

ニッケルスラグのアルカリ骨材反応性*

ALKALI-REACTIVITY POTENTIAL OF NICKEL SLAG

楠田 啓^{*}・西山 孝^{**}・平井 宏^{***}・村井 浩介^{****}・鍋谷 裕^{*****}By Hiromu KUSUDA, Takashi NISHIYAMA, Hiroshi HIRAI, Kousuke MURAI
and Hiroshi NABEYA

1. はじめに

ステンレス鋼の原料として使われているフェロニッケルはラテライト型ニッケル鉱石から生産されているが、この鉱石中のニッケル品位は2.4%という低品位のため、発生するスラグの量はニッケル1tを製造するのに30tも生成する。現在、わが国のスラグ発生量の合計は、年間200万tに達している。これらスラグは、一部、製鉄用、肥料用、ロックウールの原料として活用されているものの、大半が埋め立て材として使用されている状況にある。そこで、この大量に産出され、しかも安価なスラグをコンクリート用細骨材資源として有効利用しようという計画が進められている。フェロニッケルスラグをコンクリート用骨材として使用した場合にもっとも懸念されている問題は、スラグ中のシリカ鉱物とセメント中のアルカリ成分とが化学反応して、コンクリートを劣化させるのではないかということである。そこで、本研究では、まずフェロニッケルスラグの構成鉱物種、およびそれら鉱物からのシリカ溶脱量、アルカリ濃度減少量を調べ、これらの結果を別途行ったモルタルバー試験結果と比較検討し、フェロニッケルスラグのアルカリ骨材反応性について考察した。

2. フェロニッケルスラグの構成鉱物

2-1 試料

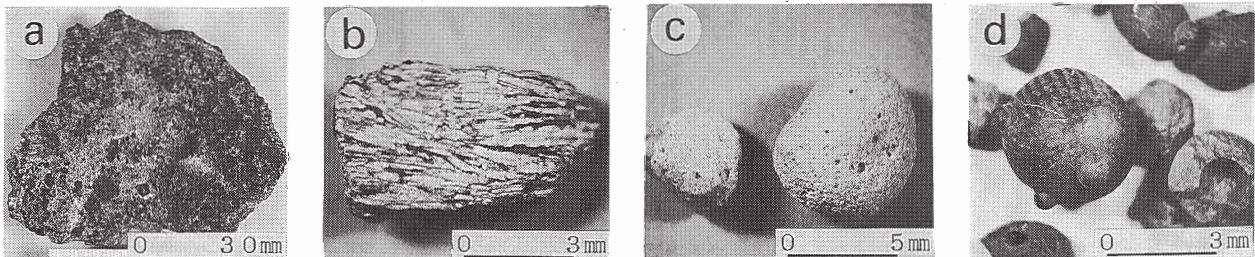


写真1 フェロニッケルスラグの実体顕微鏡写真

a: スラグA上部, b: スラグA中部, c: スラグA下部, d: スラグB

本研究では、2種類のフェロニッケルスラグ（スラグAおよびスラグB）を用いた。スラグAは、電気炉内で溶融したスラグをオープンピットに流出させ、大気冷却したいわゆる乾砕スラグで、スラグBはスラグ樋より流下する溶融スラグに、ブローアを使って高圧の大気を吹き付け飛散凝固させたいわゆる風砕スラグである。試料は、スラグAからは冷却条件の異なると思われる上部、中部、下部から3試料を、スラグBからは代表的なもの1試料採取した。まず、採取した試料を肉眼および実体顕微鏡で観察すると、スラグAの中部および下部の試料は白色で、軟らく脆い粒子が大半であるが、上部の試料では、黒色で緻密な粒子から構成されている。スラグBはスラグAと同様に黒色で緻密な粒子から構成されているが、他の試料とは異なり球状のものがほとんどをしめている。写真1 a~dはこれら試料の代表的なものである。次にスラグAの上部、中部、下部の各試料を化学分析した。結果は表1のとおりで、SiO₂が53%、MgO 34%、この他に少量のAl₂O₃ (2.4%)、CaO (0.6%)、Fe (6%)、Cr (0.9%)、Ni (0.05%)、S (0.04%)となっている。化学分析値には上部、中部、下部のそれぞれの採取場所による違いはほとんどみられない。

2-2 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡を用いて試料を観察した結果、同定された鉱物は、かんらん石、輝石、およびガラスの3種類であった（表2）。スラグA中部試料では、針状の輝石がほ

^{*} 京都大学助手 工学部資源工学科 (〒606 京都市左京区吉田本町), ^{**} 京都大学助教授 工学部資源工学科, ^{***} 大太平洋金属(株)本社, ^{****} 大太平洋金属(株)八戸製造所, ^{*****} 平成2年度資源・素材関係学協会合同秋季大会で講演

表1 フェロニッケルスラグの化学分析結果

	SiO ₂ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Ni (%)	Fe (%)	Cr (%)	S (%)
スラグA上部	52.81	34.60	0.62	2.44	0.06	5.88	0.90	0.039
スラグA中部	52.58	34.68	0.58	2.32	0.05	6.18	0.90	0.041
スラグA下部	53.18	33.71	0.60	2.51	0.04	6.26	0.94	0.044

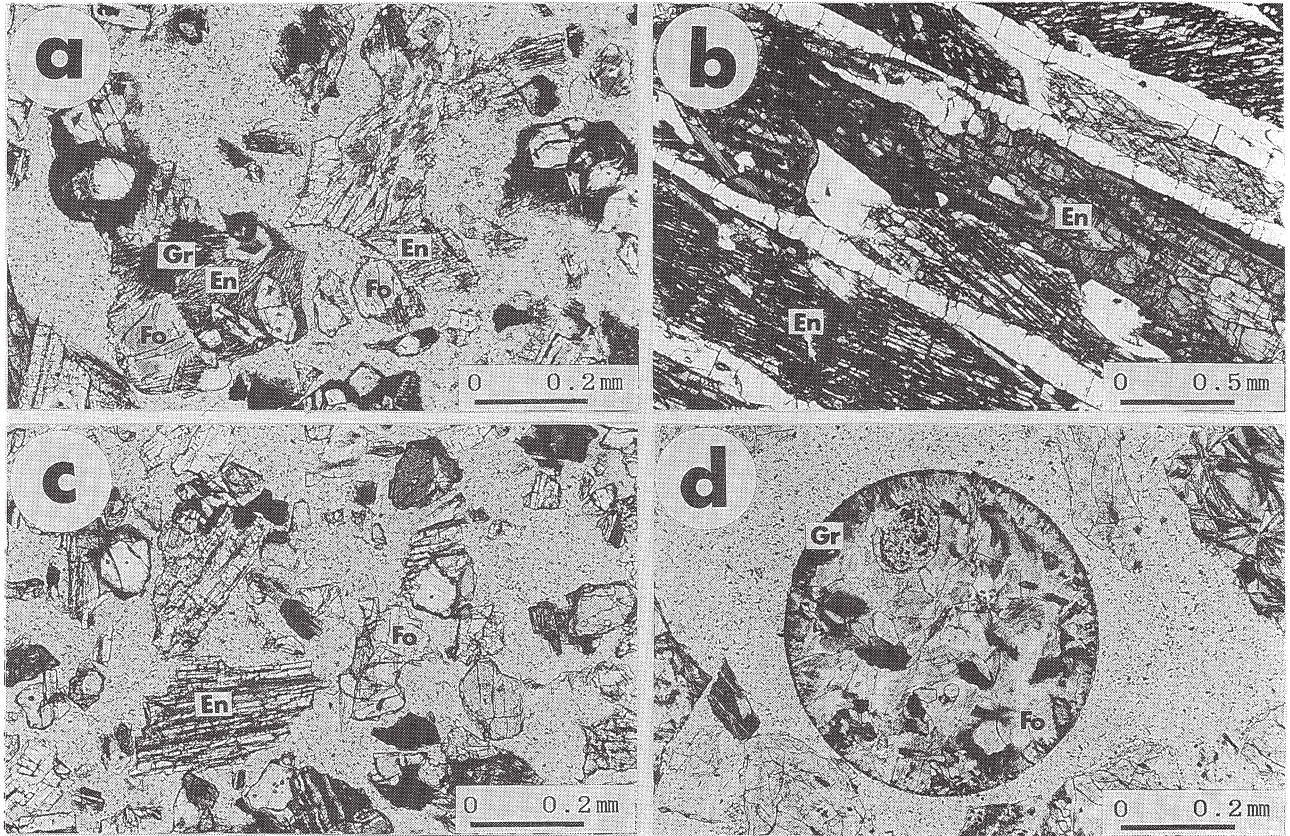


写真2 フェロニッケルスラグの偏光顕微鏡写真

a: スラグA上部 (クロスニコル), b: スラグA中部 (クロスニコル),
c: スラグA下部 (クロスニコル), d: スラグB (クロスニコル)
(Fo: フォルステライト, En: エンスタタイト, Gr: ガラス)

とんどで、短柱状のかんらん石やガラスは少ない。ほとんど針状結晶のみからなる部分もみられる (写真2 b)。これに対し、上部の試料では輝石とともにかなりの量のかんらん石が観察される。また、粒子の周縁部にガラスが晶出している様子もしばしば観察される (写真2 a)。下部の試料は、上部と中部の中間的な組成を示している (写真2 c)。スラグBは、球状の粒子の内部はかんらん石の結晶からなり、その間を輝石の針状結晶が充填しているのが観察される。また、スラグA上部試料でみられたように、ほとんどの粒子の周縁部には、鉄分により茶褐色になったガラスが形成されている (写真2 d)。

2-3 X線粉末回折分析

X線粉末回折分析を行った結果、同定された鉱物はかんらん石の一種であるフォルステライト、輝石の一種であるクリノエンスタタイトおよびプロトエンスタタイトの3種類の鉱物が同定された。クリノエンスタタイトとプロトエンスタタイトは、化学組成は同一であるが、晶系が異なり、X線回折分析の回折線では $d=2.874\text{Å}$, $d=2.976\text{Å}$ の回折線 (クリノエンスタタイト)、 $d=2.908\text{Å}$, $d=2.551\text{Å}$ (プロトエンスタタイト) の回折線などにわずかに差が認められる。各試料の鉱物組成を回折線の強度から推定すると表3のようになり、フォルステライトは

表2 偏光顕微鏡観察結果

	かんらん石	輝石	ガラス
スラグA上部	+++	+	+++
スラグA中部	+	++	+
スラグA下部	++	++	++
スラグA針状結晶	-	+++	-
スラグB	+++	+	+++

表3 X線粉末回折分析結果

試料	粒度	磁性	フォルステライト	クリノエンスタタイト	プロトエンスタタイト	
スラグA上部	ハ' #2 *		+++	+	++	
	-32+150		++	+	++	
	-300		++	++	++	
	ハ' #4 *		++	++	+	
	針状結晶 *		±	+++	±	
	-32+48 *		+	+++	+	
	-48+100 *		+++	+++	+	
	-100+150 *		+	++	+	
	-150+300 *		+	+++	+	
	-300 *		+	+++	±	
スラグA中部	-32+48	0.3AMC *	+	+++	++	
		0.3AC *	+	+++	+	
		0.5AC *	±	+++	+++	
		0.5AT *	±	+++	±	
	-150+300	0.3AMC *	+	+++	++	
		0.3AC *	+	+++	++	
		0.5AC *	+	+	++	
		0.5AT *	±	+++	++	
	スラグA下部	ハ' #4 *		+	+++	++
		-32+48		++	++	+
-48+100			+	+++	+	
-100+150			+	+++	++	
-150+300			+	+++	++	
-300			+	+++	++	
-150+300		0.3AMC *	++	++	++	
		0.3AC *	++	+++	++	
		0.5AC *	++	+++	++	
		0.5AT *	+	+++	++	
スラグB	ハ' #4 *		+++	+	±	

スラグA上部とスラグBに、クリノエンスタタイトはスラグA下部とスラグAの針状結晶部分に多く含まれている。プロトエンスタタイトはスラグAの上部、中部、下部ともに含まれているが、大きな違いはみられない。このことから、スラグA上部とスラグBはフォルステライトを、スラグA中部とスラグA下部はクリノエンスタタイトおよびプロトエンスタタイトを主に含んでいることが明らかになった。なお、X線粉末回折分析では、非晶質のガラスは回折線のピークとして現れないため、同定することはできない。

3. フェロニッケルスラグの粒度および磁性と構成鉱物との関係

フェロニッケルスラグは数種の鉱物種より構成されて

いることが明らかになったので、粒度あるいは磁性によるこれらの構成鉱物の違いを検討した。まず試料を+32メッシュから-300メッシュの範囲で数段階の粒度にふるい分けしてX線粉末回折分析により構成鉱物を調べた(表3)。その結果、全般的にはクリノエンスタタイトおよびプロトエンスタタイトは粒子の小さい部分に、フォルステライトは粒子の大きい部分に濃集する傾向が認められる。次に、粒度を揃えた試料に対して磁選を行い、磁性と構成鉱物との関係を検討した(表3)。全般的に大きな変化は認められないが、フォルステライトは比較的磁性の強いところに多く、エンスタタイトにはほとんど変化がみられない。

4. フェロニッケルスラグの化学的反応性試験結果

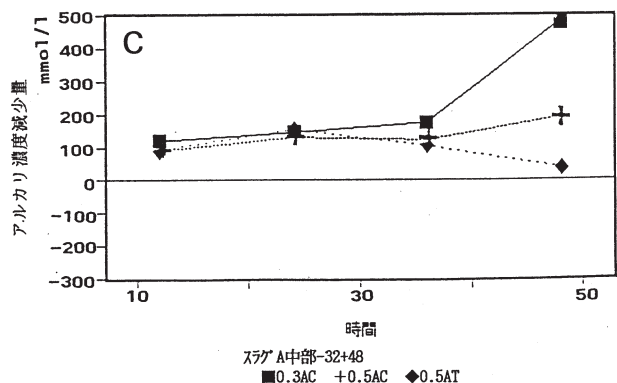
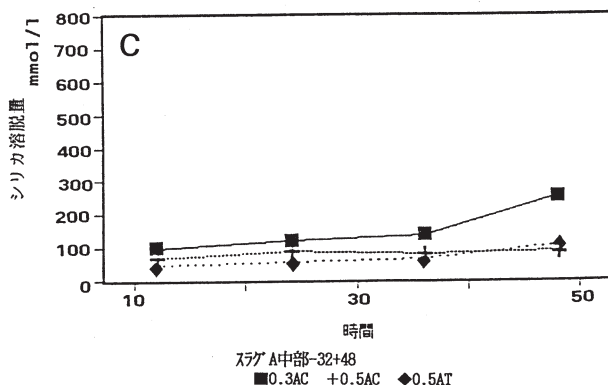
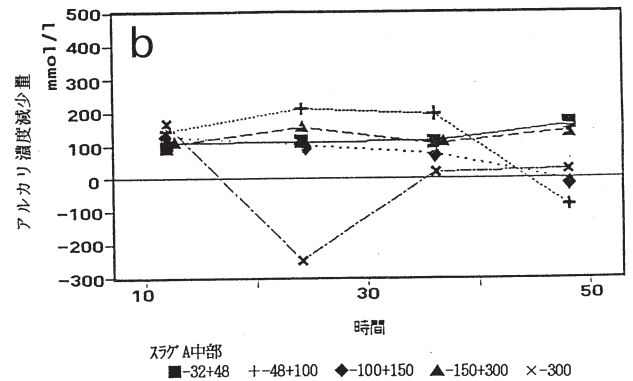
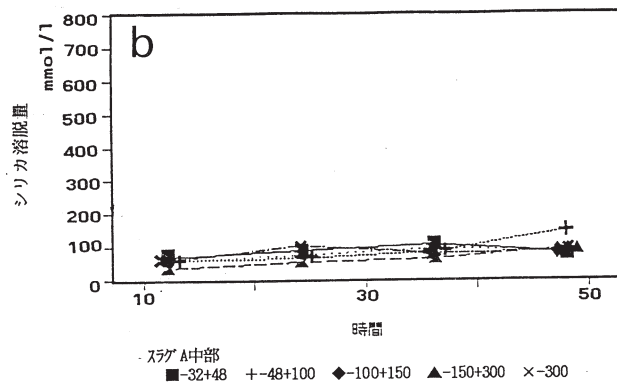
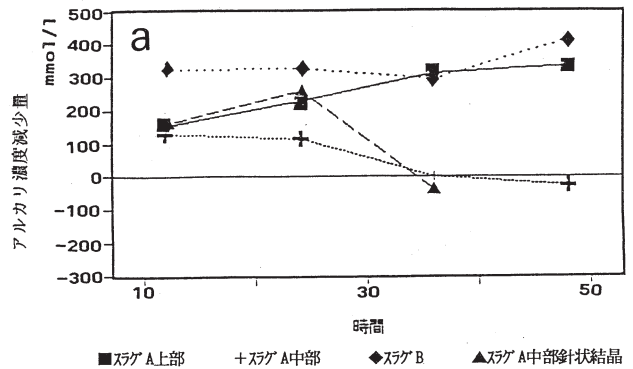
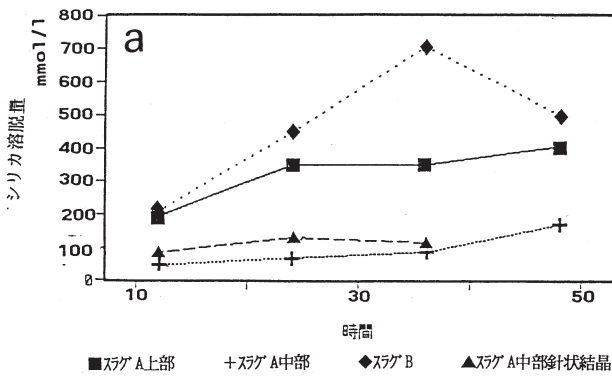


図1 シリカ溶脱量の経時変化

図2 アルカリ濃度減少量の経時変化

骨材のアルカリ骨材反応性を迅速に調べる方法として、化学法 (ASTM C-289) 法が広く用いられている。また最近では改良化学法¹⁾²⁾も提案されている。これらの方法では一定の粒度と量の骨材からどの程度シリカが溶脱するか、アルカリ濃度がどの程度減少するかをアルカリ骨材反応性を調べる目安としている。そこで、偏光顕微鏡観察およびX線回折分析の結果から同定されたフォスフェライト、クリノエンスタタイト、プロトエンスタタイトおよびガラスのどの鉱物が顕著なシリカ溶脱、あるいはアルカリ濃度減少を示すかを調べるために4つの鉱物の組成に比較的特徴を持っている12個の試料を選別し、分析した。分析を行った試料は、表3で*印をつけたもので、便宜的に試料の粒度を100メッシュ以下に揃え、試料の量は5.0gとし、シリカの溶脱量およびアルカリ濃度減少量を測定した。12時間、24時間、36時間、48時間後における分析結果は図1、図2に示すとおりである。

4-1 シリカ溶脱量の経時変化

シリカ溶脱量の経時変化を全岩試料についてみると図1のようになり、スラグAの上部とスラグBは、時間とともに大きく増加しているが、スラグAの中部は変化は小さい(図1a)。また、粒度による違いはほとんどみられず(図1b)、磁性の違いでは、磁性の強い試料にややシリカ溶脱量が多い傾向があるが、顕著な相違は認められない(図1c)。

4-2 アルカリ濃度減少量の経時変化

アルカリ濃度減少量は、全岩分析ではスラグAの上部とスラグBの試料は、減少量が大きく、時間とともにアルカリ濃度が減少する傾向にある。しかしながら、スラグAの中部の試料では36時間を過ぎると逆にアルカリ濃度が増加するという現象が起こっている(図2a)。次に述べる粒度、磁性を異にする試料においても同様の現象を示すものが含まれている。その差はそれほど顕著ではない(図2b, c)。しかし異常値を示す試料も存在する。

5. フェロニッケルスラグのモルタルバー試験結果

試験方法はJIS A 5308付属書8に準じて行い、セメントには普通ポルトランドセメントを使用し、アルカリ量は1N-NaOH水溶液を使って1.2%に調整した。試料は、スラグAの上部、中部、下部を用い、6カ月までの膨張率の変化を調べた。結果は図3に示すとおりである。3つの試料の中で、中部と下部のものは膨張率は小さいが、上部の試料はとくに膨張率が大きく、6カ月後の値は0.176%に達しており、中部、下部の約8倍となっている。モルタルバー試験法による判定では上部は有害、中部、下

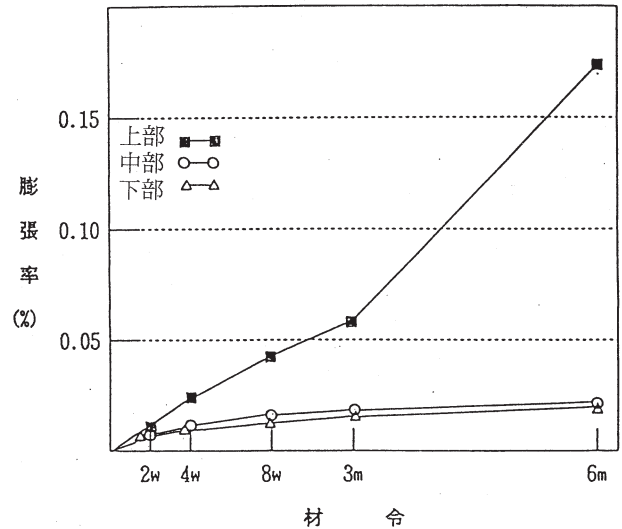


図3 フェロニッケルスラグの膨張特性
部は無害である。

6. モルタルバー試験を行った試料の偏光顕微鏡観察

モルタルバー試験を行った試料では肉眼では観察できない多数の小さなひび割れが発生している。この小さなひび割れの様子を観察するためにスラグAの上部、中部、下部の各試料について偏光顕微鏡観察を行った。すでに種々の報告にあるようにアルカリ骨材反応生成物は無色の非晶質物質であり、通常の薄片による顕微鏡観察では識別が困難であるので、染料を添加したシアノアクリレートにより反応生成物およびクラックを染色した薄片を作製してこれを観察した³⁾。その結果、試料によって染色された反応生成物やクラックの形状にかなりの差が認められた。もっとも多くのひび割れが観察されたのは上部の試料で、その形状は不規則なものがほとんどである。またガラスやフォスフェライトの多くみられる骨材の周囲や内部に連続性のよい割れ目が発達する傾向がある(写真3a)。反応の著しいところを拡大すると、球形状のアルカリ骨材反応生成物の部分から放射状に割れ目が発達している様子が観察される。また反応生成物と骨材との境界部は漸移しており、シリカの溶脱が起こっていると推測されるところもみられる(写真3b)。これに対して中部および下部の試料ではひび割れは少なく、その連続性も悪い(写真3c, d)。これらのことから顕微鏡による観察からも上部の試料がもっともモルタルバーの劣化が著しく、アルカリ骨材反応性が高いことが明らかになった。

7. フェロニッケルスラグのアルカリ骨材反応性

これまでに述べた種々の試験結果をもとにフェロニッケルスラグのアルカリ骨材反応性について検討した。

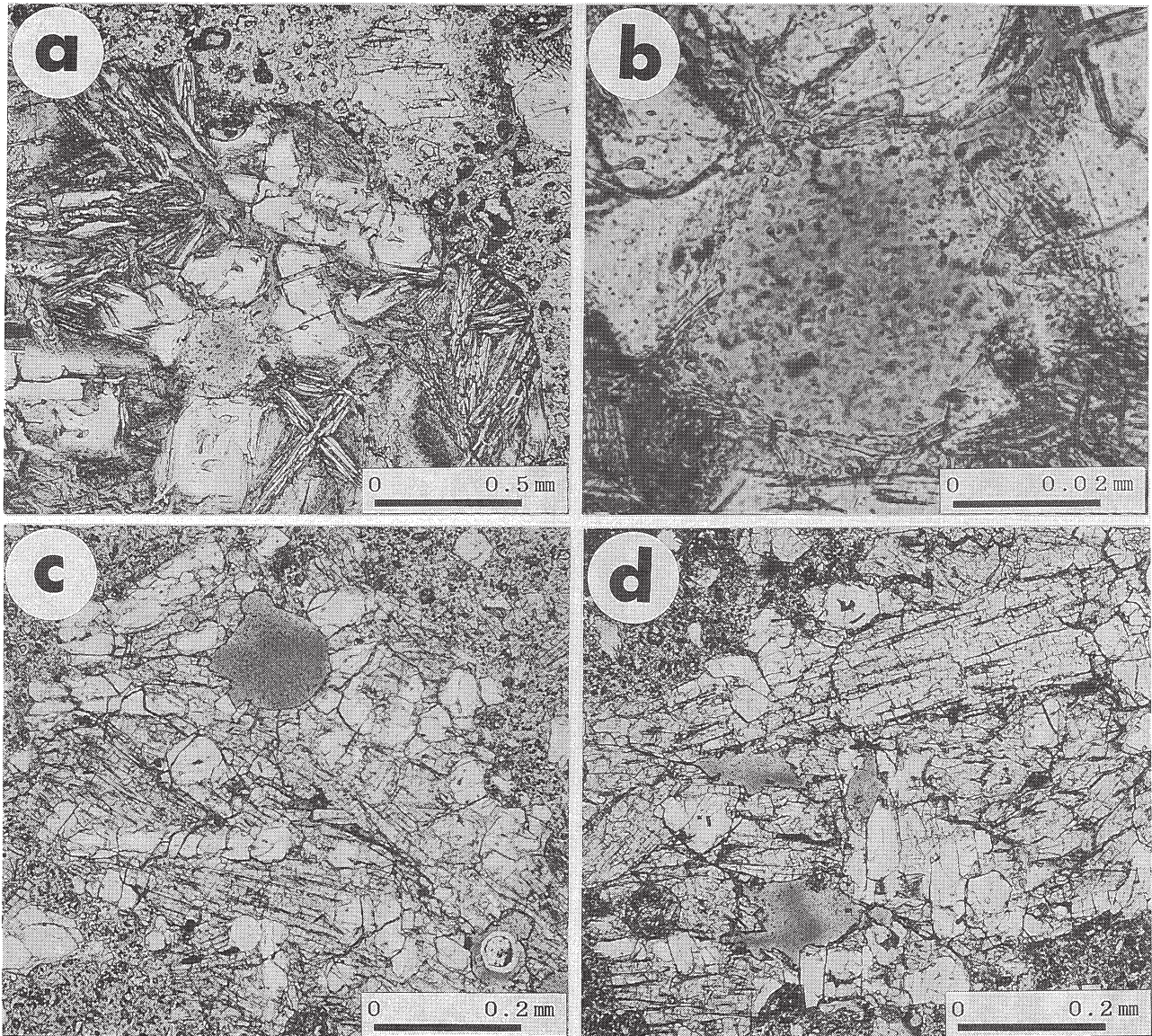


写真3 モルタルバー試験を行った試料中にみられるアルカリ骨材反応生成物
 a : 骨材中に不規則に発達する連続性のよいひび割れ (スラグA上部, 単ニコル)
 b : 球形のアルカリ骨材反応生成物、境界部が漸移している (スラグA上部, 単ニコル)
 c, d : 骨材中にみられる連続性の悪いひび割れ (c : スラグA中部, d : スラグA下部, いずれも単ニコル)

7-1 構成鉱物とアルカリ骨材反応性との関係

化学法においてシリカ溶脱量とアルカリ濃度減少量とともに多く、モルタルバー試験法による膨張率の大きい試料は、スラグAの上部である。また、スラグBについては、化学的反応性試験によるシリカ溶脱量、アルカリ濃度減少量のいずれも高い値を示している。これらの試料は、構成鉱物としてガラスとフォステライトを多く含んでいる。一方、シリカ溶脱量が少なく、アルカリ濃度減少量も少なく、さらにモルタルバー試験による膨張率も小さい試料はスラグAの中部で、この試料にはエンスタタイト(クリノエンスタタイト、プロトエンスタタイト)が多く含まれている。スラグAの下部の試料は化学法の分析結果はないが、膨張率は小さくなっている。これらのことから、アルカリ骨材反応を引き起こす可能

性の高い鉱物としては、ガラスとフォステライトの2つがあげられる。

7-2 アルカリ濃度の増加現象について

スラグAの中部の試料のいくつかにおいては、NaOHとの反応試験においてアルカリ濃度が増加するという一般にはみられない現象が認められた。このような現象が起これると、コンクリート中のアルカリ濃度が増加し、アルカリ骨材反応性が促進されることが考えられる。そこで、フェロニッケルスラグ中のどのような物質がこのような反応に関与しているかを検討した。アルカリ濃度が増加するということは、アルカリ濃度減少量の測定を塩酸による滴定法により行っていることからOH⁻イオンの増加すなわちpHの上昇を意味している。これまでの実験ではpH

を上昇させるような鉱物は同定されていないが、スラグの形成過程や化学分析の結果から推察すると、MgO（ペリクレーズ）が存在していることも考えられる。なお、MgOの試薬を純水と反応させるとpHは約11を示し、pHを上昇させる効果がある。したがって、X線回折分析などにより構成鉱物についてさらに詳細な研究が必要である。

8. おわりに

フェロニッケルスラグを骨材として有効に活用するために、スラグのアルカリ骨材反応性について検討してきた。その結果、以下のようなことが明らかになった。

(1) フェロニッケルスラグの主要構成鉱物は、顕微鏡観察、X線回折分析の結果からフォステライト、クリノエンスタタイト、プロトエンスタタイトおよびガラスであることが判明した。

(2) モルタルバー試験の結果、主にエンスタタイトからなる試料は膨張量が小さく、シリカ溶脱量、アルカリ濃度減少量も少ない。一方、ガラスやフォステライトを多く含む試料では大きな膨張量を示し、シリカ溶脱量、アルカリ濃度減少量も多い。また、試料採取位置を考慮するとガラスやフォステライトはスラグ表層部の急冷層に多く形成されているので、フェロニッケルスラグをコンクリート用骨材として使用するためには、スラグをゆっくり冷却し、できるだけガラスやフォステライトの形成を少なくする必要がある。

参考文献

- 1) 佐々木孝彦, 水野 清: 化学法における判定と問題点, 資源・素材学会秋季大会分科研究会資料, O, pp.39~42, 1988.
- 2) 高田 潤: 骨材評価システムに関する提言, 資源・素材学会秋季大会分科研究会資料, O, pp.47~48, 1988.
- 3) 西山 孝, 日下部吉彦: アルカリシリカ反応生成物の染色と顕微鏡観察, 土木学会論文集, No.390, pp.107~112, 1988.