

粉化転炉スラグの路盤材料としての 利用に関する基礎的研究[†]

鳥居 和之* 川村 満紀**
榎場 重正* 五十嵐 心一***

Fundamental Study on Utilization of Powdered Basic Oxygen Furnace Slag as a Subbase Material

by

Kazuyuki TORII*, Mitsunori KAWAMURA**, Shigemasa HASABA*
and Shinich IGARASHI***

Recently, the basic oxygen furnace slag produced in a new steel-making process aiming at energy and resource saving is being supplied as fine particles under 5 mm size because it breaks down itself due to its high content of f-CaO. In future, this type of basic oxygen furnace slag is anticipated to replace the conventional basic oxygen furnace slag.

The objective of this study was to investigate the applicability of this powdered basic oxygen furnace slag as a subbase material. Firstly, the changes in physical and chemical properties, the surface texture and the hydrated products of the basic oxygen furnace slag naturally weathered outdoors were determined by X-ray diffraction, differential thermal analysis (DTA) and SEM-EDXA analysis. Secondly, the strength test, the CBR test and the expansion test of the compacted basic oxygen furnace slag mixtures were carried out in order to clarify the strength characteristics of the powdered basic oxygen furnace slag as a subbase material and the effect of weathering outdoors on reducing its unfavorable self-deterious properties.

The main results obtained are summarized as follows;

(1) The major compounds of the powdered basic oxygen furnace slag were β -C₂S, C₂F, C₂S-C₃P, Wustite and a considerably large amount of f-CaO and Ca(OH)₂.

(2) In the powdered basic oxygen furnace slag naturally weathered outdoors, the hydration of β -C₂S and f-CaO slowly progressed with age, resulting in the formation of C-S-H gel, Ca(OH)₂ and CaCO₃ on the surface of particles.

(3) The powdered basic oxygen furnace slag became a stable material not showing self-deterious property by weathering outdoors for about three months, and thus it can be used as a subbase material.

キー・ワード：粉化転炉スラグ，路盤材料，水硬性，微視的構造

1 ま え が き

近年、転炉スラグの有効利用に関する技術開発が活発に進められている一方で、転炉スラグの発生量の減少およびリサイクリングを目的とした製鋼技術の開発も同時に進められている。この製鋼法の変化にともなって発生する転炉スラグは、遊離石灰量が多いためそのほとんどが5 mm以下の細かい粒子として生成され、通常粉化転炉スラグと呼ばれている。

粉化転炉スラグは従来の転炉スラグと比較して石灰分が多く、シリカおよび鉄分が少ないという特徴があり、その鉱物組成も従来の転炉スラグとは若干異なっ

ているようである。今後、このような粉化転炉スラグの発生量は増大していくようであり、粉化転炉スラグの有効な利用法の開発が望まれている。

粉化転炉スラグを建設材料として適切に利用するためには、風化崩壊性の対策と水和反応過程について明らかにすることが重要である。転炉スラグの風化崩壊現象はスラグ中に未滓化状態で存在する遊離石灰相の水和反応による膨張が主原因であると考えられ、転炉スラグの風化崩壊性を軽減するためには、野外において一定期間放置（エージング）¹⁾²⁾したものを使用するという処置が有効とされている。また、転炉スラグの水

[†] 原稿受理 昭和59年7月30日 Received July 30, 1984

* 正会員 金沢大学工学部 金沢市小立野, Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

** 正会員 金沢大学複合材料応用研究センター 金沢市小立野, Applied Research Center of Composite Materials, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

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

和反応については、転炉スラグの結合材としての利用に関連して、これまでも二、三の研究が行われている³⁾⁴⁾。これらの研究においては、水硬性を有する転炉スラグの鉱物相として β - C_2S 相および C_2F 相が指摘されている。

粉化転炉スラグ中には従来の転炉スラグと同様な水硬性の鉱物相が含まれているので、粉化転炉スラグの風化崩壊性が軽減できればその水硬性を考慮した用途として路盤材料への適用が期待できる。本研究においては粉化転炉スラグの鉱物組成の特徴と水和反応過程およびその路盤材料としての適用性について実験的に検討した。

まず、X線回折、示差熱分析 (D.T.A.) および走査型電子顕微鏡 (SEM) と X線マイクロアナライザー (EDXA) の組合せによって、野外に放置した場合の粉化転炉スラグの鉱物組成と物理的性質の変化およびその水和反応の過程を明らかにした。その後、締固めた粉化転炉スラグの水浸膨張性と強度特性を検討することによって、粉化転炉スラグを路盤材料として利用する場合における問題点およびエージングの有効性について粉化転炉スラグ中の遊離石灰量との関係から二、三の考察を加えた。

2 実験概要

製鉄会社 (K社) より供給された粉化転炉スラグ試料は、屋外において約 $3m \times 4m$ の広さの敷地に約 50 cm の厚さに積み上げた状態でエージングを開始し、所定のエージング期間 (1 か月, 2 か月, 3 か月および 6 か月) において各種試験用試料を採取した。本実験に使用した粉化転炉スラグの化学成分を Table I に示す。

Table I. Chemical compositions of the powdered basic oxygen furnace slag (%).

CaO	44.0
SiO ₂	14.2
Total Fe	15.4
Feo	8.3
Metal Fe	2.0
MnO	3.6
MgO	4.7
Al ₂ O ₃	5.6
TiO ₂	1.1
P ₂ O ₅	2.9

2.1 粉化転炉スラグの鉱物組成および反応過程を調べるための各種分析試験

(1) X線回折および示差熱分析 (D.T.A.) 指頭を感じなくなるまで粉砕することによって得られた粉末試料 (乾燥方法: 真空乾燥) について、グラファイ

トモノクロメータ付き X線回折装置および示差熱分析装置を使用することによって X線回折図形および DT A 曲線を得た。

(2) 遊離石灰量の測定法 74 μ m 以下の粉末試料について、エチレングリコール法⁵⁾によって遊離石灰を抽出した溶液の Ca 濃度を原子吸光光度計により測定した。

(3) 走査型電子顕微鏡 (S.E.M.) および X線マイクロアナライザー (E.D.X.A.) 粉化転炉スラグ粒子および締固めた粉化転炉スラグ供試体より採取した試料を室温にて真空乾燥後、炭素および金 (または白金パナジウム) で蒸着し、SEM 観察および EDXA による点分析を行った。

2.2 粉化転炉スラグの路盤材への適用を目的とした各種試験

粉化転炉スラグは 5 mm 以下程度の細粒状のものであり、各エージング期間において最適含水比および最大乾燥密度となるように突固めることによって、CBR 供試体 (JISA 1211) および圧縮強度試験用供試体 (直径 7.5 cm, 高さ 15 cm の円柱体) を作成した。JISA 1210 に従って求めた粉化転炉スラグのエージング開始時における最大乾燥密度および最適含水比は、それぞれ 2.41 g/cm³ および 9.5% であり、各エージング期間において締固め特性の差異はあまり認められなかった。

水浸膨張試験は、各エージング期間終了後それぞれ 2 個の CBR 供試体を作成し、水浸養生 (温度 20℃ の水槽中に浸漬) および温水促進養生 (水槽中 80℃ (6 時間) → 20℃ の水槽中放置の繰返し (10 回)) の 2 条件下について行った。膨張量および CBR 値は 2 個の供試体の平均値を採用した。圧縮強度試験用供試体は恒温湿室内 (温度: 20℃, 相対湿度: 90%) においてビニール袋中で密封養生した後、所定材令にて圧縮強度試験 (ひずみ速度: 1%/min) に供した。圧縮強度は供試体 3 個の平均値である。

3 粉化転炉スラグの鉱物組成および水和反応過程

3.1 鉱物組成

Fig. 1 は製鉄所より供給された直後における粉化転炉スラグの X線回折図である。粉化転炉スラグの主要な鉱物相としては、ダイ・カルシウム・シリケート (β - C_2S)、ダイ・カルシウム・フェライト (C_2F)、ブスタイト ((Mg, Ca, Mn, Fe)O)、カルシウムノステートシリケート (C_2S - C_3P)、遊離石灰 (f-CaO) および比較的多量の水酸化カルシウムが認められる。

これらの鉱物相のうち、 β - C_2S 相、ブスタイト相および C_2F 相はスラグ粒子の研磨面 (Fig. 2) の EDXA 分析 (Fig. 3) によっても確認できる。

3.2 屋外エージングにともなう水和反応過程と物

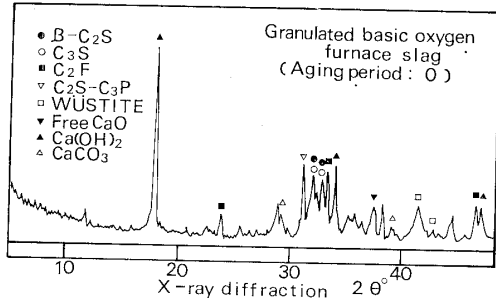


Fig. 1. X-ray diffraction diagram for the powdered basic oxygen furnace slag immediately after being supplied from iron-works.

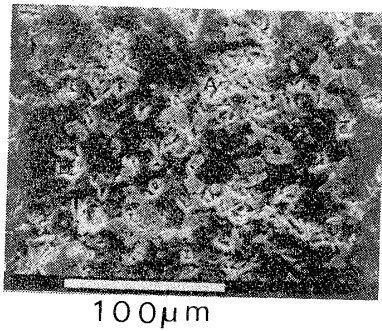


Fig. 2. SEM micrograph for thin section of the powdered basic oxygen furnace slag.

理的性状の変化

Fig. 4 は各エージング期間の粉化転炉スラグのX線回折図である。屋外において放置されている状態では、適度な水分が存在するので、粉化転炉スラグの水和反応および反応生成物の炭酸化はエージング期間とともに急速に進行するようである⁶⁾。すなわち、Fig. 4 に示すように f-CaO および β-C₂S のピーク高さはエージング期間とともに減少し、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムのピーク高さは増大する。この反応過程は示差熱分析においても認められる。Fig. 5 に示すように、エージング期間とともに水酸化カルシウムの吸熱ピーク (460℃) および炭酸カルシウムの吸熱ピーク (750℃) が増大するとともに、エージング3か月以後ではC-S-Hゲルの吸熱ピーク (180℃) も明らかに認められる。

粉化転炉スラグ粒子の表面のSEM 観察より、粉化転炉スラグ粒子の表面にはエージング期間にともな

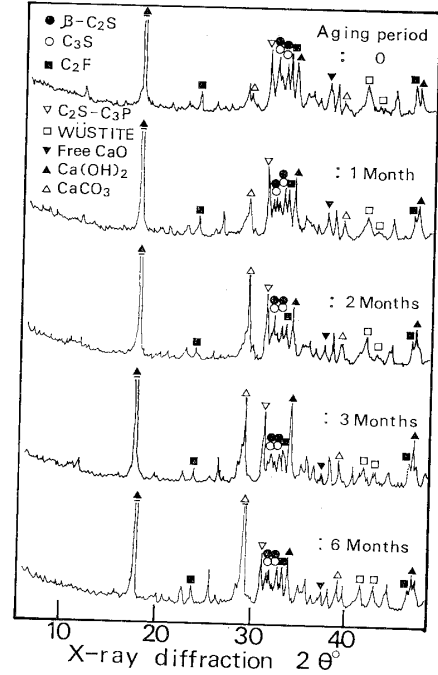


Fig. 4. Variation in X-ray diffraction diagram for the powdered basic oxygen furnace slag with aging period.

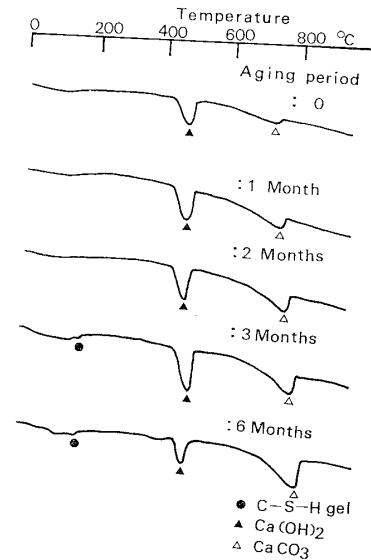


Fig. 5. Variation in DTA curve for the powdered basic oxygen furnace slag with aging period.

てC-S-Hゲルの針状結晶が生成し、水和反応の進行とともに粒子の表面は反応生成物によって覆われるよ

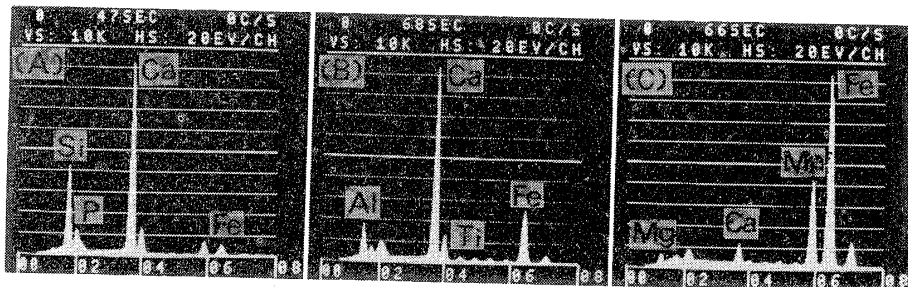


Fig. 3. Energy dispersive X-ray spectrum for the spot labeled "A", "B" and "C" of Fig. 2 (A : β-C₂S, B : C₂F, C : Wustite).

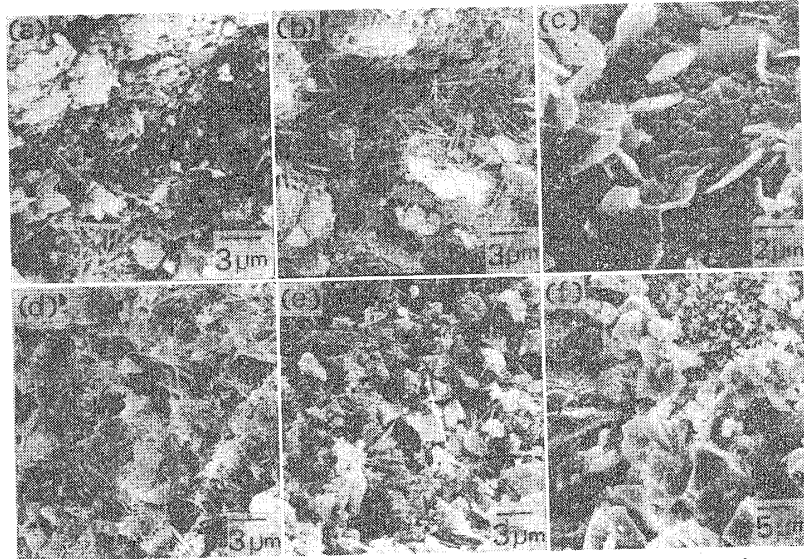


Fig. 6. SEM micrographs of surface of the powdered basic oxygen furnace slag naturally weathered for several months (a : aging period (0), b : aging period (1 month), c : aging period (1 month), d : aging period (3 months), e : aging period (6 months), f : aging period (6 months)).

うになる (Fig. 6 (a), (b), (d)). C-S-Hゲル以外には C_4AH_3 と思われる板状結晶が局部的に認められる (Fig. 6(c)). C_4AH_3 の板状結晶は C_2F 相の水和反応の可能性を示している. また, エージング期間がさらに長期になると, C-S-Hゲルの針状結晶の成長とともに立方体状の炭酸カルシウムの結晶が顕著に認められるようになり, エージング期間3か月以後は粒子表面に反応生成物より成る多孔質の層が形成される (Fig. 6 (e), (f)).

このような粉化転炉スラグの水和反応の進行にともなって, 粉化転炉スラグの物理的性状も変化する. エージング期間とともに粒子の風化崩壊による細粒化と反応生成物による粒子同志の固結による粗粒化が同時に進行するために, 粉化スラグの粒度分布はエージングによって変化する. また粒子の表面における多孔質層の形成によって, スラグの保水能力が増大する. したがって, Fig. 7 に示すようにスラグの表乾比重はエージング期間とともに減少し, 吸水率は増加する.

4 粉化転炉スラグの路盤材への適用性

4.1 締固め粉化転炉スラグの水浸膨張性と水浸

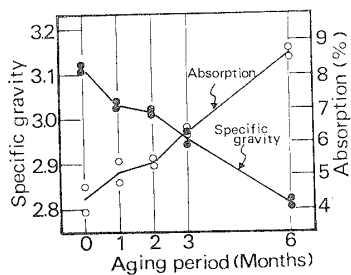


Fig. 7. Variations in specific gravity and absorption of the powdered basic oxygen furnace slag with aging period.

CBR

粉化転炉スラグにはかなり多量の遊離石灰が含有されているので, 粉化転炉スラグを路盤材へ適用する場合は, 膨張崩壊性の判定とその対策が重要な課題となる.

温度20℃の水浸養生の場合, Fig. 8 に示すように締固め粉化転炉スラグの膨張率はエージング期間とともに低減する. この膨張率の低下はエージング期間2か月までの初期において著しく, エージング期間6か月のものは水浸養生90日においてもまったく膨張を示さない. このように, 締固めた粉化転炉スラグの水浸膨張性は通常のスラグの場合よりも大きい, 粉化転炉スラグの膨張崩壊性を抑制するためのエージングの効果はかなり顕著である.

一方, 膨張崩壊性の早期判定を目的として実施した温度80℃の温水促進養生の場合, Fig. 9 に示すようにエージングにともなう膨張率の低下の傾向は水浸養生

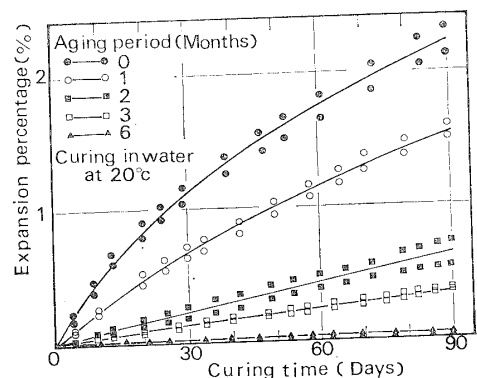


Fig. 8. Variation in expansion percentage of the powdered basic oxygen furnace slag with aging period (curing method : curing in water at 20°C).

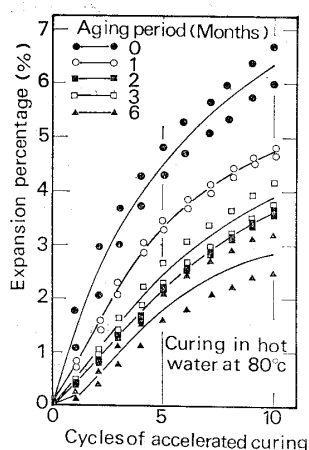


Fig. 9. Variation in expansion percentage of the powdered basic oxygen furnace slag with aging period (curing method : accelerated curing in hot water at 80°C).

の場合と比較的良く対応している。しかし、促進養生における膨張率は水浸養生の場合よりも全体として大きく、水浸養生ではまったく膨張を示さないエージング期間6か月でも促進養生では3%程度の膨張率を示す。温水促進養生と水浸養生間の膨張率の相違は両者において粉化転炉スラグの反応過程が異なることを示している。すなわち、促進養生では水和反応が活発になり、水浸養生では反応しない粒子内部の f-CaO 相も反応に関与するものと思われる。

締固め粉化転炉スラグのエージングにともなう膨張率の低下は、粉化転炉スラグの遊離石灰の減少と密接に関係しているようである。事実、エチレングリコール抽出法によって測定した粉化転炉スラグ中の遊離石灰量は、Fig.10 に示すようにエージング期間1か月までは若干増加するが、それ以後は減少し、エージング期間6か月では3.7%程度となる。エージングの初期において遊離石灰量の明確な減少が認められないのは、X線回折および示差熱分析の結果にも示されているように、この時期に β - C_2S 相の水和反応によって多量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成されるためである。したがって、膨張崩壊性の直接の原因である f-CaO 相のエージングにともなう減少量は、Fig.10 に与えられるよ

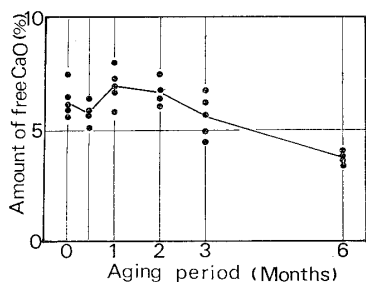


Fig. 10. Variation in amount of free CaO of the powdered basic oxygen furnace slag with aging period.

りもかなり大きいものと考えられる。この事実は、Fig.4 に示すX線回折図における f-CaO 相のピークがエージングにともなう減少することからも推定できる。

Fig.11 に示すように、締固め粉化転炉スラグの水浸 CBR 値はエージング期間にともなう減少する傾向を示すが、いずれのエージング期間においても材令にともなう水浸 CBR 値の増加が認められ、路盤材料として十分な CBR 値を示している。

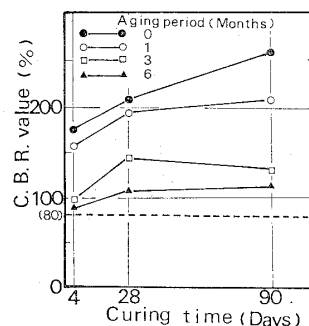


Fig. 11. Variation in C. B. R. value of the powdered basic oxygen furnace slag with aging period.

以上の結果より、粉化転炉スラグはエージングを3ヶ月間程度行うことによって十分安定な材料となり、路盤材料として有効に利用できることが明らかになった。

4・2 締固め粉化転炉スラグの圧縮強度特性と反応過程

密封養生を実施した締固め粉化転炉スラグ供試体には、粉化転炉スラグ中の f-CaO 相の水和反応に起因するとみられるようなクラックなどの劣化現象はいずれのエージング期間にも認められなかった。Fig.12 に示すように、密封養生を実施した締固め粉化転炉スラグの圧縮強度は材令とともに増大する。エージング期間0および1か月のものはエージング期間3か月および6か月のものと比較して材令にともなう顕著な強度増加が認められる。

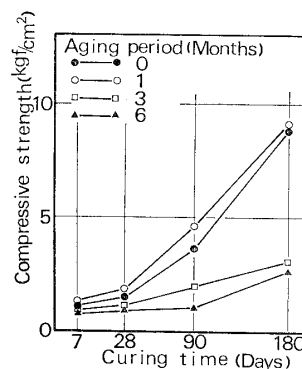


Fig. 12. Variation in compressive strength of the powdered basic oxygen furnace slag with aging period.

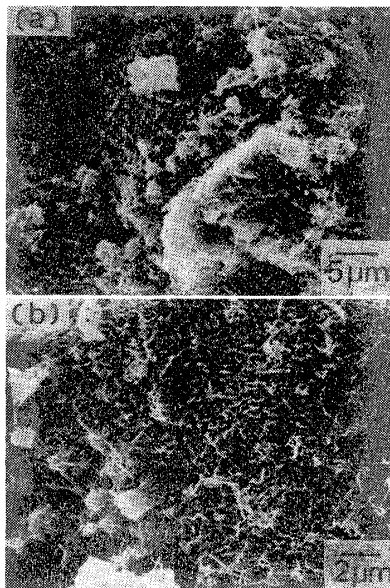


Fig. 13. SEM micrographs of fracture surface of compressive strength specimen of the basic oxygen furnace slag (aging period : 0, curing time : 90 days).

締固め粉化転炉スラグのX線回折より、締固め粉化スラグの長期材令における強度増加は粉化転炉スラグ中の β - C_2S 相の水和反応によるものと考えられる。すなわち、締固め粉化転炉スラグ破断面のSEM観察の結果 (Fig. 13) より、 β - C_2S 相の水和反応の結果粉化転炉スラグの粒子表面に生成した微細な水和生成物がスラグ粒子同志を固結させることによって、長期材令における強度増加がもたらされたものと思われる。したがって、エージング期間が長期になると、締固め時において粒子表面付近の β - C_2S 相の水和反応がすでにかなり進行し、粒子表面が反応生成物より成る多孔質の層で覆われるために、圧縮強度の増加が小さいものと思われる。

5 結 論

資源の有効利用および環境保全の点より、転炉スラグについては、発生量の低下およびリサイクリングに関する製鋼技術の開発がさう勢のようであり、粉化転炉スラグの建設材料としての利用法の開発は今後も重要性を増していくものと思われる。

本研究で得られたおもな結果をまとめると次のようである。

(1) 粉化転炉スラグの主要な鉱物相は β - C_2S 相、 C_2F 相、 C_2S - C_3P 相、およびブスタイト相であり、従

来の転炉スラグと比較して f-CaO 相および $Ca(OH)_2$ が多いのが特徴である。

(2) 粉化転炉スラグの各鉱物相中で f-CaO 相および β - C_2S 相は、屋外エージングのような適度な水分が存在する場合には水和反応が活発となり、スラグ粒子表面に水酸化カルシウム、炭酸カルシウムおよび C-S-Hゲルの結晶を析出する。

(3) エージングを行った粉化転炉スラグの粒子表面には、反応生成物より成る多孔質の層が形成されるために、粒度分布、比重および吸水率などの物理的性状が変化する。

(4) エージングを3か月間程度行った粉化転炉スラグは遊離石灰量が減少することによって、十分安定な材料となり、水浸膨張性および CBR 値の点より路盤材料として有効に利用できる。

(5) 密封養生を行った締固め粉化転炉スラグは、 β - C_2S 相の水和反応により生成した水和生成物によって粒子同志が固結されるために強度発現が認められるがエージングが長期間になると材令にともなう強度増加が小さくなる。

最後に、本研究を行うにあたりご助力を頂いた川崎製鉄(株)二町宣洋氏、小田舜敏氏に感謝の意を表する。(昭和58年9月29日 第38回土木学会年次学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔, 鉄と鋼, **64**, 10, 68 (1978).
- 2) M. Kawamura, K. Torii, S. Hasaba, N. Nicho and K. Oda, ACI SP-79, 1123 (1983).
- 3) 坪井龍明, 君島健之, 小出儀治, セメント技術年報, **28**, 98 (1974).
- 4) 浅賀喜与志, 柴田純夫, 平野 隆, セメント技術年報, **35**, 57 (1981).
- 5) 日本鉄鋼連盟, 製鋼スラグの安定性評価方法に関する試験報告書 (1981).
- 6) C. J. Goodbrake, J. F. Young and R. L. Berger, Journal of American Ceramic Society, **62**, 9-10, 488 (1979).
- 7) S. Diamond, Tobermorite and Tobermorite-like Calcium Silicate Hydrates; Their Properties and Relationships to Clay Minerals (1963) Purdue Univ. Ph. D. thesis.