・竹本邦夫・榎場重正 : シリカフュームのアルカリ・シリカ膨張に及ぼす影響, セメント・コンクリート, No. 469, pp. 29~35 (1986)
- 31) 森野奎二・柴田国久・岩月栄治 : シリカフューム, 高炉スラグ粉末のAAR膨張抑制効果について, コンクリート工学年次論文集, **9**, No. 1, pp. 81~86 (1987)

粉 体 風 物 誌

(28)

トルコの火薬袋

図はトルコ・イスタンブールのトプ・カプ宮殿博物館の火薬袋を示す。このような入れ物に入れて腰に着けたものと思われる。

1966年, ノーベルによりニトログリセリンをけい藻土に吸収させると安全化できることを発見し, ダイナマイトが発明され, 高性能火薬の製造工業が急速に発達した。19世紀末にフェノールのニトロ化で得られるピクリン酸が強力な爆薬となることが発見された。日本では“下瀬火薬”の名でつくられ, 1905年の日本海海戦の戦勝の原因となった。第1次世界大戦, 第2次世界大戦でも主としてTNTとピクリン酸が用いられ, ノーベルの意志とは逆についに原子爆弾まで作られる破目に陥った。

トプ・カプ宮殿博物館の銃と火薬袋

(奥田 聡)