

## 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

### UTILIZATION OF FERRO-NICKEL SLAG AS FINE AGGREGATE FOR CONCRETE

秋山 淳\*・山本 泰彦\*\*

By Atsushi AKIYAMA and Yasuhiko YAMAMOTO

A total of eight ferro-nickel slags were studied for their possibility of being used as fine aggregate in concrete. Special emphases were placed on their effects on the freeze-thaw resistance and long-term stability of concrete. It was observed that the freeze-thaw resistance of slag concrete was generally lower than that of ordinary concrete with river sand. The increased bleeding of slag concrete was mainly responsible for the low freeze-thaw resistance. Slags which were composed of only forsterite and amorphous silica were found to cause a reaction with alkalis in concrete, while other moderately-cooled slags were stable. Grain popouts were observed when certain slags were used. Three slags were considered not to impair the durability of concrete. Properties of fresh concrete were also discussed briefly.

#### 1. 序

フェロニッケルスラグは、ステンレス鋼などの原料であるフェロニッケルの製造時に排出されるスラグで、一般には砂状をしている。この種のスラグの排出量はわが国だけでも年間約200万トンといわれており、その一部は製鉄原料、肥料原料などに利用されている。しかし、残りの大半は、埋立てを中心とした用途に用いられており、あまり有効に利用されていないのが現状である。一方、わが国における最近のフェロニッケルスラグの品質に関する報告書<sup>1)</sup>を参照すると、この種のスラグもコンクリート用細骨材として十分に活用し得る物理的・鉱物学的性質を有しており、重金属等の溶出も全くないと述べられているのである。したがって、最近の良質な天然産骨材の枯渇も併せ考慮すると、この種のスラグをコンクリート用細骨材として活用する場合の問題点や利用方法について検討しておくことは、資源の有効利用の観点からきわめて有意義と考えられる。

フェロニッケルスラグ（以下、単にスラグとよぶ）をコンクリート用細骨材として利用することを試みた研究

は比較的少ない。特に、1980年以前においては、スラグの粒度の欠点を補うために川砂との混合使用を勧めた約20年前の白山の研究<sup>2)</sup>、スラグのアルカリシリカ反応性について試験した柳場らの研究<sup>3)</sup>、などが目につく程度である。1980年代に入ってからは、研究報告の数も徐々に増え、特に、日本鉱業協会が土木・建築両学会にスラグに関する研究の委託を行った1982年以後は、年間4~5編程度の貴重な研究成果が公表されるようになった<sup>4)~13)</sup>。しかし、1982年以前にわが国で公表された研究は、いずれも1つの工場から排出されたスラグのみを対象としており、製造過程の異なる各種のスラグに対する問題点を一般的に明らかにしているとはいがたい。また、1982年以後は、スラグのコンクリート用細骨材としての一般的な特質がかなり明らかにされてきてはいるが、スラグを用いたコンクリートの配合設計方法やフレッシュコンクリートの特性を詳細に論じた研究はほとんどなく、スラグを用いたコンクリートの耐凍害性やコンクリート中におけるスラグの安定性に関する研究は解明すべき問題点が多く残されているのである。一方、海外の研究動向については、参考となる文献がないので全く不明であるが、本研究で対象としている種類のスラグを用いたコンクリートに関する研究はほとんどないものと思われる。

\* 学生会員 工修 筑波大学大学院 工学研究科  
(〒305 茨城県新治郡桜村天王台1-1-1)

\*\* 正会員 工博 筑波大学助教授 構造工学系(同上)

本文は、わが国のすべてのフェロニッケル製造工場から入手した8種類のスラグを対象とし、スラグをコンクリート用細骨材として活用する場合の問題点や利用方法に関する基礎的に検討した結果をとりまとめたものであって、特に、スラグを用いたコンクリートの耐凍害性ならびにコンクリート中におけるスラグの長期安定性について論じたものである。また、スラグコンクリートの最適細骨材率、フレッシュコンクリートの特性、等に関して、著者らの既往の報告<sup>11)~13)</sup>に若干の考察を加えた。

## 2. 使用材料

試験に用いたスラグの種類および物理的性質はTable 1のようであった。Table 1には、同じ物性値に対し2つの値が示されているスラグもあるが、これは2回に分けて入手したスラグの品質が異なっていたためであって、上段に示されたスラグは3., 4. の試験および6. のコンクリートの作成に用い、下段のものは5. の試験および6. のモルタル作成に用いた。なお、4. 中のエントラップトエアを確認する試験あるいはスラグと川砂の混合使用の効果を調べる試験には下段のスラグを用いた。スラグの化学成分は、大略、Table 2のようであるといわれており<sup>1)</sup>、いずれのスラグも SiO<sub>2</sub> および MgO を主成分としているところに特徴がある。また、乾燥および水碎は、これらの製造過程においてクラッシャーによる破碎を受けているため、一般に角ばった粒形をしているが、風碎は小さい粒子に至るまで完全な球に近い形をしている。スラグをコンクリートに用いる際には、あらかじめ表面水率が1%程度になるように調整して使用した。

スラグとの比較あるいは混合使用の目的には、鬼怒川

Table 2 Chemical compositions of slags.

SLAG	CHEMICAL COMPOSITION, %										
	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Cr	Ni	Mn	S	N	K
S 1	56.4	35.0	1.5	2.0	4.6	0.5	0.1	0.15	-	-	-
S2, S2'	53.2	39.4	1.5	2.9	6.2	1.0	0.04	0.18	0.03	0.0	0.0
S 3	56.0	36.5	0.8	1.5	5.4	0.1	0.07	0.03	-	0.24	0.05
S 4	54.1	28.4	5.5	2.4	7.7	0.8	0.3	0.2	0.04	0.05	0.05
S 5	50.6	26.0	14.3	3.7	4.4	0.3	0.06	0.21	0.21	0.0	0.0
S 6	54.2	37.0	0.2	1.2	6.4	0.5	0.07	0.22	0.03	0.0	0.0
S 7	52.2	33.7	0.9	1.5	9.0	0.8	0.06	0.35	0.02	0.04	0.04

産の川砂を用いた。この川砂の物理的性質もTable 1に示してある。粗骨材には、鬼怒川産の玉石砕石（最大寸法=25 mm, 比重=2.60, 吸水率=1.30%, 実積率=58.8%, 粗粒率=7.19）を表面乾燥飽水状態にして用いた。

セメントには普通ポルトランドセメントを用いた。この試験成績はTable 3に示してあるが、下段のセメントはコンクリートの耐凍害性、スラグと川砂の混合使用、およびスラグのアルカリシリカ反応性を調べる試験で用い、その他の試験には上段のセメントを用いた。なお、下段のセメントのアルカリ量は、等価 Na<sub>2</sub>O 量で0.66%であった。

AE 剤にはヴィンソルを用いた。

## 3. スラグを用いたコンクリートの配合に関する検討

スラグを用いたコンクリートの最適細骨材率を振動台式コンシスティンシー試験機によって求め<sup>11)</sup>、この値をさらに目視等により確認する試験を行った。Table 4は、両者の試験から求まった最適細骨材率の値を一覧表にして示したものであるが、S 1 (乾燥) の場合にのみ、前者の試験に基づく細骨材率の値を約2%小さくする必要が認められた。

Table 4を参照すると、S 1 を除くスラグを用いたコンクリートの最適細骨材率は、川砂を用いた場合と比べてほぼ同等もしくは幾分小さい傾向にあることが認められる。このような結果が得られた原因を調べるために、コンクリートに用いたものと同じ粒度のスラグの実積率と最適細骨材率との関係を示したのがFig. 1である。この図より、S 1 を除けば、全般的に実積率が小さくなるにつれて最適細骨材率は小さくなる傾向が認められる。これは、角ばりの程度が大きくなるにつれて細骨材率を小さくする必要があること

Table 1 Physical properties of slags and river sand.

NAME	TYPE	FURNACE	SPECIFIC GRAVITY	ABSORPTION %	SOLID VOLUME PERCENTAGE %	SOUNDNESS LOSS %	GRADING						
							F.M.	5mm	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15
S 1	AIR-COOLED	ELECTRIC FURNACE	3.06	1.82	58.1	--	2.03	100	94	82	57	38	26
S 2**	AIR-GRANULATED		3.06	1.37	66.7	--	2.64	100	93	81	41	13	3
S 2'	AIR-COOLED		2.99	2.72	--	15.85	1.90	100	90	78	62	46	34
S 3			2.85	0.84	67.5	4.20	2.49	100	89	81	51	27	11
S 4		ROTARY KILN	3.09	0.75	61.5	--	2.56	100	92	70	47	25	9
S 5	WATER-GRANULATED	BLAST FURNACE	2.71	1.53	57.2	--	2.62	100	95	77	44	16	7
S 6		ELECTRIC FURNACE	2.85	1.13	66.7	--	2.66	100	94	79	47	21	3
S 7		RIVER SAND	2.90	0.96	67.0	--	2.74	100	95	75	52	29	13
			2.95	1.12	--	1.88	2.51	100	90	79	46	13	4
			2.59	2.27	64.0	4.30	2.71	100	87	72	48	18	5

\* WATER-SATURATED SURFACE DRY CONDITION.  
\*\* S2 AND S2' WERE PRODUCED FROM THE MOLTEN SLAGS DRAWN FROM THE SAME FURNACE.

Table 3 Properties of cements.

CEMENT	SPECIFIC GRAVITY	SPECIFIC SURFACE (CM <sup>2</sup> /G)	SETTING TIME		STRENGTH (MPa)				CHEMICAL COMPOSITION, %							
			INITIAL (HR-MIN)	FINAL (HR-MIN)	3d	7d	28d	3d	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>		
CEMENT 1	3.16	3260	2-35	3-57	3.3	4.8	6.9	13.6	22.7	40.3	22.0	5.4	3.1	65.1	1.3	1.8
CEMENT 2	3.16	3210	2-32	3-38	3.4	4.8	7.0	13.9	22.7	40.3	22.2	5.4	3.1	65.1	1.2	1.9

Table 4 Optimum sand-aggregate ratio (%) of concrete\*.

TEST METHOD	FINE AGGREGATE							RIVER SAND
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	
CONSISTOMETER	35	43	43	40	39	40	43	43
TRIAL MIXING	33	43	43	40	39	40	43	43

\* PLAIN CONCRETE : W/C = 60%, SLUMP = 8cm

を示すものと考えられるのであって、碎砂や高炉スラグ細骨材の場合に一般に認められている傾向<sup>14), 15)</sup>と逆の結果が得られたのである。しかし、角ばった骨材の場合は、角ばりの影響が少なくなるように配合を定めれば、ワーカビリチーのよいコンクリートが得られると考えられるので、本研究の結果のように細骨材率の値を小さくするか、あるいは、細骨材より粒径の小さい部分（たとえば、セメント）の量を若干多くするのが適切と思われる。

なお、S1の最適細骨材率が大幅に小さくなつたのは、S1が多量の微粒分を含んでいたためである。また、このようにS1の粒度が他の細骨材の粒度と大幅に相違したことが、Fig. 1におけるS1の試験値が他の細骨材に対する試験値と異なつた関係にある理由と思われる。

Fig. 2は、水セメント比を変化させ、スランプ8cm、空気量4.5%のコンクリートを造るために必要な単位水量を川砂コンクリートの所要単位水量に対する割合で表わしたものである。これによれば、粒が球状の風碎(S2)は

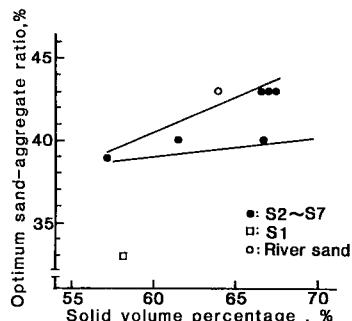


Fig. 1 Solid volume percentage of sand vs. optimum sand-aggregate ratio.

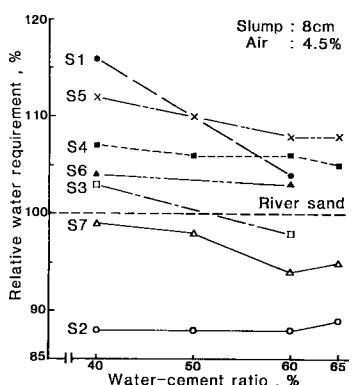


Fig. 2 Water-cement ratio vs. water requirement.

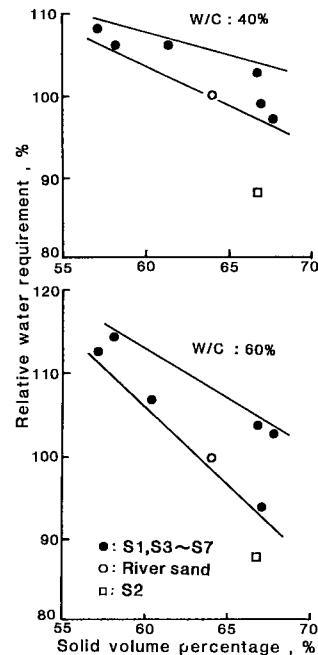


Fig. 3 Solid volume percentage of sand vs. water requirement.

を用いた場合の単位水量は、川砂の場合より10%以上も減少している。一方、破碎を受けたスラグの場合の単位水量は、5~10%増加しているものが多いが、S3やS7のように単位水量の増加が少なく、配合によっては単位水量比が100%以下になるものもあることが認められる。また、単位水量の増加の程度は、水セメント比が小さい場合に著しくなる傾向が認められる。

Fig. 3は、上記の所要単位水量とスラグの実積率との関係を、水セメント比40および60%の場合について求めたものである。これによると、風碎(S2)を除くスラグの場合には、いずれの水セメント比の場合も、全般的に実積率が小さくなるにつれて所要単位水量が大きくなる傾向にあるのであって、前述した所要単位水量の差異は、主にスラグの粒形の相違によって生じたもの

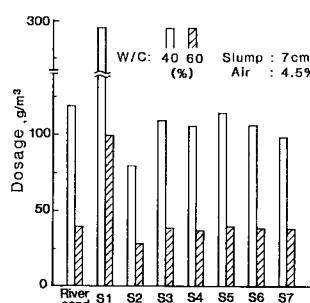


Fig. 4 Required dosage of airentraining agent.

と考えられる。なお、Fig. 3 の風碎の試験値が他と大きく離れているのは、風碎の粒形が完全球体に近く、粒子表面もきわめて滑らかであるために、通常の実積率と所要単位水量比の関係から求まる値より大幅に水量が減少した影響と思われる。

所要の空気量を有するコンクリートを得るために必要なAE剤量は、水碎あるいは風碎を用いた場合には、川砂の場合とほぼ同程度であった。しかし、S1(乾燥)の場合の所要AE剤量は、川砂の場合の2~3倍程度になったのである(Fig. 4参照)。これは、S1に含まれる多量の微粒分が単位セメント量を多くする場合と同様の効果をもたらしたためと思われる。

#### 4. スラグを用いたフレッシュコンクリートの性質およびコンクリートの圧縮強度

Fig. 5 に示した試験結果の一例にも認められるように、水碎を用いたコンクリートのエントラップトエアは、高炉スラグ細骨材の場合と同様に、川砂を用いた場合より多くなった。また、この種のスラグの場合には、風碎を用いてもエントラップトエアが約1%増加したのである<sup>11)</sup>。このように、スラグを用いたコンクリートのエントラップトエアが多くなる理由については、細骨材に含まれる1.2~0.6 mmの中砂の占める割合が影響することを示した報告<sup>9)</sup>もある。しかし、粒度分布が全く同じになるように調整した風碎、水碎S6および川砂を用いたモルタルをつくり、これらのエントラップトエアの量をワシントン型エアメーター(容量500 ml)によって試験したが、スラグを用いた場合の空気量は依然として

川砂の場合より1%程度多くなつたのである(Fig. 6 参照)。また、Fig. 5 の試験に用いたスラグの粒度分布とコンクリートのエントラップトエアの量の関係を詳細に調べたが、これらには上記の報告で示されているような相関は全く認められなかった。

一方、風碎を用いた場合にもエントラップトエアが増加した理由については、当初は、水セメント比を一定とした場合に、単位セメント量が約10%減少する影響と予想された。しかし、スランプを8 cmに保ち、単位セメント量を250, 300および350 kg/m<sup>3</sup>に変化させたコンクリートのエントラップトエアの量を調べたところ、それぞれ4.2, 3.6および3.1%となり、予期された傾向を示す結果は得られたが、セメント量が10%少ない場合の空気量の増加は約0.3%程度にすぎないことが判明したのである。以上のように、水碎または風碎を用いたコンクリートのエントラップトエアが増加する理由については、本研究でも十分に解明できなかつたのであって、さらに詳細な検討が必要と思われる。しかし、いずれの理由にしても、水碎または風碎を用いたコンクリートのエントラップトエアが多くなることは明らかであるので、耐凍害性が重要なコンクリートにスラグを用いる場合には、この影響を十分に考慮して空気量を適切に選定する必要があると思われる。

スラグを用いたコンクリートのブリージング量は、一般に増加する傾向にあり、その程度は貧配合コンクリートにおいて著しくなつた(Fig. 7 参照)。このように、スラグを用いた場合にブリージングが増加したのは、高炉スラグ細骨材の場合と同様に、比重が大きいこと、表

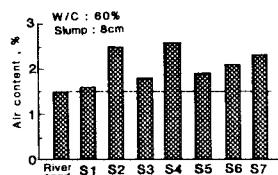


Fig. 5 Air content of plain concrete.

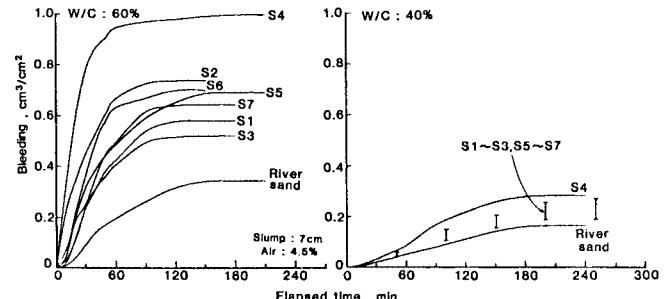


Fig. 7 Test results of bleeding.

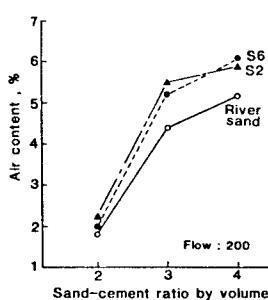


Fig. 6 Air content of plain mortar.

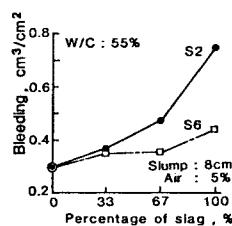


Fig. 8 Volume percentage of slag vs. bleeding.

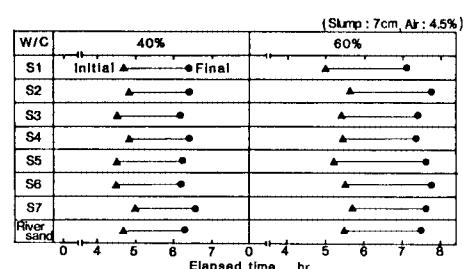


Fig. 9 Test results of setting time.

面性状が滑らかで保水性が悪いこと、等のスラグ粒子の特性の影響と思われる。また、この種のスラグの場合も、川砂との混合使用がブリージングの低減に有効であることが確認された (Fig. 8 参照)。

なお、スラグコンクリートの凝結時間は、川砂を用いた場合と大差ないことも確かめられた (Fig. 9 参照)。

材令 3 日、7 日、28 日および 6 か月におけるスラグコンクリートの圧縮強度とセメント水比との関係を調べた。使用したスラグは、風碎および溶融炉が異なる 3 種の水碎である。また、供試体は  $\phi 10 \times 20$  cm のシリンダーであり、材令 2 日で脱型後、 $20^{\circ}\text{C}$  の水中で試験材令まで養生したものである。

スラグコンクリートの強度に関しては、曲げおよび引張強度の場合は川砂と同等であるが、圧縮強度は川砂コンクリートより劣るといわれている<sup>8)</sup>。後者の傾向は、セメント水比と圧縮強度の関係を示した Fig. 10 にも認められる。しかし、Fig. 10 に認められる強度低下の度合は、比較的品質が良好である川砂を用いた場合と比べてもあまり大きくない。したがって、スラグの使用がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響は、実用的にはほとんど問題とならないと思われる。

試験で対象としたスラグは一般に急冷されて造られるので、当初は、この種のスラグも高炉スラグ細骨材の場合と同様な潜在水硬性を有し、これがコンクリートの長期強度の増進に寄与すると予想された。しかし、スラグを  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  飽和水溶液中に約 1 年間浸漬しておいても、明白な固結現象は認められず、

潜在水硬性をほとんど有さないことが確かめられた。Fig. 10において、材令の経過に伴うスラグコンクリートの強度の増進が川砂コンクリートの場合とほぼ同等であるのは、スラグの潜在水硬性が無視できる程度のものであったためと思われる。

## 5. スラグを用いたコンクリートの耐凍害性

溶融炉あるいは冷却方法の異なる代表的な 4 種のスラグを用いた場合について、水セメント比およびスランプをそれぞれ 55% および 8 cm と一定にし、空気量を 3~9% の範囲で 3~6 段階に変化させたコンクリートの耐凍害性を調べた。試験は、300 サイクルの凍結融解の繰り返しを行った以外

は、すべて JIS A 6204 の附属書に示されている方法に従った。

Fig. 11 は、試験の結果を耐久性指数で表わし、これを空気量との関係で示したものである。小林らの研究<sup>9)</sup>には、スラグを用いたコンクリートの耐凍害性は同じ空気量の川砂コンクリートと比べて全般的に劣り、特に風碎 (S 2) を用いた場合に耐凍害性が著しく低下することが示されているが、Fig. 11 にもこれらの傾向が認められる。しかし、本研究の試験では、S 4 を用いた場合にもコンクリートの耐凍害性が著しく悪化したのである。このようにスラグコンクリートの耐凍害性が劣る傾向にある理由としては、スラグ粒自身の品質およびスラグコンクリートの特質の影響が考えられるので、これらの両面から耐凍害性低下の原因を検討してみた。

一般に、コンクリートの耐凍害性に影響する骨材自身の性質に関しては、骨材の粒の強度、骨材中の細孔組織(量と大きさ)、等が影響するといわれている<sup>10)</sup>。しかし、Table 1 に示した安定性試験の結果から判断すると、前者がスラグコンクリートの耐凍害性悪化の原因となったとは考えにくいのである。そこで、後者の影響を検討するために、水銀圧入式ポロシメーターを用いて、Fig. 11 の試験で用いたスラグ粒子内の細孔組織を調べた。試験には、粒径が 1.2~2.5 mm のものを用いた。

Fig. 12 は、水銀の表面張力および接触角をそれぞれ 480 dyn/cm および  $141.3^{\circ}$  と仮定して求めた細孔半径の分布を示したものであり、水銀圧を  $1000 \text{ kgf}/\text{cm}^2$  (98

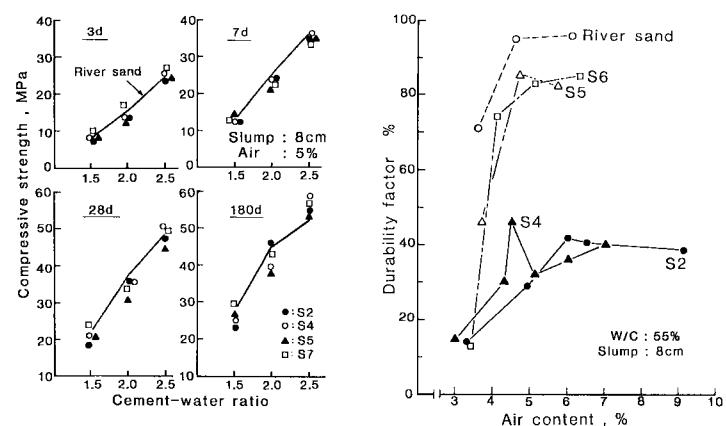


Fig. 10 Test results of compressive strength. Fig. 11 Air content vs. durability factor.

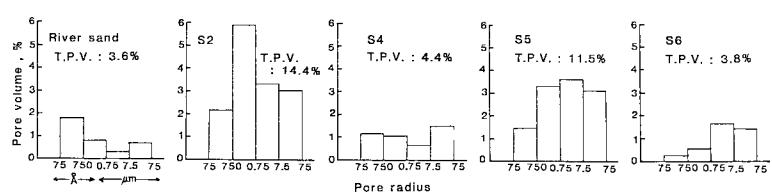


Fig. 12 Pore-size distribution and total pore volume of fine aggregate.

MPa)まで上げて測定し得た全細孔容積(T.P.V.)の値も併記してある。この試験結果をFig.11と対比して参考すると、前述したスラグコンクリートの耐凍害性の低下がスラグの細孔組織の特性に起因していると考えるのはきわめて困難であると思われる。すなわち、コンクリートの耐凍害性が著しく悪化したのは、S2およびS4を用いた場合であるが、これらのスラグの細孔半径の分布状態あるいは全細孔容積とその他の骨材(川砂、S5およびS6)の試験結果との間には一貫した傾向は全く認められない。したがって、これらの結果から判断すれば、スラグコンクリートの耐凍害性の悪化は、スラグ粒自身の品質に原因した可能性は少なく、スラグコンクリートの特質が主に原因したものと思われる。

前章までの試験で、スラグコンクリートは、①エントラップトエアが多くなること、②ブリージングが増加すること、③風碎を用いた場合を除くと一般に所要単位水量が増加する傾向にあること、等に特徴があることが示された。これらの特質は、いずれもコンクリートの耐凍害性を悪化させる因子と考えられるが、空気量を相当多くしてもスラグコンクリートの耐凍害性がほとんど改善されなかつたこと(Fig.11参照)を考慮すると、①の影響がスラグコンクリートの耐凍害性を小さくさせた主な原因とは考えられない。また、③の影響については、これが②と表裏の関係にある場合も多いが、単位水量の少ない風碎を用いた場合にも耐凍害性が著しく悪化したことを考慮すると、この影響が直接的に耐久性低下の原因となったとは考えにくい。そこで、②の影響と耐凍害性との関係について調べてみた。

ブリージング試験結果を示したFig.7において、耐凍害性を調べたコンクリートの水セメント比に近いW/C=60%の場合を参考すると、S2、S4、S5あるいはS6のスラグを用いたコンクリートのブリージング量は、いずれも川砂を用いた場合の2倍以上となっている。一般に、ブリージング量が多いと、コンクリート内の水みち、骨材下面の水膜等の欠陥が多く形成され、コンクリートの耐凍害性に悪影響を及ぼすと考えられるのであって、Fig.7の結果は、これらのスラグを用いたコンクリートの耐凍害性が全般的に劣る傾向にあったことと一致するのである。特にS4を用いた場合には、ブリージング量が著しく増加しており、これによって、S4を用いたコンクリートの耐凍害性が著しく低下したことも説明できると思われる。しかし、S2を用いた場合のブリージング量は、S5あるいはS6を用いた場合より若干多い程度であって、Fig.7の試験結果のみでは、S2を用いたコンクリートの耐凍害性が著しく低下した理由が、そのブリージングにあると断定するのは困難のように思われる。

そこで、S2を用いたコンクリートについて、ブリージングの影響をさらに確認する試験を行った。

Fig.7にも認められるように、一般に、コンクリートを富配合にすれば、ブリージングを著しく減少させることができる。そこで、単位セメント量を400kg/m<sup>3</sup>に増加させたコンクリートの凍結融解試験を行った。この試験では、空気量は5~8%の範囲で3段階に変え、スランプは8cmとした。その結果、すべての供試体の耐久性指数が95%以上となり、コンクリートの耐凍害性が著しく改善されることが判明したのである。このような結果が得られた原因としては、水セメント比が36~38%と小さくなり、強度が増加した影響や毛細管間隙の量が減少した影響も考えられる。しかし、水セメント比が36~38%程度の範囲では強度の増加や毛細管水量の減少のみによってコンクリートの耐凍害性が改善される程度は比較的小さいこと<sup>17)</sup>を考慮すると、上記の結果は、単位セメント量の増加によるブリージングの減少がコンクリートの耐凍害性向上に相当に寄与したこと示唆するものと思われる。したがって、耐凍害性が要求されるコンクリートにスラグを用いる場合には、空気量を適切に選定するのはもちろんのこと、ブリージングを極力減少させる処置を講じる必要があると思われる。

## 6. スラグを用いたコンクリートの長期安定性

この研究で対象としているスラグはSiO<sub>2</sub>およびMgOを主成分としているが、スラグが急冷されて製造される場合には、前者の多くはガラス質で存在する可能性があるので、スラグのアルカリシリカ反応性について検討しておく必要がある。一方、MgOがスラグ中に単体として存在した場合にも、その膨張によりコンクリートに悪影響を及ぼすと予想されるので、この点についても検討が必要である。本章では、スラグのアルカリシリカ反応性を試験するとともに、コンクリート中におけるスラグの安定性について調べた。

### (1) スラグのアルカリシリカ反応性

スラグのアルカリシリカ反応性をモルタルバー法に準じて材令1年まで試験した結果は、Fig.13に示すようであった。この試験では、反応性を早期に知る目的で、Na<sub>2</sub>O換算量でセメント重量の1%に相当するNaOHを添加したが、これ以外はすべてASTM C 227の方法に従った。この図によれば、S2'およびS2~S5のスラグを用いたモルタルの膨張量は、いずれもASTMの限界値(材令6か月で0.1%の膨張量)以下であり、特にこれらのうちS3を除くスラグの場合には、川砂の場合と比べても膨張量がきわめて小さいことが認められる。この結果は、川砂より膨張が小さく示されたスラグの場合には、これらがコンクリート中においてアルカリシリ

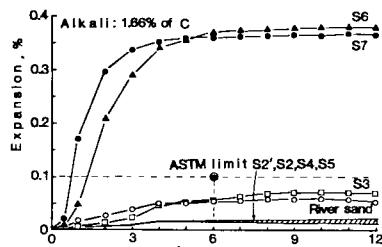


Fig. 13 Results of mortar-bar test (NaOH added).

カ反応を起こす可能性はほとんどないことを示すものと思われる。また、S 3 の反応性は、微弱なものと思われる。

一方、S 6 および S 7 を用いたモルタルの場合には、材令 3 か月で上記の ASTM の限界値の約 3 倍にも達する膨張量を示し、膨張量が 0.1% を超えた約 1 か月の時点で、供試体表面に網目状のひびわれを生じ始めることができた (Photo 1 参照)。これらの結果は、S 6 および S 7 がモルタル中においてアルカリシリカ反応を起こしたことを示すものと思われるが、このような異常膨張が生じたのは、アルカリ量を極端に増加させて試験を行ったためとも考えられる。そこで、次に、上記の試験でモルタルに著しい膨張を生じさせた S 6 および S 7、ならびにほとんど膨張を生じさせなかった S 2 の場合について、アルカリを添加しないモルタル中におけるスラグのアルカリシリカ反応性を調べた。

Fig. 14 は、この試験結果を示したものであるが、S 2 の場合には、膨張量はさらに減少し、アルカリシリカ反応を起こす可能性がほとんどないことが確認された。また、S 6 および S 7 の場合にも、膨張量は 0.1% 以下となり、ひびわれも全く認められなかった。しかし、S 2 の場合と比べると、これらの膨張量は依然として大きく、

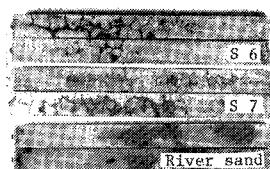


Photo 1 Map cracking of mortar.

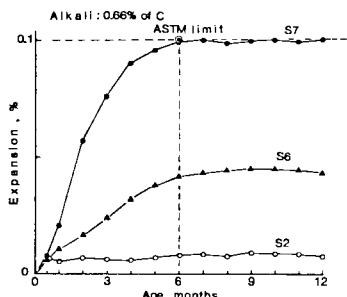


Fig. 14 Results of mortar-bar test (no NaOH added).

特に S 7 を用いたモルタルの膨張量は ASTM の限界値とほぼ同等となったのである。以上の結果から判断すれば、S 2', S 2, S 4 および S 5 のスラグの場合には、アルカリシリカ反応によってコンクリートの長期安定性が損なわれる危険性はほとんどないが、S 6 および S 7 のスラグの場合には、条件（たとえば、セメントのアルカリ量が多い場合やスラグの混合率）によってはアルカリシリカ反応による悪影響が生じることもあると考えられる。また、S 3 を用いた場合には、たとえ膨張したとしても、膨張量はきわめて小さいと思われる。1種のスラグのみを対象とした棚場らの研究<sup>3)</sup>には、スラグがアルカリシリカ反応を生じたと報告されているが、これは上記の S 6 および S 7 と同種のスラグが試験条件によりアルカリシリカ反応を起こした結果と思われる。

スラグの組成を示した Table 2 を参照すると、S 4 および S 5 が他より CaO を若干多く含むことを除けば、スラグの種別による組成の差はほとんどない。したがって、上記のように、アルカリシリカ反応性が個々のスラグによって著しく相違した理由については、溶融スラグを冷却する際の温度と冷却速度が互いに相違し、スラグの鉱物組成に差が生じたためと考えられる。これを調べるために、粉末にした各スラグの粉末X線分析を行った。

分析結果を示した Fig. 15 によれば、試験に用いたスラグは結晶鉱物の組成によって、I : フォルステライトのみを含むもの、II : フォルステライトおよびエンスタタイトを含むもの、III : フォルステライト、エンスタタイトおよびダイオプサイドを含むもの、の 3 つに区分できる。これらの区分と各区分に属するスラグの名称を一

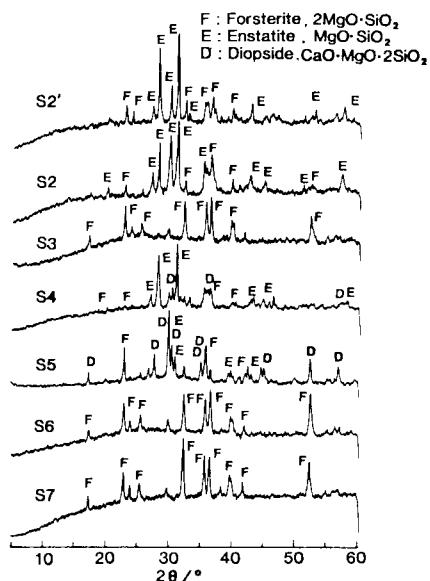
Fig. 15 Results of X-ray diffraction (Cu, K $\alpha$  radiation).

Table 5 Classification of slags.

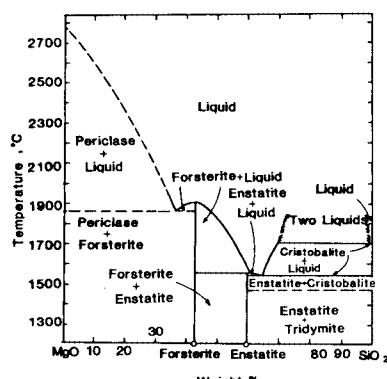
	CLASSIFICATION		
	I	II	III
CRYSTALLINE MINERALS	F	E, F	E, F, D
SLAG	S3, S6, S7	S2, S2'	S4, S5

F:FORSTERITE, E:ENSTATITE, D:DIOPSIDE

観表に示したのが Table 5 であり、前述したアルカリシリカ反応の試験結果と対比すると、興味ある傾向が認められる。すなわち、Table 5 の区分 II および III に属するスラグはいずれもアルカリシリカ反応性を示さないことが確認されたスラグであり、モルタル試験で他より大きい膨張を生じさせる傾向にあったものがすべて区分 I に属しているのである。

Fig. 16 に示した  $MgO-SiO_2$  系の二元相図<sup>18)</sup>を参照すると、フォルステライトやエンスタタイトが生成される成分領域では、溶融スラグが冷却される際に最初に生成する結晶鉱物はフォルステライトであり、フォルステライトとエンスタタイトが共存する領域はフォルステライトのみ（ガラス質も含む）が存在する領域より低い温度の範囲にあることが認められる。したがって、フォルステライトのみを含む区分 I のスラグは、区分 II のスラグよりも急激に冷却されたものであると考えられる。一方、区分 III のスラグの場合、区分 II の鉱物の他にダイオプサイドが含まれているのは、これらのスラグに  $CaO$  が比較的多く含まれているためであって、エンスタタイトが両者に共通して含まれていることを考慮すると、区分 III のスラグは区分 II のスラグとほぼ同じ冷却過程を経たものと推測される。したがって、区分 I のスラグを用いた場合にのみアルカリシリカ反応を生ずる傾向にあった主な理由は、区分 I のスラグが他のスラグより急激に冷却され、その分だけ不安定なガラス質のシリカを多く含んでいた影響と思われる。

アルカリシリカ反応を起こす可能性のあるスラグは、その製造過程において他より急激に冷却されたものであることが上記より明らかとなつたが、これだけでは、同

Fig. 16 Phase diagram of  $MgO-SiO_2$  system.

じ区分 I に属する S3, S6 および S7 の反応性の差は説明できない。そこで、この差が生じた原因を検討するために、Fig. 13 の試験で用いたスラグ 25 g を 1 N の NaOH 水溶液 25 mL に浸漬して、溶解シリカ量とアルカリ濃度の減少量を測定した。この試験は ASTM C 289 (化学法) と類似したものであるが、NaOH 水溶液の温度を 38°C に保ったこと、浸漬期間は 4 週間としたこと、スラグの粒度をモルタル試験に用いたものと同じにしたこと、等が ASTM の方法と異なる。なお、溶解シリカ量の測定には可視紫外分光光度計を用いた。Fig. 17 は試験結果を示したものであり、参考のために ASTM C 289 に示されている反応性を判定するための境界線も併記してある。

Fig. 17 を参照すると、ASTM の有害域に属しているスラグは S7, S6 および S3 のみである。また、これらのスラグを浸漬した溶液のアルカリ減少量はほぼ一定であるにもかかわらず、溶解シリカ量は S7, S6 および S3 の順に多い。これらの結果は、S7, S6 および S3 の順序で反応性が高いことを示すものと考えられるのであって、この順序はモルタル試験で認められた反応性とも一致する。したがって、区分 I のスラグの反応性に差が生じたのは、フォルステライトとガラス質のみを生成する温度条件で急冷された場合でも冷却履歴が互いに相違し、不安定なシリカの量に差があったためと考えられる。たとえば、S3 の反応性が川砂より若干大きい程度であったのは、S3 の溶解シリカ量が S6 または S7 の場合の約 2/3 となっていることによるものと思われる。

なお、Fig. 17 には、その他のスラグおよび川砂の試験結果も示してあるが、アルカリシリカ反応性をほとんど有さないと判明した S2', S2, S4 および S5 の試験値はいずれも無害域に属し、モルタルにやや大きい膨張を生じさせた川砂は無害域と潜在的有害域の境界に属しているのであって、非常に興味深い結果と思われる。

## (2) コンクリート中におけるスラグの安定性

アルカリシリカ反応に関する上記の試験結果をコンクリートの場合について確認するとともに、スラグに含ま

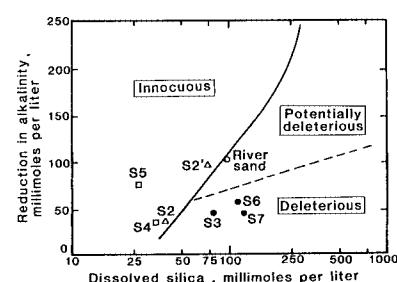


Fig. 17 Dissolved silica vs. reduction in alkalinity.

れる MgO による膨張の可能性を調べるために、コンクリート供試体 ( $\phi 10 \times 20 \text{ cm}$ ) をつくり、これらを材令 7 日まで  $20^\circ\text{C}$  の水中養生を行った後に、自然の条件下にさらされる屋外、 $20^\circ\text{C}$  の水中、および  $50^\circ\text{C}$  の温水中に長期間静置して供試体表面の変化を観察する試験を開始した。コンクリートの水セメント比は 50%とした。試験に用いたスラグは風砕 (S 2) および溶融炉が異なる 3 種の水砕 (S 4, S 5, S 7) であるが、S 4 を用いたコンクリートについては、 $20^\circ\text{C}$  の水中にのみ静置している。

現在、この試験を開始して約 2 年が経過しているが、屋外および  $20^\circ\text{C}$  の水中に静置した場合には、いずれの供試体にもひびわれや損傷等の異常は全く認められていない。しかし、 $50^\circ\text{C}$  の温水中に静置した供試体には、材令約 3 か月の時点より S 2 および S 7 を用いた場合に、Photo 2 に示すようなスラグ粒子のポップアウトを生じることが認められたのである。これらのポップアウト粒子は、すべて白色または赤褐色をしており、スラグの大部分を占める粒子とはその様相が異なっていた。そこで、このような現象が生じた理由を調べるために、ポップアウトの原因となっていた粒子をコンクリートから摘出して、これらの成分を X 線マイクロアナライザーで分析した。分析に用いた粒子は、ポップアウトしたコンクリート片を約 24 時間連続して水道水で洗い、この中から摘出したものである。ただし、S 7 の場合には粒子のまま採取できたが、S 2 の場合には粒子が著しく軟化していたため、粉状の形で試料を採取した。

Table 6 は、S 7 に含まれていたポップアウト粒子の中央部分および S 2 の粉状試料の分析結果を酸化物の形で示したものである。これによれば、ポップアウト粒子の成分は Table 2 に示したスラグの平均的な成分組成とは全く異なっており、特に S 7 に含まれていた粒子の場合はその 80% 以上が MgO から構成されていることが認められる。また、S 2 自身は CaO をほとんど含まず、表中の CaO がセメント水和物の混入の影響であることを考慮すれば、S 2 の粉状試料の場合も MgO の割合が

相当に高いものと考えられるのである。したがって、これらの結果は、スラグ中に MgO を主成分とする粒が混入しており、これが膨張してポップアウトを起こした公算が高いことを示唆するものと思われる。しかし、これを確認するために、スラグ中に含まれているさまざまな粒子をセメントペースト片 ( $1.5 \times 2 \times 1.5 \text{ cm}$ ) に埋め込んで、 $50^\circ\text{C}$  の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  飽和水溶液中に約 1 年間浸漬しているが、この試験では全く異常は認められていないのであって、ポップアウトの原因については、さらに詳細に検討を行う必要があると思われる。

なお、S 7 がアルカリシリカ反応を起こしたスラグであったことを考慮すれば、スラグのアルカリシリカ反応が原因してポップアウトが生じたと考えることもできる。しかし、この反応の徵候であるゲルの滲出、反応リムの形成等はポップアウト粒子の周辺には全く認められなかったのである。また、前述のように粒子の成分の大半が MgO であったこと、アルカリシリカ反応を生じなかつた S 2 を用いた場合にもポップアウトが認められたこと、等を併せ考えると、アルカリシリカ反応がポップアウトの原因となった可能性はきわめて小さいと思われる。

## 7. 結 論

わが国で入手し得るすべてのスラグを対象とし、これらをコンクリート用細骨材として活用していく場合の問題点ならびに利用方法について基礎的に検討した。実験の範囲内で次のことがいえると思われる。

(1) 水砕および風砕を用いたコンクリートの細骨材率は、スラグ粒子の角ばりの程度が大きくなるにつれて、川砂コンクリートより 0~3% 程度小さくする必要がある。これは、碎砂や高炉スラグ細骨材を用いる場合に対して一般に認められている傾向と逆であるが、角ばりの程度が大きい細骨材を用いてワーカビリチーのよいコンクリートを得るために、本研究の結果のように細骨材率の値を小さくするか、あるいは細骨材より粒径の小さい部分（たとえば、セメント）の量を多くして骨材粒の角ばりの影響を少なくするのが適当と思われる。一方、乾燥の場合には、粒の強度が弱く、微粒分が多くなる傾向にあるので、細骨材率の値を 10% 程度小さくして用いなければならない場合もある。

(2) 風砕は、粒形が完全球体に近く、粒子表面もきわめて滑らかなために、これを用いたコンクリートの所要単位水量は、川砂の場合より 10% 以上も減少する。これに対し、粒子が角ばっている乾燥および水砕を用いた場合の所要単位水量は、川砂の場合と比べて 5~10% 程度増加するものが多く、この傾向は水セメント比が小さい場合に著しい。しかし、粒形が角ばっていても、そ

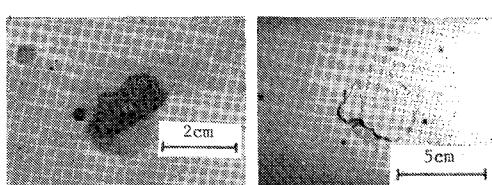


Photo 2 Popout of slag-particle.

Table 6 Chemical compositions of popout particles.

SLAG	CHEMICAL COMPOSITION, %					
	MgO	CaO	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OTHERS
S 2	11.5	44.8	3.3	3.8	3.2	3.4
S 7	82.3	3.0	4.7	6.0	4.0	0

の実積率が川砂より大きい水碎もあり、これに属するスラグを用いたコンクリートの所要単位水量は川砂を用いた場合より若干減少することもある。

(3) スラグを用いたフレッシュコンクリートの空気連通性、ブリージングおよび凝結性状は、定性的には高炉スラグ細骨材の場合とほぼ同じ傾向にある。しかし、高炉スラグ細骨材の場合と著しく相違する点は、風碎を用いた場合にもエントラップトエアが増加することであって、たとえば、本研究の試験では、川砂コンクリートの場合と比較して1%程度多いエントラップトエアが混入された。この原因の1つとしては、一般に風碎を用いたコンクリートの単位セメント量が川砂コンクリートの場合より相当に少なくなることが挙げられるが、これが支配的な原因ではない。なお、微粒分を相当に多く含んでいる乾滓の場合には、所定量の空気を連通するためのAE剤量は、川砂コンクリートの2~3倍になる。

(4) スラグを用いたコンクリートの材令6か月までの圧縮強度は、水セメント比と同じにした川砂コンクリートの圧縮強度と比べて若干小さい傾向にあるが、その差は実用的には無視できる程度である。なお、この種のスラグは高炉スラグ細骨材にみられるような潜在水硬性をほとんど有していないため、コンクリートの長期材令における強度の伸びは川砂の場合とほぼ同等である。

(5) スラグを用いたコンクリートの耐凍害性は、同じ空気量の川砂コンクリートと比べて全般的に劣る傾向にある。この主な原因是、スラグコンクリートのブリージング量が一般に増加するためであり、特にブリージングの増加が著しい場合には耐凍害性が著しく悪化する。したがって、耐凍害性が要求されるコンクリートにスラグを用いる場合には、空気量を適切にすることはもちろんのこと、ブリージングを少なくする処置を講じる必要がある。

(6) 現時点においては、わが国のスラグのうち約半数は、これらを細骨材として用いてもコンクリートの長期安定性が損なわれる可能性は少ないと考えられる。しかし、残りの約半数のスラグの場合には、条件によっては、これらがコンクリート中においてアルカリシリカ反応やポップアウト現象を起こす可能性がある。

(7) 溶融スラグを冷却する際に最初に生成するフォルステライトだけを結晶鉱物として含み、残りがガラス質であるスラグは、コンクリート中においてアルカリシリカ反応を起こす危険がある。これに対し、相図から判断してガラス質を全く含まない温度範囲で冷却されたスラグで、フォルステライトのほかにエンスタタイトあるいはダイオプサイドを含むもの場合にはアルカリシリカ反応を起こす可能性はない。

**謝 辞：**本研究は土木学会スラグ小委員会の研究の一環として行ったものである。小林正几委員長をはじめ関係各位に厚く御礼申し上げます。また、貴重なご助言を賜った筑波大学 白山和久教授、実験等にご協力頂いた同大学 飯高 稔技官に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 日本鉱業協会ニッケル委員会：ニッケルスラグの概要，1981年。
- 2) 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年10月。
- 3) 柳場重正ほか：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年2月。
- 4) 沼沢秀夫・飛坂基夫：フェロニッケルスラグのコンクリート用細骨材への利用に関する基礎的実験，建材試験情報1，pp.7~14，1982年。
- 5) 川瀬清孝・飛坂基夫：フェロニッケルスラグのコンクリート用細骨材への利用に関する研究，日本建築学会大会学術講演会梗概集，pp.77~78，1983年9月。
- 6) 向井 賀ほか：産業廃棄物のコンクリート用骨材としての利用に関する基礎的検討その1，日本建築学会大会学術講演会梗概集，pp.79~80，1983年9月。
- 7) 児島孝之ほか：フェロニッケル細骨材を用いたコンクリートの乾燥収縮性状に関する一実験，土木学会関西支部年次学術講演会講演概要集，V-12，1983年5月。
- 8) 魚本健人・星野富夫：フェロニッケルスラグ細骨材を用いたコンクリートの強度特性，第38回セメント技術大会講演要旨，pp.88~89，1984年5月。
- 9) 小林正几ほか：フェロニッケルスラグ細骨材を用いたコンクリートの耐凍害性，第6回コンクリート工学年次講演会論文集，pp.73~76，1984年7月。
- 10) 向井 賀ほか：産業廃棄物のコンクリート用骨材としての利用に関する基礎的検討その2，日本建築学会大会学術講演会梗概集，pp.35~36，1984年10月。
- 11) 秋山 淳・山本泰彦：コンクリートにおけるフェロニッケルスラグの利用に関する基礎的研究，土木学会第38回年次学術講演会講演概要集第5部，pp.161~162，1983年9月。
- 12) 秋山 淳・山本泰彦：フェロニッケルスラグを用いたコンクリートの長期安定性，土木学会第39回年次学術講演会講演概要集第5部，pp.123~124，1984年10月。
- 13) 山本泰彦・秋山 淳：フェロニッケルスラグを用いたコンクリートの耐久性，第11回セメント・コンクリート研究討論会講演要旨集，pp.13~16，1984年10月。
- 14) 土木学会：コンクリート標準示方書解説昭和55年版。
- 15) 土木学会：高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの設計施工指針（案），1983年7月。
- 16) A.M. ネビル（後藤幸正・尾坂芳夫監訳）：コンクリートの特性，技報堂出版，pp.125~128，1980年。
- 17) Kobayashi, M. et al. : Frost resistance of superplasticized concrete, SP-68, ACI, pp.269~282, 1981.
- 18) A. ムアン・E.F. オスボーン（宗宮重行訳）：製鉄製鋼における酸化物の相平衡，pp.41, 1971年。

(1985.3.13・受付)