(4-4)

高炉水砕スラグの強度発現と自己修復能力の評価

○和田正寛[1]・松田博[2]・原弘行[2]・井川尚之[3]・中村奨哉[2]
[1]宇部市役所・[2]山口大学大学院理工学研究科・[3]八千代エンジニヤリング㈱

1. はじめに

高炉水砕スラグ（以下，水砕スラグまたはスラグ）は銑鉄の製造過程で大量生産される副産物であり，年間約 2,464 万トン製造されている [1)]。水砕スラグは，近年，環境保護の観点から海砂および山砂等の天然資源の採取規制による自然砂の代替材料，廃棄物の有効利用等，環境の負担軽減・改善を目的とした地盤材料として期待されている。水砕スラグは工場で生産されるため，均一で安定供給が可能である。物理特性としては，多くの気泡を有しているため，軽量且つ透水性に優れ，また角張った形状をしていることから，大きなせん断抵抗角を発揮する。さらには，水和反応により硬化する潜在水硬性を有しているため，これらの特性を活かした施工実績も多く報告されている [2)-5)]。一方，硬化した水砕スラグは地震等の外的要因によって破壊が生じても，水和反応により自己修復すると考えられる。著者らは，硬化履歴を有する水砕スラグの自己修復について検討している [6)7)]。その結果，養生日数の経過に伴って強度増加し，破壊後も潜在水硬性が保持され自己修復することを明らかにしている。水砕スラグの潜在水硬性に着目した研究は，力学的性質の時間変化やアルカリ刺激による硬化促進などの検討が先行しており [2)-9)]，自己修復能力に関しても定量的検討はなされていない。

本研究では，水砕スラグの水和反応と強度の関係に着目し，種々の条件で養生した供試体を用いて硬化に及ぼす硬化履歴の影響を明確にするため，所定の期間養生した供試体を解砕して再度養生し，その水和反応と強度の関係について調べ，自己修復能力を定量的に評価した。

2. 養生環境が硬化に及ぼす影響

2.1 試料と試験方法

試料は，新日本製鐵大分製鐵所で製造された水砕スラグを用いた。**表 1**，**図 1** に水砕スラグの物理特性および粒径加積曲線を示す。比較のため，豊浦砂および玄海砂についても併記している。供試体は，未硬化のスラグを用いて直径 5cm，高さ 10cm のプラスチックモールドに相対密度 80%となるように空中落下法で作製し養生した。養生水には，淡水，海水，水酸化カルシウム水溶液の 3 種類の水溶液を使用した。図中では，それぞれ，W（淡水），Sw（海水），$Ca(OH)_2$（水酸化カルシウム水溶液）と表記する。淡水には水道水を用い，海水は山口県宇部港周辺で採取したものを用いた。実験に用いた海水の塩化ナトリウム濃度は 2.7%であり標準的な濃度の海水である。水酸化カルシウム水溶液は，淡水に水酸化カルシウムを飽和濃度以上に添加し，沈殿するのを待ってから上澄み液を採取して使用した。供試体の養生は以下の方法で行った。まず，各溶液を投入したポリエチレン製容器に供試体をプラスチックモールドごと浸漬させ，水溶液が蒸発しないように容器を密閉する。固液比は 1 : 1.4 とした。養生時の温度は，いずれの溶液も 20℃をベースとし，それに加えて，硬化に時間を要する淡水および海水の場合，硬化を促進させるために [3)]80℃養生についても検討した。20℃の場合は試験室内で養生し，80℃の場合は温度を調節した乾燥炉内で養生した。養生日数は 3，7，14，28，56，84，112 日とした。所定の養生期間終了後に供試体を取り出し，水和反応率の測定および一軸圧縮試験を実施した。上記の実験に加えて，水砕スラグの自己修復特性について検討するため，所定の期間養生した供試体を解砕した後，前述と同様の方法で供試体を作製し再養生したケースについても実験を行った。供試体の解砕は，粒子破砕が生じないように注意して外側からはく離させるようにして行った。解砕後のスラグの粒度分布の測定は実施していないが，図 1 に示した未硬化スラグのそれに近いものと推察される。本論文では，解砕までの硬化履歴を受けた期間を初回養生日数，解砕してモールドに再充填した後の期間を再養生日数とそれぞれ定義する．

表 1　各試料の物理特性

	Soil particle density ρ_s (g/cm^3)	Maximum void ratio e_{max}	Minimum void ratio e_{min}
Unhydrated slag	2.643	1.510	1.033
Genkai sand	2.678	0.872	0.516
Toyoura sand	2.646	0.999	0.623

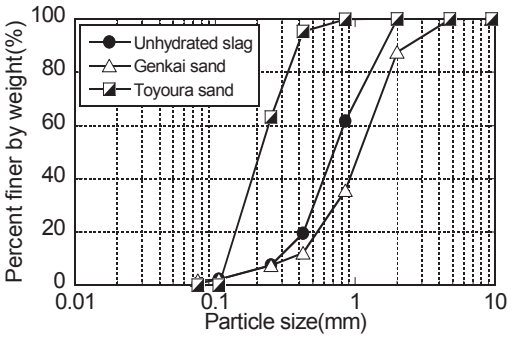


図 1　粒径加積曲線

Evaluation of self-restoration characteristics of granulated blast furnace slag

Masahiro Wada[1], Hiroshi Matsuda[2], Hiroyuki Hara[2], Igawa Naoyuki[3], Nakamura Syoya[2]([1]Ube City, [2]Yamaguchi University, [3]Yachiyo Engineering Co.,Ltd)

初回養生日数は 0，14，28，56 日，再養生日数は 3，7，14，28，56，84，112 日とした。なお，自己修復特性の検討は海水 80℃養生のみ実施した。

2.2 水和反応率の測定方法

水和反応率の測定は，サリチル酸・アセトン・メタノール混合溶液を用いた選択溶解法[10)11)]により行った。この方法は，スラグ自身はほとんど溶解しないが生成された水和物の大部分を溶解させることができる。

選択溶解法による水和反応率の測定は次の要領で実施した。まず，110℃で炉乾燥したスラグ試料を準備する。次に，アセトン 70ml，メタノール 30ml にサリチル酸 5.0g を溶解させた混合溶液を試料 1.0g とともに共栓付き三角フラスコに投入する。その後，マグネチックスターラーを用いて 350rpm の撹拌速度で 1 時間撹拌して約 24 時間静置する。静置後，孔径 1 μ m の定量ろ紙を用いて吸引ろ過し，得られた残渣をメタノールで洗浄する。残渣をろ紙とともにるつぼに移し，850℃で約 1 時間強熱してろ紙を灰化させ，秤量した。試験手順を**図 2** に示す。

水和反応率 R は，式(1)，(2)により算出した。

$$R_i(\%) = \frac{m_h}{m_d \times (1 - L_i / 100)} \times 100 \qquad (1)$$

$$R(\%) = 100 - R_i \qquad (2)$$

ここに，R_i：未反応率（%），m_h：強熱後の水砕スラグ質量（g），m_d：溶液浸漬前の水砕スラグ質量（g），L_i：未水和の水砕スラグの強熱減量（%）である。また，海水に浸漬～養生した場合，炉乾燥過程で水砕スラグ表面に析出した海水中の塩分も溶解されるため，水和反応率を正しく求めることができない。そこで，塩分の析出量を事前に計測し，水和反応率を算出する際に補正を行った。海水を用いた場合，式(3)より未反応率を算出し，式(2)から水和反応率を求めた。

$$R_i(\%) = \frac{m_h}{m_d \times (1 - L_i / 100) - m_{sa}} \times 100 \qquad (3)$$

ここに，m_{sa}：塩分質量（g）である。

本研究で用いた水砕スラグについて，上記の手法によって水和反応率試験を実施したところ，養生前の水砕スラグの水和反応率 R は約 0.3%を示した。なお，本研究において水和反応率は養生前の水和反応率を差し引いた値を示す。

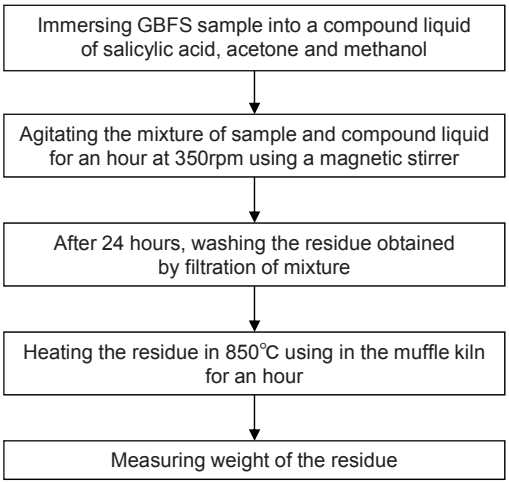


図 2　水和反応率の測定手順

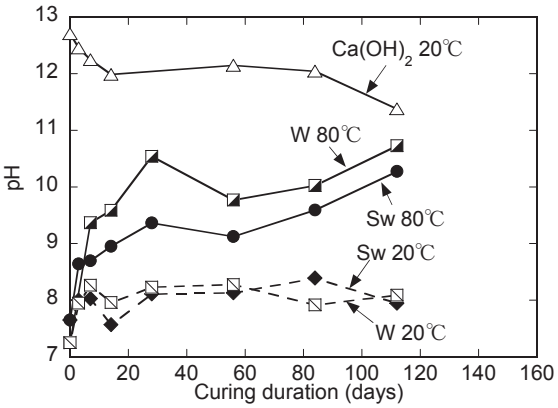


図 3　pH の経時変化

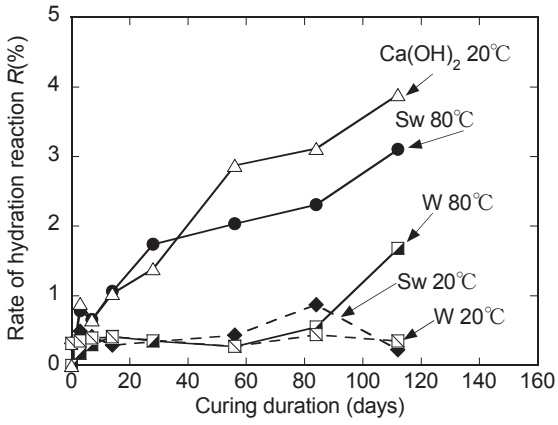


図 4　水和反応率の経時変化

3. 水砕スラグの硬化に及ぼす養生環境の影響

図 3 は，各養生条件での溶液の pH の経時変化を示している。水酸化カルシウム水溶液で養生したケースの場合，pH は養生時間の増加とともに減少するが 110 日後においても 11 以上を示している。海水および淡水 80℃の場合は，ほぼ同様の増加傾向を示しており，最終的には 10 以上の値を示した。海水および淡水 20℃の場合では，顕著な変化はみられない。

図 4 は，各養生条件について水和反応率の経時変化を示している。水和反応率は水酸化カルシウム水溶液での増加が最も著しく，次いで海水 80℃，淡水 80℃の順となっている。淡水 80℃については，養生日数 84 日までは水和反応率 0.4%付近で一定値を示し，112 日経過後は 1.3%付近まで急増している。海水および淡水 20℃については，112 日経過後も水和反応率は 1%以下にとどまっている。

図 5 は，各養生条件での供試体の一軸圧縮強さの経時変化を示している。一軸圧縮強さがゼロの点は自立せず，試験

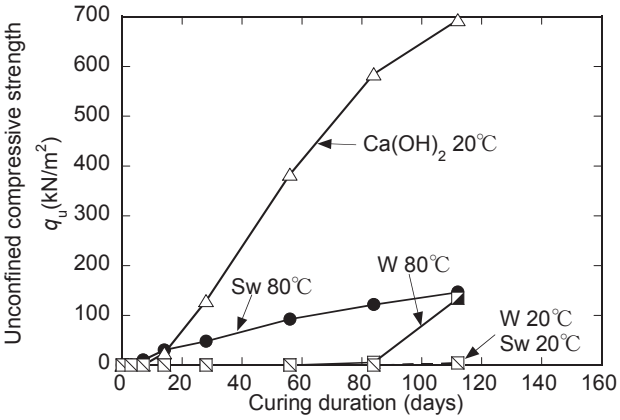


図 5　一軸圧縮強さの経時変化

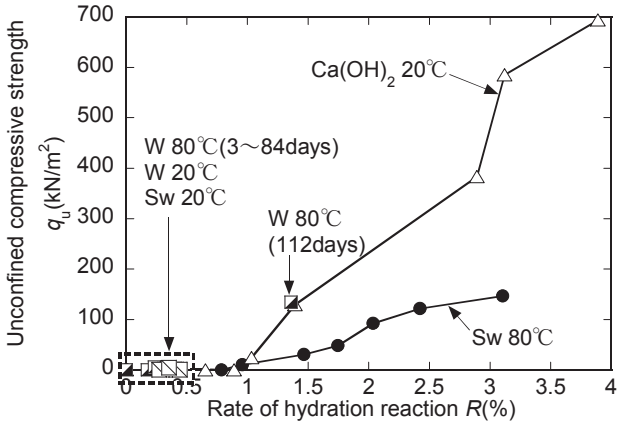


図 6　一軸圧縮強さと水和反応率の関係

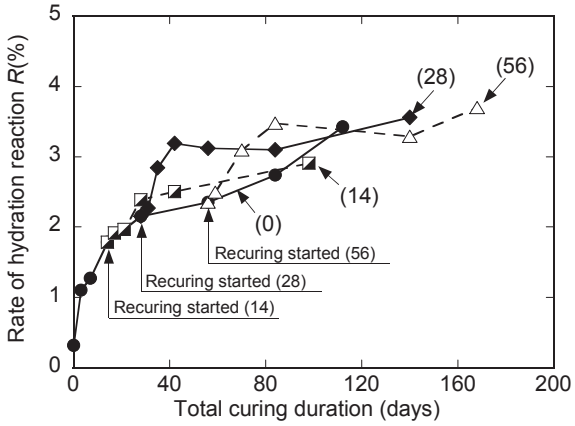


図 7　水和反応率の経時変化

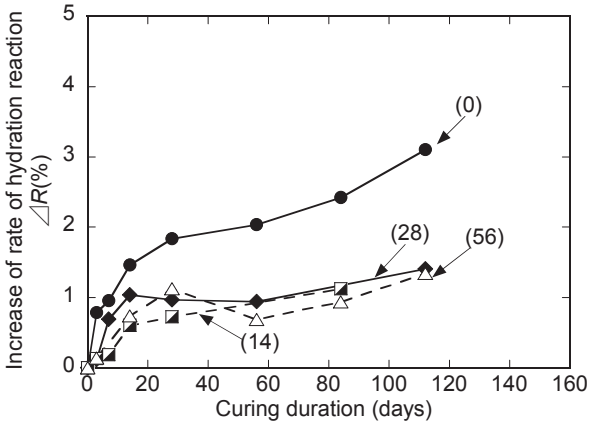


図 8　水和反応率増分の経時変化

を実施できなかったことを意味している。海水 80℃および水酸化カルシウム水溶液は養生から数日で自立し，その後時間の経過に伴い一軸圧縮強さは増加している。淡水 80℃は他のケースに比べて強度発現に時間を要し，養生日数 112 日で自立が確認できた。海水および淡水 20℃は強度発現が確認できなかった。

図 6 は，一軸圧縮強さと水和反応率の関係を示したもので，水酸化カルシウム水溶液と海水 80℃の場合，水和反応率が 1%付近に達したところで自立して強度発現する傾向が確認できる。淡水 80℃の場合，**図 4, 5** で示したように養生日数 84～112 日の間で水和反応率が 0.4%付近から 1.3%付近まで増加し，それに伴って一軸圧縮強さも急増している。自立に至る水和反応率の数値は明確ではないが，他のケースと同様 1%付近で強度発現するものと推測できる。このことから，供試体が自立する水和反応率には閾値が存在すると考えられる。また，各養生環境における一軸圧縮強さと水和反応率の関係は養生条件によって異なっている。これは，養生環境によって生成される水和物の種類が異なり，強度に寄与する割合も異なるためと推察される。

4.　硬化履歴と自己修復特性

図 7 は，硬化後解砕した水砕スラグについて水和反応率の経時変化を示したものである。図中において，括弧内の数字は初回養生日数を示している。初回養生日数に依らず，水和反応率は一様に増加する傾向を示しており，解砕の有無が水和反応の進行に及ぼす影響は小さいことがわかる。

図 8 は，式(4)で得られる水和反応率増分ΔR の経時変化を示したものである。

$$\Delta R(\%) = R_n - R_0 \qquad (4)$$

ここに，R_n：養生 n 日後の水和反応率（%），R_0：養生前の水和反応率（%）である。解砕の履歴がない場合（初回養生日数 0 日）においては水和反応率の増分は硬化後解砕した場合に比べて大きい。

図 9 は，一軸圧縮強さと経過時間の関係を示している。硬化後解砕した水砕スラグの強度は，解砕を行っていない場合に比べて，強度は小さいものの，再養生日数の増加に伴い一軸圧縮強さは増加している。

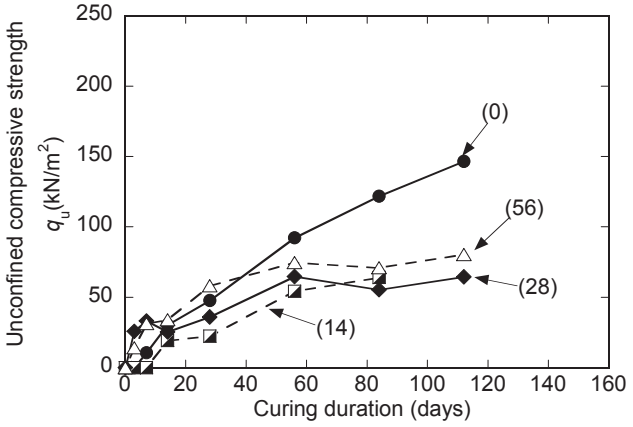


図 9　一軸圧縮強さの経時変化

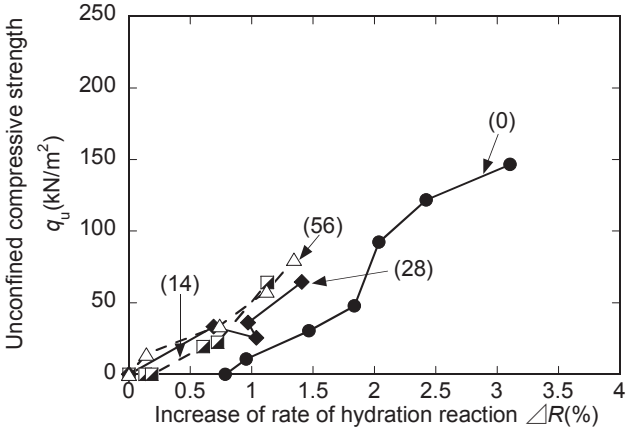


図 10　一軸圧縮強さと水和反応率増分の関係

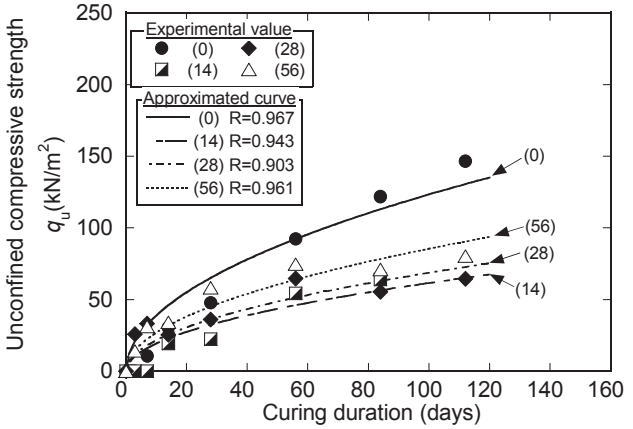


図 11　一軸圧縮強さの近似曲線

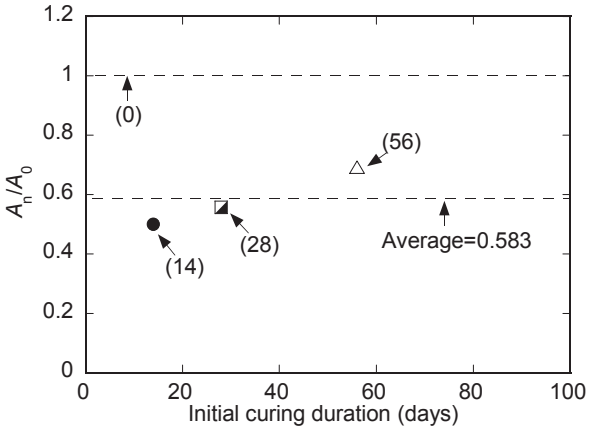


図 12　A_n/A_0 の関係

水和反応率増分と一軸圧縮強さの関係を示したものが**図 10** である。解砕の履歴がない場合，水和反応率が約 0.8%において一軸圧縮強さの増加がみられるのに対して，硬化後解砕した水砕スラグにおいては，水和反応率の増加とともに一軸圧縮強さは増加している。一方，解砕の履歴がある場合，一軸圧縮強さと水和反応率増分の関係は類似している。このことは，水砕スラグは硬化履歴の有無によって，強度の発現が異なることを意味しており，高炉水砕スラグは，長期保存された場合，保存期間が長い程硬化しやすい傾向があると報告されており[12)13)]，今回の実験結果と符号する。

ここで，一軸圧縮強さ q_u を次式で近似した。

$$q_u = A\sqrt{t} \qquad (5)$$

ここに，A：実験定数，t：養生日数である。

実験定数 A は，得られた実験値から最小二乗法により求めた。この式を用いて算出した一軸圧縮強さの近似曲線を**図 11** に示す。図中の括弧内は初回養生日数を表している。いずれのケースにおいても近似曲線と実験値はよく一致しており，相関係数 R は 0.9 以上となっている。ここで，硬化履歴の無いケース（初回養生日数 0 日）の実験定数を A_0，硬化履歴を有するケースの実験定数を A_n とし，各条件における A_n/A_0 と初回養生日数の関係を**図 12** に示す。硬化履歴を有する場合，A_n/A_0 の値は硬化履歴が無い場合よりも小さくなっており，ばらつきはあるものの，A_n/A_0 の平均値としては 0.583 が得られた。このことから，今回用いた水砕スラグでは，硬化履歴後破壊して再硬化する場合，強度回復は 5～6 割程度であると推定される。

5.　自己修復能力の評価

5.1　水和反応の進行

水砕スラグは水和反応率の増加とともに強度増加することを示した。そこで，水砕スラグの水和反応の進行の予測方法について検討する。**図 11** で示したように，水和反応の進行も水和反応率 R と養生日数 t の関係式(5)によって近似できることを示した。また，**図 4** においては，淡水 80℃については養生日数 80 日以降で水和反応率が急激に増加する傾

向が確認できた。これらの点から，水和反応が急激に進み始める期間は養生環境によって異なると考えられることから，水和反応率 R を次式で表す。

$$R = r\sqrt{t - t_m} \qquad (6)$$

ここに，r：比例定数，t_m：水和反応が急激に進み始める養生日数である。

式(6)を用いて算出した水和反応率の近似曲線を**図 13** に示す。なお，同図において，水酸化カルシウム水溶液と海水 80℃の場合については，養生初期から水和反応の進行が確認できたため，t_m=0 とした。式(6)によって水和反応率 R と養生期間の関係を表すことが可能である。

5.2 自己修復時の強度予測

養生条件が異なる場合，水和反応率と一軸圧縮強さの関係として**図 6** が得られたが，いずれの場合においても一軸圧縮強さは水和反応率が 1%付近から増加している。**図 14** は，一軸圧縮強さと水和反応率の関係を次式で近似して示したものである。実験結果と式(7)は比較的よく一致している。

$$q_u = m \cdot R + C \qquad (7)$$

ここに，m, C は実験定数である。

式(6), (7)より，一軸圧縮強さは式(8)のように表される。

$$q_u = m \cdot r\sqrt{t - t_m} + C \qquad (8)$$

ここで，式(8)において a=m ・r とおく。
a は定数であって，硬化に伴う一軸圧縮強さの推定式として次式が得られる。

$$q_u = a\sqrt{t - t_m} + C \qquad (9)$$

表 2 に，各養生条件に対して得られた実験定数を示す。なお，淡水および海水 20℃については養生日数 112 日が経過しても自立の確認ができなかったため，検討の対象外としている。

一方，**図 12** に示したように，A_n/A_0 の平均値は 0.583 であり，これを自己修復係数 k_{res} としてあらわすと，自己修復時の一軸圧縮強さ q_{ures} は次式で表される。

$$q_{ures} = k_{res} \times \left(a\sqrt{t - t_m} + C\right) \qquad (10)$$

図 15 は，式(9), (10)による結果と実験値との関係を示したものであって，両者はよく一致している。

6. まとめ

本研究では，幾つかの異なる環境で養生した高炉水砕スラグの強度特性を水和反応の進行から調べるとともに，

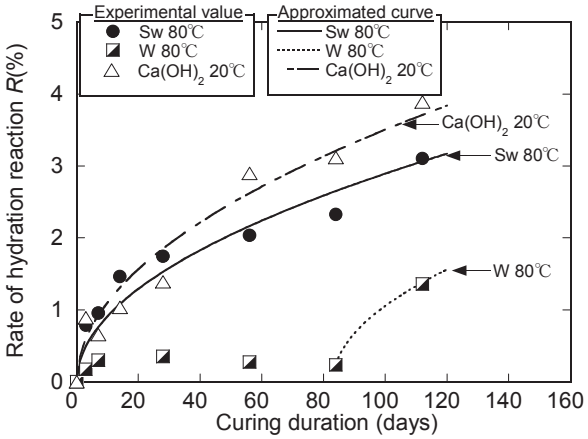


図 13　水和反応率の近似曲線

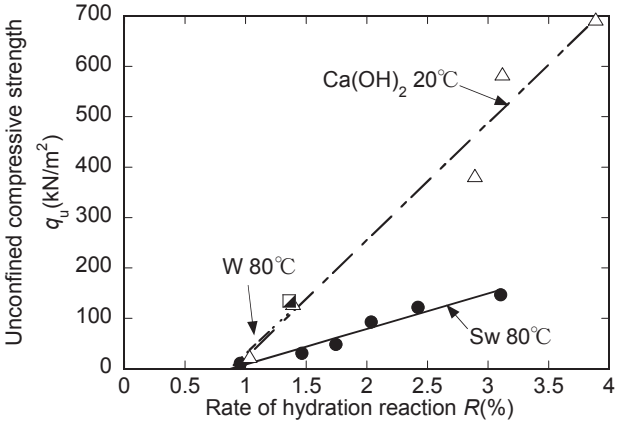


図 14　一軸圧縮強さと水和反応率の近似直線

表 2　養生条件に対する実験定数

	Emperimental constants		
	a	C	t_m
Seawater 80℃	19.87	-57.51	0
Plain water 80℃	30.84	-52.08	84
$Ca(OH)_2$ solution 20℃	78.81	-185.65	0

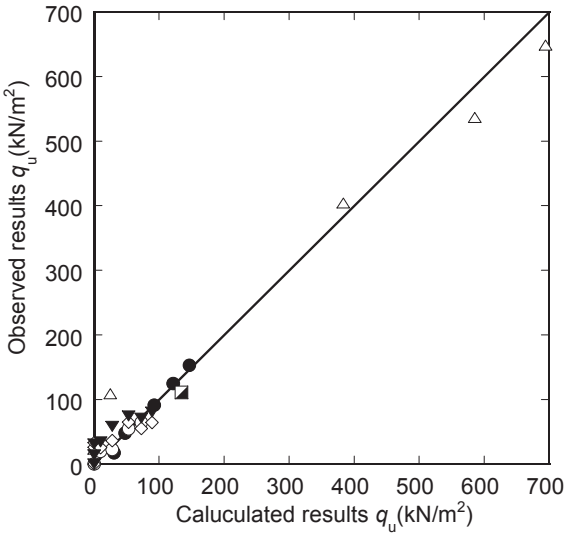


図 15　一軸圧縮強さの実験値と計算値の相関図

硬化した水砕スラグを解砕後に再度所定の期間養生することによって得られる自己修復特性についても調べた。得られた主な知見は以下のとおりである。

(1) 高炉水砕スラグは水和反応の進行に伴って強度増加する。また，硬化履歴を有する場合，硬化履歴が無い場合の 5～6 割程度の強度が回復する。
(2) 高炉水砕スラグの強度増加は養生時間の平方根に比例する傾向がみられる。
(3) 水和反応率と一軸圧縮強さの関係から自己修復時の強度予測式を提案した。

謝辞 : 本研究の一部は科学研究費補助金（基盤研究 (C)，研究代表者 : 松田　博，平成 23～25 年度，課題番号 23560993）の補助を受けて実施されたものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献 :

1) 鐵鋼スラグ協会：鉄鋼スラグ統計年報（平成 24 年度実績）
2) 菊池喜昭，池上正春，山崎浩之：港湾構造物の裏込めに用いた高炉水砕スラグの経時変化に関する調査，土木学会論文集 No.799/Ⅲ-72, pp.171-182, 2005.9.
3) 篠崎晴彦，松田博，坂井悦郎，小野幸一郎，鈴木操，中川雅夫：高炉水砕スラグの硬化特性と地盤改良工法への適用，土木学会論文集 C, Vol.62, No.4, pp.858-869, 2006.12.
4) 篠崎晴彦，松田博，白元珍：高炉水砕スラグの硬化に伴う繰返しせん断強度特性の変化，土木学会論文集 C, Vol.64, No.1, pp.175-180, 2008.3.
5) 松田博・石藏良平・和田正寛・來山尚義・白元珍・谷信幸：軽量盛土材として用いた高炉水砕スラグの特性の経年変化，地盤工学ジャーナル,Vol.7, No.1, pp.339-349, 2012.
6) 新舎良典，和田正寛，正木理久，松田博，石藏良平：硬化した高炉水砕スラグの自己修復特性に関する考察，第 10 回地盤改良シンポジウム論文集, pp.463-466, 2012.10.
7) 和田正寛，松田博，原弘行，石藏良平，新舎良典，井川尚之：せん断破壊した高炉水砕スラグの再硬化特性，第 10 回環境地盤工学シンポジウム, pp.159-163, 2013.9.
8) 松田博，來山尚義，高宮晃一，村上剛敏，中野恭夫：高炉水砕スラグの地盤改良材としての適用性に関する基礎的研，土木学会論文集 No.764/Ⅲ-67, pp.85-99, 2004.6.
9) 和田正寛，石藏良平，松田博 : 高炉水砕スラグの未硬化時および硬化途中における非排水繰返しせん断強度特性，地盤と建設, Vol.28, No.1, 2010.
10) 近藤連一，大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究，窯業協会誌, Vol.77, pp.39-46, 1969.
11) 佐川孝広，名和豊春：リートベルト法及び選択溶解法による高炉スラグの反応率測定，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.209-214, 2006.
12) (財)沿岸技術研究センター：港湾・空港における水砕スラグ利用技術マニュアル, 2007.12.
13) (社)地盤工学会：高炉水砕スラグの地盤工学的利用促進に関する研究委員会報告書, 2010.4.