論文　鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解抵抗性改善に関する研究

藤井　隆史[*1]・藤木　昭宏[*2]・綾野　克紀[*3]・阪田　憲次[*4]

要旨：鉄鋼スラグ水和固化体は，通常のセメントコンクリートと同等の強度発現が可能でありながら，凍結融解抵抗性が劣る場合があることも知られている。鉄鋼スラグ水和固化体は，骨材に用いた溶銑予備処理スラグから溶出するカルシウムイオンにより高炉スラグ微粉末が刺激され硬化する。AE 剤を用いても凍結融解抵抗性が劣る原因を本研究では明らかとする。凍結融解抵抗性を改善するには，結合材の一部をセメントとすること，細骨材にカルシウムイオンの溶出の少ない高炉スラグ細骨材を用いることが適当であること，多量に生成される水酸化カルシウムをポゾラン材料で消費させる必要があることを示す。

キーワード：鉄鋼スラグ水和固化体，凍結融解抵抗性，気泡分布，カルシウムイオン

1. はじめに

鉄鋼スラグ水和固化体は，原料の全てにリサイクル材を用いながら，通常のセメントコンクリートと同程度の 20～50N/mm^2 の強度を発現可能な建設材料である [1)]。しかし，鉄鋼スラグ水和固化体は，通常のセメントコンクリートに比べ，凍結融解抵抗性が劣る場合があることも知られており，その改良が求められている [2),3)]。

鉄鋼スラグ水和固化体は，高炉スラグ微粉末のみを結合材に用い，骨材である溶銑予備処理スラグから溶出する水酸化カルシウムの刺激により水和反応を生じ硬化するものである [4)]。現在市販されている AE 剤は，セメントを用いたコンクリートにおいて性能を発揮するよう製造されている。従って，結合材に高炉スラグ微粉末のみを用いた場合は，ペースト中に連行される空気量が少なくなることが原因で，凍結融解抵抗性が確保できなくなる。

本論文は，鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解抵抗性が劣るメカニズムおよび凍結融解抵抗性を改善する方法を示すものである。鉄鋼スラグ水和固化体では，AE 剤を添加しても，骨材周辺において気泡が発達し，ペースト中に気泡が分布しないことを確かめた。また，結合材の一部にセメントおよびフライアッシュを用い，細骨材を高炉スラグ細骨材にすることで，必要とされる凍結融解抵抗性が得られることを確認した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

鉄鋼スラグ水和固化体の配合を**表－1**に示す。高炉スラグ微粉末は，JIS A 6206 に規定されている高炉スラグ微粉末 4000（密度：2.89g/cm^3）を用いた。アルカリ刺激材には，石灰集塵微粉末（密度：3.14g/cm^3，平均粒径：10μm）を用いた。骨材には，エージング処理を行い JIS A 5015 附属書２による水浸膨張比が 1.1%以下になった溶銑予備処理スラグ細骨材（密度：3.22g/cm^3，吸水率：4.93%）および溶銑予備処理スラグ粗骨材（密度：2.93g/cm^3，吸水率：4.62%）を用いた。混和剤には，ポリカルボン酸系高性能減水剤，変性アルキルカルボン酸化合物系陰イオン形 AE 剤および消泡剤を用いた。

鉄鋼スラグ水和固化体の結合材をすべて高炉

*1 岡山大学大学院　自然科学研究科地球・環境システム科学専攻　環境理工修　(正会員)
*2 ランデス（株）　研究所　工修　(正会員)
*3 岡山大学　廃棄物マネジメント研究センター助教授　工博　(正会員)
*4 岡山大学大学院　環境学研究科資源循環学専攻教授　工博　(正会員)

表－１　鉄鋼スラグ水和固化体の配合

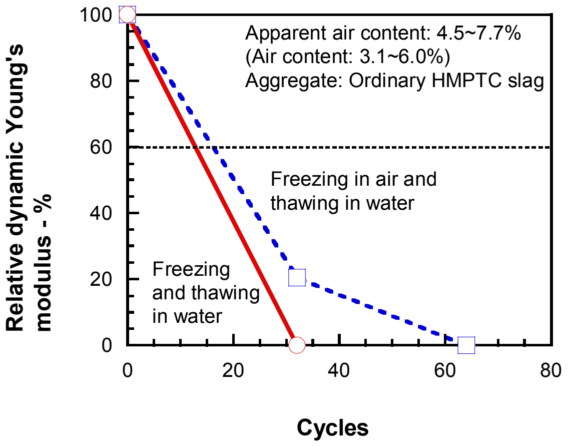
G_{max} (mm)	W/B (%)	s/a (%)	Air (%)	Unit content (kg/m^3)					Admixture	
				W	Binder		HMPTC slag*3		HRWRA*4 (kg/m^3)	AE*5 (g/m^3)
					BF*1	LD*2	0-5mm	5-20mm		
20	23.4	50.0	4.5±1.5	150	562	78	943	858	7.68	64.0

*1 BF: Ground granulate blast furnace slag *2 LD: Lime dust
*3 HMPTC slag: Hot metal pre-treatment crushed slag
*4 HRWRA: High range water reduce agent *5 AE: Air entraining agent

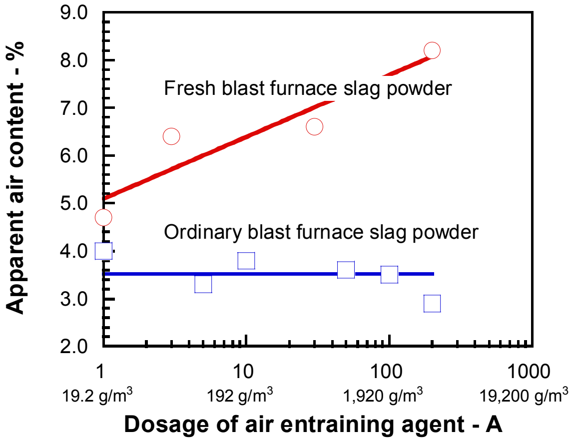
スラグ微粉末と，細骨材および粗骨材を川砂（密度：2.58g/cm^3，吸水率：1.95%）および砕石（密度：2.74g/cm^3，吸水率：0.95%）と体積一定で置換した水和固化体を作成し，高炉スラグ微粉末のみのペーストでの AE 剤の効果を確かめた。結合材の一部を体積一定で普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm^3）と置換し，セメントの使用が AE 剤の効果に与える影響を検討した。また，ペースト中で過剰になるカルシウムの析出を抑制するために，細骨材の一部または全部を高炉スラグ細骨材（密度：2.71g/cm^3，吸水率：1.38%）に，結合材の一部を JIS A 6201 に規定されているフライアッシュ II 種（密度：2.20g/cm^3）と体積一定で置換し，効果を検討した。

2.2 試験項目

凍結融解試験，空気量試験，硬化後の気泡分布観察および溶銑予備処理スラグ骨材の pH 試験を行った。凍結融解試験は，JIS A 1178 に規定される水中凍結融解方法（A法）および気中凍結水中融解方法（B法）に従い行った。供試体は，土木学会コンクリート標準示方書に示される蒸気養生[5]を行った後，水中養生を材齢 14 日まで行った 100×100×400mm の角柱供試体を用いた。なお，特に示さない限り凍結融解試験は，A法により行っている。フレッシュ時の空気量試験は，JIS A 1128 に規定される空気室圧力法により測定した。硬化後の気泡分布は，気泡に蛍光塗料を含浸させ表面研磨した供試体を光学顕微鏡により観察した。溶銑予備処理スラグの pH 試験は，溶銑予備処理スラグ細骨材 50g を 500ml の精製水に浸漬し，その溶液の pH の変化を pH メータにより測定した。



図－１　鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解抵抗性

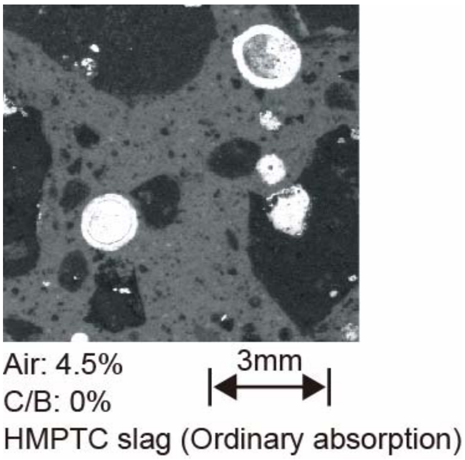


図－２　高炉スラグ微粉末における AE 剤の効果

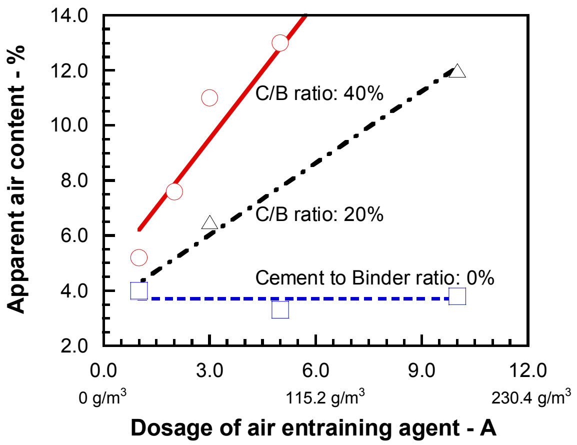
3. 実験結果および考察

3.1 結合材に高炉スラグ微粉末のみを用いたコンクリートにおける AE 剤の効果

図－１は，表－１に示される配合の鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解試験結果を示したものである。図中の○は，水中凍結融解方法（A法）の結果を，□は，気中凍結水中融解方法（B法）の結果を示している。A法に比べ，B法の方が，条件が穏やかであるにもかかわらず，いずれの



写真－１　鉄鋼スラグ水和固化体の気泡分布



図－３　セメントの使用が AE 剤の効果に及ぼす影響

方法においても早期に劣化しており，凍結融解抵抗性が著しく低いことが分かる。

図－２は，川砂および砕石を骨材に用い，高炉スラグ微粉末のみを結合材に用いた水和固化体の AE 剤の添加量とフレッシュ時における空気量の関係を示したものである。図中の○は，袋詰めされた高炉スラグ微粉末を開封直後に使用した場合の結果を，□は，開封後，室内に貯蔵した状態で１日が経過した高炉スラグ微粉末を使用した結果を示している。図の横軸の１A とは，通常のセメントコンクリートで用いられる AE 剤の標準使用量である。この図から，開封直後の高炉スラグ微粉末を用いた場合は，AE 剤の添加に伴い，空気量は増加しているが，開封後１日が経過した高炉スラグ微粉末を使用した場合には，AE 剤の添加量を増やしても空気量が変わらないことが分かる。すなわち，開封後１日以上経過した高炉スラグ微粉末は，AE 剤による空気の連行が期待できなくなることが分かる。

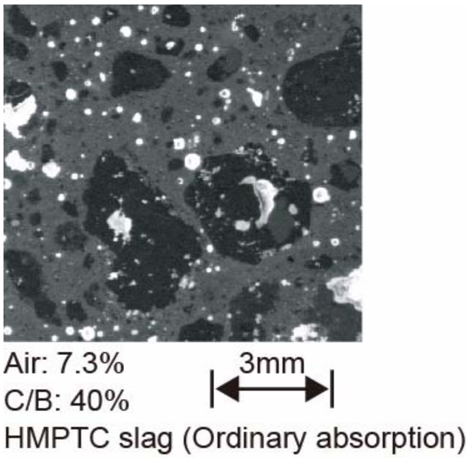
陰イオン形 AE 剤は，連行された気泡がカルシウムイオンにより強固なものになる[6)]。通常のコンクリートでは，セメントの水和反応によって生じるカルシウムイオンにより気泡が形成されるため，ペースト中に気泡が分散される。しかし，鉄鋼スラグ水和固化体では，高炉スラグ微粉末のみを結合材に用いているため，水和の初期において，ペースト中にカルシウムイオンが十分に存在しないため，AE 剤による気泡が形成されにくいものと思われる。

写真－１は，鉄鋼スラグ水和固化体の硬化後の断面を示したものである。溶銑予備処理スラグ骨材の周りに大きな径の気泡が生じ，ペースト中に気泡が分散していないことが分かる。これは，溶銑予備処理スラグ骨材から溶出するカルシウムイオンが AE 剤と反応しているためで，AE 剤の添加量を増加しても，ペースト中には，気泡が形成されず，骨材の周りに形成される気泡の径がさらに大きくなるだけである。

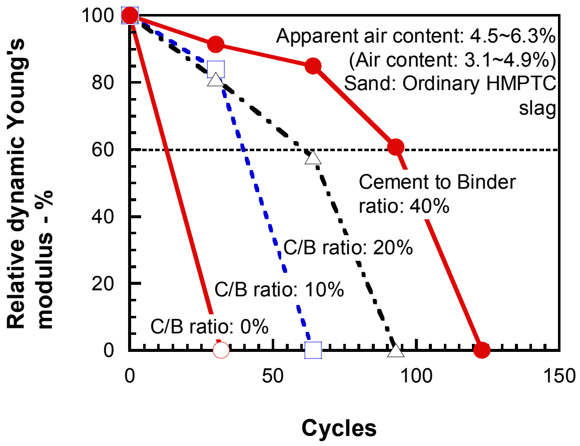
3.2 セメントが凍結融解抵抗性に及ぼす影響

図－３は，高炉スラグ微粉末および天然骨材を用いた水和固化体において，高炉スラグ微粉末の一部をセメントに置き換えた場合の，AE 剤の添加量とフレッシュ時における空気量の関係を示した図である。図中の□，△および○は，それぞれ，セメント量が質量比で結合材の 0%，20%および 40%（体積比で 0.0%，18.7%および 38.0%）の場合の結果である。この図から，セメントの使用に伴い，AE 剤の効果が表れ，空気が連行されやすくなることが分かる。セメント量が結合材の 40%を占めれば，一般のセメントコンクリートと同等の AE 剤の効果が期待できる。

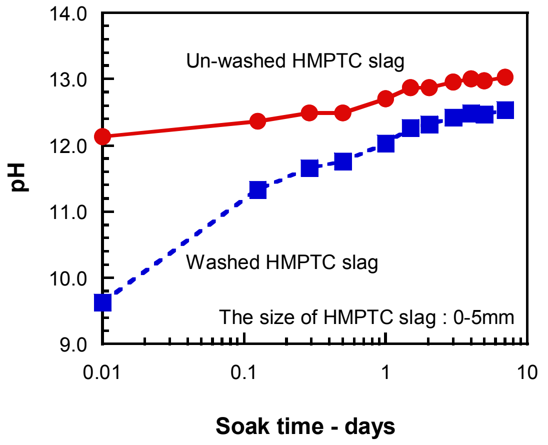
写真－２は，セメントを結合材として質量比で 40%用いた鉄鋼スラグ水和固化体の気泡分布を示したものである。セメントを用いることで，



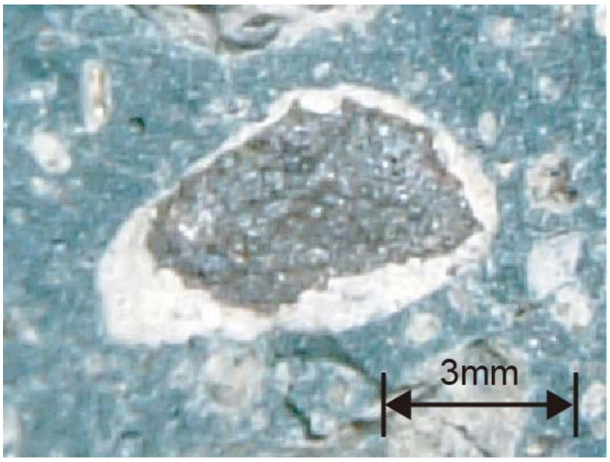
写真－２　セメントを用いた鉄鋼スラグ水和固化体の気泡分布



図－４　セメントを添加した鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解試験結果



図－５　溶銑予備処理スラグを精製水に浸漬させた溶液の pH の経時変化



写真－３　骨材周辺に集積したカルシウム

骨材周辺にも気泡が存在するものの，ペースト中に微細な気泡が分布していることが分かる。

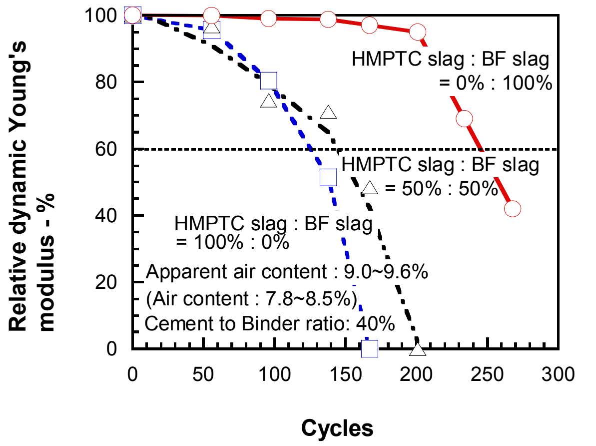
図－４は，セメントが鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解抵抗性に及ぼす影響を示したものである。骨材には，溶銑予備処理スラグ細骨材および溶銑予備処理スラグ粗骨材を用いた。図中の○，□，△および●は，それぞれ，セメント量が質量比で結合材の 0%, 10%, 20%および 40%のときの結果を示している。この図から，セメントの使用に伴い，凍結融解抵抗性が向上することが分かる。しかし，100 サイクルを超える凍結融解抵抗性は得られていない。

3.3 溶銑予備処理スラグから溶出するカルシウムイオンの影響

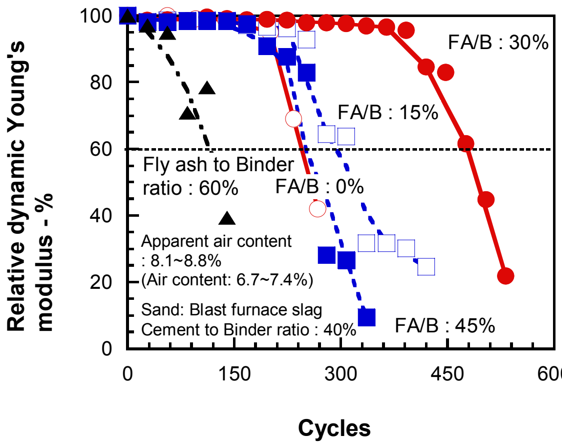
図－５は，溶銑予備処理スラグを精製水に浸漬させた溶液の pH の経時変化を示したものである。図中の●は，水洗処理していないものの結果を，■は，水洗処理を行ったものの結果を示している。この図から，溶銑予備処理スラグ中から多量の水酸化カルシウムが溶出していることが分かる。

写真－３は，骨材に溶銑予備処理スラグを用い，セメントを質量比で結合材の 40%用いた鉄鋼スラグ水和固化体の断面を撮影したものである。骨材周辺で白く析出しているものが水酸化カルシウムである。骨材周りに集積する水酸化カルシウムが多くなると，強度低下やひび割れの発生につながる場合がある。

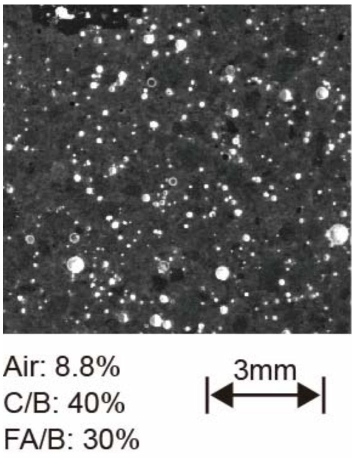
図－６は，細骨材の一部に，カルシウムイオンの溶出の少ない高炉スラグ細骨材を用いた結



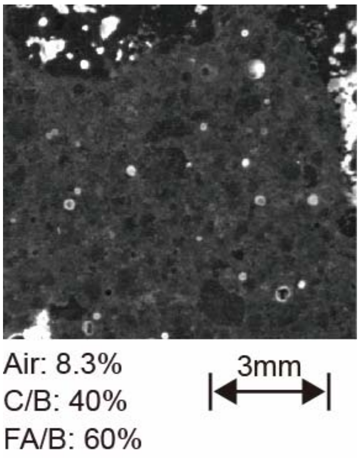
図－６　細骨材の種類が鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解抵抗性に及ぼす影響



図－７　フライアッシュとセメントを用いた鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解抵抗性



写真－４　凍結融解抵抗性を有する鉄鋼スラグ水和固化体の気泡分布



写真－５　フライアッシュを 60%用いた鉄鋼スラグ水和固化体の気泡分布

果を示したものである。図中の□，△および○は，それぞれ，高炉スラグ細骨材の置換率が質量比で 0%，50%および 100%の場合の結果を示している。セメントは，質量比で 40%を用いた。高炉スラグ細骨材を用いると，7.0%を超えるエントラップトエアが巻き込まれる。従って，消泡剤を用いてエントラップトエアを取り除いた後，AE 剤を添加してエントレインドエアを連行した。高炉スラグ細骨材の置換率が 50%では凍結融解抵抗性に大きな変化が見られないが，細骨材の全てを高炉スラグ細骨材に置換することで凍結融解抵抗性が著しく向上することが分かる。しかし，凍結融解が 200 サイクルを超えると動弾性係数は低下しており，十分な凍結融解抵抗性を有しているとはいえない。なお，**図－４**中で示したセメントを結合材の 40%用いた鉄鋼スラグ水和固化体の 28 日圧縮強度は，53.4N/mm^2 であったのに対し，**図－６**中に示す溶銑予備処理スラグ細骨材を高炉スラグ細骨材と 0%，50%および 100%置換した鉄鋼スラグ水和固化体の 28 日圧縮強度は，それぞれ，48.7 N/mm^2，53.2 N/mm^2 および 59.6N/mm^2 であった。空気量の増加による強度低下は，小さいといえる。

図－７は，結合材の一部にフライアッシュを用いた鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解試験結果を示したものである。図中の○，□，●，■および▲は，それぞれ，フライアッシュを質量比で結合材の 0%，15%，30%，45%および 60%を使用したものの結果を示している。ただし，フライアッシュを結合材の 60%使用したものは，

表－２　凍結融解抵抗性を有する鉄鋼スラグ水和固化体の配合

G_{max} (mm)	W/B (%)	s/a (%)	Air (%)	Unit content (kg/m^3)						Admixture		
				W	Binder			BFS*3	HMPTC slag*4 5-20mm	HRWRA*5 (kg/m^3)	AE*6 (g/m^3)	DF*7 (g/m^3)
					BF*1	C	FA*2					
20	24.9	50.0	6.0±1.5	150	179	240	179	773	836	10.75	345.6	12.8

*1 BF: Ground granulate blast furnace slag *2 FA: Fly ash *3 BFS: Blast furnace slag sand
*4 HMPTC slag: Hot metal pre-treatment crushed slag　*5 HRWRA: High range water reduce agent
*6 AE: Air entraining agent *7 DF: Deforming agent

高炉スラグ微粉末量は 0%となる。セメントは，結合材の 40%用い，細骨材には，高炉スラグ細骨材を用いている。また，AE 剤を添加する前に，消泡剤によりエントラップトエアを取り除いた。この図から，フライアッシュを結合材の 30%使用した場合が，最も凍結融解抵抗性に優れていることが分かる。

写真－４および**写真－５**は，それぞれ，**図－７**で示した鉄鋼スラグ水和固化体のうち，フライアッシュを質量比で結合材の 30%および 60%用いたものの気泡分布を示したものである。**写真－４**に示される凍結融解抵抗性を有する場合の断面は，ペースト中に均一に気泡が分布していることが分かる。一方，フライアッシュを 60%用いた**写真－５**の場合は，ペースト中に存在する気泡が**写真－４**に比べて少ないことが分かる。フライアッシュを多量に用いることで，練り混ぜ直後には生成されていた気泡が，硬化の過程で消失したことが考えられる。これが原因で，多量にフライアッシュを用いた場合には，凍結融解抵抗性が劣るものと思われる。従って，凍結融解抵抗性を鉄鋼スラグ水和固化体に持たせるためには，高炉スラグ微粉末，セメントおよびフライアッシュを適当な割合で使用しなければならないことがいえる。**表－２**に，**図－７**中で示した最も凍結融解抵抗性に優れた鉄鋼スラグ水和固化体の配合を示す。

4. まとめ

鉄鋼スラグ水和固化体の凍結融解抵抗性を改善するためには，AE 剤の効果を高めるために，結合材の一部にセメントを用い，多量に析出する水酸化カルシウムをフライアッシュで消費させる必要がある。また，細骨材にも，カルシウムイオンの溶出の少ない高炉スラグ細骨材を用いることが必要である。

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.47-54，2003.4
2) (財)沿岸開発技術研究センター：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－，沿岸開発技術ライブラリー，No.16，pp.115-119，2003.3
3) 藤井隆史，藤木昭宏，綾野克紀，阪田憲次：製鋼スラグの吸水率が鉄鋼スラグ水和固化体の耐久性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.1423-1428，2005.6
4) 藤井隆史，田中秀和，綾野克紀，阪田憲次：鉄鋼スラグ水和固化体の pH が強度および耐久性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.1653-1658，2004.7
5) 土木学会コンクリート委員会：平成 8 年制定コンクリート標準示方書「施工編」，土木学会，pp.344~345，1996.3
6) (社)日本材料学会編：コンクリート混和材料ハンドブック，NTS，p.94