論文　高炉スラグと脱リンスラグを混合したコンクリート混和材の特性

梅村　靖弘*1・露木　尚光*2・大津　祐一*3

要旨：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ために、500℃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試料を用いた。普通ポルトランドセメントをこの脱リンスラグスラグで 30%内割置換または脱リンスラグと高炉スラグで各々15%内割置換したモルタルまたはコンクリートを用いて，同じく高炉スラグのみで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効果が認められた。

キーワード：鉄鋼スラグ，高炉スラグ，脱リンスラグ，混和材，β-C_2S，低発熱性

1. はじめに

我国における鉄鋼製造過程で発生する鉄鋼スラグの内，高炉スラグは年間約 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，硫黄，リンを溶銑段階で除去する予備溶銑処理を施し，転炉過程では炭素の除去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 1,000 万トンになり，この内，約 55%は，製鉄原料，道路用路盤材，セメントクリンカー原料等に利用されているが，残りの有効利用されていない製鋼スラグの約85%である約 380 万トンを脱リンスラグが占めている。

脱リンスラグは主要鉱物として，β―ダイカルシウムシリケート（β-C_2S）とフッ素アパタイト（$Ca_5F(PO_4)_3$）であり，低発熱性コンクリート混和材としての利用が可能と考えられるが精錬過程で残る遊離石灰（f-CaO）の水和反応と酸化鉄（FeO）の酸化の進行による膨張崩壊が利用を阻害している。筆者らは既報において，スラグ粒子内部の f-CaO，FeO を短期間で減少させる方法として,500℃による 2 時間焼成を提案した [1)]。本研究では，普通ポルトランドセメントの一部を高炉スラグまたは焼成処理した脱リンスラグ（以下，脱リンスラグ）で置換した場合ならびに高炉スラグと改良脱リンスラグで混合置換した場合の圧縮強度，乾燥収縮，水和発熱，中性化への影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

実験に使用した高炉スラグと脱リンスラグの化学成分を**表―１**に示し，**表－２**に使用した材料の一覧を示す。

2.2 脱リンスラグ中の遊離石灰量の低減

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砕した試料を電気炉により 500 ℃で 2 時間焼成した。遊離石灰量は，

＊1　日本大学　理工学部土木工学科助教授　博(工)（正会員）
＊2　日本大学　理工学部化学教室教授　　工博　（正会員）
＊3　日本大学大学院　理工学研究科土木工学専攻

表－１　高炉スラグと脱リンスラグの化学組成

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	T-Fe	P_2O_5	T－S	F_2	TiO_2	Na_2O	K_2O
高炉スラグ	41.4	31.62	14.68	－	－	1.84	－	0.86	0.23	0.20
脱リンスラグ	52.3	17.3	2.80	7.6	7.2	0.14	4.4	1.60	0.03	0.03

無焼成の脱リンスラグは3.8%, 焼成したものは0.8%であった。

2.3 モルタルの配合

実験に用いたモルタルの配合を表－３に示す。水結合材比を50%一定とした。普通ポルトランドセメント(OPC)のみの配合PLに対して，セメントの一部を高炉スラグ，脱リンスラグで各々30%置換した配合をBS, DSとした。また，高炉スラグと脱リンスラグで各々15%置換した配合をBDとした。

2.4　圧縮強度試験

JIS A 1108に準拠してφ50×100 mmのモルタル供試体圧縮強度を測定した。供試体は打設後，20℃の恒温室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。

2.5　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40×40×160 mmとした。養生は打設後, 材齢3日で脱型し, 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　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φ50×100 mm のモルタル供試体中央部より採取し約1 gまで粉砕したものを用いた。

2.7　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。

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		普通ポルトランドセメント(OPC) 密度3.16g/cm^3 ブレーン値3320cm^2/g
細骨材	S		陸砂 表乾密度2.65g/cm^3　　粗粒率2.50
粗骨材	G		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 ブレーン値4670cm^2/g
脱リンスラグ	AD	DS	焼成処理(焼成温度:500℃) 密度3.33g/cm^3 ブレーン値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	水結合材比(%)	単位量(kg/m^3)				
		W	C	AD		S
				BS	DS	
PL	50	318	636	0	0	1273
BS		316	443	190	0	1266
DS		319	447	0	192	1277
BD		318	445	95	95	1271

表－4　コンクリート配合表

配合記号	水結合材比(%)	単位量(kg/m^3)						
		W	C	AD		S	G	Ad
				BS	DS			
PL	60	174	290	0	0	871	1076	3
BS		174	203	87	0	868	1072	3
DS		174	203	0	87	873	1078	3
BD		174	203	43.5	43.5	870	1075	3

2.8　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。コンクリート配合を表－４に示す。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。混和材置換率はモルタル配合と同様にした。

2.9　中性化促進試験

20℃の恒温室で材齢 28 日まで封緘養生した φ50×100 mm のモルタル供試体の上下面を暴露面として，側面をエポキシ樹脂でシールした。温度 30℃，相対湿度 60%，炭酸ガス濃度 10%の環境下で中性化促進養生を行った。中性化の進行度は，暴露面か 1cm，2cm，3cm の深さにおける $Ca(OH)_2$ の減少率と $CaCO_3$ の増加率を測定し判定した。

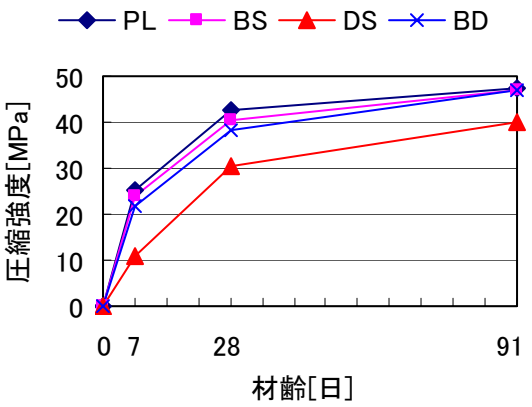
3.　実験結果と考察

3.1　圧縮強度

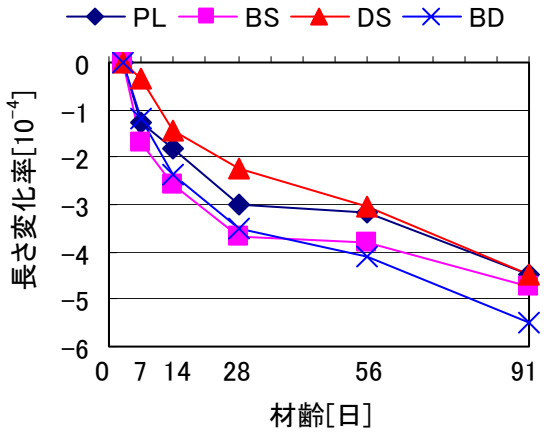
図－１に各配合の圧縮強度発現を示す。各材齢における圧縮強度を OPC のみの配合 PL と比較すると，高炉スラグの配合 BS の場合は材齢 7, 28 日では 94%, 材齢 91 日では同等となった。脱リンスラグの配合 DS は材齢 7 日では 43%，材齢 28 日では 71%，材齢 91 日では 85%となった。また，高炉スラグと脱リンスラグで混合置換した配合 BD の場合は材齢 7 日で 86%，材齢 28 日では 90%，材齢 91 日では同等となった。これらの結果より，混和材置換率 30%内では，高炉スラグの 50%を脱リンスラグで置換しても高炉スラグのみの場合と同程度の強度発現が期待できるものと考えられる。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が PL，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は PL, BS より約 15%増加した。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 β-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 [2)]。

3.2　長さ変化率と質量変化率

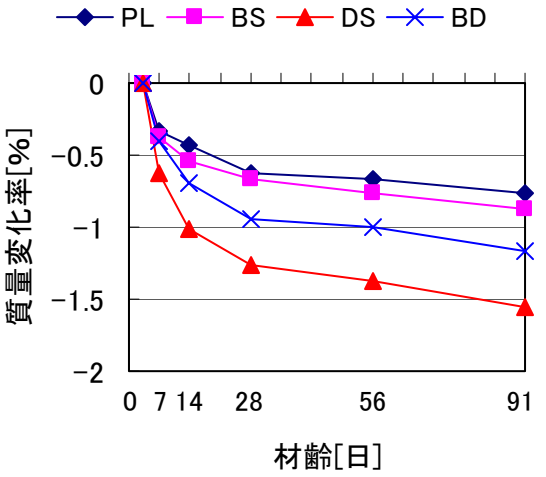
図－２と図－３に各配合の乾燥収縮率と質量変化率の経時変化の関係を示す。脱リンスラグの配合 DS の乾燥収縮率は, OPC のみの配合 PL と高炉スラグの配合 BS と比較して，各材齢において小さくなった。高炉スラグと脱リンスラグで混合置換した配合 BD は，初期材齢 7 日に



図－１　圧縮強度試験結果



図－２　乾燥収縮率試験結果



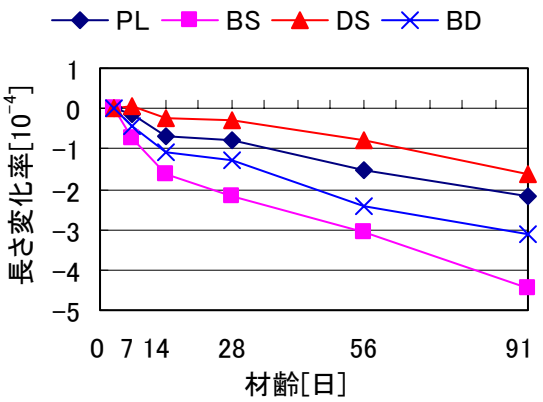
図－３　質量変化率試験結果

おいては，PL と同等になり，BS に対して 30%減少したが，材齢 14 日，材齢 28 日では，BS と同程度となり材齢 91 日では 15%増加となった。乾燥に伴う質量減少率は BS, DS, BD の質量

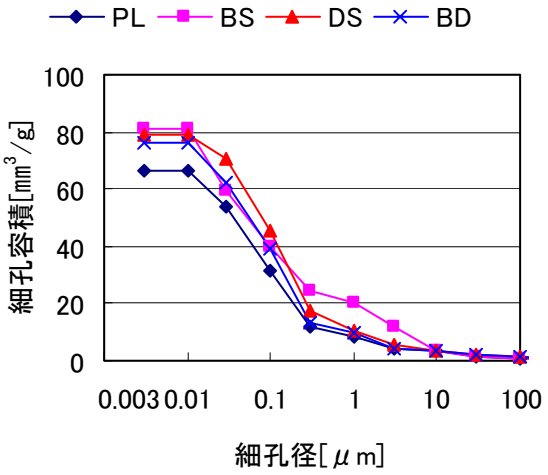
減少率をPLと比較すると初期材齢7日ではBSは12%, DSは91%, BDは21%の増加となった。材齢28日では，BSは6%，DSは102%，BDは49%の増加となり，材齢91日の場合は，各配合とも材齢28日と同様な比率となった。以上の結果から，高炉スラグの場合は質量減少率が増加するとともに乾燥収縮率も増加していることから，収縮の要因は乾燥と考えられるが，脱リンスラグの場合，質量減少率が大きく乾燥収縮率が小さいことから，残存するf-CaOによる膨張作用が大きく影響しているものと考えられる。特に材齢7日までの収縮率がOPCより小さいことから，f-CaOによる膨張量はこの期間に大きくなるものと考えられる。したがって，高炉スラグと脱リンスラグの混合配合BDの場合は，初期材齢では，脱リンスラグの残留膨張により乾燥収縮が抑制されたが，材齢の進行につれて乾燥の影響が大きくBSよりも乾燥収縮が大きくなった。**図－4**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，BDでは約3倍となったが，DSは6μの膨張となった。材齢28日ではPLに対してBSとBDは各々178%，59%の増加となりDSは64%の減少となった。このことからも，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C_2S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β-C_2Sの水和率が大きくなったことが要因と考えられる[3)]。以上の結果より高炉スラグの水和収縮を脱リンスラグによる残留膨張を利用して低減させるためには，高炉スラグ量の50%を超える量を脱リンスラグで置換する必要がある。

3.3　細孔径分布

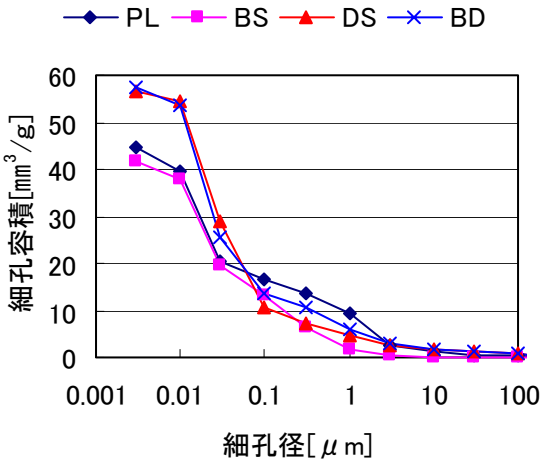
図－5, **図－6**に材齢28日と材齢91日における細孔径分布を示す。材齢28日における全細孔容量は，PLと比較して，BSは22%，DSは19%，BDは15%増加した。BSとDSの全細孔



図－4　乾燥の影響を除外した場合の長さ変化率試験結果



図－5　材齢28日における 細孔径分布



図－6　材齢91日における 細孔径分布

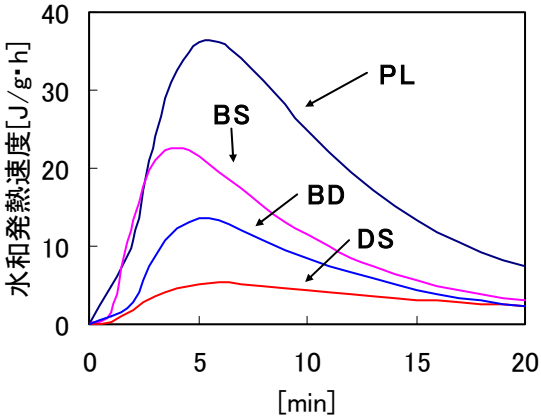
量は同程度となったが，DS と BD は BS と比較して細孔径 0.30μm 以下の微細空隙量が多く，特に 0.30～0.10μm の範囲の細孔量が多くなった。これに対して BS は細孔径 0.03μm 以下のさらに小さな細孔量が DS や BD よりも多くなった。材齢 91 日における全細孔量は PL と比較して，BS は 6%減少，DS と BD は各々27%，29%増加した。また，材齢 91 日における各配合の全細孔量は，材齢 28 日のそれと比較すると，PL は 33%，BS は 48%，DS は 29%，BD は 25%減少した。DS，BD は PL，BS と比較して全細孔量が大きいが，これは 0.10μm 以上の細孔量が同等かそれ以下であることから，DS の場合は 0.10～0.03μm の範囲の細孔量が大きいことに，BD の場合は 0.03～0.01μm の範囲の細孔量が大きいことに起因している。これらの原因としては，3.1 節で述べたように，脱リンスラグ中に多く含まれる β-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 β-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 β-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。

3.4　水和発熱速度

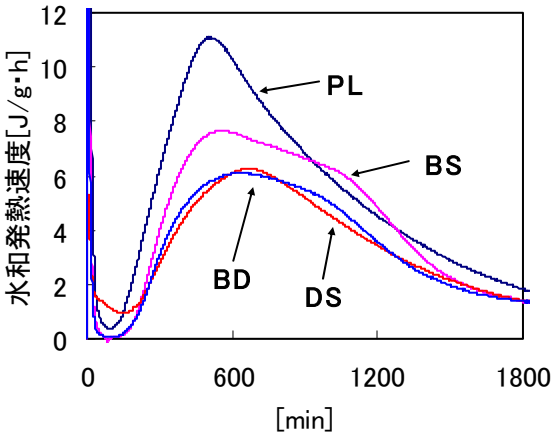
図－７に水和発熱速度の 1 次ピーク，**図－８**に水和発熱速度の 2 次ピークを示す。注水直後の 1 次ピークは，OPC と比較して，BS は 37%，DS は 85%，BD は 63%減少した。2 次ピーク時間は OPC と比較して，BS で約 1 時間，DS で 3 時間，BD で 2 時間遅延し，水和発熱速度は OPC と比較して BS は 31%，DS は 43%，BD は 45%減少した。以上のことから脱リンスラグは低発熱性を有するものと予想されることから，さらに断熱温度上昇量の比較試験を行った。

3.5　断熱温度上昇量

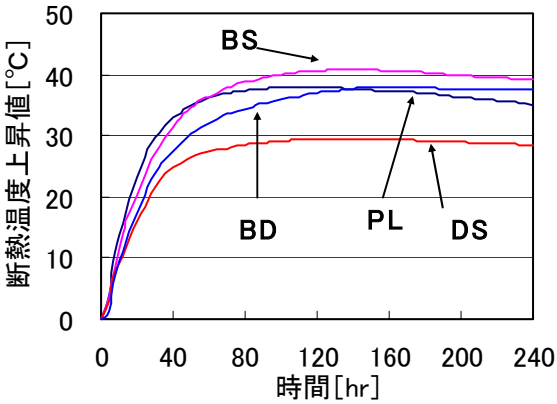
図－９に断熱温度上昇量を示す。BS は 60 時間で PL と同じ温度上昇値となり，それ以降は PL よりも温度は高くなった。断熱温度のピーク発生時間は，PL が 112 時間であったが，BS と DS は 16 時間，BD は 36 時間遅延した。ピーク値を PL と比較すると BS は約 8%増加し，BD は PL と同等となり，DS は約 22%減少した。このことから，焼成処理をした脱リンスラグは，高炉スラグよりも低発熱性を有することが確認された。



図－７　水和発熱速度（１次ピーク）



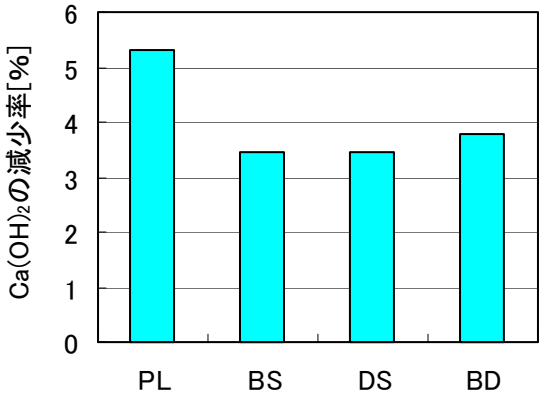
図－８　水和発熱速度（２次ピーク）



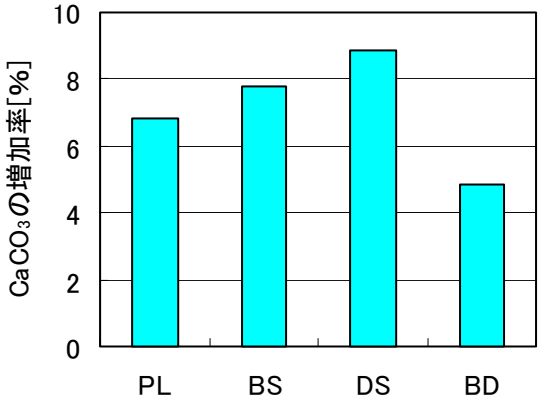
図－９　断熱温度上昇量

3.6　促進中性化

中性化促進開始から 16 週目における暴露面から 1cm の深さでの $Ca(OH)_2$ の減少率と $CaCO_3$ の増加率を**図－10** と**図－11** に示す。$Ca(OH)_2$ の減少率は，PL が一番大きく，BS，DS，BD では PL より少なく同程度となり，$Ca(OH)_2$ の減少量が，高炉スラグ，脱リンスラグの置換割合に大きく影響されない結果となった。しかし，$CaCO_3$ の増加率では，PL と比較して，BS，DS は大きくなったが BD は少なくなり，高炉スラグと脱リンスラグの混合置換が中性化進行の抑制に効果があることが予想されるが，さらに調査が必要である。



図－10　中性化による $Ca(OH)_2$ の減少率



図－11　中性化による $CaCO_3$ の増加率

4. まとめ

普通ポルトランドセメントに高炉スラグと焼成処理をした脱リンスラグを内割りで30%混和した結合材について検討し，以下のことが確認された。

(1) 高炉スラグと脱リンスラグを各々15%混和した場合でも高炉スラグのみで 30%混和した場合と同程度の圧縮強度発現が認められた。

(2) 高炉スラグに脱リンスラグを混和することで，初期乾燥収縮量の減少と水和収縮量の減少が認められた。

(3) 脱リンスラグは高炉スラグよりも低発熱性を有し，高炉スラグに脱リンスラグを混和することで，断熱温度上昇値の減少が認められた。

謝　辞

本研究の一部は，平成 15 年度文部科学省研究費補助金（基盤研究（C）(2)，課題番号 15560501）と平成 16 年度日本大学理工学部特別推進研究 B の一環として実施した。記して謝意を表します。

参考文献

1) 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，No.1，pp.313-318，2001.7

2) 梅村靖弘、露木尚光、大津祐一：製鋼工程における脱リンスラグを用いた混和材に関する研究、廃棄物コンクリート材料への再資源化に関するシンポジウム論文集、pp.105-110，2002

3) 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