

論文 電気炉酸化スラグを使用したコンクリートの物理・化学的安定性

山戸 博晃^{*1}・野口 陽輔^{*2}・参納 千夏男^{*3}・鳥居 和之^{*4}

要旨:わが国で産出する電気炉酸化スラグの化学成分及び鉱物組成の特徴を調べるとともに,骨材のアルカリシリカ反応性を化学法及びモルタルバー法により検討した。その結果,電気炉酸化スラグのシリカ分はカルシウムシリケート相の形態で含有されており,骨材のアルカリシリカ反応が生じる可能性がないことを確認した。また,電気炉酸化スラグを使用したコンクリートの長期安定性を促進環境条件下で調べた結果,軽微なポップアウトを発生するものがあったが,コンクリートのひび割れなどの劣化は観察されなかった。

キーワード:電気炉酸化スラグ,骨材,鉱物組成,アルカリシリカ反応性,耐久性

1.はじめに

電気炉スラグは,鉄スクラップを溶解して,粗鋼を生産する際の副産物であり,年間約 350 万トンが生産されている。電気炉スラグの中で,還元スラグは遊離石灰(f-CaO)や遊離マグネシア(f-MgO)を含有しており,コンクリート用骨材としての利用が困難であるとされている¹⁾。それに対して,年間約 200 万トンの生産量がある酸化スラグは,膨張崩壊性をもつ鉱物がほとんど含まれていないとされており,平成 15 年 3 月に土木学会の設計・施工指針(案)が刊行され,コンクリート用細骨材としての利用が期待されている²⁾。電気炉酸化スラグのコンクリート用細骨材としての利用に関しては,天然骨材の粒度調整用や密度が大きいという特徴を活かしたコンクリートブロックなどへの用途が期待されており,フレッシュコンクリート及び硬化コンクリートの性状に及ぼす電気炉酸化スラグの影響が検討されてきた。一方,電気炉酸化スラグの化学成分及び鉱物組成は生産工場毎に変動することが知られており,電気炉酸化スラグに含有される各種鉱物の水和反応性状とそれらがコンクリートの長期的安定性に及ぼす影響に

関しては不明な点が多くある^{3),4)}。

本研究は,わが国で産出する代表的な電気炉酸化スラグ(以下スラグ砂略記)の化学成分及び鉱物組成の特徴を調べるとともに,スラグ砂自身のアルカリシリカ反応性とスラグ砂を使用したコンクリートの水和反応性状及び長期安定性について実験的に検討したものである。

2.実験概要

スラグ砂は全国各地の製鋼工場から集めたものの中で塩基度の相違する 4 種類のものを選定した。スラグ砂は徐冷滓を破碎処理したものであり,コンクリート用細骨材の規格を満足するように粒度調整(5mm 以下)及び磨砕処理がなされている。コンクリートの長期安定性試験に使用したセメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.16g/cm³,粉末度:3330cm²/g)であり,スラグ砂の比較に用いた細・粗骨材は石川県手取川産川砂(密度:2.57g/cm³,吸水率:1.8%)及び川砂利(骨材最大寸法:20mm,密度:2.62g/cm³,吸水率:1.6%)である。

試験項目は,骨材の物理的性質(粒子の形状,密度,吸水率,単位容積質量など),モルタルの

*1 金沢大学 工学部土木建設工学科 技術官(正会員)

*2 金沢大学大学院 自然科学研究科

*3 北陸電力(株) 志賀原子力発電所

*4 金沢大学 自然科学研究科社会基盤工学専攻 教授 工博(正会員)

表 - 1 スラグ砂の化学成分 (Wt%)

スラグ	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	f-CaO	f-MgO	m-Fe	塩基度
A	36.13	19.60	9.58	17.55	7.23	6.20	2.78	0.35	0.1200	0.0028	0.06	2.70
B	23.07	22.31	14.53	21.64	7.18	6.55	3.49	0.20	0.0460	0.0024	1.35	2.01
C	22.57	22.69	21.72	15.64	6.58	7.19	2.52	0.08	0.0270	ND	0.99	2.24
D	23.15	21.67	5.25	34.09	4.68	7.14	2.84	0.57	0.0600	0.0035	0.14	1.53

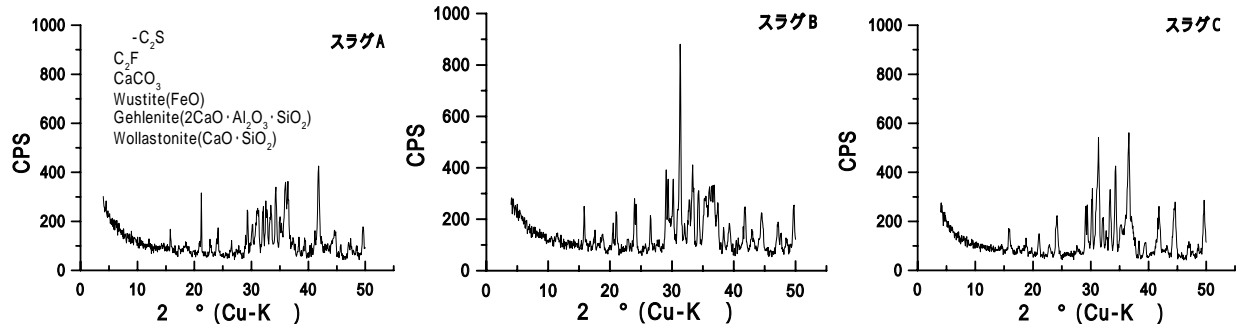


図 - 1 スラグ砂の X 線回折図

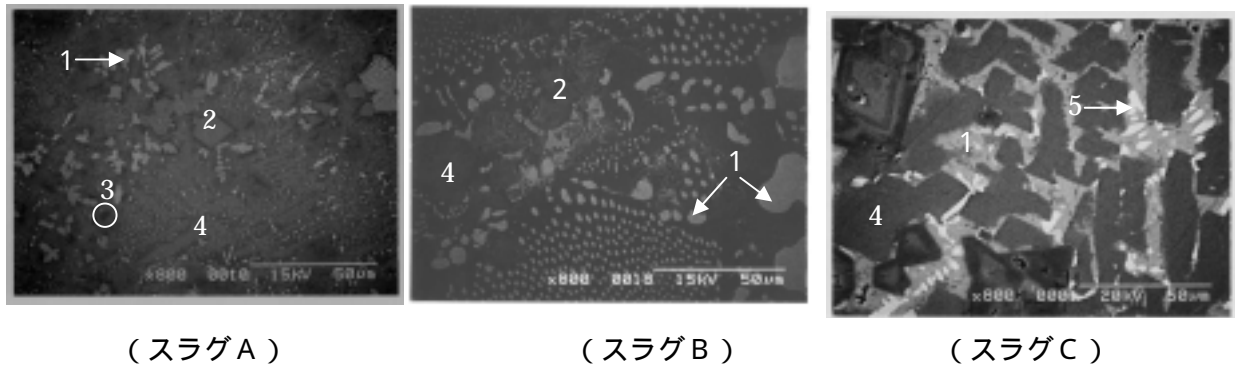
強さ試験，骨材のアルカリシリカ反応性試験，コンクリートの長期安定性試験，などである。セメントの強さ試験（JIS R 5201）は，置換率 100%及び置換率 50%のセメントモルタル試験体を作製して，所定の材齢（7日，14日，28日及び91日）にてモルタル試験体の圧縮強度及び曲げ強度を測定した。また，スラグ砂の化学成分及び鉱物組成に関して，湿式化学成分分析及び蛍光 X 線回折分析により化学成分を測定するとともに，粉末 X 線回折分析 (XRD, Cu-K α , Ni-フィルター) 及び示差走査熱量分析 (DSC, 常温 ~ 1000) により結晶相の鉱物組成を同定した。同時に，スラグ骨材の鏡面研磨試料（粒子径: 1 ~ 2mm）を作製して，走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析との組み合わせによる分析 (SEM-EDX) を二次電子画像及び反射電子画像にて実施し，スラグ粒子の鉱物相及びガラス相の含有形態を調べた。さらに，スラグ砂のアルカリシリカ反応性は，化学法 (JIS A 1145-2001) 及びモルタルバー法 (JIS A 1146-2001) を実施するとともに，過酷な条件での試験法である促進モルタルバー法 (ASTM C 1260, 温度 80 の 1N・NaOH 溶液へ浸漬) 及びデンマーク法 (温度 50 の飽和 NaCl 溶液への浸漬) も実

施した。一方，コンクリートの長期安定性に関しては，コンクリートの水セメント比及び細骨材率を 60%及び 45%と一定にした，コンクリート試験体（75mm × 75mm × 400mm）を作製し，脱型後 1 週間の水中養生を行った後に，湿潤（温度 40 ，湿度 100%），乾湿繰り返し（温度 40 ，乾燥 3 日（湿度 50%）及び湿潤 4 日（湿度 100%）の繰り返し）及び屋外暴露（金沢大学工学部構内）の 3 種類の環境下に 1 年間暴露し，質量変化，長さ変化及び動弾性係数の変化を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 スラグ砂の化学成分及び鉱物組成

スラグ砂の化学成分を表 - 1 に示す。スラグ砂の塩基度は 1.53 ~ 2.70 の範囲にあり，主要成分は酸化鉄，酸化カルシウム，酸化アルミニウム及び二酸化珪素である。スラグ砂の化学成分は，製鋼工場により相違があるが，いずれのスラグ砂も膨張崩壊性の原因となる遊離石灰及び遊離マグネシアの含有量が少ないことが確認された。スラグ砂の粉末 X 線回折図を図 - 1 に示す。スラグ砂には，結晶鉱物相として β -C₂S 相，C₂F 相，ウスタイト相及びゲーレンナイト相が存在しており，それら以外の鉱物相として，スラ



(スラグA) (スラグB) (スラグC)
 点1: ウスタイト相, 点2: クロム含有相, 点3: C₂S相, 点4: シリカ含有相, 点5: 金属鉄相
 写真 - 1 鏡面研磨したスラグ砂のSEM-EDXの結果(反射電子像)

表 - 2 スラグ骨材の物理的性質

スラグ	表乾密度 (g/cm ³)	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	単位容積質量 (kg/l)	実績率 (%)	粒形判定実績率 (%)	粗粒率
A	3.52	3.48	1.2	2.10	60.3	53.9	3.12
B	3.47	3.43	1.0	2.22	64.7	53.4	3.03
C	3.44	3.41	0.8	2.26	66.3	53.9	2.78
D	3.68	3.65	0.8	2.36	64.6	53.6	2.71

スラグA, B及びCには炭酸カルシウム(カルサイト)相が,スラグB及びCにはC₃A相が含まれていた。スラグ砂の鉱物相の構成比率はスラグの種類により大きく相違した。また,化学成分分析の結果と同様に, X線回折分析でも f-CaO相及び f-MgO相は同定されず, ガラス相の存在を示す halo (2θ = 20° ~ 40°) は明瞭ではなかった^{3), 4)}。

鏡面研磨したスラグ砂のSEM-EDXの結果(反射電子像)を写真-1に示す。SEM-EDXによる点分析の結果より, シリカ及びアルミナ分を含むマトリックス中にウスタイト相(明灰色)及びβ-C₂S相(暗灰色, 球形)が存在していた。いずれのスラグ砂も基本的な鉱物組成はほぼ同じであるが, 冷却速度や化学成分の影響で鉱物相の粒子径や含有形態が相違していた。また, スラグ砂にはクロム含有相や金属鉄相も析出していた。鉱物相の中には, アルカリ分を多く含むものも存在した。鏡面研磨試料でも遊離石灰及び遊離マグネシアの粒子は確認されず, 電気炉酸化スラグ中には従来から懸念されている不安定鉱物(遊離石灰, 遊離マグネシア及び

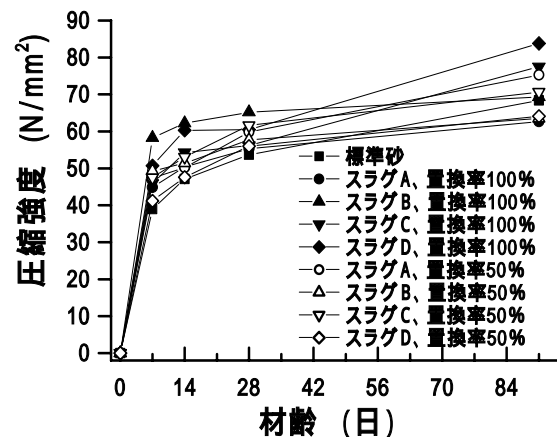


図 - 2 スラグ砂を使用したモルタルの圧縮強度試験の結果

有機不純物)はほとんど含まれていないことが判明した。しかし, セメント硬化体中で水和反応性をもつ鉱物(β-C₂S相, C₂F相及びC₃A相)が存在するので, これらの鉱物のコンクリート中での長期にわたる水和反応時の安定性が問題であると考えられた。

3.2 スラグ砂の物理的性質とモルタルの強度性状

スラグ骨材の物理的性質を表-2に示す。スラグ骨材の密度は3.44~3.68と川砂と比較して

表 - 3 電気炉酸化スラグのアルカリシリカ反応性試験の結果

スラグ	化学法 (JIS A 1145)			JIS A 1146 ^{*1}		ASTM C 1260 ^{*2}		デンマーク法 ^{*3}	
	Sc(mmol/l)	Rc(mmol/l)	判定	膨張量(%)	判定	膨張量(%)	判定	膨張量(%)	判定
A	0	23	無害	0.045	無害	0.014	無害	0.051	無害
B	13	72	無害	0.038	無害	0.018	無害	0.048	無害
C	7	34	無害	0.039	無害	-0.008	無害	0.035	無害
D	15	24	無害	0.032	無害	-0.003	無害	0.030	無害

*1 6ヶ月材齢,0.1%以上「無害でない」,0.1%未満「無害」

*2 浸漬14日材齢,0.2%以上「有害」,0.2~0.1%「不明確」,0.1%未満「無害」

*3 浸漬3ヶ月材齢,0.4%以上「有害」,0.4~0.1%「不明確」,0.1%未満「無害」

大きく、吸水率は1%程度と小さかった。それら以外の物理的性質の項目はすべて細骨材の規格を満足していた。スラグ砂を使用したモルタルの圧縮強度試験の結果を図-2に示す。スラグ砂を使用したモルタルは、スラグ砂置換率100%のものは置換率50%のものよりも圧縮強度が大きくなった。また、スラグ砂C及びDを使用したモルタルは標準砂を使用したモルタルよりも材齢にともなう強度の発現が顕著であった。X線回折結果より、スラグ砂の β - C_2S 相の含有量に違いがあることから判断して、スラグ微粉末中の β - C_2S 相の水和反応により、水硬性が発揮されたものと推察された。同様な強度発現の傾向は曲げ強度試験の結果でも認められた。

3.3 スラグ砂のアルカリシリカ反応性

スラグ砂のアルカリシリカ反応性に関する試験の結果を表-3に示す。化学法(JIS A 1145-2001)では、いずれのスラグもアルカリ濃度の減少量及び溶解シリカ量ともに非常小さく、「無害」と判定された。この結果は、スラグ砂には反応性を示すシリカ鉱物やガラス相がほとんど含まれていないことを示している。また、促進モルタルバー法(ASTM C 1260)における厳しい条件下(温度80の1N・NaOH溶液への浸漬)でも材齢1カ月以内に膨張を示すスラグ砂は存在せず、いずれのスラグも「無害」と判定された。同様な判定結果は、モルタルバー法(JIS A 1146-2001)及びデンマーク法(温度50の飽和NaCl溶液に浸漬)での長期にわたる促進養生試験でも確認された。また、酢酸ウラニル蛍光法により試験終了後のモルタル破断面を



写真 - 2 モルタルの破断面のSEM像

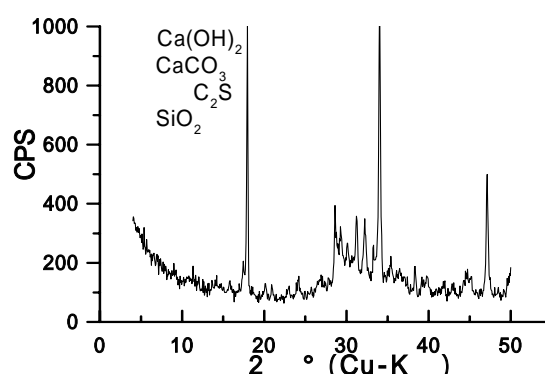


図-3 モルタル破断部分のX線回折分析結果
観察した結果でも、ASRゲルの呈色反応が観察されなかった。このことより、電気炉酸化スラグ砂はフェロニッケルスラグ細骨材と異なり骨材のアルカリシリカ反応性がないものと評価された⁵⁾。

一方、促進モルタルバー法(ASTM C 1260)を実施したスラグ砂Bのモルタル試験体は、材齢14日にて試験体3本のすべてにポップアウトが発生し、その後の浸漬中に試験体中央部で破断した。モルタルの破断部分のSEM-EDXによる観察結果及び粉末X線回折分析結果を写真-

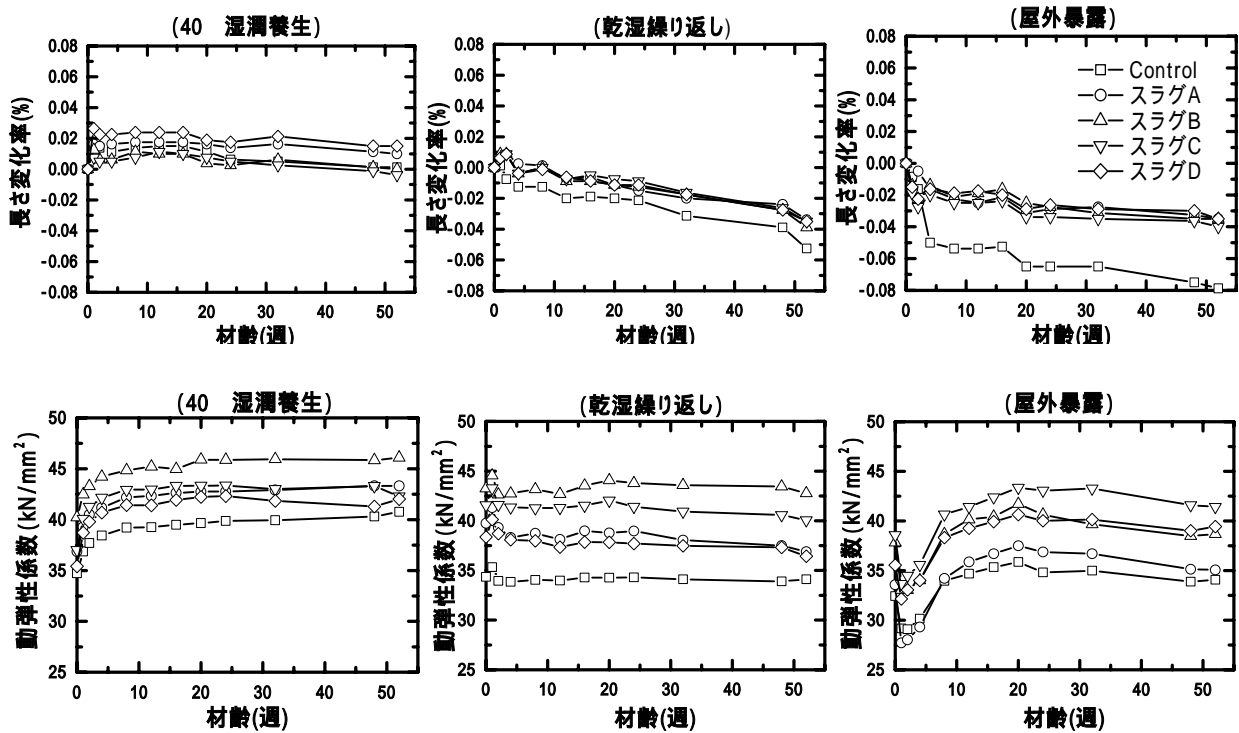


図 - 4 スラグ砂を使用したコンクリートの長さ変化率及び動弾性係数の変化

2 及び図 - 3 に示す。モルタルの破断箇所には大きく発達した六角板状の結晶が多数存在しており、EDX による分析の結果よりこれらの結晶は水酸化カルシウムであると判明した。また、X 線回折分析でも水酸化カルシウム及び炭酸カルシウムの大きなピークが認められた。これらの分析結果より、温度 80 の 1N・NaOH 溶液浸漬養生条件下では、モルタル硬化体中でスラグ砂内部の β - C_2S 相の水和反応が活発になり、骨材粒子表面に水酸化カルシウムの結晶がカードハウス状に生成し、硬化体組織を押し上げた結果、局所的な膨張破壊（ポップアウト）が生じたものと推測された。一方、 β - C_2S 相以外の鉱物相は過酷な養生条件にかかわらず安定であると判断された。しかし、実際の環境下にてこのような劣化がコンクリートに生じるかは不明である。

3.4 スラグ砂を使用したコンクリートの長期安定性

電気炉酸化スラグの β - C_2S 相や C_2F 相には水和反応性が高いものもあり、コンクリートの膨張劣化の可能性が考えられる。そのため、スラ

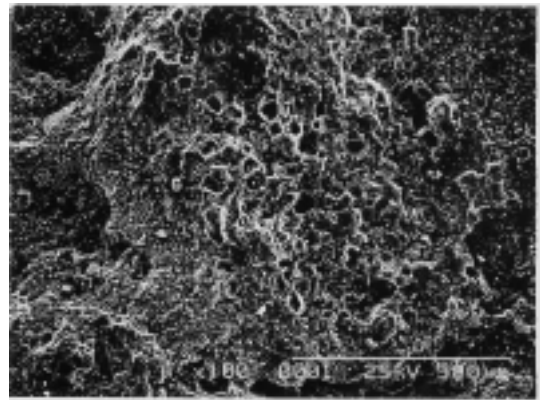


写真 - 3 ポップアウト部分の SEM 像
スラグ砂を細骨材として用いたコンクリートの長期安定性を各種暴露条件下にて検討した。

スラグ砂を使用したコンクリートの 3 種類の暴露環境条件下における長さ変化率及び動弾性係数の変化を図 - 4 に示す。乾湿繰り返し環境下及び屋外暴露環境下ではいずれのコンクリート試験体も水分の逸散の影響で若干収縮した。スラグ砂を使用したコンクリートは川砂及び川砂利を使用したものと比較して収縮量が大きく低減されていた。これは、硬質かつ緻密なスラグ砂がセメントペースト部分の収縮を拘束する効果によるものである。一方、湿潤養生環境下

ではいずれの試験体も若干膨張する傾向を示したが、川砂及び川砂利を使用したものとの間に大きな相違は認められなかった。一方、スラグ砂を使用したコンクリートは材齢 8 ヶ月にてスラグ A 及び B を使用したコンクリートの表面部に 1~2mm の軽微なポップアウトが発生し、それらの周囲には白色の生成物が観察された。そのため、ポップアウト部分の SEM-EDX による分析を実施した。ポップアウト部分(写真 - 3 参照)には、顆粒状の結晶が多数生成しており、これらの結晶は炭酸カルシウム(カルサイト)であると同定された。当初、ポップアウトの原因の一つとして炉材(レンガ)の混入が懸念されたが、今回のスラグには炉材混入の痕跡は認められなかった。スラグ砂の遊離石灰や遊離マグネシアの含有量は少なく、通常は問題がないとされているが、粒子の中にはそれらの鉱物が比較的多く混在しているものもあり、それらが水和反応した可能性があった。また、スラグ砂中の β - C_2S 相の水和反応が表面部で生じた可能性もあった。しかし、コンクリート内部では劣化の形跡は確認されず、コンクリート自体は健全であると判断された。

コンクリートの動弾性係数は、湿潤養生及び屋外暴露環境下では水和反応が継続されているので、暴露期間の増加とともに増大する傾向にあった。それに対して、乾湿繰り返し環境下では水分の供給が抑制されるので、コンクリートの動弾性係数には大きな変化が認められなかった。また、ポップアウトが発生した、スラグ A 及び B を使用したコンクリートでもコンクリートの動弾性係数には変化が認められなかった。

4.まとめ

全国各地の製鋼工場から採取した、4 種類のスラグ砂の物理・化学的安定性を実験的に検討した。その結果、スラグ砂は製鋼工場及び冷却方法の違いにより、化学成分及び鉱物組成が大きく相違していた。鉱物相にはクロム含有相及び金属鉄相、アルカリ分を多く含むものも存在

したが、コンクリートの膨張破壊の原因となる遊離石灰及び遊離マグネシアの含有量は少なかった。また、スラグ粒子中のシリカ分はカルシウムシリケート相の形態で含有されており、骨材のアルカリシリカ反応性が発生する可能性はほとんどないと判定された。一方、温度 80 の 1N・NaOH 溶液浸漬の厳しい養生条件下では、 β - C_2S 相の水和反応により、ポップアウトをとともう局所的な膨張破壊が生じたが、 β - C_2S 相の量と劣化の程度には明確な関係が得られなかった。一方、スラグ砂を用いたコンクリートによる長期安定性を検討したが、促進環境条件下では、表面部分に軽微なポップアウトが発生するものもあったが、ひび割れなどの劣化は認められず、促進環境下でもコンクリート自体は健全であると確認された。

謝辞：本研究は、土木学会・電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの設計・施工指針(案)の作成部会の中で実施したものであり、関係各位に感謝いたします。

参考文献：

- 1) 川村満紀，鳥居和之，二町宣洋：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.136-139，1983
- 2) 土木学会：電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの設計・施工指針(案)，コンクリートライブラリー，No.110，2003
- 3) 森野奎二，淵上榮治，服部裕治：電気炉酸化スラグのコンクリート用骨材としての適用性について，セメント・コンクリート論文集，No.48，pp.332-337，1994
- 4) 森野奎二，淵上榮治，服部裕治：冷却方法の異なる各種電気炉酸化スラグのコンクリート用骨材としての適用性，セメント・コンクリート論文集，No.49，pp.138-143.1995
- 5) 土木学会：フェロニッケルスラグ細骨材を用いたコンクリートの施工指針，コンクリートライブラリー，No. 91，1998