

論 文

UDC 669.184.235.8 : 551.311.23

転炉スラグの風化崩壊機構について*

成田 貴一**・尾上 俊雄***・高田 仁輔***

On the Weathering Mechanism of LD Converter Slag

Kiichi NARITA, Toshio ONOYE, and Zinsuke TAKATA

Synopsis:

In order to elucidate the weathering mechanism of LD converter slags, the actual slags were exposed to air as well as water and autoclaved. The behaviors of disintegration, mineral phases and reaction products of slags were mineralogically examined. Various factors which affect disintegration were also discussed. Results obtained are as follows:

(1) LD slag mainly consists of five mineral phases, namely dicalcium silicate, tricalcium silicate, lime, wüstite and dicalcium ferrite. Two types of lime in precipitating state are observed. One is a large cluster with the order of millimeter in size, and the other is a small dispersion with tens of micron.

(2) Disintegration of slag is closely related to the amount, distribution and characteristics of the lime phase in slag. The higher in free lime content, the more disintegration is, but when the slag contains less than 1% of free lime, it hardly disintegrates. Divalent oxides, FeO and MnO, dissolved in lime phase also restrain disintegration.

(3) The volume expansion by hydration of lime is a main cause of weathering and disintegration of slag. Silicates on surface also hydrate, but don't result in disintegration.

(4) Accordingly, to use steelmaking slag for road and construction materials, an effect to decrease free lime in slag should be made.

1. 結 言

わが国の製鉄所で発生する鉄鋼スラグは年間 4000 万 t を越す膨大な量であり、そのうち転炉スラグは 1100 万 t にも達している。高炉スラグは道路用材、骨材、セメント原料などとしてかなり活用されているのにひきかえ、転炉スラグは鉄分回収および煤溶剤としてごく一部が高炉あるいは製鋼炉に配合されているにすぎず、大半は製鉄用地、港湾、海洋などへ埋立、投棄されてきた。しかしながら埋立用地の減少、規制の強化などから、これらに代わる処理法、利用法の開発が急務とされるに至っている。従来から大量処理法の 1 つとして、高炉スラグと同様に道路用材など碎石への代替が指向され、すでに欧米では適当な処理を施して道路表層材などにかなり利用されているが^{1)~4)}、わが国においてはまだ十分活用されていない。この理由としては転炉スラグが鉄分を多量に含有し、高密度かつ硬い特性を有する反面、塩基度が高く大気中で風化崩壊することが挙げられる。風化崩壊

については現象的にはよく知られ、遊離石灰の水和、けい酸塩の水和や変態などに起因するといわれているが^{1) 2) 4) ~ 7)}、その機構に関する究明はほとんどなされていない。

そこで本研究では、実際の使用環境を想定し、また雨季に風化がいちじるしいことを考慮して、水和反応に主体を置き、水中浸漬、大気暴露、オートクレーブなどの処理をほどこした転炉スラグについて、鉱物相、崩壊状況などを調査し、その機構について考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試料

実験に供した転炉スラグは、神戸製鋼所・神戸製鉄所の 80t 転炉から吹止時に排出されるスラグおよび滓畑において排出されるスラグから直径約 150 mm の鉄製スプーンにより採取したもの、ならびに滓畑において凝固スラグから採取したものである。その成分組成は Table 1 に示したように鋼種により大幅に変動するとともに、同

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 11 月 28 日受付 (Received Nov. 28, 1977)

** (株) 神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

*** (株) 神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., 1-3-18 Wakinocho Fukiai-ku Kobe 651)

Table 1. Chemical composition of slags used.

CaO SiO ₂	Turndown carbon (%)	Chemical composition (%)												
		free CaO	CaO	SiO ₂	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	F	S
<3	<0.15	<1	47-48	17-19	13-16	9-14	4-9	2	5-6	2-3	2	2	<1	<0.2
3-4	<0.15	3-11	51-59	13-19	10-18	7-15	2-8	1-2	4-6	1-6	1-2	2-3	<1	<0.2
	0.16-0.49	0.2-3	52-56	13-20	11-16	7-12	5-10	2-5	4-5	1-4	1-2	2-3	2-3	<0.2
	>0.50	0.2-2	48-55	15-16	13-15	7-13	4-10	2-10	3-5	1-3	1-2	1-2	2	<0.2
4-5	<0.15	4-16	47-51	12-15	14-20	10-20	5-12	1-11	5-6	1-2	1-2	1-2	—	<0.2
	>0.50	0.2-8	43-54	10-14	13-27	10-22	6-12	2-4	3-4	1-3	1-2	1-2	2-4	<0.2

一チャージ内でも吹止スラグでは CaO, SiO₂, T. Fe などの主要成分の偏析がいちじるしい⁸⁾。また滓畑におけるスラグでは鍋の保護および地金付防止のための高炉スラグ・ライニングの溶出が若干見られる。なお分析用試料としては、それぞれ数個の塊状転炉スラグより採取した約 100 g をディスクミルで 100mesh 以下に粉碎したものを供し、CaO, SiO₂, T. Fe, MnO, Al₂O₃, MgO, TiO₂ は蛍光 X 線分析, M. Fe, FeO, P₂O₅, F, S は化学分析により定量した。free CaO はさらに 300mesh 以下に粉碎後ただちにエチレン・グリコール抽出-電導度法⁹⁾あるいは同抽出-EDTA 滴定法により求めた。

2.2 鉱物相

転炉スラグおよび風化崩壊したスラグの鉱物相の同定には、光学顕微鏡、X 線回折、EPMA、走査型電子顕微鏡などを使用した。X 線回折はモノクロメーター付回転ターゲット回折装置により 160mA, 50kV の条件でおこなった。EPMA 用試料はアルコールによる湿式研磨後、ダイヤモンド・ペーストによるバフ研磨をし、カーボン蒸着する通常の方法であるが、定量用の標準物質には種々の安定な酸化物を用い、補正は Bence-Albee 法¹⁰⁾¹¹⁾によりおこなった。なお、走査型電顕用試料は金蒸着を施した。

2.3 崩壊性

大気下における崩壊性は 10~50 mm 大の試料約 1 kg を屋内に放置した。いつぼう反応の促進手段としては、セメントの膨張試験として規定されているオートクレーブ法¹²⁾に準じた。すなわち 10~20 mm 大の塊状試料約 20 g をチタン製のつばに入れ、内容積 4 l の底に水を張ったステンレス鋼製耐圧容器内に吊り下げ、200°C の水蒸気下 (約 16atm) で 3 h 保持した。崩壊性の表示としては適当な方法がないので、ここでは鉱石類の粉化率と同様に、処理後の試料をふるい分けし、ふるい下重量の試料総量に対する割合で示した。

3. 結果および考察

3.1 鉱物相およびその析出状態

転炉スラグの鉱物相はその成分組成からも類推されるように calcium silicate が主要相である。その典型的な鉱物相および析出状態は Photo. 1 に示したとおりであり、スラグの塩基度が低い場合には球状の dicalcium silicate, 2CaO·SiO₂ (C₂S と略す) 相が大部分を占めており、塩基度が高くなるとさらに角柱状の tricalcium silicate, 3CaO·SiO₂ (C₃S) 相が増えてくる。これらの silicate 相の間隙には wüstite, FeO (f) 相およびマトリックスとしての dicalcium ferrite, 2CaO·Fe₂O₃ (C₂F) 相が存在する。いつぼう塩基度が高い場合には lime, CaO (C) 相が認められるが、その析出状態は操業条件によつて異なる。すなわち主として低炭素鋼溶製時のスラグに見られる C 相は Photo. 1-a のように C₃S あるいは C₂S 相をともなつたクラスター状の 10 数 mm にも達する大きなものであり、その周囲は大きく成長した六角柱状の C₃S 相でとり囲まれている。クラスター状の C 相の間隙には f 相や C₂F 相が存在する。高炭素鋼溶製時のスラグにおいては Photo. 1-b のようにクラスター状の C 相は数 mm 以下と小さく、さらに C₃S 相により数 10μ の球状に分断されており、クラスターの周囲には a のような形態の C₃S 相や f 相、C₂F 相は存在しない。このほかに Photo. 1-c に示したように、Tömel¹³⁾や Müller⁵⁾らが述べているような silicate 中に分散した数 10μ の微細な C 相も見られる。Photo. 2 は転炉スラグの研磨面を 80°C のグリコール中に 30 min 浸漬したものの走査型電顕像であり、C 相のみが食刻され、入りくんだクラスター状を呈していることがわかる。この食刻像は焼石灰の組織にきわめて類似している。なお、他の鉱物相はグリコールに対して安定であることもわかる。これらの鉱物相以外に、操業条件によつては微量の CaF₂ が X 線回折で検出されることもあり、またドロマ

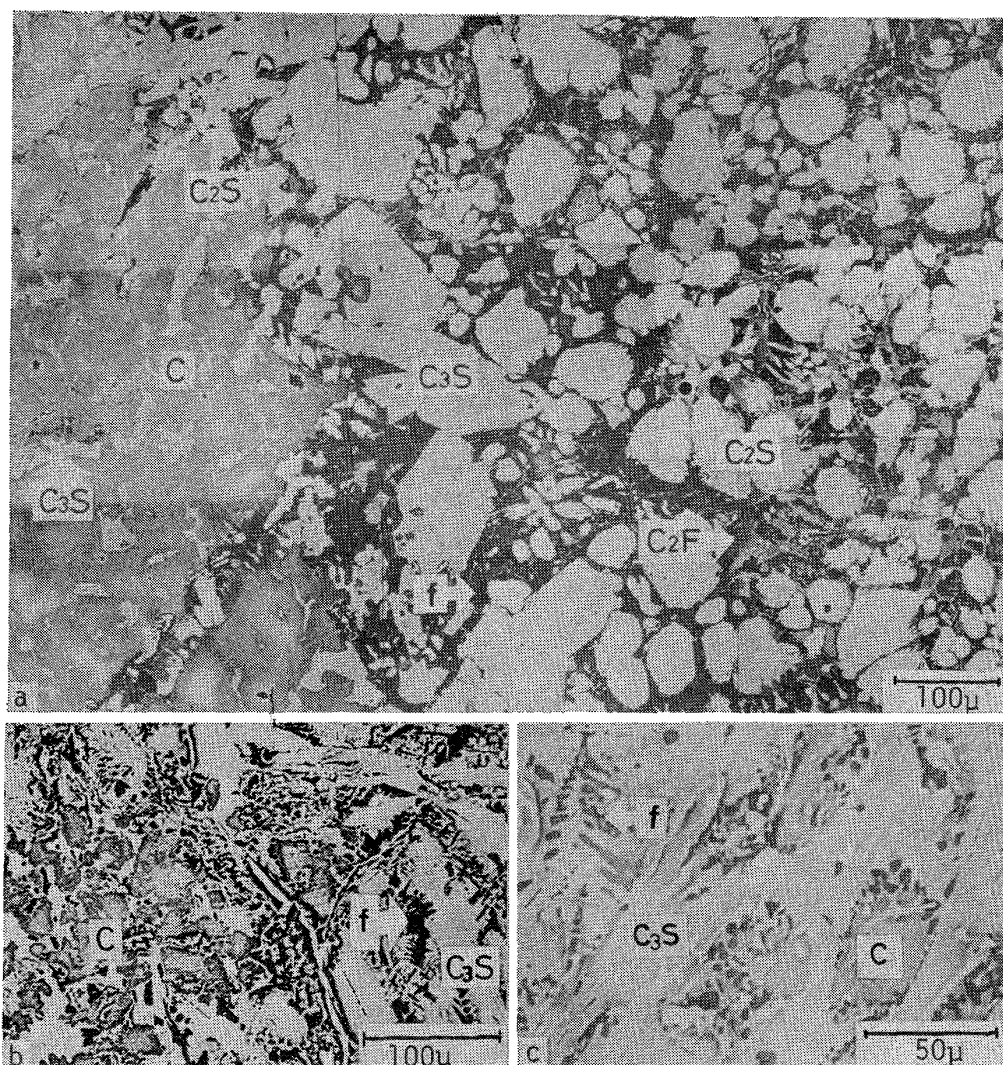


Photo. 1. Representative mineral phases and their crystallization in slag (EPMA SC images).
a. slag for low carbon steel, b. c. slag for high carbon steel

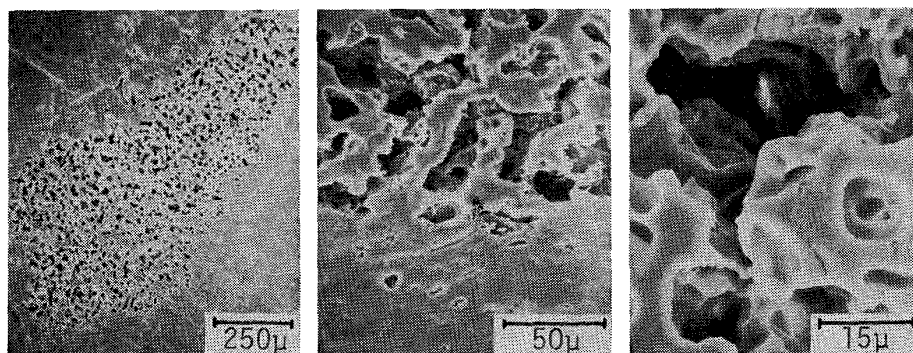


Photo. 2. Traces of free lime in slag etched with glycol (SEM).

イト添加操作の場合には晶出 periclase, MgO や未滓化ドロマイトが見られることがある。

各鉱物相の EPMA による定量結果の一例を示すと Table 2 のとおりである。 C_2S 相は最大約 2.8% の P_2O_5 を含有しており、 β - C_2S への tricalcium phosphate, $3CaO \cdot P_2O_5$ (C_3P) の固溶限約 5%¹⁴⁾に相当し、安定化さ

れた β - C_2S 相となつている。 C_3S 相は C_2S 相よりも P_2O_5 は少ないが、 FeO , MnO を若干固溶しており、格子の歪んだ alite¹⁵⁾であることが X 線回折でも確認された。 f 相は MnO , CaO , MgO など 2 価元素を多量に固溶した FeO であり、 C 相も FeO , MnO および少量の MgO を最大 20% 程度固溶した NaCl 型の

Table 2. Typical chemical composition of mineral phases in slag determined by EPMA (mol%).

Mineral phases	Abbrev.	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Ratio (wt%)
Dicalcium silicate β -Ca ₂ (Si, P)O ₄	C ₂ S	—	0.3	29.6	2.0	66.6	0.5	—	0.9	—	26
Tricalcium silicate (Mg, Ca, Mn, Fe) ₃ SiO ₅	C ₃ S	0.2	0.4	23.5	0.6	72.0	0.3	0.9	2.1	—	17
Wüstite (Mg, Ca, Mn, Fe)O	f	6.2	—	—	—	26.2	—	14.6	52.8	—	24
Lime (Mg, Ca, Mn, Fe)O	C	1.7	—	—	—	83.5	—	8.7	6.4	—	13
Dicalcium ferrite-titanates ss Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅ -Ca(Si, Ti)O ₃	C ₂ F	0.8	5.5	1.8	—	65.6	4.0	1.1 (Mn ₂ O ₃)	—	21.1	20

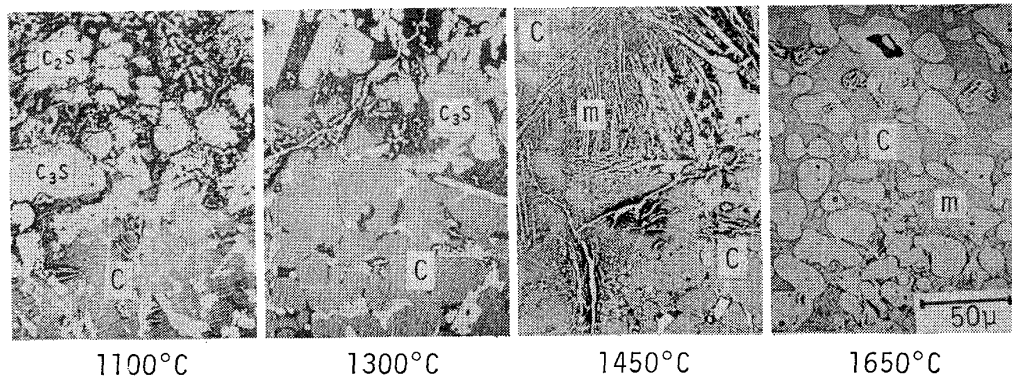


Photo. 3. Micrographs of slags quenched from various temperatures (EPMA SC images). m : melt

CaO である。C₂F 相は TiO₂ を含有しており、セメント化学において celite¹⁵⁾ と呼ばれる C₂F-C₂A (2CaO·Fe₂O₃-2CaO·Al₂O₃) 固溶体と perovskite, CaO·TiO₂ (CT) とが同一の結晶構造をしていることから、これらの固溶体と考えられる。なお C₂F 相に固溶した Mn は、EPMA のケミカル・シフトの測定、Ca の分配および C₄AF (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) と C₄Amn (4CaO·Al₂O₃·Mn₂O₃) が固溶体を形成する¹⁵⁾ことを考慮すると、3 価で存在すると考えられる。

これら鉱物相の析出過程を明らかにするために、約 10 % の free CaO を含む試料を用いて、焼入れ法および熱分析法により鉱物相の晶出温度を推定した。焼入れ法では約 0.3 g の塊状スラグを白金箔に包み、アルゴン雰囲気中、約 3 min 間で所定温度となるように加熱し、3～6 min 間保持後、ただちに飽和食塩水水中に急冷した。それらの結果は Photo. 3 に示したとおりである。1100°C 付近から C₂F 相および silicate 相の表面が部分的に融解しはじめるが、f 相および C 相はほとんど変化しない。1300°C では f 相が融解し、silicate 相の融解もさらに進行するとともに、クラスター中の C 相および C₃S 相が融体中へ溶解し球状化しはじめる。1450°C では球状化した C 相は融体中に分散するようになり、1650°C になると silicate 相もほとんど融解し、C 相のみが残って融体中に分散している。いつぼうマイクロ示差熱分

析の結果によると、C₂F 相は 1100°C～1200°C、f 相は 1180°C～1240°C で融解する。silicate 相の融解は明りようでないが、1420°C 付近に未融解の C₂S の $\alpha' \rightarrow \alpha$ への転移が見られた。これらの実験は鉱物相のスラグへの溶解反応をとらえているため、かならずしも熔融温度を代表するものではないが、石灰の滓化過程、C 相の生成過程など、転炉スラグの鉱物相のおおよその析出過程を推察できる。

石灰の滓化過程については、精錬反応の立場から、実際のスラグの観察¹³⁾、石灰とスラグとの反応実験^{16)～21)}など、古くから研究がおこなわれている。これらの研究によると、石灰と吹錬初期の SiO₂-FeO-MnO スラグが接触すると、Fe²⁺ および Mn²⁺ は Ca²⁺ と相互に拡散し、石灰の融点を下げてスラグへの溶解を促進するといつぼうで、石灰表面には C₂S さらには C₃S の殻が生成し、石灰のスラグへの溶解を遅らせる。しかしながらこの silicate の殻は、はげしい攪拌や高温にさらされるとスラグ中に離散あるいは溶解して、しだいに石灰の滓化が進行する。螢石の添加は、スラグの融点および粘度を低下させるばかりでなく、silicate 殻の溶解を促進するといわれている¹⁹⁾。吹錬途中に炉内から採取したスラグの石灰近傍の状況は Photo. 4 に示したとおりであり、ち密な C₂S 殻と、Photo. 1 と同じようなクラスター状の C 相およびその間隙を埋めるように silicate 相、f 相

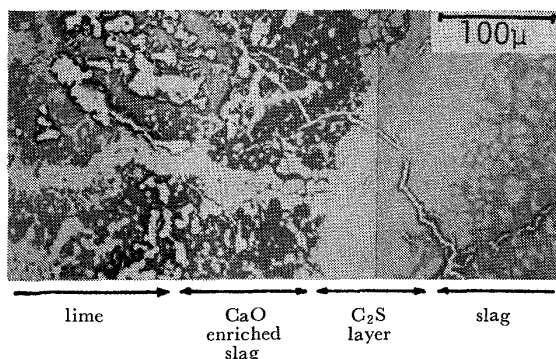


Photo. 4. Micrograph of the neighborhood of lime in slag sampled in the middle of blowing (EPMA SC images).

および C_2F 相が見られる。このクラスター状のC相は FeO , MnO などを固溶しているが固体で存在し、いつばうその間隙の部分はスラグが石灰の気孔や亀裂に侵入し、 CaO を濃化した融体であることが Photo. 3 から推測される。したがってこの部分の silicate 相や微細な f 相、 C_2F 相などは融体から冷却時に晶出したものであろう。このようにクラスター状のC相は完全に滓化・溶融したスラグから晶出したものではなく、滓化過程中のものと考えられる。いつばう Photo. 1-c に見られる微細なC相は、高炭素鋼溶製時には螢石を使用しており、石灰の滓化が十分に進行する結果、融体から過飽和となつて晶出したもの、あるいは Photo. 3 に示したようなクラスター状のC相が分散しその一部が残つたもの、と考えられる。

3.2 水中浸漬実験

転炉スラグは実際の使用状態においては水中に浸漬した状態となることがある。そこで 10~30 mm 大の塊状試料を水中に浸漬放置したが、free CaO 量の多い試料は崩壊するが free CaO 量の少ない試料では表面に水和物が生成するものの崩壊は起こらない。したがって silicate は水和しても崩壊の原因にはなりにくいと考えられる。このことを確かめるために、塊状試料を検鏡用樹脂に埋め込んで研磨面を出し、これを約 50cc の水に浸漬して室温で放置し、試料の状況を観察したところ、水浸後 1~2h のうちにC相の表面はしだいに水和物に覆われ、5h 後には C_3S 相が、2日後には C_2S 相が水和を開始するが、f 相および C_2F 相はほとんど変化しない。Photo. 5 はその走査型電顕像の一例であるが、portlandite, $Ca(OH)_2$ 結晶とともに silicate 相には水和物が生成しており、粒内、粒界を問わず小さな亀裂が生じている。しかしながらこれらの亀裂は浅く、生成物の内部で停止し、亀裂の伝播は起こっていないことが認められた。silicate の水中における水和機構に関しては多

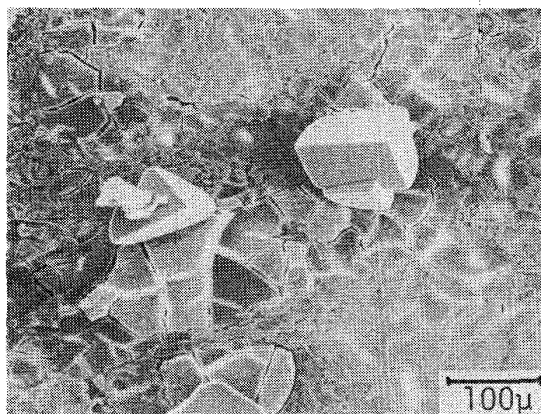


Photo. 5. Hydrates of slag immersed in water (SEM).

くのモデルが提案されているが^{22)~26)}、上記の現象についてはつぎのようなことが考えられる。すなわち、i) silicate 相の Ca^{2+} の一部は水中に溶出するので、粒子自身の水和による膨張が緩和される、ii) silicate 相の大きさおよび水和速度はC相のそれらにくらべてはるかに小さく、その周囲がさらに水和速度の小さな f 相や C_2F 相で隔離されているために連鎖的に反応しない、iii) 粒子表面に生じた C-S-H gel (silicate の水和物で C/S 比は 0.8~2.0 である²⁷⁾) は silicate 相を覆つてその水和を抑制する。なお silicate の水和物に見られる亀裂は C-S-H gel が乾燥により収縮し生じたものと考えられる。したがって水中における silicate の水和反応の崩壊に対する寄与は少ないと考えられる。

3.3 大気暴露およびオートクレーブ実験

Photo. 6 は free CaO 量が約 7%の塊状試料を屋内放置およびオートクレーブ処理したときの崩壊状況を示したものである。前者では約 90 日後には白褐色を呈した部分を中心に放射状に亀裂が入りはじめ、約 120 日後には崩壊した。後者の場合にも白褐色部より亀裂が入っており、崩壊した破断面にも白褐色を呈する部分が認められた。

崩壊部分の走査型電顕像は Photo. 7 に示したとおり

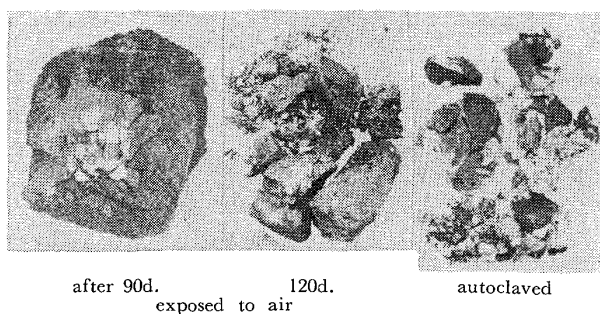


Photo. 6. Appearances of the disintegrated slag block ($\times \frac{1}{2}$).

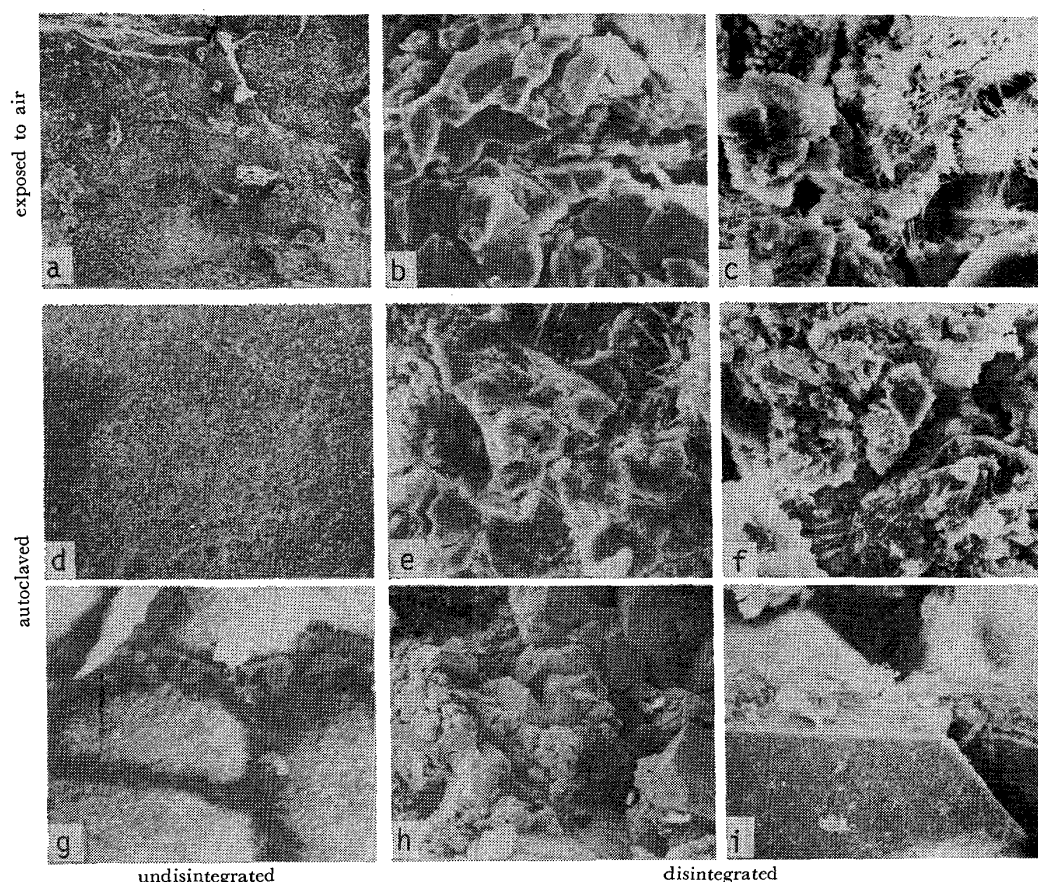


Photo. 7. Various hydrates of slags exposed to air and autoclaved (SEM).

a, d, h : $\times(100) \times \frac{2}{5}$, b, e, i : $(\times 1000) \times \frac{2}{5}$, c, f, g : $(\times 2000) \times \frac{2}{5}$

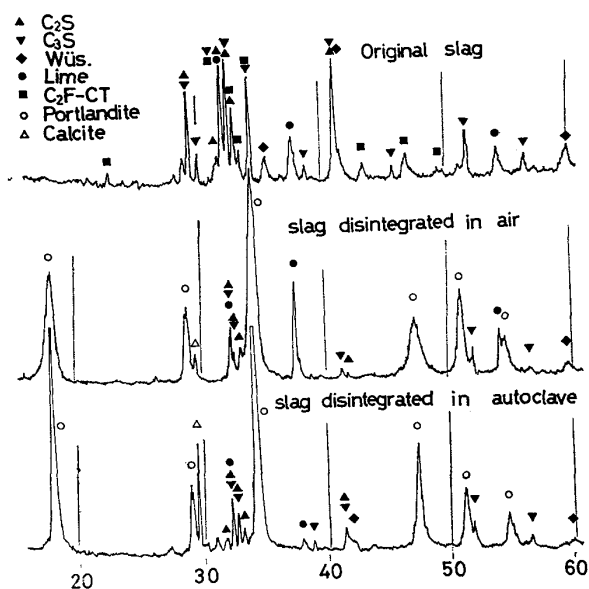


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the disintegrated slag (-80 mesh).

であり、大気暴露試料では針状や塊状の反応生成物 (b, c) がえられるのに対し、オートクレーブ試料では反応生成物の形態ははるかに変化に富んでおり、上記以外に繊

維状、花卉状、六角板状などを呈している (e, f). h, i は崩壊の境界付近を示したものであり、C相の周囲に存在していた角柱状の C_3S や球状の C_2S がみられ、またその表面は水和物に覆われている。free CaO 量が低く崩壊しない試料の大気およびオートクレーブ後の状況は、Photo. 7-a, d, g に見られるように silicate の表面が水和するだけである。崩壊した試料の反応生成物のX線回折によると、-80mesh では Fig. 1 に示したように多量の $Ca(OH)_2$ と少量の calcite, $CaCO_3$ および silicate が認められ、30~50mesh ではこれらのほかに未反応のC相が認められた。X線回折では silicate の水和物は確認できず、また相当する非晶質のパターンを示していないことなどから、これら反応生成物の大部分はC相の水和反応によるものと考えられる。

いつばう雨水のかかる状態で屋外に放置した場合、free CaO 量の高い試料では崩壊し、その反応生成物は屋内放置の場合と類似した形態および化合物が確認されたが、時間とともに $Ca(OH)_2$ が消失し、 $CaCO_3$ となっている。崩壊しつつあるスラグの反応生成物との境界付近においては、Photo. 8 に示すようにクラスター状の

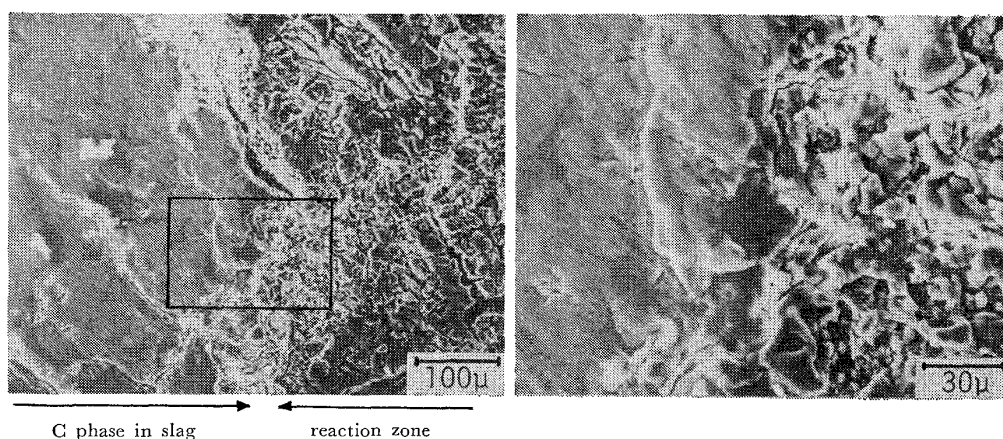


Photo. 8. Scanning electron micrograph of the disintegration front of slag.

C相が、共存する silicate 相や f 相, C_2F 相などを取り残したかたちで優先的に反応し、またこれを起点として C 相中に多くの亀裂を生じているのが見られる。なお界面近傍の反応生成物は、微小部 X 線回折によると、わずかに回折線が見られるものの非晶質に近く、時間とともに結晶化するものと考えられる。この現象はセメントが硬化する際に、非晶質に近いコロイド状生成物から微結晶状生成物へ成長すること²³⁾と類似している。free CaO 量の低い試料では 1 年を経過しても崩壊は起こらず、表面が silicate の反応生成物の一部である $CaCO_3$ で若干白色化するだけである。

ドロマイト添加操作のスラグに見られた 1 mm 前後の未滓化ドロマイトは 1 年を経過しても反応せず、またオートクレーブ処理でも、その部分のみが brucite, $Mg(OH)_2$ となるだけで試料の崩壊には至らない。

屋内において 6 ヶ月放置およびオートクレーブ処理した場合の転炉スラグの崩壊性と free CaO 量との関係を示すと Fig. 2 のとおりである。両処理の結果はきわめてよく一致しており、free CaO 量とともに崩壊性は大きくなるのに対し、free CaO が 1% 以下の場合にはほとんど崩壊しない。

崩壊の状況については、i) 白褐色の反応生成物から亀裂を生じ塊状に崩壊する。ii) 全体が数 mm 以下に粉化する、の 2 とおりの形態が観察され、スラグ中の C 相の量のほかにその分布や析出状態、組織の密度などの影響が考えられる。しかしながらこの形態の違いについては、free CaO 量の高い試料ほど Fig. 2 の <0.25 mm の量も多くなつており粉化する傾向にあるが、C 相の析出状態との関係については、微細な C 相が分散した free CaO 量の高い試料の実験数が少なく、明確ではない。いつばう C 相の化学的安定性が問題となる。すなわち C 相は FeO , MnO , MgO などを固溶しており活

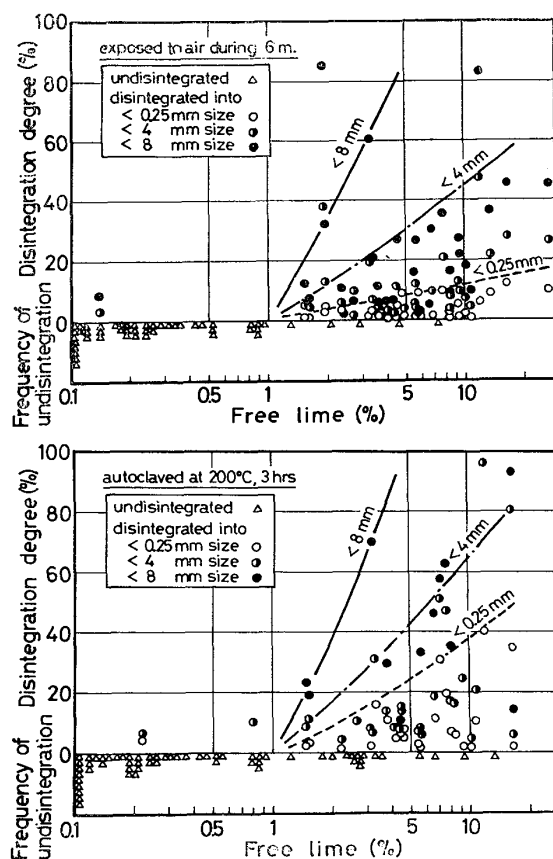


Fig. 2. Relation between the free lime content and the disintegration of slag.

性度がことなると考えられる。free CaO が 1% 以上の試料を用いてグリコールで C 相のみを抽出し⁹⁾、その溶出量から求めた C 相中への FeO , MnO などの固溶量と崩壊度との関係を示すと Fig. 3 のとおりである。C 相中への固溶量が増加するにしたがい、水や CO_2 に対する活性度が低下し、崩壊が抑制されることがわかる。

供試料中にはスプーンで採取したものもあり、また実際の場合には広範囲の冷却速度を有すると考えられる。

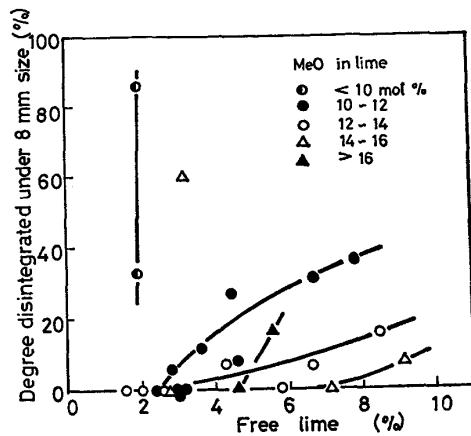


Fig. 3. Effect of the divalent oxide dissolved in lime phase on the disintegration of slag.

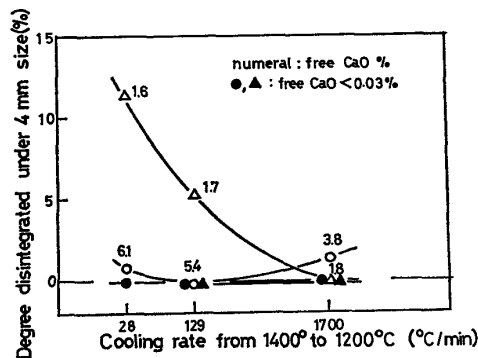


Fig. 4. Effect of the cooling rate on disintegration.

炉前で各種鋳型を用いて冷却速度を変えて同一スラグから採取した試料についてオートクレーブ処理した結果は Fig. 4 に示したとおりである。free CaO 量は冷却速度が大きくなるとやや低値を示す傾向にあるが、ばらつきを考慮するとわずかであり、他の鉱物相の割合もそれほど大きく変わらない。崩壊性はいずれの冷却速度においても free CaO が 1% 以下の試料では崩壊せず、Fig. 2 の結果と同様であり、冷却速度の影響は少ないと考えられる。

3.4 2, 3 の検討実験

上述の実験結果から崩壊の主要原因は C 相の水和反応によるものと考えられるが、このほかに崩壊におよぼす要因と考えられる点について 2, 3 の検討をおこなった。

スラグの表面積は崩壊の進行とともに大きくなるが、参考までに粉末試料について水和実験をおこなった。約 7% の free CaO を含む粉末試料 (-300mesh) を水中に浸漬したときの鉱物相の変化は、C 相がいちじるしく減少し、 C_3S 、 C_2S 相も若干減少しているが、f 相および C_2F 相はほとんど変わらない。Table 3 は水中への溶出成分を示しており、C 相以外に silicate 相の溶出が認められる。なお Si, Fe, Mn, Mg イオンは高 pH 域では

Table 3. Dissolution of powdered slag into water.

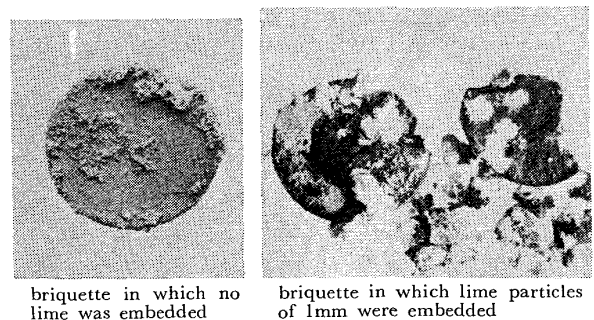
Sample	Free CaO (%)	Immersed time (min)	pH	Concentration of ions in water (ppm)*	
				Ca	Si
A	0.01	0.5	11.4	156	27.6
		2	11.5	144	24.0
		10	11.5	156	23.6
		60	11.6	160	21.6
B	1.60	0.5	11.6	204	17.6
		2	11.7	216	16.8
		10	11.8	224	18.4
		60	11.9	136	15.2
C	5.20	0.5	12.1	716	3.2
		2	12.2	588	2.4
		10	12.2	684	2.4
		60	12.5	884	2.0

* Concentration of Fe, Mn or Mg: < 4 ppm

Method: 1 g of slag (43-74 μ) is immersed in 25 ml water at 50°C with ultrasonic agitation under air-tight condition

溶出しても一部は沈殿すると考えられる。同じ試料をオートクレーブ処理すると、C 相は完全に消失し、silicate および C_2F 相も激減し、 $Ca(OH)_2$ および $CaCO_3$ が認められる。この場合 X 線回折からは silicate の水和物は確認されていないが、これらの水和物の結晶性が低いためと考えられる。いずれにしても転炉スラグでも粉末になると、表面積の拡大とともに活性となり、silicate を含めて水和反応が促進される。

つぎに C 相の水和反応による膨張が崩壊につながるかどうかを確認するため、つぎのようなモデル実験をおこなった。C 相を含まない粉末試料中に 1 mm 大の石灰を数個埋め込み 10t/cm² で 15 mm ϕ × 10 mm に成型し、1000°C 大気中で 1 h 焼成した試料と石灰を埋め込まずに成型・焼成した試料をオートクレーブ処理した。その結果は Photo. 9 に示すように、後者では表面の silicate の水和は起こるが崩壊しないのに対し、石灰を埋め込んだ試料ではその部分から割れ、石灰は $Ca(OH)_2$


 Photo. 9. Autoclave treatment of slag briquettes ($\times \frac{4}{3}$).

に変化しており、かなり大きな膨張圧が生じたものと考えられる。

大気暴露試料の反応生成物中には量的には少ないが、 CaCO_3 が認められ、また高湿度下において CaCO_3 の生成が促進されることが知られている。そこで水を張った容器内に 1atm の CO_2 を封じ込んでオートクレーブ処理した結果、free CaO 量の多い試料では崩壊が起こり、生成物はほとんどが CaCO_3 であった。このように水蒸気下の炭酸化によつても崩壊が認められたが、乾燥した CO_2 下では炭酸化はきわめて遅く、実際の反応生成物の多くは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であるので、崩壊に対しては水和反応の寄与が大きいと考えられる。

転炉スラグには C_2S が存在し、 $\alpha'(\beta)\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$ の転移²⁹⁾にともなう粉化が考えられる。マグネシアをつばを用いて再溶解・徐冷しても崩壊は起こらなかったが、黒鉛をつばを用いて溶解した場合には P が還元されてただちに粉化した。このことから明らかなように、通常の転炉スラグには P_2O_5 が C_2S 相に固溶し、転移防止剤としてはたらくため崩壊はおこらない³⁰⁾。

3.5 風化崩壊機構

以上の結果より転炉スラグの崩壊は主として水和反応

によることが判明した。そこで silicate の水和モデル²²⁾を参考にして析出鉱物相の水和速度の差にもとづいて崩壊機構を考えてみる。

3.5.1 液相反応

各鉱物相の水和過程を模式的に示すと Fig. 5 のとおりである。まず C 相の溶出が起こり (stage I), Ca^{2+} が液相中へ拡散していくが、 Ca^{2+} の溶出速度がきわめて大きいため、その表面に逐次 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成・成長し (II), ついには C 相はすべて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に変化する (III)。いつぼう silicate 相も Ca^{2+} が溶出し (II), silicate 粒子上には Ca の少ない C-S-H gel が生成して (II, III), これを覆うために、速度はさらに小さくなる。 C_2F および f 相はさらに溶出速度が小さいが (IV), やがてこれらも水和物を生成しはじめる (V)。

崩壊は stage II から III にかけての $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ 反応にともなう約 100% の体積膨張により起こると考えられる。silicate 相は、 Ca^{2+} が溶出して生じた gel が大きな体積変化とならず、また大きさも C 相にくらべて小さく、さらに水和の遅い f や C_2F 相で囲まれているため、隣接相へ伝播せず、崩壊への寄与は少ないと考えられる。

3.5.2 気相反応

気相反応においては、液相反応にくらべて関与する H_2O 分子ははるかに少なく、水和速度もいちじるしく低下する。したがって silicate や f, C_2F 相などの反応はほとんど進行せず、活性な C 相のみが反応すると考えられる。この場合、液相反応と違って拡散媒体がなく、 Ca^{2+} の移動が抑制されるため、C 相の存在位置で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に変化し、膨張崩壊に至るものと考えられる。

このような反応のいずれが起こるかは使用環境によつて異なり、しかも並行して進行する場合もあるので区別して考えることはむずかしい。またその崩壊に対する寄与についても、液相反応による水和速度は大きいですが、液相への溶出をとまなうので膨張圧が緩和されると考えられ、いずれが支配的かは一概にいえない。

4. 結 言

実際の転炉スラグを用いて水中浸漬、大気暴露およびオートクレーブ処理をおこない、転炉スラグ、反応生成物などを鉱物学的に調査し、さらに 2, 3 の実験を加えて、風化崩壊機構について考察した。それらの結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 転炉スラグはおもに silicate (C_2S , C_3S), wüstite (f), ferrite (C_2F) および lime (c) の 5 つの鉱物相からなっている。C 相には 10 数 mm にも達するク

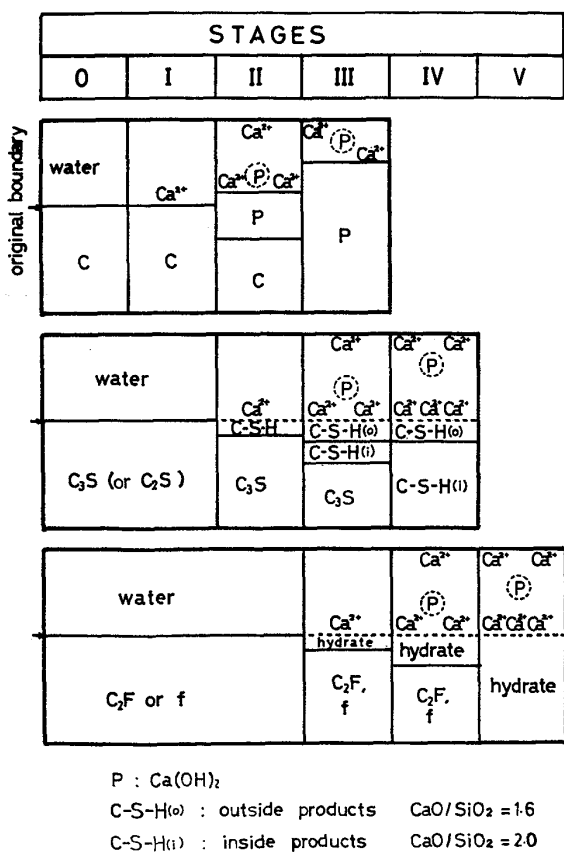


Fig. 5. The disintegration mechanism of LD slag by hydration.

ラスター状の大きなものと、数 10μ 程度の微細に分散したものとがあり、前者は滓化過程中的のものと考えられる。

(2) 大気暴露およびオートクレーブによるスラグの崩壊挙動はひじょうに似ており、スラグ中の free CaO 量の高いほど崩壊する傾向を示すが、free CaO 1% 以下のスラグはほとんど崩壊しない。水中浸漬実験においても free CaO 量の高いスラグは崩壊する。

(3) 崩壊の状況は C 相の量、分布および析出形態に関係する。また C 相への FeO, MnO などの固容量が多くなると活性度が低下し、崩壊しにくくなる。

(4) 大気暴露およびオートクレーブによる崩壊試料の反応生成物はほとんどが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であり、その形態もきわめて類似している。

(5) silicate 相は水和するが、スラグの崩壊には至らない。またスラグを再融解・徐冷しても C_2S 相の $\alpha'(\beta) \rightarrow \gamma$ 転移は起こらず崩壊しない。

(6) 以上のことから、転炉スラグの風化崩壊現象は C 相の水和にともなう体積膨張によるものが主原因であると考えられる。

(7) 転炉スラグはその free CaO 量を少なくとも 1% 以下にすることにより風化崩壊を防止できると考えられるが、実際の許容量については路盤材、骨材など使用状態に応じて設定する必要がある。

文 献

- 1) K. GRADE and H. MAAS: Stahl u. Eisen, 94 (1974), p. 234
- 2) J. J. EMERY: CIM Bull., (1975) 12, p. 60
- 3) 日本スラグ協会: スラグ利用に関する欧米調査団報告書 (1976)
- 4) S. V. MARGOLIN: Steel Slag in the United States, Rept. to Japan Iron Steel Assoc., Arthur D. Little, Inc., (1977)
- 5) C. M. MÜLLER and W. FIX: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 685
- 6) 高石昭吾, 小舞忠信, 水上義正, 玉井純二: 鉄と鋼, 62 (1976), S118
- 7) 横幕豊一, 水渡英昭, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63 (1977), S419
- 8) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 鉄と鋼, 63 (1977), S64
- 9) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 日本金属学会講演概要集 (1977, Apr.), p. 150
- 10) A. E. BENCE and A. L. ALBEE: J. Geology, 76 (1968), p. 382
- 11) A. L. ALBEE and L. RAY: Anal. Chem., 42 (1970), p. 1408
- 12) ASTM C151-71, Autoclave expansion of portland cement
- 13) G. TRÖMEL and E. GÖRL: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 287
- 14) W. FIX, H. HEYMANN, and R. HEINKE: J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969), p. 346
- 15) 窯業協会: 窯業工学ハンドブック, (1971), p. 1626, 1629
- 16) E. BARDENHEUER, H. VOM ENDE, and P.-G. OBERHÄUSER: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 1285
- 17) L. HACHTEL, W. FIX, and G. TRÖMEL: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 361
- 18) T. ONOYE, T. ISHII, K. UEMURA, and K. NARITA: 4th Japan-USSR Joint Symp. on Phys. Chem. Metall. Process., (1973), p. 100
- 19) 木村秀明, 柳ヶ瀬勉, 野口文男, 植田安昭: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 226
- 20) F. OETERS and R. SCHEEL: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 575
- 21) 松島雅章, 矢動丸成行, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 182
- 22) S. BRUNAUER and S. A. GREENBERG: Chemistry of Cement, Proc. 4th Intern. Symp., Washington 1960, (1962), p. 135
- 23) P. TERRIER and M. MOREAU: Rev. Matér. Constr. Trav. Publics, (1966) 613, p. 379, (1966), 614, p. 440
- 24) 近藤連一, 植田俊朗, 小玉正雄: セメント技術年報, 21 (1967), p. 83
- 25) L. E. COPELAND and D. L. KANTRO: Proc. 5th Intern. Symp. Chemistry Cement, Tokyo, vol II, (1968), p. 406
- 26) 藤井欽二郎, 近藤和吉: 窯業協会誌, 83 (1975), p. 214
- 27) H. F. W. TAYLOR: The Chemistry of Cement, vol. 1, ed by H. F. W. Taylor, (1964), p. 167, [Academic Press]
- 28) H. F. W. TAYLOR: ibid, p. 1
- 29) M. A. BREDIG: J. Am. Ceram. Soc., 33 (1950) 6, p. 188
- 30) I. ELSTNER, K.-J. LOERS, and K. NIESEL: Tonind.-Ztg, 94 (1970), p. 317