

[1050] 還元期スラグー石膏系セメントの基礎特性

佐野和也^{*1}・宮下莞爾^{*2}

1. はじめに

製鋼スラグのうち電気炉で発生する還元期スラグは、冷却時、スラグ中に含まれるビーライト ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) の α 相から γ 相への結晶転移により風壊するものがある。また、スラグ構成物の一つとして存在するカルシウムアルミネート ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) は、高炉スラグのようにポルトランドセメントと混合して使用する場合、使用条件によっては硬化不良、あるいはエトリンガイト水和物の異常膨張が生ずるため、建築土木材料としての用途が未だ確立されていない。

しかし、最近になり、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は無水石膏系を添加する事により、超高強度、超早強セメント混和材として使用されつつある。また、 γ 相ビーライト (以下 γ - C_2S と略) は、炭酸イオンの存在下、あるいは低水セメント比で硬化する報告もなされるようになっている[1][2][3]。

そこで、本研究では、両水和鉱物を含む還元期スラグに石膏を添加し、得られたセメントペーストの物性を把握した。また、石灰砂および硅砂を骨材としたモルタルを作成し、同様な物性等を測定した。

2. 実験材料

使用した還元期スラグは、風選によりブレイン値 $2500\sim 3000\text{cm}^2/\text{g}$ で回収したもの (風選スラグ)、および、それをさらにブレイン値 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ まで振動ミルを用いて粉碎したもの (粉碎スラグ) の2種類とした。

風選スラグは写真-1に示すように亀裂の多い粒である。

還元期スラグ組成を表-1に示す。

表-1 還元期スラグ組成の一例 (wt%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	S	T-Fe	Ig.loss
52.4	27.4	11.3	4.8	0.5	0.5	0.4	0.03

石膏は2水石膏である脱硫石膏を用いた。硬化体の経時寸法変化の実験には、比較のためフッ化水素酸廃脱無水石膏も用いた。

混和剤としては減水剤 (β -NS系)、および遅延剤 (クイン酸) 等を適宜使用した。

モルタル用骨材は石灰砂および硅砂を用いた。骨材の粒度分布を表-2に示す。

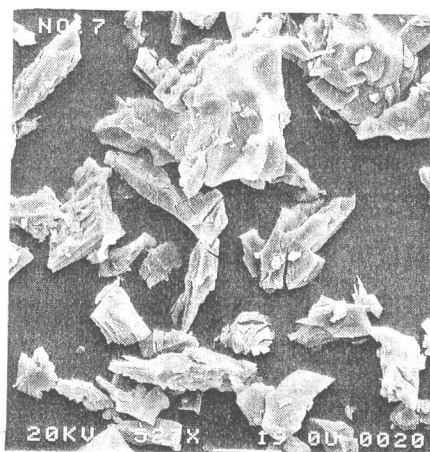


写真-1 風選スラグ

*1 (株)豊田中央研究所 材料3部 工修 (正会員)

*2 愛知製鋼(株) 資源リサイクル室 主任

3. 実験方法

実験に用いた配合比は、還元期スラグと脱硫石膏の割合を75:25とした（以後この混合物をATKセメントと略）。

ペーストの水セメント比（以下W/Cと略）は0.2~0.45とした。

混練順序は、内容積20ℓのオムニミキサに、混練水、石膏およびスラグの順にいれ約2分間混合した。ペーストの打設は流動性が悪いもの（フロー値：150mm以下）は振動をかけ、その他は流し込みにより型枠内に流し込んだ。

流動性試験は、JIS規格R-5201に準じたフロー値測定、高流動性が出るW/C側では公団規格フロー値測定法を取り入れた。

試験片（40×40×160mm）はそれぞれの条件で所定時間養生を行った後、曲げおよび圧縮試験に供した。試験はJIS規格R-5201に準じて行った。ただし、圧縮試験は、曲げ試験片をそのまま長さ方向（40×40mm）を加圧面として測定した。

さらに4週強度測定後、屋外暴露と室内放置をし、3年後の中性度を示すpHの変化はフェノールフタレン指示薬にて確認し、圧縮強度を測定した。

寸法変化測定試験片はJIS規格A-1124に準じて作成し、気乾および水中放置での経時変化を測定した。

気乾、水中および炭酸ガス雰囲気（RH:90%）等、養生条件による影響を調べる試験には、風選スラグ+脱硫石膏系のATKセメントを用い、気乾比重が1.1程度の硬化体を作製して行った。

石灰砂と珪砂骨材を用いたモルタルの検討は、風選スラグ+脱硫石膏系のATKセメントで行った。

4. 結果

4.1 フロー値

フロー値とW/Cの関係を図-1に示す。

横軸はW/C、縦軸はJISフロー値、あるいは公団基準のフロー値である。

その結果、ペーストの流動性は、W/C0.25近傍の低流動領域において、粉碎したスラグの方が大きかった。

高流動性側でも高く、W/C0.35で公団規格フロー値200前後の値となった。

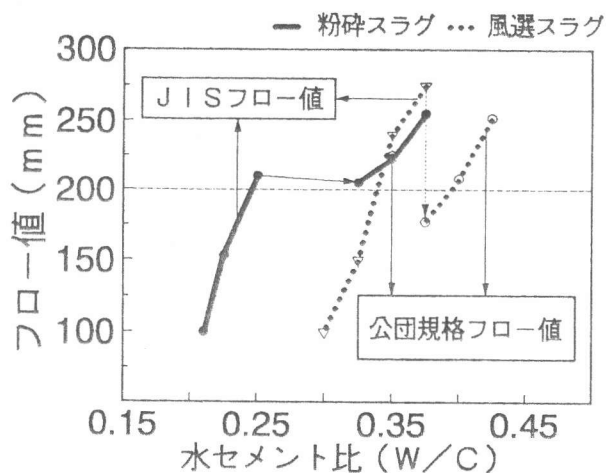


図-1 フロー値

4.2 寸法変化

経時寸法変化を図-2に示す。

脱硫石膏を用いたペーストの経時変化を見ると、粉碎スラグを用いたペーストの水中での膨張は0.15%で、気乾状態での収縮も0.15%程度であった。

風選スラグを用いたペーストは、気乾状態1ヶ月間で0.1%収縮した後、2年6ヶ月間ほとんど変化はなかった。しかし、その後の6ヶ月間で0.02%程度収縮した。

水中放置のサンプルは、1ヶ月で0.05%程度膨張した後、3年間ほとんど変化がなかった。

無水石膏を用いたペーストの経時寸法変化は大きく、室内放置60日後の寸法収縮率は0.2%以上で、表面角部に収縮亀裂が見られた。逆に水中60日後のサンプルは0.2%以上の膨張率を示し、ペーストが破壊した。

4. 3 強度特性

(1) 圧縮強度

W/Cと圧縮強度の関係を図-3に、比重と圧縮強度の関係を図-4に示す。

W/Cを0.23近傍で混練したペーストの強度は1200kgf/cm²程度である。この試験片の破断面を観察すると、弾性破壊により無数の亀裂が認められる(写真-2)。また、空孔部分では、エトリンガイト針状晶と思われる結晶が、粒界に存在するアモルファス状水和物部分から成長している事も確認される(写真-3)。

風選スラグと脱硫石膏を組み合わせたペーストは、ポルトランドセメントモルタルと同程度の強度であった。

比重と強度との関係を見ると、比重の大きいほど強度が高かった。ポルトランドセメント系のモルタルと同一強度で比較すると、ATKセメントが密度が1割ほど軽かった。

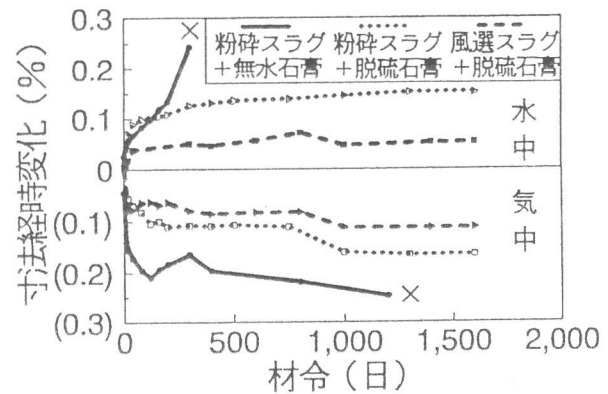


図-2 経時寸法変化

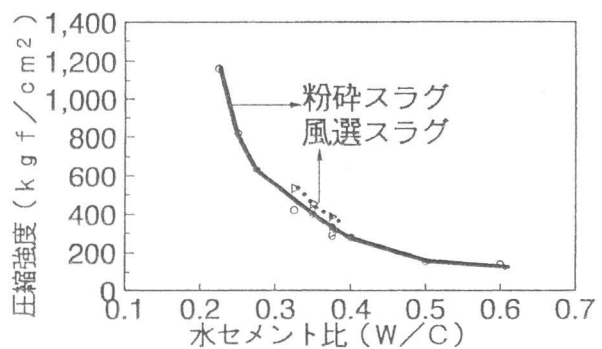


図-3 水セメント比と圧縮強度

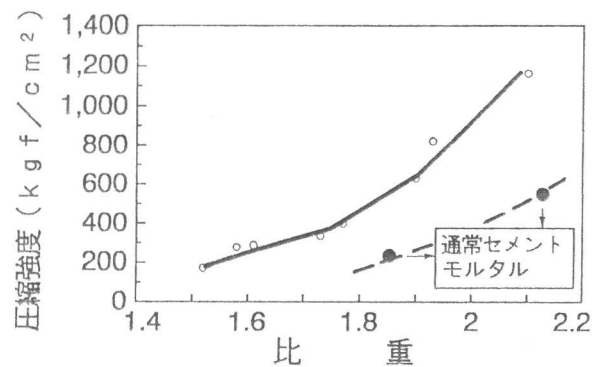


図-4 気乾比重と圧縮強度



写真-2 ペーストの破断面(1)

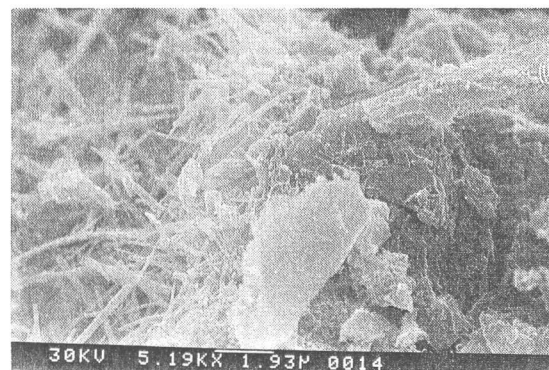


写真-3 ペーストの破断面(2)

(2) 曲げ強度

W/Cと曲げ強度の関係を図-5に示す。

粉碎スラグを用いたペーストは、W/Cを0.25として混練すると曲げ強度100kgf/cm²を越え、高強度のペーストを得る事ができた。

風選スラグと脱硫酸石膏を組み合わせたATKセメントは、通常のセメントモルタルと同程度の強度であった。

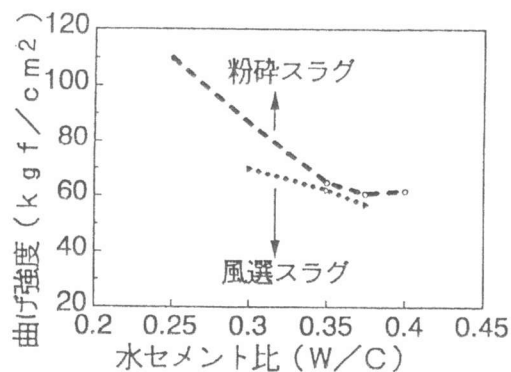


図-5 曲げ強度

(3) 強度発現

風選スラグと脱硫酸石膏の組み合わせにおいて、W/C=0.35で混練したペーストの強度発現を図-6に示す。

強度発現は3日で最終強度のほぼ7割の値を示した。その後は徐々に増加し、4週強度で400kgf/cm²を越えた。屋外放置および室内放置の試験片とも、3年後には460±25kgf/cm²となり、強度の低下はなかった。

3年後屋外放置した試験片は、表層1mm深さまで中性化し、ペーストの表層硬度が爪で傷つくほどに低下した(写真-4)。

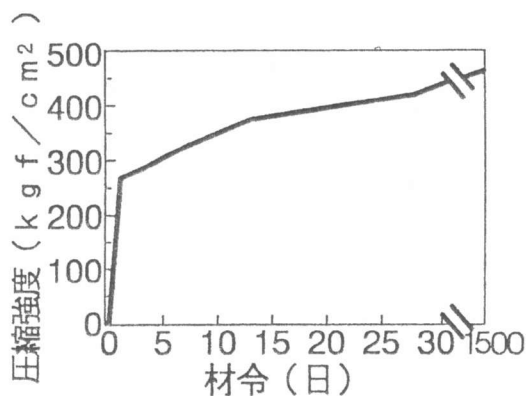


図-6 強度発現

室内放置した試験片は、ほとんど中性化していなかった。

屋外放置した試験片の、表層と内部の成分分析とX線回折パターンを図7に示す。

元素分析の結果、硬化体内部と表層部との相違は認められないが、X線回折パターンは異った。

ペースト内部は、硬化1ヶ月後の試験片と変わらないパターンを示したが、表層部はカルサイト主体で、シリカあるいはアルミナを含む化合物は僅かしか確認できなかった。したがって、これらの化合物は表層で非晶質な状態で存在

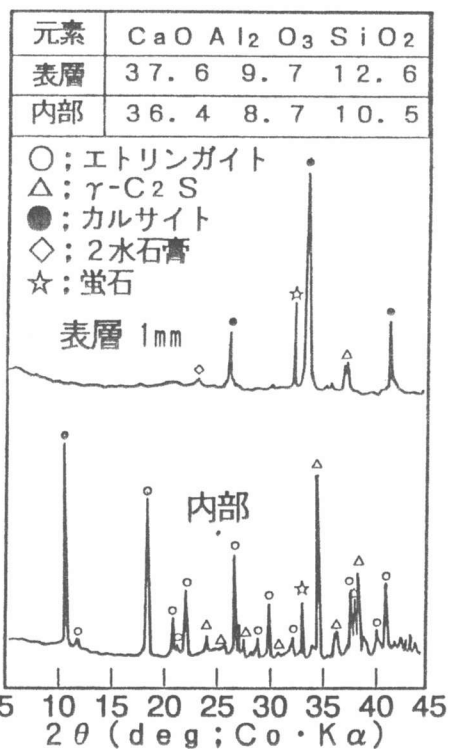


図-7. 屋外放置試験体のX線パターン

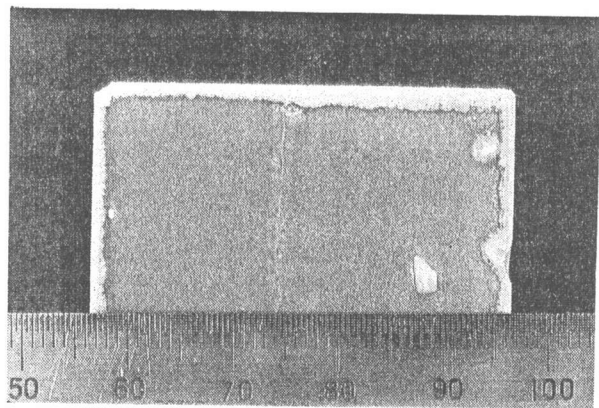


写真-4 屋外放置した試験片の断面

しているものと考えられる。

エトリンガイトの炭酸化による分解は、結晶が直接炭酸ガスと接触して分解するのではない[4]。

まずエトリンガイトが水に溶解し、元素またはイオン化合物がイオン化し、その状態で水に溶解した空気中の炭酸ガスと反応し、カルサイトを生成して分解していくものと考えられる。したがって、ペーストの風化する条件は、表層で発生する水の乾燥吸水の繰り返しと、炭酸ガスの存在が必要である。

4. 5 養生条件と強度特性

各雰囲気下で養生した硬化体の強度特性を表-3に示し、X線回折パターンを図-8に示す。

飽水状態下での強度特性は、気乾状態を基準にすると、57%程度となる。

RH90%の湿潤状態では99%、RH90%の炭酸ガス養生では115%と逆に増加した。

気乾および水中で養生した試験片には、エトリンガイト、 γ -C₂Sおよび少量の蛍石が見られた。炭酸ガス雰囲気下で養生した化合物はカルサイトおよびバテライト等の炭酸カルシウム、 γ -C₂S、2水石膏および少量のエトリンガイトと蛍石であった。

蛍石は原料中にも見られるため、エトリンガイトの分解物とは断定できない。

炭酸ガス雰囲気下での養生ではエトリンガイトが少量であった。しかし、水中養生に比べて強度が低下しなかったのは、それ以外に強度に寄与する化合物が存在しているためと思われる。

また、炭酸カルシウムのうち、バテライトは生成したエトリンガイトの分解により生じたものと思われる[4]。

カルサイトについては、硬化反応過程で遊離したCa²⁺と炭酸ガスの反応から生じたものと推察する。

4. 6 骨材

石灰砂骨材を添加したATKセメントモルタルの比重と強度を表-4に示す。

石灰砂骨材の添加はATKセメントペーストに比較し、

表-3 養生雰囲気下でのペーストの強度 (30日間養生)

養生雰囲気		気乾	RH;90	水中	炭酸ガス
物 性	比重	1.18	1.20	1.46	1.43
	圧縮強度 (kgf/cm ²)	110	109	63	126
	強度比; 気乾 (%)	100	99	57	115
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	38.4	32.1	19.4	37.9
	強度比; 気乾 (%)	100	84	51	97

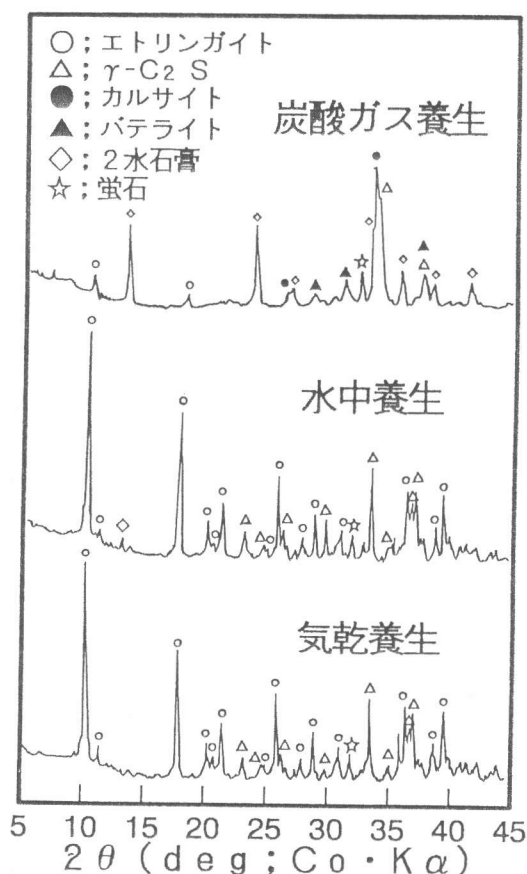


図-8 養生とX線パターン

曲げ強度では高くなる傾向にあった。経時寸法変化率は、水中放置あるいは気乾状態いずれも A T K セメント：石灰砂=1：1の試験体において0.04%以下であった。

硅砂を用いたモルタルは、骨材の添加量とともに強度が低下した。これは硅砂と A T K セメントとは相互作用がないが、石灰砂では相互作用がある事を示している。さらにいえば、石灰砂中の炭酸イオンがエトリンガイト結晶の一部となるとともに、 γ -C₂Sの水和を促進するためと考えられる。また、石灰砂はpHを絶えずアルカリ側に維持し、反応中に生ずる非晶質なアルミナおよびシリカの重合を抑え、安定化させる役割も果たしている。

表-4 . 骨材を用いた A T K セメントモルタルの比重と強度

項目	単位	セメント：石灰砂				セメント：硅砂		
		1：0	1：1	1：2	1：3	1：1	1：2	1：3
W/C		0.35	0.36	0.39	0.5	0.35	0.38	0.43
気乾比重		1.85	2.03	2.10	2.07	2.05	2.09	2.10
60日圧縮強度	kgf/cm ²	435	477	362	379	370	231	153
60日曲げ強度	kgf/cm ²	70.3	74.5	79.5	84.4	54.2	35.6	27.3
飽水時の比重		2.06	2.27	2.30	2.29	---	---	---
飽水曲げ強度	kgf/cm ²	47.9	63.7	58.1	59.7	---	---	---

5. 結論

1. 製鋼還元期スラグに石膏を添加する事により、超早強、超高強度ペーストが得られた。
2. 無水石膏を用いたペーストの経時寸法変化は、ペーストが破壊するほど大きかったが、脱硫石膏を用いたペーストは0.15%（4年間）と小さかった。
3. A T K セメント用骨材には、石灰砂が適していた。
4. 製鋼還元期スラグ-石膏系セメント：石灰砂=1：1としたモルタルの経時寸法変化は0.04%以内であった。
5. 製鋼還元期スラグ-石膏系セメントを用いたペーストおよびモルタルの強度発現は、エトリンガイトの生成以外に γ -C₂Sの水和によるものと考えられる。
6. ペーストの風化する条件は、表層で発生する水の乾燥吸水の繰り返しと、炭酸ガスの存在が必要である。

参考文献

- [1] 佐野和也：特開昭57-129849
- [2] 近藤連一・阿曾良雄：転炉スラグの炭酸化による新材料、石膏と石灰、No147、1977
- [3] 高木茂栄・横田紀男・佐藤昌平・西寿比呂：特開昭59-223261
- [4] Nishikawa,T., Suzuki,K. and Ito,S.: Decomposition of Synthesized Ettringite by Carbonation, Cemento & Concr. Res, Vol.22, pp6-14, 1992