

論文 鉄鋼スラグ水和固化体の耐薬品性に関する研究

藤井 隆史^{*1}・藤木 昭宏^{*2}・綾野 克紀^{*3}・阪田 憲次^{*4}

要旨：製鉄工程で発生する副産物を主原料とする鉄鋼スラグ水和固化体に、ナトリウムイオン、硫酸イオンおよび酸が及ぼす影響を調べた。鉄鋼スラグ水和固化体の結合材には高炉スラグ微粉末が主として用いられるため、セメントのみを結合材に用いたものに比較し、ナトリウムイオンによる自己収縮ひずみの増加や、硫酸イオンによる侵食等の影響が小さいことを示す。骨材に用いる製鉄スラグの酸に対する抵抗性は小さいが、中性の溶液中における鉄鋼スラグ水和固化体は、ナトリウムイオンや硫酸イオンに対して抵抗性が高く、耐海水性の高いコンクリートであることを示す。

キーワード：鉄鋼スラグ水和固化体、耐海水性、ナトリウムイオン、硫酸イオン

1. はじめに

鉄鋼スラグ水和固化体は、製鉄工程で発生する副産物を用いて製造される建設材料である。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て、密度が1割程度高く、リンや鉄分を多く含み生物付着性に富むこと等から、主に護岸ブロック等の無筋構造物を対象に、研究開発や試験施工がなされている¹⁾。本論文は、鉄鋼スラグ水和固化体の耐薬品性を調べたものである。鉄鋼スラグ水和固化体に用いられる結合材および骨材のナトリウムイオン、硫酸イオンおよび酸に対する抵抗性を調べ、鉄鋼スラグ水和固化体を海洋構造物に用いた場合に、高い耐久性が期待できることを示す。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

結合材には、JIS A 6206: 1997に規定される高炉スラグ微粉末 4000 (密度: 2.89g/cm³) および JIS A 6201: 1999に規定されるフライアッシュ II 種 (密度: 2.20g/cm³) を用いた。結合材の一部として用いるアルカリ刺激材には、石灰集塵微

粉末 (密度: 3.14g/cm³, 平均粒径: 10μm) および普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/cm³, ブレーン値: 3,300 cm²/g) を用いた。細骨材には、製鉄スラグ細骨材 (密度: 3.06g/cm³, 吸水率: 7.67%), 高炉スラグ細骨材 (密度: 2.71g/cm³, 吸水率: 1.38%) および川砂 (密度: 2.58g/cm³, 吸水率: 1.95%) を用い、粗骨材には、製鉄スラグ粗骨材 (密度: 3.18g/cm³, 吸水率: 4.50%) および碎石 (密度: 2.74g/cm³, 吸水率: 0.59%) を用いた。混和剤は、ポリカルボン酸系高性能減水剤、陰イオン形 AE 剤および消泡剤を用いた。

実験に用いた鉄鋼スラグ水和固化体の配合を **Table 1** に示す。Type-A は、セメントを全く用いない配合で、Type-B は、アルカリ刺激材として普通ポルトランドセメントを質量比で結合材の15%用いた配合である。Type-C は、凍結融解抵抗性を高める目的で、セメントを結合材の43.5%、細骨材には高炉スラグ細骨材を用いた配合である²⁾。また、**Table 2** に比較のために用いたセメントコンクリートの配合を示す。いずれのセメントコンクリートも、単位水量、細骨材率および結合材体積を **Table 1** に示す鉄鋼スラグ水和固

*1 岡山大学大学院 環境学研究科助教(COE) 工博 (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准教授 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)

Table 1 Mixture proportion of steel-making slag concrete

Type	G _{max} (mm)	W/B* ¹ (%)	C/B* ² (%)	Air (%)	s/a* ³ (%)	Unit content (kg/m ³)						Admixture				
						W	Binder				S		G	HRWRA* ⁹ (kg/m ³)	AE* ¹⁰ (g/m ³)	DF* ¹¹ (g/m ³)
							BF* ⁴	FA* ⁵	C	LD* ⁶	BFS* ⁷	SS* ⁸	SS* ⁸			
A	20	23.4	0.0	4.5	50.0	150	562	0	0	78	0	896	931	7.7	64.0	0.0
B		23.5	15.0				429	92	92	0						
C		24.9	43.5				170	170	262		10.3	403.2	12.8			

*1 W/B: Water to binder ratio in weight *2 C/B: Cement to binder ratio in weight *3 s/a: sand to total aggregate ratio in volume

*4 BF: Ground granulate blast furnace slag *5 FA: Fly ash *6 LD: Lime dust *7 BFS: Blast furnace slag sand *8 SS: Steel making slag

*9 HRWRA: High-range water reducing admixture *10 AE: Air entraining agent *11 DF: Deforming agent

Table 2 Mixture proportion of cement concrete

Type	G _{max} (mm)	W/B* ¹ (%)	C/B* ² (%)	Air (%)	s/a* ³ (%)	Unit content (kg/m ³)				Admixture		
						W	Binder		S	G	HRWRA* ⁵ (kg/m ³)	AE* ⁶ (g/m ³)
							BF* ⁴	C				
N01	20	23.4	10.0	4.5	50.0	150	575	64	755	802	9.0	19.2
N02		22.9	40.0				393	262			10.5	19.7
N03		22.3	70.0				202	471			12.1	20.2
N04		21.7	100.0				0	691			13.8	20.7

*1 W/B: Water to binder ratio in weight *2 C/B: Cement to binder ratio in weight *3 s/a: sand to total aggregate ratio in volume

*4 BF: Ground granulate blast furnace slag *5 HRWRA: High-range water reducing admixture *6 AE: Air entraining agent

化体の配合と同じにしている。なお、本論文では、骨材に製鋼スラグを用いたものを鉄鋼スラグ水和固化体、川砂および砕石を用いたものをセメントコンクリートとよぶ。

2.2 試験方法

自己収縮ひずみ試験には、40×40×160mmの角柱供試体を用いた。材齢1日まで型枠内で養生し、脱型後すぐにアルミニウムシートを用いて二重で封緘し、測定を開始した。供試体は、20±2℃の恒温室内に設置した。水中での長さ変化試験には、40×40×160mmの角柱供試体を用いた。材齢1日まで型枠内で養生し、脱型後すぐに温度20±2℃の水槽に入れ、24時間後測定を開始した。測定では、水槽から供試体を取り出し、供試体表面の水滴を布で拭取った後、直ちにリニアゲージ（最小目盛：1/1,000mm）により長さを測定した。

酸に対する抵抗性を調べる試験では、質量パーセント濃度で5%の硫酸および塩酸に供試体を浸漬させた。質量変化の結果より、劣化を判定した。

硫酸塩に対する抵抗性を調べる試験では、質量パーセント濃度で10%の硫酸ナトリウム水溶液に供試体を浸漬させた。相対動弾性係数を測

定し、劣化を判定した。

3. 実験結果および考察

3.1 ナトリウムイオンに対する抵抗性

Photo 1は、水酸化ナトリウムをセメントの質量比で2.8%添加したセメントペーストが、水中において破壊した様子を示したものである。供試体は、φ50×100mmの円柱供試体で、このような破壊は、塩化ナトリウムをセメントに対して4.1%混合した場合（海水のナトリウムイオン濃度の4.6倍の塩化ナトリウムを混合した場合）にも生じることが確認されている。**Fig. 1**は、水酸化ナトリウムをペースト1m³当たり44.6kg混合したセメントペーストが破壊する確率と材齢の関係を示したものである。結合材には、普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末を用い、結合材に占める普通ポルトランドセメントの割合を0%、10%、40%、70%および100%とした。なお、試験には、φ100×200mmの円柱供試体を用いた。この図から、普通ポルトランドセメントのみを用いた場合よりも、セメント結合材比が40~70%の場合の方が、ナトリウムによって破壊する材齢が早いことが分かる。また、普通ポルトランドセメントを質量比で結合材の



Photo 1 Cement paste broken by sodium

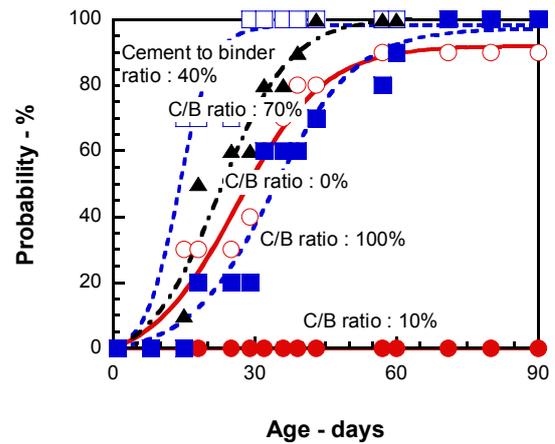


Fig. 1 The probability that paste is broken by sodium

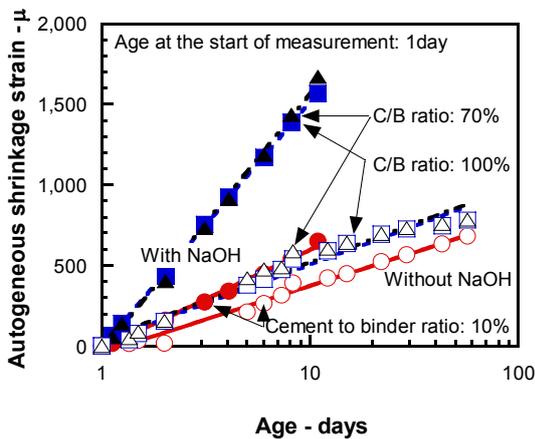


Fig. 2 Effect of sodium on autogenous shrinkage strain of cement paste

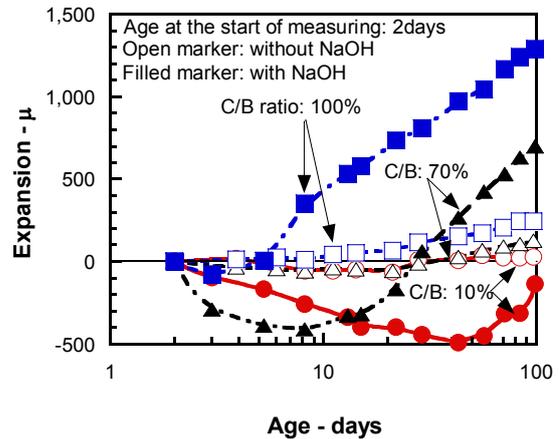


Fig. 3 Effect of sodium on expansion in water of cement paste

10%用いたものは、材齢が90日経過しても、破壊に至っていない。

Fig. 2は、高炉スラグ微粉末および普通ポルトランドセメントを用いたペーストの自己収縮ひずみに水酸化ナトリウムが及ぼす影響を示したものである。図中の○および●は、セメント結合材比が10%の結果を、△および▲は、セメント結合材比が70%の結果を、□および■は、セメント結合材比が100%の結果を示している。また、白抜きのデータは、水酸化ナトリウム無添加のものを、黒塗りのデータは、水酸化ナトリウムをペースト1m³当たり44.6kg混合した結果を示している。この図から、セメント結合材比

が70%および100%のものは、水酸化ナトリウムを添加することで、自己収縮ひずみが著しく大きくなっていることが分かる。一方、セメント結合材比が10%のものは、水酸化ナトリウムの添加が自己収縮ひずみに及ぼす影響は小さいことが分かる。

Fig. 3は、高炉スラグ微粉末および普通ポルトランドセメントを用いたペーストの水中における長さ変化を調べた結果である。いずれのセメント結合材比のペーストも、水酸化ナトリウムを添加していないものの長さ変化は小さいのに対し、水酸化ナトリウムを添加したものは長さ変化が大きいことが分かる。また、水酸化ナト

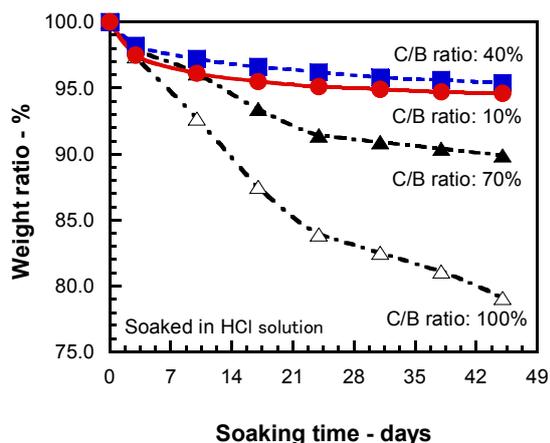


Fig. 4 Resistance to hydrochloric acid attack of cement concrete

リウムを添加したものは、測定の初期において、水中でも収縮を生じている。しかし、いずれのペーストも、時間の経過とともに膨張に転じる材齢がある。また、水中養生期間 28 日で多くの供試体が破壊に至ったセメント結合材比 70%のペーストは、セメント結合材比 10%のものよりも、収縮から膨張に転じる材齢が早くなっている。収縮が膨張に転じるのは、ペースト内部における収縮と、ペーストが水と接する表面での膨張とによって、引張の内部応力がペースト内部で生じ、その結果ペースト内部でひび割れが発生し、さらに、水の供給により膨張が始まると考えられる。セメント結合材比が 10%のものも、材齢 50 日を越えると水中における長さ変化が収縮から膨張に転じている。従って、セメント結合材比が 10%のものも、他のセメントペーストよりも材齢は遅いが、いずれナトリウムの影響によって破壊に至ることが予想される。

以上のことから、セメントを結合材に対して 10%用いたペーストは、セメントを結合材に対して 40~100%用いたものよりも、水中においてナトリウムの影響により破壊に至るまでに長時間を要するため、ナトリウムに対する抵抗性が大きい配合になるものと思われる。一般的な高炉スラグ微粉末を用いたセメントコンクリートでは、結合材に占めるセメントの割合は 30~70%

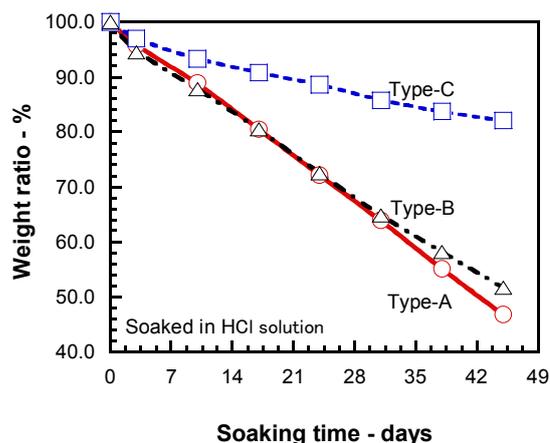


Fig. 5 Resistance to hydrochloric acid attack of steel-making slag concrete

程度である。結合材に占めるセメントの割合が 10%の配合は、通常のコンクリートでは、中性化、鉄筋腐食、若材齢での強度低下等の問題から用いることが難しい配合である。しかし、産業副産物を主原料とする鉄鋼スラグ水和固化体では、アルカリ刺激材の一部としてセメントを用いる場合であれば、結合材に占めるセメントの割合が 10%の配合は、十分に用いられることが可能な配合で、その配合を示したものが、Table 1 に示される Type-B となる。

3.2 酸に対する抵抗性

Fig. 4 は、セメントコンクリートの塩酸に対する抵抗性にセメント結合材比が及ぼす影響を示したものである。図中の△, ▲, ■および●は、それぞれ、セメント結合材比が 100%, 70%, 40% および 10%の結果を示している。骨材に川砂および碎石を用いたセメントコンクリートの塩酸に対する抵抗性は、セメント結合材比が大きいものほど質量損失が大きい結果となっている。Fig. 5 は、鉄鋼スラグ水和固化体の塩酸に対する抵抗性を示したものである。図中の○, △および□は、それぞれ、セメントを結合材に対して 0%, 15%および 40%用いている Type-A, Type-B および Type-C の配合の結果を示している。鉄鋼スラグ水和固化体の塩酸に対する抵抗性は低く、セメントコンクリートと比較しても、著しく劣

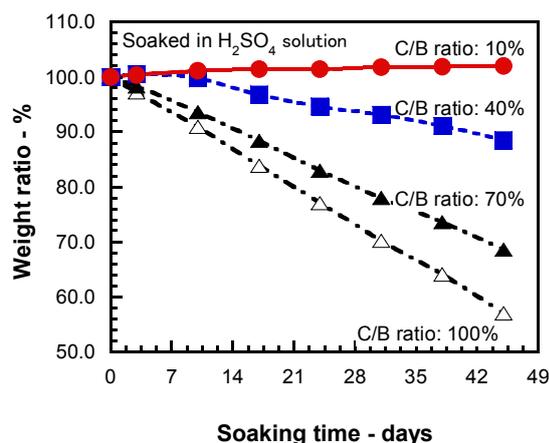


Fig. 6 Resistance to sulfuric acid attack of cement concrete

ることが分かる。また、細骨材に製鋼スラグを用いている Type-A および Type-B は、細骨材に高炉スラグ細骨材を用いている Type-C のものよりも劣っている。

セメントペーストの酸による浸食は、セメント水和物が酸と反応して、カルシウム塩を生成し、溶出することで生じる。塩酸とセメント水和物の反応で生じる塩化カルシウムは、水に対する溶解度が大きく、容易に溶出する。従って、セメントの使用量が多く水酸化カルシウムの生成量が多いほど、塩酸による侵食が速くなる。鉄鋼スラグ水和固化体では、骨材に酸化カルシウムを多く含む製鋼スラグを用いるため、骨材も塩酸によって溶解しやすい。川砂、高炉スラグ細骨材および製鋼スラグ細骨材を 5%の塩酸に 36 時間浸漬した場合、質量減少量は、それぞれ、97.7%、87.9%および 81.7%となる。従って、鉄鋼スラグ水和固化体は、結合材に占めるセメント量は少ないが、塩酸に対する抵抗性は低いといえる。

Fig. 6 は、セメントコンクリートの硫酸に対する抵抗性にセメント結合材比が及ぼす影響を示したものである。図中の△、▲、■および●は、それぞれ、セメント結合材比が 100%、70%、40% および 10%の結果を示している。この図から、セメント結合材比が大きいものほど、質量損失

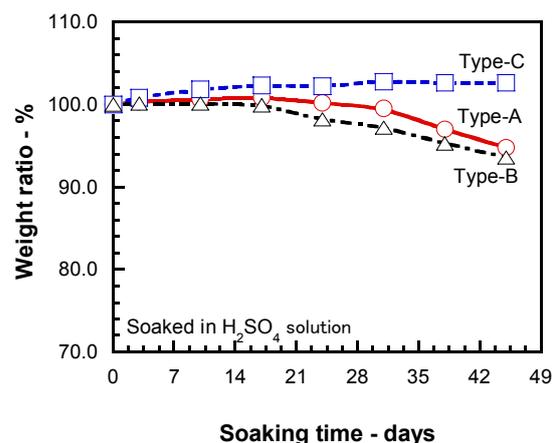


Fig. 7 Resistance to sulfuric acid attack of steel-making slag concrete

が大きく、硫酸に対する抵抗性が小さいことが分かる。また、セメント結合材比が 10%のものは、浸漬期間 46 日が経過しても、質量変化は小さいことが分かる。Fig. 7 は、鉄鋼スラグ水和固化体の硫酸に対する抵抗性を示したものである。図中の○、△および□は、それぞれ、セメントを結合材に対して 0%、15%および 40%用いている Type-A、Type-B および Type-C の配合の結果を示している。この図より、鉄鋼スラグ水和固化体の耐硫酸性は、水結合材比が同じセメントコンクリートよりも抵抗性が高いことが分かる。

硫酸とセメント水和物との反応においては、硫酸カルシウムが生じる。硫酸カルシウムは、水に対する溶解度が比較的小さいため、浸漬初期においては、酸の浸透を抑制する働きがある。しかし、硫酸カルシウムがセメント中の C_3A と反応し、エトリンガイトに変わることによって膨張圧が生じ、コンクリート表面より剥離が生じる³⁾。Photo 2 に、硫酸に 24 日間浸漬したセメント結合材比が 100%および 40%のセメントコンクリートの状況を示す。写真右上のセメント結合材比 100%のセメントコンクリートでは、エトリンガイトの生成により、供試体の周りが剥離している様子が分かる。一方、セメント結合材比が 10%および 40%のものは、コンクリート表面のセメント水和物と硫酸とが反応し、硫酸カルシ

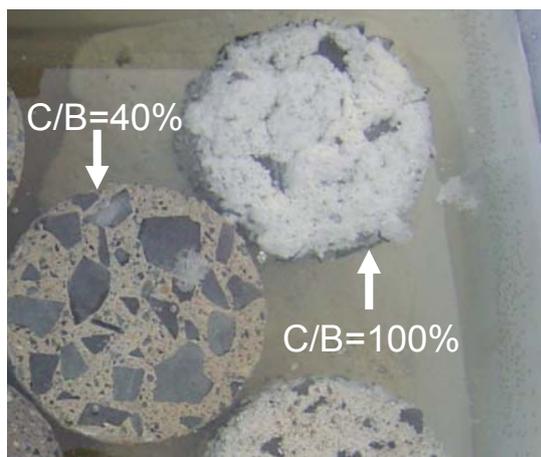


Photo 2 Specimens in sulfuric acid

ウムが生成するものの、 C_3A の供給が少ないため、エトリンタイトの生成によるコンクリート表面の剥離が生じないため、コンクリート内部への酸の浸透が抑制されている。鉄鋼スラグ水和固化体の骨材に用いる製鋼スラグは、酸化カルシウムを多く含み、酸に対する抵抗性は小さい。しかし、鉄鋼スラグ水和固化体では、結合材に用いられるセメント量が少ないため、ペーストの硫酸に対する抵抗性が高く、硫酸溶液中においては、質量減少が小さくなるものと思われる。

3.3 硫酸塩に対する抵抗性

Fig. 8 は、鉄鋼スラグ水和固化体を 10% の硫酸ナトリウム水溶液に浸漬し、その劣化を相対動弾性係数によって調べた結果である。鉄鋼スラグ水和固化体は、水酸化ナトリウムを 2.5kg/m^3 、 5.0kg/m^3 および 7.5kg/m^3 添加したものも用いた。また、比較のために、水セメント比が 30% および 60% のセメントコンクリートも試験に用いた。ただし、セメントコンクリートの供試体には、水酸化ナトリウムは、添加していない。この図から明らかなように、セメントコンクリートは、いずれも 8 ヶ月程度で劣化しているのに対し、鉄鋼スラグ水和固化体は、水酸化ナトリウムを添加したものであっても、試験開始後 2 年が経過した現在でも破壊に至っていない。

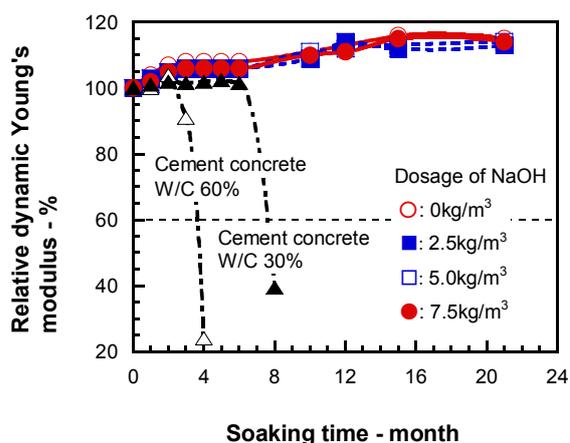


Fig. 8 Resistance to sodium sulfate attack of steel-making slag concrete

4. まとめ

鉄鋼スラグ水和固化体は、骨材に用いる製鋼スラグは、酸に対する抵抗性が低いため、鉄鋼スラグ水和固化体の硫酸に対する抵抗性は高いとはいえない。一方、結合材には、高炉スラグ微粉末を多量に使用し、普通ポルトランドセメントの使用量は少ないため、ナトリウムイオンや硫酸イオンに対する抵抗性は、セメントコンクリートと比較して高い。従って、pH が 8 程度の弱アルカリ性である海水中においては、鉄鋼スラグ水和固化体は、その耐久性が十分に発揮できるものと思われる。

参考文献

- 1) (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
- 2) 藤井隆史, 藤木昭宏, 綾野克紀, 阪田憲次：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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 28, No. 1, pp. 1607~1612, 2006. 7
- 3) 水上国男：コンクリート構造物の耐久性シリーズ化学的腐食, 技報堂出版, pp.20-26, 1986.12