

論文 転炉スラグのコンクリート用混和材としての利用に関する研究

佐藤正己*¹・露木尚光*²・梅村靖弘*³・原田 宏*⁴

要旨: 現在、製鋼過程で発生する転炉スラグは含有する遊離石灰と酸化鉄による膨張のため有効利用されていない。また、種々のエージング方法が施されているが十分な効果をあげていない。著者らは、転炉スラグを低温で焼成処理した後、アルカリ水溶液に浸漬処理して粉砕をすることで膨張を抑制し、有用なコンクリート用混和材になり得ることを見出した。この処理を行い、75 μ m以下まで粉砕した試料を OPC に 30%内割り置換したニートセメントおよびモルタルの特性を測定した結果、材令 91 日では膨張は起こさず、長期強度発現が認められ、初期の水和発熱速度は低減されることが明らかとなった。

キーワード: 転炉スラグ, エージング, β -C₂S, 遊離石灰, コンクリート用混和材

1. はじめに

製鋼過程で年間約 1000 万トン副産される転炉スラグは、道路用路盤材、地盤改良材、埋立てなどの利用に消費されているが¹⁾付加価値の高い有効利用がまだ確立されていないのが現状である。これは鉄鋼業の環境問題と関連して重要な課題である。転炉スラグの主要鉱物は β -2CaO \cdot SiO₂(以下 β -C₂S)が約 37%含有されておりコンクリート用混和材としての有効利用が可能であると考えられる。しかし、有効利用されていない原因として、精錬過程で溶融しないまま残る遊離石灰(以下 f-CaO)の水との反応による膨張破壊と酸化鉄(以下 FeO)も残存しており、さらに酸化が進むことにより膨張が生じることが挙げられる²⁾。

この f-CaO の膨張破壊作用を使用前に進行させ、安定化をさせておく方法として長時間自然放置によるエージング処理が行われている。しかし、自然放置期間は約 6 ヶ月間を要し、広い敷地が必要となる³⁾。そこで、迅速なエージング方法として水蒸気エージング処理が考案

されているが、この方法でも自然放置同様に転炉スラグの粒子内部まで完全にエージングさせることは難しい^{3),4),5)}。また、FeO の安定化処理についても考慮する必要がある。したがって、本研究では転炉スラグの有効利用のために有害となる f-CaO と FeO を安定化させ、高炉スラグと同様にコンクリート用混和材として使用した場合のニートセメントおよびモルタルの特性を明らかにした。

2. 実験

2.1 使用材料

試料の転炉スラグは 0.15~5mm の粒径のものを使用した。表-1 に転炉スラグの化学組成、図-1 に転炉スラグの粉末 X 線回折(以下 XRD)パターンを示す。これより CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, β -C₂S, C₂F, FeO, Fe(OH)₃ が存在していることが確認された。実験に用いる材料を表-2 に示す。以下表-2 の略称を用いるものとする。

2.2 膨張安定化処理

転炉スラグ中の f-CaO, FeO の膨張促進を行

*1 日本大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 日本大学教授 理工学部化学教室 工博 (正会員)

*3 日本大学専任講師 理工学部土木工学科 博(工) (正会員)

*4 日本大学教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)

表-1 転炉スラグの化学組成

lg.loss	CaO	T-Fe	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	F	V	TiO ₂	T-S	Na ₂ O	K ₂ O	Total
6.44	39.75	18.82	10.72	6.78	3.82	1.97	1.83	0.49	0.69	0.63	0.067	0.02	0.01	92.04

い、転炉スラグを安定化させるために第一段階として崔らが報告した方法⁶⁾により、粒径 0.15~5mm に粉砕した転炉スラグを電気炉で 450℃、2 時間焼成した。第二段階として純水、NaOH 水溶液ならびに Ca(OH)₂ 水溶液への浸漬を 1, 7 日間行った。

使用した水溶液は、純水、NaOH 水溶液(pH13.1, pH12.6)、飽和 Ca(OH)₂ 水溶液(pH12.6)で、この 3 種類のアルカリ水溶液は、転炉スラグの刺激剤として使用した。処理後ボールミルで粒径 75 μm 以下の粒径に粉砕し混和材試料とした。本実験における転炉スラグ試料を表-3 に示し、以下表-3 の略称を用いるものとする。

2.3 膨張安定化に対する確認試験

本研究では転炉スラグの膨張安定化を検討するため以下の試験を行った。

(1) 遊離石灰量測定

フランク法によって f-CaO 量の測定を行った。試料は 0.15, 0.3, 0.6, 1.2, 2.5mm の各粒径について焼成処理後に純水、NaOH 水溶液(pH13.1)に 1, 3, 7 日間浸漬処理を行い各日数において f-CaO 量を測定した。

(2) 粉末 X 線回折

表-3 に示す試料のうち ST, B, W7, Na7 について鉱物組成の変化を XRD により確認した。

(3) 長さ変化率および質量変化率測定

スラグ中の f-CaO, FeO の残存膨張を測定するため 20℃水中養生下におけるモルタル供試体による長さ変化率測定を行った。長さ変化率の測定は、長さ変化試験(JIS R 1129-1993)ダイヤルゲージ法に準拠し、混和材試料は ST, W1, W7, Na1, Na7 を用い、比較対象として BS を用いた。モルタル配合は、セメントの強さ試験(JIS R 5201-1992)に準拠し、水結合材比は 55% とした。また、OPC のみの配合 PL に対する混

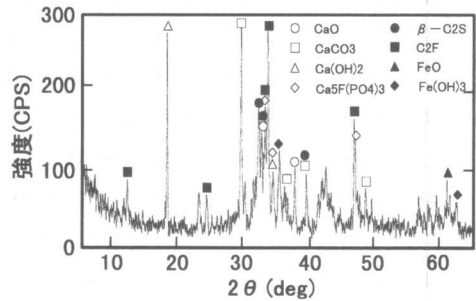


図-1 転炉スラグ(無処理)の XRD パターン

表-2 使用材料

材料名	略称	材料の種類・備考
練り混ぜ水	W	イオン交換水
セメント	C	普通ポルトランドセメント 比重 3.16 ブレン値 3270cm ² /g
細骨材	S	茨城県小貝川産川砂 表乾比重 2.62 吸水率 1.36% 粗粒率 2.52
転炉スラグ微粉末	ST	無処理 比重 3.40 ブレン値 4862cm ² /g
	B	焼成処理 比重 3.35 ブレン値 4934cm ² /g
	W	純水処理 比重 3.57 ブレン値 4284cm ² /g
	Na	NaOH水溶液(pH13.1)処理 比重 3.54 ブレン値 4088cm ² /g
	Na'	NaOH水溶液(pH12.6)処理 比重 3.52 ブレン値 5320cm ² /g
	Ca	飽和Ca(OH) ₂ 水溶液(pH12.6)処理 比重 3.56 ブレン値 6510cm ² /g
高炉スラグ微粉末	BS	比重 2.92 ブレン値 4640cm ² /g

表-3 転炉スラグ試料

試料	焼成処理	浸漬処理	浸漬日数
ST	-	-	-
B	○	-	-
W1	○	純水	1
W7	○	〃	7
Na1	○	NaOH水溶液(pH13.1)	1
Na7	○	〃	7
Na'1	○	NaOH水溶液(pH12.6)	1
Na'7	○	〃	7
Ca1	○	Ca(OH) ₂ 水溶液(pH12.6)	1
Ca7	○	〃	7

和材置換率は一率内割 30%とした。モルタル供試体寸法は 4×4×16cm とし、材令 3, 7, 14, 28, 56, 91 日における長さ変化率および質量変化率を測定した。

2.4 混和材としての評価試験

本研究では、転炉スラグの混和材としての適用性を検討するため以下の試験を行った。

(1) 圧縮強度試験

2.3(3)項で述べた方法で供試体作製を行った。混和材試料は ST, W1, W7, Na1, Na7, Na'1, Na'7, Ca1, Ca7 ならびに、比較対象として BS を用いた。モルタル供試体寸法は $\phi 5 \times h10\text{cm}$ 、測定は材令 7, 28, 91 日で行った。所定材令までは、20℃室内で封かん養生を行い、圧縮強度試験は JIS A 1108 に従った。

(2) 水と発熱速度測定

水と練混ぜ後の発熱量を、双子型伝導微少熱量計を用い測定した。OPC に対する混和材置換率は一率内割 30%とし、水結合材比は 50%とした。測定は、20℃で安定化させた後、発熱 2 次ピークが現れるまで測定した。OPC を基準とし混和材試料は ST, W7, Na7, Na'7, Ca7 ならびに、比較対象として BS を用いた。

(3) 凝結試験

凝結試験は、セメントの凝結試験(JIS R 5201-1992)に準拠した。混和材試料は ST, W7, Na7, Na'7, Ca7 を用いた。OPC に対する混和材置換率は一率内割 30%とし、比較対象として BS を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 膨張安定化に対する評価試験

(1) 遊離石灰量測定

図-2, 図-3 に f-CaO 量測定結果を示す。使用した転炉スラグの f-CaO 量は粒径 2.5, 0.15mm では約 3.5%であり、その他の粒径では約 2.5%であった。焼成処理により特に 2.5, 0.15mm の粒径で各々 30%, 20%と大きな低減が認められた。また、純水浸漬と NaOH 水溶液浸漬による減少は同様な傾向を示し、浸漬 1 日

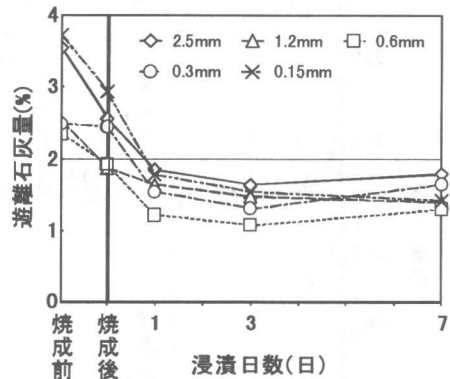


図-2 遊離石灰量測定結果(純水浸漬)

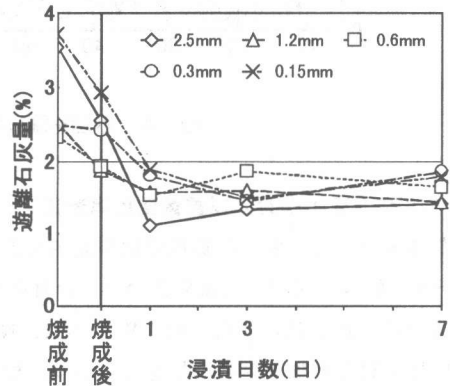


図-3 遊離石灰量測定結果
(水酸化ナトリウム水溶液浸漬)

で f-CaO による膨張破壊がほとんどないとされる 2%以下⁴⁾まで低減され、7日浸漬まで増減は認められなかった。

(2) 粉末 X 線回折

ST, B, W7, Na7 の XRD パターンを図-4 に示す。ST には CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, β -C₂S, C₂F, FeO, Fe(OH)₃ の存在が認められた。焼成処理により CaO(d=2.41)が消失し、FeO(d=60.9)ならびに Ca(OH)₂(d=4.90)が減少していることから f-CaO および FeO が焼成により低減したことが認められた。また、純水ならびに NaOH 水溶液浸漬により、Ca(OH)₂ が消失したことから、溶出による低減効果も認められた。圧縮強度発現に影響する β -C₂S, C₂F の変化は認められなかった。

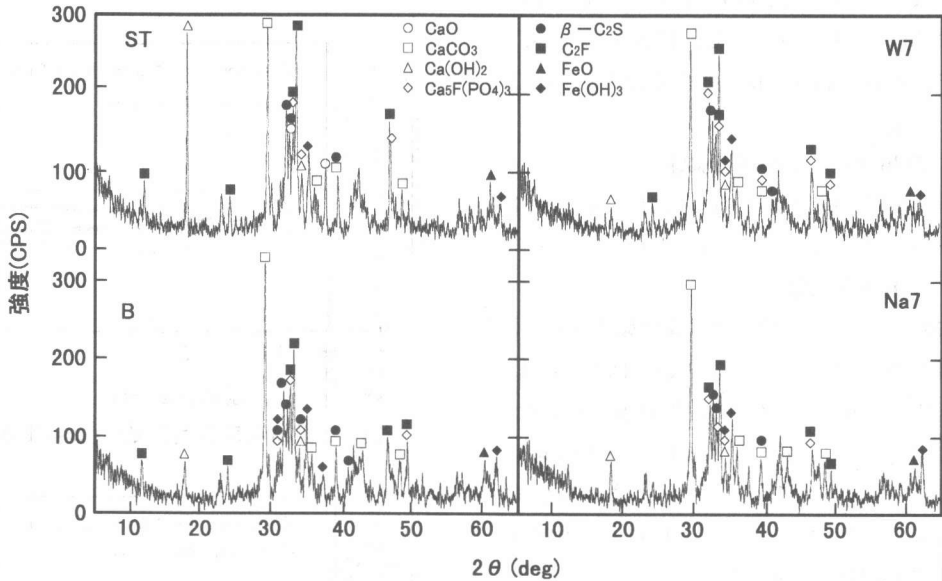


図-4 処理を施した転炉スラグのXRDパターン

(3) 長さ変化率および質量変化率測定

長さ変化率測定および質量変化率測定結果を図-5、図-6に示す。重量変化の大きい材令56日までは、PL、BS、ST、W1、W7、Na1、Na7は同様な質量増加と膨張増加をしており、材令56日までの長さ変化は、f-CaOの膨張によるものではなく、水の吸水浸透による膨張が卓越しているものと考えられる。材令56日以降は、転炉スラグにおいても β -C₂Sの水和反応による収縮現象が認められた。しかし、材令91日までの測定では膨張は確認できなかったが、それ以降の材令に、FeOの酸化による膨張が起るものと考えられる。

3.2 混和材としての評価試験

(1) 圧縮強度試験

材令7日、28日、91日における圧縮強度試験結果を図-7に示す。

材令7日では、PLと比較してCa1、Ca7を除く混和材料すべてが70%の強度を示した。しかし、Ca1、Ca7では45、55%の強度しか得られなかった。これは、本来OPCは水和過程でCa²⁺を多く溶出するが、転炉スラグ中に残存したCa(OH)₂がCa²⁺の溶出を抑制したことで、C-S

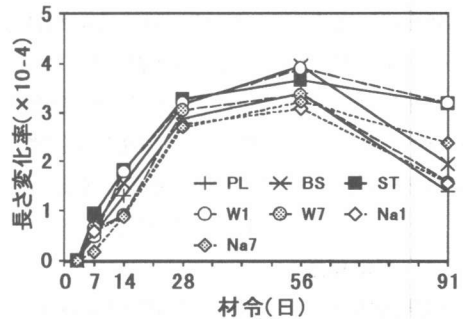


図-5 長さ変化率測定結果

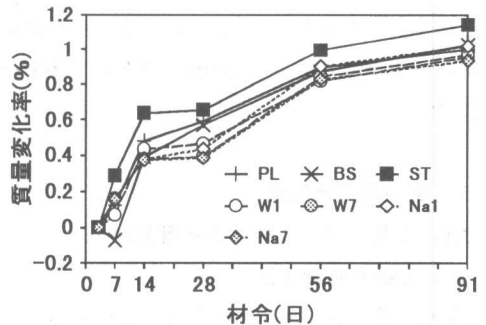


図-6 質量変化率測定結果

H系水和物の生成を遅らせたためと考えられる。材令28日ではPLと比較して、BSは90%の強度が得られたのに対し、転炉スラグの場合はSTでは65%と最も弱く、Ca1、Ca7を除くその他の配合は75%の強度が得られた。Ca1、Ca7は

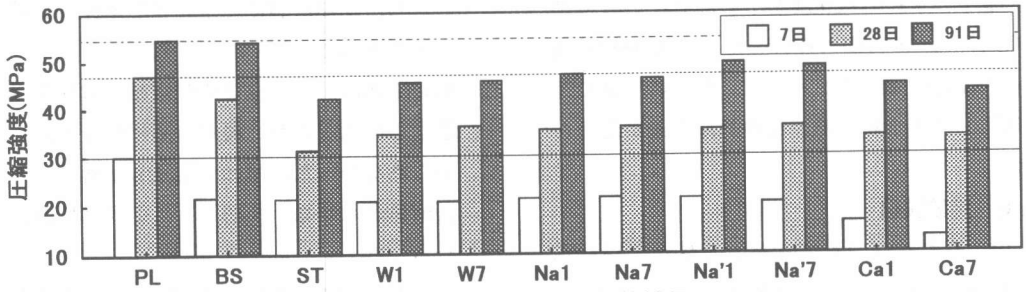


図-7 圧縮強度試験結果

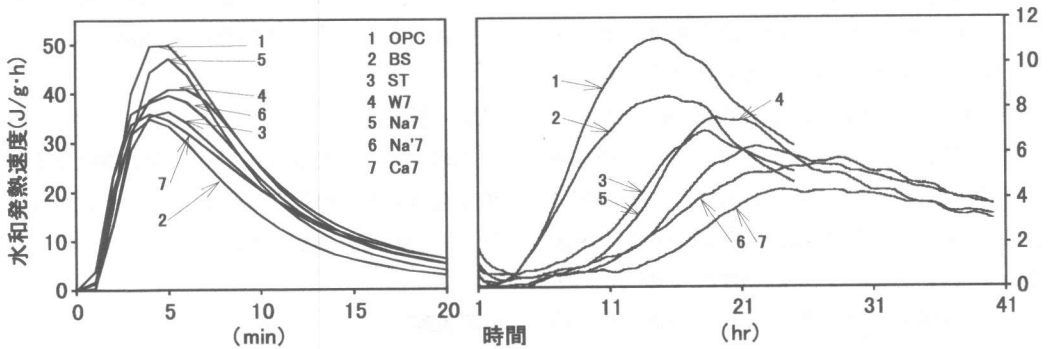


図-8 転炉スラグを混合したセメントの水和発熱速度曲線

材令 28 日でも強度発現が遅く 70%となった。材令 91 日では PL と比較して ST は 77%，その他の配合では 80%を上まわり,中でも Na'1, Na'7 は 90%となった。

アルカリ水溶液による刺激効果は 3 種類の内 NaOH 水溶液(pH12.6)浸漬が最も有効であった。また, 表-2 に示す粉末度は $Ca > Na' > ST > W > Na$ であるがもっとも粉末度が低い試料 Na が, Na'に次ぐ圧縮強度増進を示したため, NaOH は転炉スラグの刺激剤として有効であると考えられる。また浸漬日数は 1 日浸漬と 7 日浸漬で同等の効果であった。

(2) 水和発熱速度測定

OPC を転炉スラグで置換した場合の水和発熱速度測定を図-8 に示す。1 次ピーク, 2 次ピークですべての試料が OPC と比較して低い値を示した。したがって, ST には f-CaO が約 3.5% 含まれているが, f-CaO は水和発熱速度には影響しないと考えられる。1 次ピークでは OPC と比較して最小の水和発熱速度は BS で 30%の減

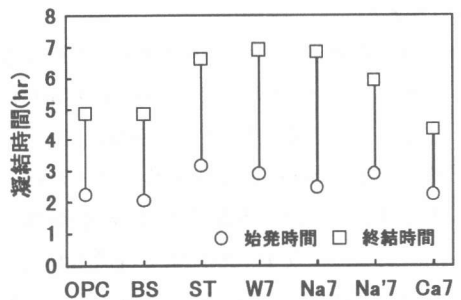


図-9 凝結試験結果

少であった。また,転炉スラグは, $Na7 > W7 = Na'7 > ST = Ca7$ の順でピークが小さい傾向を示した。なかでも, Na7 は OPC と比較して同等の発熱速度を示した。これは, NaOH 水溶液の刺激効果によるものと考えられる。また, 最小の水和発熱速度を示した ST, Ca7 は 25%減少した。2 次ピークでは, OPC と比較して BS はほぼピーク発現時間は一致し水和発熱速度は 25%減少した。また, 転炉スラグでは最大の水和発熱速度を示した Na7 のピーク発現時間は 4.5 時間の

遅れを生じ、水和発熱速度は30%減少した。また、最小の水和発熱速度を示したCa7のピーク発現時間は9.5時間の遅れを生じ、水和発熱速度は60%減少した。したがって、転炉スラグでは初期における水和発熱速度の低減効果が認められた。

(3) 凝結試験

OPCを転炉スラグで置換した場合の凝結試験結果を図-9に示す。始発時間は $OPC=BS=Ca7>Na7>W7=Na'7>ST$ 、終結時間は $Ca7>OPC=BS>Na'7>ST=W7=Na7$ の順に遅延した。OPC、BSはほぼ同様の性状を得た。転炉スラグ試料では、W7、Na7、Na'7はSTと比較して始発時間に促進効果が見られ、終結時間に差異は見られなかった。また、Ca7の始発時間はOPC、BSと同等となり終結時間はOPC、BSよりも早くなった。これは、OPC中の $3CaO \cdot Al_2O_3(C_3A)$ 鉱物が $Ca(OH)_2$ により急速に水和物を形成し凝結が促進されたものと考えられる。

4. まとめ

今回の実験範囲では、転炉スラグに処理を施し、高炉スラグと同様なコンクリート用混和材として使用した結果、以下のことが確認できた。

- 1) 粒径0.15~5mmの転炉スラグ中の遊離石灰は焼成および純水、NaOH水溶液(pH13.1)浸漬処理により1~2%にまで低減された。
- 2) OPCに転炉スラグを30%置換したモルタルの水中での長さ変化はすべての配合でOPC、BSと同様に材令56日まで膨張傾向を示したが材令56日以降は水和収縮と考えられる収縮現象が認められた。
- 3) OPCに転炉スラグを30%置換したモルタルの圧縮強度は、材令91日ではOPCの90%となった。また、水溶液浸漬処理は1日浸漬と7日浸漬で同等の強度が得られ、1日浸漬で刺激剤による効果が認められた。
- 4) 転炉スラグを30%置換したOPCの水和発熱速度は、1次ピーク、2次ピークともOPCと比較して低い値を示し、2次ピークの発

現時間はOPC、BSと比較して遅延することから、初期における水和発熱速度の低減が認められた。

- 5) NaOH水溶液への浸漬処理は始発時間を促進する傾向があり、終結時間には変化は認められなかった。飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液への浸漬処理は始発、終結ともに促進効果が認められた。
- 6) 焼成とNaOH水溶液(pH12.6)に浸漬処理を施すことで、長期強度発現が認められ初期における水和発熱速度は低減された。

【謝辞】

本研究は、平成10年度(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金より研究助成を受けました。ここに、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ協会：鉄鋼スラグ統計年報(平成9年度実績)、pp.3、1998.10
- 2) 日本鉄鋼連盟：省資源・省エネルギーからみた鉄鋼スラグの有効利用に関する調査報告、pp.26-30、77-96、1978
- 3) M.R.カルマチャリヤほか：転炉スラグの路盤への利用について、土木学会論文報告集、No.282、pp.101-113、1979.2
- 4) 高山俊一ほか：転炉スラグの膨張量と蒸気エージング時間、土木学会第47回年次学術講演会公演概要集、第5部、pp.70-71、1992.9
- 5) 高山俊一ほか：蒸気エージングした転炉スラグの上層路盤材としての利用に関する研究、土木学会論文報告集、No.544/V-32、pp.177-186、1996.8
- 6) 崔 現國ほか：脱リンスラグを用いた新種混和材の開発とその特性、セメント・コンクリート論文集、No.47、pp.106-111、1994
- 7) 榎場重正ほか：転炉スラグの建設材料としての有効利用に関する基礎的性質、セメント技術年報、No.35、pp.443-446、1981