

論文 フェロニッケルスラグ細骨材の ASR 抑制に関する研究

岩月 栄治^{*1}・森野 奎二^{*2}・長瀧 重義^{*3}

要旨: アルカリシリカ反応性のフェロニッケルスラグ細骨材の抑制対策について検討した。抑制対策として、プロピオン酸カルシウムと高炉水砕スラグ粉末を添加したモルタルバーを作製して抑制効果を調べた。実験では、低アルカリと高アルカリのモルタルをペシマムを考慮して作製して膨張率を測定した。結果では、フェロニッケルスラグにはペシマム現象はみられず、セメントのみのアルカリ量 0.55% では膨張しなかったが、高アルカリでのアルカリ量 1.2% では急激な膨張を示した。高アルカリ条件下で、プロピオン酸カルシウムは添加量が多いほど抑制効果がみられた。また、高炉水砕スラグ粉末も抑制に有効であった。

キーワード: アルカリシリカ反応, フェロニッケルスラグ, モルタルバー, プロピオン酸カルシウム

1. はじめに

フェロニッケルスラグ細骨材 (以下 FNS) のコンクリート用骨材への利用に関する研究は、当初 1965 年に白山ら¹⁾ が粒度調整を目的として行っており、アルカリシリカ反応 (以下 ASR) に関しては 1976 年に榎場ら²⁾ が実施している。その後、1981 年に日本鉱業会から土木・建築両学会に研究委託され、精力的に研究が行われた³⁾。この研究によって、一部の FNS が ASR を起こすことが明らかになり、その原因はガラス質の多いスラグであるとされた^{4, 5, 6)}。ほかには反応性の FNS を微粉砕して抑制材として利用することも検討されている⁷⁾。これらから 1992 年に FNS の JIS (JIS A5011 第 2 部⁸⁾) が制定され、そのうち ASR の抑制対策であるアルカリ総量の規制や混和材を用いる方法が有効であることから 1997 年に改訂された。しかし、その後、研究・報告は中断されており、最近の JIS の改正に合わせて研究が再開された。その際、以前に反応性であるとされていた水砕・急冷タイプの FNS について再検討を行うことになった。この ASR 反応性である FNS には抑制対策が必要であるため、従来より安易な抑制対策が望まれる。本研究ではこの点の検討を行っている。

FNS や他の反応性骨材に対する ASR 抑制対策は、コンクリートのアルカリ総量を 3kg/m^3 (Na_2O 等量) 以下にすることや、高炉水砕スラグ粉末やフライアッシュなどの混和材をセメントに置換・混入する方法がある。混和材は混合セメントの B 種以上で多量に混合する必要がある、生コンクリート工場に混合セメントを供給する設備が必要となることから、積極的に用いられていない。これらのことから、少量添加で ASR の抑制が可能な方法の開発が望まれており、一例として pH を低下させる作

用があるプロピオン酸カルシウムでの抑制が検討されている^{9, 10, 11)}。

本研究は、現在生産されている FNS のうちで「無害でない」に判定される FNS の反応性を抑制するために少量添加でよいプロピオン酸カルシウムでの抑制効果を検討した。併せて、高炉水砕スラグ粉末の混合についても検討した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

使用した FNS は JIS A1145 化学法で「無害でない」に判定される電気炉水砕スラグの細骨材を用い、また、ペシマムを検討するために無害の川砂を用いた。FNS の化学成分を表-1 に、化学法の結果を表-2 に示す。セメントは ASR 研究用の普通ポルトランドセメント (セメント協会製) を用いた。抑制対策の検討には、プロピオン酸カルシウム ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$) の特級試薬と、高炉水砕スラグ粉末 (ブレン値 4000 と $6000\text{cm}^2/\text{g}$ の 2 種類) を用いた。セメントと高炉水砕スラグ粉末の化学成分を表-3、表-4 に示す。

2.2 モルタルバーの作製方法と膨張率の測定

モルタルバーの作製は JIS A1146 と JIS A5011 第 2 部に

表-1 FNS の化学成分

化 学 成 分 (%)						
SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MnO
50.1	31.4	13.5	2.2	1.1	0.9	0.4

表-2 使用骨材の化学法結果

骨材	Sc (mmol/l)	Rc (mmol/l)	Sc/Rc	判 定
FNS	150	91	1.65	無害でない
川砂	14	92	0.15	無害

*1 愛知工業大学 工学部都市環境学科土木工学専攻准教授 工修 (正会員)

*2 愛知工業大学 工学部都市環境学科土木工学専攻教授 理博 (正会員)

*3 愛知工業大学 工学部都市環境学科土木工学専攻教授 工博 (正会員)

表-3 セメントの化学成分

化学成分 (%)														アルカリ(%)
ig.ioss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl	SO ₃	Na ₂ Oeq
2.57	0.13	19.96	5.03	2.98	64.10	1.27	0.31	0.37	0.3	0.45	0.08	0.022	2.20	0.55

表-4 高炉水砕スラグ粉末の化学成分

ブレン値 (cm ² /g)	化学成分 (%)														アルカリ(%)	塩基度
	ig.ioss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	R ₂ O		
4000	0.80	33.55	13.82	0.64	42.04	5.95	1.83	0.51	0.17	0.17	0.28	0.01	0.004	0.35	1.80	
6000	0.43	33.67	13.81	1.04	42.08	5.47	1.94	0.53	0.14	0.18	0.31	0.01	0.001	0.38	1.78	

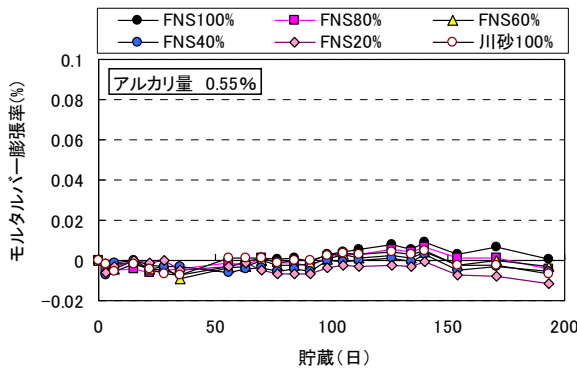


図-1 アルカリ量 0.55%の FNS モルタルバーの膨張挙動

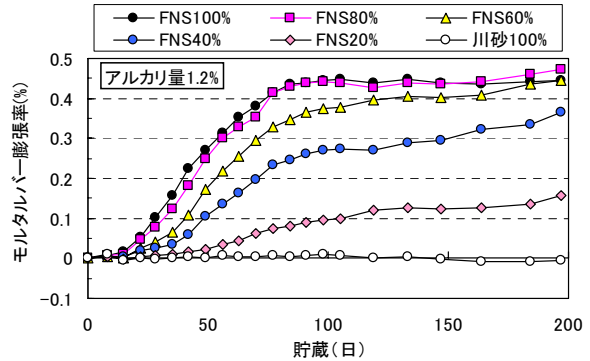


図-2 アルカリ量 1.2%の FNS モルタルバーの膨張挙動

準じて行った。ペシマムを検討するため FNS と無害の川砂の混合比率は質量比で 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100 とした。このとき、FNS の表乾密度 2.86g/cm³、川砂を 2.65g/cm³ として JIS に従った。配合を JIS の 1560g として、粒度とその質量比は 4.75~2.36mm は 10%、2.36~1.18mm は 25%、1.18~0.6mm は 25%、0.6~0.3mm は 25%、0.3~0.15mm は 15% とした。

アルカリはセメントからもたらされるアルカリ量 0.55% (Na₂O 等量) と、NaOH を添加して 1.2% とする 2 種類とした。

抑制剤のプロピオン酸カルシウムは、セメント質量の 1.8%、2.7%、3.6% を外割で添加した。また、高炉水砕スラグ粉末はセメント質量の 50%、70% を内割で置換した。このときセメントが減少した分のアルカリは NaOH の添加で補正してアルカリを 1.2% にした。

供試体の形状は 40×40×160mm とし、型枠の長さ方向の両端に長さ変化測定用のステンレスプラグを設置してモルタルを打設した。その後 24 時間で脱型し、膨張率の初期値を測定して、40℃湿潤 (RH95%以上) で貯蔵し、以後、膨張率の測定を所定の間隔よりも密に行った。

2.3 プロピオン酸カルシウムのモルタルに及ぼす影響に関する試験

プロピオン酸カルシウムは有機物であり、セメントの硬化や強度発現に影響を及ぼすことが考えられること

から、プロピオン酸カルシウムを添加したセメントペーストの凝結試験を JIS R5201 に従って実施した。また、モルタルバー作製時のフレッシュモルタルを用いて、フロー試験、pH 測定を行った。さらに、強度性状を把握するために、セメントの強さ試験法に準じて試験を行い、曲げ強度と圧縮強度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 FNS を混入したモルタルの膨張挙動

FNS を混入したモルタルバーの膨張挙動を図-1、図-2 に示す。アルカリ量 0.55% (図-1) の貯蔵 193 日ではいずれも膨張していない。一方アルカリ量 1.2% (図-2) は貯蔵 22 日頃から膨張し始めており、FNS100% と混入率 80% は 91 日で膨張率 0.44% である。その他の混入率も貯蔵日数が経過するとともに膨張率が高くなっており、反応性は極めて高い。このことから、現在生産されている FNS は低アルカリでは反応しないが、高アルカリでは高い反応性を示し、さらにペシマムは持っていないことがわかる。この傾向は既往の文献¹²⁾でも同様であり、反応の特徴は変わっていないようである。

3.2 プロピオン酸カルシウムを添加した FNS モルタルバーの膨張挙動

プロピオン酸カルシウムを 1.8%、2.7%、3.6% 添加したモルタルバーの膨張挙動を図-3、図-4、図-5 に示す。プロピオン酸カルシウム 1.8% 添加は貯蔵 41 日か

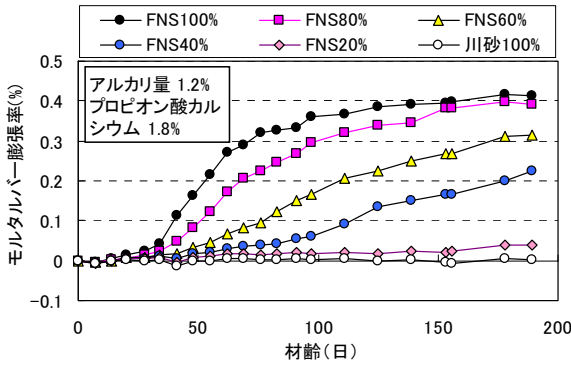


図-3 プロピオン酸カルシウム 1.8%添加した FNS モルタルの膨張挙動

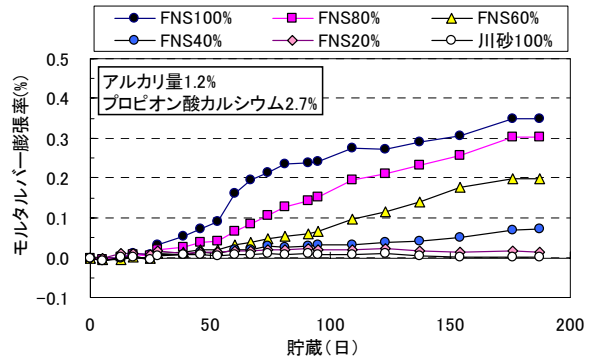


図-4 プロピオン酸カルシウム 2.7%添加した FNS モルタルの膨張挙動

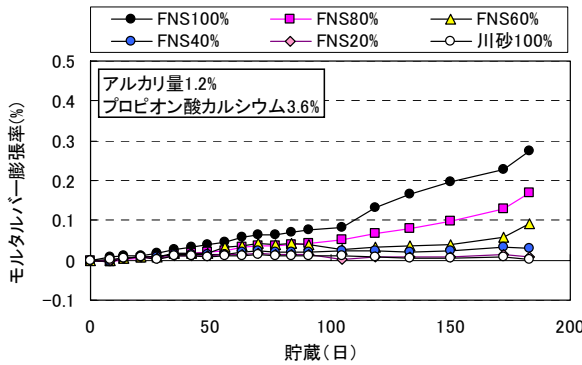


図-5 プロピオン酸カルシウム 3.6%添加した FNS モルタルの膨張挙動

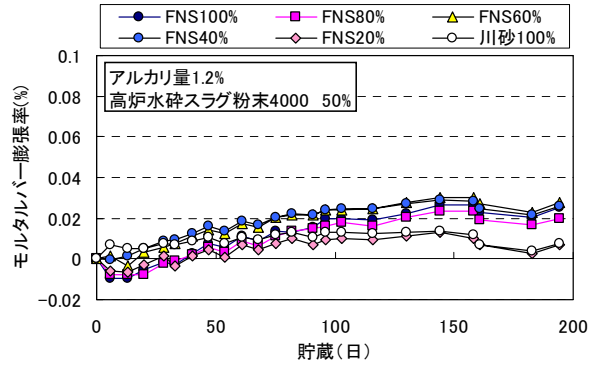


図-6 高炉水砕スラグ粉末 4000 を 50%添加した FNS モルタルの膨張挙動

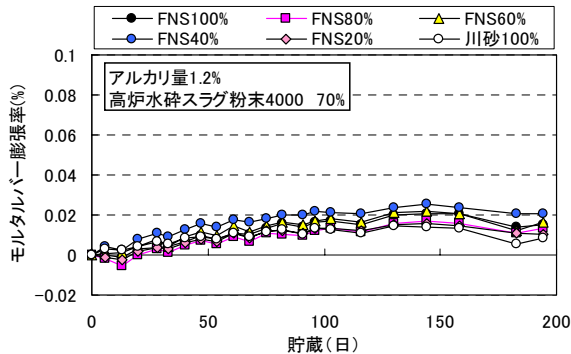


図-7 高炉水砕スラグ粉末 4000 を 70%添加した FNS モルタルの膨張挙動

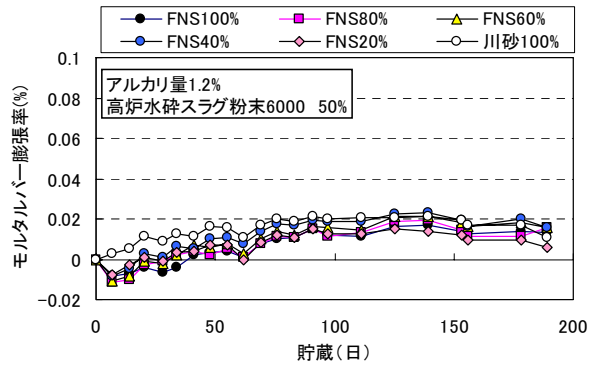


図-8 高炉水砕スラグ粉末 6000 を 50%添加した FNS モルタルの膨張挙動

ら膨張し始めている。そのうち FNS100%使用は 189 日で膨張率 0.41%であり、膨張の増加は収束している。またプロピオン酸カルシウム 2.7%添加の FNS100%使用は、貯蔵 53 日から膨張し始め、187 日で膨張率 0.35%であり、膨張は増加傾向である。同様に 3.6%添加では、105 日から膨張し始め 183 日は膨張率 0.27%であり、膨張は増加傾向である。これらのことから、プロピオン酸カルシウムを添加してもペシマムが現れることはなく、FNS を 100%使用したときに膨張率が最大となっている。しかし、プロピオン酸カルシウムの添加量が多いほど貯蔵初期の膨張率は低いが、後に膨張が遅れて現れる傾向があるので、今後も測定を継続する必要がある。

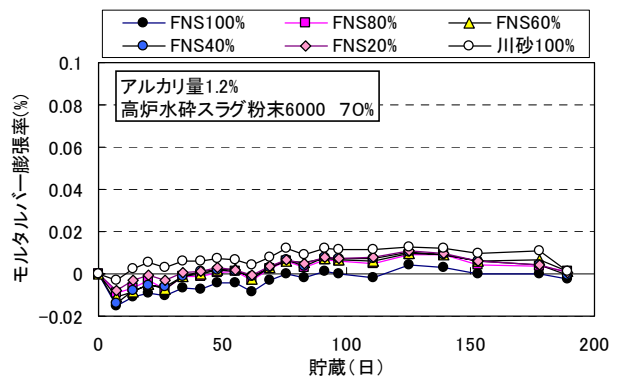


図-9 高炉水砕スラグ粉末 6000 を 70%添加した FNS モルタルの膨張挙動

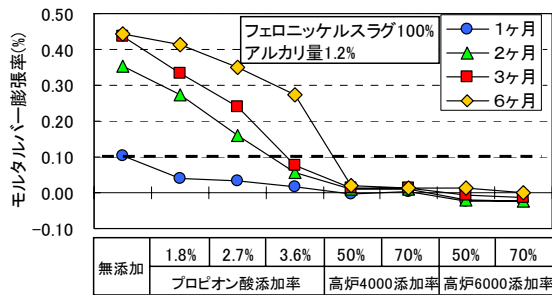


図-1 10 プロピオン酸カルシウムおよび高炉水砕スラグ粉末の添加率とモルタル膨張率との関係

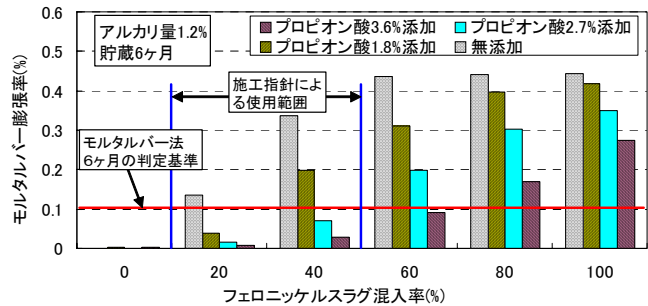


図-1 11 プロピオン酸カルシウム添加率と FNS 混入率の関係

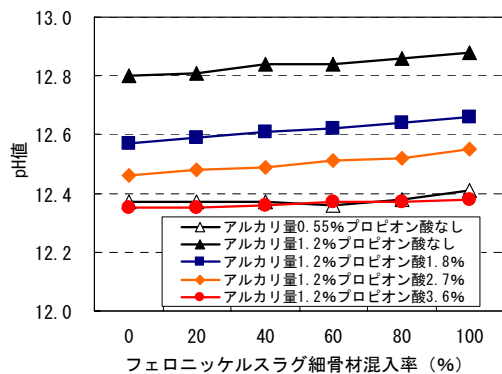


図-1 12 プロピオン酸カルシウムを添加したフレッシュモルタルの pH

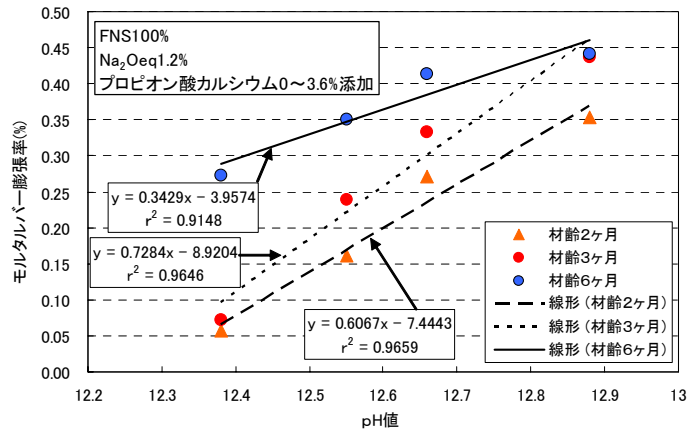


図-1 13 モルタルの膨張率と pH の関係

3.3 高炉水砕スラグ粉末を混入した FNS モルタルパーの膨張挙動

高炉水砕スラグ粉末を混入した FNS モルタルパーの膨張挙動を図-6, 図-7, 図-8, 図-9 に示す。いずれも貯蔵194日ではアルカリ量1.2%であっても高炉スラグ水砕粉末を混入すると膨張率は0.02%程度であり、ほとんど膨張していない。傾向としてブレン値が高く混入率が高いほど、膨張率は低くなっている。しかし既往の文献⁹⁾では、高炉水砕スラグ粉末を混入してもアルカリが高い場合は膨張することが示されており、今後も長期の測定が必要である。

3.4 プロピオン酸カルシウム及び高炉水砕スラグ粉末による FNS の ASR 抑制効果の検討

ASR 抑制効果の有無について、JIS モルタルパー法の基準に準拠して、貯蔵6ヶ月のモルタルパー膨張率が0.1%以下を「抑制効果有り」と考える。

プロピオン酸カルシウムおよび高炉水砕スラグ粉末の混合率とモルタルパー膨張率との関係を図-10に示す。プロピオン酸カルシウムを添加すると膨張は低くなるが、3.6%添加の膨張率は0.27%であり、抑制効果は低い。しかし、高炉水砕スラグ粉末はブレン値に関わらず50%以上添加で膨張率は0.02%程度であることから抑制効果が高いと言える。

プロピオン酸カルシウム添加率と FNS 混入率の関係を図-11に示す。FNS 混入率が60%以上ではプロピオン酸カルシウムを3.6%添加しても0.1%以上の膨張を示しているが、FNS が40%ならばプロピオン酸カルシウム2.7%添加で膨張率は0.1%以下である。さらに20%混入では1.8%添加でも膨張率は0.1%以下であり、抑制効果が認められる。土木学会の施工指針¹²⁾ではFNSの混入量を50%以下にすることを推奨しており、さらに実際のコンクリートでは今回の実験のような高アルカリになる例はほとんど無いことから、プロピオン酸カルシウムを1.8~3.6%添加することでも抑制効果が期待できると言える。アルカリがFNSに集中的に反応することによる影響も考えられることから、今後、コンクリートでの検討をする必要がある。

3.5 プロピオン酸カルシウムを添加したモルタルの低下

プロピオン酸カルシウムによる ASR 抑制のメカニズムを検討するために薬品で実験を行った。結果では、水酸化ナトリウム水溶液にプロピオン酸カルシウム水溶液を加えると、溶液はすぐに白濁してカルシウムが析出・沈殿した。このことにより、NaがCaと置換しプロピオン酸ナトリウムとなって固定され、アルカリ濃度減少の過程が目視で確認された。この化学反応がASRを抑

表-5 プロピオン酸カルシウムを添加したセメントペーストの凝結試験結果

プロピオン酸カルシウム添加率 (Cw × %)	W/C (%)	始発時間 時:分	終結時間 時:分	備考
無添加 0	27.5	2:38	4:07	プロピオン酸カルシウムの添加率が多くなるほど標準軟度を得る作業を手早く行う必要あり
1.8		3:08	5:18	
2.7		0:47	4:56	
3.6		0:44	7:42	

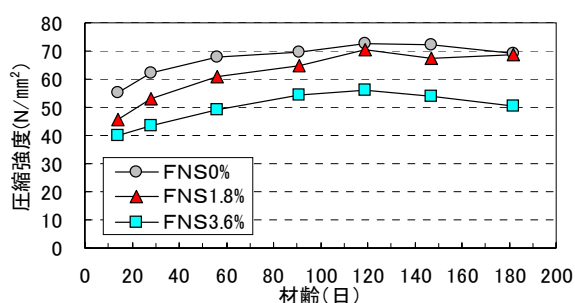


図-14 プロピオン酸カルシウムを添加したモルタルの圧縮強度

表-6 プロピオン酸カルシウムを添加したモルタルのフロー値

プロピオン酸カルシウム添加率 (%)	FNS		天然砂	
	W/C	フロー値 (mm)	W/C	フロー値 (mm)
0	45	141	50	125
1.8		154		153
3.6		155		155

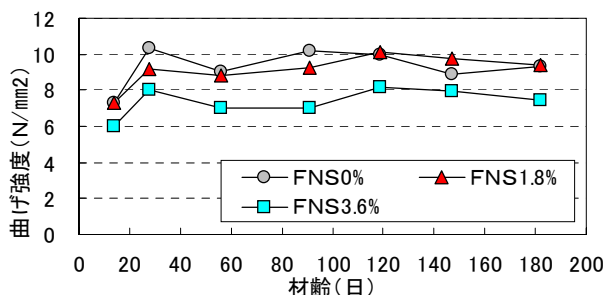


図-15 プロピオン酸カルシウムを添加したモルタルの曲げ強度

制するメカニズムである。モルタルにおいては、プロピオン酸カルシウムを添加することによって、モルタル中のアルカリイオン（例えば Na^+ イオン）がプロピオン酸カルシウムの Ca と置換して、プロピオン酸ナトリウムになり、モルタル中のナトリウム量が減少する。すなわち pH（アルカリ性）が低下する。なお、アルカリ量 1.2% を Na_2O に換算したときの必要なプロピオン酸カルシウムは、分子量から換算するとセメント量の 3.6% に相当する。

実際にプロピオン酸カルシウムを添加したフレッシュモルタルの pH の測定結果を図-12 に示す。プロピオン酸カルシウムの添加量が多いほど pH は低くなっている。また、モルタルの膨張率と pH の関係は図-13 のようであり pH が低いと膨張率も低くなっており、ASR が抑制される原因であることがわかる。

3.6 プロピオン酸カルシウム添加によるフレッシュモルタルの流動性の変化

プロピオン酸カルシウムを添加すると、練混ぜ直後は無添加よりも流動性はよいが、数分後には流動性が失われ、無添加よりも早くこぼれを生じた。そこで、JIS R5201 中のセメントペーストによる凝結試験に準じた試験を行い、プロピオン酸カルシウムを添加したセメントペーストの標準軟度、始発及び終結時間を測定した。その結果を表-5 に示す。結果では、プロピオン酸カルシウムを添加すると始発時間は短くなるが、終結時間は遅くなっている。すなわち、早くこぼれるが、硬化は遅延される傾向がみられる。

プロピオン酸カルシウムを添加した FNS モルタルと

天然砂モルタルのフロー試験結果を表-6 に示す。FNS は粒子に球形のものがかなり含まれているので、モルタルの流動性がよい。また、プロピオン酸カルシウムを添加すると、練混ぜ中及び直後は無添加よりも流動性がよい。しかも、FNS の密度は $2.86\text{g}/\text{cm}^3$ と大きい。そこで、ブリーディングによる材料分離を避けるために、FNS モルタルの配合を $\text{C:FNS:W}=1:2.6:0.45$ とし、比較用の天然砂モルタルは、当初の予定通り $\text{C:S:W}=1:2.25:0.50$ として強度試験用のモルタルを作製し、フロー試験を行った。結果ではフロー値がほぼ同じ値になるように水量を調整し W/C45%と 50%にしたので、プロピオン酸カルシウム添加の FNS モルタルと天然砂モルタルのフロー値はほぼ同じ値となっている。プロピオン酸カルシウムはモルタルの初期の流動性を良くするので、無添加よりもフロー値が大きくなっている。また、プロピオン酸カルシウム無添加では、FNS モルタルは W/C が小さく水量が少ない状態でも、天然砂モルタルよりもフロー値が大きく、FNS モルタルの流動性の良いことが分かる。

3.7 プロピオン酸カルシウムを添加したモルタルの強度発現の遅延及び低下

プロピオン酸カルシウムは有機物であり、セメント硬化の遅延や強度低下が考えられることから、モルタルの強度試験を行った。前述のフロー試験と同バッチの FNS モルタルを用いて作製した供試体の強度試験結果を図-14、図-15 に示す。なお、供試体は 20°C 湿潤貯蔵とした。結果では、プロピオン酸カルシウムを添加するとモルタル強度の発現に遅延あるいは低下がみられる。また、プロピオン酸カルシウム 1.8% 添加では、モルタ

ルの強度は、材齢3ヶ月(91日)までは無添加よりもやや低い、それ以降ではほぼ等しくなる。プロピオン酸カルシウム3.6%添加モルタルの強度は、無添加モルタルに比べて、初期材齢から低く、材齢6ヶ月でも回復の兆しはみられず、20%強の強度低下が持続する。また、材齢120日以降の強度では、無添加よりも更に顕著な低下がみられている。これらから、プロピオン酸カルシウムをASR抑制剤として使用する場合は、強度低下について今後検討が必要である。

4. まとめ

本研究の範囲で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) プロピオン酸カルシウムはフェロニッケルスラグ細骨材のASR膨張抑制に効果がみられ、添加量が多いほど膨張率が低くなった。
- (2) プロピオン酸カルシウムの添加率がセメント質量の3.6%程度になると強度低下が著しくなった。
- (3) フェロニッケルスラグ細骨材にはペシマム現象はみられなかった。このことからフェロニッケルスラグの混合量を少なくすればASR膨張率を下げることができる。
- (4) アルカリ量がセメントのみの低アルカリであれば、フェロニッケルスラグ細骨材100%使用でもASR膨張はみられなかった。
- (5) 高炉水砕スラグ粉末の混合はASR抑制対策に有効であった。アルカリ量1.2%の条件下でもセメント量の50%置換で膨張はみられなかった。

謝辞

本研究は、日本鉱業協会コンクリート用非鉄スラグ骨材調査研究委員会の活動の一環として実施した。研究の遂行にあたり日本鉱業協会から研究費の助成並びに試料提供の協力を受けた。さらに一部に平成20年度愛知工業大学教育・研究特別助成にもよった。また、平成20年度卒業研究生諸君には供試体の作製とデータ整理の協力を得た。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 白山和久: ニッケルスラグのコンクリート用骨材としての性能試験報告書, 建築研究所報告, 1965
- 2) 榎場重正, 川村満紀, 本多宗高, 助田佐右エ門: コンクリート用骨材としての高炭素フェロクロムスラグおよび高炭素フェロニッケルスラグの利用に関する研究, セメント・コンクリート, No.348, pp.30-38, 1976
- 3) 秋山 淳, 山本泰彦: コンクリート用細骨材としてのフェロニッケルスラグの利用, 土木学会論文集, 第366号, V-4, pp.103-112, 1986
- 4) 魚本健人, 出頭圭三: フェロニッケルスラグ細骨材製造時の温度と骨材の反応性, セメント技術年報, Vol.40, pp.150-153, 1986
- 5) 松尾康明, 武部博倫, 太田能生, 森永健次: フェロニッケルスラグの冷却条件と組織に関する研究, 資源素材学会, No.14, pp.1067-1071, 1989
- 6) 秋山 淳, 山本泰彦: フェロニッケルスラグのアルカリシリカ反応性, 土木学会論文集, 第378号, V-6, pp.157-163, 1987
- 7) 秋山 淳, 山本泰彦: フェロニッケルスラグ微粉末のアルカリシリカ反応抑制効果, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.9, No.1, pp.603-608, 1987
- 8) 日本規格協会: JIS A5011-2 コンクリート用スラグ骨材 第2部フェロニッケルスラグ骨材, 2003
- 9) 岩月栄治, 森野奎二, 多賀玄治: プロピオン酸カルシウムのASR抑制効果に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.318-323, 2008
- 10) 岩月栄治, 森野奎二, 多賀玄治: 各種骨材を用いたプロピオン酸カルシウムのASR抑制効果に関する研究, 第62回セメント技術大会講演要旨, pp.84-85, 2008
- 11) 森野奎二, 岩月栄治: フェロニッケルスラグ骨材のプロピオン酸カルシウムによるASR抑制, 土木学会第62回年次学術講演会, 第V部, pp.207-208, 2008
- 12) 土木学会コンクリート委員会: フェロニッケルスラグ細骨材コンクリート施工指針(案), 土木学会, コンクリートライブラリー, 第78号, 1994