

# 長期間海域に曝露させた鉄鋼スラグ水和固化体の諸特性

## Properties of Iron and Steel Slag Hydrated Matrix Exposed in Sea Area for Long Period

井上陽太郎 INOUE Yotaro JFE スチール スチール研究所 スラグ・耐火物研究部 主任研究員(副課長)  
松永 久宏 MATSUNAGA Hisahiro JFE スチール スチール研究所 スラグ・耐火物研究部 主任研究員(副部長)・博士(環境学)  
渡辺 圭児 WATANABE Keiji JFE スチール スチール研究所 スラグ・耐火物研究部長・博士(工学)

### 要旨

骨材に製鋼スラグ、主な結合材に高炉スラグ微粉末を用いる鉄鋼スラグ水和固化体「フェロフォーム<sup>®</sup>」を海域に曝露させ、約10年後に評価した。海中曝露試料の表面には多数の生物が確認された。圧縮強度は27~30 N/mm<sup>2</sup>であり製造時の2倍以上に上昇した。見掛けの塩分拡散係数は干満帯で0.04~0.16 cm<sup>2</sup>/年、海中で0.3~0.5 cm<sup>2</sup>/年であった。干満帯における平均中性化深さは2.5 mmであり、中性化速度係数は普通コンクリートより小さかった。細孔径は小さく耐中性化に優れる結果と矛盾しない。またコンクリートと同様に、フリーデル氏塩の生成と溶脱、及びSO<sub>3</sub>の濃縮現象を確認した。

### Abstract:

“Ferroform<sup>TM</sup>”, iron and steel slag hydrated matrix, consisting mainly of steelmaking slag as aggregate and ground granulated blast furnace slag as binder, were exposed in sea area for 10 years and were examined. Many organisms were confirmed on the surface of samples at undersea zone. The compressive strength of test sample was 27-30 N/mm<sup>2</sup>, which is more than twice as high as same sample after standard curing for 4 weeks. The apparent Cl diffusion coefficient was 0.04-0.16 cm<sup>2</sup>/year at tidal zone and 0.3-0.5 cm<sup>2</sup>/year at undersea zone. The average neutralization depths at tidal zone was 2.5 mm, and the neutralization rate coefficient was smaller than that of ordinary portland cement concrete and slag cement concrete. Pore size was small, which is consistent with the results of small neutralization rate coefficient. Generation and eluviation of Friedel's salt, and condensation of SO<sub>3</sub> were confirmed.

## 1. はじめに

鉄鋼スラグ水和固化体「フェロフォーム<sup>®</sup>」は、骨材として製鋼スラグ、結合材として主に高炉スラグ微粉末を用いたスラグ製品であり、一般的なコンクリート製品と同じ製造フローで構造物を製造することが可能である<sup>1,2)</sup>。そのためセメント製造時のCO<sub>2</sub>発生や、天然骨材採取による環境への負荷を抑制できる。所定の配合で練混ぜ硬化させた後、直径100 mm大から直径700 mmを超える1トン超/個まで任意の大きさに粗破砕することで、人工石材「フロンティアロック<sup>®</sup>」(以降人工石と称する。)として活用できる<sup>3)</sup>。

本報では護岸根固め用の人工石として実環境で長期間曝露した鉄鋼スラグ水和固化体の特性変化を調査した結果を報告する。調査対象は、2000年9月に製造し、2001年1月からJFEスチールの倉敷地区の海水導入路に施工した人工石とした。曝露後9.5年が経過した2010年7月に回収、各種調査を行い、普通ポルトランドセメントや高炉セメントを使用した既往のコンクリートと比較した。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料と配合

人工石の配合を表1に示す。骨材である製鋼スラグの最大寸法は40 mmである。主な結合材として高炉スラグ微粉末、アルカリ刺激材として石灰ダスト、混和材としてフライアッシュを使用した。石灰ダスト中で結合に寄与するCaO量は50 wt%であり、それを考慮して水結合材比W/Bを算出した。

### 2.2 供試体の曝露条件と回収条件

供試体の寸法は直径150~250 mm程度、高さ100~200 mmであり一つずつ形状が異なる。岡山県倉敷市にあるJFEスチール西日本製鉄所(倉敷地区)内の海水導入路の根固め石として使用した(写真1)。年平均気温は16.0℃であり、年平均降水量は800 mmと日本国内としては少ない。図1の断面図のように曝露環境は海中と干満帯の2区分であり、曝露9.5年(材齢9.75年)経過後に各10個程度ずつ回収した。

2017年5月26日受付

表 1 配合表

Table 1 Specific mix proportion

Max size of aggregate (mm)	Water-binder ratio (%)	Quantity of material per unit volume of concrete (kg/m <sup>3</sup> )					
		Water	Aggregate: steelmaking slag	Ground granulated blast-furnace slag	Fly-ash	Alkaline stimulus: lime dust	Admixture
40	43	265	1 360	340	244	70	2



写真 1 倉敷地区の海水導入路

Photo 1 Seawater canal in Kurashiki area

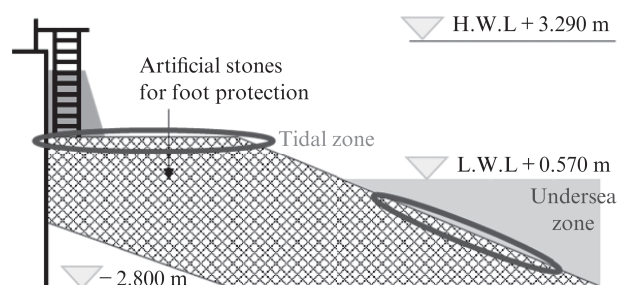


図 1 曝露条件: 干満帯と海中

Fig. 1 Exposure conditions: tidal zone and undersea zone

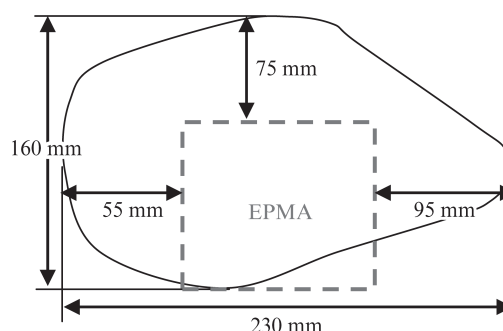
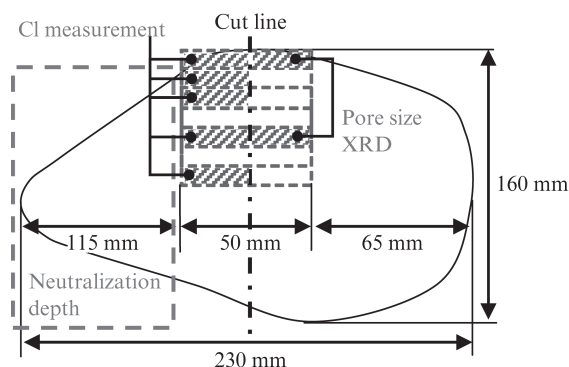


図 2 干満帯曝露材の評価部位と評価項目

Fig. 2 Measurement points and measurement items of a sample at tidal zone

### 2.3 測定項目および測定方法

海中と干満帯各々 4 個ずつからコアを抜き一軸圧縮強度を測定した。また各 1 個ずつを切断して 2 分割し、各種特性を評価した。干満帯曝露試料を例にして、評価部位と評価項目を図 2 に示す。以下各特性の評価の詳細を記す。

- ・塩化物イオン濃度: 25×10×20 mm の試料を深さ方向に切り出し、105℃で乾燥後に微粉碎し分析した。これとは別の比較的平坦な表面部における断面領域の元素分布結果から、鉛直方向（深度方向）に骨材を除いた幅 10 mm の塩化物イオン濃度の平均値を算出した。
- ・中性化試験: 干満帯試料の中央切断面左側一面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し中性化深さを測定した。
- ・細孔径分布, 粉末 X 線回折: 25×10×20 mm の試料を深さ方向に切り出し、更に 2 分割して細孔径分布と X 線回

折に供した。細孔径分布は水銀圧入式ポロシメータ法を用いた。粉末 X 線回折は、骨材を可能な限り取り除いた後試料を作製した。

- ・元素分布 (Cl, S, Si, Ca): 比較的平坦な表面部の断面から 80×80×20 mm の試料を切り出し、EPMA 用試料とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 外観

回収直後の海中曝露供試体の表面外観を写真 2 に示す。ゴカイやヒトデやカキやフジツボなど多数の生物の付着が確認された。人工石は生物親和性に優れると考えられる。



写真2 海中曝露材の表面外観

Photo 2 Surface appearance of a sample at undersea zone

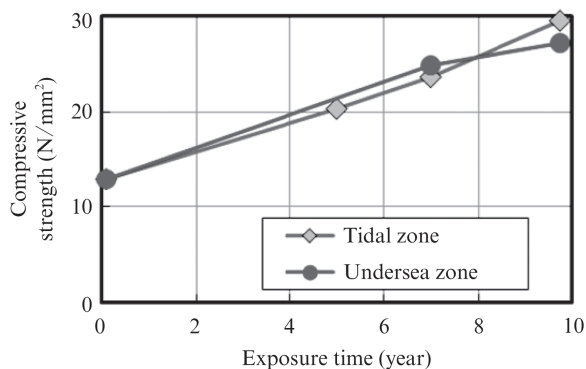


図3 干満帯および海中曝露材の圧縮強度の経時変化

Fig. 3 Compressive strength of samples at tidal zone and undersea zone

### 3.2 圧縮強度

一軸圧縮強度測定結果を図3に示す。なお材齢5年後に干満帯から、材齢7年後に海中、および干満帯から採取しており、その際の結果もあわせて示す。圧縮強度は上昇傾向を示した。10年間海洋環境下に曝露させた各種コンクリートを調査した報告<sup>4)</sup>によると、曝露前～経過10年で圧縮強度が上昇したコンクリートは普通ポルトランドセメントを使用したもので2検体中1検体、高炉セメントを使用したものでは3検体中3検体であった。これに対し人工石ではいずれの水準でも曝露後約10年経過後において、28日標準養生試料と比べて強度の上昇が確認される。15年海洋環境に曝露したコンクリートでは、高炉スラグ微粉末の使用比率が増すほど28日強度に対する15年後強度の上昇率が大きい結果となっている<sup>5)</sup>。鉄鋼スラグ水和固化体においてもコンクリートと同様に、高炉スラグ微粉末の使用比率が大きいことがこのような潜在水硬性や耐海水性の違いに影響したと考えられる。

### 3.3 塩分浸透

鉄鋼スラグ水和固化体の鉄筋コンクリート代替としての

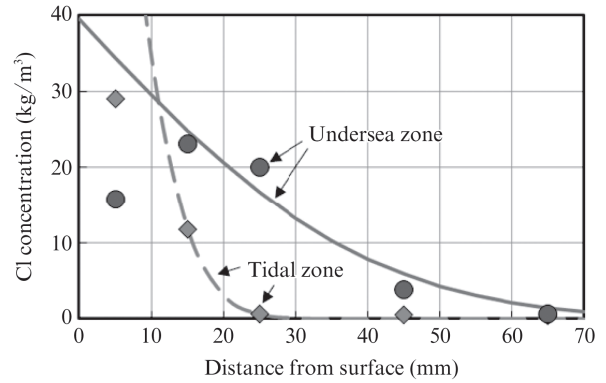


図4 干満帯および海中曝露材の塩分濃度分布

Fig. 4 Cl concentration distribution of samples at tidal zone and undersea zone

適用可能性を検証するため塩分浸透を調査した。測定結果を図4に示す。コンクリート中鉄筋に腐食が発生する全塩化物イオン量（鋼材腐食発生限界濃度）はセメント種や水セメント比で異なる<sup>6)</sup>。高炉セメントB種やフライアッシュセメントB種相当の式を用いると、本配合での鋼材腐食発生限界濃度は1.98 kg/m<sup>3</sup>と計算される。干満帯では深度20 mmまで1.98 kg/m<sup>3</sup>を上回った。一方、海中では実測値から深度50 mmまで1.98 kg/m<sup>3</sup>を上回っており、干満帯よりも海中において塩分浸透が進んだ。曝露場所である海水導入路は海岸から離れており潮汐はあるが波浪はない。この条件と近い循環槽内曝露においては、同様に干満帯よりも海中において塩分浸透が進む結果が報告されている<sup>5)</sup>。

続いて(1)式にもとづき、表面からの塩分溶脱等を含めた見掛けの塩分拡散係数 $D$ を計算した。フィッティングで得られた塩分濃度の計算値も図4に示す。塩分拡散係数は干満帯にて0.04 (cm<sup>2</sup>/年)、海中にて0.48 (cm<sup>2</sup>/年)であった。

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \dots\dots\dots (1)$$

- $C(x,t)$ : 塩化物イオン濃度 (kg/m<sup>3</sup>)
- $C_0$ : 最表面の塩化物イオン濃度 (kg/m<sup>3</sup>)
- $D$ : みかけの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/年)
- $x$ : 深度 (cm)
- $t$ : 曝露時間 (年)
- $\operatorname{erf}$ : 誤差関数

異なる表面領域のEPMA結果からもCl濃度を算出した。算出には、骨材や空隙を除くマトリクス部を用いた。化学分析と同様に、干満帯よりも海中において塩分浸透が進んでいる結果であった。拡散係数は干満帯にて0.16 (cm<sup>2</sup>/年)、海中にて0.27 (cm<sup>2</sup>/年)であった。

得られた塩分拡散係数 $D$ を、水結合材比を考慮して比較

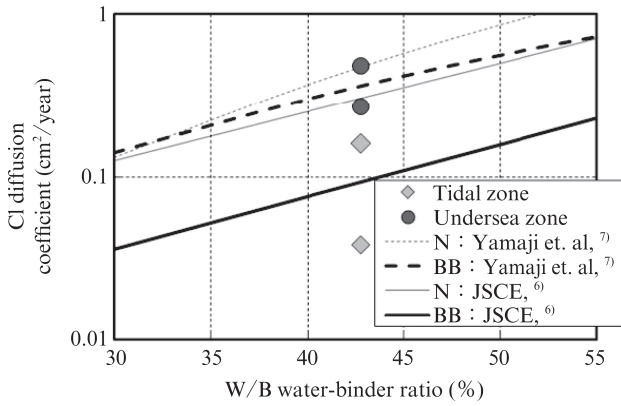


図5 干満帯および海中曝露材の塩分拡散係数

Fig. 5 Cl diffusion coefficient of samples at tidal zone and undersea zone

した結果を図5に示す。Nは普通ポルトランドセメント（以下N）を用いたコンクリート，BBは高炉セメント（以下BB）を用いたコンクリートを表し，土木学会の式<sup>6)</sup>及び山路の提案式<sup>7)</sup>を示した。供試体の拡散係数は干満帯ではBB使用コンクリートと同等以下であり，海中ではN使用コンクリートとBB使用コンクリートの中間程度と言える。海中における拡散係数がBB使用コンクリートと比べやや大きかったのは，単位水量が普通コンクリートに比べ大きかった影響が考えられる。また後述のXRDでは未反応のフライアッシュが確認されており，供試体の水結合材比を過少評価している影響が考えられる。

### 3.4 中性化

干満帯における中性化深さを調査した。表2に測定結果詳細を示す。中性化深さは平均で2.5 mmであった。続いて(2)式をもとに中性化速度係数を計算した。干満帯における中性化速度係数は0.81 mm/√年と計算された。

$$L = a \sqrt{t} \dots\dots\dots (2)$$

- L: 中性化深さ (mm)
- a: 中性化速度係数 (mm/√年)
- t: 経過時間 (年)

中性化速度係数を普通コンクリートと比較するため，(3)式で表される有効水結合材比<sup>8)</sup>を計算した。ここでアルカリ性分という観点から，消石灰の係数はポルトランドセメントと同等以上と仮定し1と設定した。この仮定に基づき，石灰ダストの係数は消石灰含有率 (wt%) から0.5とした。

$$W/B^* = W / (C_p + k \cdot A_d) \dots\dots\dots (3)$$

W: 単位体積あたりの水の質量

表2 干満帯曝露材の中性化深さ

Table 2 Neutralization depth of a sample at tidal zone

Number of measurements	Neutralization depth (mm)			Neutralization rate coefficient (mm/√year)
	Min	Max	Ave	
42	0.0	5.5	2.5	0.81

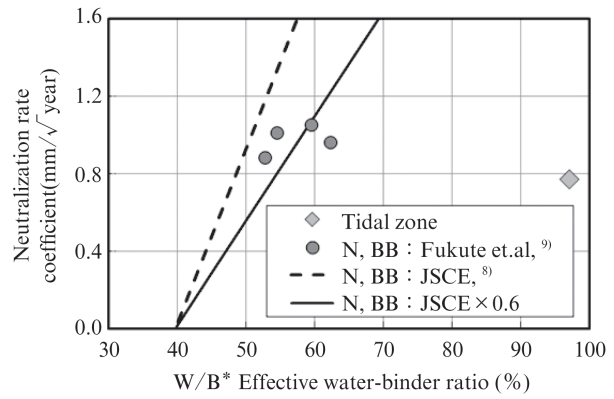


図6 干満帯曝露材の中性化速度係数

Fig. 6 Neutralization rate coefficient of a sample at tidal zone

- B\*: 単位体積あたりの有効結合材の質量
- C<sub>p</sub>: 単位体積あたりのポルトランドセメント質量
- A<sub>d</sub>: 単位体積あたりの混和材の質量
- k: 混和材により決まる係数
- フライアッシュ: k=0, 高炉スラグ微粉末: k=0.7
- 消石灰: k=1.0, 石灰ダスト: k=0.5

有効水結合材比を横軸として中性化速度係数を整理した結果を図6に示す。福手らは干満帯に種々のコンクリートを20年間曝露させ調査した結果，中性化速度が陸上大気中に比べ小さくなることを報告している<sup>9)</sup>。これらの中性化速度係数のうち，水道水を使用したNおよびBB使用コンクリートの値を同図に示した。また土木学会の中性化速度係数式<sup>8)</sup>および同式に0.6を乗じた式も示した。福手らの指摘のとおり，干満帯に曝露させたコンクリートの中性化速度係数は陸上大気中で適用される土木学会式と比較して小さく，ばらつきはあるものの概ね0.6倍程度であることがわかる。同じく干満帯に曝露させた人工石の中性化速度係数はこれらと比較して小さく，中性化しにくいことがわかる。耐中性化をさらに高めるには，フライアッシュの代替として消石灰や石灰ダストを使用することなどが有効と考えられる。

### 3.5 細孔径分布

細孔径分布測定結果を表3に，各細孔径の容積を図7に示す。供試体の細孔径は0.05~0.1 μmより小さい領域が大部分を占めていた。コンクリート中の細孔は，主に0.05~0.1 μmより大きい毛細管空隙(水和物が析出可能な空間)と，



表3 干満帯および海中曝露材の細孔径分布測定結果

Table 3 Pore size measurement results of samples at tidal zone and undersea zone

Measurement item		Tidal zone		Undersea zone	
		0-10 mm	40-50 mm	0-10 mm	40-50 mm
Total pore volume	ml/g	0.156	0.178	0.128	0.136
Total pore specific surface	m <sup>2</sup> /g	65.9	57.6	50.7	46.3
Porosity	%	27.5	32.2	25.0	26.7

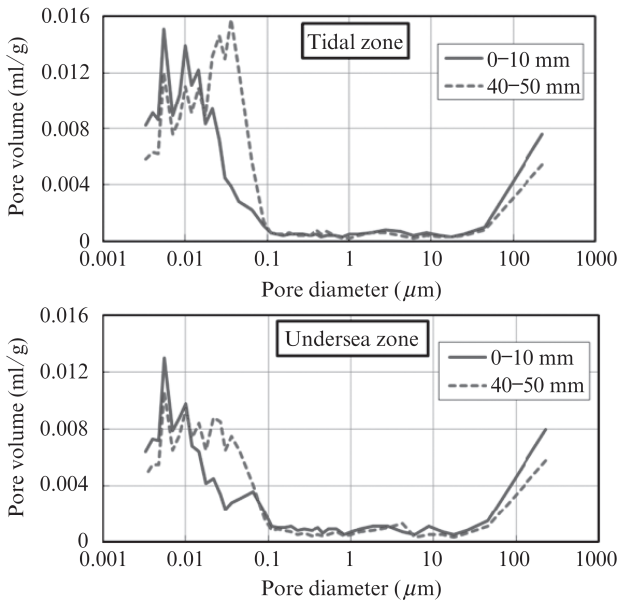


図7 干満帯および海中曝露材の細孔径分布

Fig. 7 Pore volume distribution of samples at tidal zone and undersea zone

0.05~0.1 μm より小さいゲル空隙（水和物が析出できない空間）に分類される<sup>10)</sup>。ポルトランドセメントに比べ高炉セメントを使用したコンクリートでは、材齢が経つにつれ毛細管空隙量が大きく減少し長期強度が増進することが報告されている<sup>11)</sup>。鉄鋼スラグ水和固化体の高炉スラグ微粉末の使用比率が高い特徴が、長期経過後の細孔構造の微細化や強度増進に影響したと推察される。

深さ別では、試料表面から深いほど0.02~0.1 μmの細孔が多く、全細孔容積、気孔率は大きい。中性化の影響が考えられる0-10 mmの領域において、干満帯の方が海中と比べて全細孔容積、全細孔比表面積ともに大きい。海中より干満帯において中性化が進み、水酸化カルシウムの溶脱によるポーラス化が進んだと推定される。

コンクリート内の細孔が水で遮蔽されている場合には、炭酸ガスの侵入が妨げられ中性化速度は小さい。一般に細孔が小径側なほど、降雨や海水等でコンクリート内部に浸入した水は蒸発し難く中性化しにくい。以上、細孔径分布の結果は、前述の耐中性化に優れる結果とも矛盾しなかった。

表4 干満帯および海中曝露材の鉱物相

Table 4 Mineral phase of samples at tidal and undersea zone

Mineral phase	Tidal zone		Undersea zone	
	0-10 mm	40-50 mm	0-10 mm	40-50 mm
Calcite: CaCO <sub>3</sub>	◎	◎	◎	◎
Vaterite: CaCO <sub>3</sub>	△	—	△	—
Friedel's salt: 3CaO (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) · CaCl <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	○	—	○	◎
Hydrotalcite: Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> ) · 4H <sub>2</sub> O	○	○	○	—
Calcium hydroxide: Ca (OH) <sub>2</sub>	—	○	—	◎
Hydroxyapatite: Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	○	○	○	○
Ettringite: 3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3CaSO <sub>4</sub> · 32H <sub>2</sub> O	○	○	○	○
Magnetite: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	○	△	○	○
Hematite: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	△	○	○
Akermanite: 2CaO · MgO · 2SiO <sub>2</sub>	○	○	○	○
Silicon dioxide: SiO <sub>2</sub>	◎	◎	◎	◎

※◎, ○, △, —: Maximum diffraction line  
◎: Over 5 000 counts, ○: 5 000~1 000 count  
△: Under 1 000 counts, —: No counts

### 3.6 粉末X線回折 (XRD)

粉末X線回折試験の結果を表4に示す。いずれの試料にもSを含むエトリングイトが確認された。結合材中には石膏を含んでいないことから、海水中の硫酸イオンの作用で生成したものと思われる。またSiO<sub>2</sub>は未反応のフライアッシュに起因すると思われる。またいずれの試料にも、25~35°付近になだらかな盛り上がり（ハロー）が認められ、非晶質の存在が示唆された。以下に曝露環境ごとの特徴を記す。

- 干満帯: 「40-50 mm」に認められる水酸化カルシウムは「0-10 mm」には認められない。「0-10 mm」では中性化によりカルサイトまたはバテライトに変化したと考えられる。「0-10 mm」には海水の影響により、Clを含む水和物であるフリーデル氏塩が検出された。
- 海中: 「0-10 mm」と「40-50 mm」いずれでもフリーデル氏塩が検出された。さらにその強度は、「40-50 mm」の方が強かった。これは塩分浸透が深部の「40-50 mm」まで進み、この深さまでClを含む水和物であるフリーデル氏塩が生成するとともに、表面側の「0-10 mm」からこのフリーデル氏塩が溶脱したためと考えられる。

### 3.7 元素分布

干満帯試料のEPMA面分析結果を図8に示す。Cl以外は酸化物形態に換算(%表示)している。Clは試料表面からほぼ平行に約30~40 mm深さまで浸入している。試料表面から1~3 mmの領域では、CaO, Clともに低くなっている。これはフリーデル氏塩の生成と溶脱によるものと思われる。

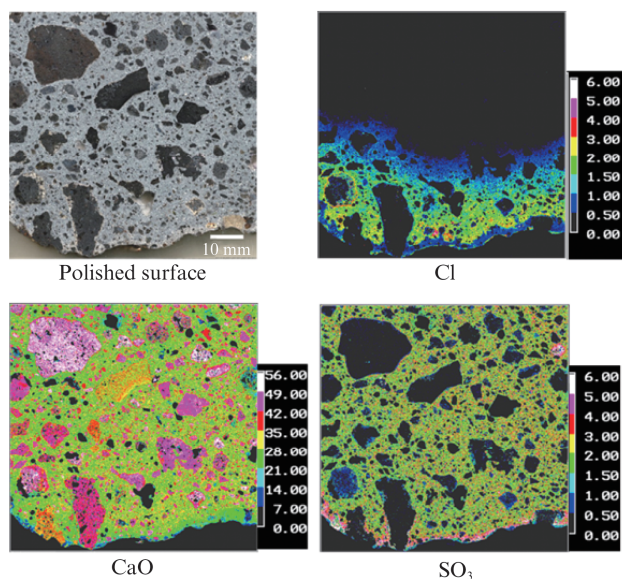


図 8 干満帯曝露材の元素分布

Fig. 8 Elemental distribution of a sample at tidal zone

SO<sub>3</sub>はマトリクス部の大部分で概ね一定であるが、これは高炉微粉末中のSをSO<sub>3</sub>として換算したためと考えられる。またSO<sub>3</sub>は最表面の濃褐色領域において低く、その内側の目視で白色に見える領域では高い。コンクリートの場合、中性化でエトリングが分解され、放出された硫酸イオンが濃度勾配により未炭酸化領域へ移動し、部分的にSO<sub>3</sub>の高濃度領域を形成する濃縮現象がしばしば認められる<sup>12)</sup>。X線回折では「0-10 mm」が「40-50 mm」よりも、中性化で生成したと思われる炭酸カルシウムが多く確認された。よって鉄鋼スラグ水和固化体においてもコンクリートと同様に、SO<sub>3</sub>の濃縮現象が進んだと考えられる。

#### 4. おわりに

海域に約10年間曝露させた鉄鋼スラグ水和固化体の諸特性を調査し以下の結果を得た。

- (1) 回収直後の海中曝露供試体の表面には、ゴカイやヒトデやカキやフジツボなど多数の生物の付着が確認された。
- (2) 圧縮強度は時間とともに上昇した。10年経過後では27~30 N/mm<sup>2</sup>であり、製造時の2倍以上であった。
- (3) 塩分浸透は干満帯より海中で進んだ。見かけの塩分拡散係数は干満帯では0.04~0.16 cm<sup>2</sup>/年であり高炉セメント使用コンクリートと同等以下、海中では0.3~0.5 cm<sup>2</sup>/年であり普通ポルトランドセメント使用コンクリートと高炉セメント使用コンクリートの中間程度であった。

- (4) 干満帯における平均中性化深さは2.5 mmであり、中性化速度係数は普通コンクリートと比較して小さかった。
- (5) 細孔径は小さく、耐中性化に優れる結果と矛盾しない。高炉スラグ微粉末の使用比率が高いことが、細孔構造の微細化や強度増進に影響したと推察される。
- (6) コンクリートと同様にフリーデル氏塩の生成と溶脱、及びSO<sub>3</sub>の内部への濃縮現象を確認した。
- (7) 鉄鋼スラグ水和固化体製人工石は生物付着性も良く、機械的特性も安定しており、海中用の石材等として安定的に利用可能なことが確認された。また塩分浸透、中性化、細孔径分布、生成鉱物相、および元素分布の調査結果からは、普通ポルトランドセメントや高炉セメントを使用した海洋コンクリートと同等以上の特性を示すことが確認された。

#### 参考文献

- 1) 松永久宏, 小菊史男, 高木正人, 谷敷多穂. 鉄鋼スラグを利用した環境に優しい固化体の開発. コンクリート工学. 2003, vol. 41, no. 4, p. 47-54.
- 2) 松永久宏, 谷敷多穂, 辻本和仁. 鉄鋼スラグから製造した環境にやさしい固化体「フェロフォーム®」. JFE技報. 2008, no. 19, p. 13-17.
- 3) 宇田川悦郎, 松永久宏. 鉄鋼スラグ水和固化体製人工石材「フロンティアロックTM」. JFE技報. 2008, no. 19, p. 18-22.
- 4) 追田恵三, 山根千学, 竹田宣典. 10年間海洋環境下に暴露した三成分系低発熱セメントを用いたコンクリートの性質. コンクリート工学年次論文集. 2003, vol. 25, no. 1, p. 707-712.
- 5) 山路 徹, Tarek Uddin Mohammed, 青山敏幸, 濱田秀則. 海洋コンクリートの耐久性に及ぼす暴露環境およびセメントの種類の影響. コンクリート工学年次論文集. 2001, vol. 23, no. 2, p. 577-582.
- 6) 土木学会. 2012年制定 コンクリート標準示方書 [設計編]. 2012, p. 148-155.
- 7) 山路 徹. 海洋に位置するコンクリート構造物の耐久性性能照査手法に関する研究. 港湾空港技術研究所資料. 2011, no. 1232, p. 85-95.
- 8) 土木学会. 2012年制定 コンクリート標準示方書 [設計編]. 土木学会. 2012, p. 147-148.
- 9) 福手 勤, 濱田秀則, 山本邦夫. 海洋環境に20年間暴露されたコンクリートの耐久性に関する研究. 土木学会論文集. 1992, vol. 16, no. 442, p. 43-52.
- 10) 半井健一郎, 石田哲也, 岸 利治, 前川宏一. セメント硬化体組織構造の温度依存性に基づく熱力学連成解析の高度化. 土木学会論文集. 2005, vol. 69, no. 802, p. 61-78.
- 11) 佐川孝広, 石田哲也, Yao Luan, 名和豊春. 高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性. 土木学会論文集. 2010, vol. 66, no. 3, p. 311-324.
- 12) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至. 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物. 硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮. コンクリート工学論文集. 1990, vol. 1, no. 2, p. 69-82.



井上陽太郎



松永 久宏



渡辺 圭児