

論文 鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ溶出性と力学特性に及ぼす ポゾランの種類および配合条件の影響

尾上 幸造^{*1}・本田 寛樹^{*2}・松藤 恭平^{*3}・中澤 隆雄^{*4}

要旨: 鉄鋼スラグ水和固化体の海中における生物親和性、環境影響および力学特性を明らかにすることを目的として、ポゾラン材の種類、配合条件および気中曝露期間の有無を要因とした実験的な検討を行った。ポゾラン材として、フライアッシュおよび南九州に広く分布するシラスを用いた。ポゾラン材を混和することで同固化体の海水中におけるアルカリ溶出性は抑制されるが、ポゾラン材の種類による影響はほぼ同等であった。また、同固化体を海水へ浸漬する前に気中曝露期間を適切に設けることで、圧縮強度を確保するとともに浸漬後の海水 pH の上昇を大幅に抑制できることが明らかとなった。

キーワード: 鉄鋼スラグ水和固化体、ポゾラン材、配合条件、アルカリ溶出性、力学特性、気中曝露

1. はじめに

鉄鋼スラグ水和固化体¹⁾ (Steel-making Slag Concrete : 以下, SSC と称する) は, 製鋼スラグ, 高炉スラグ微粉末および水を必須材料とし, コンクリートと同様の設備・工程で製造でき, コンクリートと同程度の強度を発現する材料である。製鋼スラグが主に臨海製鉄所から発生すること, すり減り抵抗性が高いこと等の理由により, SSC は消波ブロック, 被覆ブロック等の異型ブロックおよび根固め石等の港湾工事材料として適用されている。また, コンクリートよりもアルカリ溶出性が低く, 海藻などの生物生育に好適な元素を含有するといった長所を活かし, 藻場ブロックとして適用されている。

生物親和性や環境への負荷を考慮したとき, SSC からのアルカリ溶出性が問題となる。生活環境の保全に関する環境基準として, 環境庁告示第 59 号では海域における pH を 7.8 ~ 8.3 (一部 7.0 ~ 8.3) に, 特定事業場から排出される排水水に対するの基準として, 総理府令第 35 号では海域の pH を 5.0 ~ 9.0 にするよう定めている。しかしながら, これらは SSC を海域で使用するための基準ではなく, あくまで参考値であると考えられる。

円柱供試体 (φ 100×200mm) を材齢 28 日まで 20℃・湿度 60% で気中養生した後, 容積 15 倍の人工海水に浸漬して海水の pH を測定した実験¹⁾によれば, SSC は普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートに比べ pH 上昇が小さく, 特にフライアッシュを配合したものでは pH 上昇がほとんどない。これは, 普通ポルトランドセメントの CaO/SiO₂ が質量比で 3.0 程度であるのに対し, 本実験におけるフライアッシュ無配合では 1.5, フライアッシュ配合では 0.9 と低いことに起因すると考察されて

いる。また, SSC を直径約 300mm の根固め石として, 岡山県水島港で 31,000 トン施工した際の施工海域の pH 変化を測定した結果^{1),2)}によれば, SSC の施工による海水の pH 変化は認められなかったと報告されている。さらに, 26mm×76mm×26mm の SSC 試験体を千葉港の海中 (試料位置の水深: 大潮干潮時 0.5m, 大潮満潮時 2.5m) に 1 ~ 30 日間曝露して試料表面の海水 pH を試験紙で測定した実験^{2),3)}によれば, SSC では曝露初期から対照区の海水と同じであったが, コンクリートでは曝露初期において高かったと報告されている。このように, SSC は普通コンクリートと比較してアルカリ溶出性が低く, 環境負荷が小さい材料であることが明らかとなっている。

ここで, 海水と直接接触するペースト部の性状により, SSC からのアルカリ溶出性は変化すると考えられる。したがって, 使用材料, 配合条件および養生条件が変化した場合, SSC のアルカリ溶出性はそれぞれ異なることが予想される。しかしながら, この点に関する詳細な研究報告は見当たらず, 情報に乏しい。SSC へより効果的な生物付着性を付与するため, また, SSC が産業副産物由来の材料ということもあり, 環境影響に対する説明責任を果たすためにも, SSC のアルカリ溶出性に及ぼす各種条件に関するデータの蓄積は重要である。

そこで本研究では, SSC の海水中でのアルカリ溶出性に関する基礎的な知見を得ることを目的として実験的に検討した。具体的には, ポゾランの種類と配合条件およ

表-1 本研究で使用した製鋼スラグの化学成分

T. Fe	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO
14.3	34.9	28.5	3.6	9.4	3.8	5.7

(mass%)

*1 宮崎大学 工学部土木環境工学科助教 博士 (工学) (正会員)

*2 宮崎大学 工学部土木環境工学科

*3 宮崎大学 工学部土木環境工学科

*4 宮崎大学 工学部土木環境工学科教授 工博 (正会員)

表－２ SSCの配合条件と単位量 (FA, SR シリーズおよび Normal)

配合	FA/BF or SR/BF (mass%)	CH/BF (mass%)	強度指数*	単位量 (kg/m ³)						
				水 W	高炉スラグ微粉末 BF	消石灰 CH	フライアッシュ FA	シラス SR	製鋼スラグ細骨材 SS	製鋼スラグ粗骨材 GS
FA25	25	20	2.2	250	427	85	107	0	745	837
FA30	30				421	84	126		735	826
FA35	35				416	83	146		726	816
SR25	25				427	85	0	107	740	831
SR30	30				421	84		126	730	820
SR35	35				416	83		146	720	809
Normal	0				458	92	0	0	794	893

*強度指数=(BF+CH+0.35FA)/W, または強度指数=(BF+CH+0.35SR)/W

表－３ SSCの配合条件と単位量 (SR-E シリーズ)

配合	SR/(SR+SS) (volume%)	CH/BF (mass%)	強度指数*	単位量 (kg/m ³)						
				水 W	高炉スラグ微粉末 BF	消石灰 CH	フライアッシュ FA	シラス SR	製鋼スラグ細骨材 SS	製鋼スラグ粗骨材 GS
SR-E25	25	20	2.2	250	458	92	0	130	596	893
SR-E50	50							261	397	
SR-E75	75							391	199	
SR-E100	100							521	0	

*強度指数=(BF+CH)/W

び気中曝露期間がSSCのアルカリ溶出性に及ぼす影響について検討した。あわせて、それら各種条件がSSCの圧縮強度と静弾性係数に及ぼす影響についても検討した。

SSCの製造において、長期強度の増進およびCa(OH)₂の消費によるアルカリ低減の観点から、ポゾランとしてフライアッシュ(以下、FAと称する)が使用されることが多い。本研究では、FA代替として、南九州に広く分布する「シラス」をSSCに適用するための基礎的検討を行う。シラスは天然由来の材料であり、ポゾラン活性を有する⁴⁾ことが分かっている。シラスを活用することにより、SSCに占める天然由来材料の比率を高めることが可能となる。このことはSSCの環境負荷低減性を向上させるとともに、多量に存在する未利用資源の新たな有効用途先を開拓することにもつながる。さらに、海洋環境下におけるSSCの耐久性向上も期待できる。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

高炉スラグ微粉末 4000 (比表面積: 4280cm²/g, 密度: 2.89g/cm³), 製鋼スラグ細骨材 (粒径: 5mm 以下, 表乾密度: 3.26g/cm³, 吸水率: 7.04%), 製鋼スラグ粗骨材 (粒径: 20 ~ 5mm, 表乾密度: 3.12g/cm³, 吸水率: 5.04%), FA (JIS II種, 比表面積: 4020cm²/g, 密度: 2.28g/cm³), シラス (鹿児島県横川産, 粒径: 1.2mm 以下, 粗粒率: 1.57, 表乾密度: 2.14g/cm³, 吸水率: 5.66%) およびアルカリ刺激剤として消石灰 (密度: 2.20g/cm³) を用いた。今回、化学混和剤は使用していない。本研究で使用した製鋼スラグ(エージング処理済)の化学成分を表-1に示す。

表-2および表-3にSSCの配合条件および単位量を示す。著者らの一部は、既往の研究⁵⁾において、海水中ではSSCのアルカリ溶出性に及ぼすCH/BF(高炉スラグ

表－４ スランプおよび空気量の実測値

配合	スランプ (cm)	空気量 (%)
FA25	10.0	3.0
FA30	14.0	3.0
FA35	9.0	2.4
SR25	9.5	2.3
SR30	9.5	2.0
SR35	9.0	1.8
Normal	8.0	2.0
SR-E25	8.0	2.9
SR-E50	6.0	2.5
SR-E75	5.0	3.1
SR-E100	0.0	2.7

微粉末に対する消石灰の質量比)の影響は小さいこと、CH/BF=5% ~ 20%の範囲ではCH/BF=20%の場合にSSCの圧縮強度が最大となることを明らかとしている。このことを踏まえ、本研究では全ての配合でCH/BFを20%とした。FAシリーズ(FA25, FA30, FA35)およびSRシリーズ(SR25, SR30, SR35)においては、ポゾランの種類をそれぞれフライアッシュおよびシラスとし、高炉スラグ微粉末に対する質量比を25%, 30%, 35%と変化させた。比較のため、ポゾラン量を0kg/m³としたNormalを作製した。SR-Eシリーズ(SR-E25, SR-E50, SR-E75, SR-E100)は、シラスを細骨材の一部として用いたものであり、細骨材全体に対するシラスの容積置換率を25%, 50%, 75%, 100%と変化させた。

全ての配合において、スランプおよび空気量の目標値は特に設定せず、材料分離がなくかつ打込み可能であればよいこととした。SSCのスランプおよび空気量の実測値を表-4に示す。スランプは、SR-E100配合で0cmとなったが、振動締固めを入念に施すことにより型枠に充てんすることができた。その他の配合については、材料分離がなく適度な粘性を有しており、施工性は良好であった。

2.2 アルカリ溶出試験方法

図-1にアルカリ溶出試験の手順を示す。供試体はφ75×150mmの円柱である。SSCを浸漬する海水には宮崎県青島漁港より採取した天然海水を用いた。試験期間中における天然海水のpH値は、平均で8.05であった。

パターン1では、SSCを打設後24時間で脱型し、その直後から海水に浸漬した。このとき、供試体と海水の体積比を1:3.9とし、密封したポリ容器内で供試体が完全に浸漬する形で保管した。供試体と海水の体積比に関し、既往の文献¹⁾では供試体体積の15倍の人工海水を使用し、供試体からのアルカリ溶出性について検討している。本研究では、供試体体積の3.9倍の天然海水を用いており、文献¹⁾の実験条件と比較して厳しいものとなっている。供試体と海水の体積比を近接させることで、配合ごとのアルカリ溶出性の違いを明確に抽出できること、さらに得られるデータがより安全側の数値となることを考慮した。また、SSCへの生物付着性にとって供試体表面近傍のpHが重要な意味を持つと予想されるが、本実験条件下で試験を行うことにより、間接的にはあるが供試体表面近傍のpHを反映したデータが採取できるのではないかと考えた。供試体を浸漬後48時間における海水pHをガラス電極式pHメータにて測定した。海水はpH測定後、直ちにフレッシュなものと交換した。測定期間は計44日間とした。44日間のpH測定が終了したのち、再度フレッシュな海水中に10日間前後継続して浸漬し、海水pH上昇の有無を確認した。

パターン2では、海水浸漬前に気中曝露期間を設けることで供試体表面を炭酸化させることにより、SSCを浸漬した海水pHがパターン1と比較して低下するかどうか調べた。配合は、FA35およびSR35を採用した。打設後24時間で脱型し、淡水中で1週間養生したのち気中曝露を1週間、2週間、4週間行ったもの（それぞれWA1, WA2, WA4と表す）と、脱型後直ちに気中曝露を1週間、2週間、4週間行ったもの（それぞれA1, A2, A4と表す）について、その後はパターン1と同様の手順を実行し、海水pHの変化を測定した。

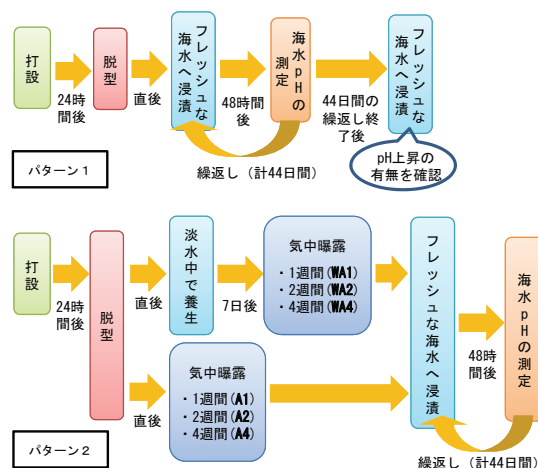


図-1 アルカリ溶出試験の手順

2.3 圧縮強度および静弾性係数の測定

アルカリ溶出試験とは別に海水中で各配合3本の供試体（φ75×150mm）を養生し、材齢28日と91日で圧縮強度をJIS A 1108に準じて測定した。なお、アルカリ溶出試験と異なり、養生海水の交換は行わなかった。圧縮強度試験時に、供試体側面にひずみゲージ（検長：60mm）を載荷軸方向2箇所に貼付し、データロガーと接続することでひずみを計測した。得られた応力-ひずみ曲線より、最大応力の1/3となる点とひずみが 50×10^{-6} となる点を結んだ直線の傾きを静弾性係数として算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 気中曝露期間なし（パターン1）の実験結果

(1) アルカリ溶出試験結果

図-2に、パターン1のアルカリ溶出試験結果を示す。いずれの配合シリーズにおいても、浸漬日数が経過するにつれ、海水pH値が徐々に低下することが分かる。また、ポズランを混和したものは、無混和のNormalと比較し、短時間でpH値が低下している。海洋環境において生物生育が可能なpH値は一般に7.8～8.4程度といわれていることから、pH値が8.4に到達するまでの日数を比較すると、FAシリーズ、SRシリーズともに高炉スラグ微粉末に対し質量比30%で混合した場合（FA30, SR30）に到

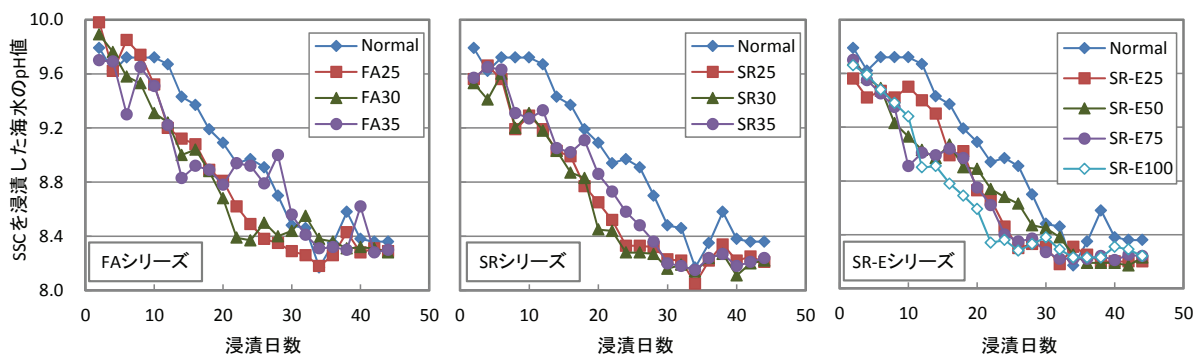


図-2 アルカリ溶出試験結果（パターン1）

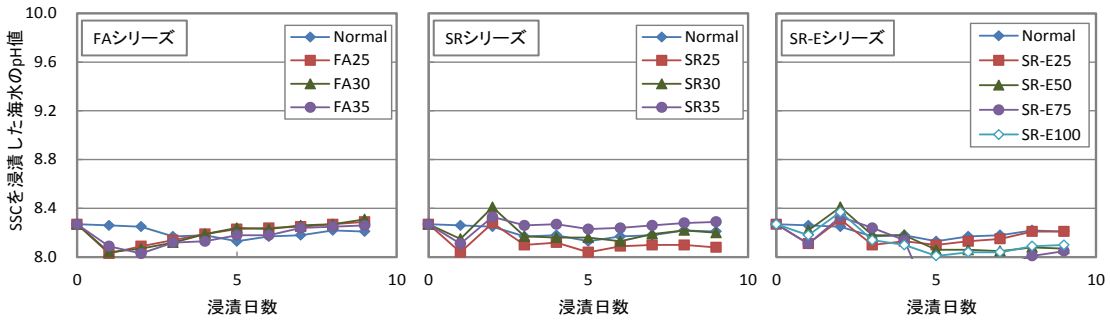


図-3 アルカリ溶出試験結果後、再度フレッシュな海水へ浸漬したときの海水 pH の経時変化 (パターン1)

達日数が最短となり、Normal と比較すると 10 日程度短縮されることが分かる。また、FA35 や SR35 よりも FA30 や SR30 の方が pH 値 8.4 に到達するまでの期間が短いことから、最適なポズラン置換率が存在することがうかがえる。本試験期間内で最終的に収束した pH 値についてポズランの種類で比較すると、シラスを用いた場合の方が低い。ただしその差はわずかである。以上より、シラスを用いた SSC のアルカリ溶出性は FA を用いたものとはほぼ同等であると判断できる。

シラスを細骨材の一部として容積置換した SR-E シリーズにおいては、全量をシラス置換した SR-E100 が最短で pH 値 =8.4 に到達する結果となったが、その日数は SR30 とほぼ同程度であった。このことから、アルカリ溶出性に関しては SR シリーズと SR-E シリーズは同等であり、施工性や力学性能を踏まえて配合を選定する必要がある。

図-3 に、44 日間の pH 値測定を終了したのち、再度フレッシュな海水に継続浸漬 (海水の交換なし) したときの海水 pH 値の経時変化を示す。いずれの配合シリーズにおいても、pH 値が元々の値を大幅に超えて上昇することはなく、ほぼ一定であった。このことから、海水へ浸漬後、ある程度の期間 (本実験条件下では 30 ~ 40 日程度) を経ることで、SSC からのアルカリ溶出はほぼ収束するものと考えられる。

(2) 圧縮強度および静弾性係数

図-4 に、パターン1の FA シリーズと SR シリーズについて、圧縮強度の測定結果を示す。なお、図中には示していないが、Normal 配合の圧縮強度は、材齢 28 日で 24.7N/mm²、材齢 91 日で 28.2N/mm² であった。ポズランの種類や高炉スラグ微粉末に対する質量比率の影響は、本実験の範囲において小さい。

図-5 に、パターン1の SR-E シリーズの圧縮強度測定結果を示す。細骨材全体に対するシラスの容積置換率が 50% のときに圧縮強度は最大値を示したが、容積置換率による違いは小さいといえる。また、SR シリーズ (図-4) との差もほとんどない。いずれの配合においても、一般的な異形ブロックの基準とされる圧縮強度 18N/mm² 以上を確保できており、強度発現上の問題はない。

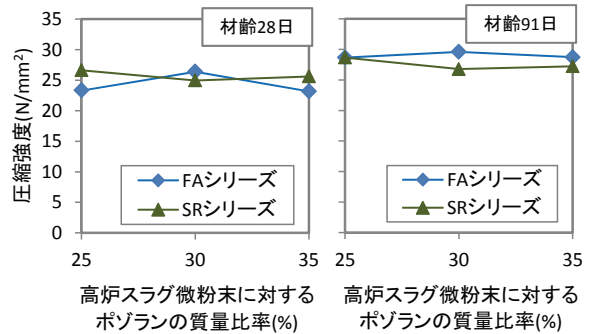


図-4 圧縮強度の測定結果 (パターン1の FA シリーズと SR シリーズ)

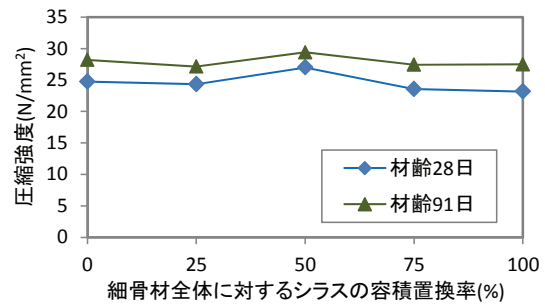


図-5 圧縮強度の測定結果 (パターン1の SR-E シリーズ)

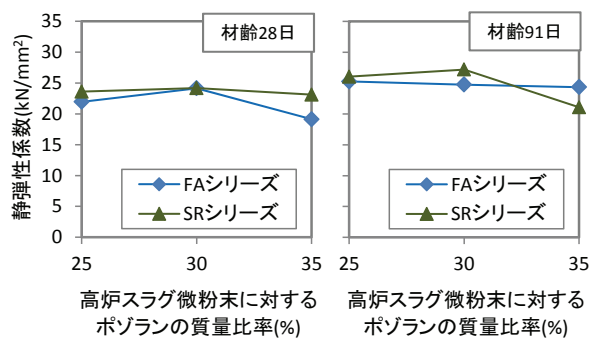


図-6 静弾性係数の測定結果 (パターン1の FA シリーズと SR シリーズ)

図-6 に、パターン1の FA シリーズと SR シリーズについて、静弾性係数の測定結果を示す。なお、図中には示していないが、Normal 配合の静弾性係数は、材齢 28 日で 21.6kN/mm²、材齢 91 日で 26.6kN/mm² であった。圧縮強度と同様に、ポズランの種類および高炉スラグ微粉末に対する質量比率の影響は、本実験の範囲において小さい。

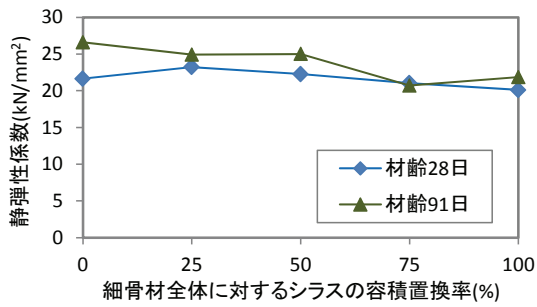


図-7 静弾性係数の測定結果
(パターン1のSR-Eシリーズ)

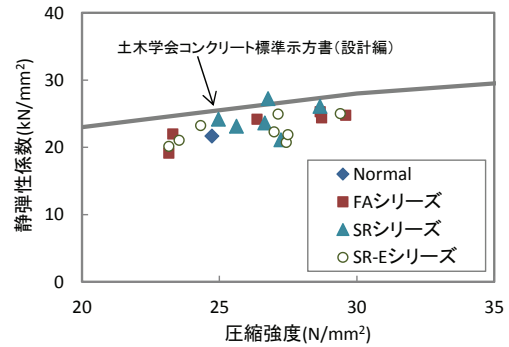


図-8 圧縮強度と静弾性係数の関係 (パターン1)

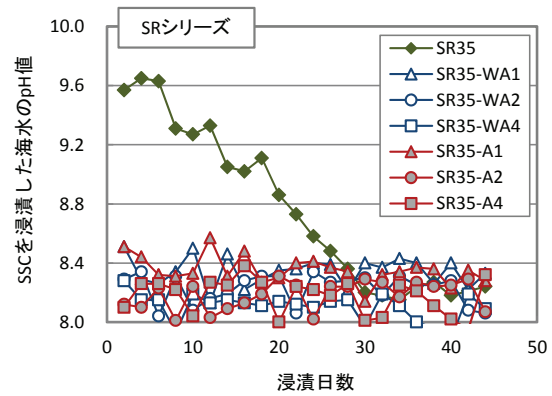
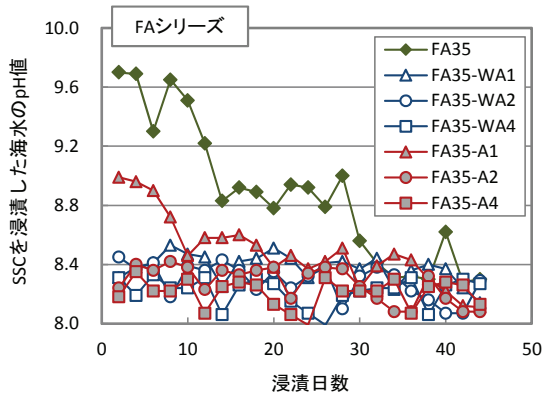


図-9 アルカリ溶出試験結果 (パターン2)

図-7に、パターン1のSR-Eシリーズの静弾性係数の測定結果を示す。材齢28日に関しては、細骨材全体に対するシリスの容積置換率25%の場合にSSCの静弾性係数が最大となり、それ以上の範囲では緩やかに減少している。材齢91日については、細骨材全体に対するシリスの容積置換率が增大するとともにSSCの静弾性係数が徐々に低下する傾向にある。ただし、いずれの場合についても、シリス置換率の増大にともなうSSCの静弾性係数の低下はわずかであり、その影響は小さいと考える。

図-8に、パターン1について圧縮強度と静弾性係数の関係をプロットして示す。配合シリーズによらず、圧縮強度と静弾性係数との間には、正の相関関係がある。なお、土木学会コンクリート標準示方書(設計編)で示される標準的な数値と比較すると、今回作製したSSCの静弾性係数は、やや低い値を示した。『鉄鋼スラグ水和固化体技術マニュアル』²⁾によれば、SSCの静弾性係数は圧縮強度30N/mm²以下の範囲では土木学会コンクリート標準示方書(設計編)の値よりもやや小さいことが示されており、本研究の結果はこのことと一致する。

3.2 気中曝露期間あり(パターン2)の実験結果

(1) アルカリ溶出試験結果

図-9に、パターン2のアルカリ溶出試験結果を示す。浸漬直後よりWA供試体、A供試体ともに海水pH値がパターン1の結果(FA35とSR35)と比べて低い。また、気中曝露期間が長くなるにつれて海水pH値は低くなる傾向にある。これらのことから、海水浸漬前の気中曝露が

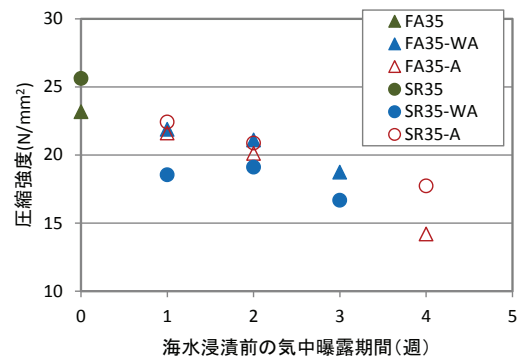


図-10 海水浸漬前の気中曝露期間とSSCの圧縮強度の関係 (パターン2, 材齢28日)

SSCのアルカリ溶出性に及ぼす影響は大きいといえ、供試体表面の炭酸化がその理由として挙げられる。本実験結果より、少なくとも2週間の気中曝露期間を設けることで、海水浸漬後の全期間でpHを生物生育可能な8.4程度以下に抑制できることが明らかとなった。なお、養生方法(WA供試体とA供試体の比較)やポズラン種類の違いによる影響は本研究の範囲において小さいといえる。

(2) 圧縮強度および静弾性係数

図-10に、海水浸漬前の気中曝露期間と材齢28日におけるSSCの圧縮強度の関係を示す。養生方法の違いによらず、打設後28日経過した時点で圧縮強度を測定した。したがって、気中曝露期間が長いほど湿潤養生の期間が短い。同図より、気中曝露期間が長いほど28日における圧縮強度はほぼ直線的に低下する傾向が認められ、普通コンクリートと同様にSSCについても材齢初期における湿潤養生の重要性がうかがえる。

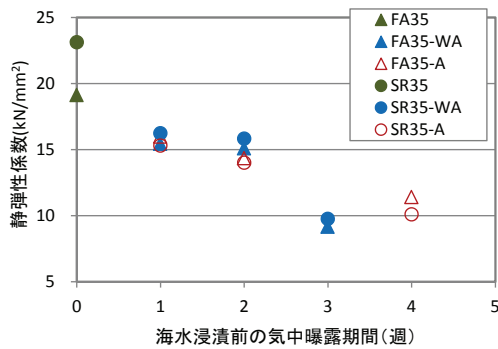


図-11 海水浸漬前の気中曝露期間とSSCの静弾性係数の関係 (パターン2, 材齢28日)

図-11に、海水浸漬前の気中曝露期間と材齢28日におけるSSCの静弾性係数の関係を示す。圧縮強度の場合と同様に、気中曝露期間が長いほど材齢28日における静弾性係数は低下する傾向にある。

図-12に、パターン2について材齢28日における圧縮強度と静弾性係数の関係をプロットして示す。パターン1の結果(図-8)と同様に、土木学会コンクリート標準示方書(設計編)で示される標準的な数値と比較すると、同一の圧縮強度に対するSSCの静弾性係数は低い値を示す。ここで、圧縮強度と静弾性係数の間には正の相関関係があり、気中曝露期間が短い、すなわち湿潤養生期間が長いほど、SSCの材齢28日における力学特性は向上することが確認される。

以上のアルカリ溶出、圧縮強度および静弾性係数の測定結果を総合的に考慮し、次のことがいえる。SSCを海水へ浸漬する前に気中曝露期間を設けることにより、浸漬後の海水pHの上昇を大幅に抑制することができる。ただし、気中曝露期間が長くなるほど材齢28日における圧縮強度と静弾性係数は低下するため、その点に注意が必要である。なお本論文に示す実験条件下では、気中曝露期間が2週までであれば、材齢28日において一般的な異形ブロックの基準とされる圧縮強度 18N/mm^2 の確保が可能であった。しかしながら、強度面から許容される気中曝露期間の長さはSSCの配合条件(強度指数など)によって異なることも予想されるので、予備試験を行うことなどにより事前に確認することが望ましいと考える。

気中曝露期間が等しい場合、脱型後直ちに1週間の淡水中養生を施す(WA供試体)か、脱型後直ちに気中曝露する(A供試体)かの違いが材齢28日における力学性能に及ぼす影響は、本研究の範囲内において小さい。ただし、このことが及ぼす長期的な影響については現時点で不明であり、今後検討する必要がある。

4. 結論

本研究で得られた知見を要約すると以下の通りである。

(1) ポゾランを混和することにより、SSCの海水中にお

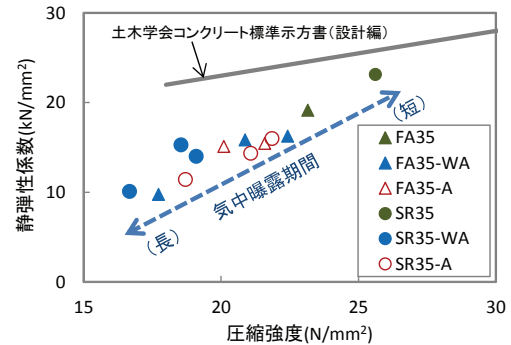


図-12 圧縮強度と静弾性係数の関係 (パターン2)

けるアルカリ溶出性を抑制できる。

- (2) 海水へ浸漬後、ある程度の期間(本実験条件下では30~40日程度)を経ることで、SSCからのアルカリ溶出はほぼ収束する。
- (3) シラスを用いたSSCの海水中におけるアルカリ溶出性および力学特性は、FAを用いたものとはほぼ同等である。
- (4) SSCを海水へ浸漬する前に気中曝露期間を設けることにより、浸漬後の海水pHの上昇を大幅に抑制することができる。ただし、気中曝露期間が長くなるほど材齢28日における圧縮強度と静弾性係数は低下するため、その点に注意が必要である。

謝辞：実験の遂行にあたり、宮崎大学工学部土木環境工学科の卒業生である高倉慧氏に多大な協力を頂きました。ここに付記し、謝意を表します。

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
- 2) 財団法人 沿岸技術研究センター: 鉄鋼スラグ水和固化体技術マニュアル-製鋼スラグの有効利用技術-(改定版), 2008
- 3) 松永久宏, 高木正人, 小菊史夫: 鉄鋼スラグ水和固化体の基本特性と海洋環境下における生物付着性, 鉄と鋼, Vol.89, No.4, pp.74-80, 2003
- 4) 武若耕司: しらすを利用したコンクリート用混和材の開発に関する研究, 材料, Vol.48, No.11, 1999
- 5) 尾上幸造, 土手裕, 鈴木祥広, 関戸知雄, 中澤隆雄: アルカリ刺激材添加量と養生条件の異なる鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ溶出特性および強度特性に関する検討, 土木学会第65回年次学術講演会概要集, 第V部門, CD-ROM, 2010
- 6) 土木学会: 2007年度制定 コンクリート標準示方書(設計編), p.37, 2008