

高炉スラグ微粉末について

PERFORMANCE OF FINELY PULVERIZED BLAST FURNACE SLAG

新崎 義幸*・下林 清一**

by Yoshiyuki SHINZAKI and Seiichi SHIMOBAYASHI

1. まえがき

地球温暖化や酸性雨などグローバルな環境破壊が問題となってきており、また身近な自然に対しても「やさしさ」への配慮が求められている。建設資材においても、省資源、省エネルギー、環境への影響の観点から活用の高効率化や高度再利用の社会的ニーズが大きい。

高炉スラグは、元来、産業副生物であり、資源のリサイクル性が高いのは、当然であるが、更にこれを微粉化することによって、建設材料としての機能性を著しく高めることができ昨今再評価されてきている。

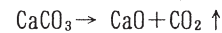
ここでは、高炉スラグ微粉末のコンクリート混和材としての特性について述べるとともに、筆者らが行っているそれ以外の建設材料としての用途開発についても記述する。

2. 高炉スラグ

高炉スラグは、溶鉱炉での製鉄プロセスで、鉄鉱石から鉄を分離するために石灰石、コークスとともに燃焼溶融させる際に発生するものであり、その冷却処理方法に応じて、水砕スラグ、徐冷スラグ、ロックウールなどに加工される。このうち、徐冷スラグは、空气中で放冷したときに、硬い結晶質の塊状のものとして生成し、主に路盤材料やコンクリートの粗骨材、セメントのクリンカー原料として利用される。水砕スラグは、1500℃位の溶融状態から加圧水を噴射するなどして急冷粒状化させたものである。このとき、組織は、ガラス質（非結晶質）となる。従来より、セメントクリンカー、石こうと分離粉碎あるいは混合粉碎することによって高炉セメントとして使用されてきた。これ以降、高炉スラグ微粉末とい

う場合、この水砕スラグを微粉砕したものを指すこととする。高炉スラグと普通ポルトランドセメントの化学成分を表1に示す。

ポルトランドセメントクリンカーの主原料である石灰石は、クリンカー1 t 当たり約1.14 t 使用され、熱分解によって、約500kg の炭酸ガスを発生する。



また、この反応のために65kgの石炭を要する。クリンカー焼成の石炭原単位は、110kg/t ほどであるから半分以上がこのために消費されることになる。徐冷スラグのクリンカー原料としての使用、また高炉セメントあるいは高炉スラグ微粉末のコンクリート用混和材としての利用は、バージンの石灰石使用による炭酸ガスの発生を抑制し、エネルギー、資源の節約をもたらすため、エコロジー重視の現在において励行されなければならないものと思われる。

3. 高炉スラグの水硬性

スラグ微粉末の硬化の作用はよく知られているように潜在水硬性にある。ガラス質として結晶化エネルギーが閉じ込められた不安定なカタチとなっており、刺激剤としてのOH⁻イオンやSO₄²⁻イオンの存在下でガラスの網目構造を形成しているSiO₂成分が溶解しはじめる。その中に含まれていたアルカリ性物質であるCaO, MgO, Al₂O₃などが溶出し、これらの溶出成分によって、高いpHが維持され溶解が持続する。液相では、CaO や SiO₂ の析出が起こりCaO-SiO₂-H₂O系の水和物(C₃S₂H₃)が生成し硬化する。

水砕スラグの反応性の目安として、(1)式の塩基度と

表1 高炉スラグと普通ポルトランドセメントの化学成分(%)の例

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	SO ₃	S	Na ₂ Oeq
高炉スラグ ¹⁾	33.1	13.9	0.8*	42.2	6.9	1.3	0.4	—	0.8	0.41
普通ポルトランドセメント ²⁾	21.3	5.1	2.9	64.0	1.5	0.3	0.1	2.0	—	0.65

* FeOを換算

*日鐵セメント(株) 研究開発部 課長研究員 (〒050 北海道室蘭市仲町64番地)

** 同 研究開発部長

$$b = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{ガラス化率}(\%) = (1 - \text{結晶化率}) \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

ガラス化率(2式) が用いられている。塩基度は高いもの程好ましく、通常1.8 から2.0 程度のものが用いられている。ガラス化率は、顕微鏡あるいはX線回折で結晶化率を測ることで求める。これも高い程良く、95% 前後のものが使用されるが、100%のものよりも多少結晶の混じったものの方が水硬性が高いとされている³⁾。

4. 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの使用

1995年3月にコンクリート用高炉スラグ微粉末の規格がJIS化された(JIS A 6206)。従来の土木学会の規格(案)と異なり、種類を4000, 6000, 8000に区分しており、この数値は、ブレン比表面積に相当するものである。高炉スラグ微粉末4000は、高炉セメント中のスラグ粉末と同程度の細かさであり、一般コンクリートやマスコンクリート向けに、6000,8000 は高強度コンクリートや高流動コンクリートへの使用に適するものである。

表2 JISによる高炉スラグ微粉末の品質(一部)

品質	種類	高炉スラグ微粉末		
		4000	6000	8000
比重		2.80以上		
比表面積 cm ² /g		3000 以上 5000 未満	5000 以上 7000 未満	7000 以上 10000 未満
活性度 指数	材齢 7日	55以上	75以上	95以上
	材齢 28日	75以上	95以上	105以上
	材齢 91日	95以上	105以上	105以上
フロー値比 %		95以上	95以上	90以上

高炉水砕スラグは、塩基度が1.60以上のものを用いる

4. 1 フレッシュコンクリートの性質

高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、同一配合の普通ポルトランドセメントのコンクリートと同等以上のワーカビリティを示す。スラグを粉砕すると破面が貝殻状で滑らかな表面となり、これが、コンクリートの変形、流動の際に迂り面を形成し、潤滑作用を与えるとさ

れている⁴⁾。また、スラグは水と接触したとき、セメント粒子と異なり、水和層を形成しないことも流動性を高める要因である。

従って、スラグ微粉末を用いた場合、同等のスランブのポルトランドセメントコンクリートよりも単位水量を2~5%程度低減でき、単位粗骨材量を多くし、細骨材率を0.5~1.5%小さくできる⁵⁾。

ブリーディングは、スラグの粉末度が普通ポルトランドセメントと同程度であるとやや大きい、高炉セメントと同等の4000cm²/g 以上のものを多く用いると減少する(図1)。

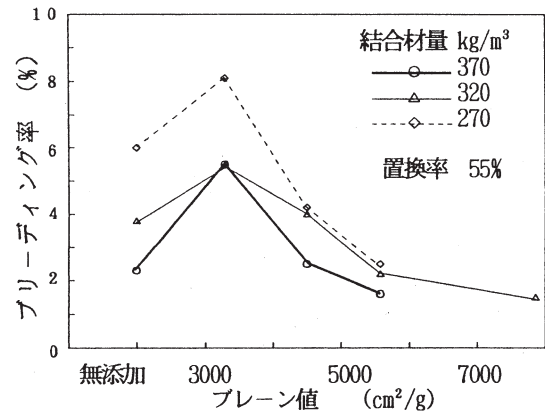


図1 粉末度とブリーディング率の関係⁶⁾

4. 2 圧縮強度

圧縮強度については、粉末度、置換率ならびに材齢の影響が大きい。粉末度が低いと初期強度は低いが、長期材齢での強度増進が大きく、この傾向はスラグ置換率の大きい程、大きい(図2, 3)。

スラグの粉末度との関係については、粉末度が高い程強度が高くしかも材齢初期において著しい。

また、強度の発現性は養生温度の影響を強く受け、低い温度で養生した場合は強度が低く、高い温度で養生した場合は、強度が高くなる。しかしながら、材齢の経過に伴ってこの影響は軽減する。

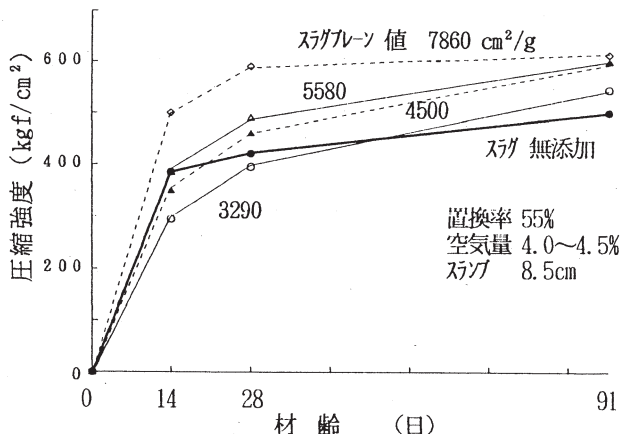


図2 圧縮強度の経時変化(ブレン値を変化)⁷⁾

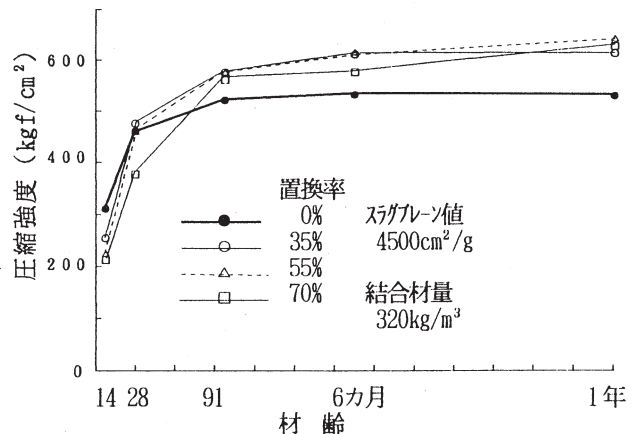


図3 圧縮強度の経時変化(置換率を変化)⁷⁾

4. 3 コンクリートの温度上昇

スラグ微粉末を用いたコンクリートの断熱温度上昇は、 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度では、普通ポルトランドセメントの場合、セメントに対するスラグの置換率が65～70% までは、材齢3日程度以降は、置換しないものよりも温度上昇が高くなる。但し中庸熱ポルトランドセメントを用いると置換率が60% でも温度上昇が著しく抑制される⁸⁾。

普通ポルトランドセメントをスラグ微粉末で置き換えてコンクリートの温度ひびわれを抑制する場合、

①粉末度なるべく小さなものを選び、スラグ置換率を適度に大きくし、温度上昇速度を小さくして、放熱により最高到達温度を低減させる方法。

②粉末度の大小よりもスラグ置換率を相当程度大きくして(65% 以上)、最終温度上昇量と上昇速度を小さくして、断熱温度上昇量の絶対値を小さくする方法。

の二つがあり、いずれを採用するかは、構造物、材料、施工等の条件によって決定することが推奨されている⁸⁾。

4. 4 コンクリートへの用途

以上のような高炉スラグ微粉末の特長を活用して、種々の目的でコンクリートに使用されている。それらの例について述べる。

1) 高強度コンクリート

高粉末度のスラグと高性能A E減水剤を使用して、コンクリートの結合材量を増し、また所要のワーカビリティを保ちながら水結合材比を小さくした高強度コンクリートが開発されている。 $8000\text{cm}^2/\text{g}$ のスラグ微粉末を結合材の50% 以上混合し、水比27% 以下で標準養生した場合、 $100\text{N}/\text{mm}^2$ 程度の圧縮強度が得られている。

2) 高流動コンクリート

高性能減水剤を用い、骨材量と結合材ペーストのレオロジー的特性を調整することにより材料分離が無く、自己充填性を有する高流動コンクリートが施工されている。結合材中のセメントとの粒度のバランスを整えるとともに適度な粘性を付与することを目的に高炉スラグ微粉末が用いられている。また硬化発熱を軽減する効果もあり、それには $4000, 6000\text{cm}^2/\text{g}$ クラスが使用されている。

3) マスコンクリート用低熱セメント

ダムあるいは、大型橋梁の橋台、橋脚などのマスコンクリートでは、温度ひびわれ防止のために低熱セメントが使用される。低熱セメントとしては、中庸熱ポルトランドあるいは、最近注目されている高ビーライトセメントなどがあるが、高炉スラグ微粉末による混合セメントが従来から用いられている。普通あるいは中庸熱ポルトランドと混合した二成分系、それにフライアッシュを混合した三成分系とがある。普通ポルトランドを用いた二成分系では、 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 以下のスラグ粉末がJIS の規定の70% を超え80% 以上混合されているものもある。中庸

熱ポルトランドでは、55% ～70% 混合したものが一般的である。これらの低熱セメントは、温度上昇が抑制されるが、反面凝結時間が長い、初期強度が低いなどの問題があり、施工上の留意が必要である。

4) アルカリ骨材反応の抑制および耐海水性の改善

骨材中のアルカリ反応性鉱物の反応によるコンクリートの劣化に対する抑制対策の一つとして建設省の指針では、高炉セメントのBまたはC種で抑制効果が確認されたものを用いることとしている⁹⁾。また、JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」でも同主旨の規定がある。高炉スラグの抑制効果については、高炉スラグのアルカリは、ポルトランドセメントの場合と異なりほとんど溶出しないため、セメントからくるアルカリをスラグが希釈すると考えられるが、それと併せて、スラグ自身がアルカリを固定すると考えられている¹⁰⁾。

高炉スラグ微粉末で置換したセメントは海水中に含まれる硫酸塩に対する化学抵抗性が大きく、また塩素イオンの透過性が小さく、鉄筋の保護性能も高い。日本コンクリート工学協会の「海洋コンクリート構造物の防食指針(案)」では、耐海水性に対しては置換率60～70% のコンクリートを推奨している。

5. コンクリート以外への利用

コンクリート以外の建設材料についても高炉スラグ微粉末は利用されており、表3にそれらの例を示す。以下、その一部について述べる。

5. 1 地盤注入材

1) 地盤注入材の注入性

山岳トンネルや海底トンネル掘削時の地山の安定、止水などを目的に切り羽で行う注入工事、あるいはダムの基礎処理や止水のためのグラウティングにセメント系注入材が使用される。現在、そのほとんどが、高炉セメントから高炉スラグ微粉末を含んだ微粒子系、超微粒子系と称されるものである。

注入材に要求される性能は、①地盤への浸透、注入性に優れ、②材料分離が少なく、③強度、耐久性が高いことである。浸透、注入性に関しては、微細な空隙の隅々まで充填するためには、注入材粒子径が小さい程望ましいと一般的には、考えられる。図4に高炉セメントB種、微粒子系、超微粒子系注入材の粒度分布を示す。

セメントの粒子径を減少させていった場合、水と接触すると粒子同士が表面エネルギーを低下させようとして、凝集してフロックを形成する。このため、見掛けの粒子径が大きくなり、注入性の悪化や沈降速度の増加による材料分離を引き起こす。

水中で分散していた粒子の凝集は粒子同士の衝突によって生じ、相互に近づこうとするロンドン・ファンデルワールス引力と粒子の周りに形成した電気二重層の静電

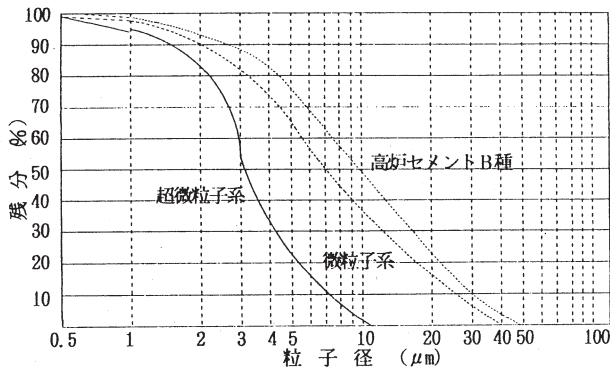


図4 スラグ微粉末系注入材の粒度分布

反発力のバランスで凝集状態か分散状態かが決まる。セメントクリンカー粒子は、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ などのアルカリイオンを放出するためセメントミルク中のイオン濃度が増大し、電気二重層の厚さが圧縮されて、衝突および粒子間引力により、凝集粒子の生成量が増加する。一方、スラグ粒子では、アルカリイオンの濃度が低いため、電気二重層も比較的安定し、凝集速度も遅くなる。また、セメントクリンカー中の C_2S や C_3S は水中に入った初期で正のジータ電位を示すのに対し、スラグは負であり、これが凝集フロク化をしにくくするという説もある⁴⁾。

その他、セメントクリンカー粒子は水と接触すると、直ちに $CaO-Al_2O_3-H_2O(C-A-H)$ やサルフェート層などの水和層を形成して粒子径を増大させ、イオンの放出によって粘性を増加させることも注入性を損なう要因であるが、スラグ微粒子と置換することでその影響を軽減できる。

このように、スラグ微粉末を用いると注入性状を著しく改善できる。

図5は、セメントクリンカー、高炉スラグ、石灰石微粉末のミルクを所定攪拌時間経過毎にミキサーから採取してレーザー回折法で粒度分布を測定し、その平均粒子

径をプロットしたものである。セメントクリンカーの粒子径が高炉スラグ、石灰石粒子に比べ時間の経過に伴って、大きくなっていくのが分かる。また、写真1に分散良好なミルクと凝集粗大粒子の認められるミルクの写真を示す。

注入後の地盤の強度に関しては、地盤空隙の中の注入材粒子の充填性に大きく影響を受ける。スラグを用いた超微粒子系では、空隙の細部まで浸透すること、また、粒子数も多く長期にわたって水和が進行することからポルトランドセメントと比べて強度が高い。

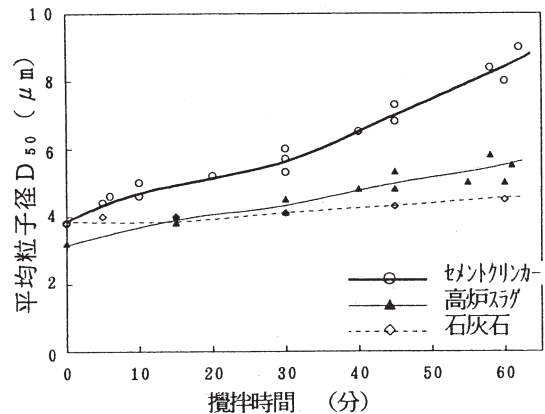
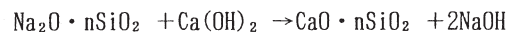


図5 攪拌時間による粒子径の変化

2) LWグラウト

地下水によるグラウトの流亡を防止したり、注入固化する範囲を限定することを目的として、グラウトを短時間に凝結させる水ガラスを使用したLW工法が行われる。

水ガラスは、 $Na_2O \cdot nSiO_2$ (nはモル比) の一般式で表される溶液で、セメントから放出される $Ca(OH)_2$ と反応してゲル化する。

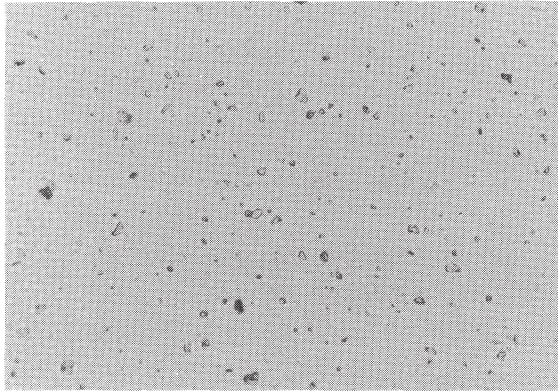


スラグ微粉末は、セメントミルク中のクリンカーからの Ca^{2+} 濃度を希釈できるため、その配合量によってゲル

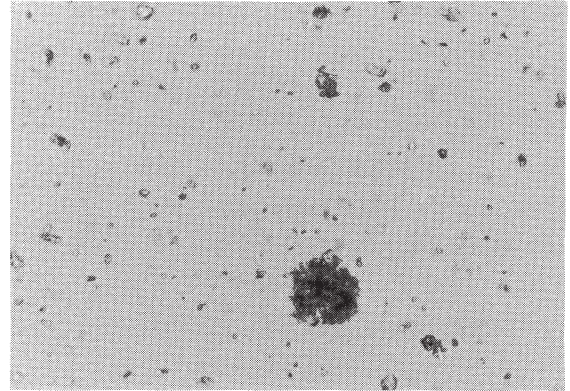
表3 コンクリート以外への高炉スラグ微粉末の利用の例

* 凡その細かさ

種類	用途	粉末度 * cm ² /g	利用されるスラグ微粉末の特長
地盤注入材	止水, 岩盤強化, 液状化防止	8000以上	注入性, 分散性, 強度発現性
コンクリート表面処理材	コンクリートの保護, 補修	8000以上	耐久性, 化学抵抗性, 遮塩性
ひびわれ補修用注入材	コンクリートのひびわれ補修	8000以上	注入性, コンクリートとの同質性
半たわみ性舗装用注入材	アスファルト注入材	8000以上	注入性, フィラー効果
地盤固化材	地盤強化, 汚泥固化	6000以上	エトリンガイトの生成, アルカリの希釈効果
泥水固化材	現位置固化	4000以上	エトリンガイトの生成, アルカリの希釈効果
空隙充填材, 裏込材	PC-ス, テルベド, ア-アソカ-等	4000以上	流動性, フィラー効果



分散良好なミルク



凝集粗大粒子の認められるミルク

写真1 注入粒子の顕微鏡観察

タイム（グラウトの急結時間）の調整が可能であり、重要な構成材料である。

青函トンネルの建設において湧水を伴う断層破碎帯や地層の割裂部分の強化、止水のためにスラグ微粒子系注入材（コロイドセメント）が多量に使用された。この工事のLW工法用に日本鉄道建設公団青函建設局と日鐵セメント（株）との共同研究により開発されたものである。スラグ置換率が50%以上、ブレン値が6000cm²/g以上であり、使用目的に適したゲルタイムを有し、強度と耐海水性に優れている。図6に強度の例を示す。

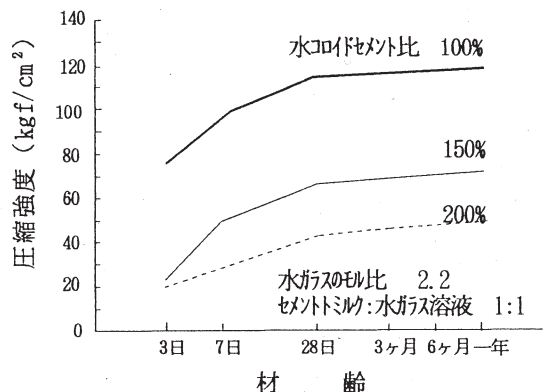


図6 コロイドセメントのLWグラウトの圧縮強度

3) 液状化防止用注入材

海岸近くの砂層では、地下水位が高く、砂粒子の粒度の分布が狭いため、地震時に液状化現象を生じやすい。このような地盤の地下水は海水を含んでおり、セメントミルクは、海水中の硫酸塩などの電解質に触れると粒子の凝集作用が加速され、団粒を形成して注入が困難になる。スラグの配合量を高めた超微粒子系注入材は、このような電解質の存在にも比較的安定で注入性が低下せず、かつ粒子径が小さいため砂層の空隙に容易に浸透する。このようなスラグ微粉末の特長を活かした液状化防止用注入材も開発されている。

5. 2 コンクリート補修用表面処理材

セメント・高炉スラグ微粉末のペーストは、耐候性、化学抵抗性などの耐久性が大きい。ペースト中の粒子間の毛管空隙中をスラグから溶出したSiO₃²⁻やAl₂O₄²⁻イオンが拡散していく間にポゾラン反応を起こしC-S-HやC-A-Hを生成させる。また、セメントから放出されるCa(OH)₂が消費され小さな結晶となって分散し空隙を埋める。こうして緻密で堅牢な硬化体を形成する。また、細孔径を小さくすることから各種イオンの透過性を低下させる。これらの水和反応は、スラグの粉末度が大きい程活性が高い。筆者らは、8,000～10,000cm²/gのスラグ粉、セメントを用いたモルタルとポリマー乳剤を組み合わせ、コンクリートの外壁補修材・表面処理材として製品化している。外部からの塩分、水分、酸素の浸透が小さいことから内部の鉄筋の保護やアルカリ骨材反応の進行の抑止に有効である。

5. 3 ひびわれ注入材

高炉スラグ微粉末を主材とするスラリーは微小な隙間への注入性に優れているため、コンクリート構造物のひびわれ補修用の無機系注入材としても利用できる。従来からあるエポキシ樹脂系は、ひびわれ内部に水が存在すると付着が悪いなどの欠点があるが、スラグ系では、乾燥状態よりも湿潤状態が好適であるし、水和の際、ひびわれ内部のCa²⁺なども反応してコンクリートと一体化することができる。筆者らは、速硬性材料と組み合わせることで短時間でゲルセットさせ、止水性を付与したり、注入範囲を限定できるタイプも実用化している。

5. 4 地盤固化材

高炉スラグ微粉末・セメント系は、石こうの存在下でスラグからのAl³⁺イオンの溶出によりエトリンサイト類似相 C₃A・3CaSO₄・32H₂Oを生成し、溶液中の空隙が大

きい場合、針状の結晶を形成する。この三種類の組み合わせによる固化材は、ヘドロやベントナイト泥水、泥炭など高含水の泥土の固化に好適である。結晶水中への水分の取り込みによる含水比の低減、結晶同士の絡み合いによるネットワーク構造の形成によって土粒子の移動を拘束すること、C-S-Hの生成によるセメンティングなどの効果が期待できる。寒冷地に多く存在する泥炭地盤は重量の90%が水分で、残りは植物遺骸であり土粒子は殆ど無いようなものも多数存在する。圧縮指数が大きく、圧密沈下の大きい超軟弱地盤である。この地盤では、フミン酸やフルボ酸などの腐植酸によってpHが4~5程度まで低下している。セメント・石こう系固化材では、固化材粒子表面の Ca^{2+} イオンがこれらの酸によって被覆され水和阻害を受けて容易に硬化しない。スラグ微粉末を用いた固化材は、 Ca^{2+} イオンの希釈効果と上記の理由により硬化が進行し、泥炭の固化作用が大きい。北海道などで用いられている泥炭用固化材は、スラグの粉末度が $6000cm^2/g$ 以上のものが使用されている。図7にポルトランドセメント、セメント・石こう系固化材、および泥炭用固化材によって固化した泥炭の一軸圧縮強度を、写真2に泥炭用固化材によって固化した泥炭の電子顕微鏡写真を示す。

6. おわりに

資源活用の高効率化という点から高炉スラグ微粉末の利用への関心が、益々高まっている。コンクリート混和材としてのJIS化によって品質の規格化が行なわれて、その方面での活用が一層盛んになりつつある。また、スラグは、粉末度を高めれば高めるほど、活性が高まり、素材としての興味深い性状が得られる。現在、 $10,000\sim 20,000cm^2/g$ の微粉末を用いた材料研究も行なわれており、高強度、高耐久性あるいは高機能性材料としての期待は大きい。粉碎、分級技術の進展に伴い、近い将来、工業ベースの実用化につながるものと思われ、利用技術の検討が更に進むものと期待される。

最後に参照、引用させて頂いた文献の著者の方々にここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ協会: 鉄鋼スラグへの高炉セメントへの利用について, 平成2年度版, pp. 8, 1990
- 2) セメント協会資料, 1994
- 3) 笠井芳夫他編著: セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp. 35, 1993

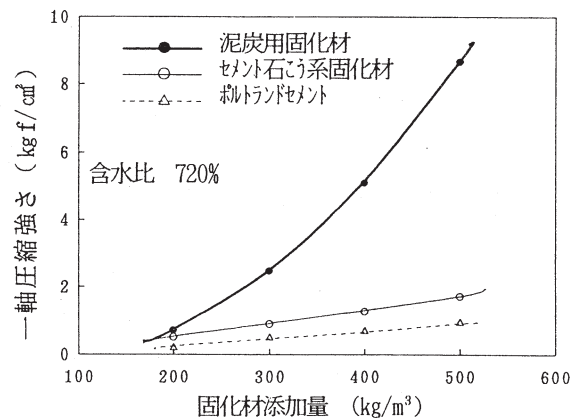


図7 泥炭の一軸圧縮強度 (養生日数28日)

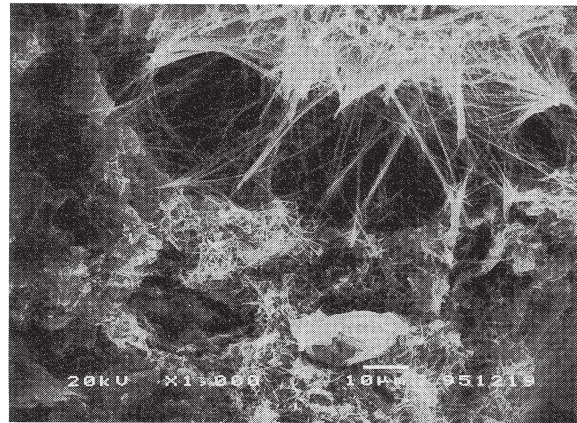


写真2 固化した泥炭の顕微鏡写真

- 4) 鉄鋼スラグ協会: 鉄鋼スラグへの高炉セメントへの利用について, 昭和63年度版, pp. 44, 1988
- 5) 笠井芳夫他編著: セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp. 45, 1993
- 6) 鉄鋼スラグ協会: 鉄鋼スラグへの高炉セメントへの利用について, 昭和63年度版, pp. 47, 1988
- 7) 土木学会: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針(案), pp. 70, 1988
- 8) 鉄鋼スラグ協会: 鉄鋼スラグへの高炉セメントへの利用について, 昭和63年度版, pp. 50, 1988
- 9) 建設省: 技調発 371号, アルカリ骨材反応抑制対策について(通達)
- 10) 笠井芳夫他編著: セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp. 65, 1993

(1996年1月5日受付)