

武田 穰(新日本製鐵(株)大分製鐵所設備部副部長)

山崎 雅弘(新日本製鐵(株)大分製鐵所工建課長)

正会員 ○今野美千雄(新日本製鐵(株)大分製鐵所)

1. まえがき

鉄鋼業に於いて鉄鉄を製造する際に同時に生成される高炉スラグは、その冷却方法により種々の特長を持つたスラグの製造が可能である。一般的には冷却方法により徐冷スラグ、急冷スラグ(水砕スラグ)に大別され主な用途として、徐冷スラグは道路路盤材、コンクリート骨材にも、水砕スラグは高炉セメント原料に利用される。これら高炉スラグの特長はスラグが水と接触するか又はアルカリ刺激を受ける事により、スラグ中のCaO、SiO₂、Al₂O₃を溶出し凝固硬化する性質を有する。(この性質を潜在水硬性とシラ)水砕スラグの場合溶融状態のスラグを水で急冷するため結晶化する時間的余裕がなく非晶質(ガラス質)となり結晶化エネルギーを内包しているため水硬性が大きく又、徐冷スラグはほとんどが結晶質であるが一部非晶質を含んでいるため水硬性を有する。この性質を最大限に利用したものが水砕スラグでは高炉セメントであり、徐冷スラグでは水硬性調整スラグ砕石路盤材である。以上の様に高炉スラグの特長は大小の差はあるが潜在水硬性を有していることとあり、スラグを主体に潜在水硬性エネルギーを最大限に発揮させ、簡便且つ経済的で実用性の高い、一般セメントコンクリートに匹敵するクリンカーレス粗粒子セメントによる硬化体の製造が可能であり現在開発試験中である。この硬化体は一般セメントコンクリートと化学成分及び鉱物組成、水和反応後の構成化合物は全く違うものであり、カルシウムサルホアルミネート(エトリンガイト)及びカルシウムシリケート系の結晶による硬化体である。硬化体は、水砕スラグ、徐冷スラグ、消石灰、ニ水セッコウからなり、強度発現は、水砕スラグと徐冷スラグを最密充填粒度とし、さらに水砕スラグの潜在水硬性を促進するため、アルカリ刺激剤として消石灰を又、硬化促進剤としてニ水セッコウを適量添加することによりスラグから溶出しCaO、Al₂O₃、SiO₂、とセッコウとの水和反応で若干のC-S-H系水和物を含むC-A-S-H系水和物が主体であり、これらの空隙にSiO₂、Al₂O₃が主体となり超微細なゲルが生成され、エトリンガイトでゲル沈澱物を橋絡し、エトリンガイトによる膨脹を起すことのない超微細な硬化体となる。開発試験は、一般コンクリートでのセメントの役割をする部分に、当硬化体では、従来のセメント粒子に比して粗粒子(ブレン値1000^{cm²}程度)の水砕スラグ、消石灰、ニ水セッコウ、を組合せクリンカーレス粗粒子セメント(以下C. L. Cementと略称する)開発試験と、これに粗骨材として徐冷スラグを混合したコンクリート試験からなる。これらの試験内容及び結果について報告する。

2. C. L. Cementの開発試験

一般コンクリートで、セメントの役割をする部分は当硬化体では水砕スラグをロッドミルにて粗粉砕(100^μm以下(ブレン値約1000^{cm²}))とし、これに硬化促進剤としてニ水セッコウ及びアルカリ刺激剤として消石灰を加えたC. L. Cementとする。試験材の様子は下記の示す通りである。

水砕スラグ・・・大分製鐵所産スラグをロッドミル粉砕0.5^{mm}以下を使用、化学成分表一に示す。

表一 水砕スラグ化学成分(%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	S
34.0	13.8	41.8	7.1	0.48	0.40	1.0

消石灰・・・JIS R 9001工業用消石灰

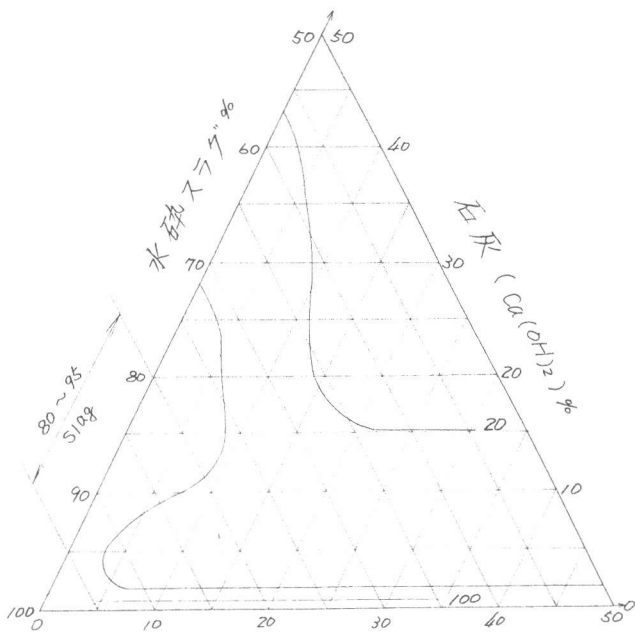
ニ水セッコウ・・・群脱セッコウ、ニ水セッコウ、純度97.8%

試験方法・・・JIS R 5201に準ずる。

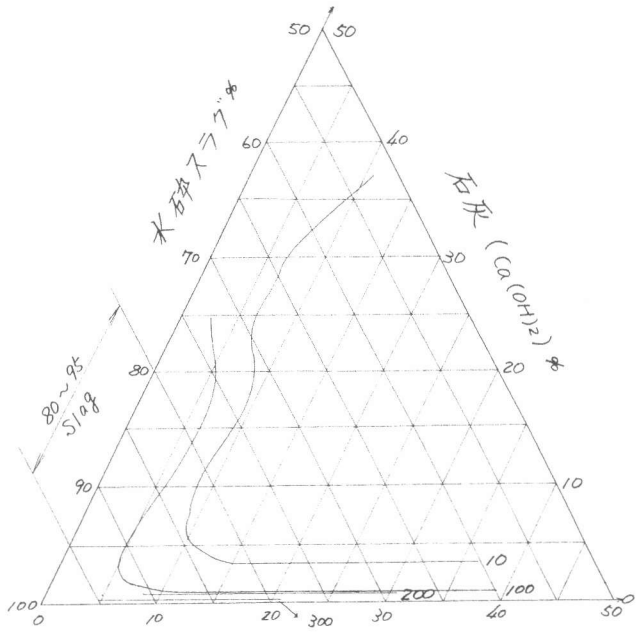
配合は水砕スラグ+消石灰+ニ水セッコウとし、(1)最適配合比率の確立、(2)鋭敏でない配合比率の範囲の確認 (3)水砕スラグのアルカリ度(pH)と強度変化について確認した。以下試験結果の内(1)、(2)について示す。

試験材の組合せ範囲は、水砒スラグ50~100%、消石灰0~50%、二水セッコウ0~50%の範囲にてペーストのフロー値を190^{mm}として湿空養生した時の材令7日・28日の圧縮強度を測定した。

試験結果は図-1、2に示す。この図で明らかになる様に消石灰の添加量により圧縮強度が大きく変化し、水砒スラグ及びセッコウの配合率はある範囲内で圧縮強度はほぼ一定であった。このC. L. Cementとの最適配合比率は、水砒スラグ80~95%、セッコウ5~20%、消石灰0.5~2.0%の範囲にあり、この範囲では材令28日強度が100^{kg/cm²}以上確保が可能である。



ニ水セッコウ (CaSO₄ · 2H₂O) %
図-1 材令7日における圧縮強度図



ニ水セッコウ (CaSO₄ · 2H₂O) %
図-2 材令28日における圧縮強度図

C. L. Cementの硬化後の走査電顕写真を下に示す。写真-Aは最適配合にした時、写真-Bはセッコウ及び石灰の配合が多い時のものである。これでも明らかになる様に、写真-Bはエトリンサイトが針状であり強度が小さく、写真-Aは、エトリンサイトが短冊状であり強度も大きい。

この硬化体は、カルシウムサルホアルミネート(エトリンサイト)及び、カルシウムシリケート系の結晶の硬化体でありエトリンサイト生成に必要な Al₂O₃ がスラグ中に均一に入り、セッコウ及び、石灰の配合が適量であればエトリンサイトによる膨脹を起すことなく超緻密な硬化体となっている。



写真-A ×2000
圧縮強度 材令28日 250^{kg/cm²}

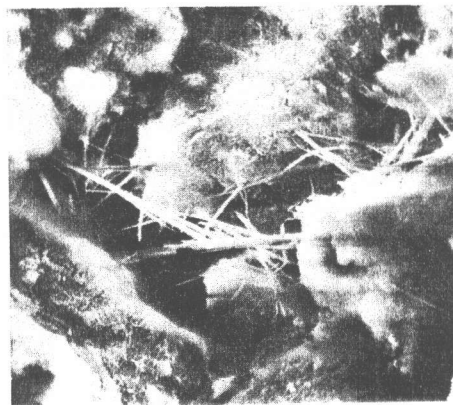


写真-B ×2000
圧縮強度 材令28日 115^{kg/cm²}

3. コンクリート配合試験

C. L. Cementに粗骨材(高炉除冷スラグ砕石)を組合せ高炉スラグの潜在水硬性を最大に発揮出来る様、最密充填粒度構成にて硬化体の目標強度を $\sigma_7 = 100 \text{ kg/cm}^2$ 、 $\sigma_{28} = 200 \text{ kg/cm}^2$ とし、一般コンクリート構造物に適するC. L. Cement Concreteの用途試験を行なった。以下試験の一例を示す。

- 試験材 粗骨材 大分製鐵所産MS-25
- 水砕スラグ 大分製鐵所産
- 消石灰 JIS R 9001工業用石灰
- 二水セッコウ 排脱セッコウ 二水セッコウ純度97.8%

C. L. Cementと配合は下記に示すタイプとし骨材との組合せ及び試験方法は次のとおりである。

C. L. Cement配合(重量%) 水砕S.l.a.gの粒度 0.3^{mm} 以下

	水砕S.l.a.g% : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ %	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ %
1	84	15.5
2	88	11.5
3	92	7.5

供試体作成要領

スランパ	3cm ± / 8cm ± /
供試体寸法	100φ × 200h
養生	水中及湿空
圧縮強度	σ_7, σ_{28} (各3本の平均)

試験配合組合せ方法

ロッドミルで粗粉砕した水砕スラグの 0.3^{mm} 以下をC. L. Cementとし(C. L. Cement Concrete全重量の30%を目標)残り 0.3^{mm} UPと路盤用高炉スラグ砕石(MS-25)を細骨材として、最密充填粒度構成で、コンクリートの配合設計を行なった。

使用した水砕スラグ、除冷スラグの粒度分布及びC. L. Cement Concrete配合の合成粒度分布を図-3、図-4に示す。

骨材ふるい分け試験(粒径加積曲線図)

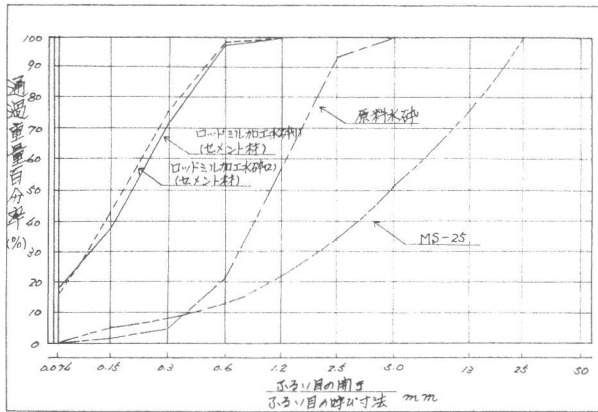


図-3 使用した各骨材の粒度分布

骨材ふるい分け試験(粒径加積曲線図)

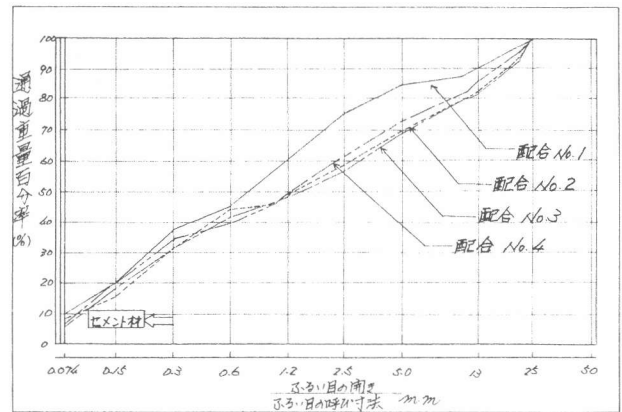
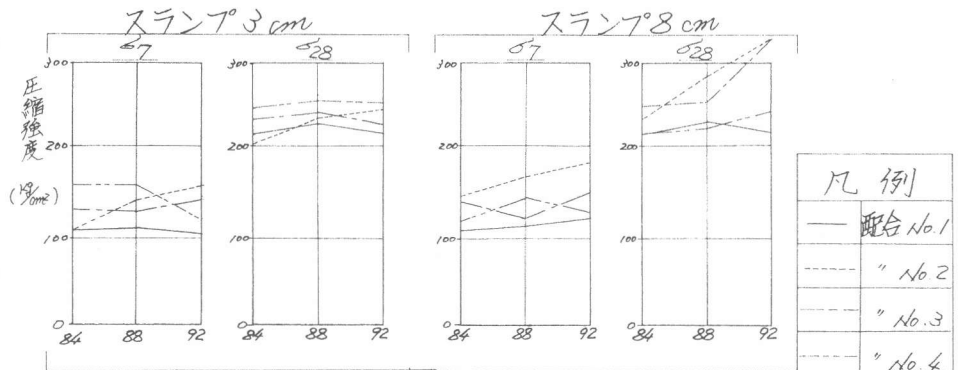


図-4 コンクリートの合成粒度分布

以上の様で、各材料及び配合条件で、コンクリートとしての圧縮強度を調査した結果を、図-5に示す。図で明らかになる様に、1週強度で100 kg/cm²以上4週強度で200 kg/cm²以上の強度を確保できた。



C. L. Cement中の水砕スラグの配合比率%
図-5 C. L. Cement Concrete 圧縮強度図

4. 硬化中のコンクリートの水和温度の測定結果

普通ポルトランドセメント、高炉セメントB種、C. L. Cement Concrete で、一辺600mmの立方体のコンクリート中心部の水和温度の測定結果を図-6に示す。この結果、C. L. Cement Concreteの水和温度は普通ポルトランドセメントの約50%であった。

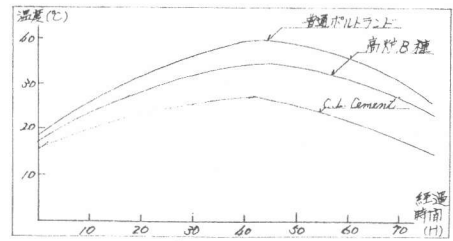


図-6 水和温度

5. 硬化体表面硬度について

C. L. Cement Concreteは初期段階の養生で空気との遮断が必要であり、一般的には長期型枠養生、表面ビニール養生等が必要である。これは硬化初期段階に於いて表面が乾燥すると硬化に必要な $Ca(OH)_2$ を硬化体表面で長期間確保することがおろしく $Ca(OH)_2$ の働きが不足しスラグ粒子が SiO_2 のゲル層に包まれエトリンタイトの生成が表面付近ではできにくいためと考えられる。表面硬度促進法として、 $Ca(OH)_2$ 水溶液中で初期養生を行うことにより良好な表面硬度が確保できることを確認した。 $Ca(OH)_2$ 水溶液中養生と他の養生方法でポルトランドセメントとの表面硬度の比較調査結果を図-7に示す。この図で明らかのように $Ca(OH)_2$ 溶液中にて、28日間養生したものは、ポルトランドセメントと同様な表面硬度を示した。又、大気、水中、 $Ca(OH)_2$ 溶液養生の、材令7日、28日に於ける硬化体表面1mmの鉱物組成をX線回析により調査した結果、 $Ca(OH)_2$ 溶液養生のものは良好なエトリンタイトの生成が確認され、大気養生のものはエトリンタイトの生成が確認できなかった。

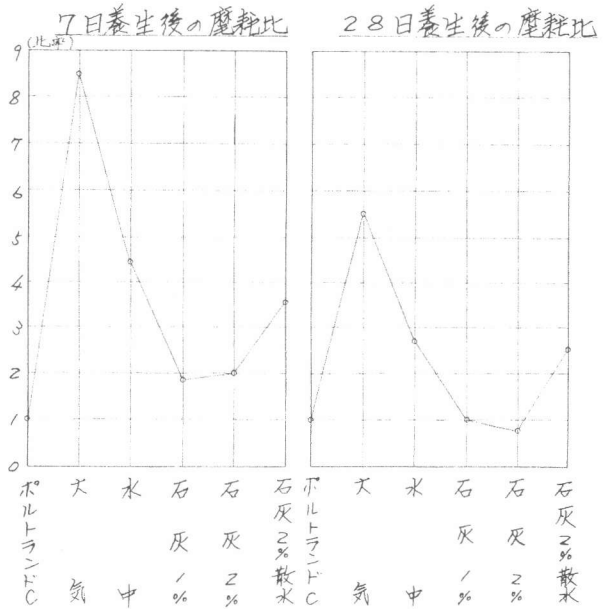
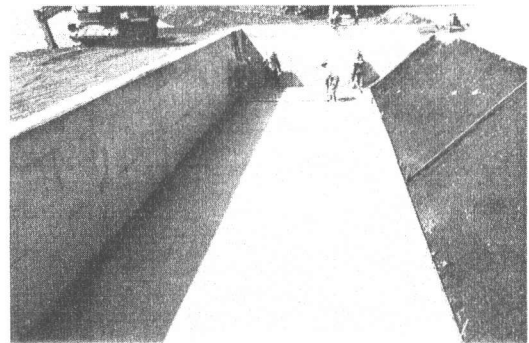


図-7 各養生方法による表面硬度比較試験 (ポルトランドセメントを1とした時の磨耗比)

6. あとがき

C. L. Cement Concreteは、一般セメントコンクリートと化学成分及び鉱物組成に違いがあり硬化体の水和反応による構成化合物は一般セメントとは違うものである。硬化体の微細構造(ゲル及び結晶)、力学特性、水蒸性、熱的性質、耐久性等の詳細について現在試験調査中である。又、今までの技術を生かして利用更積として、簡易コンクリート約5000m³、舗装コンクリート約10000m³、魚礁消波構造物、二次製品等への利用を更積している。

終りに、本実験は、山口大学工学部田代助教様に、御指導戴りたものである。



施工例-C. L. Cement Concreteによる沈没池