

論文 転炉スラグを利用したコンクリート混和材の特性

梅村靖弘^{*1}・佐藤正己^{*2}・露木尚光^{*3}・原田 宏^{*4}

要旨：転炉スラグは、高炉スラグと同様に製鋼過程で産出される産業副産物であるが、コンクリート混和材として有効利用されている高炉スラグに対して、含有する遊離石灰と酸化鉄による膨張作用のため十分に有効利用されていない。著者らは、転炉スラグを低温で焼成処理した後、アルカリ水溶液に浸漬処理して粉碎することで、安定した品質になることを見出した。この処理を行い、 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下まで粉碎した試料を OPC に 30 から 70% 内割り置換したモルタルおよびコンクリートの特性を測定した結果、材齢 91 日では膨張が抑制され長期強度発現が認められ、水和発熱速度及び断熱温度上昇値は低減されることが明らかとなった。

キーワード：転炉スラグ、混和材、遊離石灰、エージング、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、低発熱性

1. はじめに

転炉スラグは、高炉スラグと同様に鉄鋼生産過程で産出される産業副生産物であり、年間の発生量は約 1000 万トンに達する。転炉スラグの多くは道路用路盤材、地盤改良材、埋立等に利用されているが、付加価値の高い有効利用方法が望まれる。転炉スラグのコンクリートへの有効利用に関しては、コンクリート用骨材としての使用に関する研究報告が見られる^{1), 2), 3)}。しかし、結合材としての使用に関する研究報告は少ない^{4), 5)}。転炉スラグの主要鉱物は、ダイカルシウムシリケート（以下 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ）が約 40% 含有されており、低発熱性コンクリート混和材としての有効利用が可能と考えられる。しかし、付加価値の高い有効利用がされない主な原因として、精錬過程で溶融しないまま残る遊離石灰（以下 f-CaO ）の水和反応による膨張崩壊と残存している酸化鉄（以下 FeO ）の酸化が進行することにより膨張が生じることが挙げられる。現在、 f-CaO の膨張作用を進行させるエージン

グ方法として、蒸気養生やオートクレーブ養生が行われているが、これらは転炉スラグ粒子表面だけの安定化で十分なものではない。そこで、転炉スラグ粒子内部の f-CaO の低減と FeO の膨張作用を進行させ、短期間で安定化させるエージング方法として、著者らは、低温焼成とアルカリ水溶液浸漬によるエージング方法を提案した⁶⁾。本研究では、この処理を行った転炉スラグをコンクリート用混和材として使用した場合の安定性と圧縮強度特性ならびに水和発熱特性について高炉スラグと比較して検討を行った。

2. 実験概要

2. 1 膨張安定化処理

転炉スラグ試料は、 $0.15\text{~}5\text{ mm}$ の粒径に粉碎したものを使用した。表-1 に転炉スラグの化学組成を示す。転炉スラグ中の f-CaO の低減、 FeO の膨張促進を行い、安定化させるために第一段階として、粒径 $0.15\text{~}5\text{ mm}$ に粉碎した試料を電気炉により温度 450°C で 2 時間焼成した。

* 1 日本大学理工学部講師 理工学部土木工学科 博（工）（正会員）

* 2 太平洋セメント（株） 第1研究部ダクトル開発グループ（正会員）

* 3 日本大学理工学部教授 理工学部化学教室 工博（正会員）

* 4 日本大学理工学部教授 理工学部土木工学科 工博（正会員）

表-1 転炉スラグの化学組成 (単位: %)

Ig.loss	CaO	T-Fe	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	F	V	TiO ₂	T-S	Na ₂ O	K ₂ O	Total
6.44	39.75	18.82	10.72	6.78	3.82	1.97	1.83	0.49	0.69	0.63	0.067	0.02	0.01	92.04

第二段階として、水または飽和 Ca(OH)₂水溶液への浸漬を 7 日間行った。この飽和 Ca(OH)₂水溶液は、転炉スラグの刺激剤として使用した。

2. 2 使用材料

転炉スラグ混和材試料は、2.1 の項の処理後ボールミルで粒径 75 μm 以下に粉碎し作製した。表-2 に使用した材料の一覧を示す。

2. 3 膨張安定化に関する測定

転炉スラグの膨張安定化を検討するため以下の測定を行った。

(1) 遊離石灰量の測定

試料は 0.15, 0.3, 0.6, 1.2, 2.5 mm の各粒径について、焼成処理前、焼成処理後、焼成後水または Ca(OH)₂ 水溶液に 1, 3, 7 日間浸漬処理した場合の f-CaO を測定した。

(2) 転炉スラグ表面の鉄の酸化状態測定

無処理の転炉スラグと焼成処理後の転炉スラグの粒子表面における鉄の酸化状態を X 線光電子分光分析 (XPS) により測定した。

(3) 主要鉱物の同定

無処理の転炉スラグ、焼成処理後の転炉スラグ、焼成後に水浸漬処理をした転炉スラグについて、鉱物を粉末 X 線回折 (XRD) により同定した。

(4) 長さ変化率測定

転炉スラグ中に残存する f-CaO と FeO による膨張量を測定するため、材齢 7 日で脱型をしたモルタル供試験体を密封養生し、20°C・R H 100% の雰囲気内に置き、長さ変化率の測定を行った。モルタル配合は、セメント強さ試験 (JIS R 5201-1992) に準拠し水結合材比は 55% とした。OPC のみの配合 PL に対する混和材置換率は、内割 50%, 70% とした。混和材試料は、転炉スラグ微粉末 (CS) CS1, CS2, CS3 と比較対象として高炉スラグ微粉末 (BS) を用いた。モルタル供試験体は 4 × 4 × 16 cm として、長さ変化率の測定は、長さ変化試験 (JIS R 1129-1993) ダイアルゲージ

表-2 使用材料

材料名	略称記号	備考
練混セメント	W	イオン交換水
セメント	C	普通ポルトランドセメント (OPC) 密度 3.16 g/cm ³ ブレーン値 3270 cm ² /g
高炉スラグ	BS	密度 2.91 g/cm ³ ブレーン値 4570 cm ² /g
転炉スラグ	CS	無処理 密度 3.49 g/cm ³ ブレーン値 2689 cm ² /g
	CS2	焼成・水浸漬処理 密度 3.49 g/cm ³ ブレーン値 2456 cm ² /g
	CS3	焼成・Ca(OH) ₂ 水溶液浸漬処理 密度 3.42 g/cm ³ ブレーン値 3585 cm ² /g
細骨材	S	川砂 表乾密度 2.60 g/cm ³ , 吸水率 0.44% 粗粒率 2.57
粗骨材	G	碎石 表乾密度 2.68 g/cm ³ , 吸水率 0.44% 粗粒率 6.78
混和剤	Ad	リグニンスルホン酸系 AE 減水剤

法に準拠した。

2. 4 混和材としての評価試験

本研究では、転炉スラグの混和材としての適用性を検討するため以下の試験を行った。

(1) 圧縮強度の測定

2.3(4) 項で述べた配合、養生方法で作製したモルタルについての圧縮強度試験を行った。混和材試料は、CS1, CS2, CS3 と比較対象として BS を用いた。モルタル供試験体寸法は $\phi 5 \times h 10$ cm を使用し、測定は材齢 7 日、28 日、91 日で行った。圧縮強度試験は JIS A 1108 に従った。

(2) 水和発熱速度の測定

水和発熱速度を双子型伝導微少熱量計により測定した。使用した混和材は CS3 と比較対象として BS を用いた。OPC に対する混和材置換率は 30%, 50%, 70% とし、水結合材比を 100% とした。測定は、20°C で安定化させた後、2 次ピークの発現まで行った。

(3) 断熱温度上昇の測定

断熱温度上昇を空気循環式断熱温度上昇試験

装置により測定した。使用した混和材はCS3と比較対象としてBSを用いた。OPCに対する混和材置換率は30%, 50%, 70%とし、単位結合材量結合材量は290 kg/m³、水結合材比は55%とした。配合を表-3に示す。

表-3 コンクリート配合

種類	配合記号	置換率(%)	水結合材比W(G+AD)%	単位結合材量(kg/m ³)							
				W		C		AD		S	
				BS	CS	BS	CS	BS	CS	BS	CS
OPC	PL	0	55	160	290	0	0	794	1085	1.0	1.0
BS	BS30	30	55	160	203	87	0	791	1081	1.0	1.0
	BS50	50			145	145	0	790	1079	1.0	1.0
	BS70	70			87	203	0	788	1077	1.0	1.0
CS	CS30	30	55	160	203	0	87	796	1088	1.0	1.0
	CS50	50			145	0	145	798	1089	1.0	1.0
	CS70	70			87	0	203	800	1092	1.0	1.0

*:AE減水率(C×wt%)

3. 実験結果と考察

3.1 膨張安定化に関する試験

(1) 遊離石灰量

図-1, 図-2にf-CaO量の測定結果を示す。安定化処理前のf-CaOは、粒径2.5, 0.15mmで平均3.8%, その他の粒径では平均2.6%であった。焼成処理により、特に粒径2.5と1.2mmで約25%減少し、0.3mmを除くその他で約20%となった。水浸漬とCa(OH)₂水溶液浸漬による減少傾向は同様となり、浸漬1日でf-CaOによる膨張崩壊の悪影響がないとされる2%以下²⁾となった。その後7日まで大きな変化は認められなかった。

(2) 転炉スラグ表面の鉄の酸化状態

表-4にXPSによる無処理の転炉スラグと焼成後の転炉スラグの表面における鉄の酸化状態を示す。無処理の転炉スラグ表面では、膨張要因であるFeOが約30%を占めているが、焼成処理を行ったことで、FeOの約9%が、FeOOH、さらに安定化したFe₂O₃へ変化した。

(3) 鉱物の同定

図-3に無処理の転炉スラグ(NT), 焼成処理後の転炉スラグ(B), 焼成後に水浸漬処理をした転炉スラグ(W)のXRDパターンを示す。NTに

はCaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, β -C₂S, C₂F, FeO, Fe(OH)₃の存在が認められた。焼成処理により、CaO(d=2.41)ピークが消えCa(OH)₂(d=4.90)とFeO(d=60.9)のピーク強度が減少したことから、f-CaOとFeOが焼成により減少していることが認められた。Wでは、さらにCa(OH)₂のピーク強度が減少したことから、溶出によるf-CaO減少も認められた。圧縮強度の発現に寄与する β -C₂S, C₂Fの回折強度の変化はなかった。

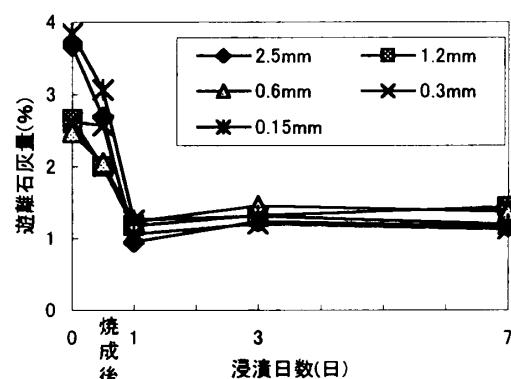


図-1 遊離石灰量(水浸漬)

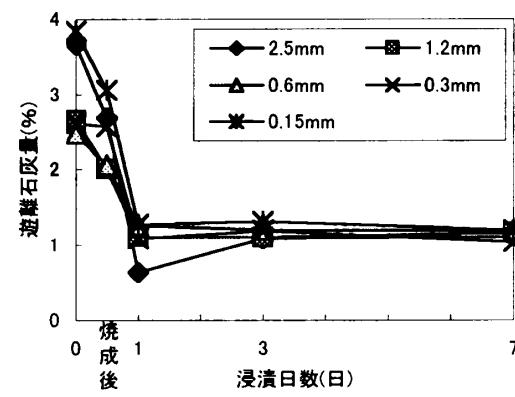


図-2 遊離石灰量(Ca(OH)2水溶液浸漬)

表-4 転炉スラグ粒子表面の鉄の酸化状態
(単位:%)

	FeO	FeOOH	Fe ₂ O ₃
無処理	29.45	26.40	44.15
焼成後	20.32	28.19	51.49

(4) 長さ変化率

図-4に混和材置換率70%の場合の長さ変化率測定結果を示す。PLとBSが測定開始から

収縮をしたのに対して、CS は膨張を示した。膨張量が大きい順に、CS1>CS2>CS3 となった。CS の膨張量は、材齢 14 日（測定開始 7 日）で最大となり、14 日以降において、CS1 と CS2 は収縮に転じ、56 日以降、ほぼ一定となった。CS3 は 14 日以降ほぼ一定となり、56 日以降は CS1, CS2

と同程度となった。材齢 14 日での CS3 の膨張量は CS1 の約 30%, 45 μ となり膨張安定化処理の効果が認められた。混和材置換率 50% では、PL, BS, CS すべてが収縮を示し、材齢 28 日までは、CS の収縮量は PL と BS より小さく、材齢 91 日まで CS1 の収縮量がもっとも小さくなつた。したがつて、低温焼成ならびに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液に浸漬することで、 $\text{f}-\text{CaO}$ と FeO による膨張を低減できることが明らかとなつた。

3.2 混和材としての評価試験

（1）圧縮強度

図-5、図-6、図-7 に各置換率における PL, BS, CS1, CS2, CS3 の圧縮強度発現を示す。置換率 30% の場合、材齢 7 日で BS, CS1, CS2 は同程度となつたが CS3 は約 25% 低下した。これは、CS3 のブレーン値が CS1 と CS2 よりも大きいことを考えると、初期強度発現に大きく寄与する OPC の水和過程において、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液に浸漬した際に転炉スラグ中に含まれる $\text{f}-\text{CaO}$ が溶出し、OPC からの Ca^{2+} の溶出を抑制したことによる C-S-H の生成の遅れが原因と考えられる。材齢 28 日では BS の強度は CS を上回つた。CS1, CS2, CS3 は同定度となつたが特に CS3 の材齢 7 日から 28 日までの強度増加は CS1 と CS2 の約 2 倍となつた。材齢 91 日では CS1, CS2, CS3 は同程度となり PL, BS の約 80% となつた。置換率 50% の場合、材齢 7 日では CS1, CS2, CS3 は同程度となり、BS の約 20% であったが、材齢 28 日では、CS は BS の約 90% となつた。置換率 70% の場合、材齢 7 日では CS の強度発現は極めて小さく CS3 は BS の約 9% であったが、材齢 28 日では約 67%, 材齢 91 日では約 87% となつた。

以上のことから、CS は BS と比較して、置換率が 30% を超えると初期強度発現はかなり減少するが、材齢 7 日から 28 日での強度発現率は BS よりも大きいことが明らかとなつた。CS がこのような強度発現特性を示す理由として、以下のようない由が考えられる。

転炉スラグ中の C_2F には、かなりの Al が固溶していることが確認されており、また、この C_2F

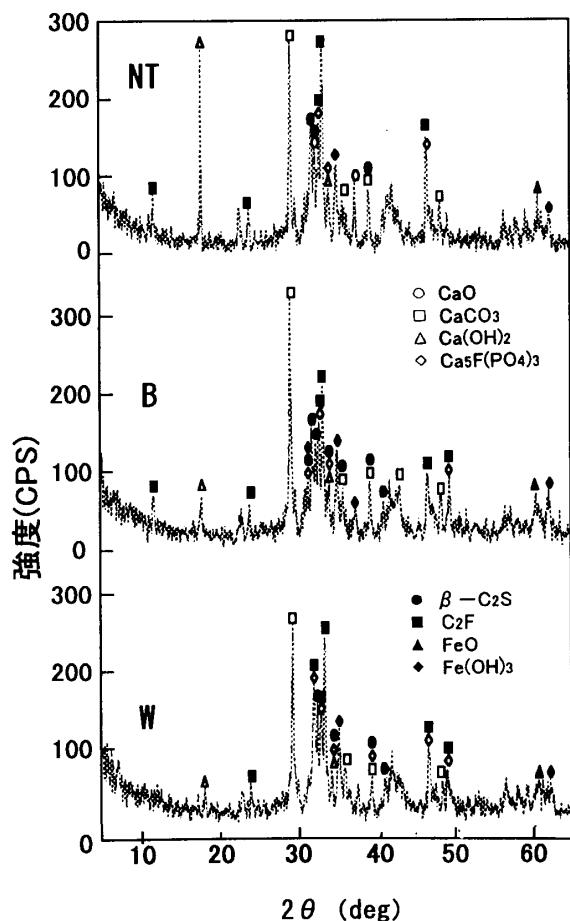


図-3 転炉スラグの XRD パターン

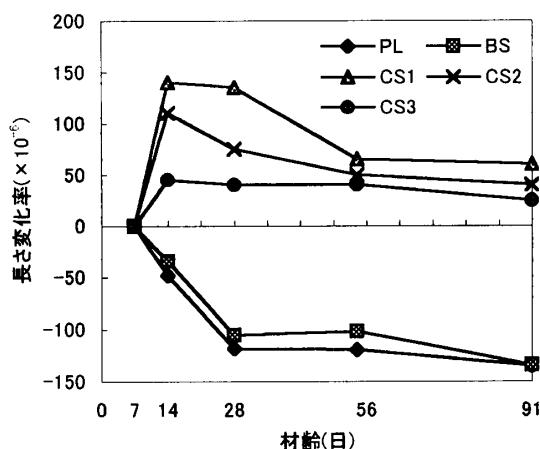


図-4 長さ変化率（混和材 70% 置換）

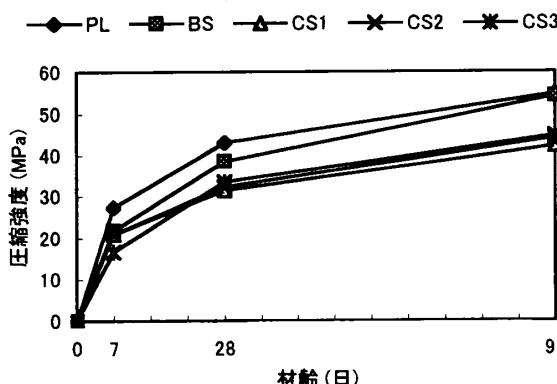


図-5 圧縮強度(混和材30%置換)

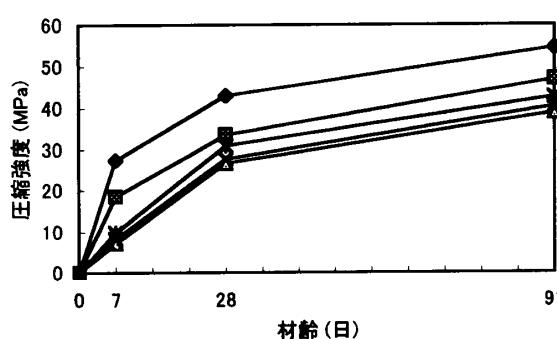


図-6 圧縮強度(混和材50%置換)

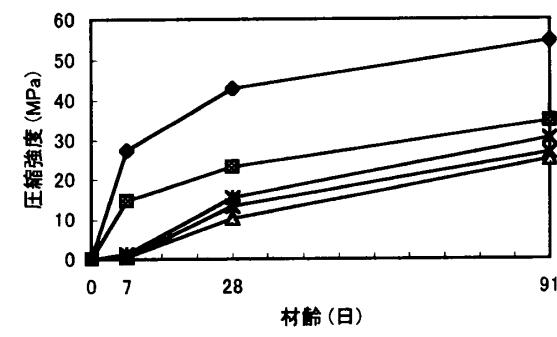


図-7 圧縮強度(混和材70%置換)

とセッコウが反応してエトリンガイトを生成することが報告されている⁴⁾。したがって、本実験のXRDの結果からも確認されているC₂Fは、AlとFeを固溶したC₄AF系の鉱物になっていることが予想され、一般に水和反応がβ-C₂Sよりも早いとされるC₄AFがOPC中のセッコウと反応しエトリンガイトを生成したことにより、材齢7日から28日かけて大きく強度が増加したものと考えられる。

(2) 水和発熱速度

図-8に水和発熱速度の測定結果を示す。1次ピーク、2次ピークでBS、CSで置換した試料は、OPCと比較して低くなった。1次ピークの場合、各置換率においてCSはBSと比較して、水和発熱速度が高くなかった。これは、CS中に反応性の高いf-CaOが多く残存しているためと考えられる。2次ピークの場合、CSの水和発熱速度は、OPC、BSと比較して大きく減少した。CS置換率70% (CS70)はPLの約15%，BS置換率70% (BS70)の約30%となり、ピーク時間もCS70はPLと比較して5時間遅延した。以上のことから、転炉スラグは水和発熱の低減効果を有することが予想される。しかし、長期反応の温度上昇値では、BSはOPCを上回る場合があることから、本研究では、断熱温度上昇試験により、CSの長期水和発熱の低減効果を確認した。

(3) 断熱温度上昇値

図-9に断熱温度上昇試験結果を示す。PLと比較してBS50は、96時間でPLよりも温度が上

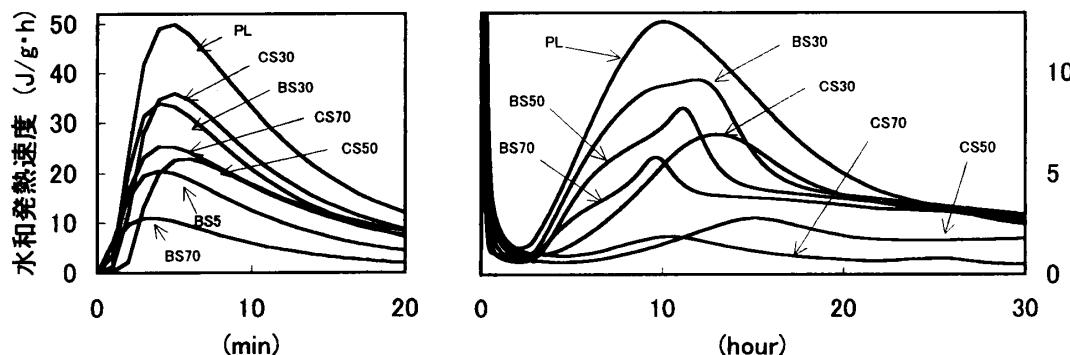


図-8 水和発熱速度

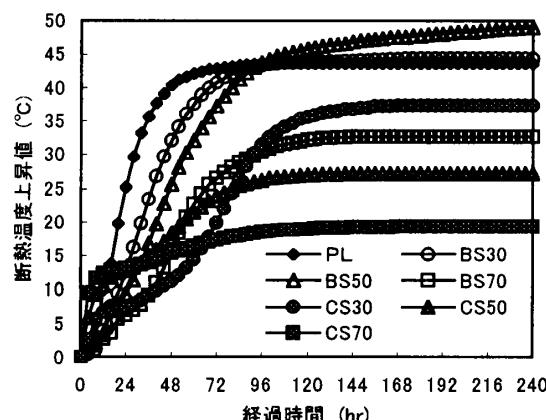


図-9 断熱温度上昇値

昇し低発熱性は示さなかった。材齢 240 時間での各配合の断熱温度上昇値を比較すると、BS50 > BS30 ≥ PL > CS30 > BS70 > CS50 > CS70 となつた。PL と比較して、BS70 は約 25% 減少であつたが、CS50 では約 40%、CS70 では約 55% の減少となり、OPC を CS で 50% 以上置換すると長期の水和発熱温度が大きく減少することが認められた。CS の特徴として、初期の 16 時間に、急速に温度が上昇し、その後、48 時間まで温度上昇が鈍化し、再び 96 時間まで急激に上昇する傾向を示した。これは、水和発熱速度の 1 次ピークが高いことから、水和初期に CS 中に残存している反応性の高い $f\text{-CaO}$ が反応し、一定期間の反応停滞後、前述した Al と Fe を固溶した C_4AF 系の水和が活性化したものと考えられる。

4. まとめ

本研究は、自己膨張崩壊性を有する転炉スラグを安定化させ、コンクリート混和材としての利用を検討したものである。

今回の実験範囲内で以下のことが確認できた。

- 1) 粒径 0.15~5mm の転炉スラグの $f\text{-CaO}$ は $450^{\circ}\text{C} \cdot 2$ 時間の焼成および 1 日の水浸漬により約 1% まで低減できた。
- 2) 転炉スラグを 450°C 2 時間焼成することで転炉スラグ表面の FeO を約 10% 低減できた。
- 3) OPC を焼成と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液浸漬により安定化処理した転炉スラグで 70% 置換した

モルタルの膨張長さ変化率は、無処理の場合と比較して約 70% 減少し、最大 $45\ \mu$ となつた。

- 4) OPC を転炉スラグで 50% 置換したモルタルの圧縮強度は材齢 91 日で OPC の約 80% となり、強度増加は材齢 7 日から 28 日にかけて最も大きくなつた。
- 5) OPC を転炉スラグで 50% 置換したコンクリートの断熱温度上昇値は、OPC の約 60% となり、大きな低発熱性を有することが認められた。

以上の結果から、転炉スラグは低発熱性を有する混和材として有効利用できることが明らかとなつた。

謝 辞

本研究に対して、試料を提供して頂いた鋼管鉱業(株)の吉澤千秋次長ならびにデータの整理に協力頂いた日本大学大学院理工学研究科土木工学専攻の瀧音浩毅院生に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 柳場重正ほか：転炉スラグの建設材料としての有効利用に関する基礎的性質、セメント技術年報、No.35, pp.443~446, 1981
- 2) 川村満紀ほか：転炉スラグのコンクリート用骨材としての適用性、セメント技術年報、No.36, pp.136~139, 1982
- 3) 伊藤正憲ほか：RC 構造物への適用をめざした FS コンクリートの開発、コンクリート工学、Vol.38, No.10, pp.10~21, 2000
- 4) 浅賀喜与志ほか：転炉スラグの水和反応、セメント技術年報、No.35, pp.57~60, 1981
- 5) 森野奎二ほか：転炉スラグ粉末の結合材としての利用、セメント技術年報、No.35, pp.439~442, 1981
- 6) 佐藤正己ほか：転炉スラグのコンクリート用混和材としての利用に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21, No.1, pp.163~168, 1999