論文　非水硬性製鋼スラグの中性化抑制効果

盛岡　実[*1]・樋口　隆行[*2]

要旨：電気炉還元期スラグやステンレススラグなどの有効利用があまり進んでいない製鋼スラグの中性化抑制効果を確認した。その結果，製鋼スラグの粉末はセメント硬化体の中性化を抑制することが明らかとなった。これは，主に製鋼スラグの主成分であるγ-$2CaO \cdot SiO_2$が炭酸化反応により組織を緻密化させるためである。水硬性を持たない製鋼スラグを利用することによって，高強度化しなくても中性化抵抗性を与えることが可能となった。また，高炉セメントとこれらのスラグを組み合わせることで塩化物浸透と中性化の双方に抵抗性をもつセメント硬化体を得ることも可能となった。

キーワード：製鋼スラグ，γ-$2CaO \cdot SiO_2$，中性化抑制，炭酸化反応，塩化物浸透

1.　はじめに

環境問題が顕在化する中，マスプロダクションの代表とも言えるセメント産業や，それを利用する建設産業での副産物の積極的な利用が期待されている。建設業界は既に，高炉スラグやフライアッシュなどの産業副産物を有効に，しかも大量に利用している。一方，製鋼スラグは銑鉄やスクラップから鋼を製鋼する際に発生するスラグであり，転炉スラグ，溶銑予備処理スラグ，電気炉スラグ，ステンレススラグなどが知られている。製鋼スラグは高炉スラグと異なり，発生源や製鋼方法，さらには鋼種によってその組成が千差万別である。また，その多くは潜在的にも水硬性を持たないことから，現在でもその利用率は低い水準にある。製鋼スラグのうち，転炉スラグや電気炉酸化期スラグは骨材として利用する研究が行われている[1)2)]。しかしながら，電気炉還元期スラグやステンレススラグの多くは，骨材としても利用ができない。これは，これらのスラグがγ-$2CaO \cdot SiO_2$を主成分としているためである。すなわち，γ-$2CaO \cdot SiO_2$は冷却過程で粉化現象（いわゆるダスティング）を起こすので，塊状で得ることができないためである。電気炉還元期スラグには$12CaO \cdot 7Al_2O_3$固溶体を多く含むものもある。このような一部の製鋼スラグは特殊セメントや二次製品への利用が研究されている[3)4)]が，もっと広範に利用できる技術開発も必要と考える。

ところで，今日ではこれまで以上にコンクリートの高耐久化研究が重要となっている。コンクリートの耐久性設計は水セメント比や強度に依存しており，高耐久を目指す時，必然的に高強度コンクリートとなる。高強度コンクリートは低水セメント比のため一般的には作業性やポンプ圧送性が悪い。また，自己収縮や水和発熱量が大きいことから，充分な管理が行われない場合には施工欠陥やひびわれを生じることもあり，必ずしも高耐久性が得られるとは限らない。水セメント比や強度に依存した従来の耐久性設計手法によらない高耐久化技術の開発が必要であると考える。著者らは，製鋼スラグの主成分であるγ-$2CaO \cdot SiO_2$の付加価値化研究を行い，コンクリートの耐久性と深く関連する中性化の抑制に有効であることを報告した[5)6)]。そこで，本研究では，製鋼スラグの有効利用の観点から，また，コンクリートの高耐久化技術の一助とする観点から，非水硬性製鋼スラグの中性化抑制効果について検討を加えた。

*1 電気化学工業㈱　セメント・特混研究所グループリーダー　博士（工学）　(正会員)
*2 電気化学工業㈱　セメント・特混研究所　(非会員)

2. 実験

2.1 使用材料と配合

(1) 使用材料

本研究で使用した混和材の化学成分，密度およびブレーン比表面積を**表－1**に示した。セメントは普通ポルトランドセメント(OPC)とOPCに高炉水砕スラグを40mass%置換混合して調製した試製の高炉セメントB種（BB），さらに早強ポルトランドセメント（HPC）を用いた。非水硬性の製鋼スラグは，電気炉還元期スラグ（DKS）とステンレススラグ（SLS）の中で水硬性化合物をほとんど含んでいないものを選定して用いた。また，非水硬性製鋼スラグの比較対象物として，試薬から合成したγ-2CaO･SiO_2，石灰石微粉末（LSP），高炉徐冷スラグ微粉末（CFS）を用いた。DKSとSLSの主要化合物をXRDで同定した結果を**表－2**に示す。DKSとSLS共にγ-2CaO･SiO_2を主成分とし，カスピディン（3CaO･2SiO_2･CaF_2）やメルヴィナイト（3CaO･MgO･2SiO_2）などの非水硬性化合物を主成分としている。DKSではわずかに12CaO･7Al_2O_3固溶体を含んでいるが，主体は非水硬性化合物である。

(2) 配合

モルタルはJIS R 5201に準じて調製した。すなわち，水／粉体比50mass%，粉体と砂の比率を質量比で1対3とした。本研究では，一般的に中性化速度が速いとされているBBに，各種の混和材を内割で25mass%置換して用いた。混和材の置換率はISO対応型セメントである32.5N/mm^2クラスセメントの標準的な石灰石置換率に準拠したものである。なお，比較のために混和材を混和しないOPCやBBについても同様に実験検討した。この際，OPCについては28日の圧縮強さが水和不活性な無機粉末を置換混合した32.5N/mm^2クラスセメントと同等となるように，水／セメント比を60%，セメントと砂の比率を1対3.75としたものについても検討した。また，本研究では，促進中性化（炭酸化反応）に伴う微細組織の変化の観点から中性化抑制機構を検討するために，ペースト硬化体を作製して実験に供した。この実験では，水硬性を持たないケイ砂の微粉末，高炉徐冷スラグ微粉末，γ-2CaO･SiO_2がどのような炭酸化反応の挙動を示すかを確認することを目的とした。これらの水和不活性な無機の粉末90mass%と，硬化体をえるための結合材としてHPCを10mass%配合した粉体を用いて，水／粉体比30mass%でペースト硬化体を作製した。

2.2 実験項目と実験方法

(1) 圧縮強さ

モルタルの圧縮強さは，40×40×160mmの供試体を作製してJIS R 5201に準じて測定した。なお，ペースト硬化体は20×20×80mmの供試体を作製して測定した。

(2) 促進中性化

促進中性化は，30℃・RH60%・CO_2濃度5%の条件で行った。モルタルの促進中性化は材齢

表－1 使用材料の化学成分，密度およびブレーン比表面積

使用材料	化学成分 (mass%)						密度 (g/cm^3)	ﾌﾞﾚｰﾝ値 (cm^2/g)
	Ig.loss	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO		
CFS	1.5	33.2	0.9	14.8	40.9	6.3	3.00	4500
DKS	-0.6	26.1	0.9	6.0	53.7	7.0	3.06	4500
SLS	0.4	23.5	3.5	4.5	49.1	10.5	3.14	4500

表－2 混和材の硬性化合物の同定結果

材料	粉末X線回折法による同定結果（主要な化合物）
CFS	メリライト（ゲーレナイトとアケルマナイトの混晶），α-CaO･SiO_2
DKS	カスピディン，γ-2CaO･SiO_2，メルヴィナイト，12CaO･7Al_2O_3固溶体
SLS	γ-2CaO･SiO_2，メルヴィナイト，カスピディン，12CaO･7Al_2O_3固溶体

28 日から開始した。材齢 28 日までは 20℃の水中養生を行った。また，ペーストの促進中性化は材齢 7 日から開始した。材齢 7 日までは封緘養生を行った。中性化深さはモルタル断面にフェノールフタレインの 1%アルコール溶液を噴霧し，赤変しなかった部分を中性化部分と見なして，その深さをノギスで 8 点測定して平均値を求めた。

(3)　空隙率および空隙径分布

アルキメデス法によりペースト硬化体の空隙率を求めた。また，水銀圧入式ポロシメータにて細孔径分布を確認した。

(4)　塩化物浸透

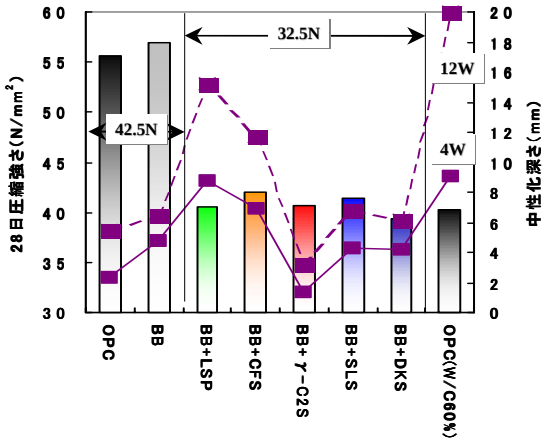
擬似海水にモルタルを浸漬し，所定期間後の塩化物浸透深さを確認した。塩化物浸透深さはフルオロセイン-硝酸銀法によって茶変しなかった部分を塩化物浸透部分と見なして，その深さをノギスで 8 点測定して平均値を求めた。

3.　実験結果および考察

3.1　圧縮強さと中性化深さ

図－1 にモルタルの 28 日圧縮強さと中性化深さの関係を示した（棒が圧縮強さ）。OPC や BB は約 55N/mm^2 の圧縮強さを示している。これらは強度クラス 42.5N/mm^2（あるいは 52.5N/mm^2）と見なせる。一方，LSP や CFS を BB に置換混合したものは約 40N/mm^2 の圧縮強さを示していて 32.5N/mm^2 と見なせる。また，同様に γ-2CaO・SiO_2 やこれを主成分とする DKS や SLS についても，多少のばらつきはあるものの 32.5N/mm^2 と見なせる。これらの混和材は強度発現性の観点からは LSP や CFS と同様に不活性な無機粉末と言える。

次に中性化深さについて見る。OPC よりも BB の方がやや中性化深さが大きい値を示している。一方，BB に LSP を配合したものは中性化深さが非常に大きな値となっている。これは，圧縮強さが異なるためと考えられる。ところが，同等の圧縮強さを示しているにもかかわらず，LSP と他の混和材（CFS，γ-2CaO・SiO_2，DKS，



図－1　モルタルの圧縮強さと中性化深さ

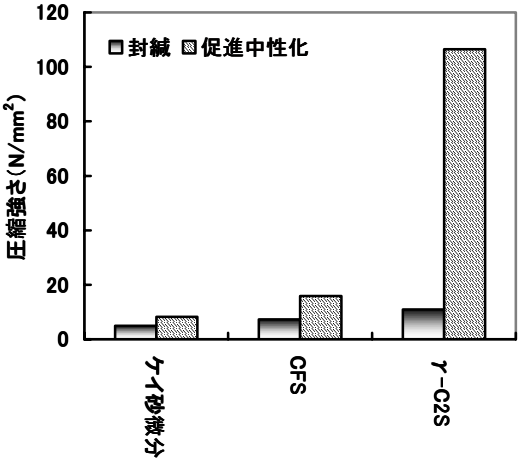
SLS）では中性化深さに大きな差が認められる。LSP よりも CFS は中性化されにくく，γ-2CaO・SiO_2 ではより中性化されにくい結果となっており，強度レベルが高い OPC を用いて同一配合で調製したモルタルと同等の中性化深さとなっている。また，逆に OPC を用いて γ-2CaO・SiO_2 を置換混合したモルタルと同等の圧縮強さとなるように，水／セメント比を高めた（60%）ものと比べると非常に中性化されにくいことがわかる。ここで，γ-2CaO・SiO_2 を置換混合したモルタルの水／セメント比は約 66.7%であり，OPC を用いて水／セメント比を高めた（60%）ものと比べてもより水／セメント比は高い条件である。つまり，水／セメント比の観点からも中性化には不利な条件にある。また，本研究では中性化しやすい BB に混和材を置換混合している点でもより中性化されやすいはずである。一方，DKS と SLS は γ-2CaO・SiO_2 ほどではないものの，やはり非常に中性化されにくい結果が得られた。これは DKS や SLS に含まれている γ-2CaO・SiO_2 の影響によるものと推察する。

以上のように，ある種の水和不活性な無機の粉末を用いることによって，水／セメント比や強度に依存することのない耐中性化設計が可能であることが示唆された。著者らは CFS の中性化抑制効果について既に検討し，その機構も解明している [7]。CFS は水和反応を呈さないが，

炭酸化反応は示す。このため，炭酸化反応によって組織を緻密化してその後の炭酸ガスの透過を困難にするのである。γ-2CaO・SiO_2 も炭酸化反応によって強度を発現することが後藤らによって報告されている[8)]。ゆえに，γ-2CaO・SiO_2 やこれを含む DKS や SLS でも CFS と同様の現象がより顕著に起きている可能性があると考えた。そこで，γ-2CaO・SiO_2 の炭酸化反応とそれに伴う微細組織の変化について，ペースト硬化体により詳細に検討することとした。

3.2　促進中性化にともなう強度変化

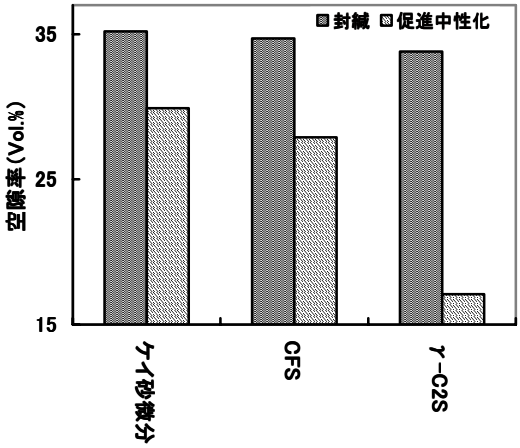
図－２にペースト硬化体の圧縮強さを示す。この図はペースト硬化体を標準養生 7 日後に，56 日間促進中性化させた場合，あるいは封緘養生させた場合の結果を示している。ここで，促進中性化させた場合と封緘養生した場合はいずれも同じ積算温度を与えている。したがって，促進中性化したものは炭酸化反応させた場合の強度発現性を，封緘養生したものは炭酸化反応の影響を受けないので水和反応させた場合の強度発現性を反映している。ケイ砂微粉末の場合は，封緘養生の場合も促進中性化の場合もほとんど差が認められない。つまり，水和させた場合も炭酸化させた場合も強度発現性はあまり変わっていない。これに比べると，CFS では炭酸化による強度増進が大きい結果となっている。これは，ケイ砂微粉末は水和しないし炭酸化もしないこと，CFS は水和しないがある程度の炭酸化は呈することを示している。一方，γ-2CaO・SiO_2 では，水和させた場合と炭酸化させた場合の強度発現性は CFS よりもさらに大きな差が認められる。水和させた場合には 30℃の環境で 56 日間水和させたにもかかわらず，顕著な強度増進は認められなかった。ところが，炭酸化させた場合には著しい強度増進が認められ，100N/mm^2 を超える圧縮強さを示した。これは，γ-2CaO・SiO_2 が水和はしないが非常に活発な炭酸化反応を呈することを示唆しており，γ-2CaO・SiO_2 が炭酸化によって硬化するという既往の研究と一致した結果である。



図－２　ペースト硬化体の圧縮強さ

3.3　空隙率と細孔径分布

図－３にペースト硬化体の空隙率を示す。この図はアルキメデス法によって求めた硬化体の全空隙率を示している。ケイ砂微粉末では，中性化させたものの方が空隙率は小さくなっているものの，それほど大きな減少は認められない。CFS では，中性化させた場合の空隙率がケイ砂微分末と比べてより小さい値となっている。また，γ-2CaO・SiO_2 では，その傾向はより顕著であり，中性化させた場合の空隙率は非常に小さい値を示している。これは，図－２の圧縮強さの結果と関連している。圧縮強さが高いものほど空隙率は小さくなっているためである。

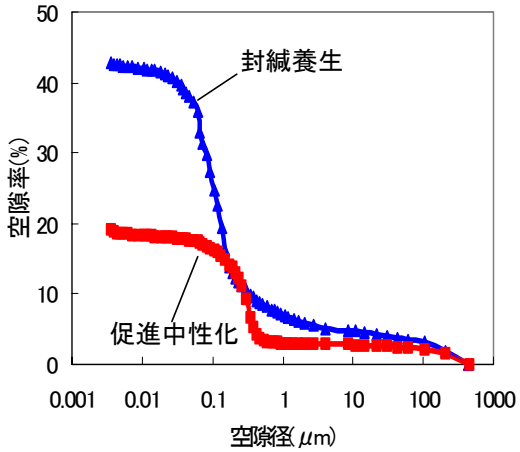


図－３　ペースト硬化体の空隙率

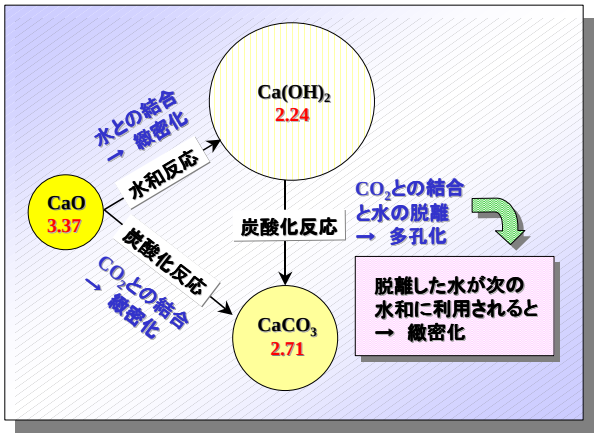
図－4にγ-2CaO・SiO_2ペースト硬化体の積算空隙径と空隙径分布の関係を示す。**図－3**と同様に促進中性化養生を行って完全に炭酸化させたものの方が積算空隙量は小さい値となっている。また，空隙径について見ると，封緘養生の硬化体では，0.1μm前後の空隙が非常に多い。促進中性化養生を行った場合には，このサイズの空隙の著しい減少とともに，0.1μmよりも大きい空隙も減少していることがわかる。

以上より，**図－1**で示したようにγ-2CaO・SiO_2やこれを含むDKSやSLSを混和したモルタルが非常に中性化されにくいのは，γ-2CaO・SiO_2が炭酸化反応によって組織を著しく緻密化し，その後の二酸化炭素の硬化体中への透過をより一層困難にしているためである。

通常のセメント硬化体でも炭酸化反応は起きている。しかしながら，セメントすなわち水硬性材料の炭酸化は水和物の炭酸化による破壊とそれにともなう脱水，さらに，脱水した自由水が未反応セメントと再水和する反応が複雑に絡み合って進行する。**図－5**に水和反応と炭酸化反応との関係を，酸化カルシウムを例に挙げて模式的に示した。水和反応も炭酸化反応も緻密化する反応である。しかし，水和によって生成した水和物が炭酸化を受ける際には多孔化する。この時，脱離した水が次の水和に利用される場合は相対的に緻密化となる。通常のセメント硬化体ではこういった反応が並行して進行していると考えることができる。本研究で検討したγ-2CaO・SiO_2やこれを含む非水硬性スラグは水硬性をもたないため，水硬性材料のような水和物の炭酸化による多孔化をともなわず，直接炭酸化による緻密化だけが卓越すると考えられる。つまり，γ-2CaO・SiO_2やこれを含む非水硬性スラグは中性化が開始されるまでは不活性な無機の粉末としてふるまい，中性化が開始されると反応性物質としてふるまう一種の“インテリジェントマテリアル”と見なすことができる。すなわち，環境の変化を感知し（センサー機能），自ら判断して水と炭酸ガスを判別する（プロセッサー機能）。そして，水とは反応しないが炭酸ガスとは反応して組織を緻密化し，これによって中性化を抑制する（アクチュエータ機能）。



図－4　積算空隙率と空隙径分布の関係



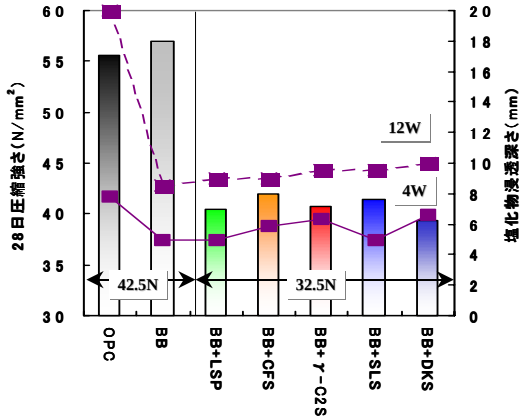
図－5　水和反応と炭酸化反応の関係

3.4　塩化物浸透

図－6にモルタルの塩化物浸透深さを材齢28日の圧縮強さとの関係で示した（折れ線が塩化物浸透深さ）。OPCと比べてBBは塩化物浸透深さが小さい値を示している。これは，従来から言われているように，高炉セメントが耐塩化物浸透性に優れていることを意味している。一方，BBに各種混和材を25mass%置換混合した系でも，BBとあまり変わらない値を示している。BBと，これに混和材を置換混合したものでは，圧縮強さに大きな差があるにもかかわらず，塩化物浸透深さにはそれほど大きな差が認められなかった。硬化体の強度は組織の緻密性に見立

てることができるので，塩化物浸透性については硬化体組織の緻密性という物理的な要因の影響は小さいと考えることができる。結合材の種類（OPC か BB か）の影響が大きいため，化学成分の溶脱現象などの化学的要因の影響が大きいと考えられるが，今後詳細な検討が必要である。

以上のように，水硬性をもたない非水硬性製鋼スラグを BB に置換混合しても OPC よりも耐塩化物浸透性が優れることが明らかとなった。また，強度レベルを OPC と同等となるようにした場合には中性化抵抗性にも優れている（**図－１**）。高炉セメントは OPC と比べて中性化速度は速いが，逆に塩化物浸透に対する抵抗性，ASR の抑制および耐酸性の観点からは優れている。高炉セメントの中性化を γ-2CaO・SiO_2 やこれを含有する非水硬性製鋼スラグで抑制できれば，多くの劣化因子に対して抵抗性の高いセメント硬化体が得られると考えられ，今後のコンクリート工学にとって非常に有益な技術と思われる。



図－６　モルタルの塩化物浸透深さ

4.　まとめ

非水硬性製鋼スラグの中性化抑制効果について検討し，以下の結論を得た。

(1)　γ-2CaO・SiO_2 を含有する非水硬性製鋼スラグは非常に強く中性化を抑制する。

(2)　非水硬性製鋼スラグに含まれる γ-2CaO・SiO_2 は炭酸化によって著しい強度増進をもたらし，硬化体を緻密化させる。そのため，その後の二酸化炭素の硬化体中への透過を困難にするものと考えられた。

(3) 高炉セメントと γ-2CaO・SiO_2 を含有する非水硬性製鋼スラグを組み合わせることによって，中性化と塩化物浸透の双方に高い抵抗性をもつセメント硬化体が得られる。

参考文献

1)　川村満紀，鳥居和之，ニ町宣洋：転炉スラグのコンクリート用骨材としての適用性，セメント技術年報，No.36，pp.136-139，1982.5

2)　森野奎ニほか：電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの諸性質，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.16，No.1，pp.319-324，1994.6

3)　佐野和也，宮下莞爾：還元期スラグ-石膏系セメントの基礎特性，コンクリート工学工学年次論文報告集，Vol.16，No.1，pp.313-318，1994.6

4)　木村　仁，丸山久一，森末晴男：粉体状産業副産物を用いたコンクリートの特性，コンクリート工学工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.1371-1376，2002.6

5)　盛岡　実，樋口隆行：γ-2CaO・SiO_2 の中性化抑制効果，第 57 回セメント技術大会講演要旨，印刷中，2003.5

6)　盛岡　実ほか：セメント混和材，セメント組成物及びそれを用いた中性化抑制方法，PCT/JP02/08382，2002.5

7)　盛岡　実，山本賢司，坂井悦郎，大門正機：高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化とその機構，コンクリート工学論文集，Vol.13，No.2，pp.44-49，2002.5

8)　後藤誠史，中村明則，井奥洪ニ：カルシウムシリケート化合物の炭酸化による硬化，無機マテリアル，Vol.5，pp.22-27，1998.1