

論文 鉄鋼スラグ水和固化体の強度発現性に及ぼすアルカリ刺激材の影響

松永 久宏*¹・藤井 隆史*²・綾野 克紀*³

要旨：骨材に製鋼スラグ、主な結合材に高炉スラグ微粉末を用いる鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ刺激材の種類や養生温度と強度発現性の関係について検討した。圧縮強度は、材齢 7 日までの若材齢や低温での養生においては、アルカリ刺激材として消石灰を用いると普通ポルトランドセメントを用いた場合よりも大きい。アルカリ刺激材に消石灰を用いた場合、若材齢における圧縮強度は、消石灰減少量と比例関係にあることから、若材齢強度の発現には消石灰の減少が関与している可能性が示唆される。

キーワード：鉄鋼スラグ水和固化体、アルカリ刺激材、圧縮強度、製鋼スラグ、高炉スラグ微粉末

1. はじめに

環境への負荷が少ない循環型社会の形成を目的に、産業副産物やリサイクル材を有効利用する技術開発が進められている。このような背景のもと、コンクリートの代替が可能な新しい固化体として、骨材に鉄鋼生産の製鋼工程で副産する製鋼スラグ、主な結合材に高炉スラグ微粉末を用いた環境調和型材料である鉄鋼スラグ水和固化体が開発され、異型ブロック、捨石代替材などとして港湾工事で利用されている¹⁾。

鉄鋼スラグ水和固化体の製造には、高炉スラグ微粉末の水硬性を加速させるために、必要に応じて消石灰やセメントなどのアルカリ刺激材を添加する。しかし、アルカリ刺激材の種類や量と強度発現性の関係について検討した研究成果が少ないことから、配合設計におけるアルカリ刺激材の設定が複雑なものとなっている。

そこで、本研究では、鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ刺激材として、消石灰および普通ポルトランドセメントを用い、アルカリ刺激材の種類や量と強度発現性の関係について検討するとともに、強度に及ぼす養生温度の影響について検討した。さらに、アルカリ刺激材として添加した消石灰や普通ポルトランドセメントの水和ともない生成した消石灰の挙動について検討した。

2. 実験概要

2.1 圧縮強度および引張強度試験

(1) 使用材料および配合

鉄鋼スラグ水和固化体の使用材料を表-1に示す。また、鉄鋼スラグ水和固化体の配合を表-2に示す。アルカリ刺激材無添加配合と添加配合があり、アルカリ刺激材を添加した配合では、刺激材として消石灰および普通ポルトランドセメントを用いた。その単位量は、消石灰では 25~100kg/m³、普通ポルトランドセメントでは 50

~150kg/m³とした。フライアッシュは主にワーカビリティの改善を目的として配合した。水結合材比(結合材:BP, CH, OPC, FA)は39%とした。スランブは特に値を設定せずに、材料分離が無くかつ打込み可能であれば良いこととした。空気量の設定値は、耐凍害性を必要としないことから、ワーカビリティを考慮し3%とした。

なお、表-3に示す高炉セメントB種を用いた普通コンクリートを比較用として用いた。

(2) 試験方法

練混ぜは、二軸強制練りミキサを用いて室温20℃の雰囲気で行い、スランブおよび空気量を測定するとともにφ100×h200mmの型枠に打込んだ。

養生温度は、10℃、20℃、30℃の3条件(一部の配合では10℃、20℃の2条件)とした。10℃および30℃養生の供試体については、型枠に打込み後、速やかに10℃または30℃雰囲気に移した。これらの供試体は、材齢2日まで封緘養生後、型枠を取外し、所定温度で水中養生した。

表-1 鉄鋼スラグ水和固化体の材料

材料	記号	種類・物性値
高炉スラグ微粉末	BP	JIS A 6206 高炉スラグ微粉末4000(せっこう入)
消石灰	CH	JIS R 9001 特号
普通ポルトランドセメント	OPC	JIS R 5210 普通ポルトランドセメント
フライアッシュ	FA	原粉, 比表面積: 3,730cm ² /g 強熱減量: 6.0%
製鋼スラグ	SS-1	0-5mm, 表乾密度: 3.49g/cm ³ 吸水率: 4.12%
	SS-2	5-20mm, 表乾密度: 3.15g/cm ³ 吸水率: 5.64%
混和剤	Ad-1	JIS A 6204 高性能AE減水剤 標準型 I種 (ポリエーテル系)
	Ad-2	JIS A 6204 AE剤 I種

*1 JFEスチール(株) スチール研究所 スラグ・耐火物研究部 主任研究員(正会員)

*2 岡山大学 環境理工学部助教 工博 (正会員)

*3 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻准教授 工博 (正会員)

表-2 鉄鋼スラグ水和固化体の配合

配合の記号	水結合材比 (%)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)								
				W	BP	CH	OPC	FA	SS-1	SS-2	Ad-1	Ad-2
S-0	39	3.0	57	187	350	0	0	130	1,190	822	3.86	0.036
S-CH25					325	25			1,185	819	5.28	0.024
S-CH50					300	50			1,181	816		
S-CH100					250	100			1,170	808	7.21	
S-OPC50					300	0	50		1,196	826	3.36	0.048
S-OPC100					250		100		1,197	827	5.76	
S-OPC150					200		150		1,200	829	5.28	0.024

表-3 普通コンクリートの配合

配合の記号	スランブ (cm)	空気量 (%)	骨材最大寸法 (mm)	s/a (%)	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				
						水 W	高炉セメント B種 BB	細骨材 S	粗骨材 G	AE減水剤 Ad
C-BB	8	4.5	20	46.4	60	160	266	850	1,023	0.665

強度試験は、圧縮強度(JIS A 1108)および割裂引張強度(JIS A 1108)とした。試験材齢は、各養生温度とも2日、3日、7日、28日とし、一部の配合では91日も加えた。

2.2 ペースト中の消石灰の挙動

(1) 使用材料および配合

表-1に示した材料のうち、粉体材料のみを用いてペーストを作製した。ペーストの配合を表-4に示す。配合は、表-2の強度試験に用いた配合から骨材である製鋼スラグを除いたものをベースとし、水結合材比(結合材:BP, CH, OPC, FA)を50%とした。また、比較用として、フライアッシュを含まない配合(PS-CH69)と普通ポルトランドセメントのペースト(PC-OPC)も作製した。

(2) 試験方法

練混ぜは、モルタルミキサを用いて室温20℃の雰囲気で行いφ50×h100mmの型枠に約50mmの高さまで打込んだ。

養生条件は、10℃、20℃の封緘養生とした。10℃養生の供試体については、型枠に打込み後、速やかに10℃雰囲気に移した。

所定材齢まで養生後の供試体は、数mm以下に粗破碎し、多量のアセトンで脱水・水和停止後、アセトンを揮発させた。さらに、乳鉢で微粉碎し分析用試料とした。

ペースト中の消石灰は、JIS A 6207 附属書2の方法により定量した。この方法は、エチレングリコールに溶解したカルシウム分を遊離石灰として定量するものであるが、エチレングリコールには遊離石灰だけでなく消石灰も溶解する³⁾。したがって、遊離石灰を含まない本ペ

表-4 ペーストの配合

配合の記号	水結合材比 (%)	質量比 (%)			
		BP	CH	NP	FA
PS-CH25	50	67.7	5.2	0	27.1
PS-CH50		62.5	10.4		
PS-CH100		52.1	20.8		
PS-CH69		85.7	14.3		0
PS-OPC50		62.5	0	10.4	27.1
PS-OPC100		52.1		20.8	
PS-OPC150		41.7		31.3	
PC-OPC		0		100.0	0

ーストには、消石灰の定量方法としての適用が可能である。消石灰量は、遊離石灰の定量値を消石灰に換算することにより算出した。

なお、代表的な数試料について、本方法により求めた消石灰量と示差熱分析(TG-DTA)による450℃付近の消石灰の脱水反応にともなう質量減少から求めた消石灰量とがほぼ一致することを確認している。

3. 実験結果および考察

3.1 強度特性

(1) スランブおよび空気量

各配合のスランブおよび空気量を表-5に示す。スランブは、8.5cmから20.5cmの範囲であり、20.5cmでも材料分離は見られなかった。空気量は、設定値の3.0%に対して1.7%から4.4%であり、JIS A 5308 レディーミクス

トコンクリートの許容差である±1.5%の範囲に収まった。

表-5 スランプおよび空気量

配合の記号	スランプ(cm)	空気量(%)
S-0	8.5	1.7
S-CH25	20.5	-
S-CH50	13.5	3.5
S-CH100	10.5	4.4
S-OPC50	14.5	2.8
S-OPC100	16.5	3.4
S-OPC150	19.0	4.1

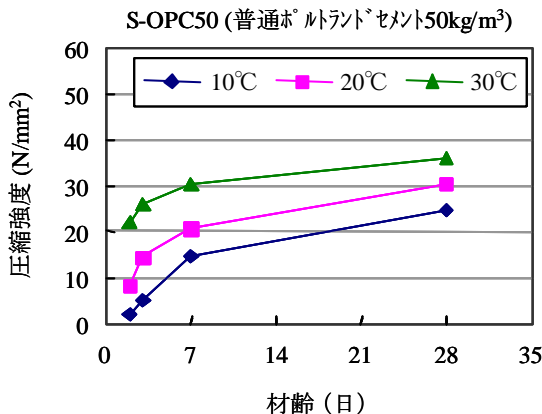
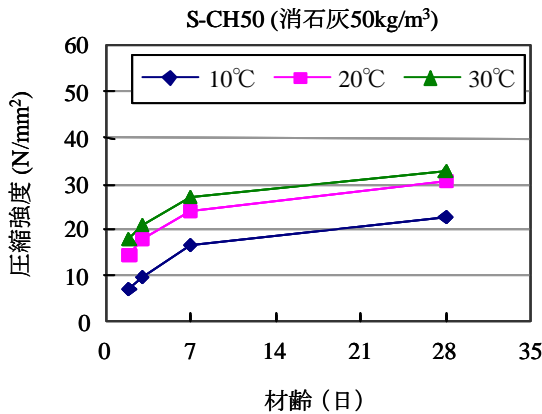
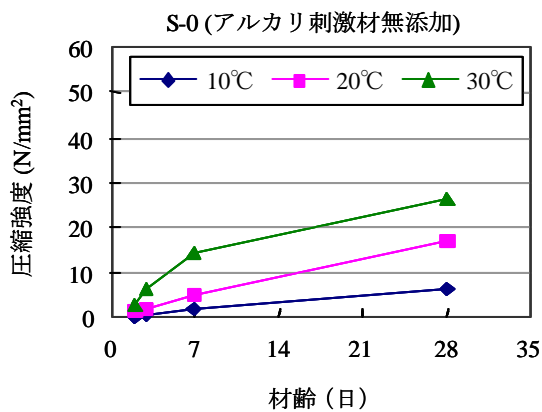


図-1 圧縮強度の経時変化の例

(2) 強度特性

圧縮強度の経時変化の例を図-1に示す。鉄鋼スラグ水和固化体は、一般的な普通コンクリートと同様に材齢とともに圧縮強度が増加する。また、本実験の養生温度が10°Cから30°Cでかつ材齢28日までの条件では、圧縮強度は養生温度が高いほど大きい。

鉄鋼スラグ水和固化体は、製鋼スラグが高炉スラグ微粉末のアルカリ刺激として作用する²⁾ことから、配合S-0のようにアルカリ刺激材無添加でも強度がゆるやかに増加する。ただし、アルカリ刺激材を添加したS-CH50（アルカリ刺激材：消石灰）やS-OPC50（アルカリ刺激材：普通ポルトランドセメント）と比較して、圧縮強度が小さくなる。特に10°C養生の若材齢において顕著である。本実験に用いた製鋼スラグを使用する限りにおいては、アルカリ刺激材を添加することにより、安定した強度発現が可能になるものと考えられる。

消石灰量と圧縮強度の関係を図-2に示す。アルカリ刺激材が消石灰の場合、圧縮強度は、単位消石灰量が50kg/m³までは増加するが、50kg/m³を超えると低下する。この現象は10°C、20°Cとも同様である。普通ポルトランドセメント量と圧縮強度の関係を図-3に示す。アルカリ刺激材が普通ポルトランドセメントの場合、圧縮強度は、単位普通ポルトランドセメント量が多くなるほど

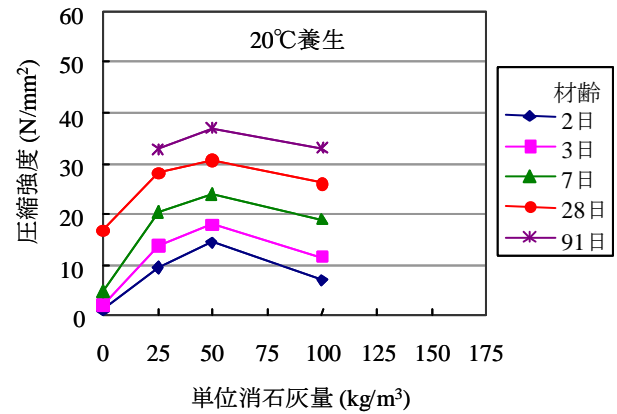
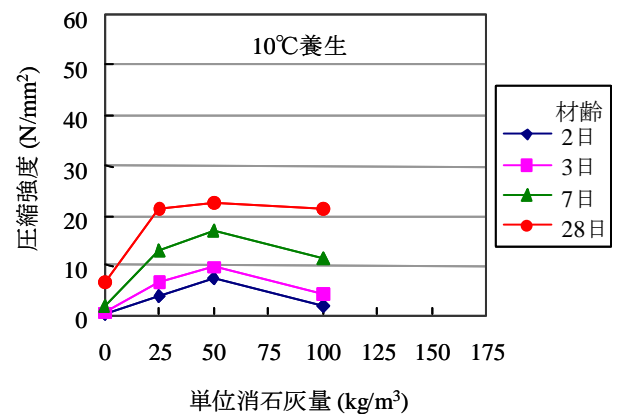


図-2 消石灰量と圧縮強度の関係

徐々に増加する。ただし、 100kg/m^3 を超えると強度増加は小さくなる。これらの理由として、普通ポルトランドセメントは、アルカリ刺激だけでなく結合材としても作用するのに対し、消石灰は、それ自体が水和・硬化することがないため、高炉スラグ微粉末のアルカリ刺激やフライアッシュのポゾラン反応源としてのみの作用であり、 50kg/m^3 を超えるとこれらの作用としては過剰添加になっているものと考えられる。なお、高炉スラグ微粉末は、潜在水硬性としての特性に加えて、ポゾラン反応らしき反応が認められるという既往の研究もある^{4),5),6),7)}。

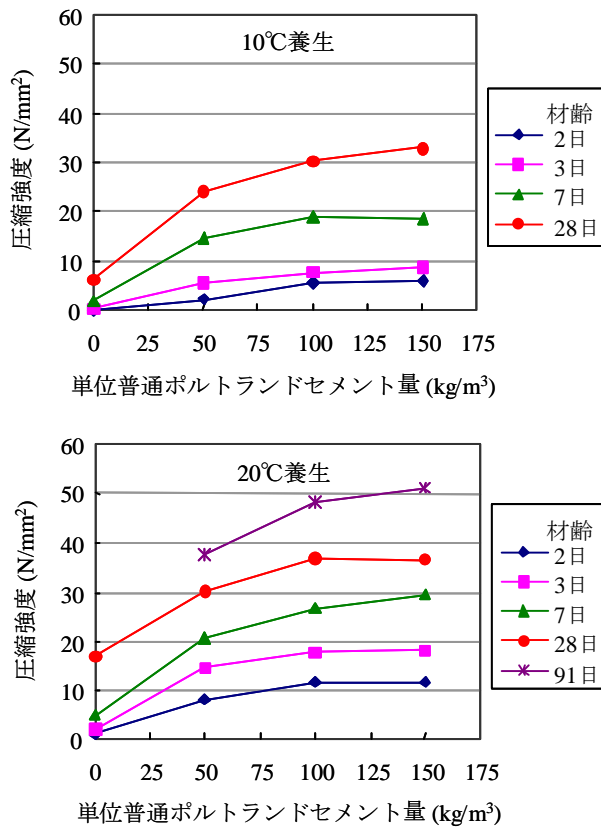


図-3 普通ポルトランドセメント量と圧縮強度の関係

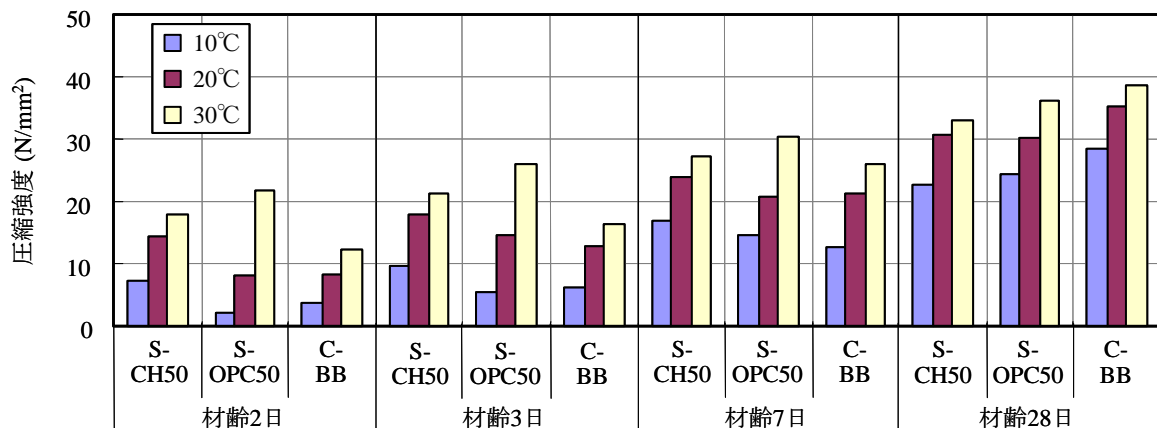


図-4 養生温度・材齢毎の圧縮強度の比較

若材齢強度に及ぼすアルカリ刺激材の種類や養生温度の影響について、 20°C 材齢 28 日強度がほぼ同等の配合で比較する。鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ刺激材量が 50kg/m^3 である S-CH50, S-OPC50 と普通コンクリートである C-BB の養生温度・材齢毎の圧縮強度の比較を図-4 に示す。これらの配合の 20°C 材齢 28 日圧縮強度は、 $30\sim 35\text{N/mm}^2$ の範囲である。

鉄鋼スラグ水和固化体の材齢 7 日までの強度発現性は、アルカリ刺激材の種類により大きく異なっている。 10°C 養生で比較すると、圧縮強度は、材齢 7 日まではアルカリ刺激材が普通ポルトランドセメント(S-OPC50)よりも消石灰(S-CH50)の配合が大きい。特に材齢 3 日までが顕著である。しかし、材齢 28 日になるとほぼ同等の強度となる。この特性は、 20°C 養生においても同様である。一方、 30°C 養生では、圧縮強度は、28 日までの全ての材齢において、アルカリ刺激材が消石灰よりも普通ポルトランドセメントの配合がやや大きい。

鉄鋼スラグ水和固化体の養生温度による圧縮強度の差異は、アルカリ刺激材が消石灰よりも普通ポルトランドセメントの配合が大きい。特に材齢 2 日では、アルカリ刺激材が消石灰である S-CH50 が 10°C 養生で 7.2N/mm^2 、 20°C 養生で 9.7N/mm^2 と差異が小さいのに対し、アルカリ刺激材が普通ポルトランドセメントである S-OPC50 が 10°C 養生で 2.2N/mm^2 、 20°C 養生で 8.1N/mm^2 と差異が大きい。

アルカリ刺激材として消石灰を用いた鉄鋼スラグ水和固化体の S-CH50 と普通コンクリートである C-BB を比較すると、圧縮強度は、材齢 28 日では C-BB が全ての養生温度でやや大きい。材齢 3 日までの若材齢においては S-CH50 が大きい。特に材齢 2 日の 10°C 、 20°C 養生では、S-CH50 が C-BB の 2 倍弱の強度となっている。一方、アルカリ刺激材として普通ポルトランドセメントを用いた鉄鋼スラグ水和固化体の S-OPC50 は、 10°C 、

20℃養生では普通コンクリートの C-BB とほぼ同様な強度発現性である。

これらの結果より、鉄鋼スラグ水和固化体の養生温度が 20℃以下となる条件において若材齢強度が必要とされる場合や養生温度による強度発現特性の差異を小さくしたい場合には、20℃材齢 28 日強度が同等の配合で比較する限りでは、アルカリ刺激材として普通ポルトランドセメントよりも消石灰を選択することが望ましいと考えられる。

圧縮強度と引張強度の関係を図-5 に示す。図-5 には、表-2 に示した全ての配合の材齢や養生温度の条件が異なる結果をプロットしている。図における CH はアルカリ刺激材が消石灰のデータ、OPC はアルカリ刺激材が普通ポルトランドセメントのデータ、C-BB はコンクリートのデータである。また、図中にはコンクリート標準

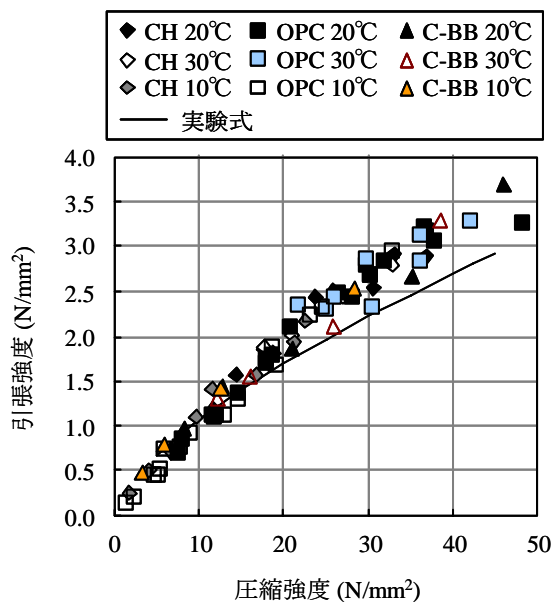


図-5 圧縮強度と引張強度の関係

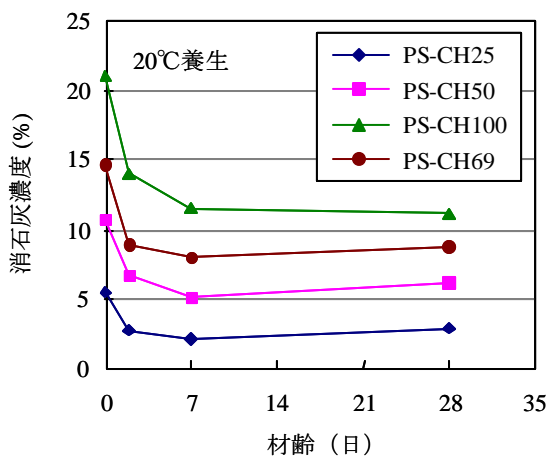


図-6 ペースト中の消石灰濃度と材齢の関係 (アルカリ刺激材：消石灰)

示方書 設計編に記載の実験式⁸⁾ ($f_{tk}=0.23f'_{ck}{}^{2/3}$, ここに、 f_{tk} : 引張強度, f'_{ck} : 圧縮強度) を示した。鉄鋼スラグ水和固化体の圧縮強度と引張強度の関係は、アルカリ刺激材の種類や量、養生温度にかかわらず、同じ圧縮強度を持つ普通コンクリートとほぼ等しい。したがって、コンクリートと同様に圧縮強度から引張強度を推定することが可能であると考えられる。

3.2 ペースト中の消石灰の挙動

アルカリ刺激材に消石灰を用いた場合のペースト中の消石灰濃度と材齢の関係を図-6 に示す。なお、本図における消石灰濃度の母数には水和にともなう結合水を除した (以降の図は全て同様)。消石灰濃度は、材齢 7 日までは低下し 7 日以降ではほとんど変化が無い。材齢 7 日での消石灰濃度の低下量は、消石灰配合量が多いほど大きい。ただし、未反応で残存する消石灰量も多くなる。消石灰濃度が低下する現象は、フライアッシュ配合のものだけではなく、フライアッシュ無配合の PS-CH69 も同様である。また、PS-CH50 について X 線回折により鉱物相を定性したところ、エトリンガイトの生成が確認された。これらの結果より、若材齢における消石灰濃度の低下は、フライアッシュのポズラン反応によるものよりも、エトリンガイト生成などその他の反応によるものが支配的であると考えられる。

アルカリ刺激材に普通ポルトランドセメントを用いた場合のペースト中の消石灰濃度と材齢の関係を図-7 に示す。アルカリ刺激材に消石灰を用いた場合と異なり、消石灰濃度は低下せず、材齢 2 日以降ではほぼ同じである。

図-7 において消石灰濃度が大きな PC-OPC は、普通ポルトランドセメントのペーストである。このデータから各配合においてアルカリ刺激材である普通ポルトランドセメントの水和にともない生成する消石灰量を式 (1) により算出し、ペースト中の消石灰濃度と比較した。

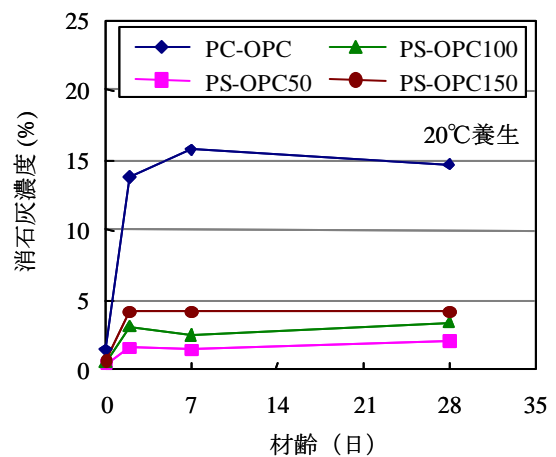


図-7 ペースト中の消石灰濃度と材齢の関係 (アルカリ刺激材：普通ポルトランドセメント)

$$a = b \times c / 100 \quad (1)$$

ここに、

a : 各配合の所定材齢においてアルカリ刺激材である普通ポルトランドセメントの水和にともない生成する消石灰量(%)

b : 普通ポルトランドセメントのペーストであるPC-OPC中の所定材齢における消石灰濃度(%)

c : 各配合における結合材中の普通ポルトランドセメントの濃度(%)

普通ポルトランドセメントから生成する消石灰量とペースト中の消石灰濃度の関係を図-8に示す。普通ポルトランドセメントの水和にともない生成する消石灰量とペースト中の消石灰濃度はほぼ一致する。すなわち、本実験の材齢 28 日までの範囲においては、普通ポルトランドセメントの水和にともない生成した消石灰の減少が見られない。アルカリ刺激材として消石灰を用いた場合と普通ポルトランドセメントを用いた場合とでは、消石灰減少量が異なる結果となった。

アルカリ刺激材として消石灰を用いた PS-CH50 の

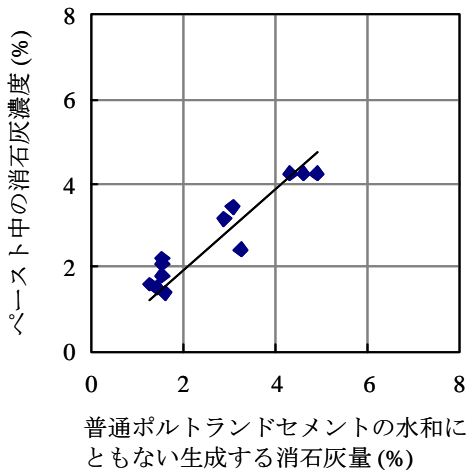


図-8 普通ポルトランドセメントから生成する消石灰量とペースト中の消石灰濃度の関係

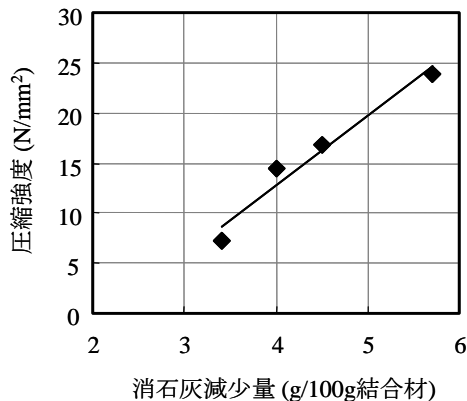


図-9 消石灰減少量と圧縮強度の関係

10℃、20℃養生における消石灰減少量と、PS-CH50 と結合材中の高炉スラグ微粉末、普通ポルトランドセメント、フライアッシュの配合率が同じである S-CH50 の 10℃、20℃養生における圧縮強度を比較した。材齢 7 日までの消石灰減少量と圧縮強度の関係を図-9に示す。若材齢における圧縮強度は、消石灰減少量と比例関係にある。したがって、アルカリ刺激材として消石灰を用いた場合の若材齢における強度発現には、消石灰の減少が関与している可能性が示唆される。

4. まとめ

鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ刺激材の種類(消石灰、普通ポルトランドセメント)や量と強度発現性の関係などについて検討し、以下の知見を得た。

- (1) 20℃材齢 28 日強度が同等程度の配合で比較した場合では、10℃、20℃養生の材齢 7 日までの圧縮強度は、アルカリ刺激材が普通ポルトランドセメントの配合よりも消石灰の配合が大きい。
- (2) 養生温度による圧縮強度の差異は、消石灰が普通ポルトランドセメントよりも小さく、養生温度の影響を受けにくい。
- (3) アルカリ刺激材として消石灰を用いた場合には、若材齢における圧縮強度は、消石灰減少量と比例関係にあることから、若材齢強度の発現には消石灰の減少が関与している可能性が示唆される。

参考文献

- 1) 松永久宏, 小菊史男, 高木正人, 谷敷多穂: 鉄鋼スラグを利用した環境に優しい固化体の開発, コンクリート工学, Vol.41, No.4, pp.47-54, 2003.4
- 2) 鉄鋼スラグ水和固化体技術マニュアル(改訂版), (財)沿岸技術研究センター, p.2, 2008.2
- 3) JIS A 6207 コンクリート用シリカフェューム 附属書 2 (規定) 遊離酸化カルシウムの定量方法, 2006
- 4) 日本コンクリート工学協会編: コンクリート便覧, 技報堂, p.248, 1976.2
- 5) 新・コンクリート用混和材料, シーエムシー, p.189, 1988.6
- 6) Fritz Keil: 高炉スラグ, セメントジャーナル社, p.61, 2001.7
- 7) 日本材料学会編: コンクリート混和材料ハンドブック, NTS, p.316, 2004.4
- 8) 2007 年制定 コンクリート標準示方書 設計編, 土木学会, p.34, 2008.3