

論文 脱リンスラグによる高炉スラグ混和材の改良

梅村 靖弘*1・小泉 公志郎*2・露木 尚光*3

要旨：本研究は、製鋼過程で発生する産業副産物である脱リンスラグを 500℃で 2 時間の焼成処理を行い、含有する遊離石灰を減少させ安定化させた試料を利用して、高炉スラグの収縮特性と水和発熱断熱特性の改良を目的とした。普通ポルトランドセメントを高炉スラグと脱リンスラグで各々25%置換したセメントを用いて、同じく高炉スラグのみで 50%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、初期強度は若干低下するが長期強度の増加率が大きいこと、乾燥収縮量と自己収縮量の低減、ひび割れ抵抗性である伸び能力の改善、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、乾燥収縮、ひび割れ、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として付加価値の高い利用がなされている。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-C₂S) があり、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。一般に f-CaO の水和反応による膨張を安定化させるため蒸気エージングが施されているが、筆者らは既報において、スラグ粒子内部の f-CaO, FeO を短時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⁾。さらに、この焼成した脱リンスラグを微粉碎したものを普通ポルトランドセメントに混和した場合、高炉水砕スラグ微粉末を混和した場合と比較して、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。一方、高炉水砕スラグ微粉末 (以下、高炉スラグ) と普通セメントクリンカー粉やセッコウと混合することで製造される高炉セメントは、普通ポルトランドセメント

を製造するより省エネルギーであり、CO₂ ガス排出量を抑制できることから、環境負荷低減材料として建設産業では利用が促進されている。しかし、従来から高炉セメントは発熱抑制効果や塩分浸透抑制効果など高耐久性付与といった利点があげられていたが、近年の汎用的な高炉セメント B 種においては、断熱温度上昇量に見られる水和発熱抑制効果が期待するほど得られず、温度応力による構造物のひび割れが報告されている²⁾。また、普通ポルトランドセメントと比較して若材齢における乾燥収縮量が大きいことから、湿潤養生日数を多くとる必要がある³⁾。そこで、本研究は、この高炉スラグの乾燥収縮と水和発熱断熱特性の改良を目的として、普通ポルトランドセメントを高炉スラグと脱リンスラグで混合置換した場合の水和発熱速度、凝結時間、圧縮強度、乾燥収縮、自己収縮、リング拘束試験によるひび割れ特性、断熱温度上昇量について、普通ポルトランドを高炉スラグのみで置換した場合と比較実験を行いその有効性を検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

実験に使用した材料の一覧を表-1 に示す。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 500℃で 2 時間焼成した。遊離石灰量は、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。

2.2 モルタル配合

実験に用いたモルタルの配合を表-2 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のみの配合 PL に対して、セメントの一部を高炉スラグで 50%置換した配合を BS とした。また、高炉スラグと焼成

*1 日本大学 理工学部土木工学科教授 博 (工) (正会員)

*2 日本大学 理工学部一般教育学科化学教室専任講師 博 (工)

*3 日本大学 理工学部一般教育学科化学教室教授 博工 (正会員)

した脱リンスラグで各々25%置換した配合を BDB, 高炉スラグと無焼成の脱リンスラグで各々25%置換した配合を BDN とした。

2.3 凝結試験

JIS R 5201 に準拠して、ピカー針装置を用いて、普通ポルトランド (OPC) と BS, BDB, BDN の凝結始発時間と終結時間を測定した。

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 3 日, 7 日, 28 日, 91 日で行った。

2.5 空隙径分布測定試験

モルタル供試体内部の空隙径分布の状態を水銀圧入式ポロシメーターで測定した。測定は圧縮強度試験と同じ各材齢で行った。試料は測定材齢まで温度 20℃で封緘養生したφ50×100 mm のモルタル供試体を 2.5~5mm の大きさに粉碎し、アセトンとメタノールにて脱水し、D-dry 法により乾燥したものを試料とした。

2.6 乾燥収縮率試験と自己収縮率試験

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、材齢 3 日で脱型し供試体を封緘し温度 20℃, 湿度 100%の雰囲気内で養生を行い、自己収縮率を測定した。

2.7 ひび割れ抵抗性試験

モルタル配合 BS と BDB のひび割れ抵抗性を、リング型拘束応力試験における収縮試験により評価した。写真-1, 図-1 に示すリング状の鋼製拘束型枠を使用した。モルタルと型枠底面との摩擦を低減するためテフロンシートを設置し、モルタル供試体の円周方向のひずみを測定するため内リング型枠の内側3ヶ所にひずみゲージを貼付した。モルタルの打設後、水分の逸散を防止するため供試体上面をポリエステルフィルムで密封し温度 20℃で封緘養生し、材齢 3 日で外リングの型枠を取り除き、温度 20℃, 湿度 50±5%の恒温恒湿槽にて内リングの円周方向のひずみを測定した。

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 50%, 水結合材比は 50%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 次ピーク発生後まで行った。

2.9 断熱温度上昇試験

断熱温度上昇を温度追従型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-3 に示す。コンクリートの単位結合材量は 290kg/m³, 水結合材比は 60%

表-1 使用材料

材料名	記号	備考
水	W	蒸留水
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	(社)セメント協会 セメント強さ試験用標準砂 絶乾密度2.64g/cm ³ 吸水率0.42%
粗骨材	G	碎石 表乾密度2.68g/cm ³ 粗粒率6.57
混和材	高炉スラグ	BS 密度2.89g/cm ³ ブレーン値4380cm ² /g
	脱リンスラグ	無焼成 AD DN 無処理 密度3.47g/cm ³ ブレーン値4710cm ³ /g
		焼成処理 DB 焼成処理(焼成温度: 500℃) 密度3.51g/cm ³ ブレーン値4490cm ² /g
混和剤	Ad	リゲニンスルホン酸系AE減水剤

表-2 モルタル配合

配合記号	混和材置換率[%]			水結合材比[%]	単位量[kg/m ³]						
	BS	DB	DN		W	C	AD			S	
							BS	DB	DN		
PL	—	—	—	50	318	636	0	—	—	1271	
BS	50	—	—		318	318	318	—	—	1271	
BDB	25	25	—		318	318	159	159	—	1271	
BDN	25	—	25		318	318	159	—	159	1271	

表-3 コンクリート配合

配合記号	水結合材比[%]	単位量[kg/m ³]							
		W	C	AD			S	G	Ad
				BS	DB	DN			
PL	60	174	290	—	—	—	824	1022	3
BS			145	145	—	—	824	1022	3
BDB			145	72.5	72.5	—	824	1022	3
BDN			145	72.5	—	73	824	1022	3

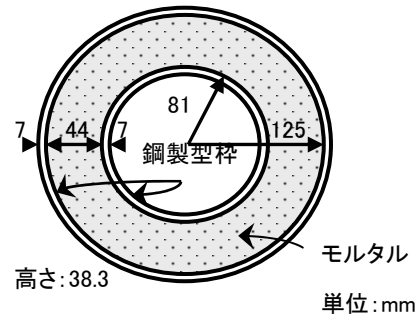


図-1 リング型拘束応力試験型枠概略図



写真-1 リング型拘束応力試験型枠

AE 減水剤(Ad)はリグニンスルホン酸系 AE 減水剤を使用し、混和材置換率はモルタル配合と同様にした。

3. 実験結果と考察

3.1 凝結時間

図-2に凝結時間を示す。高炉スラグの配合(BS)と比較して始発時間は、高炉スラグと焼成脱リンスラグで混合置換した配合(BDB)は35%、高炉スラグと無焼成脱リンスラグで混合置換した配合(BDN)は80%、終結時間はBDBで20%、BDNで50%遅延した。脱リンスラグを焼成することで凝結時間の改善が認められた。これは、図-3に示すように脱リンスラグのX線粉末回折(XRD)パターンでは、カルシウムアルミネート相(C₃A)が多く含有しており、水和初期におけるエトリンガイトの生成量が多くなったことが要因と考えられる。また、500℃による焼成、無焼成に関わらず脱リンスラグにはβ-C₂Sが多く生成しており、長期の強度発現が期待できるものと考えられる。

3.2 圧縮強度

図-4に圧縮強度を示す。各材齢における圧縮強度は、BSと比較して初期材齢3日においてBDBが85%、BDNが75%、材齢7日ではBDBが90%、BDNが80%、材齢28日ではBDBは同等、BDNが90%、長期材齢91日においてはBDBが95%、BDNが90%となった。若材齢ではやや強度低下が見られるものの高炉スラグ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ことが明らかとなった。脱リンスラグを混和した場合は、材齢7日までの圧縮強度発現が小さいが、材齢7日から材齢91日までの圧縮強度増加率はPLより約40%大きくなった。この要因は、脱リンスラグは図-3のXRDパターンにあるように、長期強度増進が大きいβ-C₂Sが多く含有しているため、これが水和反応し、強度が増進したと考えられる。また、焼成処理した脱リンスラグの方が無焼成の脱リンスラグよりも初期強度が増加することが明らかとなった。

3.3 空隙径分布測定

図-5、図-6、図-7、図-8に材齢3、7、28、91日の空隙径分布を示す。初期材齢3日において、BSと比較すると、BDB、BDNは0.001~0.03μm径の範囲と0.1~1μm範囲の空隙量が多くなり、全空隙量ではBDBで20%、BDNで30%の増加となった。材齢7日では0.01μm径以下の空隙量に違いが認められなくなりBSとBDB、BDNは共に同程度となった。しかし、0.01~0.3μm径の範囲の空隙量に大きな違いが生じBDB、BDNはBSよりも多くなり、全空隙量はBDBが4%、BDNが12%の増加となった。材齢28日ではBSとBDBの空隙分布に大きな違いが見られなくなり全空隙量も同等となった。また、

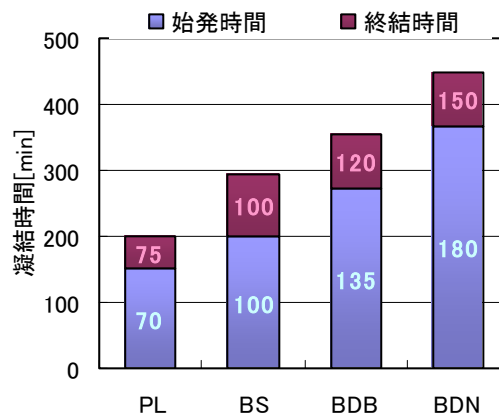


図-2 凝結時間

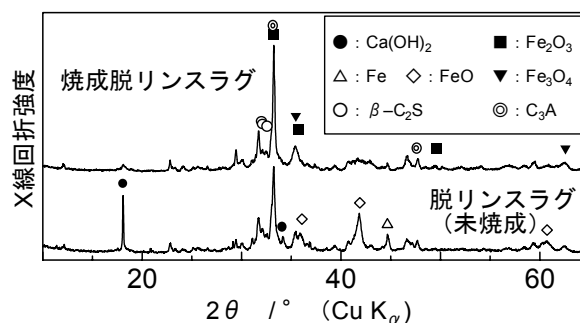


図-3 脱リンスラグのXRDパターン

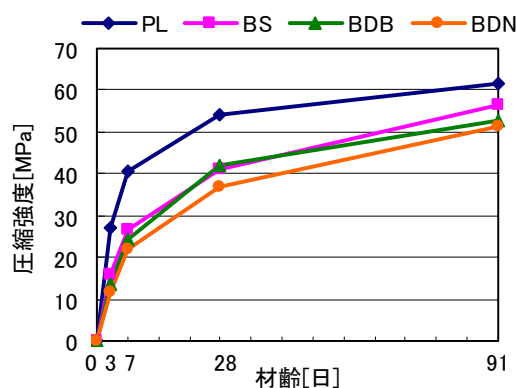


図-4 モルタルの圧縮強度

BDNはBSと比較して0.003~0.01μm径の範囲の空隙に違いが生じたのみで、全空隙量も7%程度の違いに止まった。材齢91日では材齢28日と比較して、0.03μm径以下の空隙が減少したが、材齢28日と同様にBSに対してBDNは0.003~0.01μm径の範囲の空隙量が多くなったが、BS、BDBの全細孔量は同等となった。このような空隙量の減少傾向から、セメント水和物の多くを占めるカルシウムシリケート水和物(C-S-H)の生成量が脱リンスラグの方が優勢であったことが考えられる。C-S-Hは、構成カルシウムとシリカの比(Ca/Si)や結合水量が一定な状態ではなく非結晶質であるため、XRDによる分析は

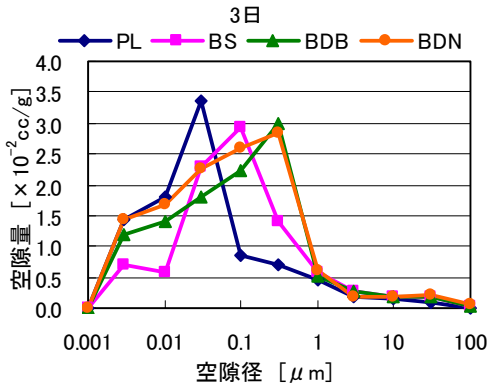


図-5 材齢3日における空隙分布

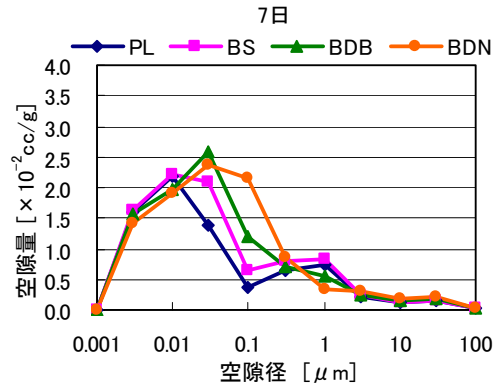


図-6 材齢7日における空隙分布

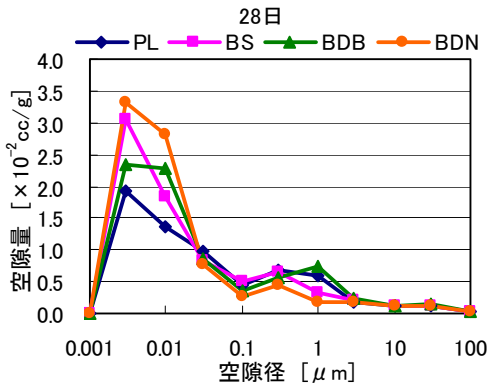


図-7 材齢28日における空隙分布

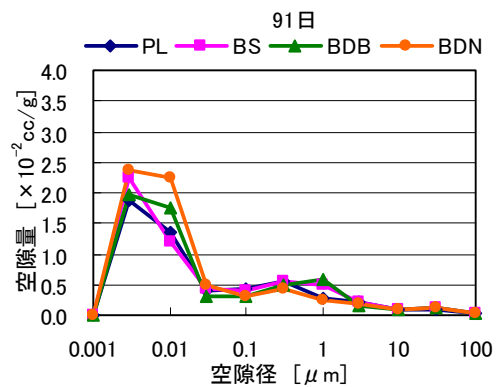


図-8 材齢91日における空隙分布

不可能に近い。本研究では、C-S-H のケイ酸構造をトリメチルシリル(TMS)化法を用いて測定した。空隙径分布用のモルタルを 150 μm まで粉砕し、TMS 誘導体化を行い⁴⁾、得られた TMS 誘導体をガスクロマトグラフにより分析し、単量体(monomer)～六量体(hexamer)のケイ酸陰イオンの構成比を測定し平均重合度を算出した。図-9 に各配合におけるケイ酸陰イオンの平均重合度を示す。水和前の BS のケイ酸陰イオン重合度は BDB, BDN よりも大きい。しかし、水和反応によるケイ酸陰イオンの重合の進展度は、脱リンスラグを混和した場合は早くなり、材齢3日では BDB と BDN の平均重合度は BS に近づき、その後の BDB, BDN の重合の進展度は BS と同程度となった。脱リンスラグのみの場合のケイ酸陰イオンの重合の進展度をみるため、セメントを焼成した脱リンスラグで 50%置換した配合 (DS) を用意した。材齢3日から材齢28日までの C-S-H 中のケイ酸陰イオンの重合の進展度は BS より大きいことが認められた。以上のことから、脱リンスラグは高炉スラグと比較して C-S-H 中のケイ酸陰イオンの重合速度が速いことから C-S-H の生成速度が大きく、空隙の減少が早まったと推察される。また、3.2 項の圧縮強度発現の傾向と空隙量の減少傾向に関係が認められたことから、図-10 に全空隙量と圧縮強度の相関関係図を示す。配合に関係なく圧縮強度と全空隙量には強い相関関係が認められた。図-4 のように初期材

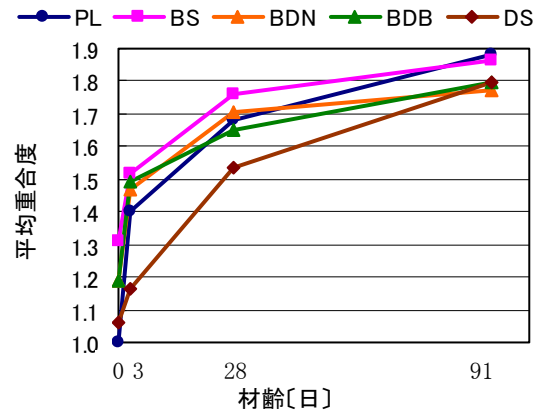


図-9 C-S-H 中の Si の平均重合度の伸び率

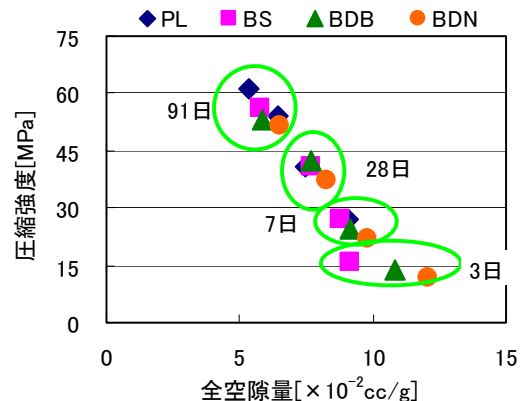


図-10 圧縮強度と全空隙量との関係

齢3日で圧縮強度が低減した要因は、水和物の生成が遅く、空隙量が多かったためと考えられる。

3.4 長さ変化率と質量変化率

図-11 と図-12 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。高炉スラグ BS と焼成した脱リンスラグで混合置換した配合 BDB および無焼成の脱リンスラグで混合置換した配合 BDN の乾燥収縮率は同等な結果となり、OPC のみの配合 PL とは材齢28日まででは同等であったが、材齢28日以降は小さくなり低収縮性を示した。また、BS と比較して、BDB、BDN は各材齢において小さくなり、初期材齢7日では約45%の低減となり、材齢14日から材齢91日まで約20%の低減となった。乾燥に伴う BS、BDB、BDN の質量減少率を PL と比較すると初期材齢7日では BS は約55%、BDB は約80%、BDN は約95%増加となったが、その後の減少率はすべて同程度となった。

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たが、高炉スラグを脱リンスラグで混合置換した場合は質量減少率が増加しても乾燥収縮率は小さくなった。3.3 項で述べたように脱リンスラグで混合置換した場合は、初期材齢では、空隙量が多いことから、セメント水和物と空隙で構成されるセメント硬化体マトリックスの強度は弱く、空隙中の未水と水の逸散による乾燥収縮量は大きくなるものと考えられる。しかし、前述したように、水和反応による C-S-H のケイ酸陰イオンの重合の進展度は、脱リンスラグを混和した場合に早くなることから、セメント水和物結晶の強度が大きくなり、乾燥収縮が抑制されたものと推察される。

図-13 に示すように自己収縮率は、BS と比較して、初期材齢7日では BDB は約50%、BDN は約90%の低減となり、材齢91日では共に約35%の低減となった。このように BDN の初期自己収縮率が BDB と比較してさらに小さくなった要因としては、未焼成の脱リンスラグに残存する f-CaO による膨張作用が影響しているものと考えられる。その後の材齢では、BS の自己収縮率は大きくなったが、BDB、BDN の自己収縮率は低減された。また、BDB、BDN は、PL と比較して材齢28日まででは、大きな差異がなかったが、それ以降の収縮率が大きくなった。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⁵⁾、脱リンスラグ中に多く含まれる β-C₂S の水和率が関係しているものと推察されるが、さらに定量的な分析が必要である。

3.5 収縮ひび割れ抵抗性

図-14 にリング型拘束応力試験の内リングのひずみと材齢の関係を示す。内リングにはモルタルの乾燥収縮

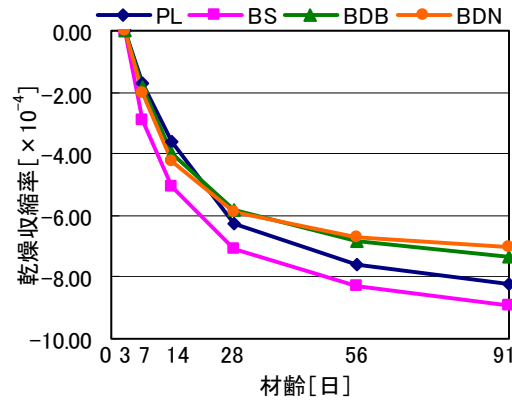


図-11 乾燥収縮率試験の結果

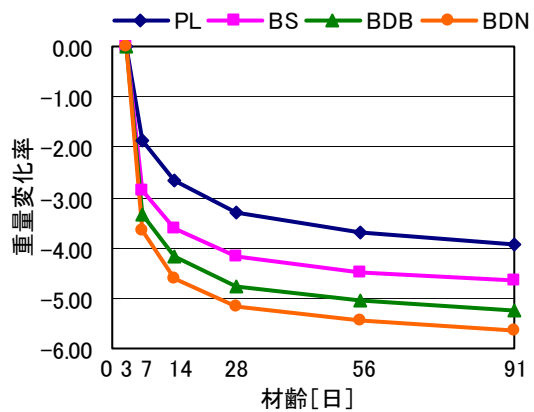


図-12 質量変化率試験の結果

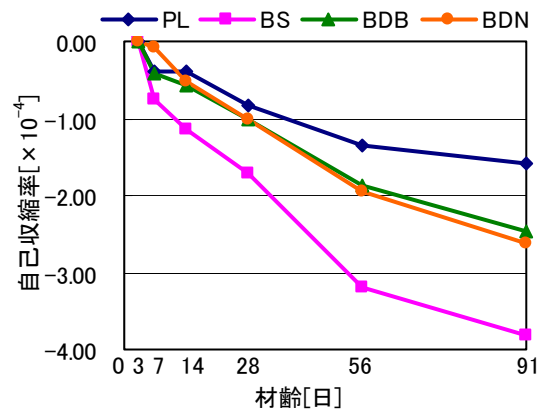


図-13 自己収縮率試験の結果

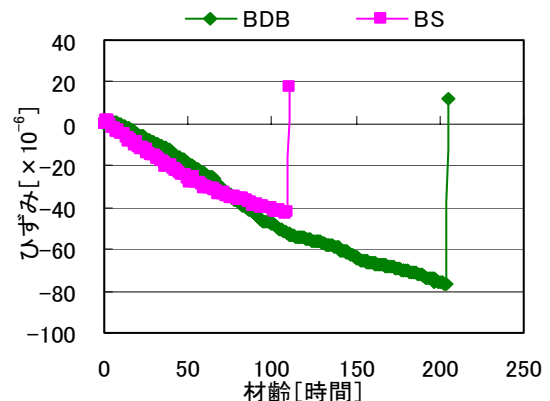


図-14 内リングの収縮ひずみとひび割れ発生材齢

による圧縮ひずみが生じ暴露材齢と共に増加しているが、ある材齢で急激に減少している。これは、ひび割れが発生したため圧縮ひずみが解放されたためである。BSは暴露材齢 110 時間経過でひび割れが発生し、BDBは205 時間経過で発生した。このことから高炉スラグに脱リンスラグを混合することで収縮拘束によるひび割れ発生が BS よりも抑制され、伸び能力の改善が可能であることが示唆された。

3.6 水和発熱速度と断熱温度上昇量

図-15 に水和発熱速度の 1 次ピーク、図-16 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、PL と比較して BS, BDB, BDN は共に減少したが、BDB, BDN のピークは BS と大きな違いが生じなかった。2 次ピーク時間は BS と比較して、BDB, BDN で 5 時間遅延しているが、ピーク値は同等となった。図-17 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 115 時間であったが、BS は緩やかに上昇を続け 220 時間でほぼピークに達した。一方、BDB, BDN は 150 時間であった。ピーク値は PL と比較すると BS は約 10% 増加し、BDB, BDN は約 30% 低減した。以上のことから、脱リンスラグの断熱温度上昇量の低減効果が認められた。

4. まとめ

普通ポルトランドセメントを高炉スラグで 50% 置換した高炉スラグ B 種セメントの収縮特性と水和発熱特性の改良を目的として、無処理の脱リンスラグおよび 500℃ で焼成処理した脱リンスラグで高炉スラグの半分置換した場合の改良効果について検討した。その結果、高炉スラグ単体と比較し圧縮強度を約 10% の減少に留めながら、乾燥収縮率を初期材齢で約 45%、長期材齢で約 20% 低減し、自己収縮率を初期材齢で約 50%、長期材齢で約 35% 低減できた。さらに、伸び能力の改善効果が期待できることが認められ、断熱温度上昇量も約 30% 減少し温度ひび割れの改善効果も示唆された。

参考文献

- 1) 佐藤正己, 露木尚光, 梅村靖弘, 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.21, No.1, pp.163-165, 1999
- 2) 実構造物で行った“ひび割れ実験”, 日経コンストラクション, pp.66-69, 2006.4
- 3) 日本建築学会: 建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事, pp.250-251, 2003

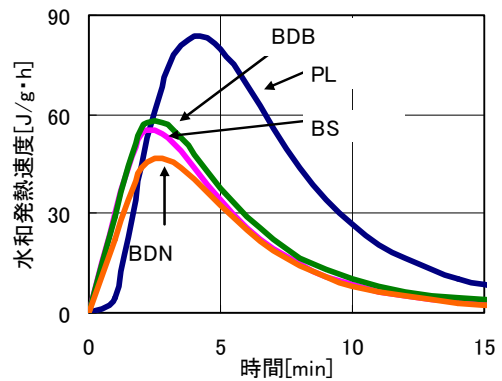


図-15 水和発熱速度 (1次ピーク)

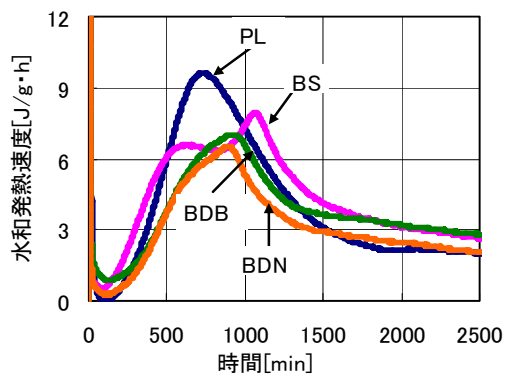


図-16 水和発熱速度 (2次ピーク)

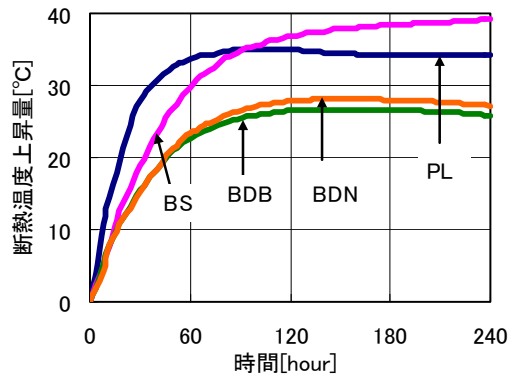


図-17 断熱温度上昇量

- 4) 小泉公志郎, 梅村靖弘, 露木尚光: 水和セメントのケイ酸構造に及ぼす重金属酸化物の影響, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.2-7, 2005
- 5) 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