

粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の 強度発現性と反応生成物の特徴[†]

鳥居和之* 川村満紀*

Strength Development and Reaction Products of Compacted Powdered Basic Oxygen Furnace Slag-Granulated Blastfurnace Slag Mixtures

by

Kazuyuki TORII* and Mitsunori KAWAMURA*

Recently, basic oxygen furnace slag produced by a new steel-making process is supplied as powdered particles containing a high content of free lime. When this slag is used as a material for the base course of road, its unfavorable self-deterious property may become an important problem. It is considered that the addition of granulated blastfurnace slag, which is a porous and stable material, to the powdered basic oxygen furnace slag can improve both the strength and durability of compacted mixtures.

This paper deals with the effective utilization of powdered basic oxygen furnace slag and granulated blastfurnace slag in road construction. The suitability of compacted mixtures of two slags was investigated utilizing such characteristics as resistance to immersion in water, compressive strength and CBR value. Reaction products and microstructural features of the compacted slag mixtures were also elucidated by DSC-TG analysis, X-ray diffraction analysis and SEM observations. From the results, it was made clear that the addition of granulated blastfurnace slag to powdered basic oxygen furnace slag increased the strength and reduced the expansion in immersion in water, and that the compacted slag mixtures fully satisfied the requirements of strength and durability for the base course of road.

Key words : Base course, Powdered basic oxygen furnace slag, Granulated blastfurnace slag, Hardening property, Reaction products, Microstructure

1 ま え が き

近年、製鋼法の改良にともなって発生する転炉スラグは、5 mm 以下の粉化転炉スラグが多くなっている。粉化転炉スラグの鉱物組成は、塩基度が大きいことから、従来の転炉スラグに見られる β - C_2S 相、 C_2F 相とともに石灰分を多く含む C_3S 相や f - CaO 相が多く存在するのが特徴であり、水硬性も認められる。粉化転炉スラグの路盤・盛土材料としての利用では、転炉スラグの場合と同様に水和反応過程の解明および膨張崩壊性の対策が重要である^{1),2)}。一方、高炉水砕スラグは、水分およびアルカリ成分の存在下で硬化する性質（潜在水硬性）があり、高炉水砕スラグのこのような性質は強化路盤材としての利用に活用されている³⁾。粉化転炉スラグと高炉水砕スラグを混合して使用した場合には、粉化転炉スラグ中に含まれる遊離石灰分がアルカリ刺激材としての役割を果たすことから、粉化転炉ス

ラグ自身の水硬性と高炉水砕スラグの潜在水硬性の発揮による強度発現が同時に期待できる。また、粉化転炉スラグに多孔質の内部組織を持つ高炉水砕スラグを混合することで、粉化転炉スラグの膨張崩壊性が低減できることも予想される。

本研究では、粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物を道路の路盤材料として利用する場合の有効性を明らかにするために、粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の水浸膨張性および強度特性について調べるとともに、粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の強度発現性と水和反応過程および反応生成物の特徴との関係について^{2, 3}の検討を行なった。

2 実 験 概 要

粉化転炉スラグおよび高炉水砕スラグは、K 製鉄会社より供給されたものであり、5 mm 以下になるように粒度調整し、いずれのスラグもエージング処理

† 原稿受理 平成2年11月16日 Received Nov. 16, 1990

* 正 会 員 金沢大学工学部 金沢市小立野, Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

Table I. Chemical and mineralogical compositions of powdered basic oxygen furnace slag and granulated blastfurnace slag used.

	Powdered basic oxygen furnace slag (P. O. S.)	Granulated blastfurnace slag (B. S.)
SiO ₂ (%)	14.2	38.9
Al ₂ O ₃ (%)	5.6	15.3
Fe ₂ O ₃ (%)	22.0	1.5
CaO (%)	44.0	47.1
MgO (%)	4.7	6.2
MnO (%)	3.6	0.3
TiO ₂ (%)	1.1	—
P ₂ O ₅ (%)	2.9	—
Mineral phase	β -C ₂ S, C ₂ S-C ₃ P, C ₂ F, Wüstite, Free-CaO	Silicate glass, Melilitite

Table II. Physical properties of powdered basic oxygen furnace slag and granulated blastfurnace slag used.

	Powdered basic oxygen furnace slag (P. O. S.)	Granulated blastfurnace slag (B. S.)
Specific gravity	3.12	2.36
Absorption capacity (%)	4.3	3.4
Finess modulus	3.41	2.95
Finess (<88 μ m, %)	5.2	2.1
Maximum dry density (g/cm ³)	2.41	1.18
Optimum moisture content (%)	9.5	14.0
Maximum particle size (mm)	5.0	5.0

(膨張崩壊性を低減する目的で、長期間屋外に放置すること)を行わずに路盤材料として使用した。両スラグの化学成分および物理的性質を Table I および II に示す。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の混合比率(重量百分率)は、80:20, 60:40, 40:60 および 20:80 の4種類とし、JIS A1210 および 1211 に従ってそれらの混合物の最適含水比および最大乾燥密度を求めた。一軸圧縮試験は、最適含水比の条件で小型ランマーにより突き固めて作製した直径5 cm, 高さ10 cm の円柱供試体を温度20°C の条件で所定期間ビニール袋中で密封養生した後に、オートグラフ(S社, ひずみ速度:1%/分)により実施した。水浸膨張試験は、最適含水比の条件で CBR ランマーにて CBR 供試体を作製し、温度20°C の水中に供試体を完全に浸漬した時の水浸膨張率および水浸 CBR 値の経時変化を測定した。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の反応過程および微視的構造について明らかにするために実施した分析手法は、SEM と EDXA の組み合わせによる分析(供試体破断面を真空乾燥後、炭素および金で蒸着)、示差熱分析(DSC-TG および DTA, 真空乾燥(常温)した粉末試料を使用)および X 線回折分析(真空乾燥(常温)した粉末試料を使用)である。

3 実験結果および考察

3・1 粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の

水浸膨張率と CBR 値

粉化転炉スラグの膨張崩壊性を低減するための対策としては、通常屋外でのエージング処理が実施されているが、安定な材料との混合使用により膨張崩壊性を緩和する方法も有効である。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の水浸膨張率を Fig. 1 に示す。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の水浸膨張率は、粉化転炉スラグに対する高炉水砕スラグの混合比率が増加するにつれて急激に減少する。すなわち、粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物では、高炉水砕スラグの混合比率が20% の場合の水浸膨張率は粉化転炉スラグのみの場合の1/5程度になり、高炉水砕スラグの混合比率が60% 以上になると長期にわたる水浸期間中もまったく膨張を示さない。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物における水浸膨張率の低下が粉化転炉スラグに対する高炉水砕スラグの混合比率以上に大きいことから判断して、高炉水砕スラグの混入によって粉化転炉スラグ自身の膨張崩壊性が緩和されることは明らかである。高炉水砕スラグは、開気孔を有する多孔質の粒子であることから、締め固めた混合物中でも高炉水砕スラグ粒子の周囲には比較的大きな間げきが存在しており、このような間げきが粉化転炉スラグの膨張崩壊性を緩和するものと考えられる。

粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の材令にともなう水浸 CBR 値の変化を Fig. 2 に示す。水和反応が進行していない初期材令の水浸 CBR 値は、材料自身の強さと締め固め密度によって決定されるので、材

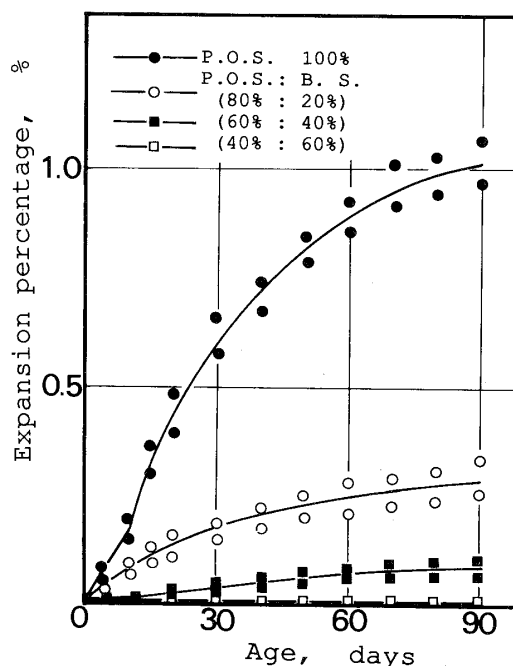


Fig. 1. Variation in expansion percentage of compacted powdered basic oxygen furnace slag (P. O. S.)-granulated blastfurnace slag (B. S.) mixtures.

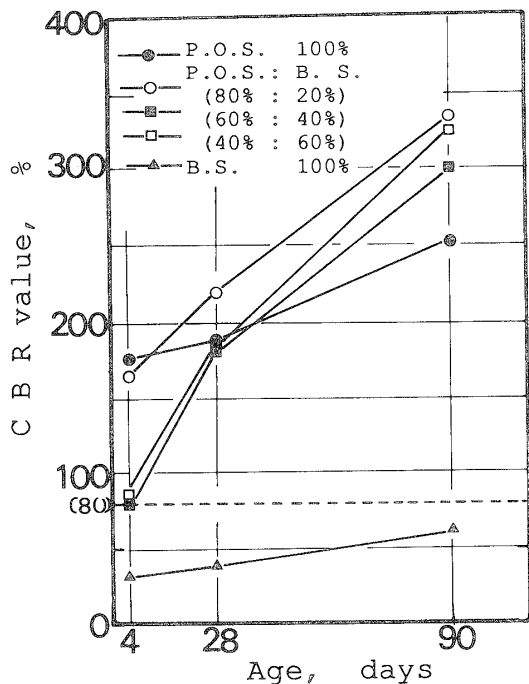


Fig. 2. Variation in CBR value of compacted powdered basic oxygen furnace slag (P. O. S)-granulated blastfurnace slag (B. S) mixtures.

令4日における水浸 CBR 値は粉化転炉スラグの多い混合比率のものほど大きくなる。一方、粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の水浸 CBR 値は、材令とともに徐々に増大しており、いずれの混合比率においても材令90日の水浸 CBR 値は粉化転炉スラグのみのものを大きく上回っている。また、締め固めた高炉水砕スラグでは、アルカリ物質を添加しなくても湿潤状態に保持されるとガラス相の切断面より Ca^{2+} の溶出が起これ、水和反応が進行することが知られている^{3),4)}。このため、締め固めた高炉水砕スラグの水浸 CBR 値もわずかではあるが材令とともに増大しているのが認められる。

以上の結果より、粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物では、粉化転炉スラグの膨張崩壊性の低減と高炉水砕スラグの水硬性による強度の増大とが期待できる。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物では、いずれの混合比率のものも水硬性粒度調整スラグ (HMS-25) の規格である修正 CBR 値 80% 以上の値が得られていることから、膨張崩壊性を低減させた粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物はアスファルトおよびセメントコンクリート舗装の上層路盤に利用できるものと考えられる。

3・2 粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の圧縮強度特性と水和反応過程

粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物 (密封養生) の材令ともなう圧縮強度の変化を Fig. 3 に示す。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物では、いずれの

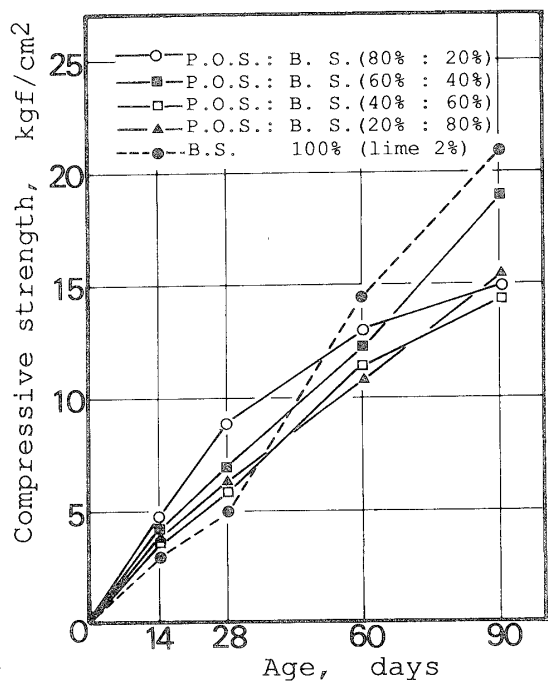


Fig. 3. Variation in compressive strength of compacted powdered basic oxygen furnace slag (P. O. S)-granulated blastfurnace slag (B. S) mixtures.

混合比率のものも材令ともなう顕著な強度の発現が認められる。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の圧縮強度は、28日材令以前では粉化転炉スラグの混合比率の大きいものほど強度発現が顕著であるが、60日材令以後では各混合比率間の圧縮強度差は小さくなり、いずれの混合比率のものも消石灰を2%添

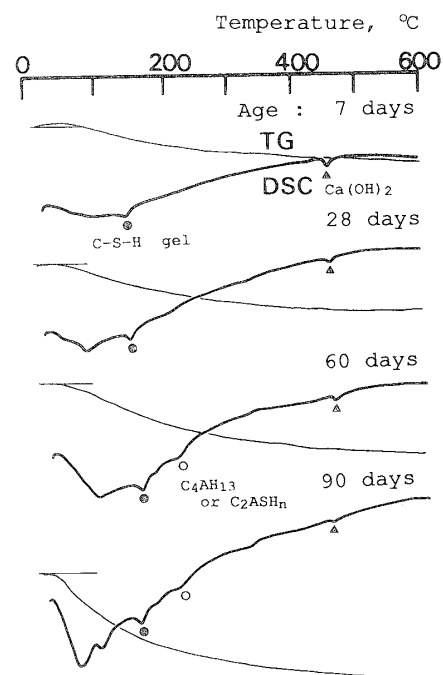


Fig. 4 DSC-TG curves for granulated blastfurnace slag paste added with 10% P. O. S.

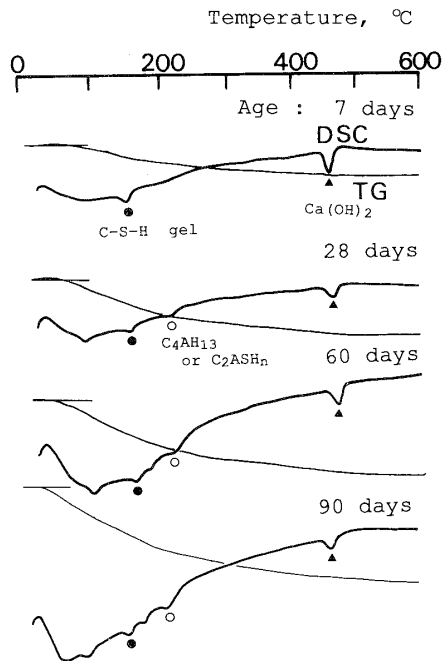


Fig. 5. DSC-TG curves for granulated blastfurnace slag paste added with 2%Ca(OH)₂.

加した高炉水砕スラグとはほぼ同程度の圧縮強度が得られている。このように、粉化転炉スラグの多い混合比率のものでは、粉化転炉スラグの遊離石灰により高炉水砕スラグの水和反応が初期より活発になるが、強度への寄与の大きい高炉水砕スラグの量が少ないので、長期強度の発現は全体に小さくなる傾向にある。

粉化転炉スラグのアルカリ刺激材としての役割を明らかにするために、高炉水砕スラグ粉末（88 μm 以下）に粉化転炉スラグ粉末（88 μm 以下）を 10% 添加したペースト試料（水-結合材比：40%，養生条件：温度 20°C での密封養生）の水和反応過程および反応生成物の特徴を示差熱分析および走査型電子顕微鏡により検討した。粉化転炉スラグ粉末を 10% 添加した高炉水砕スラグ粉末ペーストの DSC 曲線には、Fig. 4 に示すように初期材令より C-S-H ゲルの吸熱ピーク（150°C）が存在しており、材令の進行とともに C-S-H ゲルの吸熱ピーク（150°C）の増大とともに

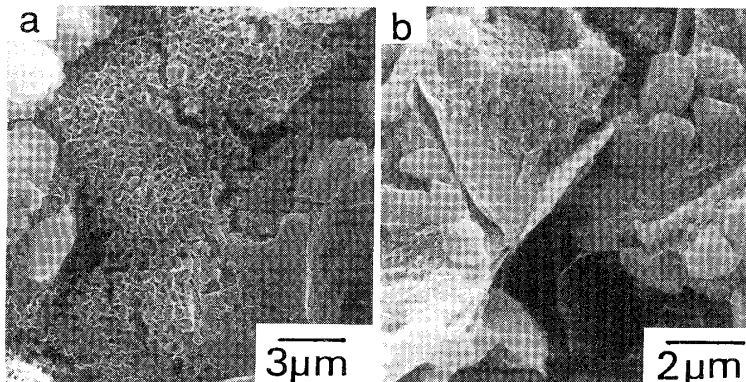


Fig. 6. SEM micrographs for fracture of granulated blastfurnace slag paste added with 10% P. O. S (age: 28 days).

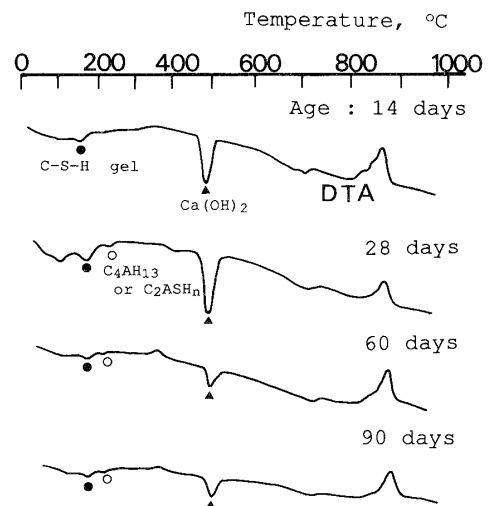


Fig. 7. DTA curves for compacted powdered basic oxygen furnace slag (P. O. S)-granulated blastfurnace slag (B. S) mixtures (P. O. S : B. S = 80 : 20).

に加水ゲーレンイト水和物の吸熱ピーク（220°C）も認められる。このような反応過程は、Fig. 5 に示す消石灰 2% 添加の高炉水砕スラグペーストのものとはほぼ同様である。高炉水砕スラグ粉末ペースト試料の破断面の SEM 観察結果より、密封養生された高炉水砕スラグ粉末ペーストでは、高炉水砕スラグ粒子の表面に水和反応の進行を示す割れ目が多数存在し、網目状の C-S-H ゲルによってスラグ粒子表面が覆われているのが観察される（Fig. 6 (a)）。また、スラグ粒子間の間げきには、比較的大きな加水ゲーレンイト水和物の板状結晶の生成も観察される（Fig. 6 (b)）。

粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物（混合比率 80 : 20）の DTA 曲線を Fig. 7 に示す。粉化転炉スラグ中の遊離石灰の吸熱ピーク（460°C）および高炉水砕スラグのガラス相の転移の発熱ピーク（800～900°C）は、材令の進行とともに減少しており、粉化転炉スラグ中の遊離石灰により高炉水砕スラグの水和反応が進行している様子が確認できる。反応生成物としては、ペースト試料と同様に C-S-H ゲルと加水ゲーレンイト水和物が主要なものである。

高炉水砕スラグの水和反応過程は、ポゾラン反応とは区別されているが、高炉水砕スラグの水和反応の過程で石灰が消費される現象は Sersale⁵⁾ および Totani⁶⁾ によっても確認されており、高炉水砕スラグの水和反応により生成する C-S-H ゲルは石灰の取り込みにより CaO/SiO₂ 比が通常の場合よりも大きくなることが指摘されている。

以上の結果より、締め固めた粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物では、粉

化転炉スラグ中の遊離石灰の刺激により高炉水砕スラグの水和反応が進行し、水和反応の過程でC-S-Hゲルおよび加水ゲーレンナイト水和物が生成することによって強度発現が得られることが明らかになった。

3・3 粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の微視的構造と反応生成物の形態

粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の微視的構造および反応生成物の形態をSEMおよびEDXAの組み合わせによる分析によって検討した。アルカリ刺激材として消石灰を2%添加した高炉水砕スラグに観察される反応生成物は、網目状のC-S-Hゲル、針状のエトリンガイトおよび薄い板状の加水ゲーレンナイト水和物であり、水和反応の進行にともなって高炉水砕スラグ粒子の表面にこれらの生成物が多数析出しているのが認められる (Fig. 8)。一方、アルカリ刺激材として石膏を10%添加した高炉水砕スラグでは、初期材令より水和反応が活発に進行しており、比較的良く発達した針状のエトリンガイトが多数観察される (Fig. 9)。石膏を添加した高炉水砕スラグでは、Fig. 10に示すように硫酸塩の刺激により高炉水砕スラグの水和反応が初期より活発になり、大きな強度の発現が得られるが、これはスラグと石膏との反応によって

生成した多数のエトリンガイトによりスラグ粒子間の間げきが充てんされたことによるものである。

粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物では、粉化転炉スラグおよび高炉水砕スラグのそれぞれの水和反応の過程で各種反応生成物が観察される。粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物 (80:20) のものには、微細なC-S-Hゲルとともに5~10 μm 程度の板状結晶が多数認められ、材令の経過にともない密実な粒子構造が形成されている様子が観察される (Fig. 11)。板状結晶のうち比較的大きな結晶は粉化転炉スラグより供給された水酸化カルシウムであり、薄い不定形の結晶はアルミン酸石灰水和物 (C_4AH_{13}) であることがEDXAの点分析により同定された (Fig. 12)。Conjeaudは、 C_2F 相の活性は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が増加するにつれて大きくなることを指摘している⁸⁾。粉化転炉スラグは、転炉スラグと比較してアルミナが多く、鉄分が少ないという化学成分の特徴があり、粉化転炉スラグの C_2F 相の活性は転炉スラグよりも大きいものと考えられる。一方、粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物 (60:40) のものには、初期材令よりエトリンガイトの針状結晶が観察されるとともに、高炉水砕スラグ粒子の表面にはC-S-Hゲルによる緻密な反

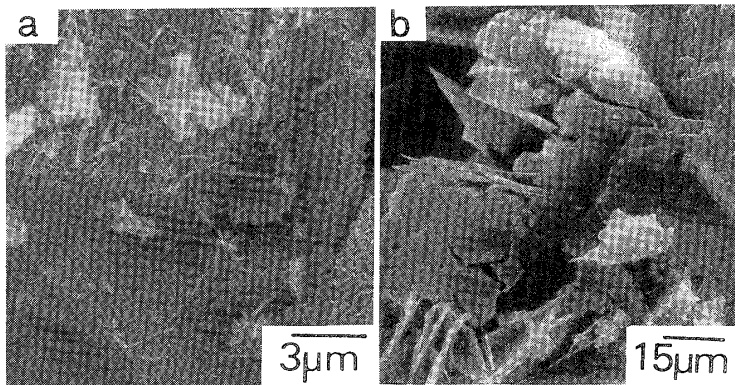


Fig. 8. SEM micrographs for fracture surface of compacted granulated blastfurnace slag added with 2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ((a) age: 14 days, (b) age: 60 days).

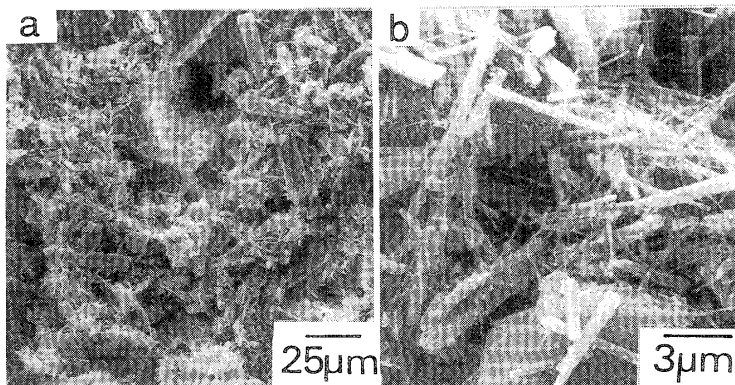


Fig. 9. SEM micrographs for fracture surface of compacted granulated blastfurnace slag added with 10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (age: 14 days).

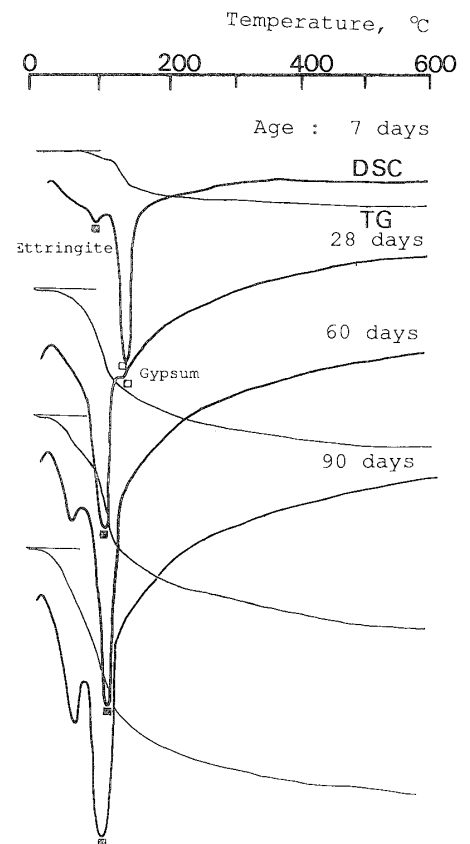


Fig. 10. DSC-TG curves for granulated blastfurnace slag paste added with 10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

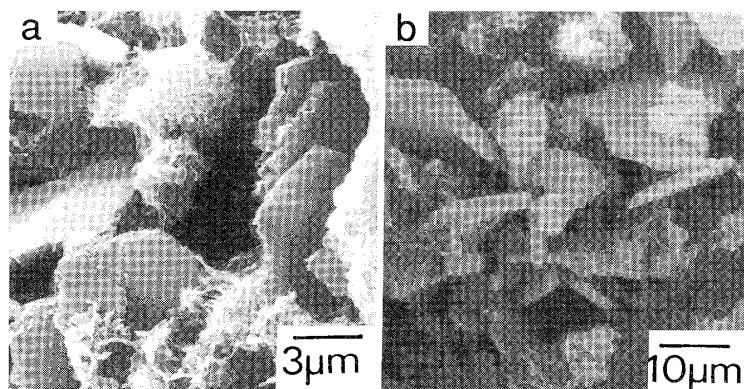


Fig. 11. SEM micrographs for fracture surface of compacted powdered basic oxygen furnace slag (P. O. S)-granulated blastfurnace slag (B. S) mixtures (P. O. S : B. S=80 : 20, (a) age : 28 days, (b) age : 90 days).

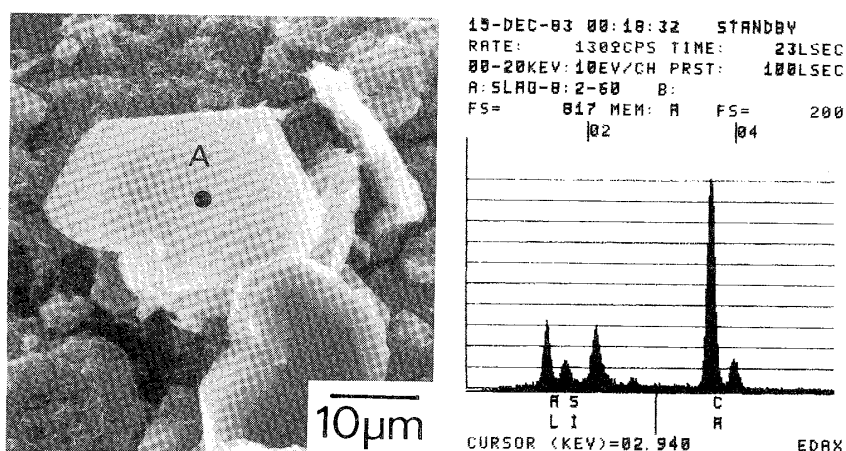


Fig. 12. SEM micrograph and energy dispersive X-ray spectrum for the spot labeled "A".

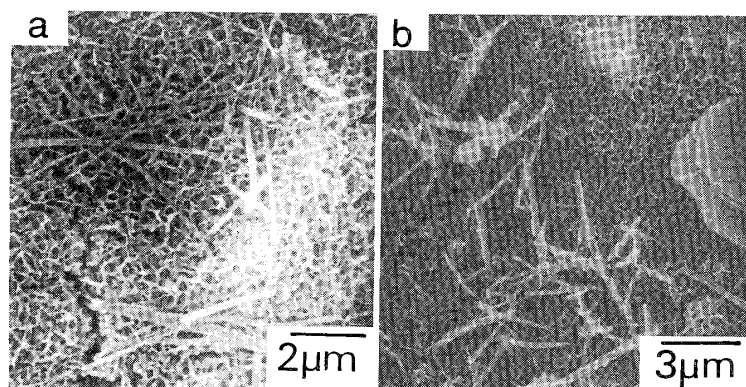


Fig. 13. SEM micrographs for fracture surface of compacted powdered basic oxygen furnace slag (P. O. S)-granulated blastfurnace slag (B. S) mixtures ((a) P. O. S : B. S=60 : 40, age : 28 days, (b) P. O. S=20 : 80, age : 14 days).

応層が形成されている (Fig. 13(a)). また, 粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物 (20 : 80) のものには, 微細な C-S-H ゲルとともに比較的良く発達したエトリンガイトが観察される (Fig. 13(b)). 高炉水砕スラグの混合比率が大きくなると, 消石灰を使用した高炉水砕スラグの場合と同様に薄い板状結晶が観察される

が, 高炉水砕スラグ粒子に近接して生成するこの結晶は加水ゲーレンイト水和物 (C_2ASH_n) であることが EDXA の点分析より同定された (Fig. 14).

SEM 観察の結果より, 粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物では, 粉化転炉スラグの多い混合割合の場合には C-S-H ゲルおよびアルミン酸石灰水和物が多く認められ, 高炉水砕スラグの多い混合割合の場合には C-S-H ゲルおよびエトリンガイトが多く認められるという反応生成物の特徴が明らかになった. また, 高炉水砕スラグの粒子表面に観察される C-S-H ゲルは, 網目状の組織が材

令とともに発達し, 緻密な反応層が形成されていることも確認された.

4 結 論

省資源および省エネルギーの立場より, 鉄鋼業界における各種スラグの有効利用に関する技術開発の背景も変化しており, 最近では高炉スラグと比較して利用率の低い製鋼スラグの処理および有効利用法の開発がとくに重要な課題になっている. 粉化転炉スラグは, 物理的・化学的性質および水和反応性が従来の転炉スラグとは多少異なっており, 新しいタイプの転炉スラグとして利用法を開発することが必要になる. 粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物の道路用路盤材としての利用を目的として実施した一連の実験より, 締め固めた粉化転炉スラグ-高炉水砕スラグ混合物では, 粉化転炉スラグの有する水浸膨張性が大きく低減されるとともに, 高炉水砕スラグの水硬性の発揮によって強度特性の改善が期待でき, 両者を混合して使用した場合には粉化

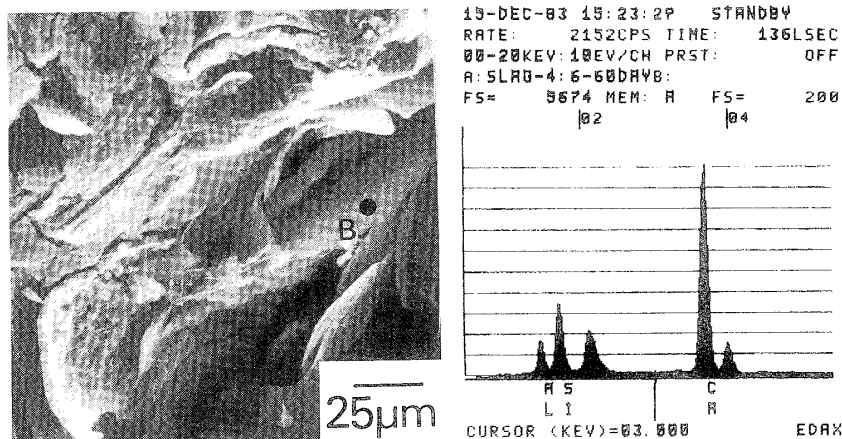


Fig. 14. SEM micrograph and energy dispersive X-ray spectrum for the spot labeled "B".

転炉スラグをエージング処理することなく路盤材として活用できることが明らかになった。粉化転炉スラグおよび高炉水砕スラグは強化路盤材として利用が可能であることが屋内実験の結果より確認されたが、今後は試験施工およびその追跡調査により実際の路盤における施工性、品質管理の問題および長期間にわたる安定性などについても確認して行く必要があるものと考えられる。

(昭和60年6月11日 第20回土質工学研究発表会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 鳥居和之, 川村満紀, 材料, 34, 379, 17 (1985).
- 2) 成田貴一, 尾上俊雄, 鉄と鋼, 64, 10, 127 (1978).
- 3) 野村高照, 徳永良邦, 製鉄研究, 301, 19 (1980).
- 4) 宮入英彦, セメント・コンクリート, 405, 46 (1980).
- 5) R. Sersale and B. Marchese, Proc. of 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, 2, 63 (1980).
- 6) Y. Totani and Y. Saito, Proc. of 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, 2, 95 (1980).
- 7) L. Massidda, Cement & Concrete Research, 9, 127 (1979).
- 8) M. Conjeaud and C. M. George, Cement & Concrete Research, 11, 85 (1981).

書 評

“金属の文化史”

黒岩 俊郎 (編)

(1991年, (株)アグネ発行, A 5 判, 255ページ, 3000円)

本書は「産業考古学シリーズ」の第1巻であり, 産業考古学会の鉱山金属分科会が10数年にわたる分科会活動の成果を取りまとめて後世に残すことを意図して表されたものである。内容的には大きく分けて2章からなっている。

第1章は鉄の歴史であり, 我が国における古代の鉄生産の開始時期を遺跡の発掘結果に基づいて考古学的な立場から検討し, さらにそこから出土した鉄の分析からも種々の検証が行なわれており, 興味深い。また, 徳川家康が堺の鉄砲鍛冶に作らせた大砲について製造方法, 化学分析や金属組織による材質の検討, その製法の検討など興味深く読むことができる。

古文書をもとにして山陰地方のたたら製鉄, 各地に残る反射炉については多くの資料をもとに詳しく述べており, 身近な地名が多く出てきて, 当時の最先端技術であった製鉄がどのように行なわれていたかが分かり非常に興味をそそられる。

第2章は非鉄金属の歴史であり, 戦国時代の武将が金を求めていかに努力したか, 採鉄の歴史のなかに含まれる種々のことがらについては実地に考古学的調査を行ない, 詳細に報告されている。

(龍谷大学理工学部 堀川 武)