

論文 11年間海洋環境下に曝露した鉄鋼スラグ水和固化体の諸特性

井上 陽太郎*1・松永 久宏*2・高橋 克則*3

要旨：骨材に製鋼スラグ，主な結合材に高炉スラグ微粉末を用いる鉄鋼スラグ水和固化体を海洋環境下に曝露させ，約11年後に評価した。圧縮強度は37~42N/mm²であった。平均中性化深さは飛沫帯で1.8~2.2mm，干満帯で1.5~1.7mmであり，中性化速度係数は海洋環境下に曝露させた普通ポルトランドセメントコンクリートや高炉セメントコンクリートより小さかった。見掛けの塩分拡散係数は飛沫帯で0.02~0.10cm²/年，干満帯で0.02~0.04cm²/年であり，水結合材比を考慮すると高炉セメントコンクリート以下であった。結合材中の高炉スラグ微粉末比率が高いことが，耐塩分浸透特性に影響したと推察される。

キーワード：製鋼スラグ，高炉スラグ微粉末，鉄鋼スラグ水和固化体，圧縮強度，中性化，塩分拡散係数

1. はじめに

鉄鋼スラグ水和固化体は，骨材として製鋼スラグ，結合材として主に高炉スラグ微粉末を用いたスラグ製品である¹⁾²⁾。一般的なコンクリート製品と同じ製造フローで構造物の製造が可能であり，セメント製造時のCO₂発生や，天然骨材採取による環境負荷を抑制できる。所定の配合で練混ぜ，硬化した後に任意の大きさに粗破砕することで，天然石材の代替材等として活用できる。本報では鉄鋼スラグ水和固化体および高炉セメントコンクリートの円柱供試体を海洋環境下に曝露させ，それらの特性を調査，比較した結果を報告する。調査対象の供試体は，2007年1月に混練打設し，2007年3月から海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所の長期暴露試験施設にて曝露させた。曝露後10年8か月が経過した2017年11月に回収し，海洋コンクリートとしての各種特性を既往のコンクリートの値と比較，調査した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

試験に使用した材料を表-1に，配合を表-2に示す。鉄鋼スラグ水和固化体は，骨材としてJFEスチール西日本製鉄所倉敷地区の溶銑予備処理スラグを，主な結合材として高炉スラグ微粉末4000を，アルカリ刺激材として普通ポルトランドセメントを，混和材として磯子産のフライアッシュ原粉を使用し，高性能AE減水剤を使用した。高炉セメントコンクリートは，粗骨材として北海道産の碎石を，細骨材として千葉県産の陸砂を，結合材として高炉セメントB種を使用し，AE減水剤を使用した。高炉セメントB種中の高炉スラグ微粉末の分量は40wt%である。以下，試験に使用した鉄鋼スラグ水和固化体を配合HHSと，高炉セメントコンクリートを配合BBと示す。

表-1 試験に使用した材料

材料	種類	記号	規格・物性値
水	上水道水	W	上水道水
セメント	高炉セメント	BB	JIS R 5211 高炉セメントB種(高炉スラグ微粉末比率:40wt%) 密度3.04g/cm ³
混和材	高炉スラグ微粉末	BFS	JIS A 6206 高炉スラグ微粉末4000 石膏無添加品 密度2.88g/cm ³
	フライアッシュ原粉	FA	磯子原粉 密度2.27g/cm ³
アルカリ刺激材	普通ポルトランドセメント	N	JIS R 5210 普通ポルトランドセメント 密度3.15g/cm ³
細骨材	製鋼スラグ	S1	JFEスチール(株)倉敷 溶銑予備処理スラグ5~0mm 表乾密度3.20g/cm ³ 吸水率5.37%
	陸砂	S2	JIS A 5308 千葉県産陸砂5~0mm 表乾密度2.59g/cm ³ 吸水率2.51%
粗骨材	製鋼スラグ	G1	JFEスチール(株)倉敷 溶銑予備処理スラグ20~5mm 表乾密度3.20g/cm ³ 吸水率5.43%
	碎石	G2	JIS A 5005 北海道産碎石20~5mm 表乾密度2.70g/cm ³ 吸水率0.52%
混和剤	高性能AE減水剤	A1	JIS A 6204 高性能AE減水剤標準形(ポリカルボン酸エーテル系)
	AE減水剤	A2	JIS A 6204 AE減水剤標準形(リグニンスルホン酸系)

表-2 試験に使用した配合

配合名称	粗骨材の最大寸法(mm)	スランプ(cm)	空気量(%)	水結合材比W/B(%)	細骨材率s/a(%)	単位量(kg/m ³)											
						水		セメント		混和材		細骨材		粗骨材		混和剤	
						W	N	BB	BFS	FA	S1	S2	G1	G2	A1	A2	
HHS	20	19.5	3.3	38	46.5	183	53	0	297	134	902	0	1008	0	4.83	0	
BB	20	9.5	4.9	58	46.2	160	0	276	0	0	0	842	0	1023	0	0.69	

*1 JFEスチール(株) スチール研究所 スラグ・耐火物研究部 主任研究員 (正会員)

*2 JFEスチール(株) スチール研究所 スラグ・耐火物研究部 主任研究員 博士(環境学) (正会員)

*3 JFEスチール(株) スチール研究所 スラグ・耐火物研究部長 博士(工学) (正会員)

2.2 供試体の曝露条件と供試体回収条件

供試体は直径 100mm、高さ 200mm の円柱であり、神奈川県の上・港湾・航空技術研究所港湾空港技術研究所の長期曝露試験施設にて曝露させた。曝露環境は干満帯と飛沫帯の 2 区分であり、干満帯は給排水を繰り返し 1 日 2 回干満させ、飛沫帯は 4 時間の海水散布と 8 時間の自然乾燥を繰り返した。飛沫帯³⁾と干満帯における曝露の様子を写真-1 に示す。曝露 10 年 8 か月経過後に供試体を回収した。なお飛沫帯において 2017 年 10 月末の超大型台風により全供試体が転倒および移動した。



写真-1 曝露の様子（左：飛沫帯³⁾ 右：干満帯）

2.3 試験項目と方法および水準

各配合とも干満帯と飛沫帯から 3 個ずつの供試体を回収した。供試体の加工方法を図-1 に、試験項目と方法および部位の一覧を表-3 に示す。供試体の一方の端部には判別のため直径 15mm、厚さ 5mm 程度の樹脂ラベルを埋め込んでいる。圧縮強度試験のために端面研削を行うと端面側の元素分析ができなくなるため、以下の加工を行った。切断時の試験体の損傷を防ぐため、樹脂ラベル側の切断箇所付近に、後々の各試験結果に影響のないメタクリル樹脂を塗布し、また切断後の試験体を再度接着するための目印として、端部から 100mm 程度の線を 2 本書き入れた。端部の損傷に応じて樹脂ラベルを含む側より 20~40mm の位置をダイヤモンドカッターで切断した。樹脂ラベル側の端面を除いた箇所で圧縮強度試験および静弾性係数測定試験を行った。圧縮強度は直径と高さの比に応じた補正を行った後、平均を算出した。直径と高さの比が 2 未満であるため得られた静弾性係数は参考値である。目印をもとに樹脂ラベル側の端面と強度試験後の供試体を石膏によって再度接合した。その際、カッター切断による供試体の損失を考慮し、切断前後の供試体高さが同じとなるよう石膏量を調節した。切断による損失分に相当する石膏層の厚さは概ね 1~3mm である。その後高さ方向に半分切断し、一方の切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し中性化深さを測定した。他方の切断面に補強用の樹脂を塗布した後、再度切断して縦 82mm×横 82mm 程度、厚さ 18mm 程度の板状片を作

製した。得られた板状片を研磨し、導電性付与のため炭素を蒸着させ分析面とし、EPMA（電子線マイクロアナライザー）により 3 元素（Cl, S, Ca）の分析を行った。

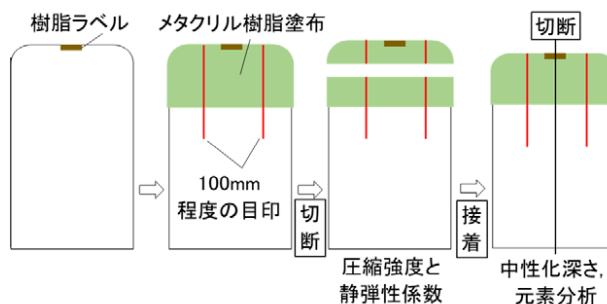


図-1 供試体の加工方法

表-3 試験一覧表

試験項目	試験方法	試験部位
圧縮強度	JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」、高さ/直径比で補正	供試体 × 3本
静弾性係数	JIS A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」、高さ/直径比<2のため参考値	供試体 × 3本
中性化深さ	JIS A 1152「コンクリートの中性化深さの測定方法」	供試体断面 × 2本
元素分布	JSCE-G574-2005「EPMA法によるコンクリート中の元素の面分析方法(案)」, Cl, S, Ca	供試体断面 (82mm四方) × 2本

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度と静弾性係数

圧縮強度測定結果を図-2 に示す。標準養生した供試体および曝露 5 年後に採取した供試体も評価しており、その結果もあわせて示す。標準養生 28 日目までは配合 HHS が配合 BB よりも高い強度を、標準養生 91 日および曝露後は配合 BB が配合 HHS よりも高い強度を示した。曝露後 5 年から 10.7 年にかけていずれの配合も強度の低減傾向を示したが、曝露後 10.7 年経過後において標準養生 91 日における強度以上を確保していることが確認された。

圧縮強度と静弾性係数の関係を図-3、図-4 に示す。飛沫帯では、5 年曝露後における配合 HHS の静弾性係数は普通コンクリート程度³⁾、配合 BB の静弾性係数は普通コンクリートより高位を示した。10.7 年曝露後における配合 HHS の静弾性係数は軽量コンクリート程度⁴⁾、配合 BB の静弾性係数は普通コンクリート程度まで低下した。これに対し干満帯では、5 年および 10.7 年曝露後における配合 HHS の静弾性係数は普通コンクリートよりやや低位、配合 BB の静弾性係数は普通コンクリートよりやや高位を示し、曝露期間による変化は小さい。飛沫帯では前述した 2017 年 10 月の超大型台風により供試体が転倒および移動した際に微細亀裂が生じ、圧縮強度に比べて静弾性係数が大きく低下した可能性が考えられる。

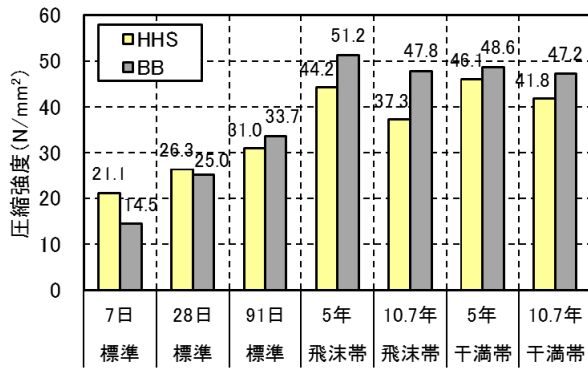


図-2 圧縮強度の養生および曝露環境による変化

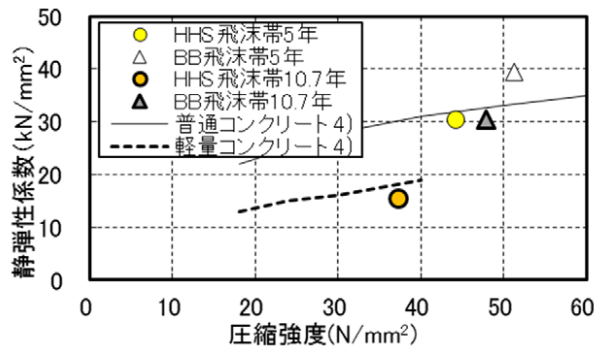


図-3 圧縮強度と静弾性係数の関係（飛沫帯）

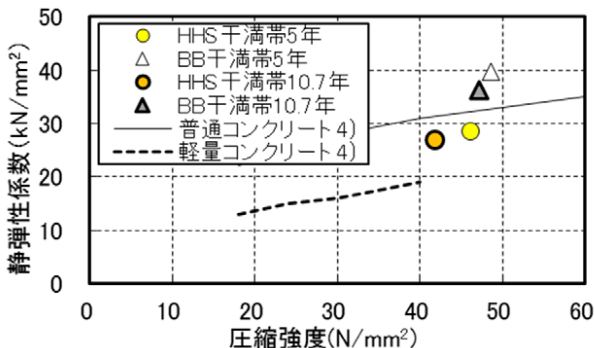


図-4 圧縮強度と静弾性係数の関係（干満帯）

3.2 中性化

10.7年後の平均中性化深さは、飛沫帯では配合 HHS が 1.8mm および 2.2mm，配合 BB が 1.4mm および 4.1mm，干満帯では配合 HHS が 1.5mm および 1.7mm，配合 BB が 2.0mm および 2.3mm であり，干満帯よりも飛沫帯で中性化が進んでいた。曝露 5 年後の結果もあわせて，曝露期間と中性化深さの関係を図-5，図-6 に示す。中性化深さは経過時間の平方根に比例するとして，回帰により中性化速度係数を計算した。中性化速度係数は飛沫帯では配合 HHS が 0.55mm/√年，配合 BB が 0.75mm/√年，干満帯では配合 HHS が 0.44mm/√年，配合 BB が 0.59mm/√年と計算された。飛沫帯，干満帯いずれの条件でも配合 HHS が配合 BB より中性化していない結果であった。

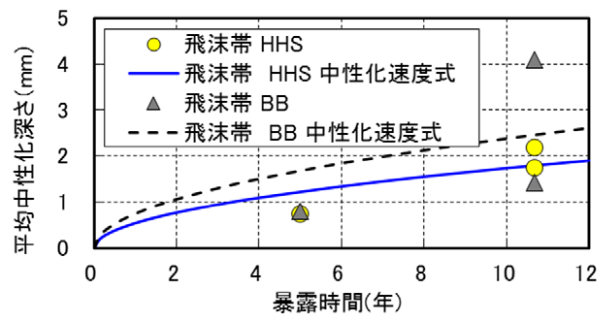


図-5 曝露期間と中性化深さの関係（飛沫帯）

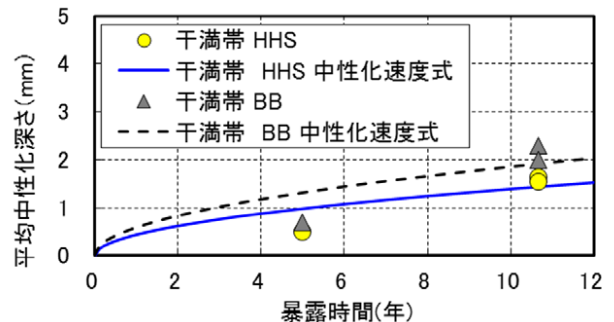


図-6 曝露期間と中性化深さの関係（干満帯）

中性化速度係数の予測値の算出には次式(1) で表される有効水結合材比が用いられる⁵⁾。

$$W/B^* = W / (C_p + k \cdot A_d) \quad (1)$$

W : 単位体積あたりの水の質量

B^* : 単位体積あたりの有効結合材の質量

C_p : 単位体積あたりのポルトランドセメント質量

A_d : 単位体積あたりの混和材の質量

k : 混和材により決まる係数

フライアッシュ : $k=0$, 高炉スラグ微粉末 : $k=0.7$

有効水結合材比と中性化速度係数の関係を図-7，図-8 に示す。福手らは干満帯に 20 年間曝露させたコンクリートを調査した結果，中性化速度が陸上大気中に比べて小さくなることを報告している⁶⁾。これらの結果のうち，水道水を使用した普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント使用コンクリートの値および土木学会記載の中性化速度係数式⁵⁾も図にあわせて示す。飛沫帯，干満帯いずれの条件でも，配合 HHS，配合 BB とともに，土木学会式および福手らの結果と比較して低い中性化速度係数であった。また有効水結合材比を考慮しても配合 HHS が配合 BB より中性化していない結果であった。干満帯では，過去に約 10 年曝露させた鉄鋼スラグ水和固化体製人工石の中性化速度係数の結果も示す⁷⁾。配合 BB よりも中性化している結果であるが，これは有効水結合材比が 90%以上と，本報の配合 HHS や配合 BB と比較して高いことが影響していると考えられる。

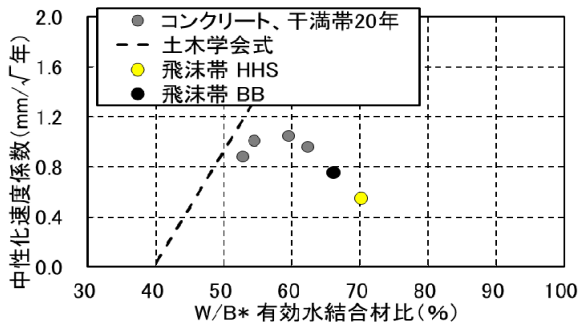


図-7 中性化速度係数の比較 (飛沫帯)

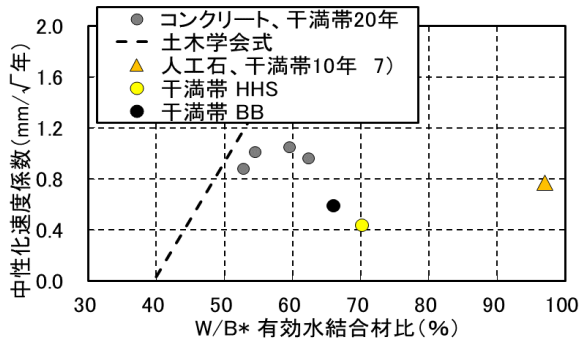


図-8 中性化速度係数の比較 (干満帯)

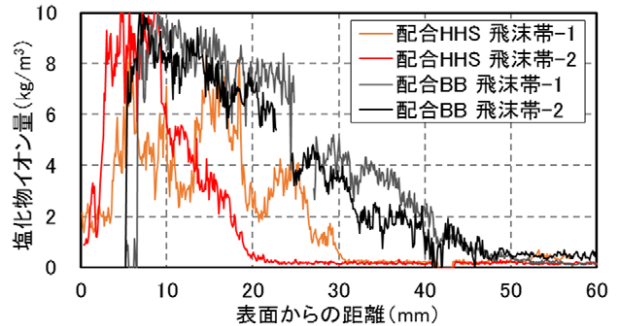


図-9 塩化物イオン量の分布 (飛沫帯)

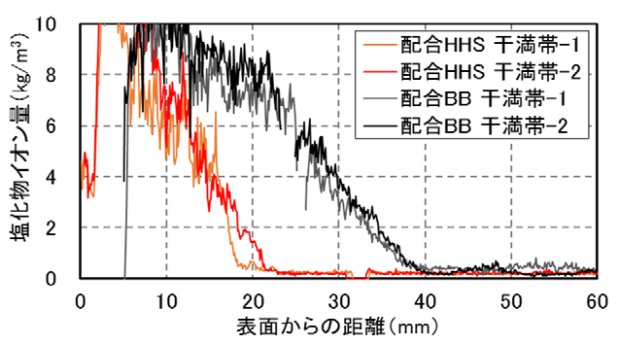


図-10 塩化物イオン量の分布 (干満帯)

3.3 塩分浸透

鉄筋コンクリート構造では塩化物イオンによる鉄筋腐食は構造物強度に大きな影響を及ぼす。元素分布から塩化物イオン濃度分布を算出した。供試体側面および上縁隅角部からの塩分浸透を除外し上端平面部からの塩分浸透のみを把握するために、配合 HHS は樹脂ラベルの左側幅 7.5mm の領域から算出した。配合 BB は側面、上縁隅角部、上端平面部いずれからもより塩分浸透しており、上端平面部からの塩分浸透のみを把握するために、配合 HHS の測定領域より中心に位置する樹脂ラベルを含む中心幅 15mm の領域から算出した。骨材や空隙を除外したマトリクス領域のみで算出し、マトリクスの判断条件は $0\% < \text{SiO}_2 < 30\%$ 、かつ $0.2\% < \text{SO}_3$ 、かつ $0\% < \text{CaO} < 35\%$ にある範囲とした。結果を図-9、図-10 に示す。高炉セメント B 種相当、フライアッシュセメント B 種相当の提案式から、鋼材腐食発生限界濃度は配合 HHS では 2.12kg/m^3 、配合 BB では 1.59kg/m^3 と計算される⁵⁾。なお配合 BB の水結合材比は 0.58 であり、提案式範囲の 0.30~0.55 を外れるが 0.55 に近い値のため同式を用いた。飛沫帯では、配合 HHS は深さ約 27mm 以上において、配合 BB は深さ約 40mm 以上において鋼材腐食発生限界濃度より小さい塩化物イオン量である。干満帯では、配合 HHS は深さ約 18mm 以上において、配合 BB は深さ約 36mm 以上において鋼材腐食発生限界濃度より小さい塩化物イオン量である。飛沫帯、干満帯いずれの条件でも、配合 HHS が配合 BB より塩分浸透深さが小さい。また干満帯よりも飛沫帯で塩分浸透が進んでいる結果であった。

これらの塩化物イオン濃度を次式(2)で記述し、見掛けの塩分拡散係数を計算した。

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (2)$$

$C(x,t)$: 塩化物イオン濃度(kg/m^3)

C_0 : 最表面の塩化物イオン濃度(kg/m^3)

D : みかけの拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

x : 表面からの距離(cm)

t : 曝露時間(年)

erf : 誤差関数

係数 D は材料表面からの塩分溶脱等を含めた見掛けの拡散係数である。図-9、図-10 の値をこの式へ回帰することで拡散係数 D が求まる。なお中性化深さ+10mm までの距離のデータは回帰から除くことが望ましいと考えられ、表面からの距離 0~15mm のデータは除外して回帰した。塩分拡散係数は、飛沫帯において配合 HHS が $0.023, 0.10\text{cm}^2/\text{年}$ 、配合 BB が $0.26, 0.30\text{cm}^2/\text{年}$ 、干満帯において配合 HHS が $0.019, 0.035\text{cm}^2/\text{年}$ 、配合 BB が $0.20, 0.20\text{cm}^2/\text{年}$ であり、干満帯より飛沫帯において大きい。

塩分拡散係数 D を、水結合材比を考慮して比較した結果を図-11、図-12 に示す。飛沫帯では高炉セメントコンクリートの場合の土木学会式を、干満帯では普通ポルトランドセメントコンクリート、高炉セメントコンクリートの場合の土木学会式を用いて比較した⁸⁾。干満帯では、同じ試験設備にて山路らが 10 年および 15 年曝露させた普通ポルトランドセメントコンクリート及び高炉セ

メントコンクリートの拡散係数⁹⁾、及び過去に約10年曝露させた鉄鋼スラグ水和固化体製人工石の拡散係数⁷⁾も示した。塩分拡散係数は、飛沫帯において配合HHSが高炉セメントコンクリートと同等かやや低位、配合BBが高炉セメントコンクリート同等であった。干満帯においては、配合HHSが既往のデータや高炉セメントコンクリートより低位、配合BBがこれらと同等であった。

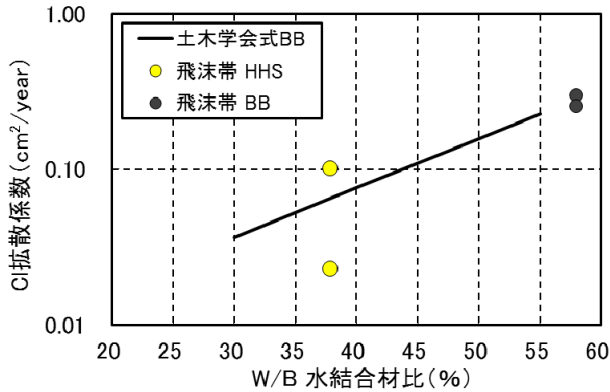


図-11 水結合材比と塩分拡散係数の関係（飛沫帯）

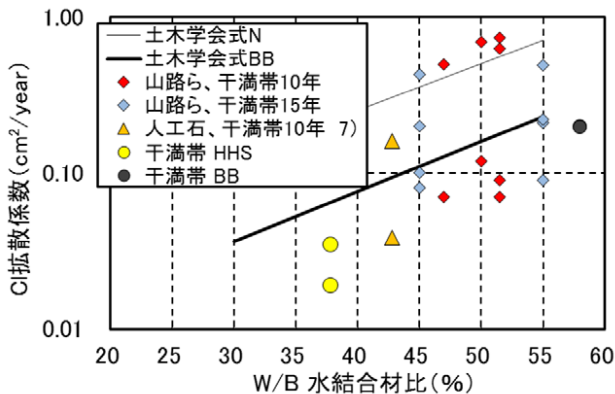


図-12 水結合材比と塩分拡散係数の関係（干満帯）

干満帯での結果から、結合材中の高炉スラグ微粉末使用比率が塩分拡散係数に及ぼす影響を考察する。各々の塩分拡散係数の、高炉セメントコンクリートの土木学会提案式に対する比を算出した。結合材中の高炉スラグ微粉末使用比率とこの塩分拡散係数比の関係を図-13に示す。なお山路らの結果における結合材中の高炉スラグ微粉末使用比率は、高炉セメントA種では17.5%、B種では45%、C種では65%とJIS R 5211「高炉セメント」規格範囲の中央と仮定した。図-13より、結合材中の高炉スラグ微粉末比率が増すほど塩分浸透抑制効果が増すことがわかる。高炉スラグ微粉末によって細孔容積が減少し、ペースト組織が緻密化する影響が考えられる。約10年曝露させた人工石、および配合HHSに関しては、高炉スラグ微粉末以外にフライアッシュによるポズラン反応に伴うペースト組織緻密化の影響も考えられる。

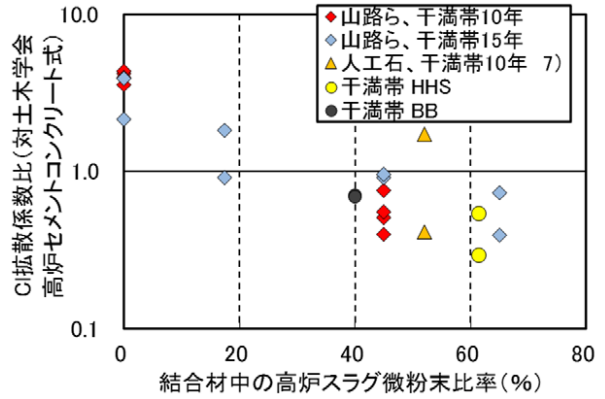


図-13 結合材中の高炉スラグ微粉末比率と塩分拡散係数比の関係（干満帯）

3.4 元素分布

曝露10.7年後の干満帯における元素分布を図-14に示す。Cl以外は酸化物形態に換算(%表示)し、骨材は表示していない。中央～上部の帯状領域は切断後再接合した石膏である。配合HHSは配合BBよりもCl浸透深さが小さく、樹脂ラベル左右各々10~15mm程度の鉛直方向領域においても側面や上縁隅角部からの塩分浸透を受けていない。SO₃濃度は上方平面部の最表面において低くその内側では高い。曝露5年後の配合HHSにおける、骨材を除いた領域での、表面からの距離とSO₃濃度の関係を図-15に示す。SO₃濃度は表面から1~2mmの領域で低くその内側では高い。コンクリートでは中性化によりエトリンガイトが分解され、放出された硫酸イオンが未炭酸化領域へ移動し、SO₃の高濃度領域を形成する濃縮現象がしばしば認められる¹⁰⁾。配合HHS、配合BBともに、同様にSO₃の濃縮現象が進んだと考えられる。CaO濃度は上方平面部の最表面において低い。表面から1~3mm深さの領域では、Cl濃度、CaO濃度がともに低く、これはマトリクス部分のCa分の溶脱、または海水中のMg等との置換がおきているためと考えられる。以上述べた各元素濃度分布の特徴は飛沫帯においても同様に確認され、干満帯と飛沫帯で相違はなかった。

3.5 海洋コンクリートとしての耐久性

耐中性化および耐塩分浸透特性の結果から、鉄鋼スラグ水和固化体の鉄筋腐食に対する抵抗性が示唆された。海洋環境下ではこれ以外に硫酸塩劣化などコンクリート自体の劣化も生じうる。山路らは海洋環境下におけるコンクリート自体の劣化深さがMg浸入深さや中性化深さとほぼ等しいことを報告している¹¹⁾。配合HHSの平均中性化深さは配合BBよりも小さく、飛沫帯、干満帯いずれにおいても約2mmであることから、海水の作用による劣化はごく表面のみと考えられる。以上から、鉄鋼スラグ水和固化体は高炉セメントコンクリートと同様に海洋環境下での耐久性に優れていると考えられる。

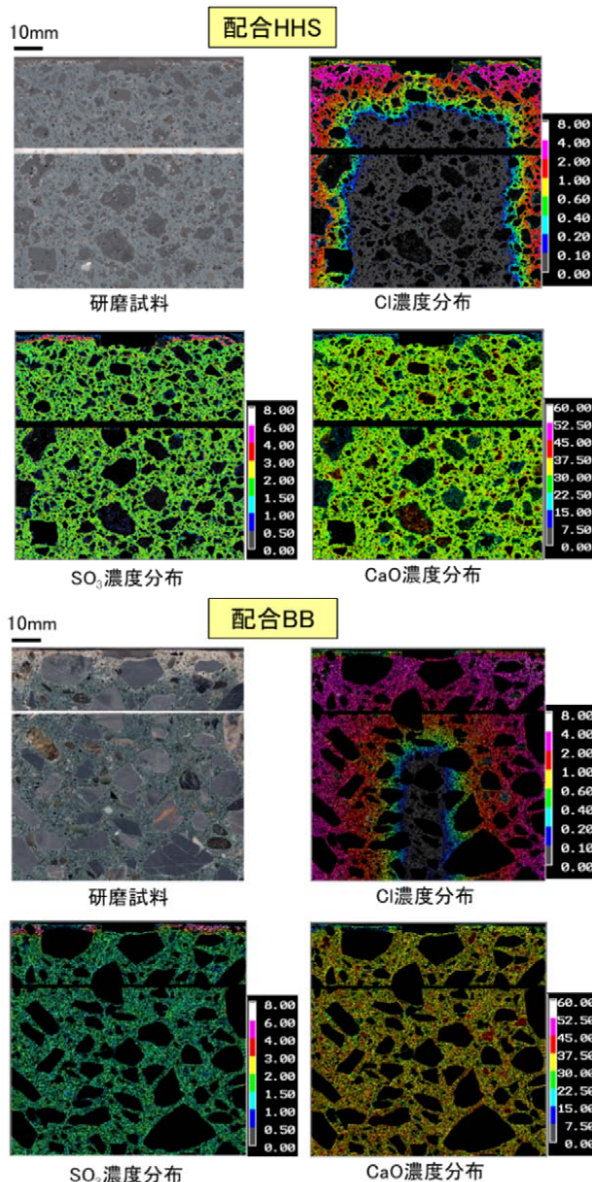


図-14 10.7年曝露後の元素分布（干満帯）

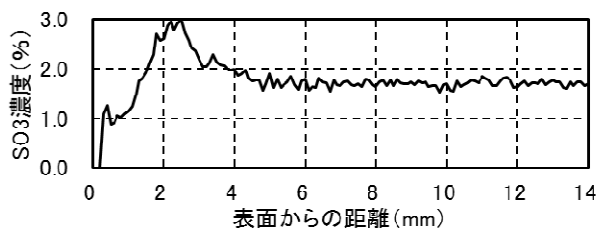


図-15 5年曝露後のSO₃分布（干満帯，配合HHS）

4. まとめ

海洋環境下に約11年間曝露した鉄鋼スラグ水和固化体の諸特性を調査し以下の結果を得た。

(1)圧縮強度は37~42N/mm²で標準養生91日における強度以上を維持していた。

(2)平均中性化深さは飛沫帯で1.8~2.2mm，干満帯で1.5~1.7mmであり，中性化速度係数は海洋環境に曝露させた普通ポルトランドセメントコンクリートや高炉セメ

ントコンクリートより小さかった。

(3)塩分浸透は干満帯より飛沫帯で進んだ。見かけの塩分拡散係数は飛沫帯では0.02~0.10cm²/年，干満帯では0.02~0.04cm²/年であり，高炉セメントコンクリート以下であった。結合材中の高炉スラグ微粉末比率高いことが，耐塩分浸透特性に影響したと推察される。

(4)海洋環境に曝露させたコンクリートと同様に，Ca分の溶脱やSO₃の内部への濃縮現象を確認した。

5. 謝辞

曝露試験にご協力頂いた，国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 山路徹構造研究領域長，および与那嶺一秀研究官に感謝の意を表す。

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) 鉄鋼スラグ水和固化体マニュアル（改訂版），（財）沿岸技術研究センター，pp.219-221，2008.2
- 3) 港湾空港技術研究所 長期曝露試験施設 参照：<https://www.pari.go.jp/about/facilities/exposure.html>（閲覧日：2018年11月5日）
- 4) 2017年制定 コンクリート標準示方書〔設計編〕，土木学会，pp.43，2017.3
- 5) 2017年制定 コンクリート標準示方書〔設計編〕，土木学会，pp.155-156，2017.3
- 6) 福手勤，濱田秀則，山本邦夫：海洋環境に20年間曝露されたコンクリートの耐久性に関する研究，土木学会論文集，Vol.16，No.442，pp.43-52，1992.2
- 7) 井上陽太郎，松永久宏，高橋克則，渡辺圭児：10年間海域に曝露させた鉄鋼スラグ水和固化体の諸特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.2167-2172，2017.7
- 8) 2017年制定 コンクリート標準示方書〔設計編〕，土木学会，pp.162，2017.3
- 9) 山路徹：海洋に位置するコンクリート構造物の耐久性性能照査手法に関する研究，港湾空港技術研究所資料，No.1232，pp85-95，2011.6
- 10) 小林一輔，白木亮司，河合研至：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物，硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮，コンクリート工学論文集，Vol.1，No.2，pp.69-82，1990.7
- 11) 山路徹，審良善和，濱田秀則，山田一夫：海洋環境におけるコンクリートの劣化性状および劣化指標に関する検討，土木学会論文集，Vol.66，No.1，pp.21-37，2010.2