# 論文 シリコマンガンスラグのコンクリート用細骨材への適用性に関する 基礎的研究

水越 睦視\*1・林 和彦\*2・鈴木 麻里子\*3・足立 優斗4

要旨:マンガン系合金鉄工場において発生する産業副産物であるシリコマンガンスラグ(以下, MNS)をコンクリート用細骨材として使用することを目的とし、砕砂を細骨材に用いた普通コンクリートとの比較で、フレッシュ・硬化コンクリートの試験を実施した。その結果、細骨材全量を MNS としたコンクリート(以下, MNS100)のフレッシュ・圧縮強度特性、中性化、長さ変化は、普通コンクリートと同等であることがわかった。ただし、MNS100の凍結融解抵抗性は、凍結融解作用を受けるまでの水中養生期間が 28 日の場合は良好であるが、水中養生期間を7日に短縮した場合は、普通コンクリートよりも劣るため留意する必要がある。

キーワード:シリコマンガンスラグ、細骨材、ブリーディング、圧縮強度、凍結融解抵抗性

#### 1. はじめに

近年, 資源の枯渇, 天然骨材の採取禁止などにより, コンクリート用細骨材を取り巻く情勢は非常に厳しくな ってきている。細骨材として海砂を使用してきた瀬戸内 海沿岸でも、海砂の採取が禁止され、砕砂の使用が増加 している。自然環境の保全を考えると、砕砂のみに依存 せず、産業副産物を代替骨材として再利用することも考 えていく必要がある 1)。四国地方では徳島県内でマンガ ン(以下, Mn)系合金鉄の精錬時に発生する副産物であ るシリコマンガンスラグ(以下, MNS)が年間約 10 万 トン発生している。現在, MNS の主な使用用途はケイカ ル(珪酸石灰)肥料や路盤材料である。しかし、銅スラ グ(以下, CUS)よりも密度が小さいことから, CUSを 用いたコンクリートで問題となる材料分離やブリーディ ング量の増大は軽減されることが予想できる 2)。したが って、CUSよりも高い混合率でコンクリート用細骨材と して MNS を利用できる可能性があり、効率的に産業副 産物を有効利用することが期待できる。

そこで、本研究では、MNSのコンクリート用細骨材としての有効利用を目的にコンクリートのフレッシュ特性、強度特性、耐久性を明らかにするための各種試験を実施した。

# 2. シリコマンガンスラグ細骨材の製造過程

MNS はコークスと Mn 鉱石を電気炉に入れ、Mn 系合金鉄の製錬で発生するスラグを二次精錬した際に発生する副産物である。電気炉における製造過程の模式図を図ー1 に示す。主な原料である Mn 鉱石と鉱石中の酸素を取り除くための還元剤であるコークスを電気炉に投入し、超高温で溶かして製錬することにより、フェロマンガン

スラグと高炭素フェロ Mn (メタル) が発生する。このフェロマンガンスラグから取鍋精錬によりシリコマンガンを製造した際に発生するのが MNS である。MNS は粉砕されずそのまま使用されるものもある。細骨材として使用する MNS は, MNS を徐冷し,ジョークラッシャーで粗めに粉砕してハンマーミルで微粉砕した後にふるい分け・粒度調節を行うことにより製造される。MNS は他の産業副産物である CUS などと異なり,日本工業規格にコンクリート用細骨材として規格化されていない副産物である。このため、コンクリートの配合試験を行い、MNSの混合率(細骨材の全容積に対する MNS の容積百分率,以下, MNS 混合率)を決定する必要がある。

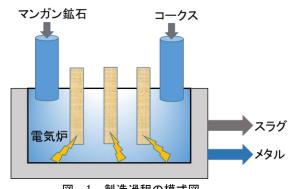


図-1 製造過程の模式図

## 3. 実験概要

# 3.1 実験のフロー

ステップ1として, MNS 混合率を決定するための配合 試験を実施し,フレッシュ特性,圧縮強度特性,凍結融 解抵抗性の検討を行った。次のステップ2では,ステップ1で決定した MNS 混合率の配合にて,フレッシュ特 性,圧縮強度特性,乾燥収縮,中性化について検討した。

- \*1 神戸市立工業高等専門学校 都市工学科教授 博(工) (正会員)
- \*2 香川高等専門学校 建設環境工学科准教授 博(工) (正会員)
- \*3 神戸大学 農学部食料環境システム学科特命助教 博(農) (正会員)
- \*4 香川高等専門学校 専攻科

#### 3.2 使用材料

使用材料を表-1に、MNSの粒度分布を砕砂と合わせて図-2に示す。MNS は安山岩砕砂に比べて F.M.に大きな差異はないが、若干 0.3mm 以下の微粒分が多く、密度は 12%大きく、吸水率は約 43%小さい。MNS の外観は砕砂と大差はなく、実積率は 64.6%である。MNS の JIS K 0102 に準じた第二種特定有害物質の計量を行った結果、含有量は全ての物質で土壌汚染対策法の基準値を満足した。しかし、溶出量において、ほう素およびその化合物のみが、基準値 1 (mg/l) に対して最大 1.63 (mg/l) と基準値を超える結果となった。この結果は MNS 単体の場合であるため、コンクリート 1m³で考えると、基準値は1000 (mg/l) となる。コンクリート 1m³ 中の MNS の細骨材としての使用量は MNS 混合率 100%で 830kg/m³程度であるためコンクリート 1m³の MNS の容積は最大で、

 $830 \text{kg/m}^3 / 2.91 \text{g/cm}^3 / 1000 = 0.285 \text{m}^3$ 

となる。したがって、コンクリート  $1m^3$  おける MNS からのほう素およびその化合物の溶出量は、

 $1.63~{
m mg/l} \times 1000 \times 0.285{
m m}^3$ = $464.5{
m mg/m}^3$  <  $1000{
m mg/m}^3$  となり、MNS を細骨材として全量使用しても、平均的な

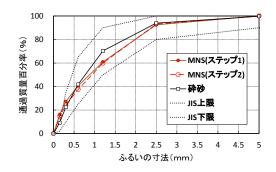


図-2 MNS 細骨材の粒度分布

溶出量で考えると,環境基準値以下となると考えられる。 3.3 コンクリートの配合

ステップ 1 およびステップ 2 におけるコンクリートの示方配合を各々表-2,表-3 に示す。ステップ 1 では MNS 混合率 30%において  $10\pm 2$ cm,空気量  $4.5\pm 1.5\%$ が得られる配合を決定し,その他の MNS 混合率については AE 剤により空気量のみ  $4.5\pm 1.5\%$ に調整し,MNS 混合率とスランプの関係を把握することとした。ただし,凍結融解試験のみ表-2 中の MNS 100 の AE 剤量を  $C\times 0.003\%$ として空気量 5.4%に加えて 3.4%の供試体を追加

使用材料		物性等						
セメント (C)		普通ポルトランドセメント 密度 3.15g/cm <sup>3</sup>						
砕砂 (S)		安山岩砕石 表乾密度 2.60g/cm³ F.M. 2.63 吸水率 1.74%						
シリコマンガンスラグ (MNS)		ステップ1:表乾密度 2.91g/cm³ F.M. 2.63 吸水率 0.97%						
		ステップ2:表乾密度 2.91g/cm³ F.M. 2.71 吸水率 1.02%						
	粗骨材(G)	表乾密度 2.61g/cm <sup>3</sup> F.M. 6.64 吸水率1.97% 最大寸法 20mm						
混和剤	AE減水剤	ポリカルボン酸系						
	AE剤	変性アルキルカルボン酸化合物系						

表一1 使用材料

表-2 コンクリートの示方配合(ステップ1)

配合名	MNS混合率	W/C	s/a		単位量(kg/m³)					C×(%)	
HC LI 'LI	(%)	(%)	(%)	W	С	MNS	S(砕砂)	G	AE減水剤	AE剤	
MNS30	30					249	519	1028		0.006	
MNS50	50					415	371	1081		0.003	
MNS70	70	55	42	175	318	581	222	975	0.3	0.003	
MNS100	100					830	_	1028		0.006	
N	0					-	741	1028		0.003	

表-3 コンクリートの示方配合(ステップ2)

配合名	MNS混合率	W/C	s/a	単位量(kg/m³)					C×(%)	
HO 11 11	(%)	(%)	(%)	W	С	MNS	S(砕砂)	G	AE減水剤	AE剤
MNS-50	100	50	41	175	350	798	_	1030	0.3	0.006
N-50	0					_	713			0.003
MNS-55	100	55	42		318	830	_	1028		0.003
N-55	0					_	741			0.002
MNS-60	100	60	43		292	860	_	1023		0.006
N-60	0					_	769			0.003

した。ステップ 2 では、ステップ 1 の試験結果から、MNS を混合率 100%で使用した場合について、スランプを  $12\pm 2$ cm、空気量  $4.5\pm 1.5\%$ の範囲に収まるよう配合を決定した。 コンクリートの練上り温度は  $20\pm 2$ Cとした。

#### 3.4 試験項目および試験方法

試験項目および試験方法を表-4 に示す。コンクリートの練混ぜには、二軸強制練りミキサを用い、セメント、細骨材、粗骨材を投入し、30 秒間の空練りを行った後、水と混和剤を投入し、90 秒間の本練りを行い、コンクリートを排出した。

試験項目 試験方法 スランプ JIS A 1101 空気量 JIS A 1128 ブリ<u>ーディング</u> JIS A 1123 <u>凝結時間</u> JIS A 1147 圧縮強度 JIS A 1108 静弾性係数 JIS A 1149 JIS A 1148(A法) 凍結融解 中性化 JISA 1153(促進中性化試験法 長さ変化 JISA 1129-3(ダイヤルゲ

表-4 試験項目および方法

## 4. 実験結果および考察 (ステップ1)

## 4.1 スランプおよび空気量

MNS 混合率とスランプおよび空気量の関係を図-3に示す。MNS 混合率の増加に伴い空気量が大きくなり、これに連動してスランプも大きくなった。空気量が調整できれば、MNS 混合率が異なってもスランプの変化を小さくできるものと考えられる。ここで、MNS100 の空気量が大きいのは AE 剤量が C×0.006%であることが原因である。MNS70 の空気量が大きくなった原因は明確でないが、AE 剤量を適宜調整することにより空気量の調整は可能であると考えられる。

## 4.2 ブリーディングおよび凝結時間

スランプおよび空気量試験の結果、MNS 混合率を増加させても、練上り直後のコンクリートのスランプと空気量に大きな影響を与えることがなく、ワーカビリティーも良好であることが確認された。そこで、ブリーディング試験、凝結試験は、MNS100配合とN配合について実施した。ブリーディング量の経時変化を $\mathbf{2-4}$  示す。図より、MNS100のブリーディング量はNと同程度であるといえる。また、JASS5に規定されている水密コンクリートのブリーディング量の上限値  $0.3 \mathrm{cm}^3/\mathrm{cm}^2$ 以下  $^{3)}$ よりも小さい値であった。MNS100 および N の凝結時間の比較を $\mathbf{2-5}$  に示す。MNS100 の凝結始発時間および凝結終結時間は N と同程度であることがわかった。

#### 4.3 圧縮強度および静弾性係数

圧縮強度試験の結果を図-6に示す。MNS配合の圧縮

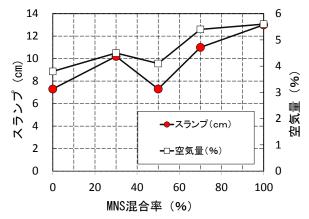


図-3 MNS 混合率とスランプおよび空気量の関係

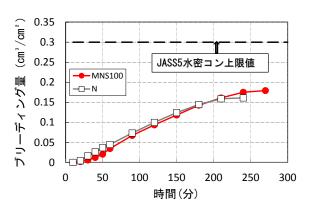


図-4 ブリーディング試験の結果

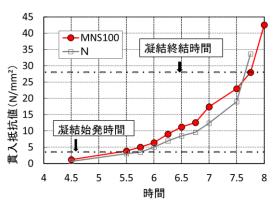


図-5 凝結試験の結果

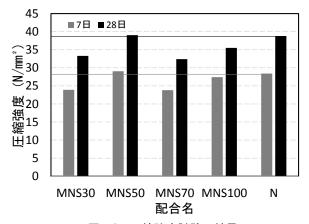


図-6 圧縮強度試験の結果

強度は、MNS50 は N と同等であり、空気量の影響を考慮すると MNS100(空気量 5.6%)でも N (空気量 3.8%)と同等と判断できる。MNS30 と MNS70 では、空気量の影響を考慮しても材齢 7 日、28 日ともに N よりも最大で約 4N/mm²程度小さくなった。MNS 混合率がコンクリートの充填性に影響を及ぼしたものと思われるが更なる検討が必要である。静弾性係数試験の結果を図ー7 に示す。MNS 配合の静弾性係数は MNS 混合率を増加させても N の静弾性係数とほとんど変わらない。

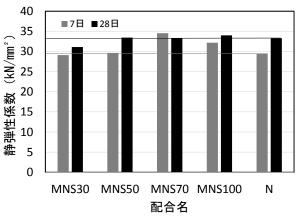


図-7 静弾性係数試験の結果

#### 4.4 凍結融解抵抗性

JIS A 1148 の水中凍結融解法(A 法)により凍結開始材 齢7日および28日で凍結融解試験を実施した。なお、 MNS100 では空気量 3.4%の供試体を追加し、空気量の影 響を検討した。相対動弾性係数の経時変化を図-8 に示 す。JIS A 1148 では、凍結融解 300 サイクル終了後の相 対動弾性係数が60%以上であれば、十分な凍結融解抵抗 性を有していると判断される。図-8より、凍結開始材 齢7日では、普通コンクリートであるNの相対動弾性係 数は 300 サイクル終了後も 85%を保持したのに対して, MNS100 では、空気量 3.4%のとき、120 サイクル後に相 対動弾性係数は急激に低下し、わずか 150 サイクルで 60%を下回った。空気量を 5.6%にすることで MNS100 の相対動弾性係数は、230 サイクルまでは N と同等の値 を示したが、その後、急激に低下して270サイクルで僅 かに 60%を下回る結果となった。しかし、図-8 から明 らかなように凍結融解開始前の水中養生期間を 28 日に することで MNS100 では空気量 3.4%, 5.6% ともに相対 動弾性係数は 60%以上となり、N と同じように凍結融解 抵抗性を確保できることがわかる。これは水中養生期間 を長くすることでセメントの水和反応が進み、 コンクリ ートの内部が緻密になったことによるものと考えられる。 質量減少率の経時変化を凍結開始材齢7日,28日につ

質量減少率の経時変化を凍結開始材齢7日,28日について図-9に示す。Nと比較してMNS100の質量減少率の増加は著しいことがわかる。図-10に示す凍結開始材

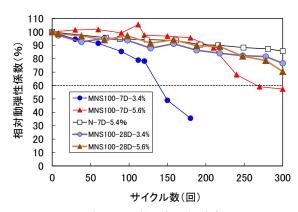


図-8 相対動弾性係数の経時変化

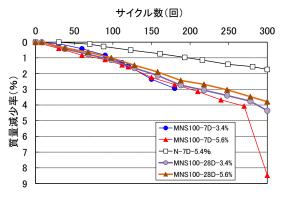


図-9 質量減少率の経時変化



図-10 MNS100の凍結融解試験終了後の状況

齢7日,300 サイクル終了後の空気量3.4%の MNS100 の供試体(写真上)の外観からもコンクリート表面には粗骨材が露出し、スケーリングやポップアウトが生じていることがわかる。相対動弾性係数が60%を確保した凍結開始材齢28日の供試体(写真下)でも同様の表面劣化が見られた。これは、MNSのセメントペースト中に適度な径の微細な空気が連行されていないこと、MNSとセメントペーストの付着状況などに起因するとものと予想しているが、今後、更なる検討を進めていく必要がある。

# 5. 実験結果および考察 (ステップ2)

ステップ 1 の実験結果より、細骨材全量を MNS で代替しても、凍結融解抵抗性はやや劣るものの、ワーカビリティー、ブリーディング、凝結時間、圧縮強度、静弾性係数の各性能は、砕砂を全量使用した普通コンクリー

トと同等であることがわかった。よって、ステップ2では、MNS混合率100%のコンクリートのフレッシュ特性、 圧縮強度特性について、水セメント比(W/C)の影響を検 討した。また、耐久性については、中性化および乾燥収 縮による長さ変化を把握するめに試験を実施した。

#### 5.1 スランプおよび空気量

各配合のスランプおよび空気量を図-11 に示す。MNS, N ともに W/C に関係なく,スランプは  $12\pm 2$ cm,空気量は  $4.5\pm 1.5$ %の範囲にあり、MNS を用いても N と同等の ワーカビリティーを確保できるといえる。

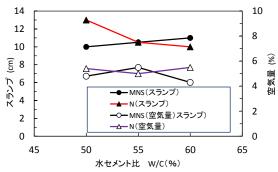


図-11 スランプおよび空気量試験の結果

## 5.2 ブリーディングおよび凝結時間

ブリーディング量の経時変化を図-12 に示す。N-55, MNS-55 ではステップ 1 の試験結果に比べて、0.1cm³/cm²程度のブリーディング量が増加し、MNS の方が Nよりも多くなった。また、MNS-60 では JASS5 に示されている水密コンクリートの上限値を超えた。これらは、ステップ 2 では、N-55、MNS-55 ともに初期のブリーディグ量の増加が大きいことから容器へのコンクリート打込み状況に差異があったこと、MMS に関しては粗粒率がステップ 1 で用いた MNS に比べて大きく、W/C=60%ではセメント量が少ないことが原因として考えられる。よって、本実験の範囲では、W/C=55%以下の MNS 配合は施工上、問題となるブリーディング量ではないと考えられる。

凝結試験の結果を図-13 に示す。MNS では W/C に関係なく約5時間で始発となり、約7時間余りで終結となった。MNS 凝結時間はNと大きな差異はないといえる。

## 5.3 圧縮強度および静弾性係数

材齢 7 日,28 日におけるセメント水比と圧縮強度の関係を図-14 に示す。MNS のセメント水比と圧縮強度の関係はN同様,直線関係にあり、MNS の圧縮強度はNに比べて 15%程度大きいことがわかる。圧縮強度と静弾性係数の関係を図-15 に示す。MNS の静弾性係数と圧縮強度の関係はNと同様の傾向にあるが、同一圧縮強度の静弾性係数は MNS の方が最大で 10%程度大きい。これは供試体の単位容積質量が MNS で 2430kg/m³であり、Nの 2320 kg/m³に比べて約 5%大きいためである。

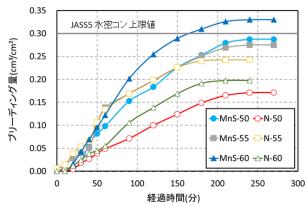


図-12 ブリーディング試験の結果

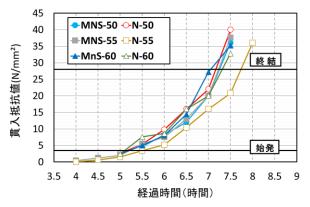


図-13 凝結試験の結果

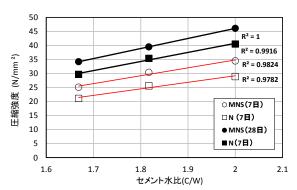


図-14 セメント水比と圧縮強度の関係

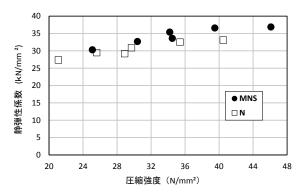


図-15 静弾性係数と圧縮強度の関係

## 5.4 中性化

温度 20°C,相対湿度 60%, $CO_2$ 濃度 5.0%の促進養生 26 週までの中性化深さを図-16 に示す。ここで,前養生 は 20°C水中で 4 週間の後,20°C,相対湿度 60%の恒温恒 湿室で 4 週間の計 8 週間とした。W/C=55%における中性 化深さはすべての測定週において,MNS よりも N の方が大きく,最終 26 週の測定時で MNS を用いたコンクリートの中性化深さは,普通コンクリート N 0 60%程度であった。これより,MNS コンクリートの中性化は普通コンクリートよりも優れているものと考えられるが,データも少なく,更にデータを蓄積する予定である。

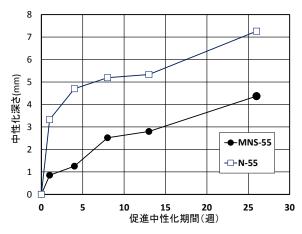


図-16 促進中性化試験の結果

#### 5.5 乾燥収縮

乾燥収縮により長さ変化率の経時変化を図-17に示す。W/C=55%における乾燥材齢 26 週の長さ変化率は MNS で  $670\times10^{-6}$ , N で  $741\times10^{-6}$  であり,MNS の方が長さ変化率は約 10%小さいといえる。これは,MNS の静弾性係数 が N に比べて最大で 10%程度大きかったためであると考えられるが,中性化試験と同様でデータも少なく,今後,追加検討を行う必要がある。

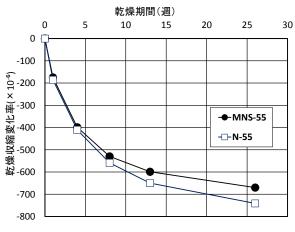


図-17 乾燥収縮試験の結果

## 6. まとめ

- (1) 細骨材の全容積に対する MNS 混合率が 30%, 50%, 70%, 100%のすべてにおいて, 普通コンクリートと同等のワーカビリティーを確保できる。
- (2) 凝結時間は、水セメント比、MNS 混合率に関係 なく、始発 5~5.5 時間、終結 7~8 時間であり、 普通コンクリートと同程度である。
- (3) MNS コンクリートのブリーディング量は、水セメント比に関わらず普通コンクリートよりも大きくなる傾向にあるが、水セメント比 55%以下では施工上、問題となる量ではないと考えられる。
- (4) 圧縮強度は、MNS 混合率が 30%, 50%, 100%に おいて、材齢に関係なく普通コンクリートとそれ ほど大きな差は認められない。
- (5) MNS コンクリートの静弾性係数は、MNS 混合率 100%において、普通コンクリートの静弾性係数よりも10%程度大きな値が得られる。
- (6) MNS 混合率 100%の MNS コンクリートの凍結融解抵抗性は、凍結融解開始材齢 7 日では、300 サイクルまで抵抗性を確保できなかった。しかし、凍結融解開始前の水中養生期間を 28 日にすることで、凍結融解抵抗性を確保できることがわかった。MNS コンクリートの質量減少率の増加は、普通コンクリートに比べて大きく、コンクリート表面には粗骨材が露出し、スケーリングやポップアウトが生じた。
- (7) 水セメント比 55%において、MNS 混合率 100%の MNS コンクリートの乾燥収縮量は、普通コンクリ ートに比べて約 10%小さい。
- (8) 促進中性化試験による MNS 混合率 100%の MNS コンクリートの中性化深さは、普通コンクリート の 60%程度であり、普通コンクリートよりも中性 化抵抗性に優れているものと考えられる。

## 参考文献

- 1) 綾野克紀:四国の骨材事情, コンクリート工学, Vol.46, No.5, pp.57-58, 2008
- 2) 福上大貴, 水越睦視: 銅スラグ細骨材を多量に用いたフライアッシュ II 種併用コンクリートの基礎的性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1774~1779, 2014
- 3) 日本建築学会:建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事, pp.575~578, 2009

# 謝辞

MNS の提供,分析には新日本電工(株)にご協力いただきました。ここに,お礼申し上げます。