

[19] 高炉スラグ細骨材の固結現象とその判別試験方法について

正会員 ○沼田 晋一 (新日本製鉄スラグ事業開発部)

鈴木 章平 (新日本製鉄名古屋製鉄所)

小笠原 武司 (川崎製鉄技術研究所)

藤田 精一 (中山製鋼所試験研究室)

1. ま え が き

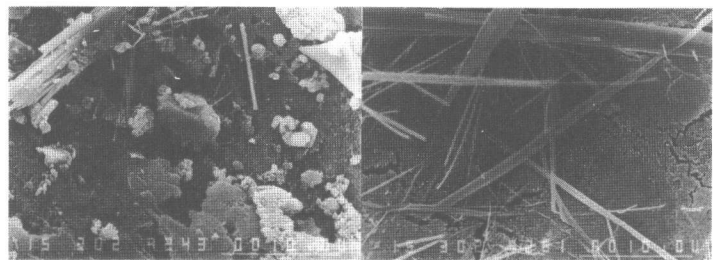
粒状化急冷した高炉スラグをコンクリート細骨材として用いる開発研究が活発に進められ、現在では一般のコンクリート工事に利用できる見通しがほぼ得られていると言っても過言ではない。しかし、この急冷して造った高炉スラグ細骨材(以下スラグ砂という)は潜在水硬性物質と言われるものであるので、骨材の貯蔵設備などにおいてスラグ砂の粒子同士が固着する固結現象が気温の高い季節にままたま起ることが判明した。このような固結現象はセメントの風邪ひき現象やフライアッシュにみられる固結現象と類似の点もあるが、固結に関係する要因や保管方法などの対策は必ずしも同一でない。本研究は、昭和52年から4ケ年にわたって毎年実施してきた鉄鋼各社の共通試験を中心にまとめたもので、特にスラグ砂の化学成分、ガラス化率あるいは骨材品質や粒度から判別できないスラグ砂の固結特性を判別する試験方法に重点を置いて論じようというものである。試験に当っては、北山信夫(日本鋼管)、原田久光及び浦川勇一(神鋼)、山本親志(住友金属)、中村文郷及び榎戸恒夫(新日鉄)の各氏ほか多くの方々の御協力を戴き、とくに水和物の調査については槻山興一博士(小野田社)によるところが多い。ここに深くお礼申上げる。

2. 固結要因と固結機構の考察

スラグ砂の固結機構は明確でない。一般に高炉セメントに用いる急冷スラグについて言われている説明は以下のとおりである¹⁾。つまり潜在水硬性を有するガラス質の高炉スラグは純粋な水に接しても水和反応は殆ど進行せず硬化しない。しかしアルカリ刺激を受けると SiO_2 四面体の網目状構造をしたガラスの SiO_2 の鎖状環が切れ、溶解が始まり SiO_2 の網目状構状にとじ込められているカルシウム、アルミニウムなどの網目修飾イオンが溶出し、自らのアルカリ成分でアルカリ性を持続し水和反応が進行し硬化するというものである。急冷スラグ微粉末を対象とする高炉セメントの場合この説明で十分であろうが、スラグ砂の固結現象の場合は納得できない点が多い。特にセメント化学の分野で重要視しているスラグのガラス化率や化学成分だけではスラグ砂の固結現象を説明できない。この2つの要素がほぼ同じスラグ砂であっても、その固結能が全く異なる場合がある。

大気中で固結したスラグ砂をXRD及び電顕(SEM及びTEM)で観察した。一つは製造後10日程度盛夏時に貯蔵したもの、もう一つは約2年経過し強硬に固結したものである。前者では、 10μ 程度の長さのエトリン

ガイト($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、蜂の巣状ネットワークのC-S-H(モル比不定のけい酸カルシウム水和物)及びカルサイトがみられる。後者では数 10μ に成長したエトリンガイト、薄膜フェイラ状及びせんい状のC-S-H、カルサイトがあり、若干量の板状結晶の加水ゲーレンナイト($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)も認められた。



(a) 貯蔵・10日程度のもの(盛夏) (b) 約2年放置したもの

写-1 固結したスラグ砂のSEM像

次に固結挙動は全く異なるが、ガラス化率や化学成分がほぼ同じで、鍋車搬出による炉外急冷法によるスラグ砂について盛夏時の約1ヶ月の野積み固結実験の結果を示す。XMAの結果から両者はCa, Si, Al等のスラグ構成主要元素の分布及び濃度には大差なく、SについてはIはほぼ均一に分布しているがIIは多少濃度分布が粒子別にはばらついていた。両者の反応生成物を電顕観察及びXRDによって経時的に比較追跡した。I, IIとも製造直後の野積み1日目から大なり小なり水和物の生成がみられ日数の経過と共に水和物の発達が見られたが、両者の水和物生成量には大きな差がみられた。SEM

表-1 固結挙動の異なるスラグ砂の成分比較

種類	主要化学成分(%)					塩基度 $\frac{CaO+MgO+Al_2O_3}{SiO_2}$	ガラス化率(%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S		
I*	33.6	13.8	42.4	6.1	0.72	1.85	92.2
II**	33.5	13.8	41.8	6.8	0.68	1.85	89.1

* I: 盛夏時2週で固結が目視できるもの(吸水率0.6%, FM3.2)
** II: 盛夏時4週でも固結しないもの(吸水率0.2%, FM2.6)

及びTEM観察によると、Iは1日目から細いせんい状の束のエトリンガイトや薄膜フェイル状のC-S-Hが生成しカルサイトもみられ、粒表面の気孔や失透部分などの周辺に多く生成した。日時と共に水和物が発達し、次第に粒子全面を蜂の巣状におおい水和物の骨格ができエトリンガイトが空間を埋めるように発達した。11日目頃から水和物によって粒子同士が相互連結され団粒化し、17日目で粒子が完全におおわれた。(IIの場合、1日目では長さ10μ程度の大きな結晶のエトリンガイトが若干みられ、粒子表面がスポット的にせんい状のC-S-Hが生成するだけであった。カルサイトの量もIの1/3程度で、その後の水和物も余り進まなかった。このようにスラグ砂の溶出性の違いは、ガラス構造の違いに基づくものと考えられ、これによって大径アルカリ陽イオンであるCaやAlの溶出性に差が生じるものと想像したが、どのようなガラス構造の違いかは今後の大きな研究課題であろう。また共存してエトリンガイトとC-S-Hが生成する条件下の溶液中のCa²⁺濃度の変化は両者の生成や形態に大きく相互作用を示すと考えられる。

以上のような考察からスラグ砂の固結要因とプロセスを図-1のように推定した。

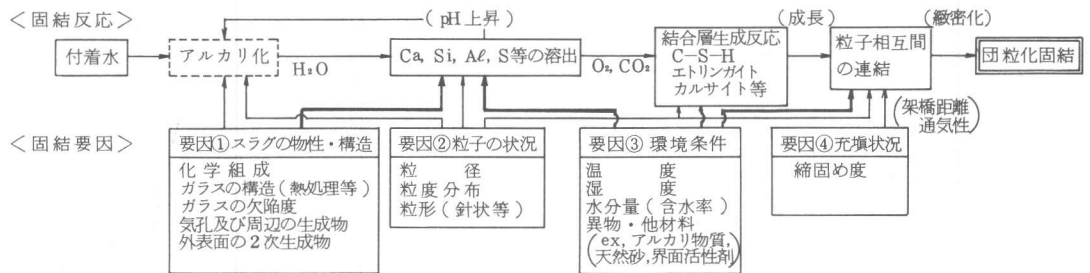


図-1 スラグ砂の固結要因とプロセス

4ケ年にわたる実験や実際使用の経験から、図-1の要因のうち、要因①と要因③が基本的なもので、要因③では異物・他材料の混入を考えなければ、大気温度が支配要素であり、平均気温が20℃以上の頃から固結現象が起ることがあり、これ以下の気温ではどの銘柄のものも固結しないことが分った²⁾³⁾。要因①については上述のようにガラス構造の違いなどによってスラグ砂の溶出性が異なり、よって固結性にも大きな違いが生じるものと想像された。

3. 固結性(溶出性)判定の促進方法の開発の探索実験

スラグの溶出性・固結性がかなり温度依存型であるので、20~90℃と常圧高温下又は高温の加圧水蒸気雰囲気での溶出試験を行った。また、固結度合の判定する実用的方法について検討し、粒子のBET比表面積の変化、試験管による目視固結量、JIS K 2808(アスファルト針入度試験器)を用いた針入度~硬化時間の直線関係から求まる針入度指数(PI)、CO₂ガス定量方法、溶出水のpH測定、あるいは市販の1.8ℓピン(1升ピン)による砂の流下時間(タイムインデックス)の変化など広範囲に比較試験した。

3.1 固結性(溶出性)の判定試験方法について

上述の判定試験方法は比較検討した結果いずれも採用しなかった。その理由を以下に示す。

(1) **B E T** 比表面積測定 スラグ砂の水和反応をもっとも鋭敏にかつ水和反応の極く初期に検知できることが判明したが、全国的な実用試験に導入するには機器の入手や操作からして困難と考えられる。急冷スラグ自身のキャラクタリゼーションには有力な研究手段の一つとなる。

(2) 溶出液の **pH** もっとも簡便で溶出性が直接分かるものとして期待したが、十分な精度が得られなかった。固液比 1 : 3 の溶出条件で pH の測定を各種温度レベルで行った。20℃ × 1 分かく拌抽出の場合、固結しやすいスラグ砂は製造直後の pH が 10.1~10.9、固結しにくいものは 9.1~10.4 で大差なかつた。抽出時間を長くすると pH が低下するものがみられた。大気中の CO₂ の影響を排除するため N₂ ガス雰囲気中で測定するとかなり良好となったが、区分できるまで至らなかつた。なおオートクレーブ又は長期野積みしたスラグ砂の場合も pH の差は大きくなったが十分でなかつた。

(3) **タイムインデックス** 促進固結養生したスラグ砂を乾燥させて、1.8 ℓ ガラスビンに入れ、逆さにして流出時間を測定し、標準砂との比をとった。5 種類のスラグ砂の内、F.M. 2.2 の固結しやすいものだけが固結の進捗に応じてタイムインデックスが小さくなり、表面が水和したスラグ砂の流出抵抗は小さくなったが、他の F.M の大きいものはそのような傾向がみられなかつた。従って類似の試験として安息角測定やロータップシーカーによるふるい分け効率の試験も中止した。

(4) **針入度指数 (PI)** 7.4~8.8 μ 以下の粒子をカップに入れ表面をならして、50℃ 養生時の針入度と時間の関係を求めた。比較した高炉セメントなどと対比し、3~4 時間で固結性を区分できそうであったが、粒度が実際のスラグ砂と異なるのが難点であった。スラグ砂の粉碎方法を統一し粒度一定とすれば、スラグ本来の固結能は判定できよう。なお針の直径は 1.0 mm φ の代りに 3.0 mm φ のものを用いた。

(5) **貫入抵抗** 室内試験でなく骨材置場などにおける現場の固結状況を見るため開発されたものである。詳細未発表だが貫入抵抗の値が 0.4~0.5 以下のときは固結していないと考えてよく、コンクリートのワーカビリティや硬化コンクリートの性質に影響しない。⁵⁾

$$\text{貫入抵抗} = \frac{100 \text{ cm 貫入時のばねばかり荷重 (kg)}}{\text{貫入長さ } 100 \text{ (cm)}}$$

$$\text{又は} = \frac{\text{ばねばかり最大荷重 } 20 \text{ (kg)}}{\text{ばねばかり最大荷重 } 20 \text{ kg 時の貫入長さ (cm)}}$$

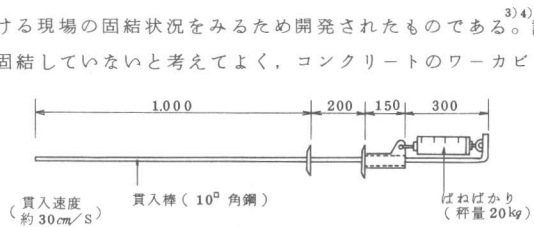


図-2 貫入抵抗測定棒

3.2 促進固結養生方法について

盛夏でも 1~数週間以上かかって固結するスラグ砂を数時間程度で迅速固結させる方法について検討した。60℃、90℃の恒温水槽及び 1~4 時間で、1.0~2.0 気圧のオートクレーブ処理について、もっとも固結しやすいスラグ砂の 1 つを選び比較試験した。60℃のときは 4 日目、90℃では 2~3 日目から固結が始まるのが目視及び比表面積の測定から判明した。オートクレーブ処理は数時間で固結がみとめられ、各種スラグ砂で実施した 60~90℃促進試験の結果とよい一致をみた。しかしオートクレーブ処理は実際の大気中での水和プロセスと同一でない。よってこの試験方法の妥当性をみるため、実際の貯蔵パイルのモデルをつくり、比較検討した。2.0 気圧 × 2 時間、1.5 気圧 × 2 時間でオートクレーブ処理したスラグ砂の強熱減量、XRD、電顕観察などを行った。反応生成物にはカルサイトのほか、結晶化の進んだ酸カルシウム水和物 (C-S-H~CSH(I)~トモライト C₃S₂H₃) とハイドロゲネット C₃AH₆ の連結固溶体であるハイドログロジュラー (Ca₂Al₂(SiO₄, CO₃, OH)₂) が生成し、2 で述べたように大気中で固結しやすいものほど、オートクレーブ処理でも固結し、反応生成物が多い傾向がみられた。つまり大気中で固結しやすいスラグ砂はオートクレーブ促進養生でも固結しやすいことが 1.1 製鉄所の 1.3 銘柄の実験結果から、十分に言えることが分った。なお固結しやすいスラグ砂は固結しにくいものよりも結晶度の高いもの (CSH(I)~トモライト) になることも確認できた。また、製造直後のものとある期間貯蔵したものを比べると、後者は変質することによって反応性が高まることが確認できた。従ってスラグ砂自身の反応ポテンシャルを比較するにはなるべく製造直後の新鮮なものでなければならず、かつ試料採取及びその取扱いについても空気中の CO₂ の影響を考慮し慎重迅速に行わなければならない示唆を得た。

4. 固結性の判別試験方法の開発

前述のように11の製鉄所のスラグ砂について、7月下旬から8月下旬のもっとも暑い時期を選び、野積みモデルとそのスラグ砂の製造直後1日目と3日目のものオートクレーブ処理による固結性を対比した。

4.1 野積みモデル試験 野積の山から定期的に試料を採取し骨材試験を行うと共に前述の貫入抵抗棒で貫入抵抗を毎日測定した。図-3は骨材試験の結果を貫入抵抗の増大順に並べたものである。貫入抵抗が0.45程度以下までしか増大しないスラグ砂は骨材品質の変化がないようである。

4.2 オートクレーブ試験の条件について

(1) 試料の水分調整 水分は6%以上のとき固結しやすい。²⁾スラグ砂の自然含水率は一般に10%以下である。水分を0~16%変化させバルキングと締固めの関係を求めると7~13%の間で乾燥密度がほぼ一定となる結果を得たので水分は10%に調整することとした。

(2) 試料容器及びオートクレーブ条件 45φ×100程度の容器に試料を入れモルタルのフローテーブルで75回以上ジギングすると締固めの限界がみられ一定となるので、75回の落下運動で締固めることとした。15気圧及び20気圧で処理時間を1~3時間かえてオートクレーブ処理を行った。ガラスビーカーでは15気圧の場合3時間で、また20気圧では1時間でスラグとガラスとの反応がみられたので、ステンレス鋼製の容器と決めた。次にオートクレーブ条件であるが、余り高压で長時間オートクレーブを行うと固結したスラグ砂の水和物が更に変化し、固結物がばらばらになるおそれがあるので、溶出性が確認でき、実験の結果が安定しておりなるべく短時間である条件を比較試験して、15気圧×2時間とした。

(3) 固結性の判定方法 供試体は1試料につき3個作製しオートクレーブ処理を行った。その後供試体をフローテーブル上に取り出し、約10mm以下の粒に崩壊するまでジギング運動することとした。

4.3 13銘柄についてのオートクレーブ固結判定試験の結果(図-3)

フローテーブル上で40回以上のジギングで崩壊しないスラグ砂は100回を越えるジギングでも崩壊せず、40回以内のジギングで崩壊するものと固結状態が明らかに異なっていた。また、このような試料は野積みモデルの山の31日目の貫入抵抗の値が0.9以上ですべて固結したものであり(5銘柄)、40回以内に崩壊するものは野積みモデルでも、31日目の貫入抵抗が0.45以下で固結したものはなかった。しかし、40回以内に崩壊したものは3個の供試体の落下回数の値がばらついたり、3個の供試体の落下回数の平均と野積みの山31日目の貫入抵抗との数的相関はみられなかった。従って、試験の信頼性を考えると40回以内の落下回数で崩れるスラグ砂を落下回数の小さな値のものと大きなものに区分して分類し、落下回数にウエイト付けして固結性の判定を行う方がよいと考える。

5. まとめ

スラグ砂の固結性は急冷スラグの主としてガラス構造による溶出性の違いと考えられるが、化学成分やガラス化率だけでは判断できない。オートクレーブ促進養生は固結しやすいスラグ砂ほど反応生成物が多く、スラグの固結性判定の指標となり得ることがXRDや電顕等の観察で推察できた。オートクレーブ試験と実際の野積みの対比から、夏期に固結を考慮すべきスラグ砂を実用的に判別することが可能となった。

1) 例えば丸安, 小林, 阪本:「高炉セメントの研究」, コンクリートライブラリー №25(土木学会) 1970.4

2) 原田: コンクリート用スラグ細骨材使用規準作成研究委員会報告書, 日本鉄鋼連盟 1978.3

3) 日本鉄鋼連盟: 水砕砂の固結に関する実験報告書, 1979.4

4) 野村, 榎戸, 徳永, 福山: 高炉水砕スラグの硬化特性とその抑制策, 製鉄研究 №301, 1980.6

5) 政村, 北山, 城野, 沼田, 浦川: コンクリート用高炉スラグ細骨材標準化研究委員会報告書, 日本鉄鋼連盟, 1980.6

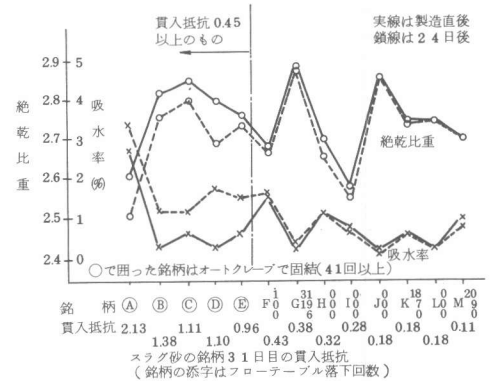


図-3 貫入抵抗と骨材品質変化及びオートクレーブ試験結果