

論文 脱リンスラグを用いたコンクリート混和材の特性

梅村 靖弘^{*1}・露木 尚光^{*2}

要旨：本研究は、製鋼過程で発生する脱リンスラグをコンクリート混和材として利用することを目的としたものである。実験は、無処理の脱リンスラグと 500 μm で 2 時間の焼成を行い脱リンスラグ中の遊離石灰を減少させ安定化させた脱リンスラグを 105 μm 以下に粉碎した試料を用いた。この試料を普通ポルトランドセメントに 30% 内割置換したモルタルまたはコンクリートを用いて、同じく高炉スラグで 30% 内割置換したものと比較を行った。その結果、高炉スラグと比較して、初期強度は低下するが長期強度の増加率が大きいこと、乾燥収縮量の低減、水和発熱速度と断熱温度上昇量の低減が認められた。

キーワード：製鋼スラグ, 脱リンスラグ, 混和材, C_2S , 低発熱性

1. はじめに

我国における鉄鋼製造工程で発生する鉄鋼スラグの内、高炉スラグは年間 2,350 万トン発生し、高炉セメント、コンクリート用混和材、骨材、道路用路盤材等に 100% 利用されている。現在、高炉で製造された銑鉄を鋼に精製するための製鋼過程では鋼材品質の高級化と製造合理化のために、銑鉄中に含まれるケイ素 Si、硫黄 S、リン P を溶銑段階で除去する予備溶銑処理を施し、転炉では脱炭と昇温のみを行う新製鋼法が採用されている。この製鋼過程で発生するスラグは年間約 1000 万トンになり、約 65% を占める転炉スラグは製鉄原料として再利用され、さらにセメントクリンカー原料、道路用路盤材、肥料・土壌改良材に利用されているが、残りの製鋼スラグはほとんど有効利用されていないのが現状である。この有効利用されていない製鋼スラグの内、脱リンスラグは年間約 380 万トン副産される。

脱リンスラグの主要鉱物は、ダイカルシウムシリケート (C_2S) とフッ素アパタイト ($Ca_5F(PO_4)_3$) であり、これらの水硬性鉱物を活

かして低発熱性コンクリート混和材としての有効利用が可能と考えられる。しかし、付加価値の高い有効利用がされない主な原因として、精錬過程で溶融しないまま残る遊離石灰 (以下 f-CaO) の水和反応による膨張崩壊の進行が挙げられる。f-CaO の膨張作用を進行させるエージング方法として、水蒸気養生やオートクレーブ養生があるが、これらはスラグ粒子表面だけの安定で十分なものではない。著者らは既報^{1),2)}で、スラグ粒子内部の f-CaO を短時間で低減させる方法として、低温焼成する方法を提案しており、本研究では、この方法で処理した脱リンスラグを試料とし、コンクリート用混和材として使用した場合の流動性、圧縮強度発現性、乾燥収縮特性、水和発熱速度、断熱温度上昇量を高炉スラグと比較して検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

脱リンスラグ試料は、製鉄所で磁選後、105 μm 以下に粉碎したものを使用した。表 - 1 に脱リンスラグの化学組成を示し、表 - 2 に使用

* 1 日本大学助教授 理工学部土木工学科 博(工) (正会員)

* 2 日本大学教授 理工学部化学教室 工博 (正会員)

表 - 1 脱リンスラグの化学組成 (単位:%)

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	T-Fe	P ₂ O ₅	T - S	F ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
31.62	17.3	2.80	7.6	7.2	0.14	4.4	1.60	0.03	0.03

した材料の一覧を示す。

2.2 遊離石灰量の低減

脱リンスラグ中に存在する f -CaO の低減を行い安定化させるために粉碎した試料を電気炉により 450 ~ 550 の範囲で 2 時間焼成し適正焼成温度を決定した。遊離石灰量はフランク法により測定を行った^{1),2)}。

2.3 モルタルの配合

実験に用いたモルタルの供試体は、JIS R 5201-1992 に準拠し、結合材と細骨材の比は 1 : 2 とし、水結合材比は 50% とした。普通ポルトランドセメント(OPC)のみの配合 PL に対する高炉スラグと脱リンスラグの混和材置換率は内割 30% とした。使用したモルタル配合を表 - 3 に示す。

2.4 流動性試験

JIS R 5201-1992 に従い、フレッシュモルタルのフローを測定した。

2.5 長さ変化率試験と質量変化率試験

JIS R 1129-1993 に準拠して、モルタル供試体の乾燥収縮率と質量変化率を測定した。モルタル供試体の寸法は 40 × 40 × 160mm とした。養生は打設後、材齢 3 日で脱型し材齢 7 日まで封緘し、その後は温度 20℃、湿度 60% の雰囲気内で行った。また、乾燥収縮の影響を除外した場合の長さ変化率を測定した。この場合の養生は、材齢 3 日で脱型し供試体を封緘し温度 20℃、湿度 100% の雰囲気内で行った。

2.6 圧縮強度試験

JIS A 1108 に準拠して 50 × 100mm のモルタル供試体圧縮強度を測定した。供試体は打設後、材齢 1 日で脱型し 20℃ の恒温室内で圧縮強度試験まで封緘養生した。測定は材齢 7 日、28 日、91 日で行った。

2.7 細孔径分布測定試験

モルタル供試体内部の細孔分布の状態を水

表 - 2 使用材料

材料名	略号	備考
水	W	イオン交換水
セメント	C	OPC
		普通ポルトランドセメント 密度 3.16g/cm ³ プレーン値 3320cm ² /g
細骨材	S	陸砂 表乾密度 2.65g/cm ³ 粗粒率 2.50
		砕石 表乾密度 2.68g/cm ³ 粗粒率 6.68
高炉スラグ	AD	BS
		密度 2.88g/cm ³ プレーン値 4670cm ² /g
脱リンスラグ	AD	DN
		無処理 密度 3.33g/cm ³ プレーン値 4000cm ² /g
脱リンスラグ	AD	DB
		焼成処理(焼成温度:500℃) 密度 3.33g/cm ³ プレーン値 4000cm ² /g
混和剤	Ad	リグニンスルホン酸系 AE 減水剤

表 - 3 モルタル配合表

配合記号	置換率 (%)	水結合材比 (%)	単体量 (kg/m ³)			
			W	C	AD	S
PL	0	50	317	634	0	1268
BS	30		316	442	189	1262
DN			318	445	191	1272
DB			318	445	191	1272

表-4 コンクリート配合表

配合記号	水結合材比 (%)	単体量 (kg/m ³)					
		W	C	AD	S	G	Ad
PL	60	174	290	0	871	1076	3
BS		174	203	87	868	1072	3
DB		174	203	87	873	1078	3

銀圧入式ポロシメーターで測定した。測定は材齢 28 日と 91 日で行った。試料は測定材齢まで封緘養生した 50 × 100mm のモルタル供試体中央部より採取し約 1 g まで粉碎したものを用了。

2.8 水和発熱速度試験

水和発熱速度を双子型伝導微少熱量計により測定した。OPC に対する各混和材置換率は 30%

とし、水結合材比は 200%とした。測定は、水と結合材試料の温度を 20 一定にさせた後、注水し 2 次ピークの発現まで行った。

2.9 断熱温度上昇試験

断熱温度上昇を空気循環式断熱温度上昇試験装置により測定した。表 - 4 にコンクリート配合を示す。脱リンスラグ試料は焼成処理した DB を用いた。コンクリートの単位結合材量は 290kg/m^3 、水結合材比は 60%とした。脱リンスラグと高炉スラグの混和材置換率は 30%とした。

3. 実験結果と考察

3.1 遊離石灰量

図 - 1 に焼成温度と遊離石灰量の関係を示す。脱リンスラグ中の遊離石灰量は焼成をしない場合に 3.80%であった。遊離石灰量は焼成温度が 450 では 2.34% 500 では 0.80% 550 では 0.75%となった。焼成温度が 450 から 500 に上昇すると遊離石灰量は大きく減少した。遊離石灰による膨張崩壊性が減少し、安定化する基準としては、約 1.0%以下³⁾とされていることから、焼成温度は 500 が適当であると判断した。以後の実験では、脱リンスラグの焼成処理は 500 とした。

3.2 流動性

図 - 2 に各配合のフロー値を示す。OPC のみの配合 PL と比較し、高炉スラグの配合 BS は、96%、無処理の脱リンスラグの配合 DN は 103% 焼成処理した脱リンスラグの配合 DB は 105%となった。高炉スラグと脱リンスラグのブレン値は同程度であることから、同程度の粉末度であれば、脱リンスラグは高炉スラグと同程度の流動性を示すことが認められた。

3.3 長さ変化率と質量変化率

図 - 3 と図 - 4 に各配合の乾燥収縮率と質量変化率の経時変化の関係を示す。脱リンスラグの配合 DN, DB の乾燥収縮率は、OPC のみの配合 PL と高炉スラグの配合 BS と比較して、各材齢において小さくなった。初期材齢 7 日におい

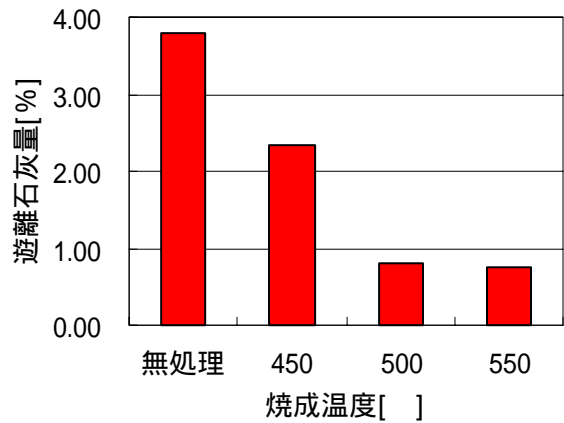


図 - 1 遊離石灰量と焼成温度の関係

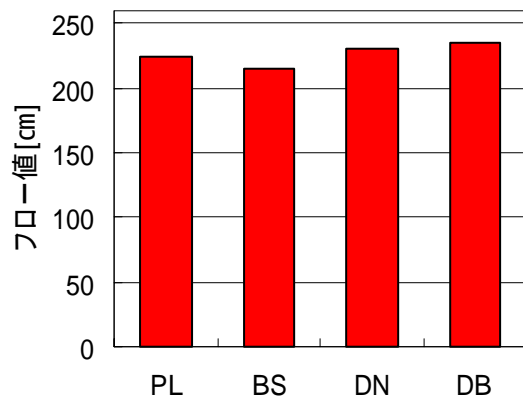


図 - 2 モルタルフロー試験結果

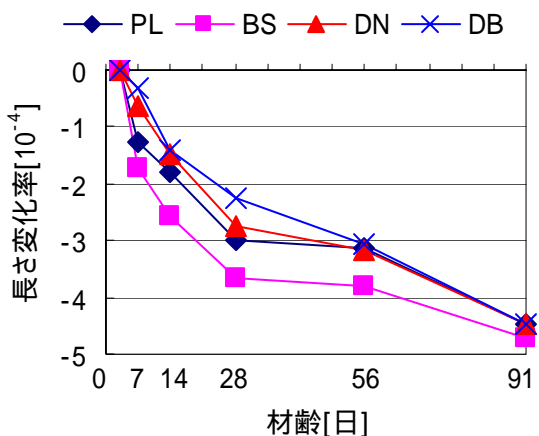


図 - 3 乾燥収縮率試験結果

る BS, DN, DB の乾燥収縮率を PL と比較すると BS の 37%増加に対して、DN では 50%の減少、DB では 74%減少した。また、材齢 28 日では PL に対して、BS は 23%の増加、DN では 8%の減少、DB では 25%の減少となった。材齢 91 日におい

ては、BS、DN、DSともPLと同程度となった。乾燥に伴う質量減少率は各配合とも初期材齢7日までが大きく材齢28日以降の減少率は少なくなった。BS、DN、DBの質量減少率をPLと比較すると初期材齢7日ではBSは12%、DNは124%、DBは91%の増加となった。材齢28日では、BSは6%、DNは133%、DBは102%の増加となり、また材齢91日においても同様な比率となった。以上の結果から普通ポルトランドセメント、高炉スラグの場合は質量減少率が増加するとともに乾燥収縮率も増加していることから、収縮の要因は乾燥と考えられるが、脱リンスラグの場合、質量減少率が大きく乾燥収縮率が小さいことから、残存するf-CaOによる膨張作用が大きく影響しているものと考えられる。特に材齢7日までの収縮率がOPCより小さいことから、f-CaOによる膨張量はこの期間に大きくなるものと考えられる。

図-5に示すように乾燥による影響を除外した収縮率は、PLと比較して、初期材齢7日ではBSは約5倍になり、DNは同程度、DBは6 μ の膨張となった。材齢28日ではPLに対してBSは178%の増加、DN、DSは各々86%、64%の減少となった。このことから、脱リンスラグの初期乾燥収縮量がPLと比較して極めて小さくなった要因として残存するf-CaOによる膨張作用が影響しているものと考えられる。また、脱リンスラグは、材齢28日以降の収縮量が大きくなった。これはセッコウとの共存下での純薬合成したC₂Sの水和率は材齢28日から材齢56日で大きくなることが報告されていることから、この材齢期間で脱リンスラグに多く含まれる-C₂Sの水和率が大きくなったことが要因と考えられる⁴⁾。

3.4 圧縮強度

図-6に各配合の圧縮強度発現を示す。各材齢における圧縮強度をOPCのみの配合PLと比較すると、高炉スラグの配合BSの場合は材齢7、28日では94%、材齢91日では同等となった。脱リンスラグの配合DN、DBは材齢7日ではDNで

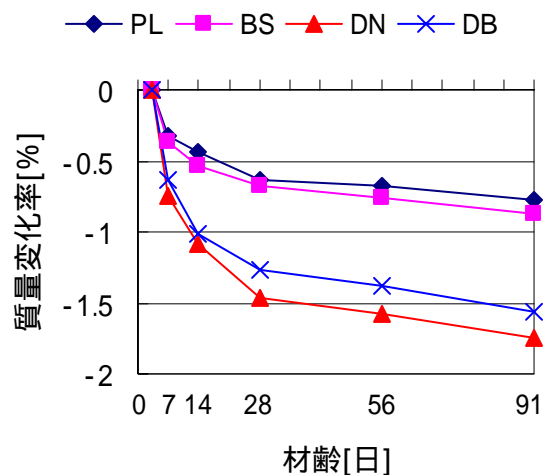


図-4 質量変化率試験結果

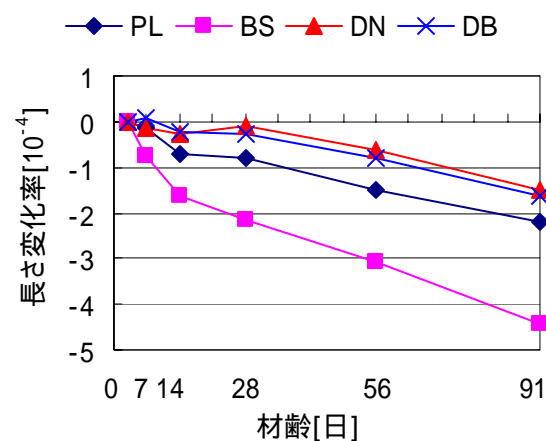


図-5 乾燥の影響を除外した場合の長さ変化率試験結果

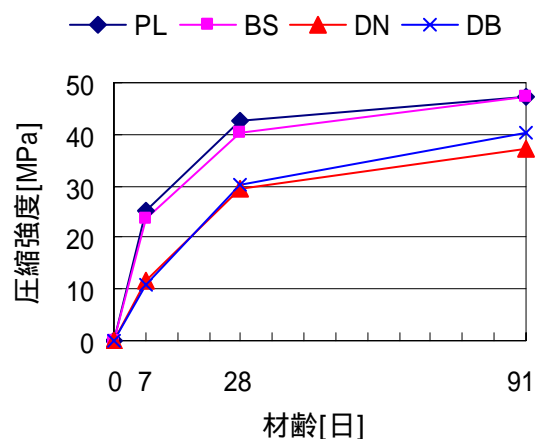


図-6 圧縮強度試験結果

47%、DBで43%、材齢28日ではDNで69%、DBで71%、材齢91日ではDNで78%、DBで85%

となった。脱リンスラグの場合は材齢7日までの初期材齢では圧縮強度発現性がOPC, BSの約45%と小さいが、材齢7日から材齢28日までの圧縮強度増進率は、PL, BSと同程度となった。これは、脱リンスラグに多く含まれる $-C_2S$ の水和率が材齢28日以降大きくなったためと考えられる。脱リンスラグの配合ではDBがDNよりも強度増進率が増加したが、これは、焼成処理により脱リンスラグ中のフッ素アパタイト($Ca_5F(PO_4)_3$)が一部の $-C_2S$ や $f-CaO$ と結合してフッ素アパタイト群化合物が形成され、これが作用しているものと考えられる¹⁾。

3.5 細孔径分布

図-7, 図-8に材齢28日と材齢91日における細孔径分布を示す。材齢28日における全細孔容量は、PLと比較して、BSは122%, DNは143%, DBは119%となった。BSとDBの全細孔量は同程度となったが、DBはBSと比較して細孔径 $0.30\mu m$ 以下の細孔量が多く、特に $0.30\sim 0.10\mu m$ の範囲の細孔量が多くなった。これに対してBSは細孔径 $0.03\mu m$ 以下のさらに小さな細孔量がDBよりも多くなった。材齢91日における全細孔量はPLと比較してBSは94%, DNは129%, DBは127%となった。また、材齢91日における各配合の全細孔量は、材齢28日のそれと比較すると、PLで33%, BSで48%, DNで40%, DBで29%減少した。DN, DBはPL, BSと比較して全細孔量が大きい。これは $0.10\mu m$ 以上の細孔量が同等かそれ以下であることから、 $0.10\sim 0.03\mu m$ の範囲の細孔量が大きいことに起因している。この原因としては、3.4節で述べたように、脱リンスラグ中に多く含まれる $-C_2S$ の水和反応が材齢28日以降大きくなるが、脱リンスラグ中の $-C_2S$ により生成されるカルシウムシリケート水和物(C-S-H)の結晶構造が、高炉スラグ中の $-C_2S$ の水和反応により生成されるC-S-Hのそれと比較して緻密ではないためと推察できる。

3.6 水和発熱速度試験

図-9に水和発熱速度の1次ピーク, 図-10に

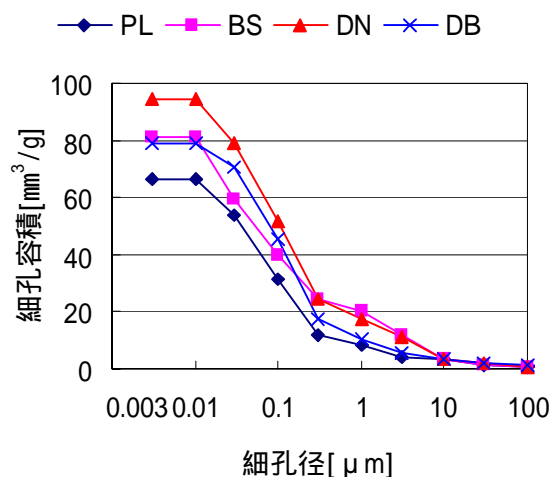


図-7 材齢28日における細孔径分布

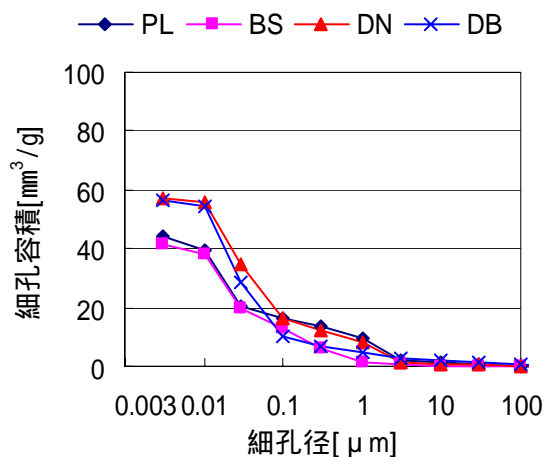


図-8 材齢91日における細孔径分布

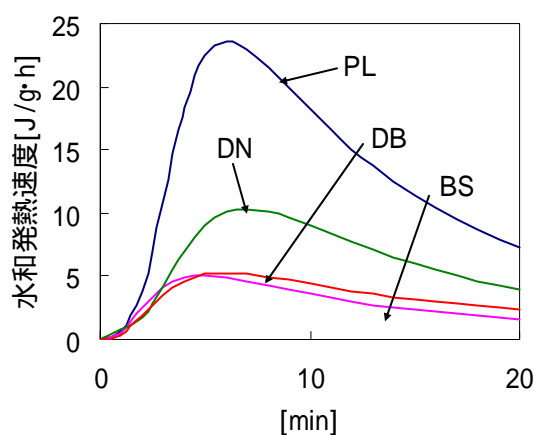


図-9 水和発熱速度(1次ピーク)

水和発熱速度の2次ピークを示す。注水直後の1次ピークは、OPCと比較して、BSで21%, DNで44%, DBは24%と小さくなった。DNはDB

よりも1次ピーク値が大きくなったが、これは反応性の高いf-CaOが多く残存しているためと考えられる。しかし、DNはOPCよりもピーク値が小さいことから、DNのf-CaOは純薬やOPCのCaOと比較して微妙に異なり、その反応性は低いと考えられる。2次ピーク時間は同程度となり水和発熱速度はOPCと比較してBSは71%、DNは64%、DBは51%と小さくなった。以上のことから脱リンスラグは低発熱性を有するものと予想される。しかし、断熱温度上昇量ではBSはOPCを上回る場合があることから本研究では断熱温度上昇量の比較試験を行った。

3.7 断熱温度上昇量

図-11に断熱温度上昇量を示す。BSは60時間でPLと同じ温度上昇値となり、それ以降はPLよりも温度は高くなった。PL、BS、DBともに100時間で最大値となり、PLと比較しBSは約8%増加し、DBは約22%減少した。このことから、焼成処理をした脱リンスラグは、高炉スラグよりも低発熱性を有することが確認された。

4. まとめ

普通ポルトランドセメントに焼成処理をした脱リンスラグを30%内割置換した結合材を用いたモルタルまたはペーストによる実験を行った結果以下のことが確認された。

- (1) 脱リンスラグの流動性への影響は、高炉スラグと同等となった。
- (2) 初期材齢7日の乾燥収縮量は、OPCに対して約75%、高炉スラグに対して約80%低減できた。
- (3) 圧縮強度発現は、高炉スラグと比較して材齢28日で約75%、材齢91日で約85%となった。
- (4) 脱リンスラグは高炉スラグよりも低発熱性を有することが認められた。

以上の結果から、脱リンスラグは、長期強度発現が大きく、初期乾燥収縮量が極めて小さく、低発熱性を有する混和材として有効であることが明らかとなった。

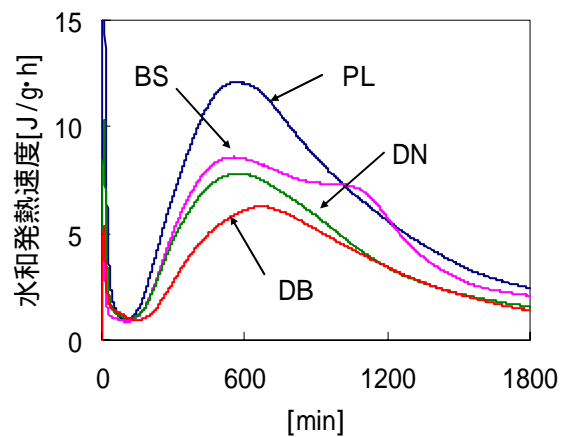


図-10 水和発熱速度(2次ピーク)

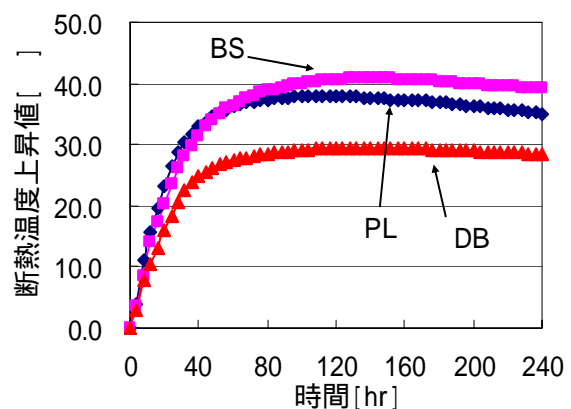


図-11 断熱温度上昇量

参考文献

- 1) 崔現國, 露木尚光, 佐久田昌昭: 脱リンスラグ混合セメントのモルタル特性, コンクリート工学論文集, Vol.6 No.2 pp.39-46, 1995.7
- 2) 梅村靖弘, 佐藤正己, 露木尚光, 原田宏: 転炉スラグを利用したコンクリート混和材の特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No1, pp.313-318, 2001.7
- 3) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔, 山田晃稔, 遠山俊一: 転炉滓中の遊離石灰の挙動, 鉄と鋼, Vol.163, No.64, pp.64-67, 1977
- 4) 牛山宏隆ほか: エーライト・ビーライト-石こう系の水和の研究, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.22-31, 1996