

電気炉酸化急冷および徐冷スラグ骨材を用いた コンクリートの諸性質

PROPERTIES OF CONCRETE USED ELECTRIC ARC FURNACE OXIDIZING AIR-GRANULATED
AND AIR-COOLED SLAG AGGREGATES

森野 奎二*・洲上 榮治**・岩部 安喜**・服部 裕治**
by Keiji MORINO, Eiji FUCHIGAMI, Yasunobu IWABE
and Yuji HATTORI

1. はじめに

筆者らは、電気炉製鋼設備および操業方法の改善により、より安定化したとみられる電気炉酸化スラグ(急冷スラグおよび徐冷スラグ)について、コンクリート用骨材として利用することを試みてきた。^{1)~4)}

本研究では、両電気炉酸化スラグの使用の可能性を一層確実なものにするために両スラグの詳細な鉱物学的検討を行った。また、コンクリート用骨材として用いたときの膨張性状や強度についても検討した。

2. 電気炉酸化スラグの構成鉱物

2.1 酸化急冷スラグの構成鉱物

酸化急冷スラグの化学組成ならびに粒径の違いによる構成鉱物の違いの有無、単粒子内部の組織の均一性などの鉱物学的検討を行った。試料としては、

- ①塩基度(CaO/SiO₂)が高いもの(Na1)
- ②非晶質部分が多いもの(T.Feが少ないもの: Na2)
- ③非晶質部分が少ないもの(T.Feが多いもの: Na3)

を代表例として選んだ。それらの化学組成を表1に示す。なおT.Fe(全鉄)とは、表1に示すFeO、Fe₂O₃をFe換算して合算したものである。

(1) 構成鉱物の種類

表1に示すNa1~Na3の試料をそれぞれ樹脂に埋め込み、

粗研磨し、最終仕上げをダイヤモンドペーストでバフ研磨した後、反射顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM)によって観察した。写真1に代表的な組織や極微細結晶が存在する組織などを示す。その結果や既報³⁾の結果などからそれぞれの試料において構成鉱物の違いはなく、また、粒子表面と中心部における構成鉱物の違いもみられなかった。

次に、Na1~Na3をそれぞれ80Mesh以下に微粉碎し、X線回折分析を行った。その結果の1例を図1に示す。分析の結果、全試料共通のものとしてMagnetite(Fe₃O₄)、Wustite(FeO)、Magnesio Ferrite(MgO·Fe₂O₃)、Iron Chromite(FeO·Cr₂O₃)が認められた。また、2θ=30°付近のバックグラウンドの上昇から非晶質物質の存在も認められる。そのほかに、Na1でGehlenite(2CaO·Al₂O₃·MgO·SiO₂)とRankinite(3CaO·2SiO₂)が、Na2でMelilite(4CaO·Al₂O₃·MgO·3SiO₂)が、Na3でRankiniteがそれぞれ認められた。なお不安定鉱物であるγ-Dicalcium Silicate(γ-2CaO·SiO₂)はどの試料にも検出されなかった。

(2) 構成鉱物の化学組成

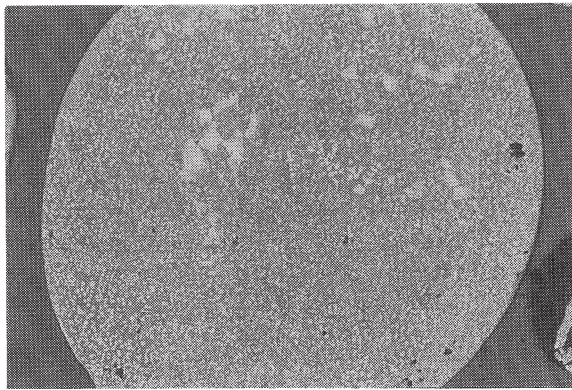
研磨試料にAu蒸着後、主要構成鉱物の化学組成をX線マイクロアナライザー(EPMA)により分析した。分析用の標準試料には種々の安定な酸化物を用いた。なお、補正はBence-Albee法⁵⁾によった。その結果を表2に示す。

表1 反射顕微鏡、走査電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザー分析に使用したスラグの化学組成

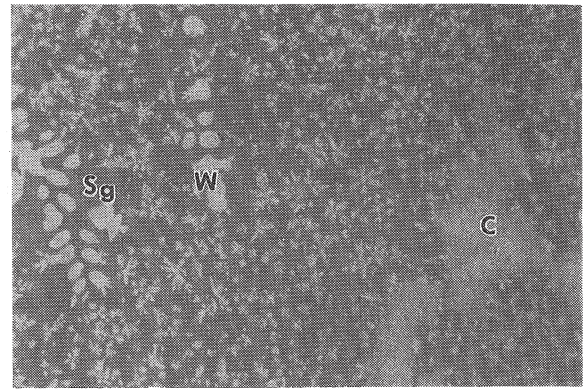
スラグの種類		化 学 組 成 (wt%)														
		CaO	SiO ₂	MnO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Total	f.CaO	f.MgO	T.Fe
酸化急冷 スラグ	Na1	25.39	13.96	6.04	5.53	14.37	13.42	13.11	1.95	0.57	0.393	0.023	97.74			20.56
	Na2	21.19	21.86	6.53	7.41	17.82	9.88	10.71	2.02	0.57	0.304	0.011	98.30			20.76
	Na3	15.64	8.92	4.61	2.04	31.54	28.21	4.89	1.91	0.25	0.310	0.041	98.36			44.25
酸化徐冷 スラグ	Na4	20.79	13.42	5.68	2.95	30.39	10.50	10.61	2.83	0.52	0.409	0.007	98.11	0.069	0.003	30.97
	Na5	19.40	17.26	7.98	2.86	24.14	4.44	13.72	4.11	0.86	0.335	0.010	95.12	0.032	0.002	21.87
	Na6	11.14	8.14	4.96	3.16	55.41	6.95	4.83	3.33	0.26	0.248	0.011	98.44	0.022	0.001	47.93

*) 愛知工業大学工学部 土木工学科 教授(〒470-03 愛知県豊田市八草町八千草1247)

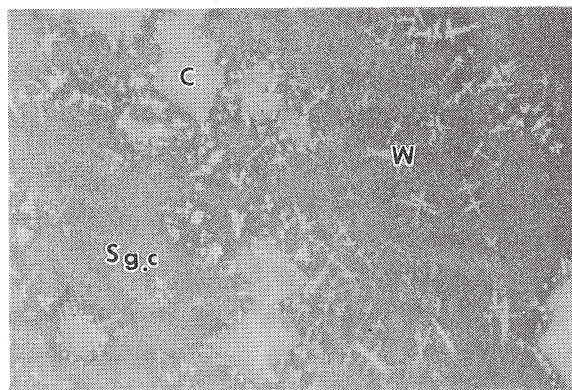
**) 中部鋼板株式会社



(a) 酸化急冷スラグ ×50



(b) 代表的な組織 ×500



(c) 酸化急冷スラグ(極微細結晶組織) ×500

W : Wustite
C : Iron Chromite
Sg : 非晶質珪酸塩
Sg.c : 微晶質と非晶質珪酸塩が混在

写真1 酸化急冷スラグの代表的な組織

表より、FeおよびMnは全鉱物に含まれ、CaはほとんどのものがSilicate Glass(Matrix)に含まれている。SiはSilicate Glassのみに含まれ、他の鉱物には含まれていない。またAlは大部分がIron ChromiteとSilicate Glassに、同様にCrはIron Chromiteに、MgはWustiteとIron Chromiteに含まれている。

2.2 酸化徐冷スラグの構成鉱物

酸化徐冷スラグの試料としては、

- ①塩基度(CaO/SiO_2)が高いもの(Na4)
- ②非晶質部分が多いもの(Na5)
- ③非晶質部分が中程度のもの(Na4)
- ④非晶質部分が少ないもの(Na6)

を代表例として選んだ。その化学組成を表1の下段に示す。

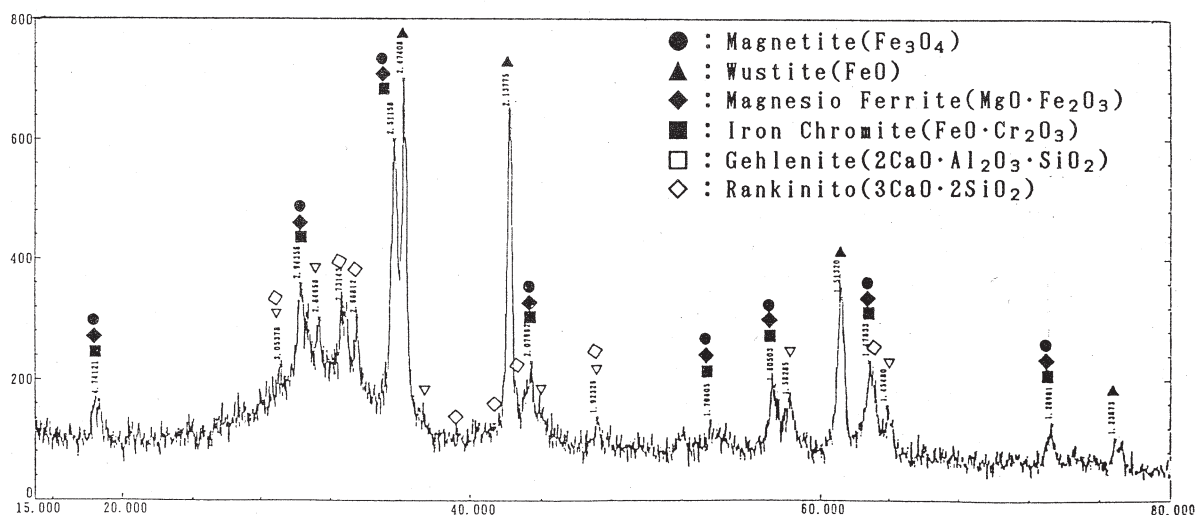


図1 酸化急冷スラグのX線回折図

表2 酸化急冷スラグの構成鉱物の化学組成

試料 No	鉱物	化 学 組 成 (wt%)									CaO / SiO ₂
		FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Total	
1	Wustite	59.0	1.1	0.0	1.3	26.5	9.6	1.8	0.0	99.3	—
	Iron Chromite	18.3	0.7	0.0	14.9	12.4	5.2	48.1	0.0	99.6	—
	Sillicate glass	17.5	34.9	23.2	15.5	3.6	4.2	0.0	0.6	99.5	1.50
2	Wustite	63.8	0.6	0.0	1.1	23.4	9.3	1.4	0.0	99.6	—
	Iron Chromite	17.5	0.5	0.0	27.9	14.3	4.2	35.4	0.0	99.8	—
	Sillicate glass	27.4	23.4	24.6	10.2	7.8	5.6	0.1	0.6	99.7	0.95
3	Wustite	80.2	1.1	0.0	0.9	7.6	5.7	4.3	0.0	99.8	—
	Iron Chromite	30.9	0.4	0.0	13.7	7.3	3.8	43.6	0.0	99.7	—
	Sillicate glass	20.7	39.5	25.0	11.5	0.7	1.8	0.0	0.6	99.7	1.58

(1) 構成鉱物の種類

写真2に代表的とその他の組織を示す。基本的な鉱物の種類はNa4~Na6の3試料とも酸化急冷スラグと同じであるが、徐冷スラグは冷却速度が遅いため、鉱物粒子が大きく発達しているのが特徴である。X線回折分析結果の1例を図2に示す。その結果、全試料共通のものとしてMagnetite、Wustite、Magnesio Ferrite、Iron ChromiteおよびGehleniteが認められた。冷却速度の遅い試料Na5にWollastonite(CaO・SiO₂)の生成が認められた。なお、

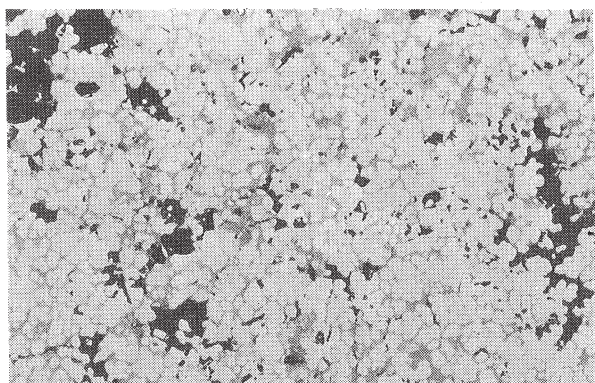
酸化急冷スラグと同様γ-Dicalcium Silicateなどの不安定鉱物はどの試料にも認められなかった。

(2) 構成鉱物の化学組成

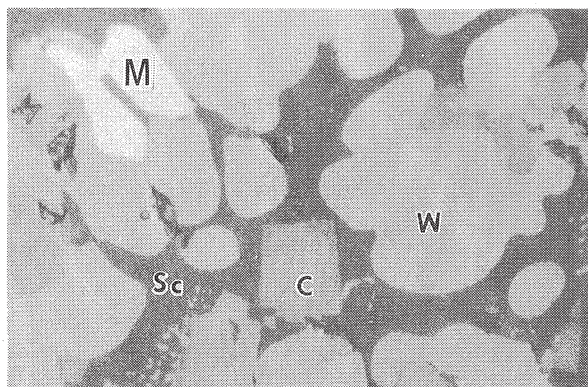
酸化急冷スラグと同じ方法で、構成鉱物の化学組成を分析した。その結果を表3に示す。表より、各鉱物に含まれる成分の概略は酸化急冷スラグとほぼ同様であるが、詳細にみると急冷スラグと比較して次の違いがみられる。

①Wustite：MgO、CaO、Al₂O₃の含有率が低い。

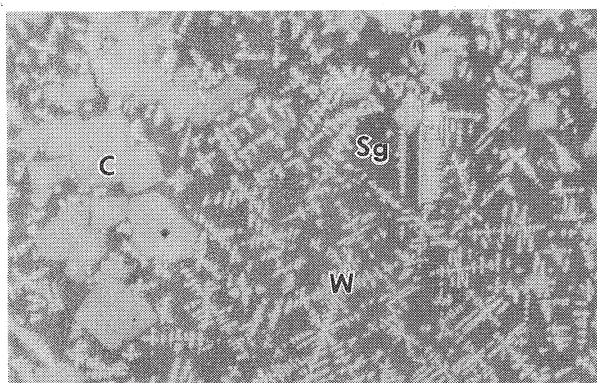
②Iron Chromite：Cr₂O₃の含有率が高く、MgOの含有



(a) 酸化徐冷スラグ ×50



(b) 代表的な組織 ×500



(c) 酸化徐冷スラグ(樹枝状Wustite) ×200

M : Magnetite
W : Wustite
C : Iron Chromite
Sg : 非晶質珪酸塩

写真2 酸化徐冷スラグの代表的な組織

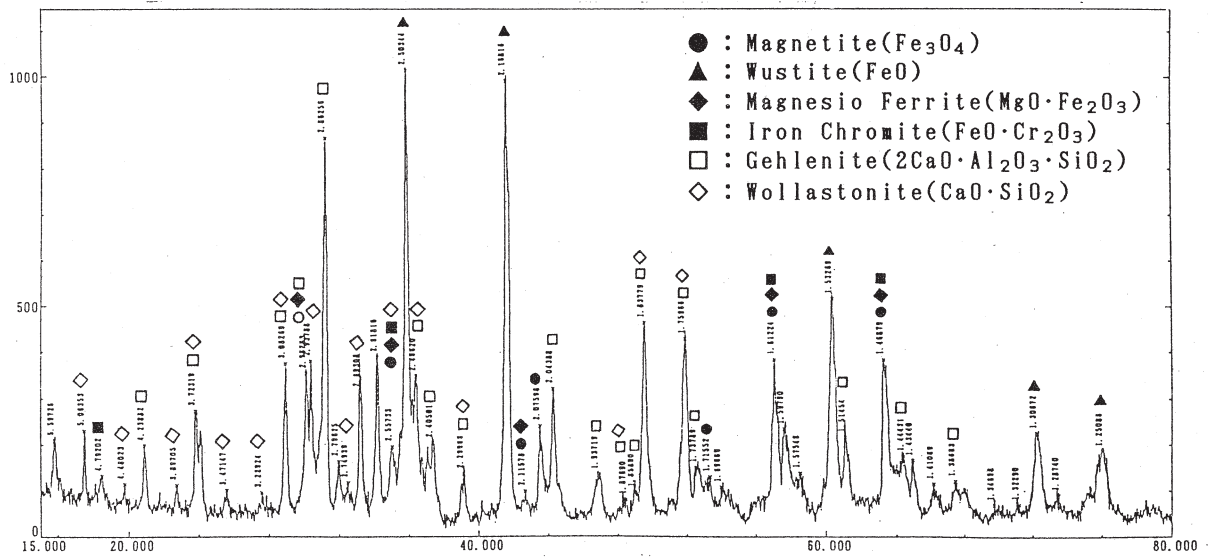


図2 酸化徐冷スラグのX線回折図

表3 酸化徐冷スラグの構成鉱物の化学組成

試料 No	鉱物	化学組成 (wt%)								CaO / SiO ₂
		FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	Total	
4	Wustite	83.7	0.4	0.0	0.0	2.2	11.7	1.7	99.7	—
	Iron Chromite	16.1	0.3	0.0	16.1	4.2	4.2	58.7	99.6	—
	Silicate glass	18.4	30.2	18.5	28.6	1.0	3.0	0.0	99.7	1.63
5	Wustite	89.0	0.1	0.0	0.0	0.1	7.3	3.1	99.6	—
	Iron Chromite	21.9	0.0	0.0	12.6	3.9	3.1	58.3	99.8	—
	Silicate glass	4.3	34.9	28.6	29.1	2.0	0.7	0.0	99.6	1.22
6	Wustite	84.0	0.3	0.0	0.4	0.6	14.2	0.3	99.8	—
	Iron Chromite	17.3	0.1	0.0	27.0	3.3	6.2	45.7	99.6	—
	Silicate glass	4.8	39.8	22.4	30.0	1.2	1.4	0.0	99.6	1.78

率が低い。

③Silicate Glass: FeOの含有率が

低く、Al₂O₃の含有率が高い。

これらの違いは、徐冷スラグの冷却速度が急冷スラグに比べて遅いため、スラグの結晶化が促進されて鉱物粒子が大きくなると同時に純度も上がるためと考えられる。

3. モルタル膨張試験

酸化急冷スラグと酸化徐冷スラグの膨張性の有無を確認するため、JIS A 5308 レディーミクストコンクリート付属書8 骨材のアルカリシリカ反応性試験(モルタルバー法)に準じて膨張試験を行った。試験は両スラグとも各10試料について行った。なお比較用として瀬戸産天然珪砂2試料を用いた試験も同時に行った。その結果を表4、図3に示す。図では両ス

表4 スラグを用いたモルタルの膨張量

膨張率 (%)

細骨材の種類	試料No	2週間	4週間	8週間	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月
酸化急冷スラグ	1	0.008	0.004	0.007	0.006	0.010	0.017
	2	0.005	0.000	0.004	0.002	0.006	0.011
	3	0.002	-0.001	0.001	0.000	0.003	0.005
	4	0.003	-0.001	0.002	0.000	0.003	0.006
	5	0.007	0.004	0.007	0.007	0.008	0.016
	6	0.005	0.003	0.004	0.003	0.007	0.012
	7	0.004	0.001	0.003	0.002	0.005	0.006
	8	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.007
	9	0.004	0.002	0.004	0.003	0.006	0.012
	10	0.003	0.000	0.003	0.002	0.004	0.008
酸化徐冷スラグ	平均値	0.004	0.001	0.004	0.003	0.006	0.010
	最大値	0.008	0.004	0.007	0.007	0.010	0.017
	最小値	0.002	-0.001	0.001	0.000	0.003	0.005
	1	0.006	0.012	0.020	0.022	0.027	0.038
	2	0.010	0.014	0.020	0.025	0.029	0.037
	3	0.001	0.011	0.019	0.021	0.026	0.033
	4	0.002	0.009	0.014	0.015	0.018	0.025
	5	0.005	0.010	0.018	0.024	0.034	0.044
	6	0.000	0.009	0.014	0.017	0.023	0.033
	7	0.005	0.014	0.017	0.019	0.026	0.033
天然珪砂	8	0.003	0.008	0.011	0.009	0.011	0.017
	9	0.000	0.010	0.015	0.018	0.023	0.030
	10	0.002	0.008	0.014	0.015	0.016	0.023
	平均値	0.003	0.011	0.016	0.019	0.023	0.031
	最大値	0.010	0.014	0.020	0.025	0.034	0.044
	最小値	0.000	0.008	0.011	0.009	0.011	0.017
	1	-0.001	0.004	0.006	0.008	0.016	0.042
	2	0.005	0.003	0.005	0.005	0.012	0.029
	平均値	0.002	0.004	0.006	0.007	0.014	0.036

※各値は3本の平均値

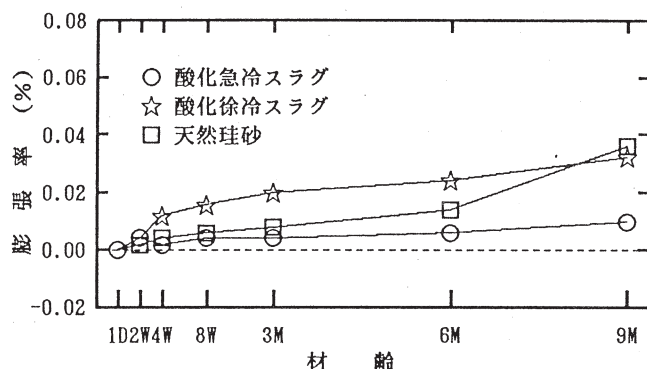


図3 電気炉酸化急冷および徐冷スラグの平均膨張率

ラグとも材齢9ヶ月で膨張率0.04%未満であり、非反応性の天然骨材とほぼ同じ膨張を示し、膨張性のない骨材であるといえる。

4. モルタル強度試験

酸化徐冷スラグならびに比較用として大井川川砂と瀬戸産天然珪砂を用いて、モルタルの曲げおよび圧縮強度試験を行った。各骨材の粒度は JIS A 5011 の中央の粒度に調整した。セメントは普通ポルトランドセメント（比重3.16）を使用し、水セメント比0.5、砂セメント比（細骨材/セメント）を容積比で4.0とした。表5に示すように徐冷スラグの比重は天然砂に比べて極めて大きいので、3種類の骨材とセメントペーストの関係がすべて一定になるように容積配合とした。試験に使用したモルタルの配合を表6に示す。曲げ強度試験結果を図4-1に、圧縮強度試験結果を図4-2に示す。図では、曲げ、圧縮強度ともに酸化徐冷スラグは大井川川砂と同程度の強度発現であり、天然珪砂より高い強度を示している。この傾向は酸化急冷スラグの場合²⁾でもほぼ同じであった。

5. コンクリート強度試験

5.1 天然骨材との比較試験

細骨材として酸化急冷スラグと酸化徐冷スラグおよび比較用として大井川川砂と天然珪砂を用い、粗骨材として砂岩碎石を用いた。粒度は細骨材については JIS A 5011 5mm高炉スラグ細骨材粒度規格、粗骨材については JIS A 5005 コンクリート用碎石 2005 粒度規格の中央

表5 試験に使用した細骨材の比重および吸水率

細骨材の種類	絶乾比重	表乾比重	吸水率(%)
酸化徐冷スラグ	3.89	3.93	1.14
大井川川砂	2.58	2.61	1.24
天然珪砂	2.61	2.63	0.83

表6 モルタルの配合

細骨材の種類	s/c (容積比)	W/C (質量比)	単位量 (kg/m ³)		
			水	セメント	細骨材
酸化徐冷スラグ	4.0	0.5	240	480	2389
大井川川砂	4.0	0.5	240	480	1587
天然珪砂	4.0	0.5	240	480	1599

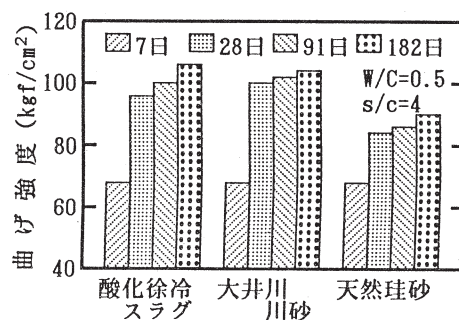


図4-1 モルタルの曲げ強度試験結果

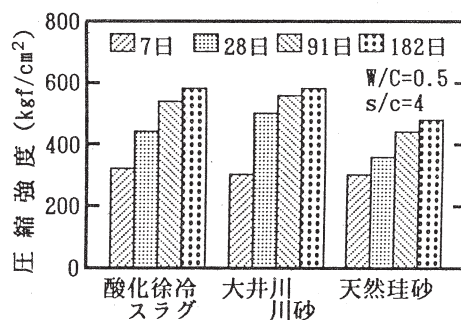


図4-2 モルタルの圧縮強度試験結果

表7 コンクリート試験に使用したスラグの化学組成

スラグの種類	化学組成 (wt%)												T.Fe
	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Total	
酸化急冷スラグ	19.76	13.84	6.77	4.08	14.98	24.05	10.27	3.00	0.51	0.376	0.018	97.65	28.46
酸化徐冷スラグ	19.31	17.22	7.67	3.93	26.71	4.15	12.14	3.32	0.42	0.325	0.014	95.21	23.70

表8 コンクリート試験に使用した骨材の物理的性質

骨 材 の 種 類		絶乾比重	表乾比重	吸水率 (%)	単位容積質量 (t/m ³)	実積率 (%)
細骨材	酸化急冷スラグ	3.66	3.70	0.98	2.42	66.1
	酸化徐冷スラグ	3.57	3.62	1.37	2.28	63.9
	大井川川砂	2.58	2.61	1.24	1.69	65.5
	天然珪砂	2.61	2.63	0.83	1.70	65.1
粗骨材	砂岩碎石	2.65	2.67	0.74	1.61	60.8

表9 コンクリートの配合

No.	W/C (%)	s/a (%)	水 (kg/m ³)	セメント (kg/m ³)	細 骨 材 (kg/m ³)				粗 骨 材 (kg/m ³)
					酸化急冷スラグ	酸化徐冷スラグ	大井川川砂	天然珪砂	
1	45	48	135	300	1297	—	—	—	1014
2					—	1269	—	—	
3					—	—	915	—	
4					—	—	—	922	
5	55	48	165	300	1243	—	—	—	972
6					—	1216	—	—	
7					—	—	877	—	
8					—	—	—	884	

混和剤;ナフタリンスルホン酸・ホルマリン高縮合物塩を所定量使用

の粒度に、それぞれ調整した。使用骨材の化学組成を表7、物理的性質を表8、配合を表9に示す。強度試験結果を図5に示す。図によると両スラグ骨材とも天然骨材に比べ強度差はほとんど認められない。

5.2 天然骨材との混合骨材による試験

酸化急冷スラグと天然骨材とを絶対容積比で 6:4および7:3 で混合した細骨材を使用し、コンクリート供試体を作製した。配合とスランプ、空気量試験結果を表10に、使用材料の性質を表11に示す。圧縮強度試験結果を図6に示す。図では、配合の割に高い強度を示しており、その強度発現は順調

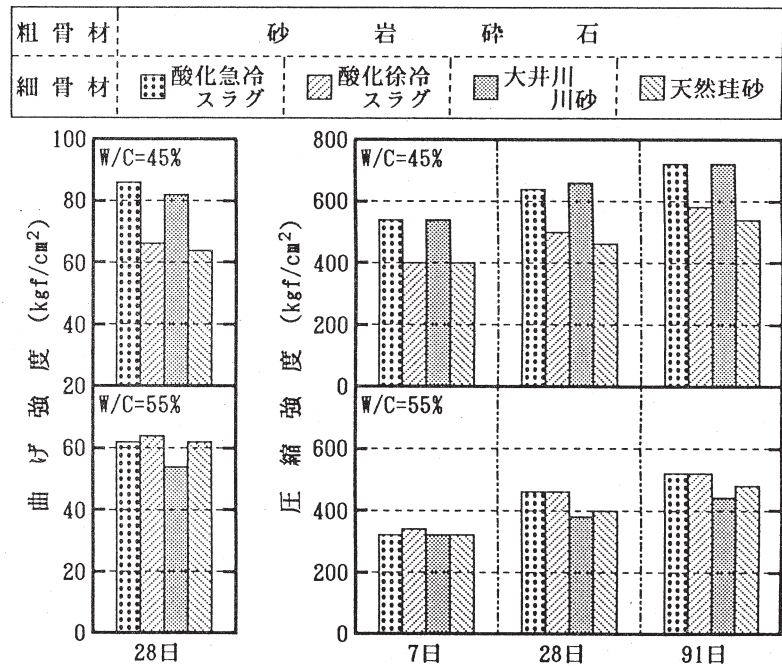


図5 コンクリートの曲げおよび圧縮強度試験結果

表10 コンクリートの配合と実測スランプ、実測空気量

No.	酸化急冷スラグ 混入率(vol%)	W/C (%)	s/a (%)	水 (kg/m ³)	セメント (kg/m ³)	細 骨 材 (kg/m ³)		粗 骨 材 (kg/m ³)		混和剤 (kg/m ³)	スランプ (cm)	空気量 (%)
						川砂	酸化急冷スラグ	川砂利	碎石			
1	60	58	46	153	264	341	713	407	612	0.528	12.0	4.5
2	60	58	48	162	279	346	727	386	578	0.558	17.5	4.6
3	70	57	48	160	276	261	853	385	578	0.552	19.0	4.5

混和剤; オキシカルボン酸塩

表11 混合骨材コンクリートの使用材料の性質

材料名	産地など	比重	粗粒率	使用割合(vol%)	
セメント	U社製高炉セメント B種	3.04	—	—	
細骨材	町屋川・川砂	2.58	合成	40	30
	酸化急冷スラグ	3.60	2.80	60	70
粗骨材 (最大寸法25mm)	町屋川・川砂利	合成	合成	40	
	養老・砕石	2.64	7.30	60	
混和剤	オキシカルボン酸塩	1.07	—	—	

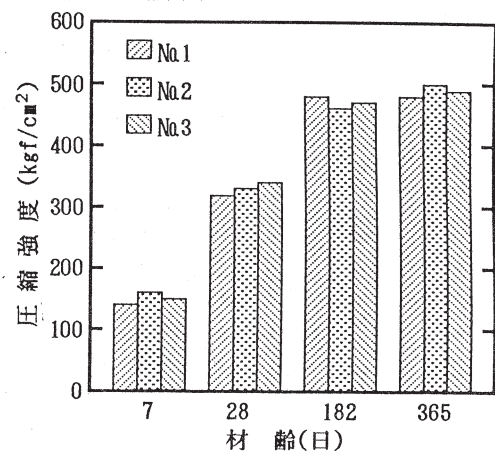


図6 酸化急冷スラグ・天然骨材との混合コンクリートの強度試験結果

のようであり、コンクリート用骨材として実用に供しても問題なさそうである。

6. 酸化急冷スラグとセメントペーストとの界面の観察

図6の材齢1年のコンクリート供試体からSEM観察用の試料を採取し、そのコンクリートの微視的な状態を観察した。注目した第一の点は、先に観察した結果⁴⁾と同じように急冷スラグが異常な膨張を起こしていないか、また、セメント水和物と反応してASRのような骨材周辺に異常なひび割れを起こしていないかなど、コンクリート骨材として長期にわたって安定な骨材であるかどうかを調べることにあった。第二には、界面のセメントペーストの付着状態を詳細に調べ強度発現と関連づけて検討することである。

観察結果は、骨材およびその周辺に何ら異常はみられなかった。急冷スラグーセメントペースト界面の状態の代表例を写真3～写真5に示す。写真3は急冷スラグ構成鉱物の結晶が骨材表面に凹凸をなして析出しており、その凹面にセメントペーストが入り込み投錨効果が起こっているようにみられる。写真4は骨材表面が低倍率では平滑に見えるものも、高倍率では写真3と基本的に同じ状態である。このような状態は当然付着強度は高いと考えられるが、図6のようにコンクリート強度が比較的高く得られているのは、骨材自体の強度が高いことのほかに、この付着状態の良い点にあったといえそうである。

写真5では急冷スラグ表面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶が垂直に配列しており、これも天然岩石骨材の典型例と同じ状態であり、界面には遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が介在するといえる。

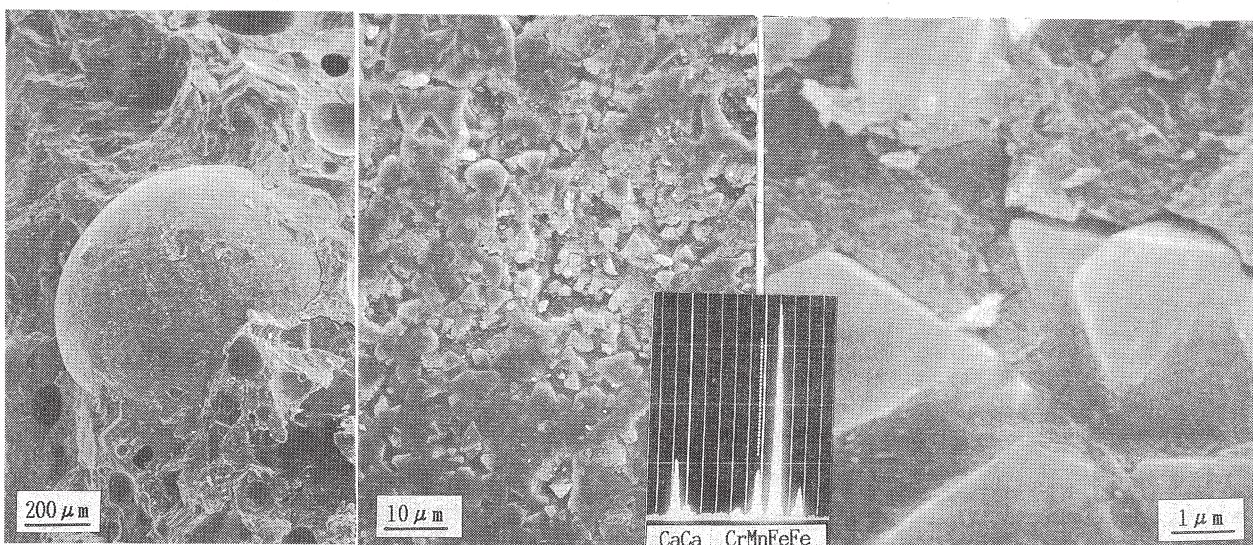


写真3 酸化急冷スラグーセメントペースト界面のSEM写真

試料：表10、図6のNa1、材齢1年供試体

柱状図はX線マイクロアナライザー分析結果

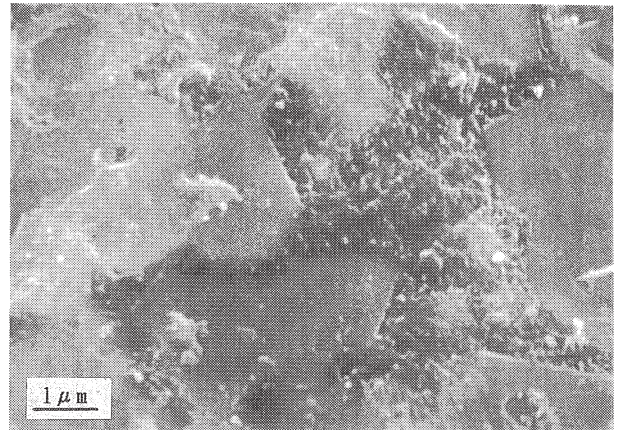
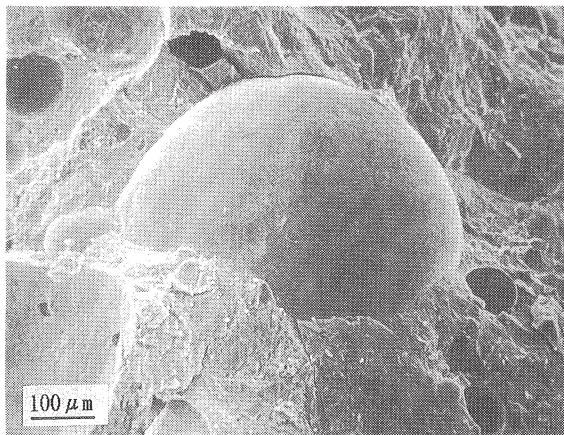


写真4 酸化急冷スラグーセメントペースト界面のSEM写真
試料：表10、図6の№1、材齢1年供試体

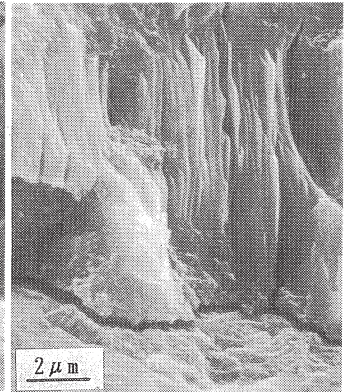
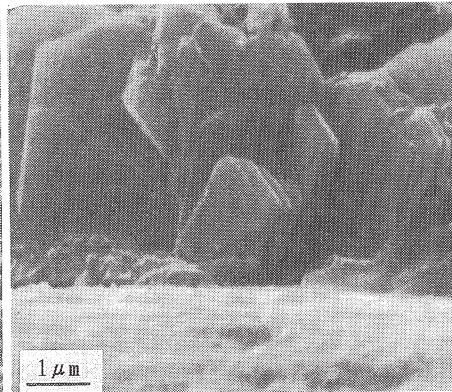
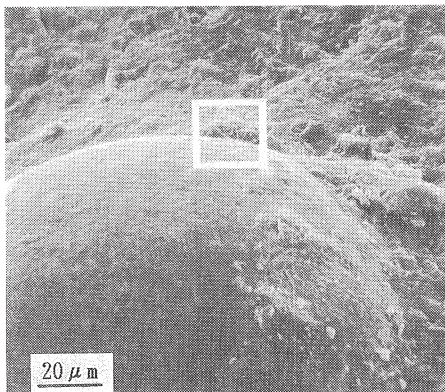


写真5 酸化急冷スラグーセメントペースト界面に垂直に配列した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶
試料：表10、図6の№3、材齢1年供試体

7. まとめ

電気炉酸化スラグのうち、酸化急冷スラグと酸化徐冷スラグについて、コンクリート用骨材としての使用の可能性を一層確実なものにするために行った実験結果において、以下のことが明らかとなった。

(1) 酸化急冷スラグと酸化徐冷スラグとの構成鉱物を比較すると、両スラグにおいて違いはない。しかし、酸化徐冷スラグは酸化急冷スラグに比べ、冷却速度が小さいためにスラグの結晶化が促進されて鉱物粒子が大きくなり、また不純物の含有が少なくなっている。

(2) 電気炉酸化スラグの長期膨張比較試験の中間結果では、9ヶ月での膨張率が0.04%未満であり、天然骨材とほぼ同じ挙動を示し、膨張性に問題はなさそうである。

(3) 電気炉酸化スラグと天然骨材を使用し、モルタルおよびコンクリートの材齢3ヶ月および1年の強度試験を行った結果、天然骨材を用いたモルタル・コンクリートと大差なく強度発現をしており、強度上も問題はなさそうである。

(4) 材齢1年のコンクリートにおける酸化急冷スラグとセメントペーストとの界面の観察では、異常なひび割

れや反応生成物はみられず、安定な天然骨材と同じであった。また急冷スラグ構成鉱物の結晶が骨材表面に凹凸をなして析出しており、その凹面にセメントペーストが入り込み、投錨効果を想定できる界面性状が観察された。

【参考文献】

- 1) 肥後桂介、出光 隆、山崎竹博：球状化した製鋼スラグのコンクリート用骨材としての利用に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.15、№1、pp.161-166、(1993)
- 2) 森野奎二、中尾仁二、淵上榮治、榊原健司：球状化した電気炉酸化スラグのコンクリート用細骨材としての適用性について、建設用原材料、Vol.3、№2、pp.27-34、(1993)
- 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、セメント技術大会講演集、pp.332-337、(1994)
- 4) 森野奎二、淵上榮治、服部裕治、吉兼 亨：電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの諸性質、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、№1、pp.319-324、(1994)
- 5) A.E.Bence and A.L.Albee：J.Geology、76(1968)、P132