

V-81 電気炉還元スラグの水硬特性

大同工業大学 正員 桑山 忠
 大阪市立大学 // 山田 優
 // // 本多 淳裕

1 はしがき 電気炉スラグは溶鋼の脱酸・脱硫と成分調整工程(還元精錬)で産出するスラグであり、徐冷中に主要鉱物である $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が β 型から γ 型へ転移し、このときの体積変化によって粉体状となるものが多い^{1, 2)}。還元スラグの化学成分は生産鋼種、精錬条件などによって著しく異なり、高品質鋼の需要が増すとともに電気炉スラグに占める還元スラグの割合が高くなり、粉体化した還元スラグが増加してきている。還元スラグは路盤材としての研究しか行われてこなかったが、本研究では還元スラグの持っている水硬特性の物理化学的な機構を明らかにし建設材料としての利用の可能性を調べることを目的として行った。

2 実験方法 還元スラグの水硬特性を調べるために蛍光X線装置による化学成分の分析、一軸圧縮試験、X線回折装置で水和物の結晶の同定を行ない、還元スラグの化学成分および結晶水を含む水和性の関係については水銀圧入式ポロシメーターを利用した加圧吸水量を求めた。一方、一軸圧縮試験の供試体は粉体状スラグ回収時の散水の行われていない還元スラグにフロー値が150~200mmとなるように水と練り混ぜ、直径25mm、高さ50mmの塩化ビニール製のモールドに突き固める。 20°C 、飽和の湿潤状態で24時間養生してから端面を整形し脱型する。養生中の体積の変化量を求めるために供試体の直径と長さを測定してから所定の期間だけ 20°C 、飽和の湿潤養生をした。水銀圧入式ポロシメーターを用いた加圧吸水量は所定の圧力まで20 bar/minで加圧し、24時間定圧を保ち、昇圧、定圧時の体積変化量を測定した。

3 実験材料 粉体化した還元スラグは細砂~シルトであり⁴⁾、水碎スラグに比べると細粒分が多い。還元スラグの主成分は CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 であり、フラックスとしての石灰の使用量が多いため CaO の割合が高く、溶鋼の脱硫・脱酸方式と成分調整材およびフラックスの使用量が鋼種ごとに異なり、スラグの化学成分は広い範囲に分布している。

排出時の粉状還元スラグの主要鉱物は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, MgO , CaO などである。水に対して安定した鉱物が多いが、 CaO , $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ のように反応性の高い鉱物も含まれている。

4 水硬特性と水和鉱物 図-1は養生日数と一軸圧縮強度、体積変化率の関係を示したものである。一軸圧縮強度は3日養生で大きい強度を発揮した後、7日養生で低下し、その後徐々に増加している。水硬前後のX線回折(図-2参照)による同定鉱物の比較から、この現象は水和反応の早い $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ が早期の強度発現に寄与するが、 SiO_2 と結晶水を取り込んだ水和物($2\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ など)を生成していったん収縮し、その後、膨張して水硬性を低下させ、反応の遅い

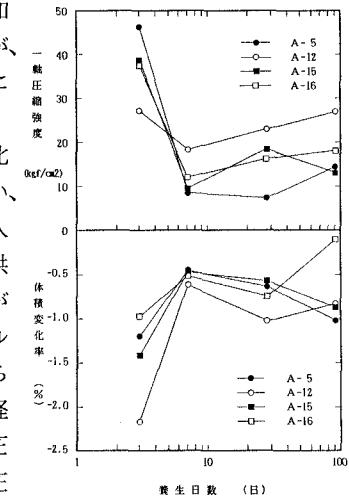


図-1 養生日数と一軸圧縮強度、体積変化率の関係

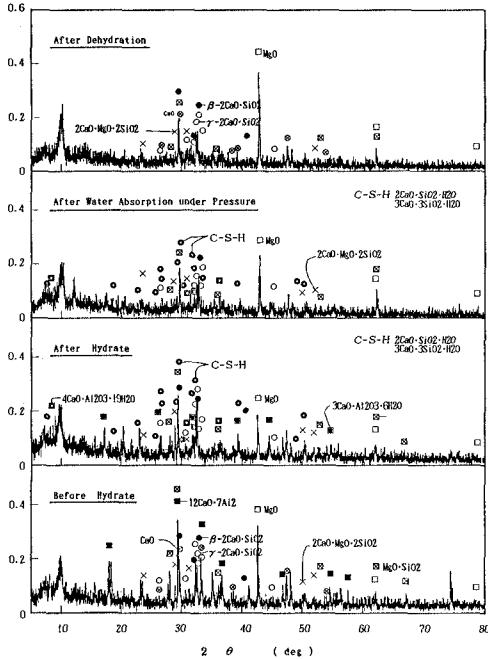


図-2 還元スラグの水硬前後、吸水後、再押発後のX線回折図

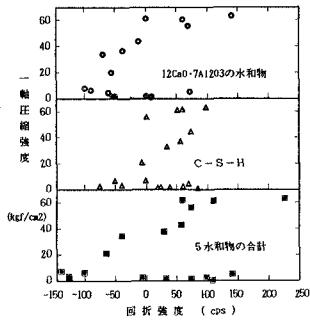


図-3 水和物の回折強度と一軸圧縮強度の関係

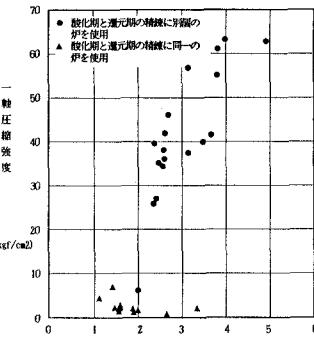


図-4 塩基度と一軸圧縮強度の関係

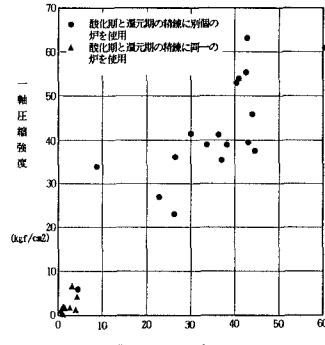


図-5 化学的吸水量と一軸圧縮強度の関係

C-S-H水和物の生成で水硬性が増加することを示している。

図-3は飽和湿潤状態で7日間養生した還元スラグの一軸圧縮強度とX線回折強度の関係を $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和物とC-S-Hをグループ分けして示した。図の回折強度は同一の試験条件および解析で得られた各鉱物の特性を示すピークのうち上位3ピークの合計の水硬前後における差で示したものである。グループ分けした水和物と一軸圧縮強度の小さい($12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ がX線回折では同定されない)ところでばらつきはあるが、一軸圧縮強度との相関は高く、両者の合計はさらに高くなっている。

5 水硬特性と化学成分 図-4は一軸圧縮強度と化学成分値で計算される塩基度との関係を示したものである。図は電気炉の使用条件によって区分して示しており、酸化期と還元期を別々の炉で精錬したときのスラグは一軸圧縮強度は大きく、塩基度との相関性も高い。一方、同一の炉で精錬したときのスラグは一軸圧縮強度も小さく、塩基度との相関性は低い。

水銀圧入式ポロシメーターによる定圧段階の吸水量を化学的吸水量とし³⁾、この吸水量と一軸圧縮強度との関係を図-5に示した。還元スラグの水硬性は化学的吸水量が多いものほど大きく、一軸圧縮強度との相関は塩基度との相関より高くなっている。水和反応の進行中のスラグの化学的吸水量は水和反応の進んだ分だけ少なくなっており、還元スラグの水硬性の判断指標として有効な値といえる。

6 結論 電気炉還元スラグの水硬性の物理化学的な特性について実験結果をもとに検討した結果次のことが明らかになった。

- 1) 電気炉還元スラグの主要鉱物は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (β 、 γ タイプ)、 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot2\text{SiO}_2$ 、 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}\cdot2\text{SiO}_2$ 、 MgO 、 CaO などであるが、製鋼条件によって粒度分布、化学成分、結晶構造などが異なり、单一材料としては取り扱いにくく、水硬性には著しい差が認められる。
- 2) 水硬性を発揮する電気炉還元スラグは $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ および CaO 、 MgO の含有量は一軸圧縮強度と関係があり、X線回折の回折強度と一軸圧縮強度との相関で確かめられた。水硬後は $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和反応によって生成したと考えられる多結晶水型の水和物およびC-S-Hタイプの水和物が確認され、回折強度との相関も確かめられた。
- 3) 高い水硬性を示す還元スラグは酸化期と還元期とを別々の電気炉で精錬した場合に産出されるものであり、精錬分離工程で還元スラグに酸化スラグが混入するとそのような特性は著しく損なわれる。
- 4) 電気炉還元スラグの水硬性は化学成分から計算される塩基度、強制的に水和反応を起こさせたときの加圧吸水量との相関が高く、水硬性の判断にはこれらの値が利用できる。

参考文献

- 1) (社)日本鉄鋼連盟、スラグの有効利用に関する基礎研究部会:鉄鋼スラグの品質と利用、1982.9
- 2) (社)日本鉄鋼連盟、スラグ資源化委員会、電気炉スラグ小委員会:電気炉スラグの基礎性状調査報告書、1980.10
- 3) 桑山忠、本多淳裕、三瀬貞:電気炉スラグの吸水による膨張特性、材料、Vol. 37, No. 422, pp. 1278-1283, 1988.11
- 4) T. Kuwayama, T. Mise, M. Yamada, A. Honda:Properties of electric furnace slags as geomaterials, Proceeding of the 32nd Japan Congress on Materials Research, pp. 213-218, 1989.4