

## 論 文

UDC 669.184.28 : 536.42 : 546.41-31

## 転炉滓中の遊離石灰の影響による風化崩壊\*

水 渡 英 昭\*\*・横 幕 豊 一\*\*\*

林 田 由美子\*\*\*\*・高 橋 愛 和\*\*\*\*\*

## Effect of Free Lime on Disintegration of LD Slags

Hideaki SUTO, Toyokazu YOKOMAKU,

Yumiko HAYASHIDA, and Yoshikazu TAKAHASHI

## Synopsis:

The determination of free lime in LD and synthetic slags was done gravimetrically by carbonating free lime under the stream of carbon dioxide and water vapor. The results obtained by this gravimetric method were discussed and compared with those of the chemical wet method, i.e. by use of the tribromophenol extraction-atomic absorption spectrum method. Disintegration by the autoclave expansion test was found to be closely related to the free lime concentration, and LD and synthetic slags containing more than 1 wt% free lime were found to disintegrate. Mineralogical studies of LD, synthetic and remelted LD slags were carried out in focus of the free lime phase by means of microscopic and EPMA examinations. From these, the free lime phase containing FeO, MnO, and MgO was microscopically found to be hydrated under the atmospheric condition. Free lime grains present in LD slags were clustering, surrounded by the dicalcium silicate phase, but these were dispersed homogeneously after remelting in air. Free magnesia containing FeO, MnO, and CaO was observed in LD slags containing about 10 wt% magnesia. This magnesia phase was neither hydrated in microscopic examinations nor disintegrated by the autoclave expansion test.

## 1. 緒 言

転炉滓の利用は埋立がほとんどであり土木用骨材、路盤材に多量に使用されていないのが現状である。その理由は、転炉滓が風化崩壊するためである。高炉へのリターンは溶鉄中の燐濃度が上昇するので使用量には限界がある。しかし、風化崩壊に関する従来の基礎的研究は少なく、高石ら<sup>1)</sup>、成田ら<sup>2)</sup>の研究報告があるのみである。高石らは転炉滓に CaO, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> を添加して、鉄るつぽで再溶解した合成転炉滓について顕微鏡、EPMA 観察を行なっている。その結果、彼らは未滓化 CaO のほか、析出 CaO および 2CaO·SiO<sub>2</sub> などの不安定相の晶出をその風化崩壊の原因として考慮する必要があると述べている。一方成田ら<sup>2)</sup>は転炉滓の free CaO 量 (以下 f-CaO と略す) とオートクレーブ処理による崩壊度の

関係から約 1 wt% 以下ではほとんど崩壊しないが f-CaO 量の増加につれて、崩壊度は増大する傾向を得ている。彼らは f-CaO の水和反応により生じた水和物の体積膨張による圧力が周囲の鉱物相に分散できなくなり亀裂を起こし崩壊していくと考えている。

著者らは転炉滓の脱燐に関する基礎的研究として、燐を中心に鉱物組織学的研究を行なつた<sup>3)</sup>。本報告では、まず、転炉滓中の f-CaO の定量について検討を行なつた後、風化崩壊の原因を解明するために、f-CaO 相を中心に顕微鏡および EPMA 観察により鉱物組織学的、考察を行つた。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 試 料

Table 1 に用いた転炉滓 (畑滓) 試料の化学組成を示

\* 昭和 52 年 2 月 23 日受付 (Received Feb. 23, 1977)

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

\*\*\* 環境エンジニアリング(株) (Kankyo Engineering Co., Ltd., 1-2-1 Taito Taito-ku Tokyo 110)

\*\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

\*\*\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of LD slags. (wt%)

	T-Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M-Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	f-CaO
LD-1	9.75	6.61	3.66	2.05	57.32	8.67	7.61	3.36	1.28	0.129	2.99	6.61	10.44
LD-2	8.66	7.13	1.48	2.08	54.43	13.64	6.12	3.40	1.29	0.084	2.30	3.99	2.93
LD-3	8.8	3.49	7.4	0.40	52.1	20.8	6.9	3.00	1.04	0.024	2.07	2.50	0.45*
LD-4	14.0	5.60	13.26	0.39	47.8	16.6	8.6	2.99	1.16	0.052	2.69	2.88	0.33*
LD-5	9.3	5.22	0.13	5.15	55.6	11.9	5.2	9.86	0.64	0.084	2.18	4.67	5.25

\* Tribromophenol extraction - atomic absorption spectrum method.

Table 2. Chemical composition of synthetic slags. (wt%)

	CaO	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	f-CaO
SN-1	34.2	65.8 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.09*
SN-2	39.1	60.9 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.07*
SN-3	37.7	61.9 (SiO <sub>2</sub> )	0.03*
SN-4	45.0	56.3 (SiO <sub>2</sub> )	0.05*
SN-5	42.6	57.4 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.00
SN-6	46.6	53.4 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.99
SN-7	58.8	41.2 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	18.62
SN-8	31.2	68.8 (FeO)	5.09
SN-9	29.3	70.2 (FeO)	2.83

\* Tribromophenol extraction-atomic absorption spectrum method.

す。表中、f-CaO 濃度の値は次節で述べる方法により求めたものである。f-CaO 濃度の高い転炉滓程、自然放置で風化崩壊する結果、粉化してしまう。塊状試料でも f-CaO が偏在するために、これらの化学組成および f-CaO 濃度は同一試料内でも多少バラツクものと思われる。試料 LD-5 は MgO 濃度が高い転炉滓試料である。合成滓試料の化学組成を Table 2 に与える。CaO, SiO<sub>2</sub> の値は分析値であるが、FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の値は 100% からの差を示す。CaO-FeO 系および CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系での Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> の値については他の研究者<sup>4)5)</sup>によつて求められている。合成滓試料 SN-3, SN-4 (CaO-SiO<sub>2</sub> 系) および SN-1, SN-2, SN-5, SN-6, SN-7 (CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系) は CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試薬を混合し、白金るつぽで 1550°C 空气中で溶解した後、鉄板に急冷した試料である。また合成滓 SN-8, SN-9 は鉄飽和の 'FeO' と CaCO<sub>3</sub> を混合し、純鉄るつぽで 1400°C, Ar 気流中で溶解後、鉄板に急冷した試料である。

2.2 free CaO の定量

f-CaO の分析方法としてはセメント協会法 (JCEAS I-01), およびトリブロムフェノール抽出-原子吸光分析法<sup>6)</sup>および、エチレングリコール抽出-EDTA 滴定法<sup>2)7)8)</sup>が報告されている。本実験では CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスにより f-CaO を CaCO<sub>3</sub> としてその重量増加量から試料中の f-CaO 濃度を求めた。トリブロムフェノール抽出法と比較した場合、この CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスによる重量法の妥当性について検討を行なった。

CaCO<sub>3</sub> の分解温度は 898°C であるのでその温度以下では CaO は CO<sub>2</sub> 気流中で CaCO<sub>3</sub> になる。従つて、試料中の酸化される成分 (FeO) を完全に酸化して恒量にした後、その重量変化を測定すれば、f-CaO 濃度は次式で求めることができる。

$$\frac{\Delta W}{W} \cdot \frac{56(\text{CaO 分子量})}{44(\text{CO}_2 \text{分子量})} \times 100 = \text{f-CaO (wt\%)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、ΔW : 増加量

W : 試料重量

100 mesh 以下に粉碎した試料約 1g を含む白金ボート (10×10×30 mm) を横型反応炉 (反応管直径 50 mm 長さ 600 mm) に入れ、空气中 800~1100°C で酸化して恒量にした。その後、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガス気流中で反応させて一定時間ごとに炉から取り出し秤量した。Fig. 1 に転炉滓試料 LD-2 の反応曲線 (反応温度 800°C) を示す。図より、CO<sub>2</sub> 気流中では、100 mesh 以下に粉碎しても反応は非常に遅いことがわかる。ところが、CO<sub>2</sub> ガスを水蒸気で飽和した恒温槽 (80°C) に通して反応炉に水蒸気を導入してやると、Fig. 1 に示すごとく反応は著しく進行した。反応速度を最大にする実験条件を決定するために、反応温度 (600~1200°C) 恒温槽温度 (30~80°C), CO<sub>2</sub> 流速を変えた予備実験を行なった。Fig. 2, 3 に反応速度に及ぼす反応温度、恒温槽

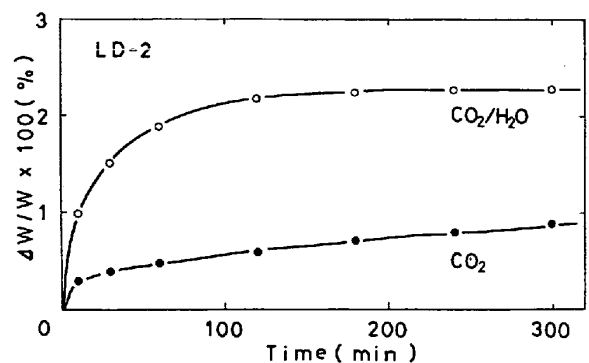


Fig. 1. Relation between reaction time and percent of weight gain for LD-2 slag and effect of water vapor on reaction rate : reaction temperature (800°C), temperature at water saturated bath (80°C).

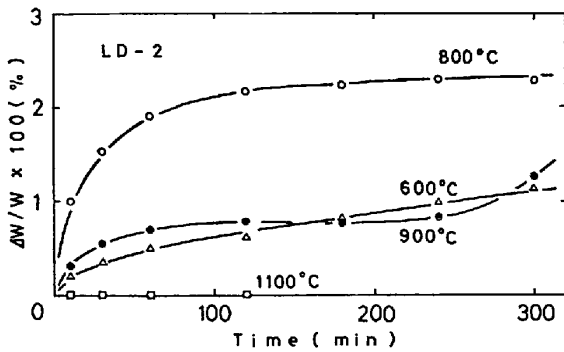


Fig. 2. Relation between reaction time and percent of weight gain for LD-2 slag and effect of reaction temperature on reaction rate at constant temperature of water saturated bath (80°C).

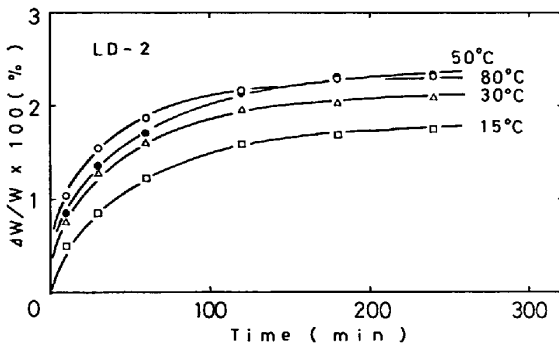


Fig. 3. Relation between reaction time and percent of weight gain for LD-2 slag and effect of temperature at water saturated bath on reaction rate at constant reaction temperature (800°C).

温度の影響を示す。図より反応温度 800°C, 恒温槽温度 80°C の時, 反応温度は最大になることがわかる。CO<sub>2</sub> 流速は 200 cm<sup>3</sup>/min から 500 cm<sup>3</sup>/min まで変えたがこの影響は認められなかった。

トリブロムフェノール抽出-原子吸光法<sup>6)</sup>では, 100 mesh 以下に粉碎した試料(約 0.5 g)にトリブロムフェノールとグリセリン/エチルアルコール溶媒を加えて加熱攪拌して溶解, それを原子吸光分析し, f-CaO 値を求めた。f-CaO 濃度の異なる転炉滓, 合成滓を用いて, グリセリン/エチルアルコール比および加熱攪拌時間を変化して f-CaO 量を求めた。

### 2.3 オートクレーブ試験

オートクレーブ試験はポルトランドセメントのオートクレーブ膨張試験方法 (ASTM C151-08) に準じた。約 5 mm 大の塊状試料 20 個を入れ 216°C (21 kg/cm<sup>2</sup>) で 3 h 放置した。昇温, 降温時間はそれぞれ 90 min にした。塊状転炉滓試料中の f-CaO 濃度はおのおのの塊状試料間でかなりバラツクので, 20 個のうち何個が崩壊

したかによりその崩壊度のパラメータとした。

### 2.4 顕微鏡および EPMA 観察

転炉滓, 合成滓各試料について, f-CaO および f-MgO 相を中心にまた, オートクレーブ試験後のそれらの試料については, クラックの発生を中心に顕微鏡観察を行なった。EPMA による半定量分析 (文献 3) 参照) からそれらの相中に存在する FeO, MnO, SiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 free CaO の定量

転炉滓, 合成滓について CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスによる重量法から求めた f-CaO 濃度を Table 1, Table 2 に与える。これらの重量法による値は重量変化が一定値になった後, さらに粉碎して炭酸化が完了したことを確かめて求めた。合成滓試料 SN-1, SN-2, SN-3, SN-4 では重量増加はなかつたがこのことは CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub> 系の状態<sup>5)</sup>からも明らかである。試料を空气中でまず酸化させて恒量にした後, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスにより f-CaO を完全に CaCO<sub>3</sub> として, 1100°C で空气中に加熱すると短時間で CaCO<sub>3</sub> が分解し再び元の値にもどる。

この重量法では 2.1 節で述べた重量増加量からも, またこの重量減少量からも f-CaO 量を求めることができる。f-CaO が酸化過程でその周囲にある Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは 'FeO' 相と固-固相反応して, calcium ferrite, CaO-FeO 固溶体が生成されると f-CaO 濃度は減少するが (この点は合成滓 SN-1, SN-2 の重量増加がなかつたことから明らかである。), CaO-FeO 固溶体については, その減少量はどれだけ CaO 相中に FeO が固溶するかによっている。この点については後述する。従つて, できるだけ低温で短時間のうちに f-CaO と反応させないように Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup> に酸化させる必要がある。本実験では酸化温度 (800~1100°C), 酸化時間 (1~4 h) をいろいろ変えて, f-CaO 濃度を求めてみたがそれらの影響はみとめられなかつた。f-CaO 相以外の鉱物相 (f-MgO, dicalcium silicate 等) の炭酸化, 水酸化反応による重量増加の有無を調べるために, 熱分析 (DTA, TGA) を 100°C から 1000°C の温度範囲で行つた。その結果, f-Co 相のみが 800°C では炭酸化されることが明らかになつた。

トリブロムフェノール抽出-原子吸光分析法による f-CaO の定量について以下に考察する。

グリセリン/エチルアルコール比を変えて CaO (CaCO<sub>3</sub> 特級試薬を 1200°C 焼成), CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> (各

特級試薬) 合成滓試料 SN-1, SN-2, SN-4 中の f-CaO 濃度を加熱攪拌時間 1 h で求めた. その結果を Fig. 4 Fig. 5 に示す. CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> ではグリセリン/エチルアルコール比を 0.2 以上増加しても抽出率は 75% 以上増加せずにほぼ一定値になった. 合成滓試料 SN-1, SN-2, SN-4 および CaCO<sub>3</sub> はグリセリン/エチルアルコール比が 0.2 以上で増加しているが Fig. 5 に示すようにいずれも 0.1% 以下の f-CaO 濃度である. 従来の報告<sup>6)</sup> では, グリセリン/エチルアルコール比が 0.01 以上で抽出率がほぼ一定値をとり, その時の値を 100% 抽出率とみなして f-CaO 量を求めている. またグリセリン/エチルアルコール比が 0.01 以上では, f-CaO を含まない CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の合成滓から f-CaO が抽出されているために LD 滓の場合この比を 0.01 以下で抽出すべきであると述べている. Fig. 6 に転炉滓 LD-1 中の f-CaO 濃度とグリセリン/エチルアルコール比との関係を示す. この場合でも, グリセリン/エチルアルコール比が 0.2 以上で f-CaO 濃度が一定値に達している. f-CaO の抽出に及ぼす加熱攪拌時間の影響を調べたが約 1 h で十分であった. 抽出率に及ぼす粉砕

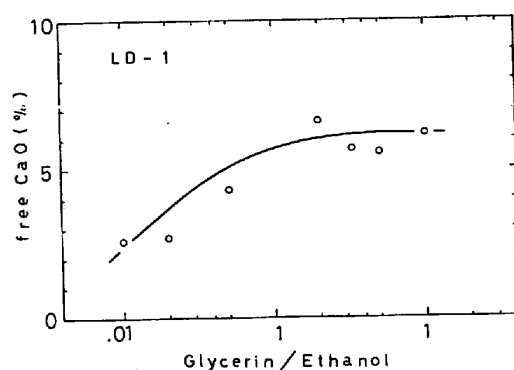


Fig. 6. Relation between glycerin/ethanol ratio and free CaO percent for LD-1 slag.

した試料の大きさの影響は 100 mesh 以下では認められなかつたが, 100 mesh 以上では抽出率の低下が認められた. 従つて, 転炉滓中の f-CaO 濃度をトリブromフェノール抽出法で決定するためには, グリセリン/エチルアルコール比が 0.2 で抽出した値を 1.33(100/75) 倍にする必要がある.

100mesh 以下に粉砕し, 混合器で十分混合した転炉滓試料と合成滓試料について, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスによる重量法とトリブromフェノール抽出法から求めた f-CaO 濃度を比較した結果を Fig. 7 に示す. 図中, 白丸は転炉滓試料, および合成滓試料の結果である. トリブromフェノール抽出法の結果を 1.33 倍した値は黒丸で示してある. Fig. 7 より明らかなごとく, 1.33 倍することにより重量法による結果とよく一致していることがわかる.

3.3 節の顕微鏡および EPMA 観察の項で論じるが, 転炉滓中の f-CaO 相中には FeO, MnO が含有されている. またそれらの濃度は各 grain ごとにかなりバラツキが認められた. 合成滓中の f-CaO 濃度は状態図<sup>4)5)</sup>からも明らかなごとく, CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の試料 SN-5, SN-6, SN-7 では f-CaO 相は純 CaO であるが CaO-FeO 系の試料 SN-8, SN-9 では最大約 10 wt% 近く FeO を固溶することができる. 本研究の EPMA の半定量分析によると試料 SN-8, SN-9 では f-CaO 中に FeO が 9.5 wt% 含まれていた. 従つて CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスによる重量法およびトリブromフェノール抽出法によつて f-CaO 濃度を定める場合, f-CaO 相に FeO, MnO が含有されることにより純 CaO と比べて, どの程度重量増加速度が減少するか, あるいは抽出率が低下するかを研究すべきである.

3.2 f-CaO 濃度とオートクレーブ処理による崩壊度

f-CaO 濃度 (重量法) とオートクレーブ処理による崩壊度との関係を Fig. 8 に示す. f-CaO 濃度が約 1 wt

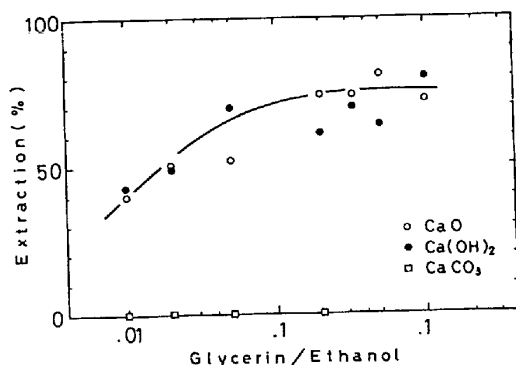


Fig. 4. Relation between glycerin/ethanol ratio and extraction percent for CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>.

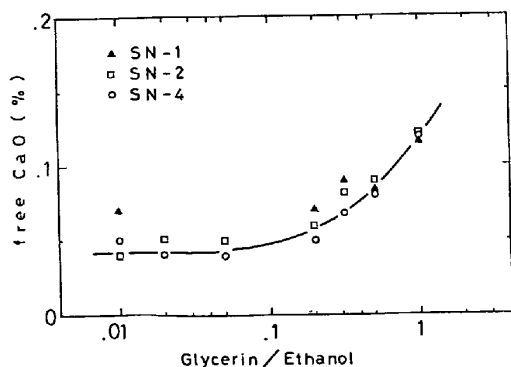


Fig. 5. Relation between glycerin/ethanol ratio and free CaO percent for SN-1, SN-2 and SN-4 synthetic slags.

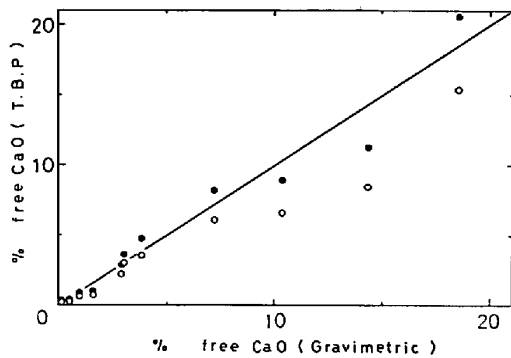


Fig. 7. Comparison between free CaO percent obtained by gravimetric method and that by tribromophenol extraction-atomic absorption spectrum method (T.B.P method). Solid circles denote the values multiplied free lime percent (T.B.P) by 1.33.

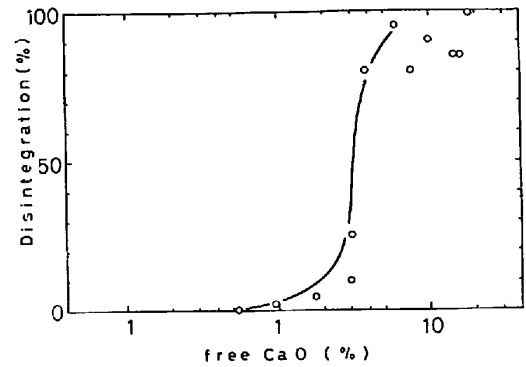


Fig. 8. Relation between free CaO percent and disintegration percent for LD and synthetic slags.

Table 3. Schematic representation of disintegration of LD, synthetic and remelted LD slgs.

A		SN-6,7
B		LD-1,2,5 RM
C		LD-2 SN-5,8,9 RM
D		LD-3,4 SN-1,2,3,4

%以下では崩壊しないことが解かる。f-CaO 濃度が増加するにつれて崩壊度は増大する。約 3 wt% 以上の濃度の時、Fig. 8 より 80% 以上崩壊していることがわかるが、各塊状試料 (約 5 mm 大) 間の f-CaO 濃度にバラツキがあるため、約 3 wt% 含有すればほとんど 100% 崩壊すると考えるべきである。Table 3 にオートクレーブ処理後の崩壊した様子を概要図で示す。3.5 節のクラック発生の項で詳細に述べるが、崩壊の様子は Table 3 に示すごとく 4 つに分類することができる。f-CaO 濃度が高いほど崩壊するがその様子は試料が数個に分離する崩壊と粉化する崩壊に分けられる。f-CaO 濃度以外に f-CaO の分布および処理前の試料中に存在するクラックによつて崩壊の様子が異なることが観察された。合成滓試料は試料中に均一に f-CaO が含まれていた (3.3 節参照)、オートクレーブ処理により f-CaO 濃度の高い場合 (SN-6, SN-7) は完全に崩壊して粉化した (Table 3 A)、f-CaO 濃度の低い場合 (SN-5, SN-8, SN-9)、試料の表面より粉化して一部崩壊した (Table 3 C) 一方、f-CaO 濃度の高い転炉滓試料 (LD-1, LD-2, LD-5) でも f-CaO はかなり偏在していた (3.3 節参照) その部分は数 mm の大きさで茶白色をしており肉眼でも観察された。オートクレーブ処理後の試料では Table 3. B に示すように、その部分は粉化し数個に崩壊して分かれた。f-CaO 濃度の低い場合 (LD-3)、試料の表面がわずかに粉化したが、試料 LD-4 では完全に原形を得ていた (Table 3D) また f-CaO がまったく含まない合成滓試料 SN-1, SN-2, SN-3, SN-4 では、何の変化も認められなかった。エチレンジアミン抽出-EDTA 滴定法により f-CaO 濃度を求めた成田ら<sup>2)</sup>の研究結果によると Fig. 8 と同様の結果が得られ

ている。

### 3.3 顕微鏡および EPMA 観察

#### 3.3.1 顕微鏡観察

f-CaO 相の周囲の鉱物相は dicalcium silicate 相が主に存在している。f-CaO 相は群がつて存在していたが、分散して存在している部分でも、f-CaO 相の周囲の鉱物相は dicalcium silicate 相が多かつた。その他の鉱物相として著者らが報告<sup>3)</sup>した f-CaO のない転炉滓の鉱物相- $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  およびスピネル相 (または、FeO 固溶体) が観察された。また、f-CaO の多い転炉滓試料 LD-1, LD-2, LD-5 ほど、この茶白色の f-CaO 相は多く観察された。そして、ほとんど f-CaO を含まない転炉滓試料 LD-3 では、一部 f-CaO 相が存在していたが試料 LD-4 では f-CaO 相はみとめられなかった。研磨した試料の f-CaO 相は空气中で室温で放置すると、数時間で f-CaO 相の内側より次第に水和反応を起こす様子が観察された。おのおの f-CaO 相の grain が平均的に水和反応を起こすのではなく、起こしやすい grain から水和反応が進行するがいずれも内側から進行するのが観察された。乾式研磨した試料

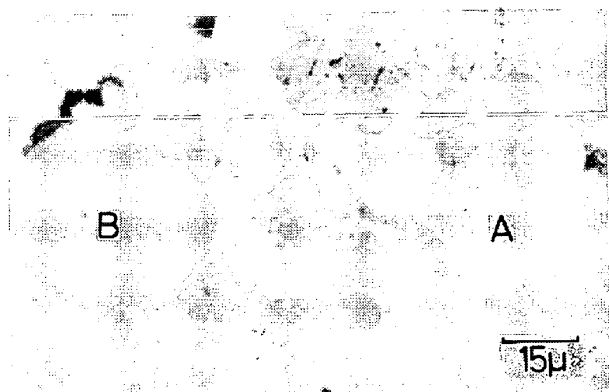


Photo. 1. LD-5 slag after dipping into water for 5 sec. [A] unhydrated free magnesia [B] dicalcium silicate.



Photo. 2. SN-8 synthetic slag after dipping into water for 5 sec. [A] homogeneously hydrated free lime.

を数 sec 水中に浸しただけで、この f-CaO 相の表面は完全に水和反応を起こし、再度研磨してやると新しい f-CaO 相が表われる。水蒸気を約 1h 位あてると、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  相が水和反応を起こし始めることも観察された。

上記 f-CaO 相は未滓化 CaO と考えられるが、CaO/SiO<sub>2</sub> 比が高いスラグ組成でも FeO 濃度が高いスラグでは晶出 CaO と思われる均一に分散した f-CaO 相が観察された。

転炉滓試料 LD-1, LD-2, LD-3, LD-4 には MgO が約 3 wt% 含まれているが f-MgO 相は観察されなかった。MgO を約 10 wt% 含む転炉滓試料 LD-5 の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。Photo. 1 は水中に 5sec 浸した後の写真である。[A]は f-MgO であるが水和反応していない[B]は dicalcium silicate 相である。このように f-CaO 相と異なり f-MgO 相は水蒸気に 1h あ

ても水和反応を起こさなかった。

合成滓試料 SN-5, SN-6, SN-7, SN-8, SN-9 では転炉滓試料と同様、空气中に室温放置すれば、f-CaO 相は数 h で水和反応を起こすことが観察された。水和反応は SN-5, SN-6, SN-7 の方が SN-8, SN-9 より幾分早かったが、その理由は次項の EPMA の半定量分析により SN-5, SN-6, SN-7 の f-CaO は純 CaO であるのに対し、SN-8, SN-9 では約 10%FeO を含有しているためであると考えられる。合成滓試料では水和反応は内側からではなく、f-CaO 相の grain 内で均一に生じることが観察された。また各 grain 間では水和反応は平均的に進行した。Photo. 2 に合成滓 SN-8 の 5sec 水中に浸した顕微鏡写真を示す。[A]は水和反応が均一に進行している f-CaO 相である。X線粉末法により CaO 相と  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  相が同定された。

### 3.3.2 EPMA 観察

f-CaO 相内の CaO, FeO, SiO<sub>2</sub>, MnO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度を調べるために EPMA による半定量分析を行なった。f-CaO 相以外の 3 相- $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  スピネル相 (または FeO 固溶体) についても半定量分析を行なったが著者らが前報<sup>3)</sup>で報告した 3 相はいずれも確認された。

EPMA の半定量分析結果、転炉滓試料中の f-CaO 相は純 CaO ではなく、各 grain ごとに FeO (2~8 wt%), MnO (5~11 wt%), MgO (2~3 wt%) 濃度が異なる相であることがわかった。f-CaO 相中には SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は含まれていない。f-CaO 相が群がって存在する部分の外周の dicalcium silicate 相と接する f-CaO 相の FeO, MnO, MgO 各濃度 (5~7 wt% FeO, 9~11 wt% MnO, 3wt% MgO) は、その内部の f-CaO 相の各 grain の濃度 (2~3 wt% FeO, 5~6 wt% MnO, 2% MgO) より高かった。f-CaO がかなり分散している場所での f-CaO 相の grain のそれらの濃度 (7~8 wt% FeO, 10~13wt% MnO, 3% MgO) はさらに高かった。f-CaO の各 grain 内の濃度分布について EPMA の線分析を行なった結果、分散している場所での f-CaO 相の grain や群がって存在する部分の外周部の grain の FeO, MnO, MgO, 濃度分布は均一ではなく、やや外側で高くなる傾向を示した。水和反応が各 grain ごとに異なった進行速度を示すのは、これらの f-CaO 相の FeO, MnO, MgO 濃度が各 grain ごとで異なっているためと思われる。また内側より水和反応が進行する理由は、FeO, MnO, MgO 濃度が内側で若干低いためと考えられる。

約 10wt% MgO を含む転炉滓試料 LD-5 について

EPMA の半定量分析を行なった結果, f-MgO 相中に FeO(20~22 wt%), MnO(9~10 wt%), CaO(2~3 wt%) が含まれることがわかった. f-MgO 相に含まれるこれらの分量は約 30 wt% であるが, f-CaO とくらべるとかなり多い. f-MgO 相の各 grain ごとのそれらの濃度のバラツキは f-CaO よりもなかつた. この f-MgO 相は水蒸気に 1h あてても水和反応を起こさなかつたし, またオートクレーブ処理によつても崩壊しなかつた. 成田ら<sup>2)</sup> もこの点についてふれており同じ結果を得ている. この原因は, MgO 相中に FeO, MnO が固溶しているためと考えられる.

一方, 合成滓試料 SN-5, SN-6, SN-7, SN-8, SN-9 中の f-CaO の EPMA 分析によると試料 SN-5, SN-6, SN-7 は純 CaO であり試料 SN-8, SN-9 は約 10 wt% FeO を含んでいることが EPMA の半定量分析より明らかにされた. また合成滓の特徴として f-CaO 相の FeO 濃度分布は極めて均一であつた.

### 3.4 転炉滓の再溶解

f-CaO を含まない転炉滓を空气中, 1600°C で白金るつぼ (20%Rh を含む.) により再溶解した時, スピネル相 (又は FeO 固溶体) 中に含まれる CaO は Fe<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup> の酸化により dicalcium ferrite 相に変化することを見出した<sup>3)</sup>.

3.2 節で明らかにしたように, オートクレーブ処理による崩壊度と f-CaO 濃度とは密接な関係があることがわかつた. 3.3 節ではこの f-CaO 相は純 CaO でなく, FeO(2~8 wt%), MnO(5~11 wt%), MgO(2~3 wt%) を含有するが, 水和反応を起こすことも明らかにした.

転炉試料 LD-1 が粉化した f-CaO 濃度の高い粉状試料 (f-CaO 濃度 20.4wt%) と塊状試料 LD-3 (f-CaO 濃度 0.45wt%) を空气中, 1620°C で白金るつぼ (20%Rh を含む) で再溶解を行なった. この粉状試料を再溶解することにより, f-CaO 濃度は溶解時間 15 min で 20.4wt% から約 10wt% まで減少し, 以下一定となつた. 塊状試料では溶解時間とともに, 若干減少する傾向を示した. 一定溶解時間後の冷却速度 (炉冷, 水中落下) による f-CaO 濃度の相違は, 炉冷の方が高くなる傾向を示したが, ほとんど認められなかつた. 再溶解した転炉滓 (RM) をオートクレーブ処理を行なった結果, 約 10wt% f-CaO 濃度の時崩壊し, 0.45 wt% f-CaO 濃度では崩壊しなかつた. オートクレーブ処理による崩壊の様子は f-CaO 濃度が高い場合でも完全に崩壊粉化 (Table 3. B) するのではなく, 表面より粉化する傾向



Photo. 3. Rapidly cooled remelted slag after dipping into water for 5 sec. [A] dispersed free lime hydrated from inside [B] dicalcium silicate.

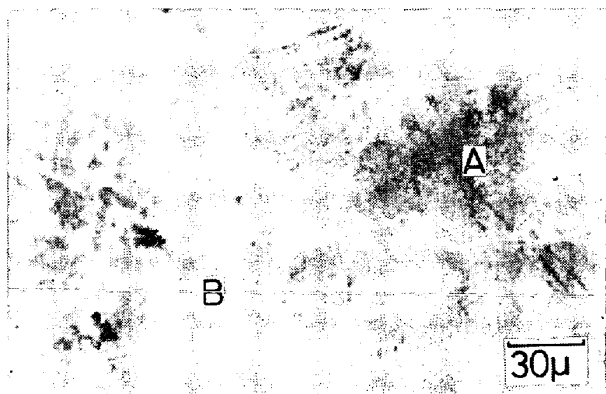


Photo. 4. Slowly cooled remelted slag after dipping into water for 5 sec. [A] dispersed free lime hydrated uniformly [B] dicalcium silicate.

(Table 3. C) を示し, 同じ f-CaO 濃度の転炉滓の崩壊の様子と異なつていた. 再溶解前の塊状転炉滓 LD-1 は前記したとおり, 茶白色の f-CaO 相が偏在していたが再溶解後, 肉眼では見られず, 顕微鏡観察によると, それらの f-CaO 相の各 grain (30~50 $\mu$ ) は均一に分散していた. Photo. 3 に均一に分散した f-CaO 相の写真を示す. [A] は f-CaO 相で外側より水和反応が進行している. [B] は dicalcium silicate 相である. 60 min 溶解後急冷した転炉滓を 5 sec 水中に浸したものである. f-CaO 相の周りには, 2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> 相, 2CaO $\cdot$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, スピネル相 (又は FeO 固溶体) が存在している.

Photo. 4 は 60 min 溶解後徐冷した転炉滓を水中に 5 sec 浸したものである. [A] が均一に水和反応を始める f-

CaO 相, [B]は dicalcium silicate 相である. マトリックス中の組織 (dicalcium silicate 相) は幾分徐冷の方が大きくなっている. 水和反応を起こすのは, Photo. 3 に示すように f-CaO 相の外側からのものもあつたが Photo. 4 に示すように均一に水和反応が進行する傾向が認められた.

f-CaO 相の各 grain (30~50 $\mu$ ) が均一に分布するのは, 粉化した試料を溶解したことによるのかを確かめるために塊状転炉滓試料 LD-1 (約 5 mm 大, f-CaO 濃度 9.13wt%) を空气中, 1620°C で白金つぼにより溶解 (溶解時間 15 min 急冷) を行なつた. その結果, 粉状試料の場合と同様に (Photo. 3, 4 参照), f-CaO 相は均一に分布していることが観察された. f-CaO 濃度は 9.13 wt% から 15 min 後 8.79wt% に若干減少した. 空气中で再溶解することにより, f-CaO 濃度が短時間で粉状試料の場合, 約 10wt% まで減少したが塊状試料ではほとんど変化がなかつたこと, および両試料とも, f-CaO が均一に分散することは転炉内での CaO の滓化機構を考える上で興味ある結果である. 酸化鉄を含むスラグへの CaO の溶解機構に関する基礎的研究<sup>10)~19)</sup>によると CaO の周りに dicalcium silicate 皮膜が生成し CaO の滓化を防ぐことが知られている. 本研究結果からも偏在する f-CaO 相の周りには dicalcium silicate 相が存在していた. 偏在する箇所での f-CaO の grain の大きさは溶解後に均一に分布した f-CaO の大きさとほぼ同じであつた. f-CaO 相が偏在する理由は dicalcium silicate 相の皮膜がその後の滓化を防げるためと考えられるが, 再溶解することにより, 粉状試料ではなぜ, 短時間の内に f-CaO 濃度が減少し均一に分散するのかは明らかではないが, 著者らは以下のように考える. 空气中で溶解すると Fe<sup>2+</sup> イオンは Fe<sup>3+</sup> イオンになり融体中に dicalcium silicate 相が溶け込む. その結果, 未滓化 CaO が滓化する. そして, 融体中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が増加するにつれ CaO の溶解度が増し, f-CaO は融体中に溶解するので粉状試料の f-CaO 濃度は 20wt% から約 10wt% まで減少したものと考えられる.

CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系および CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の状態図<sup>9)</sup>の dicalcium silicate の液相線の形状は酸素分圧によつて大きく変らないが, CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系のたとえば 1600°C の液相線は CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系のそれとくらべ dicalcium silicate 相側によつていいため, dicalcium silicate の溶解度は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の増加により増すことが考えられる. LARSON ら<sup>20)</sup>は一定酸素分圧のとき, CaO 濃度が増加するにつれて Fe<sup>3+</sup> イオン濃度が増加することを CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> 系スラグで見い出して

る. この説明として Fe<sup>3+</sup> イオンが酸素イオン O<sup>2-</sup> と結合し ferrite ion を生成するためであると考えられている<sup>21)</sup>. 従つて, 空气中で溶解するため Fe<sup>3+</sup> イオン濃度が増加する結果, ferrite ion を生成するために f-CaO 相は融体中に溶け込むと考えることができる. このことは CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系<sup>22)</sup>の状態 SiO<sub>2</sub> 濃度一定のときの CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の CaO の液相線が FeO から Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変わるにつれて CaO の溶解度を若干増加する傾向を示していることから言える. しかし, 9 wt% の塊状試料の再溶解実験の結果では 15 min 後, 粉状試料の飽和値とほとんど等しい結果が得られたことは, Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup> の酸化反応による f-CaO の溶解度の増加はなく, dicalcium silicate の溶解により未滓化 f-CaO が滓化したと考えるべきと思われる.

粉状および塊状転炉滓の再溶解後の試料の f-CaO 相について EPMA の半定量分析を行なつた. その結果, 両試料とも均一に分布した f-CaO 相の各 grain 内の FeO, MnO, MgO 濃度は溶解時間が長くなるにつれて, 減少し均一になつた. また各 grain 間のそれらの濃度のバラツキもなくなつた. 溶解前の転炉滓中に見られた群がつか f-CaO 相の内部の FeO, MnO, MgO 濃度は再溶解することにより減少した. 粉状試料を 60 min 再溶解したときの f-CaO 相の FeO, MnO, MgO 濃度は, 0.5wt% FeO, 2.1wt% MnO および 1.4wt% MgO であつた. この減少の理由は CaO 相中に Fe<sup>3+</sup> イオンとしての溶解度がほとんどないためと思われるが MnO の減少については明らかではない.

### 3.5 クラックの発生

f-CaO を含む転炉滓試料を樹脂に埋込んだまま, 長時間 (約 1 ヶ月) 水中に浸して顕微鏡観察を行なつた. 水和反応の結果, f-CaO 相の箇所にて穴が形成されるが, クラックの発生は観察されなかつた. その理由は樹脂に埋込んだためか, 水和物 (Ca(OH)<sub>2</sub>) が直ちに水に溶解するためにクラックの発生が観察されなかつたのか明らかではない. そこで, オートクレーブ処理条件加熱温度 125~200°C, 保持時間 1~4 h) を変えて micro 的なクラック発生を転炉滓, 合成滓試料について顕微鏡観察を行なつた. 3.2 節でオートクレーブ処理を行なつた転炉滓合成滓試料の崩壊の様子を Table 3 に macro 的に示した. その結果によると, f-CaO 濃度が高い程, 崩壊するが, f-CaO 相が均一に分布しているか偏在しているかによつても崩壊の様子は異なつていた. さらに f-CaO を含む試料中にすでにクラックが存在すると崩壊が促進することも明らかになつた. f-CaO の偏在する転炉滓の崩壊は次のように説明される. 水蒸気と接する



と、 $f\text{-CaO}$  は水和反応を生じ、その水和物による体積膨張により、クラック発生と粉化が進行する。そのクラックが内部に進行することにより  $f\text{-CaO}$  相が偏在する箇所が新しく現われる。その水和反応によるクラック発生と粉化が続いて起こる。崩壊した結果、数個に分かれた各片の表面に  $f\text{-CaO}$  相が現われないと、水蒸気は内部の  $f\text{-CaO}$  相まで拡散しないのでそこでオートクレーブ処理条件下では崩壊は終わる。

$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  系の合成滓試料 (SN-1, SN-2, SN-5, SN-6, SN-7) と  $\text{CaO-FeO}$  系試料 (SN-8, SN-9) の処理前の顕微鏡観察の結果、前者では  $f\text{-CaO}$  濃度によらず、一方向にクラックが存在していた。しかし、後者では、そのようなクラックは認められなかった。SN-5, SN-6, SN-7 でも一方向のクラックは存在した。 $f\text{-CaO}$  濃度の高い SN-6, SN-7 は  $f\text{-CaO}$  が均一に分布していることおよび、クラックがすでに存在しているために崩壊粉化過程を連続的にくり返すものと思われる。オートクレーブ処理後の試料は完全に粉化していた。一方、一方向のクラックをもつ試料 SN-5 ( $f\text{-CaO}$  濃度 3 wt %) では表面より粉化し、Photo. 5 に示すごとく、 $f\text{-CaO}$  相に沿ってクラックが規則的に発生した。オートクレーブ処理条件を厳しくすると、このクラックは増加した。 $\text{CaO-FeO}$  系合成滓試料 SN-8, SN-9 はオートクレーブ処理により macro 的には表面から粉化したが、処理条件を緩めると、均一に分布する  $f\text{-CaO}$  相は水和反応の結果、穴が形成されるが、クラックの発生は観察されなかった。厳しい処理条件下で、クラックは発生したが、 $f\text{-CaO}$  相との関係は明らかではなかった。

再溶解試料の特徴は転炉滓と比べ Photo. 3, Photo. 4 のように  $f\text{-CaO}$  相が均一に分布していることである。同一  $f\text{-CaO}$  濃度およびオートクレーブ処理条件下で比較すると、macro 的な崩壊度は再溶解試料の方が低かった。 $f\text{-CaO}$  濃度が高い場合、Table 3. B のような崩壊も観察されたが、概して、Table 3. C のように表面より粉化した。Photo. 6 に  $f\text{-CaO}$  濃度の高い再溶解試料の顕微鏡写真を示す。写真に示すように、表面からクラックが発生する傾向が見られた。均一に分布する内部の  $f\text{-CaO}$  相は水和反応の結果、大きな穴に成っていたものも認められた。この再溶解試料と SN-8, SN-9 とは micro 的顕微鏡観察結果および macro 的崩壊の様子がよく似ていた。

転炉滓試料 (LD-1, LD-2) について、オートクレーブ処理条件を変えて、クラック発生の様子を顕微鏡で観察を行なった。オートクレーブ処理条件を厳しくするにつれて、 $f\text{-CaO}$  相が偏在する部分では、穴の数が増加

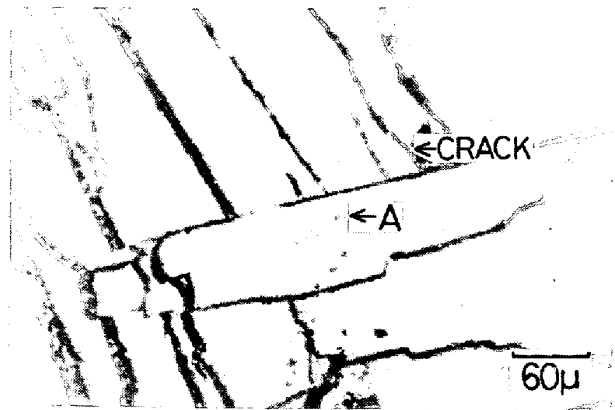


Photo. 5. SN-5 synthetic slag after autoclave expansion test ( $125^{\circ}\text{C}$ , 3h) showing directional crack formation along free lime phase [A] free lime.

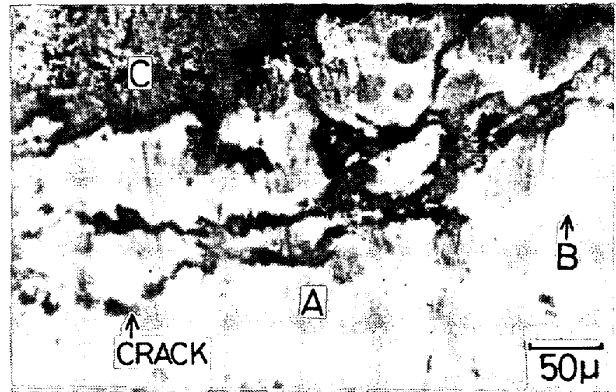


Photo. 6. Remelted slag after autoclave expansion test ( $125^{\circ}\text{C}$ , 1h) showing crack formation near surface [A] free lime [B] dicalcium silicate [C] rosin.

し、クラックは多くなる傾向を示したが、 $f\text{-CaO}$  相のない箇所からもクラックが発生していることが観察された。Photo. 7 に転炉滓試料 LD-1 のオートクレーブ処理後 ( $150^{\circ}\text{C}$ , 3h) の写真を示す。この写真からも、 $f\text{-CaO}$  相が偏在する箇所からクラックが生じているとは言えない。さらに、このクラックは  $f\text{-CaO}$ , dicalcium silicate などの相を切断して走っており、鉱物相の性質 (硬度など) によりクラックの伝播の仕方が異なるということは認められなかった。しかし、合成滓試料と異なる点はクラックの形状が直線的 (Photo. 5 参照) でなく曲線的である。

$f\text{-CaO}$  を含まない転炉滓 (LD-4) ではオートクレーブ処理後の試料にはクラックの発生は全く見られなかった。従って、 $f\text{-CaO}$  の水和反応によつて生じた水和物による体積膨張がクラックの発生の原因であることは確実であるが、合成滓試料で観察された  $f\text{-CaO}$  とクラックの発生との関係ほど明確な相関は micro 的な顕微鏡観察では認められなかった。著者らはこの点を次のように

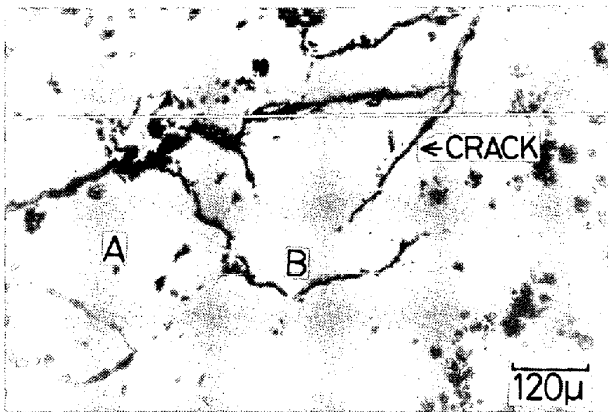


Photo. 7. LD-1 slag after autoclave expansion test (150°C, 3h) [A] clustering free lime [B] dicalcium silicate.

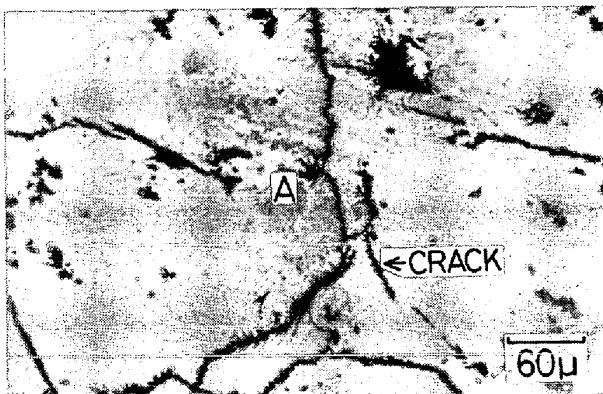


Photo. 8. LD-2 slag after autoclave expansion test (125°C, 3h) showing crack formation along leaf like dicalcium silicate phase [A] dicalcium silicate.

解釈している。転炉滓試料の場合、f-CaO 相の水和物による体積膨張により、クラックがその f-CaO 相から発生し、その周囲に伝播するという単純なものではなく f-CaO が偏在する箇所での水和反応による体積膨張が f-CaO 相から離れたところのクラックが発生しやすい箇所に圧力を集中しクラックが発生する。一度発生したクラックは続く水和反応による体積膨張の影響をより受けやすくなると思われる。このクラックの発生しやすい箇所については現在明らかではないが、その一つとして葉状の形をした dicalcium silicate 相が考えられる。塊状試料中に f-CaO が存在しなければ dicalcium silicate 相からのクラックの発生はなかつた。一方、試料中に f-CaO が存在すると、Photo. 8 に示すように dicalcium silicate 相からのクラック発生はみとめられた。Photo. 8 は f-CaO 相がない箇所でクラックが発生している写真である。dicalcium silicate 相が大きく生長した場所あるいは葉状の場所でクラックが発生しやすくなっている。dicalcium silicate 相の grain が均一に存

在する場所でのクラック発生は少ない。dicalcium silicate 相などの水和反応による水和物の体積膨張によってクラックが発生することは f-CaO が存在しない転炉滓 LD-4 ではクラック発生が見られなかつたことから考えられない。従つて、クラック発生は f-CaO 相の水和反応による体積膨張が原因であると結論づけられる。

本研究を遂行するあたり、有益なご教示、ご援助を頂いた新日本製鉄株式会社堺製鉄所の満尾利晴博士、尾野均氏に感謝の意を表す。

### 文 献

- 1) 高石昭吾, 小舞忠信, 水上義正, 玉井純治: 学振第19委員会第3分科会 19-9930 反応 407 昭和51年5月
- 2) 成田貴一, 尾上俊雄, 石井照朗, 植村健一郎: 鉄と鋼, 62 (1973), S 395
- 3) 水渡英昭, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼, 163 (1976), p. 1252
- 4) W. C. ALLEN and R. B. SHOW: J. Am. Ceram. Soc., 39 (1955), p. 264
- 5) B. PHILLIPS and A. MUAN: *ibid.*, 41 (1958), p. 448
- 6) 北村洋二, 細田豊作, 中島桂一郎: 学振第19委員会, 第1分科会, 19-8756, 昭和43年5月
- 7) 後藤秀弘, 柿田八千代, 日本金属学会誌, 16 (1952), p. 394
- 8) H. WITZER and W. FIX: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 791
- 9) A. MUAN and E. F. OSBORN: "Phase Equilibria among Oxides in Steel making" [Addison-Wesley Pub. Co. Inc.] (1965)
- 10) 川合保治, 森 克巳, 松島雅幸, 矢動丸成行: 学振第19委員会第3分科会, 19-9856, 243, 昭和50年7月
- 11) G. TRÖMEL and E. GÖRL: Stahl u. Eisen, 83(1963), p. 1035
- 12) G. KÖNGIG and H. RELLERMEYER: *ibid.*, 87 (1967), p. 1071
- 13) F. BARDENHEUER and H. von ENDE: *ibid.*, 88 (1968), p. 92
- 14) E. SCHÜRMAN and E. OVERKOTT: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 815
- 15) K. H. OBST and STRADTMANN: *ibid.*, 42(1971), p. 769
- 16) L. HACHTEL, W. FIX, and G. TRÖMEL: *ibid.*, 43(1972), p. 361
- 17) F. BARDENHEUER, G. KAUDER, and K. von WEDEL: *ibid.*, 44(1973), p. 111
- 18) F. OETERS and R. SCHEEL: *ibid.*, 45(1974), p. 575
- 19) H. LARSON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 197(1953), p. 1089
- 20) C. BODSWORTH and H. BELL: "Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture" 2ed. (1972), p. 348 [Longman] London
- 21) M. TIMUCIN and A. E. MORRIS: Met. Trans., 1(1970), p. 3193