

論文

[1070] 脱リンスラグ混合セメントのモルタル特性

崔 現國*¹・露木 尚光*²・佐久田 昌昭*³

1. はじめに

鋼材品質の高級化と製鉄プロセスの合理化という相反する要求を解決するため、鋼材にとって有害な成分である Si, S, P を溶鉄段階で除去し、転炉では脱炭と昇温のみを行う新しい製鋼プロセスが製鉄各社で実用化されている。現在、溶銑の脱リン時に発生する脱リンスラグは年間数百万トン副産されている。前報 [1] ~ [3] では、新製鋼法によって副産される脱リンスラグを水硬性材料として利用するための方法を明らかにした。脱リンスラグの主要鉱物は β -2CaO·SiO₂ (以下 β -C₂S と記す)、フッ素アパタイト (Ca₅F(PO₄)₃) で、この他に遊離石灰 (CaO) を 2~5% 含有している。したがって、脱リンスラグをこのままのかたちでポルトランドセメントに混合することはできない。このため、著者らは脱リンスラグを低温で焼成することを試み、これによって遊離石灰 (CaO) を 0.1wt% 以下に低下させることができた [4]。以下、低温で加熱処理した脱リンスラグを改良脱リンスラグという。

現在、シリカ質のコンクリート混和材として、高炉水砕スラグ、フライアッシュ、シリカヒュームなどが知られている。本研究では、この改良脱リンスラグのコンクリート混和材としての可能性を検討し、強度に及ぼす影響について高炉水砕スラグと比較検討した。特にそのときのまだ固まらないモルタル (フレッシュモルタル) の粘性、断熱温度上昇試験を行って低発熱型としての特性を明らかにした。

2. 実験

2.1 使用材料

脱リンスラグは製鉄所で副産した脱リンスラグを最初、金属鉄を磁選により除去した後、ボールミルで粉砕し、4000プレーンに粉砕したものを実験に供した。この化学組成を表-1に示す。また、粉末X線回折 (XRD) で鉱物の同定を行った。改良脱リンスラグを混合したセメントを用いてモルタルを試製した。このときの使用材料を表-2に示す。

表-1 脱リンスラグの化学組成

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	(P ₂)	CaF ₂	F ₂
50.0	17.3	2.5	1.8	6.3	2.8	6.4	3.0

2.2 モルタルの配合と試験方法

実験に用いたモルタルの実施配合の一部を表-3に示す。水結合材比は 45, 55, 65% で混和材の量は結合材の内割りで 10, 20, 30 wt% 混合し、20°C, RH60% の恒温恒湿室中で実験した。水中養生期間は 6ヶ月まで、混練

表-2 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント (比重 3.16, 比表面積 3260 cm ² /g)
混和材	改良脱リンスラグ (比重 3.33, 比表面積 4000 cm ² /g 500°Cで焼成)
	高炉水砕スラグ (比重 2.91, 比表面積 4320 cm ² /g)
細骨材	大井川産川砂 (比重 2.62, 吸水率 2.4)

*1 日本大学大学院 理工学研究科海洋建築工学専攻 (正会員)

*2 日本大学助教授 理工学部一般教育 (化学) 教室 工博

*3 日本大学教授 理工学部海洋建築工学科 工博

は強制練りミキサーで行い、供試体は4 × 4 × 16cmの角柱のものを用い、打設後 24時間で脱型し、所定の材令まで 20°Cで水中養生を行った。実験方法は曲げ強度、圧縮強度とJIS R 5201に準じて行い長さ変化もJIS A 1129のダイヤルゲージ法に準じて行った。

2.3 フレッシュモルタルの粘度測定

フレッシュモルタルの粘性は後の物性に著しく影響を及ぼすことから、その粘度を測定した。モルタルの配合は強度実験と同様の混合比で、各水結合材比 (W/C=45, 55, 65%) で 120 秒間、手で練り混ぜを行って、フレッシュモルタルの粘度の経時変化を測定した。粘度測定は振動式粘度計 (固有振動数: 30.0Hz, 感応板: t=0.2mm φ20mm) を使用し、水結合材比による変化及び混合比による変化を測定した。

表-3 モルタルの配合

記号	W/C (%)	単位量 (Kg/m ³)				
		W	C	S	改良脱リンS	高水砕S
C100-45	45	294	653	1307	---	---
Ap10-45		250	500	1112	55	---
Ko10-45		244	488	1085	---	54
C100-55	55	337	613	1226	---	---
Ap10-55		289	474	1053	52	---
Ko10-55		283	463	1029	---	51
C100-65	65	376	576	1156	---	---
Ap10-65		325	449	1002	49	---
Ko10-65		324	448	999	---	49

2.4 断熱温度上昇試験

改良脱リンスラグを用いたコンクリートの発熱温度を測定するため、断熱温度上昇試験を行った。実験に用いた配合を表-4に示す。水結合材比を60%とし、脱リンスラグを結合材の内割りで10, 20, 30 wt%混合するものとした。また、細骨材 (秩父郡金沢産砕砂 5mm以下), 粗骨材 (秩父郡両神村6号砕石 5~13mm) と混和剤 (マイティ100) を使用し、無混合のコンクリートと比較した。

表-4 断熱温度上昇試験の配合

W/C (%)	配合 (g/ℓ)				混和剤
	W	C	細骨材	粗骨材	
60	180	300	750	900	マイティ100 C×0.25%

細骨材 5mm以下 粗骨材 13~5mm
(装置: ATR-106 3ℓセル4点式)

3. 結果

3.1 強度及び長さ変化

水結合材比による改良脱リンスラグを混合したモルタルの曲げ強度を図-1に示す。表-3に

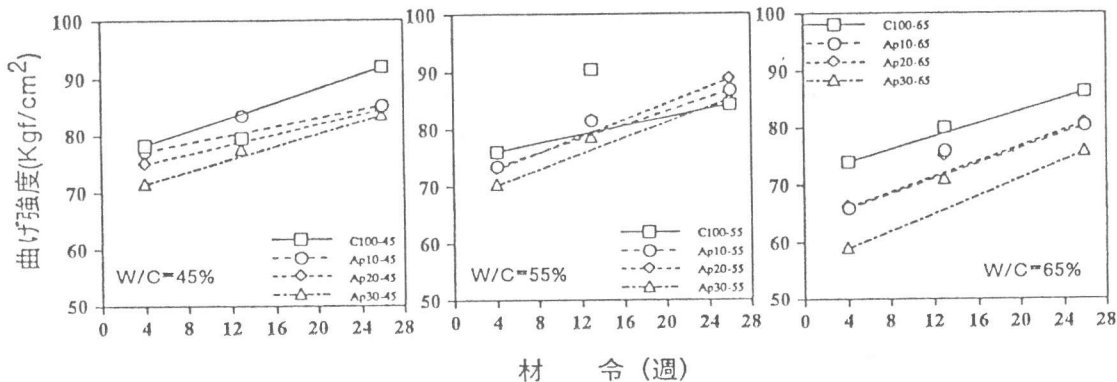


図-1 改良脱リンスラグ混合モルタルの曲げ強度

示した記号により、セメント単味 (C100) と改良脱リンスラグ10 (Ap10), 20 (Ap20), 30 (Ap30) wt% を混合した供試体では、初期材令 (材令 4週) の場合、水結合材比と混合量によって強度に差が生じ、水結合材比の増加とともに混合量による影響が大きくなる傾向にある。長期材令 (材令 26週) はセメント単味の (C100) と比較して、強度の差は小さくなる傾向にある。特に図-2 に示した高炉水砕スラグ (Ko30) と改良脱リンスラグ (Ap30) の比較でも異常な差異は認められなかった。実験は材令 4週目から測定を開始し、強度の発現も順調であり、混和材の種類、また、混合量によっても大きな違いは認められなかった。同様にモルタルの圧縮強度の変化を図-3 に示す。脱リンスラグを混合した場合の圧縮強度は初期において、そ

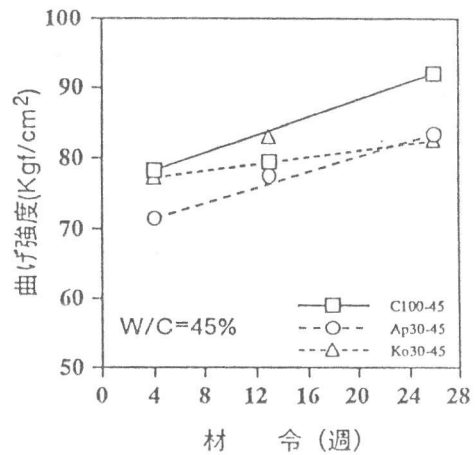


図-2 改良脱リンスラグ及び高炉水砕スラグ混合モルタルの曲げ強度

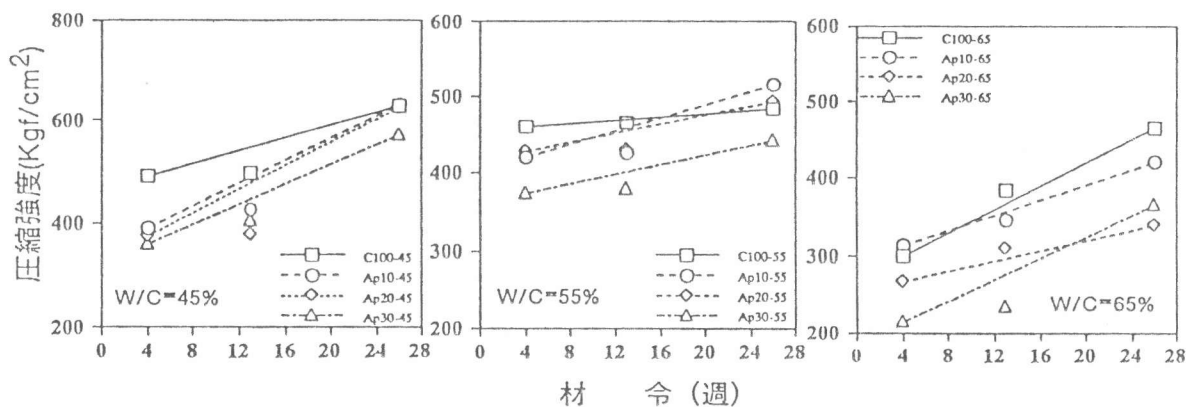


図-3 改良脱リンスラグ混合モルタルの圧縮強度

の混合量によって多少差は認められるが、材令とともにその差は小さくなっていく傾向にある。図-4 は高炉水砕スラグ (Ko30) と改良脱リンスラグ (Ap30) それぞれ混合したものを比較したもので、強度発現の大きい順に C100, Ap30, Ko30であった。しかし、Ap30の場合は初期では Ko30とほぼ同等かむしろ下まわっているが、材令とともに強度の伸びが認められ、長期材令になるにともなって増加する傾向がある。

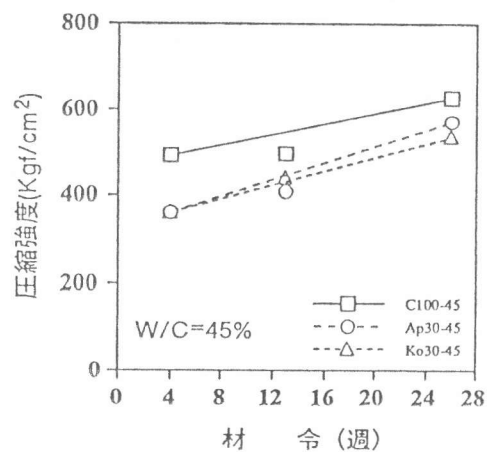


図-4 改良脱リンスラグ及び高炉水砕スラグ混合モルタルの圧縮強度

改良脱リンスラグを混合したモルタルの長さ変化を図-5 に示す。その結果、長さ変化はセメント単味の供試体 (C100) と比較して異常な膨張、収縮は認められなかった。

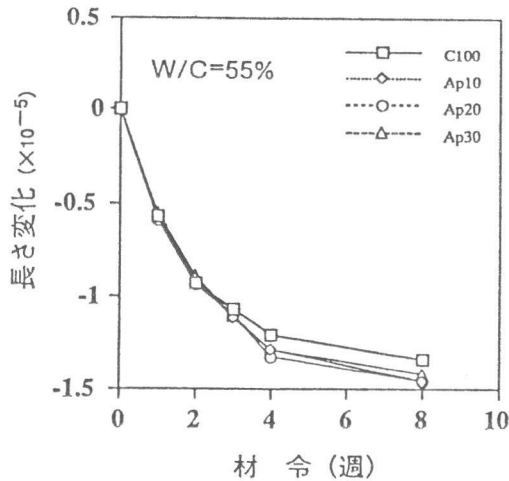


図-5 改良脱リンスラグ混合モルタルの長さ変化

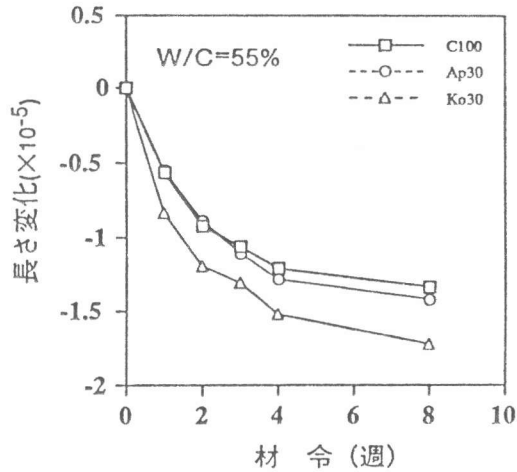
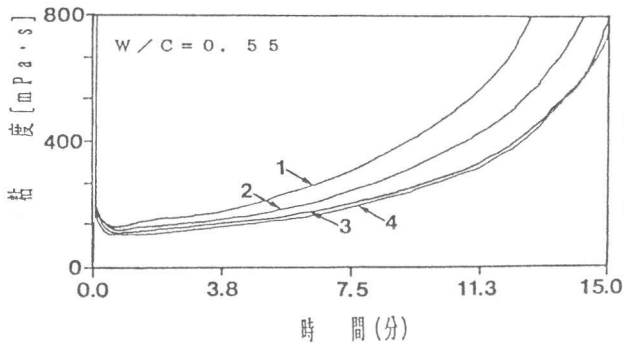
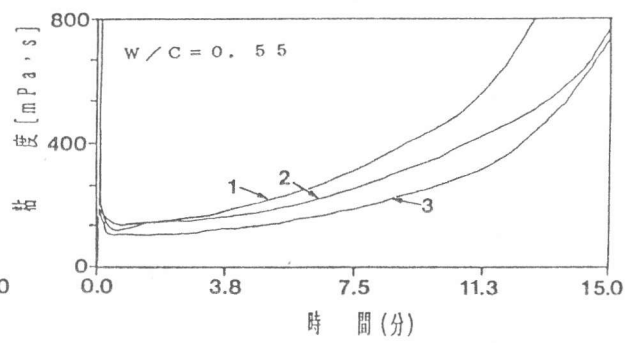


図-6 改良脱リンスラグ及び高炉水砕スラグ混合モルタルの長さ変化



- 1 OPC
- 2 OPCに改良脱リンスラグ10wt%混合
- 3 OPCに改良脱リンスラグ20wt%混合
- 4 OPCに改良脱リンスラグ30wt%混合

図-7 改良脱リンスラグを混合したセメントモルタルの粘度(振動式)



- 1 OPC
- 2 OPCに高炉水砕スラグ30wt%混合
- 3 OPCに改良脱リンスラグ30wt%混合

図-8 改良脱リンスラグ、高炉水砕スラグを混合したセメントモルタルの粘度(振動式)

同様に高炉水砕スラグと改良脱リンスラグの比較を図-6に示す。改良脱リンスラグについては前述のとおり、C100に対して大きな差は認められないが、高炉水砕スラグでは収縮が少し大きくなる傾向にある。

3.2 粘度

改良脱リンスラグを用いたモルタルの粘度測定の結果を図-7に示す。C100と比較して混合量の増加にともない粘度は低下する傾向にある。また、混合量の増加による水和反応の遅延がみられる。高炉水砕スラグと改良脱リンスラグとの粘度の比較を図-8に示す。高炉水砕スラグと改良脱リンスラグの比較では改良脱リンスラグを混合したものの方が低い値を示す。

3.3 断熱温度上昇

改良脱リンスラグを混合した場合の断熱温度上昇試験結果を図-9に示す。C100と比較して混合量の増加にともない、断熱温度上昇値は減少する傾向にある。改良脱リンスラグが全く発熱しないとすれば、発熱温度(47.9°C×0.9, 0.8, 0.7)はAp10で43.1°C, Ap20で38.3°C, Ap30で33.5°Cになる。しかし、実験ではこの値より上まわっている。セメントと置換することにより低

発熱型になることが分かった。

4. 考 察

(1) 高炉水砕スラグの強度発現はポゾラン反応によるものであり、その硬化の過程で $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (以下 C-S-H と記す) 水和物が生成されるためである。これに対して改良脱リンスラグの強度発現は、改良脱リンスラグ中に存在する $\beta\text{-C}_2\text{S}$ によるものである。その $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が水和によって C-S-H 水和物の生成を確認した。改良脱リンスラグそのものを水和し、水和1日と90日を比較した。その水和物のXRD、

走査型電子顕微鏡 (SEM) を図-10、写真-1に示した。図-10より、水和1日と90日を比較すると、 CaCO_3 のピークが少し高くなって、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のピークは少し分解していることを示している。また C-S-H 水和物はXRDでは認められなかった。写真-1は同様なものをSEM写真で観察した。水和1日では確認されなかった C-S-H 水和物の生成物が水和90日でゲル状の C-S-H 水和物を確認した。さらに、針状の C-S-H が一部認められる。この結果より、改良脱リンスラグは水和材令によって徐々に C-S-H 水和物を生成し、特に長期強度に及ぼす影響が著しいことが分かった。

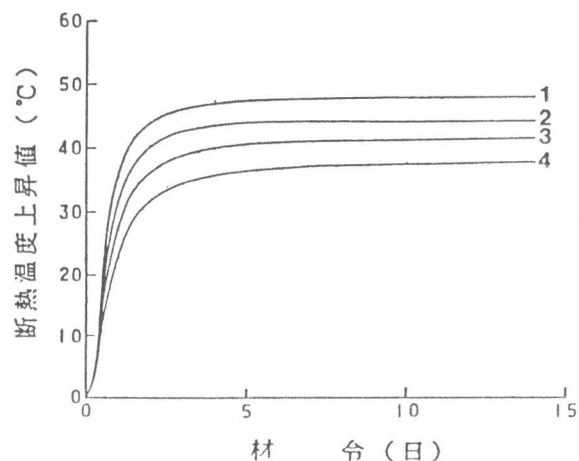
(2) 改良脱リンスラグを混合した供

試体の長さ変化は、出発試料が遊離石灰 (CaO) を含むので膨張を引き起こす

ことが予想されたが、実験ではOPCモルタルと比べて膨張はもちろん、異常な収縮はなかった。これは脱リンスラグを焼成することによって、ほぼ完全に遊離石灰 (CaO) が消滅し、その影響が起らないことを意味している。

(3) 改良脱リンスラグを混合したフレッシュモルタルの粘度は、同じ水比であっても混合量によって変動する。改良脱リンスラグの混合量が増加すると粘度は小さくなる。そのため、混合量が増加すると後の強度の発現が少し遅れる傾向にあることが分かった。

(4) 改良脱リンスラグを混合したコンクリートの断熱温度上昇値は混合量が増加すると小さくなる傾向がある。OPCの断熱温度上昇値は 47.9°C であり、混合量が 10, 20, 30 wt% 増加するとOPCからの断熱温度上昇分は 43.1, 38.3, 33.5 $^\circ\text{C}$ である。しかし、実験では 44.3, 41.5, 37.7 $^\circ\text{C}$ を示した。この原因は改良脱リンスラグ中に存在する $\beta\text{-C}_2\text{S}$ による断熱温度上昇値に相当するものと考えられる。したがって、改良脱リンスラグを混合することによって極めて低発熱型



- 1 OPC (47.9 $^\circ\text{C}$)
- 2 Ap10: 改良脱リンスラグ10wt% (44.3 $^\circ\text{C}$)
- 3 Ap20: 改良脱リンスラグ20wt% (41.5 $^\circ\text{C}$)
- 4 Ap30: 改良脱リンスラグ30wt% (37.7 $^\circ\text{C}$)

図-9 改良脱リンスラグを混合したコンクリートの断熱温度上昇値

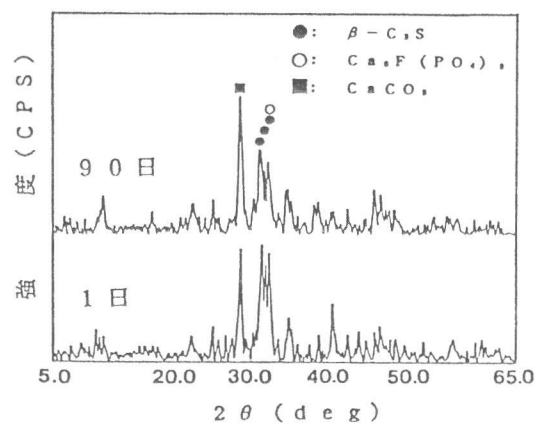
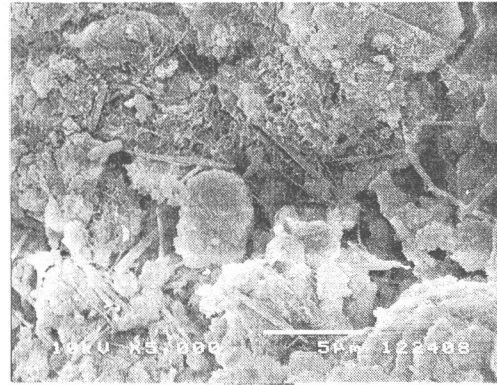
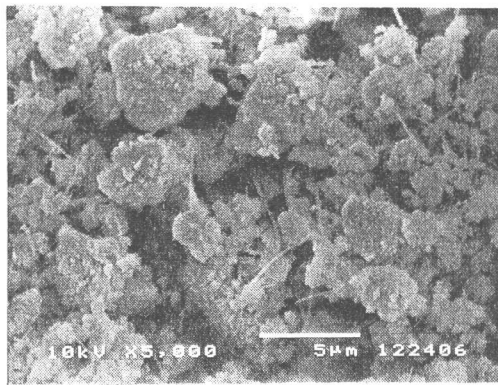


図-10 水和した改良脱リンスラグのXRD



1 日

9 0 日

写真-1 水和した改良脱リンスラグのSEM写真

になることが判明した。

5. ま と め

本研究によって得られた結果をまとめると、以下のようになる。

- (1) 改良脱リンスラグを混合したモルタルの曲げ強度は、OPCモルタルと比べて大きな違いは認められなかった。
- (2) 改良脱リンスラグを混合したモルタルの圧縮強度はOPCモルタルと比べて少し小さいが、材令と共に上昇する傾向が認められた。
- (3) 改良脱リンスラグを混合したモルタルの長さ変化は、遊離石灰(CaO)の存在で膨張することが予想されたが、むしろ、OPCと同様な収縮が認められた。
- (4) 改良脱リンスラグを混合したフレッシュモルタルの粘度は、水結合比が同じであっても混合材及び混合量によって異なることが分かった。これは後の物性に影響するものと考えられる。
- (5) 改良脱リンスラグを混合したモルタルの長期強度は、スラグ中の β - C_2S に起因するものである。28日材令でゲル状C-S-H水和物が確認され、これは強度の発現に寄与するものである。
- (6) 改良脱リンスラグを混合したコンクリートの断熱温度上昇値は極めて低温で、低発熱型として有効である。

参考文献

- 1) 吉沢千秋, 平井慶太郎, 露木 尚光, “脱リンスラグを用いた速硬性セメントの製造”, セメント技術年報, 41, 58-61(1987).
- 2) 露木 尚光, 近藤佳宏, 吉沢千秋, “脱リンスラグを用いたアーウインの製造とその特性”, セメント・コンクリート論文集, No.44, 74-79(1990).
- 3) 露木 尚光, 近藤佳宏, 吉沢千秋, “脱リンスラグを用いた低発熱型セメントの製造とその特性”, 第45回セメント技術大会講演集, No.45, 42-47(1991).
- 4) 崔 現國, 露木 尚光, 清水 五郎, 佐久田 昌昭, “脱リンスラグを用いた新種混和材の開発とその特性”, セメント・コンクリート論文集, 47, 190-95(1993).