論文 未エージング製鋼スラグを使用したコンクリートの性質

須藤 達也*1・吉澤 千秋*2・小泉 公志郎*3・渡辺 哲哉*4

要旨: 製鋼スラグは,全国で年間約12,600千 t 副産している。一部の製鋼スラグには,free-CaO および free-MgO が含まれており、水と反応することで膨張し崩壊する。これが有効利用を妨げている原因であり、一部を除き在庫として製鉄所内に保管された状態が続いている。製鋼スラグの膨張問題を解決することは、資源の有効利用、そして循環型社会を構築する上で大きく貢献することになる。そこでフライアッシュ(FA)に含まれるガラス質の SiO_2 が C-S-H および M-S-H を生成させること、また FA が微細な空隙を生成させることによる膨張の抑制を期待し、未エージング製鋼スラグ細骨材を用いたコンクリートの性質を把握した。キーワード: 製鋼スラグ細骨材、フライアッシュ、ブリーディング、乾燥収縮、自己収縮、凍結融解

1. はじめに

free-CaO や free-MgO を多く含有する製鋼系スラグは、 水和による体積膨張が有効利用の妨げになっているり。 現在、製鋼スラグは護岸ブロックや人工石に使われてい るが、これらは、free-CaO や free-MgO の少ない製鋼スラ グに選別し、蒸気エージングにより予め、消和させてか ら使用している。製鋼スラグに含まれる free-CaO は短期 の蒸気エージングにより低減できるが、free-MgO は反応 が遅いため、数日間の蒸気エージングを行っても製鋼ス ラグに残存することは避けられない。しかも製鋼スラグ 中の free-CaO や free-MgO には MnO や FeO が固溶され ているため反応はより遅い²⁾⁻³⁾。自然環境下では、free-MgO による膨張は数年後から発生することもあるため、 これを解決することは余剰の製鋼スラグの利材化に大き く貢献する。資源を有効利用することは循環型社会を構 築する上で大切であり、製鋼スラグの free-CaO および free-MgO による膨張の不安がないコンクリートが護岸 ブロックや人工石に使用できる技術を確立する必要があ ると考えられる。

著者らは、フライアッシュ(以下 FA と称す)をセメントに大量に置換することにより、FA に含まれるガラス質のSiO2が free-CaO や free-MgO と反応して C-S-H およびM-S-H が生成すること、FA による巻き込み空気量が多くなるため空隙により膨張が吸収されることを期待した。そこで、free-CaO や free-MgO が含まれる未エージングの製鋼スラグを細骨材として用い、普通ポルトランドセメント(以下 OPC と称す)に FA を大量に置換した結合材を用いたコンクリートの性質を調べた。また、エージングしても残存しやすい free-MgO に着目し、FA による free-MgO の膨張抑制のメカニズムを明らかにするため、走査

型電子顕微鏡(SEM)観察や細孔径分布の測定を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

各使用材料の産地、物性を表-1に示す。細骨材は大井川産陸砂に製鋼スラグ細骨材(以下 LDS と称す)を 0, 25, 50, 75vol.%置換したものを使用した。製鋼スラグの化学成分を表-2に、LDS の粒度分布を図-1に示す。図中の点線は細骨材の上限、下限を示す。

表-1 使用材料

種 類	記号	産地·性質·成分
セメント	OPC	3社の普通ポルトランドセメントを等量混合(密度3.16g/cm³)
混和材	FA	フライアッシュ II 種(密度2.33g/cm³)
細骨材	S	大井川産陸砂(表乾密度2.58g/cm ³ , 吸水率2.26%, 粗粒率2.24)
	LDS	福山産転炉スラグ10~0mm(表乾密度3.08g/cm ³ , 吸水率5.17% _, 粗粒率4.29)
粗骨材	G	岡崎産砕石2005, (表乾密度2.66g/cm³, 吸水率0.78%, 粗粒率6.71)
混和剤	AD	AE減水剤 (変性リグニンスルフォン酸化合物とポリカルボン酸化合物の複合体)

2.2 試験方法

コンクリートの練り混ぜは、JIS A1138「試験室におけるコンクリートの作り方」に準じて実施した。ミキサは、50 リットル強制パン型ミキサを使用し、各配合につき 2 バッチずつ混練した。練り混ぜ方法はセメント、骨材、混和材を投入し、10 秒空練りしてから、混和剤を含む水を投入後 60 秒混練し、さらに粗骨材を投入し 90 秒間練り混ぜた後、排出した。

^{*1} JFE ミネラル(株技術研究所 主任研究員(正会員)

^{*2} 日本大学理工学研究所 上席研究員 博(工)(正会員)

^{*3}日本大学理工学部化学教室 准教授 博(工)(正会員)

^{*4} JFE ミネラル(株技術研究所 主席研究員

表-2 製鋼スラグの化学成分/%

CaO	free-CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	T.Fe	Me.Fe	TiO ₂	P
43.4	4.0	14.0	2.8	5.9	2.3	19.2	1.3	0.6	1.1

表-3 コンクリートの配合組み合わせ

	記号	W/B	W	結合材	(mass%)	細骨材	(vol.%)
No.	<u> </u>	(%)	(kg/m ³)	OPC	FA	陸砂	製鋼スラグ
1	LDS 0%(製鋼スラグ0%置換)			30	70	100	0
2	LDS 25%(製鋼スラグ25%置換)	50	175	30	70	75	25
3	LDS 50%(製鋼スラグ50%置換)	50	175	30	70	50	50
4	LDS 75%(製鋼スラグ75%置換)			30	70	25	75

表-4 コンクリートの配合

NI.	種別	W/C	s/a 単位量 (上段; kg/m³, 下段; L/m³)							
No.	INO. /里方·J	(%)	(%)	W	OPC	FA	天然 S	製鋼S	G	合計
1	1 100.00/	50.0	40.1	175	129	221	661	-	1019	2205
1	LDS 0%			175	40.7	95	256.3	-	383	950
2	2 I DC 250/	50.0	40.1	175	129	221	496	197	1019	2237
2 LDS 25%	30.0	40.1	175	40.7	95	192.2	64.1	383	950	
2	3 LDS 50%	50.0	40.1	175	129	221	331	395	1019	2270
3		30.0	30.0 40.1	175	40.7	95	128.2	128.1	383	950
4	I DC 7504	LDS 75% 50.0	0 40.1	175	129	221	165	592	1019	2301
4	LDS /3%		50.0 40.1	175	40.7	95	64.1	192.2	383	950

表-5 試験項目および試験方法

計 !	険 項 目	試験方法					
	スランプ	JIS A 1101					
フレッシュ性状	空気量	JIS A 1128					
	ブリーディング	JIS A 1123					
	断熱温度上昇	簡易断熱温度上昇					
強度	供試体の作製	JIS A 1132					
四 及	圧縮強度	JIS A 1108					
	長さ変化	JIS A 1129					
	乾燥収縮	JIS A 1129-3					
耐久性	自己収縮	JCI超流動コンクリート					
顺火压		委員会					
	凍結融解	JIS A 1148 A法					

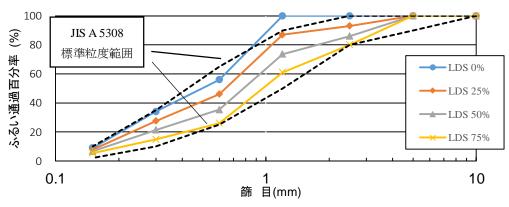


図-1 合成した細骨材の粒度分布

表-6 フレッシュコンクリートの性状

No.	配合	スランプ	フロー	空気量	コンクリ温度
		(cm)	(mm)	(%)	°C
1	LDS 0%	17.0	313×311	5.2	19.1
2	LDS 25%	18.0	312×304	4.5	19.3
3	LDS 50%	17.0	289×289	5.0	19.1
4	LDS 75%	17.5	314×297	5.0	19.1

2.3 配合条件

試験条件は、水セメント比 50%, 目標スランプ 18±1.0cm, 目標空気量 5.0±0.5%とした。OPC に FA を 70mass.%置換した結合材を用い、細骨材の天然細骨材 に未エージングの製鋼スラグを 25, 50, 75Vol.%置換した配合でコンクリートの練混ぜ試験を行い、その特性を把握した。コンクリートの配合の組み合わせを表ー3に、その配合を表ー4に示す。また、コンクリート試験の項目および方法を表ー5 に示す。試験はフレッシュ性状試験として、スランプ、空気量、ブリーディング、強度特性として圧縮強度(材齢 7, 28, 91, 182 目)、耐久性試験として乾燥収縮、自己収縮、凍結融解(A 法)、長さ変化の測定を行った。

3. 試験結果および考察

水セメント比および細骨材率(s/a)が一定の条件で製鋼スラグの配合比を変化させてコンクリートの練混ぜ試験を行った。

3.1 フレッシュ性状

フレッシュ性状の試験結果を**表-6** に示す。これよりフレッシュコンクリートの性状は、スランプおよび空気量の目標値を満足するものであることを確認した。

(1) ブリーディング量

ブリーディング量を図-2に示す。これより、大井川産陸砂に製鋼スラグを置換した配合では、日本建築学会が示す高耐久性鉄筋コンクリートの品質目標値3.0cm³/cm²以下を下回っている。ブリーディング量は、製鋼スラグの置換率が大きいほど、多くなる傾向を示している。これは、表-1に示すとおり、製鋼スラグが陸砂に比べ密度が大きいこと、さらには微粒分量が少ないことから、ブリーディングが生じやすいためと考えられる。

(2) 断熱温度上昇量

断熱温度試験結果を図-3 に示す。断熱温度上昇量は陸砂100%の方が大きく、製鋼スラグの置換率には影響しないことがわかる。

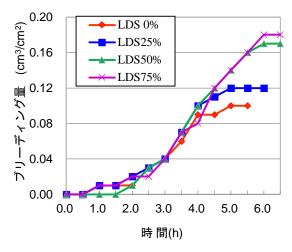


図-2 ブリーディング試験結果

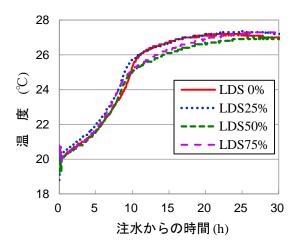


図-3 断熱温度試験結果

3.2 硬化コンクリート

(1) 圧縮強度

各配合の圧縮強度試験結果を材齢毎に図-4に示す。 圧縮強度は各材齢とも製鋼スラグの置換率が高いほど わずかであるが大きいことが分かる。特に材齢 180 日 ではその較差が大きくなっている。これは、製鋼スラ グに含まれる free-CaO が H_2O と反応し, $Ca(OH)_2$ が生 成し,FA に含まれる SiO_2 と反応し,C-S-H の生成が増 加していることが考えられる 4。また,製鋼スラグに は β -2CaO・SiO₂が存在するため、これが水和し、強度 に寄与していると考えられる $^{5)-8}$ 。

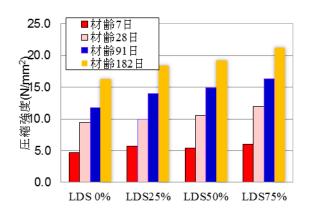
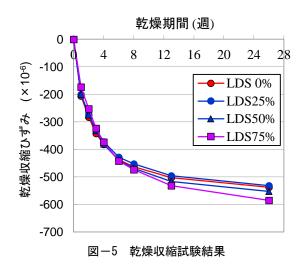


図-4 圧縮強度試験結果

(2) 乾燥収縮

コンクリートの試験体は成型後,24時間後に脱型し、 材齢7日まで20℃で水中養生を行い、基長を測定し、 さらに温度20±2℃、相対湿度60±5%の恒温恒湿内で 保存し、長さを測定した。材齢26週までの乾燥収縮試 験結果を図−5に示す。製鋼スラグの置換率が高いほ ど乾燥収縮量が大きい傾向がみられる。しかし、材齢 26週における乾燥収縮ひずみは製鋼スラグ置換率 75vol.%と陸砂100%との較差は48×10⁻⁶とわずかであ る。



(3) 凍結融解性

120 サイクルまでの相対動弾性係数を図-6 に、質量減少率を図-7 に示す。これより、相対動弾性係数および質量減少率が 70 サイクル経過後から著しく低下しており、質量減少率も初期の段階から直線的に低下している。また目視観察からもスケーリングによる損傷が大きいと考えられる。結合材として OPC に FA

を 70mass.%置換しており水和が遅いため, 図-4 の 圧縮強度の結果では材齢 28 日で約 10N/mm² しか得ら れていない。このことから,相対動弾性係数が 120 サ イクル時点にて低下しているのは凍結融解試験実施 時点での供試体の強度が低かったことに起因すると 考えられる。さらに練り混ぜ直後の空気量は表-6 に 示す通り適当であるが,試験開始までの常温養生中に 膨張し,それが空隙に吸収されるため,空気量が低下 したことが,耐凍結融解性が低下した原因であると考 えられる。

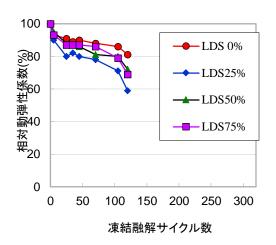


図-6 凍結融解試験結果(相対動弾性係数)

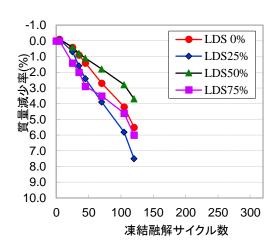
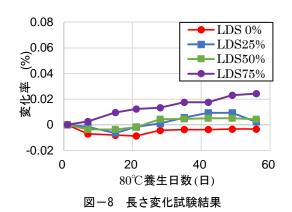


図-7 凍結融解試験結果(質量減少率)

(4) 長さ変化試験

図-8 に長さ方向の変化を初期値からの変化率を縦軸に、80℃水浸養生日数を横軸に示す。コンクリートの試験体は 28 日間 20℃水浸養生後に 80℃水浸養生を行っている。製鋼スラグの置換率が高いほど膨張側に変化しているが、75%置換した供試体でも 56 日養生時点で 0.03%未満であり有害な膨張がないことが確認できた。



4. 膨張抑制メカニズムについての検討

3.2 に示すとおり作製した供試体では有害な膨張は認められない結果となった。そのメカニズムについて特に長期に発生する膨張への影響が大きいと考えられる free-MgO を含むスラグを対象として 1.free-MgO のM-S-H の生成, 2.細孔による膨張吸収の二つの観点から検討する。

4.1 M-S-H(xMg0・ySi02・zH20)の生成

free-MgOを含むスラグを一部骨材に置換したモルタルを作製した。FA の効果を評価するために結合材はOPC100%及びOPCにFAを70mass.%置換した2配合を用いた。水和促進を目的に80℃にて56日水浸養生したサンプルのSEM観察を行った。図−9,10に結果を示す。OPCのみではスラグ骨材中のfree-MgOが水和して生成したMg(OH)2から亀裂が延びていることが観察された。すなわちMgOのMg(OH)2への水和によって組織が影響を受けていると考えられる。FAを70mass.%置換したモルタルではfree-MgOからの亀裂はみられなかった。また,FA70%置換モルタルにおいてEPMAにより元素分布分析も行ったが,free-MgO部およびその周辺部からはMg(OH)2よりも体積が小さいと思われる水和物であるM-S-Hを確認することができなかった。

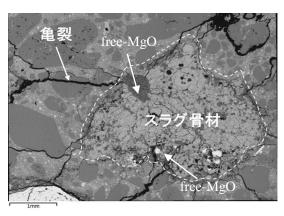


図-9 OPC モルタル SEM 図

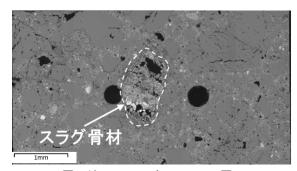


図-10 FA モルタルの SEM 図

さらに図ー11 に別視野の SEM 図を示す。未反応の球形の FA 粒子及び、スラグ骨材中の free-MgO 及びその周辺に Mg(OH)2 も確認できたが図ー9 のようなセメント組織への亀裂はみられない。つまり、膨張源である Mg(OH)2 が生成しているにもかかわらず、体積の小さいと思われる水和物である M-S-H が生成せずともセメント組織への膨張影響がないことから、M-S-H の生成以外の他の要因にて膨張抑制されていると考えられる。

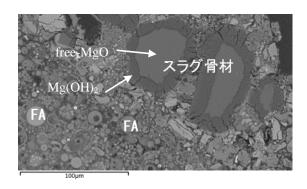


図-11 未反応 FA 粒子

4.2 細孔による膨張吸収

free-CaO, free-MgO を含むスラグを一部骨材に置換したモルタルを結合材 OPC100%, あるいは OPC に FAを 70mass.%置換において作製した。80℃温水浸漬により水和促進させた際の細孔径分布の変化より FA の膨張抑制効果を検討する。細孔径分布は水銀圧入法により測定した。図ー12 に、横軸に細孔直径(μm)、縦軸に積算細孔容積(ml/g)を示す。OPC に比べて FA70mass.%置換の細孔容積が多いことが分かる。よって、FA70mass.%置換のほうがより膨張を吸収できる細孔が多いといえる。また、FA70mass.%置換、OPC の 56 日80℃養生前後の細孔径分布を図ー13、14 に示す。FA70mass.%置換の 0 日養生では 0.1~1μm の細孔が多く、56 日の養生により 0.06μm 以下の細孔が増えている。OPC では 0.06μm 付近の細孔が多いが、56 日養生後は 0.03μm 未満の細孔が増えている。また、表ー6 に

56 日 80℃養生時の長さ変化率を示す。評価方法は 3.2(5)と同様である。FA70mass.%置換のほうが膨張していないことが分かる。これは先ほどの細孔径の変化からも、モルタル内の細孔により膨張が吸収され、細孔が小さくなり、体積膨張も少ないことを示唆している 9°。さらにその細孔径は FA に含まれるような 0.1~1μm の細孔に効果があることも推察された。

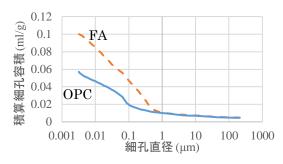


図-12 OPC100%と FA70mass.% 置換の細孔容積

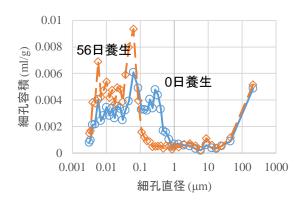


図-13 FA70mass.%置換 養生前後の細孔径分布

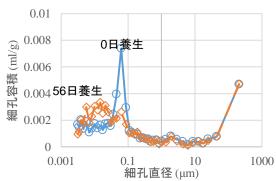


図-14 OPC100% 養生前後の細孔径分布

表-6 56 日養生後の長さ変化率

	OPC	OPC30%:FA70%
長さ変化率 /%	0.43	0.16

5. まとめ

本研究の範囲では、以下の結果が得られた。

1) ブリーディング量は、製鋼スラグの置換率が大き

- いほど, 多くなる傾向を示している。
- 2) 断熱温度上昇量は陸砂100%の方が大きく,製鋼スラグの置換率には影響しないことがわかる。
- 3) 圧縮強度は各材齢とも製鋼スラグの置換率が高い ほどわずかであるが大きいことが分かる。
- 4) 乾燥収縮量は製鋼スラグの置換率が高いほど、大きい傾向がみられる。
- 5) 120 サイクルまでの相対動弾性係数は、相対動弾 性係数が70サイクル経過後から著しく低下し、質 量減少率も初期の段階から直線的に低下している。
- 6) FA 置換モルタルにおいてスラグ骨材との M-S-H の生成は 56 日程度の 80℃水浸養生では確認する ことができなかった。
- 7) 結合材に FA を大量に配合することにより膨張抑制及び細孔径の小径化が認められたことから OPC に比べて FA の細孔が膨張吸収しやすいことが推察された。

参考文献

- 高橋愛和:日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会, 製鋼スラグ基礎物性に関する調査報告書(転 炉編), C-1, 1978
- 2) 水渡英昭,横幕豊一,林田由美子,高橋愛知 :転炉滓中の遊離石灰の影響による風化崩壊, 鉄と鋼, Vol.63, pp.2316-2325, 1977
- 3) 綾野克紀,松永久宏,吉澤千秋,細谷多慶: 鉄鋼スラグを骨材に使用した耐久性向上コンクリートの現状・問題点と今後の方向性,コンクリート工学,コンクリート工学,Vol.48,pp.57-61,2010
- 4) 佐藤正己、小泉公志郎、梅村靖弘:フライアッシュと水酸化カルシウムによるポゾラン反応の及ぼす養生温度の影響、Cement Science and Concrete Technology、Vol.70、pp.69-76
- 5) 吉沢千秋,平井慶太郎,露木尚光:脱燐スラ グを用いた速硬性セメントの製造,セメント 技術年報, No.41, pp.58-61, 1987
- 6) 露木尚光,近藤佳宏,吉沢千秋:脱燐スラグを用いたアーウィンの製造とその特性,セメント・コンクリート論文集,No.44,pp.74-79,1990
- 7) 吉沢千秋,鈴木 聡,露木尚光:脱燐スラグ を用いた試製ビーライトスラグの合成とその 特性,コンクリート工学年次論文集,Vol.20, No.2,pp.199-204,1998
- 8) 吉沢千秋, 鈴木 聡, 露木尚光: 脱燐スラグ を用いた試製ビーライト混和材料の合成とそ の特性, コンクリート工学論文集, Vol.11, No.3, pp.1-9, 2000
- 9) 小林隆芳, 長岡誠一, 君島健之: ポーラス コンクリートのアルカリ骨材反応特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, 2004