

論文 脱リンスラグを用いた試製ビーライトスラグの合成と その特性

吉沢 千秋*¹・鈴木 聡*²・露木 尚光*³

要旨: 現在, β -2CaO-SiO₂ を多量に含有するビーライトセメントが市販されている。本研究では, 脱リンスラグを活用して β -2CaO-SiO₂ を優勢に含有するスラグを合成した。すなわち, 試製ビーライトスラグである。このビーライトスラグを普通ポルトランドセメントに10~30wt%置換し, 発熱特性およびモルタルの強度を測定した。その結果, 低発熱性と長期材齢における強度増加が認められ, コンクリートの混和材として有効であることが判明した。

キーワード: 脱リンスラグ, β -2CaO-SiO₂, ビーライトスラグ, 低熱性混和材

1. はじめに

ビーライトセメントは低発熱性を特徴としたもので, そのクリンカーは, ロータリーキルンにより焼成されている。著者らは, 従来の方法よりも低温で β -ダイカルシウムシリケート(β -2CaO-SiO₂, 以下 β -C₂Sと略す)を合成し, さらにポルトランドセメントに混和するだけで低発熱性が活かせる混和材(本研究ではこれをビーライトスラグ(BS)と称す)の開発を試みた。

現在, 鋼材にとって有害な成分であるケイ素(Si), 硫黄(S), リン(P)を溶銑段階で除去し, 転炉では脱炭と昇温のみを行う製鋼プロセスが製鉄各社で実用化されている。この素材となる脱リンスラグは, 溶銑段階におけるリン(P)の除去時, すなわち溶銑の脱リン時に副産されるものである。著者らは, 既報^{1) 2)}において脱リンスラグに含まれる遊離石灰(CaO)に着目し, 速硬性および膨張性セメントの開発を試みた。さらに β -C₂Sと速硬性のある 11CaO·7Al₂O₃·CaF₂の共存タイプの低発熱性セメントの試作について報告した³⁾。また脱リンスラグを500°Cで焼成した改良脱リンスラグを混和材に用いたコンクリートの特性について報告した⁴⁾。本研究は,

脱リンスラグを用いて β -C₂Sを主体とした速硬性のないタイプの低発熱性混和材の開発を試み, その特性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用材料

実験に用いた脱リンスラグは, 磁選により金属鉄を除去した後, ボールミルで粉砕し, 105 μ m篩に通過させたものである。その強熱減量の測定結果および化学組成を表-1に示す。ここで, 強熱減量(Ig.loss)の測定は, JIS R 5202「ポルトランドセメントの化学分析方法」にしたがって行った。また脱リンスラグの鉱物組成を調べるために粉末X線回折(以下XRDと略す)により, 鉱物の同定を行った。脱リンスラグのXRDパターンを図-1に示す。これより脱リンスラグには, β -C₂S, CaCO₃, Ca(OH)₂, Ca₅F(PO₄)₃

表-1 脱リンスラグの化学組成 (wt%)

Ig.loss	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T-Fe
2.68	52.3	17.3	2.8	7.6
P	F	TiO ₂	Na ₂ O	T-S
2.4	2.2	1.6	0.03	0.14

*1 鋼管鋳業(株)企画部次長 (正会員)

*2 鋼管鋳業(株)川崎事業所技術室係長

*3 日本大学教授 理工学部化学教室 工博

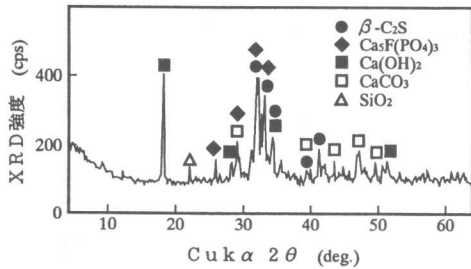


図-1 脱リンスラグのXRDパターン

が存在していることを示した。ここでCa(OH)₂、CaCO₃の存在と強熱減量の大きさからみると、製鉄所のヤードで貯蔵している間に脱リンスラグ中の遊離石灰(CaO)がCa(OH)₂とCaCO₃に変化したことを示している。

2.2 ビーライトスラグの合成

(1) 理論添加量

表-1に示した化学組成から鉱物組成を算出した。この結果より脱リンスラグに残存するCaOの全量を消費させることを目的に、特級試薬のSiO₂を加えてβ-C₂Sを合成するための理論添加量を求めた。

(2) 最適焼成温度

β-C₂Sの合成は、脱リンスラグに理論添加量のSiO₂を混合した試料を50°C間隔で900~1,150°Cまで変化させて試みた。この焼成は焼成温度に到達後、2時間保持して行った。最適焼成温度は、β-C₂SおよびSiO₂のXRD強度により決定した。

(3) 最適配合量

実際の最適SiO₂添加量は、理論添加量に対し、変動することが予想されるため、混合する量を1wt%間隔で3.4~7.4wt%まで変化させてβ-C₂Sの合成を試みた。ここでXRDにより、β-C₂Sのピークが大きく、SiO₂の残存量が最も少なくなる合成条件を最適添加量とした。さらに試料中のβ-C₂Sを優勢に合成するために特級試薬のCaCO₃とSiO₂を用いてCaOとSiO₂を2対1モルの配合比にし、10~50wt%混合した。この焼成も焼成温度に到達後、2時間保持して行った。

ビーライトスラグの最適配合量は、β-C₂SのXRD強度のピークが高く、残存するSiO₂のXRD強度が最も低い条件に決定した。

2.3 水和発熱特性

(1) 水和発熱速度の測定

供試料は断熱温度上昇を抑制しながら、材齢91日において普通ポルトランドセメント(以下OPCと略す)と同等な強度を実現することを期待して、OPCに対するビーライトスラグの置換率は10,20,30wt%とした。これを水結合材比50%、20°Cの条件で双子型伝導微少熱量計にセットし、24時間まで測定した。

(2) 断熱温度上昇試験

実験材料は、結合材として比表面積3,240cm²/g、比重3.36のビーライトスラグおよび比表面積3,310cm²/g、比重3.16のOPCを使用し、細骨材として粗粒率2.34、表乾比重2.63の千葉県君津産の山砂を使用した。また混和剤はポリカルボン酸系の高性能減水剤を使用した。配合および練り混ぜ後のフロー試験結果を表-2に示す。ここでモルタルの水結合材比は50%とした。結合材は合成試料をOPCに10,20,30wt%置換して混合したものおよび比較材としてOPC単味のものをを用いた。混和剤は結合材(C+BS)に対し、1.0wt%添加した。練り混ぜはホバート型ミキサーを使用し、混和剤を溶解させた水、結合材、細骨材の順に入れ、低速で1分間混合し、さらに高速で2分間練り混ぜた。測定は、空気循環式の断熱温度上昇試験装置で行った。

表-2 断熱温度上昇試験の配合

記号	配合 (kg/m ³)					フロー値
	W	C	BS	S	SP	
OPC	283	566	0	1415	5.66	147
BS-10	283	509	57	1415	5.66	148
BS-20	283	453	113	1415	5.66	176
BS-30	283	396	170	1415	5.66	173

C:普通ポルトランドセメント S:君津産山砂
BS:ビーライトスラグ SP:高性能減水剤

2. 4 強度特性

OPCの10~30wt%をビーライトスラグで置換した結合材の強度特性を調べるために、モルタルの強度試験を行った。試験方法は JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて行った。実験材料は、結合材として比表面積 $3,240\text{cm}^2/\text{g}$ 、比重3.36のビーライトスラグおよび比表面積 $3,270\text{cm}^2/\text{g}$ 、比重3.16のOPCを使用し、細骨材としてJIS R 5201に規定する標準砂を使用した。モルタルの配合を表-3に示す。水結合材比は50%、結合材はビーライトスラグをOPCに10,20,30wt%置換し、混合したものおよび比較材としてOPC単独のものを用いた。成型はテーブルバイブレーターによる方法で行った。また測定は材齢14日、28日、56日、91日までの曲げ強度および圧縮強度について行った。

表-3 モルタルの配合

記号	W/(C+BS) (%)	配合 (g/l ¹ ツチ)			
		W	C	BS	S
OPC	50	225	450	0	1350
BS-10	50	225	405	45	1350
BS-20	50	225	360	90	1350
BS-30	50	225	315	135	1350

C : 普通ポルトランドセメント

BS : ビーライトスラグ S : 標準砂

3. 結果

3. 1 ビーライトスラグの合成

(1) SiO_2 の理論添加量

実験に供した脱リンスラグの鉱物組成は、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などである。これらの組成をR.H.Bogueの方法に準じて算出した。R.H.Bogueの方法は、本来ポルトランドセメントに適用されるものである。しかしXRDによると脱リンスラグにはP、Fが含まれる鉱物、すなわち $\text{Ca}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 、 CaF_2 が存在するのでこの方法を適用した。その結果、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 49.6wt%、 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 12.8wt%、 CaO 12.9wt%であった。これより、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を合成するために必要な

SiO_2 の添加量を CaO の推定含有量から求め、これを理論添加量とした。この方法で求めた脱リンスラグ100wt%に対する SiO_2 の理論添加量は6.9wt%を得た。

(2) 最適焼成温度

脱リンスラグに理論添加量の SiO_2 を混合した試料を試料毎に焼成温度を変化させて焼成し、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の合成を試みた。結果を図-2に示す。ここで $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の合成量の評価は、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の(104)面、 $d=2.875$ のXRD強度の比較で行った。また SiO_2 の評価は、 $\alpha\text{-Quartz}$ の(101)面、 $d=3.343$ のXRD強度の比較で行った。これより焼成温度が900~1,050°Cまでは、添加した SiO_2 がほぼ未反応で確認されたが、1,100°Cになると急速にXRD強度が低下し、反応が認められた。さらに1,150°Cになると SiO_2 の全量が消費されるが、XRD強度の低下から判断して、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の一部がガラス化していることを示している。したがってビーライトスラグの最適焼成温度は、1,100°Cに決定した。

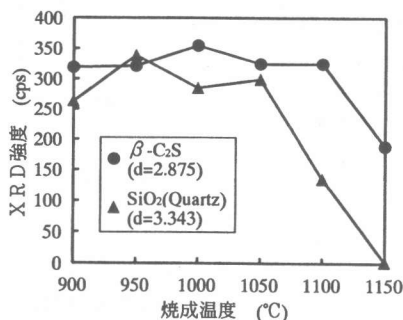


図-2 焼成温度と合成試料中の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ および SiO_2 のXRD強度の関係

(3) 最適配合量

脱リンスラグには、XRDで同定できない鉱物も含有している。そのため、遊離石灰(CaO)は、計算で求めた量と実際に存在する量とは異なると考えられた。したがって SiO_2 の最適添加量も、この理論添加量とは変動することが予想されるため、混合する量を変化させて $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の合成を試みた。この結果を図-3に示す。こ

れより、 SiO_2 の添加量が4.4wt%の場合、 SiO_2 の残存量が最も少なくなることから、最適添加量は4.4wt%であることがわかった。さらに試料中の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を優勢に合成するために CaO と SiO_2 を2対1モルの配合比にし、その混合量を変化させて1,100°Cで2時間焼成し、最適配合量を求めた。この結果を図-4に示す。これより脱リンスラグに対して SiO_2 を4.4wt%加え、さらに CaO と SiO_2 を2対1モルの配合で20wt%混合した合成条件は、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のXRD強度のピークが高く、 SiO_2 の残存量が最も少ない。したがって、この条件がピーライトスラグを合成するための最適配合量であると決定した。ここで、混合量が20wt%を超えると SiO_2 のXRD強度が急激に増大した現象は、過剰添加となった SiO_2 が、未反応状態で存在したことに起因していると考えられる。この最適条件(最適焼成温度、最適配合量)で合成したピーライトスラグのXRDパターンを

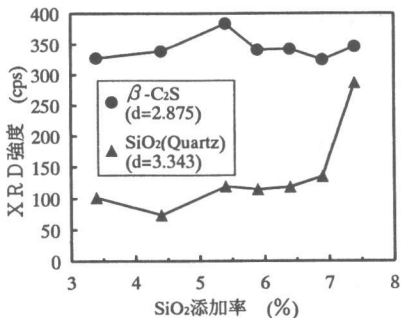


図-3 SiO_2 添加量と合成試料の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ および SiO_2 のXRD強度の関係

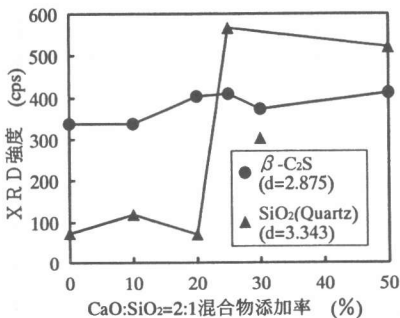


図-4 $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2:1$ 混合物の添加量と合成試料中の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ および SiO_2 のXRD強度の関係

図-5に示す。これより $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が優勢に合成されることを確認した。

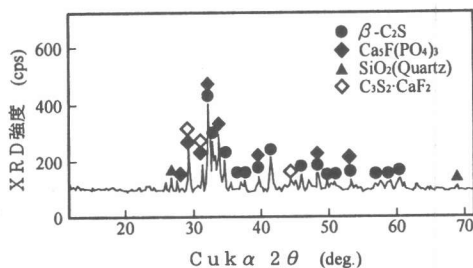


図-5 ピーライトスラグのXRDパターン

3.2 水和発熱特性

(1) 水和発熱速度

OPCにピーライトスラグを置換したときの水和発熱速度について、24時間測定した結果を図-6に示す。OPC単味とピーライトスラグを混合した試料を較べると、水和直後の発熱速度は、ピーライトスラグを混合した場合、1次ピーク、2次ピークともOPC単味のときの水和発熱曲線に対応しているが、ピーライトスラグ置換率の増加にともない、24時間までの総発熱量が小さくなる傾向が見られた。

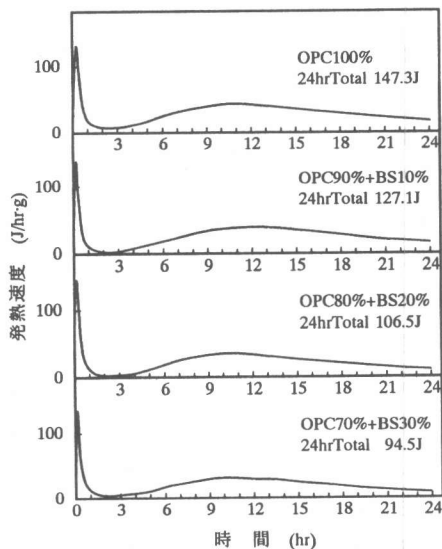


図-6 ピーライトスラグをOPCに置換した試料の水和発熱速度

(2) 断熱温度上昇値

ビーライトスラグをOPCに置換したモルタルの断熱温度上昇値は、ビーライトスラグの置換率が大きいほど減少し、OPC単味に較べると大幅に低減した。断熱温度上昇値の測定結果を図-7に示す。ここでOPCに対するビーライトスラグの置換率を高めるほど、初期の断熱温度上昇を抑制する効果が見られた。

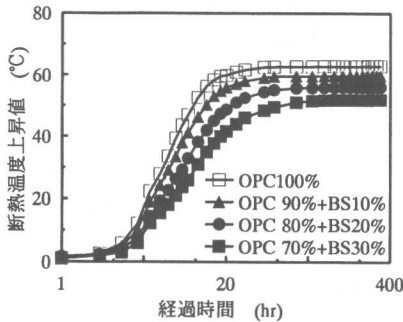


図-7 ビーライトスラグをOPCに置換した試料の断熱温度上昇量

3. 3 強度特性

(1) 曲げ強度

ビーライトスラグをOPCに置換したモルタルの曲げ強度を測定した。この結果を図-8に示す。これより、材齢14日では、ビーライトスラグの置換率が大きいほど強度の低下が見られたが、材齢56日以降になるとOPC単味の配合とほぼ同等の強度を得た。特に置換率が20wt%の配合では材齢28日から56日の間に、また置換率が30wt%の配合では材齢56日以降に著しい強度の増加が見られた。

(2) 圧縮強度

ビーライトスラグをOPCに置換したモルタルの圧縮強度を測定した。この結果を図-9に示す。これより圧縮強度も曲げ強度と同様に、材齢14日ではビーライトスラグの置換率が大きいほど強度の低下が見られたが、材齢91日になると置換率が10wt%および20wt%の配合ではOPC単味の配合とほぼ同等の強度を得た。特に、置

換率が20wt%の場合、材齢56日以降に著しい強度の増加が見られた。さらに長期の材齢では置換率30wt%の配合も強度の増加が期待できると考えられる。

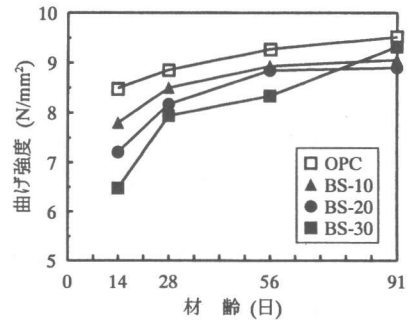


図-8 ビーライトスラグをOPCに置換したモルタルの曲げ強度

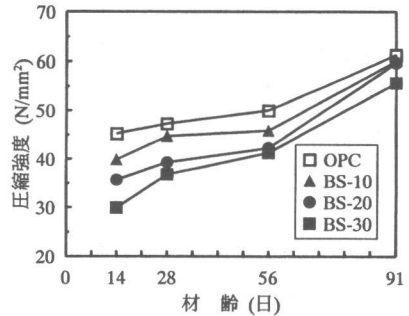


図-9 ビーライトスラグをOPCに置換したモルタルの圧縮強度

4. 考察

(1) 脱リンスラグには、遊離石灰(CaO)、リン(P)、フッ素(F)という一般に有効利用に支障をきたすといわれている成分が含まれている。特にリン(P)は、従来からセメントに含まれると水和凝結に異常をきたす⁵⁾といわれ、敬遠されてきた。脱リンスラグの構成鉱物は β -C₂Sとフルオロリン酸カルシウムいわゆるフッ素アパタイト(Ca₅F(PO₄)₃)である。この β -C₂Sは、ビーライトセメントや普通ポルトランドセメントの主要鉱物である。またフッ素アパタイトのFをOH基に置換したものが水酸化アパタイト(Ca₅OH(PO₄)₃)であり、人間の骨や歯などの成分であることが知られている⁶⁾。むしろ、これ

らの極めて特徴のある鉱物を活かすことにより、優れた機能を備えたセメントや混和材の製造が期待できると考えられる。

(2) 脱リンスラグを用いて β -C₂Sを合成することにより、従来のビーライトセメントよりも約350°C低温で焼成できる。これは、脱リンスラグに含有するリン(P)やフッ素(F)の影響であると考えられる。

(3) 著者らの報告⁵⁾では、高炉セメントB種の断熱温度上昇値は、材齢3日以降になるとOPCよりも大きくなる傾向を示した。しかし、合成したビーライトスラグをOPCに10~30wt%置換した試料では、OPCよりも小さい傾向を示した。これよりビーライトスラグは極めて低発熱性であることが判明した。

(4) 合成したビーライトスラグをOPCに10~30wt%置換した試料のモルタルは、時間の経過とともにOPCとほぼ同等の強度が認められた。その原因は、ビーライトスラグに含有する β -C₂Sが優勢に存在するからである。またビーライトスラグに、リン(P)を含有しているにもかかわらず強度が発現する理由は、素材である脱リンスラグ中にフッ素アパタイトとして存在しているためであると考えられる。

5. まとめ

(1) ビーライトスラグは、脱リンスラグにSiO₂を4.4wt%添加し、さらにこれにCaOとSiO₂を2:1モルの配合比で20wt%混合して、1,100°Cで2時間焼成することにより合成できる。

(2) 水和直後から24時間までの水和発熱速度は、ビーライトスラグの置換率が大きいほど発熱量は小さくなる。また断熱温度上昇値も、ビーライトスラグの置換率が大きいほど減少し、OPC単味に較べると大幅に低減した。

(3) ビーライトスラグをOPCに置換したモルタルの曲げ強度および圧縮強度は、材齢14日においてビーライトスラグの置換率が大きいほど強度の低下が見られた。しかし材齢56日および91日になるとビーライトスラグの水和が進行し、

OPCとほぼ同等の強度が出現した。

以上のことから、ビーライトスラグは、その鉱物特性、水和発熱特性、強度特性から見ると、低発熱型のコンクリート混和材として極めて有効である。

謝 辞

本研究は、平成9年度(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金による研究助成および平成9年度日本大学学術研究助成(共同研究)を受けました。ここに深く謝意を表します。

参考文献

- 1)吉沢千秋・平井慶太郎・露木尚光：脱リンスラグを用いた速硬性セメントの製造，セメント技術年報，No.41，pp.58~61，1987.12
- 2)露木尚光・近藤佳宏・吉沢千秋：脱リンスラグを用いたアーウィンの製造とその特性，セメント・コンクリート論文集，No.44，pp.4~79，1990.12
- 3)Tsuyuki,N.Kondo, Y. and Yoshizawa,C. : The Production and Properties of Low Heat Cement Using Dephosphorized Slag,Cement Technology,Vol. 40, pp,273-280, Nov. 1993
- 4)崔 現國・露木尚光・佐久田昌昭：脱リンスラグ混合セメントのモルタル特性，コンクリート工学論文集，Vol.6, No.2, 1995.12
- 5)須藤儀一・中村孝則：CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ クリンカーにおよぼすフッ素とリンの影響について，セメント技術年報，No.25, pp.131-135, 1971.12
- 6)井奥洪二：アパタイトおよびリン酸カルシウム系生体材料，無機マテリアル，Vol.3, pp412-417, 1996.9