

技術資料

UDC 669.046.58 : 669.054.82

鉄鋼スラグの性質と再利用*

スラグの有効利用に関する基礎研究部会**

Properties and Utilization of Ironmaking and Steelmaking Slags

Division of Basic Research on Slag Utilization

1. 緒 言

本稿は、高炉スラグおよび転炉スラグを再利用するための技術を中心に、その現状と問題点、さらに将来への展望などを概説したものであり、再利用技術にかかわるスラグの冶金的性質についても重点項目が述べられている。この資料の編集母体は標記の部会であるが、これは昭和52年4月より活動を開始し、およそ3年を目途に、大学側委員と企業側委員の協力体制によつて、スラグの有効利用に関する基礎研究を実施している。したがつて、その研究成果は完了時に発表されるので、ここでは委員構成、活動状況などには触れず、1部の代表委員またはその協力者の分担執筆によつてスラグの再利用に関する“技術資料”の形で読者の参考に供するものである。項目ごとの執筆責任者はそれぞれの末尾に括弧内に示してあり、高炉スラグについては徳田昌則委員、転炉スラグに関しては佐野信雄委員が総括の作業を行つている。

鉄鋼業界では、早くよりスラグ再利用に積極的な姿勢を示し、たとえば昭和51年3月より日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会がその母体組織から独立分離して活動しており、さらに昭和53年10月には鉄鋼スラグ協会が設立されている。スラグの資源化に関する限り、わが国の現状は本来の製鉄技術ほどには世界をリードしているといえず、そのための総合施策がさらに強化されることが望まれる。その意味でも、前記鉄連スラグ資源化委員会刊行の“欧米諸国における製鋼スラグの利用に関する実情調査報告書-北米関係および欧州関係”(1978年10月)は貴重な参考資料である。

以下に、先に述べた趣旨に沿い、高炉スラグと転炉スラグの2項目に分けて、学術的基盤と再利用技術の一端を述べ問題点を明確にしておきたい。(松下幸雄*)

* 東京大学 工学部 金属工学科

2. 高炉スラグの性質と再利用¹⁾

2-1 概 説

高炉スラグは銑鉄1tに対して約300kg発生するが、この値は原料事情に特に強く左右され、海外の高品位鉱石を使用する日本では比較的小さいが、国内の貧鉄を利用する諸国、たとえばフランスでは、工場によつては1000kgにも達する場合がある。

表1は、高炉スラグの生産と用途別需要の実績と予想を示している²⁾。'76年では大半が道路および土地造成に用いられているが、'80年では、土地造成用が減つてセメントやコンクリート骨材への需要拡大が期待されている。

高炉スラグの性質はその組成および冷却条件に依存するが、組成がほぼ均一であれば後者の影響が支配的で、冷却方法の選択により、上記の用途に応じた性質の制御が試みられている。冷却条件で性質が大きく変わり得るのは、熔融高炉スラグの珪酸塩融体としての特性によると考えてよい。

なお、高炉スラグの発生量は前述のごとく原料事情により支配されるので、それを低減する目的には装入鉱石中の脈石成分を極力抑えることが最も手近な方法であり、この点でいえば、高品位の塊鉄や酸性ペレットが有利である。しかし、これらは炉内の融着帯と呼ばれる高温領域での軟化融着特性が悪く、炉内圧力損失の上昇や吹きぬけ、その他炉況不安定化を招きやすいといわれる。このため、高炉操業を安定させるには軟化融着特性のすぐれている自溶性焼結鉄の使用が必要であり、その場合は焼結鉄の特性上スラグ量の大幅な減少は期待し難い。

一方、高炉操業では将来ますます低燃料比操業が志向されようが、低燃料比を実現する手段の1つに低スラグ比操業が有力と考えられている。しかし、当面は最低限250kg/tのスラグ発生は付随するので、その有効利

* 昭和54年2月2日受付 (Received Feb. 2, 1979) (依頼技術資料)

** 日本鉄鋼協会特定基礎研究会 (Specified Basic Research Committee, The Iron and Steel Institute of Japan, 1-9-4 Ote-machi Chiyoda-ku 100)

表 1 高炉スラグ需給見通し

(1977. 9. 6) 日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会

	年度	路盤材	コンクリート骨材	セメント原料	他	総計 (単位 1000t)
徐冷スラグ	'76	10 770	1 150	190	10 570	22 680
	'80	10 400	6 700	400	2 100	19 600
水砕スラグ	'76	140	100	1 970	950	3 160
	'80	1 000	5 300	6 600	1 200	14 100
高炉スラグ 総計	'76	10 910	1 250	2 160	11 520	23 840
	'80	11 400	12 000	7 000	3 300	33 700

備考: 1. 1980 年度の日本の粗鋼生産高は 1 億 3 000 万 t と予想
2. 「他」の内容: 肥料, 土壌改良および造成因, 回収循環, その他

表 2 高炉スラグ成分の例

(wt%)

例	スラグ比 (kg/t 鉄鉄)	CaO/SiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S	TiO ₂	FeO
1	331	1.25	34.20	14.60	42.60	2.26	0.77	1.37	0.90	0.75
2	307	1.21	33.10	15.29	39.97	6.89	0.89	1.15	1.96	0.19
3	326	1.29	33.24	16.19	42.70	2.08	0.76	0.89	0.81	0.63
4	327	1.23	34.09	14.30	42.09	5.20	0.59	0.97	1.57	0.40

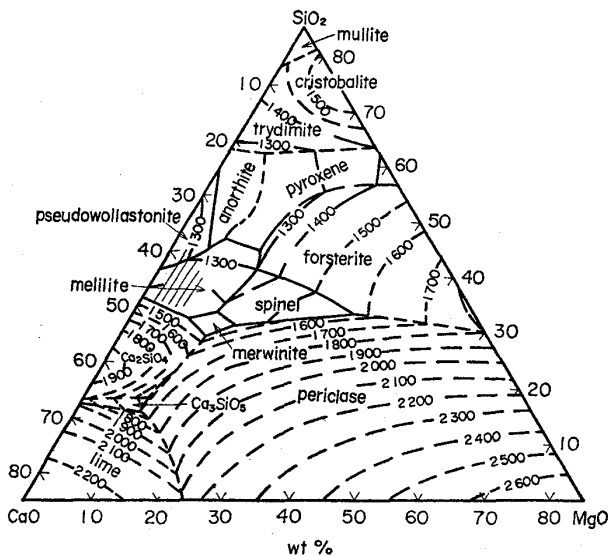


図 1 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ (15%) 4 元系状態図⁴⁾

用をはからねばならない。

そこで以下に、このような高炉スラグの有効利用に際して考慮すべき諸特性について基礎的事項と加工方法および利用面からみた問題点を整理して解説する。

2.2 高炉スラグの冶金的性質

2.2.1 組成, 状態図

高炉スラグの主成分は鉱石の脈石成分およびコークスの灰分より供給される SiO₂ および Al₂O₃ 成分と、これらと共存させることによりスラグの融点を下げ、円滑な操業を可能とさせるためにとくに人為的に加えられる溶剤成分としての CaO および MgO よりなる。

代表的な組成を表 2³⁾ に示す。現在の高炉スラグの最

も平均的な組成は CaO/SiO₂=1.20~1.25, Al₂O₃ 約 15% であり、塩基度を極力高くして 1400°C 以上の高温操業を行つている。塩基度と Al₂O₃ の上昇は融点を急激に高め操業を不安定にするので MgO を 5% 前後添加する。図 1 は Al₂O₃ を 15% に固定した時の 4 元系状態図⁴⁾ で、斜線部が高炉スラグの範囲を示す。

図中に示した鉱物名はおのおのに相当する組成領域の平衡初晶相を表わす。十分に徐冷したスラグでは、図示した関係に従つて、種々の鉱物相が出現する。したがつて、高炉スラグでは Gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) と Åkermanite (2CaO·MgO·2SiO₂) との固溶体である Melilite を中心とし、硫化物相や灰チタン石を析出相とした組織を示す。

しかし、冷却速度を大きくすると、これらの鉱物組織は、微細化するとともに平衡組織から外れ、ガラス質の割合が多くなる。

2.2.2 熔融スラグの構造と塩基度

熔融スラグの構造を知ることは、その冶金的性質を把握する上でも、また凝固時の挙動を理解する上でも重要である。実用スラグ組成は、前記表 2 または 3 章表 1 のごとく異なつており複雑であるが、ここでは、CaO-SiO₂ 2 元系の知識を基にした一般的解説にとどめる。

CaO や MgO の結晶はイオン結晶と呼ばれ、熔融状態では Ca²⁺, Mg²⁺ などの陽イオンと O²⁻ の陰イオンに解離する。これに SiO₂ や P₂O₅ の分子を加えると、Si⁴⁺ や P⁵⁺ などの陽イオンは電荷が多い上にイオン半径が小さいため大きな静電引力を O²⁻ に対して及ぼし、結果として SiO₄⁴⁻ や PO₄³⁻ のように酸素イオンを配位した錯陰イオンを形成する。このように酸素イ

オン O^{2-} を固定配位する SiO_2 などを酸性成分、 O^{2-} を放出する CaO などを塩基性成分と呼ぶ。酸性成分が多くなる程、遊離の O^{2-} が少なくなり塩基度が低下する。すなわち、酸素イオン活量 $a_{O^{2-}}$ が系の塩基度と対応するが、この実測ができないために、目的に応じて、種々の塩基度表示が定義される。通常は CaO/SiO_2 比が最も多く用いられる。 $CaO-SiO_2$ 2元系で、この比が約2より小さくなると、遊離の O^{2-} は極端に少なくなり、珪酸イオンは重合して SiO_4^{4-} 、 $Si_3O_{10}^{8-}$ のように大きなイオンが形成される。さらに SiO_2 の割合が多くなると、重合度が増し、 SiO_2 の網目状構造を有する巨大分子が形成され融体の粘性が非常に大きくなる。このような網目構造を形成する SiO_2 などをnetwork former、この網目構造を切断する作用を持つ成分をnetwork modifier と称することがある。一般に塩基性成分はmodifier とみなせるが、 TiO_2 や Al_2O_3 なども、網目構造が大きい場合には、modifier としての役割を果たす。

網目構造が大きくなる程、粘性は高く、成分の拡散速度が小さくなるため、凝固時にガラス化する割合が高くなる。

2.2.3 粘性

図2⁵⁾に1500°Cにおける $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 3元系融体の等粘度曲線図を示す。ほぼ $CaO\%$ の増加に応じて粘性の低下することが明らかである。図3⁵⁾は粘度に対する温度の影響を示しており、1500°Cの高炉スラグ系では1%CaO増は約20°Cの温度上昇効果に対応している。MgO 5~10%の添加は融点を下げるとともに構造変化により粘性低下に有効である。

なお、融体内にコークス粉末や温度降下に伴う晶出物などを懸濁する場合には、固液界面積が増大するために、そのみかけの粘性が異常に大きくなる。気泡を懸濁する場合も同様である。

2.2.4 ガス成分の挙動

(1) 硫黄 硫黄の供給源は主としてコークスと1部は重油であるが、溶融帯から羽口水準へかけての高温領域では硫黄は凝縮相から気相へ移行し、融着帯から上部の塊状帯にかけて逆に凝縮相へ吸収されるという形で循環しているといわれる。

炉内での存在形態は主として H_2S と COS であるが⁶⁾、気相中ではほぼ平衡に達しているとみなせば、硫黄とスラグの反応は次式で代表させることができる。

$$1/2S_2 + O^{2-} = 1/2O_2 + S^{2-} \dots\dots\dots (1)$$

$$K_S = \frac{P_{O_2}^{1/2} \cdot a_{S^{2-}}}{P_{S_2}^{1/2} \cdot a_{O^{2-}}} \dots\dots\dots (2)$$

$$\begin{aligned} (\%S) &= (K_S \cdot a_{O^{2-}} / f_{S^{2-}}) \cdot P_{S_2}^{1/2} / P_{O_2}^{1/2} \\ &= C_S \cdot P_{S_2}^{1/2} / P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここに C_S はサルファイド・キャパシティと定義され⁷⁾、与えられたスラグの硫黄溶解に関する物性値で、塩

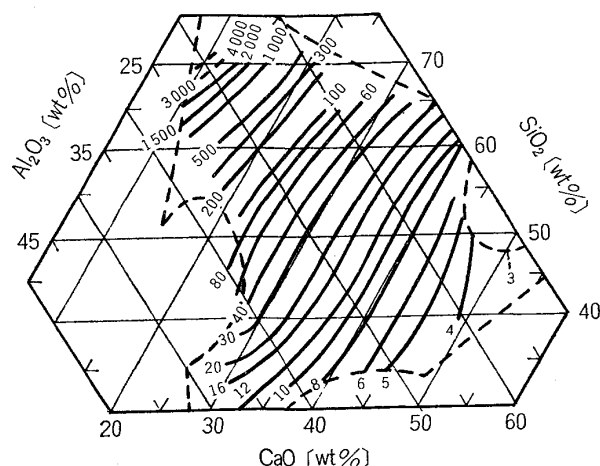


図2 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系融体の粘度(1500°C) [単位: poise]⁵⁾

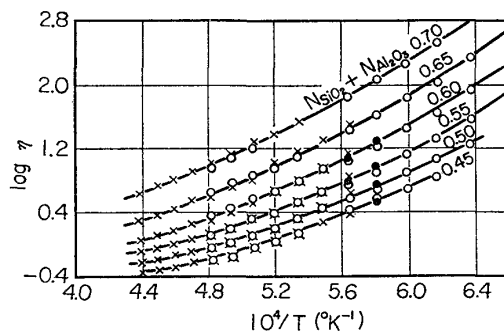


図3 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系融体の粘度と温度の関係⁵⁾

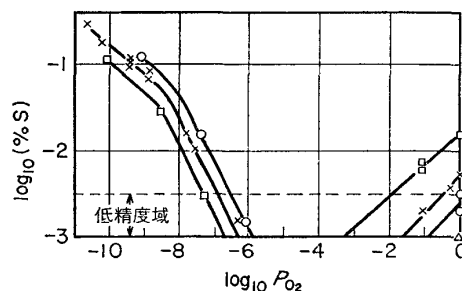


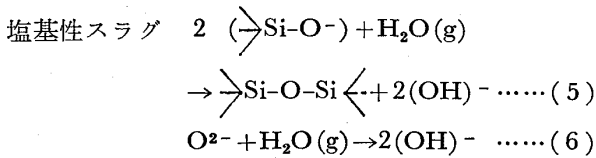
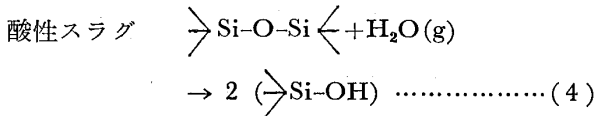
図4 スラグ中の硫黄の溶解度と酸素分圧の関係⁷⁾
37CaO-27Al₂O₃-36SiO₂, 1%SO₂-H₂-CO-50%N₂
□ 1425°C, × 1500°C, ○ 1550°C

基度の高い程大きな値をとる。式(3)よりスラグ中の(%S)は、 C_S (塩基度に対応する)の大きい程、装入 S (P_{S_2}) の多い程、また P_{O_2} の低い程多くなることがわかる。図4にこれらの関係を示す⁷⁾。温度の高い程 S^{2-} としての溶解度は高くなり、高炉炉床部の P_{O_2} ($\sim 10^{-14}$ ~ 10^{-16} atm) ではかなりの S^{2-} がスラグ中に溶解することがわかる。しかし、 P_{O_2} の増大により、溶解度は低下しており空気の吹き込みにより容易にスラグの脱硫が進行し得ることも理解できる。

(2) 窒素 スラグ中の窒素の形態としては N^{3-} , CN^- , CN_2^{2-} などが報告され⁸⁾, 式(3)と同様の関係式が得られ, 塩基度, ナイトライド・キャパシティ, P_{N_2} の高い程, かつ P_{O_2} の低い程溶解度は増大する. したがってスラグが酸化鉄を含有する場合は P_{O_2} が高くなり, 当然Nの溶解量は少なくなる. 高炉スラグの場合は CN^- , CN_2^{2-} による溶解は少なく大部分は N^{3-} として溶解しているといわれる⁹⁾. 溶解度の測定結果は研究者により大きく相違し, $1500^\circ C$, 黒鉛共存下の $P_{N_2}=1.0$ atm の条件で $0.2\sim 3.5\%$ にわたる^{9)~10)} が, 実操業における測定値は, これらの $1/10\sim 1/100$ といわれる⁵⁰⁾.

(徳田昌則*)

(3) 水素 気体水素は $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラグには通常の条件下では溶解度は認められない. しかし水蒸気は熔融スラグと次の反応により溶解することが認められている^{11)~16)}.



すなわち, 水素の溶解度は雰囲気の水蒸気分圧の平方根に比例し, スラグ中に (OH) 基あるいは (OH)⁻ イオンとして溶解する. 水素の溶解はスラグ組成によつて大きく影響され, $CaO-SiO_2$ 元系においてはメタけい酸塩付近の組成で溶解度は最小値を示し, スラグが酸性あるいは塩基性になるに従い溶解度が増加する. その増加の割合は塩基性側において著しい. 図5に $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系合成スラグについて温度 $1550^\circ C$, 水蒸気分圧 289 mmHg の下で水蒸気溶解度を測定した結果¹⁶⁾ を示す. (ただし水素溶解度 = $0.112 \times$ (水蒸気溶解度))

(不破祐**, 井口泰孝***)

2.3 高炉スラグの加工方法

熔融高炉スラグは徐冷するほど結晶質になり, 急冷するほどガラス質になるので, 冷却処理方式によりそれぞれの特徴をもつたスラグ製品が造られている.

徐冷スラグは熔融スラグを空冷あるいは空冷と適度の散水により徐冷させた結晶質のもので, 処理方法にはヤード方式とドライピット方式がある. ヤード方式は, 熔融スラグを鍋車で高炉から畑と呼ばれるスラグ処理ヤードに運搬し, 鍋を傾けて熔融スラグを畑に放流する. ドライピット方式では, 高炉に隣接したピットに熔融スラグを樋から直接流し込む. いずれの場合でもそのまま放冷させたり, 固化してからさらに散水して冷却させたり

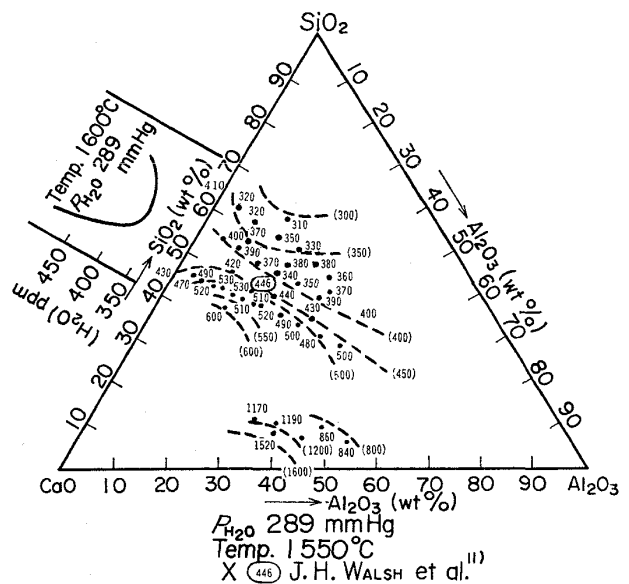


図5 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ スラグへの水蒸気溶解度 (単位: ppm)

する. 冷却したスラグはブルドーザーやショベルカーなどで掘り起こし, ベルトコンベアーやダンプ車で碎石工場に運搬し, 破碎・ふるい分け処理して, 道路用・コンクリート粗骨材用などに供せられる. コンクリート粗骨材用スラグ碎石は緻密なものがもとめられるので, ヤード方式で流すスラグ層の厚みを極力薄くなるように調整し, これが冷却固化してから次のスラグを流して, 順次多層にしたり, 散水量を少なくしたり, 畑面を平滑にして溜り水を避けたりするなど種々の対策^{3), 17)} が取られている. 熔融スラグの処理・加工工程で起こる物理的・化学的な変化を究明し, 凝固後の密度や反応性との関係を明らかにすることは徐冷スラグ製品の品質管理および新規開発に役立つものと期待される.

熔融スラグに加圧水を噴射して急冷粒状化したものが水砕スラグ (granulated slag) であり, ガラス質である. 水砕スラグの製造法にはピット方式とポンプ方式 (ラサシステム) がある¹⁸⁾. ピット方式はコンクリート製の大きなピットを設け, これに吹製装置で冷却粒状化した水砕スラグと吹製水を貯え, 水は底部のろ過層を通して抜き取り, 水砕スラグはグラブバケット等でホッパーに移動し, 水切りするものである. ピットの代りに攪拌槽を設け, その中に吹き込まれた水砕スラグと吹製水をスラリーとして槽の底部よりポンプで抜き出し, パイラインを通して脱水槽に送り, ここで水と分離するのがポンプ方式である. また水砕化を行う場所での分類から, 高炉炉前で行う炉前式と, 熔融スラグを鍋車に受けて他の場所に運搬して処理する炉外方式がある. 高炉の大型化に伴い, 生産性の高い炉前ポンプ方式が多く採用されている.

水砕スラグは潜在水硬性があり, これまで主として高

* 東北大学 遠鉄製錬研究所
 ** 東北大学 工学部 金属工学科 (現: 新日本製鉄(株) 基礎研究所)
 *** 東北大学 工学部 金属工学科

炉セメント向けであつたが、最近水砕スラグ粉末のポルトランドセメントへの混和、水砕スラグをさらに磨砕加工して粒形および粒度を改善した水砕砂のコンクリート用細骨材などへの利用等も進められている。用途により、ガラス化率が高く、強い潜在水硬性を有し、優れた高炉セメント用原料などになる軟質水砕スラグと、10~30%の結晶質を含み、良質な砂として利用される硬質水砕スラグが製造されている。軟質水砕スラグ製造は長年の歴史があり、その吹製技術はほぼ完成しているが、硬質水砕スラグ吹製技術は近年開発¹⁹⁾²⁰⁾され、熔融スラグ温度・水量・水圧などの諸条件をコントロールして製造するものである。なお圧縮空気を利用した乾式処理による急冷スラグ(風砕スラグ)の製造²¹⁾などの技術も開発されている。急冷スラグのガラス化・結晶化および気孔生成、さらに潜在水硬性などが加工条件によりどのように変わるかは、製造プロセスを確立する上で明らかにしておかねばならない事項である。

これらのほかに、熔融スラグに適当量の水を注入してスラグを膨張発泡させ、これを冷却処理して製造する膨張スラグがある。人工軽量骨材と同様に構造用軽量コンクリート骨材などに利用できるが、製品化はこれからである。ロックウールは熔融スラグにけい砂などを添加して成分調整したのち、圧縮空気・遠心力などを利用して繊維状に伸長させながら冷却したものである。省エネルギーの立場から断熱材・保温材として活用が期待されている。(川村和郎*)

2.4 利用面からみた基礎的問題

2.4.1 ガラス化と結晶化

(1) ガラス化現象 ガラス状スラグの構造に関する研究はその融体構造に関連して多くの報告²²⁾がなされ種々の構造モデルが推測されており、また、ガラスの生成に関しては、スラグと同一成分で構成されているガラスの工学分野で詳細に報告²³⁾されている。それらを参考にガラス生成過程などを簡単に要約すると、ガラス形成物質は、液体、結晶あるいはガラスと存在状態をえることにより、種々の物性値は当然変化する。その一例として比容と温度との関係をモデル的に図6に示す。最初Aの熔融温度(T_m)以上にある液体をゆっくり冷却してゆくと、一般には温度 T_m で凝固し結晶固体となり、B'Bに相当する体積変化が生じ、AB'BCの折線にそつて体積が収縮する。ここで物質にガラス形成能の高いものを選ぶか、あるいは冷却速度を大きくしてやると、液体は T_m に達しても体積変化を起こさずに冷却され、過冷却液体となりB'D線に従つて体積が収縮し、Dに対応する温度 T_g (ガラスの転移点)に達して、ガラス状固体となり、その後はDE線に従つて収縮が起こる。この T_g 点はガラスにとっては非常に重要な点で、この点における粘度は物質に関係なく $10^{13} \sim 10^{15}$ poiseであり

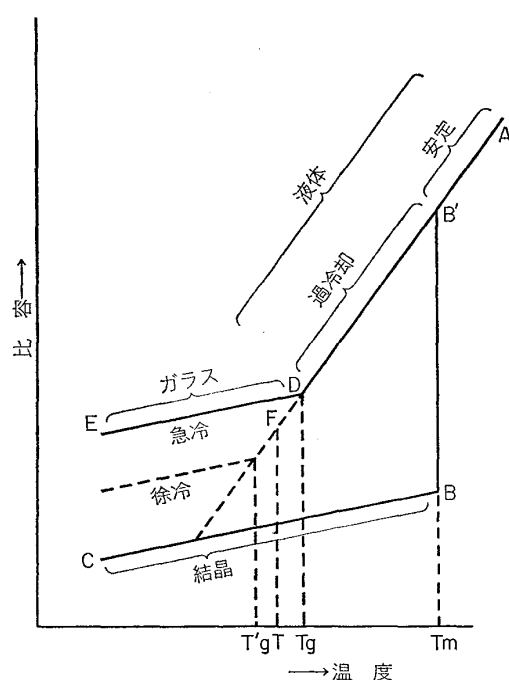


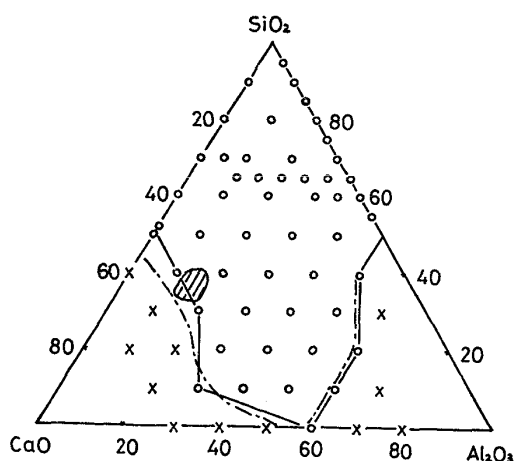
図6 ガラスの比容-温度模式図

その温度は絶対温度で測定すると、化合物であればその融点(T_m)、一般的には液相温度(T_l)の約2/3の附近にあると報告されている。なお T_g は T_m のような熱力学的に平衡な状態間の相転移点ではなく、各温度において、物質を構成しているイオンが平衡配列に到達するのに、ある程度長い時間を要するために時間的因子を含み、冷却、加熱速度の変化により必ずしも一定とはならず、ある温度範囲をもち、図6にも示したように急冷ガラスでは T_g であつたものが、徐冷ガラスの場合には T'_g となり、体積は急冷ガラスよりも小さくなる。それで急冷ガラスを転移温度領域内の温度 T に保持すると、B'Dの延長線と温度 T の交点Fまで体積が収縮することになる。

これらのことから、融点附近の融体の粘度をできるだけ大きくし、ガラス化可能な範囲で徐冷するか、急冷したあと、転移温度領域内の温度で処理すれば、安定で緻密なガラスが得られることがわかる。

これを高炉スラグに適用してみると、スラグの粘度は、製錬反応や操業上の面からガラス化条件とは全く逆にできるだけ低くなるような組成が選択されている。図7は、今岡ら²⁴⁾、林ら²⁵⁾がCaO-SiO₂-Al₂O₃系について、微量(約1/80 mol)の試料を融点より100°C高い温度から大気あるいは氷水中に急冷させて実測したもので、実用高炉スラグの組成は同図に斜線で示したガラス化範囲の境界附近の組成に相当する。さらに、スラグ中には前出表2に示したように、modifierとしての酸化物MgOや結晶核形成剤の作用をするTiO₂などが含まれており、このような高炉スラグを完全にガラス化するためには、相当地早い冷却速度が要求されるであろう。冷

* 新日本製鉄(株) 生産技術研究所



○ : ガラス相
 × : 非ガラス相
 —○— : 林ら²⁵⁾
 --- : 今岡ら²⁴⁾

図7 CaO-Al₂O₃-SiO₂系におけるガラス化組成範囲 (wt%)

却速度は、冷媒およびガラス形成物質の温度、熱容量、熱伝導度、および量など多くの因子に左右されるが、例えば水砕スラグについて、冷却水の温度、流量、流速を一定とした場合、熔融スラグの冷却開始温度が高いほど、また、その放熱表面積が広いほど冷却速度は早くなる。しかし冷却開始温度を高くすることは、川田²⁶⁾²⁷⁾らや吉永²⁸⁾らが報告しているように気泡が多く、強度の弱い水砕スラグになりやすい欠陥がある。一方高炉から流出し水冷されるまでの間で、SiO₂やP₂O₅などを添加し組成を変えることにより粘度を高める方法も、経済的に無理であろう。したがって高炉水砕スラグを安定ガラス化することによって品質を改良する余地は少なく、近年浦川²⁹⁾や林³⁰⁾が発表しているように、水砕スラグを結晶化することにより、品質を向上させる方式のほうが、操業上あるいは経済的な面からも有利ではないかと思われる。(杉之原幸夫*)

(2) 結晶化促進と結晶化水砕スラグの問題 ここではスラグの結晶化の原因となる化学成分について考える。

(a) ふつ化物³¹⁾³²⁾ CaF₂やNaFが含まれると、ガラス質のものも熱処理を加えることで容易に結晶として分離される。とくにSiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO系において顕著な効果をもっている。

(b) 硫化物³³⁾ MnS, FeSはスラグの冷却に際して核を生成する。

(c) TiO₂^{31)34)~37)1)}のような複雑系のスラグにも高温で溶解することができるが、冷却に際してチタネートとして結晶生成する。たとえば、MgO-Al₂O₃-SiO₂系ガラス³⁷⁾ではMgO·TiO₂, Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラス³⁷⁾¹⁾ではRO(R: Fe, Co, Cd, Zn, Ni, Mn, Mgなど)が少量共存するとRO·TiO₂として結晶生成する。

この原因として、Tiの配位数が高温と低温で変わるからであると説明されている³⁷⁾¹⁾。ZrO₂, SnO₂も同様の働きをする。

(d) 金属成分³⁸⁾³⁹⁾³⁹⁾¹⁾ とくに炭素は高温でコロイド状で溶解しているが、高炉スラグでは凝固時にCO気泡を発生させ結晶核として働くとか、硫化物の核生成作用を助長させ、また粘度を低下させる間接的な効果をもっている。

(e) 水分⁴⁰⁾ 少量の水分があつてもSi⁴⁺O²⁻-Si⁴⁺→Si⁴⁺(OH)-Si⁴⁺の反応で結晶化する際の有力な触媒となる。

(f) 酸化鉄³⁹⁾⁴¹⁾⁴²⁾ とくにCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系に対して顕著な結晶化作用を与える。

他に、Cr₂O₃も結晶化に効くことが報告されている⁴³⁾。各種核生成剤の働きは系によつて異なり、共存する他の成分によつても有効でない場合もあり複雑である。

例えば、P₂O₅は核生成剤である⁴⁴⁾が高Al₂O₃の系においては結晶化を妨げるし、TiO₂も硫化物が共存する場合その働きは弱くなる³¹⁾。一方TiO₂は核生成剤としての金属成分の効果を弱める³¹⁾。

添加元素の影響は、珪酸塩の網目構造を切るための酸素イオンの分極効果にも関連があり、間接的にスラグの粘度を下げる働きも考えねばならず、種々の要因の結晶化への効果を総合する必要がある。

結晶化スラグはガラス質のものに比較して硬く、熱衝撃に強くもろくないことから構造材に適している。

(岩本信也*)

2.4.2 気孔

スラグを有効利用する場合重要な因子の1つに気孔がある。気孔はスラグの密度および強度と直接関連しその用途を決定する大きな要素である。すなわち気孔が少なく比重も高いものは圧縮強度も高く、例えばコンクリート粗骨材として用いる場合、通常のじやり、碎石とほぼ同等である。一方気孔が多く、比重の小さいスラグはコンクリート粗骨材として用いるには強度を要しない場合しか利用できない。またコンクリート細骨材としてもできるだけ気孔を含まない硬質の水砕スラグが望ましい。したがって、気孔生成機構を解明することはその利用上きわめて重要である。しかし熔融スラグの冷却時、凝固時のガス発生、気孔形成についての研究は少ない^{45)~49)}。気孔は主に次に述べる3つの原因により形成するものと考えられる。第1は熔融スラグ中にすでに溶解しているガスが冷却および凝固過程で溶解度の低下に伴い、あるいは他成分と反応して気体分子とし析出し、大気中に放出されずスラグ内に残存する場合である⁴⁶⁾。第2は冷却および凝固時にスラグ内のある成分が大気あるいは冷却水と反応し、ガスを発生し、それにより気孔が形成される場合である。第3は炉外に流出した熔融スラグが炉内

* 九州工業大学 金属工学科

* 大阪大学 溶接工学研究所

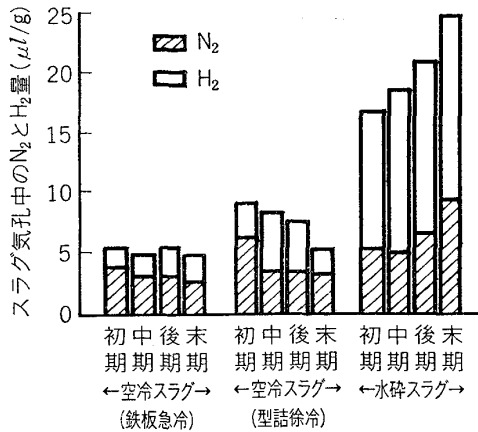
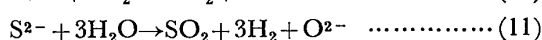
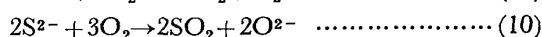
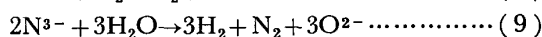
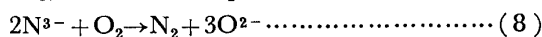
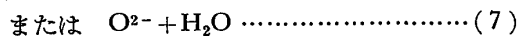
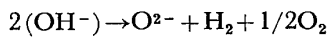


図8 スラッグ閉気孔中の N₂, H₂ 量⁵⁰⁾

と異なる雰囲気に接し、水分などを吸収し、その後冷却、凝固に際しこれらのガスが再放出される場合である。

スラッグの構成成分、または前述のごとく高炉内の種々の反応によりスラッグに溶解している成分でその溶解度を減少したり、あるいは何らかの反応によりガスを形成し得る成分としては酸素、水素、窒素、硫黄、炭素などが考えられる。

これらの挙動については、1部はすでに2.2.4に記載されているが、たとえば図8に各種の条件下で得たスラッグの閉気孔中のガス成分およびその含有量を調べた結果を示す⁵⁰⁾。これらを考慮すると次のようなガス生成反応^{45)~47, 49)}が推定される。



さらに、CO、CO₂の生成⁴⁹⁾および少量のH₂Sその他のガスの生成も附随するものと考えられる。なお実際には気孔を形成するにはこれらのガスが凝固スラッグ中に捕捉されなければならない。すなわち冷却凝固時のスラッグの温度および粘性、表面張力などの物性も冷却凝固条件とともに関連してくる。したがって気孔の少ないスラッグを作るために、冷却凝固直前まで酸素や水蒸気との接触を極力避け、反応によるガスの生成を防止するとともに、温度低下に伴う溶解度減少による放出ガスをスラッグ外へ放散しやすくすることが考えられる。1例としては、水砕する際の熔融スラッグ温度をできるだけ低くし水蒸気の発生および巻き込みを抑制することが考えられている²⁶⁾。また乾燥空気あるいは窒素により急冷するか⁵¹⁾、水冷ロールによるガラス化²⁷⁾を行うことなども緻密なスラッグを得る手段として可能であり、実用化の検討も

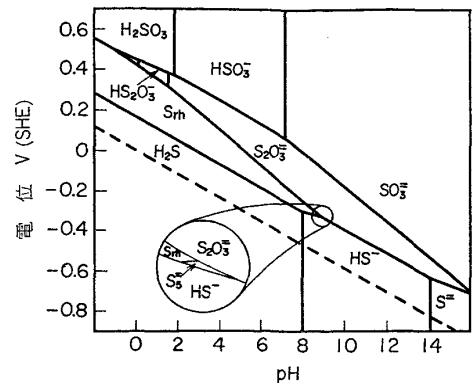


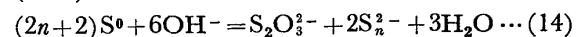
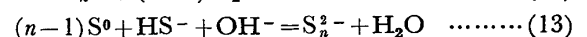
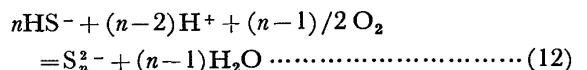
図9 準安定イオン種を含む S-H₂O 系の電位-pH 図 (25°C, 標準状態)

なされつつある。(不破祐, 井口泰孝)

2.4.3 硫黄の化学的挙動

高炉徐冷スラッグからは時に黄色水が発生することがあり、BLASIUS ら⁵²⁾による高炉スラッグ溶出液中の硫黄化合物の分析に関する報告が見られる。

高炉スラッグ中の硫黄の形態については佐々木ら⁵³⁾が顕微鏡、XMA による観察結果から (Mn, Fe) S, CaS, K₂S として存在し、固化スラッグ中のパイプ状空孔の内壁には単体硫黄の粒子群が認められると報告し、鈴木ら⁵⁴⁾による ESCA による状態分析も同様のことを報告している。これら硫化物の中で FeS, MnS の溶解度積は小さいから酸性溶液でない限り溶出しにくい。高炉スラッグの溶出液はアルカリ性を呈するのが普通であり、FeS, MnS の溶出は考えられない。しかし CaS, K₂S は溶けやすい硫化物であるから、水に溶けて H₂S(aq) (pH < 7), HS⁻ (7 < pH < 13), S²⁻ (pH > 13) を生じ、その酸化の過程あるいは単体硫黄との反応により多硫化イオン S_n²⁻ (n=1~5) ができて黄色を呈すると考えられる。POURBAIX⁵⁵⁾の S-H₂O 系の電位-pH 図では還元性で安定な H₂S, HS⁻, S²⁻ は酸化されると安定な SO₃²⁻ や単体硫黄になることを示しているが、VALENSI⁵⁶⁾は準安定なイオン種も考慮して図9に示す電位-pH 図を作り、還元性で安定な H₂S, HS⁻, S²⁻ は酸化されるにつれて単体硫黄や不飽和酸化物イオンを経て SO₃²⁻ になること、S_n²⁻ なる多硫化イオンは pH 9 付近で準安定であることを示し、S_n²⁻ が生成する反応として次の3つを挙げている。



大竹⁵⁷⁾も黄色水発生反応としてほぼ同じ反応を考え、エージングが検討されていると報告している。多硫化イオンについての研究の1例として、単体硫黄の存在下で、還元性の海水中における硫黄の各イオン種の分布状態を求めた BOULÈGUE⁵⁸⁾の報告があり、参考のため図10

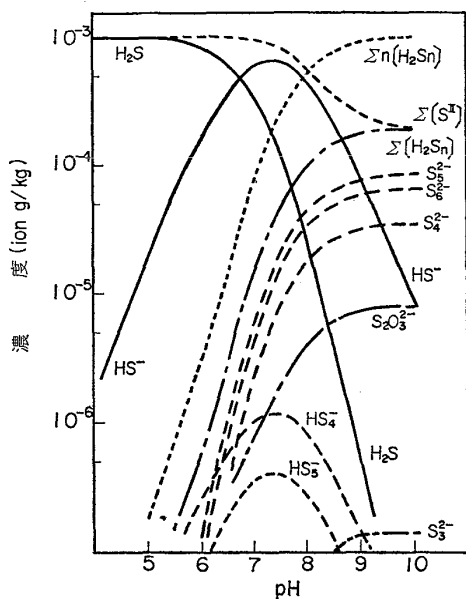


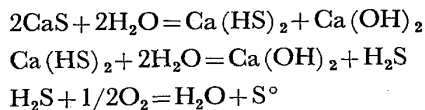
図10 H₂S-S-H₂O系における各イオン種の濃度分布 (25°C, 全S濃度 10⁻³mol/kg, イオン強度 0.7 (NaCl 添加))

に示した。

高炉徐冷スラグ溶出液の黄色発生については、小舞ら⁵⁹⁾、佐藤ら⁶⁰⁾、CHEN ら⁶¹⁾、越田ら⁶²⁾、および板谷⁶³⁾らの報告があり、式 (12)~(14) の多硫化イオンの生成反応から黄色水発生防止を考えるとときには、

(i) HS⁻ 生成の根源である CaS, K₂S などの溶けやすい硫化物の晶出を防ぐか、溶出しにくい FeS, MnS のような硫化物に変えることが考えられる。高炉水砕スラグが黄色水を発生しないことはよく知られており、板谷ら⁶³⁾によると水砕スラグは6ヶ月野積しても黄色水を生成しない。フェロマンガ、シリコマンガ製造時のスラグを高炉スラグに添加してスラグ中の硫黄を MnS とし黄色水の発生を防止する研究は今西ら⁶⁴⁾によつて報告されており、佐藤ら⁶⁰⁾は Fe₂O₃ の添加によつて FeS に変わる可能性を示している。この問題を考える場合 KOCH ら⁶⁵⁾による Fe-FeO_n-CaO-CaS-FeS 系についての研究も参考とならう。

(ii) 単体硫黄を生成しない冷却方法を考える。単体硫黄生成原因の1つは水分であり、小舞ら⁵⁹⁾の散水温度と黄色水発生の関係はこれを裏付けている。佐々木ら⁶⁶⁾は



なる反応により単体硫黄が2次的に生成すると報告している。また森下ら⁶⁷⁾、田中ら⁶⁸⁾は固体状態においてスラグ中の CaS を CaSO₄ に酸化する条件について実験的検討を加え、最適温度は 1100°C 前後であると報告し、越田ら⁶⁹⁾は CaS の硫酸塩化速度について 20~125

°C の低温と 400~1000°C の高温について実験を行っている。

黄色水は大気に触れると比較的に簡単に酸化されて無色となる。硫化物イオンを酸素で酸化した CHEN ら⁶¹⁾の報告は非常に有益な知見を与えているが、実際に即した測定値によつて酸化速度を求める必要がある。

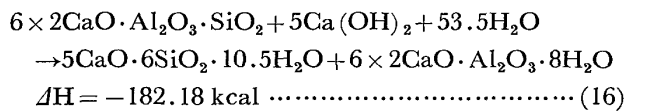
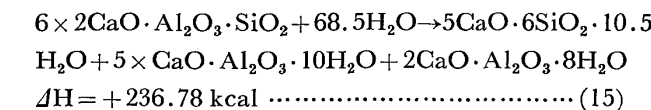
以上現在までの研究結果をまとめると、黄色水の発生を防止するためには (i) 硫化物イオンを溶出させない、(ii) スラグの冷却過程で単体硫黄ができるだけ生成しないようにする、の2点に留意すればよい。(戸沢一光*)

2.4.4 水硬性¹⁾

(1) 潜在水硬性 高炉スラグは徐冷されると結晶化し水に対し不活性となるが、急冷されガラス化すると活性を帯び、水だけでは不十分であるがアルカリ性物質または硫酸塩が存在するとこれらが刺激剤として作用し水和反応が進み硬化するとされている。この性質がいわゆる潜在水硬性 (Latent hydraulic property) である。スラグの多くは微弱な自硬性をもつが、セメントとして利用しようとする際には数時間で硬化し始めないと実用上困るので水和反応を促進するアルカリ刺激剤が配合される。

(2) 弱い自硬性 しかし、多くのスラグは組成にもよるが粉碎し水を加え空気を遮断して放置すると長時日の間によく硬化するので自硬性を持つともいえる。ことに水砕スラグを堆積しておくとき固結する場合があります。徐冷スラグでさえこの傾向があり取扱い上注意を要する。このような場合の生成物は CaSO₄·2H₂O, S, Buchner 塩と呼ばれる 3CaO·CaS₃·14H₂O などであるが、炭酸化が進むと CaCO₃ のみならず Thaumassite (Ca₆[Si(OH)₆]₂·(CO₃)₂·(SO₄)₂·24H₂O) の生成も考えられる。

(3) Pozzolan硬化性 高炉水砕スラグの潜在水硬性は、Ca(OH)₂と結合する Pozzolan とは異なるとされているが、実際にはかなり Ca(OH)₂をとり込むのであまり単純には取扱えない。ことにGehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) の場合に著しく、式 (15) のように単独では水和しにくいのが、石灰の存在下では式(16)のごとく結晶でも容易に水和し得ることがわかる。



(4) 潜在水硬化性の機構 スラグ自体も水にふれると親水性の強い Ca²⁺ イオンは溶出するが、H₃O⁺ が置換することにより表面は安定化してしまうと考えられ

* 東北大学 選鉱製鉄研究所

る。刺激剤は主として Al^{3+} イオンに作用しアルミン酸イオンとして抽出し、表面のジェル膜は透水性が与えられ水和反応が継続できるようになると説明されよう。スラグが高温の熔融状態から急冷され過冷却液体を経てガラス化したものは、結晶にくらべ結合が不安定で比容は大きく反応性に富むと考えられている。例外的に $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ とスラグの主要化合物の Åkermanite ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) はガラスのほうが緻密ではあるが反応性は高い。後者は弱いながら自硬性を持つが、 Al_2O_3 を含まないので刺激剤は作用しない。スラグ組成として、 CaO と Al_2O_3 の含有量の高いものが活性に富む。 MgO は一般に塩基性成分として CaO と同様、有効に作用すると考えられているが Åkermanite の構造中で Mg は 4 配位を占め、Gehlenite の Al の 1 つを置換していることになり、反応性についてはなお検討を要する。

筆者の最近の研究によると、アルカリとしての刺激剤の効果は $NaOH > KOH > LiOH \approx Ca(OH)_2$ の順となり、長期の水和反応の継続と強度は $Ca(OH)_2$ がよいことが明らかにされている。

硫酸塩刺激の場合も、僅かなアルカリ刺激剤の併用によつて初期の水和が促進されること、硫酸塩刺激を主とするほうが硬化体の緻密さ、強度などの面で優れることが明らかになった。これは Ettringite ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) の生成で多量の水をとり込み空隙が減少する効果によると考えられる。(近藤連一*)

2.5 利用の現状と問題点

2.5.1 道路用材料

図11¹⁾ にアスファルト舗装の構成を示す。道路用材料として用いられる高炉スラグの大部分は下層路盤、上層路盤に使用され、わが国では徐冷スラグが主であるが、フランスでは水砕スラグも多く用いられている。ただ、わが国でも今後は水砕スラグが積極的に利用されることが予測されている²⁾。スラグの具備すべき材質として、

* 東京工業大学 工学部 無機材料工学科

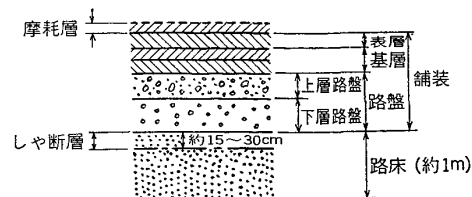


図11 アスファルト舗装の構成と各層の名称

最近改訂されたアスファルト舗装要綱⁷⁰⁾ では、「路盤用高炉スラグとして利用するのは硫黄分による黄濁水が流出せず、かつ細長いあるいはうすつぶらなもの、ごみ、どろ、有機物などの有害量を含まないものでなければならない。」とし、さらに表3を材質の標準として掲げている。

高炉スラグの用途の中で道路用材料は歴史も古く、また使用量の最も多い分野であるが、上述改訂が最近行われたように、種々の検討がいまなお続けられている。以下に徐冷スラグと水砕スラグに分けて基礎研究の課題について述べる。

(1) 徐冷スラグ 路盤は厚さを薄くできれば材料が節約されるので、セメントあるいは石灰安定路盤などが工夫されている。類似の効果が高炉スラグの水硬性を利用して得られ、表3の水硬性粒度調整スラグはその例である。徐冷スラグは結晶質とされているが、厳密にはガラス質部を含んでおり⁷¹⁾、徐冷スラグを用いた路盤の1軸圧縮強度は時間経過とともに増大する。従来水硬性の研究は水砕スラグのガラスについて行われ、徐冷スラグのガラスに関しては少ない。今後の研究課題の1つと考えられる。

黄色水の問題については、現在エージング処理が優れた対策として実施されつつあるが、この方法ではスラグをパイルにして2~3ヶ月放置するので、広い場所を要するなどの欠点があるので今後ともより優れた対策の研究が必要である。徐冷スラグが路盤用材料として有利性を発揮できるのは水硬性のあることによるので、エージング処理が水硬性の発現にどのような影響を与えるかは

表3 路盤用高炉スラグの材質

名 称	呼び名	用 途	修正 CBR	一軸圧縮強さ (13日養生1日水浸後)	単位容積重量
クラッシュランスラグ	CS	下層路盤	20 以上	— kg/cm ²	— kg/cm ³
粒度調整スラグ	MS	上層 "	80 "	—	1 500 以上
水硬性粒度調整スラグ	HMS	" "	80 "	12 以上	1 500 以上

[注] ① スラグの粒度は碎石の粒度に準じる。ただし、水硬性粒度調整スラグ (HMS) の最大粒径は 25mm を使用するとよい。

② スラグは製造後出荷時に、呈色判定試験により水浸による黄濁水、および硫化水素臭の発生しないことが確認されたものでなければならない。

[注] 転炉スラグ、電気炉スラグなども路盤用などの骨材として使用されることがあるが、材質や粒度が変動し易いので十分調査のうえ使用することが必要である

研究に値する課題であらう。

(2) 水砕スラグ 水砕スラグを多量に用いる路盤材料としてグラブレティエが有名であり、これは粗骨材80%、水砕スラグ20%、消石灰1%の混合物からなる。最近の報告⁷²⁾によると、1)消石灰を石膏に置き換えて強度を向上する、2)また、1)にソーダ活性化を併用して凝固を早める、3)高炉徐冷スラグと水砕スラグのみの混合物とし、凝固活性化剤を用いないなどの改良が行われつつある。3)の改良では徐冷スラグ中の硫黄が反応して石膏を生ずるので、1)と同様のことが起こるとしている。グラブレティエがわが国でそのまま応用されるか否かは別にして、これらの改良の基礎になつているセメント系の研究は重要である。すなわち、この場合高硫酸塩スラグセメントに代表される水砕スラグ、石膏、ポルトランドセメントあるいは石灰からなるセメント系の応用と考えられるが、今後は道路という環境下における硬化反応があらためて基礎研究の対象とならう。

なお最近硬質水砕スラグ砂が登場している。これらの道路材料としての利用も既に試験⁷³⁾されていること、また、しや断層に天然砂に替つて使用する研究が進められていることが紹介⁷⁴⁾されている。これらは新しい材料であるので、土木工学の面はもちろん、無機材料工学の面からの研究が必要であらう。(安藤 遼*)

2.5.2 セメント

(1) 利用の実態 スラグの化学組成あるいは反応性を最も有効に、しかも多量に利用するにはセメントが最適である。スラグはポルトランドセメントクリンカーの原料として1部用いられるほか、高炉水砕スラグは高炉セメントの成分として用いられて来た。今後ポルトランドセメントに5%の高炉水砕スラグの添加が許されると200~300万t使用量がふえるものと期待される。さらに、スラグと排煙脱硫石膏を主成分とする超省エネルギーセメントがあり、その性質は改良されつつあり、将来ポルトランドセメントに置き換わり広く一般用途に利用される可能性をもつ。

(2) 石灰石と焼成熱量の節減 高炉スラグはいろいろな方法でセメントに利用される。1つはその組成がCa, Al, Siの酸化物からなるので、ポルトランドセメントの石灰石の1部と粘土分を置換する方法で、効果として石灰石配合量は減じ、その熱分解に要する熱量を節減でき、炉のキャパシティを反比例的に上げられることである。問題は Al_2O_3/SiO_2 比が大きき多量配合できないので、 SiO_2 原料を併用しなければならない点にある。むしろ Al_2O_3 の高い点を利用し超速硬あるいは膨張性のセメントや混和剤を製造することも可能であらう⁷⁵⁾。高炉スラグを原料とした際の熱量計算に必要な数値を示せば、 CaS 115.3, $CaO \cdot TiO_2$ 396.9, $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 926.97, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 946.86,

$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 1012.45, $CaO \cdot SiO_2$ 389.75 kcal/mol, 失透熱をおよそ80 kcal/kg (スラグ)と見積れば生成熱は約3287 kcal/kg (スラグ)となる⁷⁴⁾。

(3) 高炉セメント 次は水砕スラグの潜在水硬性の利用で、石灰を配合し古くからモルタル用のセメントや不焼成れんがが造られていたが、硬化は遅く強度の低い欠点があつた。石灰の代りにポルトランドセメントクリンカーと石膏を配合すると、ポルトランドセメントがまず水和して水酸化カルシウムを生じ、これがスラグの水和を引き起こす。スラグの配合量が30%までをA種、60%までをB種、60~70%をC種の高炉セメントと呼んでいる。スラグ量が多い程初期強度が下がるが、流動性はよくなるのでコンクリートでは水セメント比を下げる事ができ、モルタル試験の場合程強度は下らない。

高炉セメントは硬化後の細孔は細かく、透水性や通気性は減じ、海水や硫酸塩に対する抵抗性が高くなり、凍結融解抵抗性も向上するメリットがある⁷⁶⁾。セメントの中性化に対して、わが国の建築用のコンクリートでは高炉セメントは不利とされているが、海外では逆の結果も出されている。特にヨーロッパではわが国のC種よりもスラグの多いセメントが耐熱性、耐久性、経済性の面からダムや基礎などのマスコンクリートに賞用されている。

一般に入手しやすいポルトランドセメントに任意な量のスラグをコンクリート配合の際添加するのに便利なスラグの微粉末が、英国に始まり日本でも市販され始めている。また、まとまった需要のあるダムサイトやコンクリート製品工場でスラグを湿式粉碎して利用するTrief法もある。

(4) ポルトランドセメント規格の改訂 セメントの省エネルギーと省力と安全性およびスラグの高度利用を全国的に考えると、普通ポルトランドセメントに少量の水砕スラグの配合を許すのが適当で、品質の低下は認められずユーザーにも有利なはずである。特に西独では省資源、省エネルギーのため5%以内のスラグあるいはセメント原料、半焼成品の添加も許すよう規格改訂を行つた。ポルトランドセメントに少量のスラグ配合を許すJISの改訂とその普及が問題となつている。

(5) 高硫酸塩スラグセメント 将来発展の期待されるスラグセメントは高硫酸塩スラグセメントで、無水石膏15%、石灰やポルトランドセメントなどのアルカリ刺激剤を5%以下、多くは1%以下とし残りが水砕スラグからなる。これは戦前から現在でもベルギーで造られ、耐海水性が強いのでギリシア語の海の石(Sealithor)と名付けられている。英国にも硫酸塩土壌の地帯があり、Frodinghamセメントと呼ばれるものが用いられている。わが国では不焼セメントとして戦時研究が行われ、戦後一時工業化されたことがある。高硫酸塩スラグセメントは高炉スラグと排煙脱硫などで得られる石膏を原料

* 日本鋼管(株)技術研究所

表 4 スラグ碎石の絶乾比重と圧縮強度⁷⁷⁾

番号	絶乾比重	圧縮強度 (kg/cm ²)
1	2.90	2 728
2	2.74	1 900
3	2.83	1 804
4	2.80	1 322
5	2.66	989
6	2.54	877
7	2.41	680
8	2.60	617
9	2.32	557
10	2.40	427

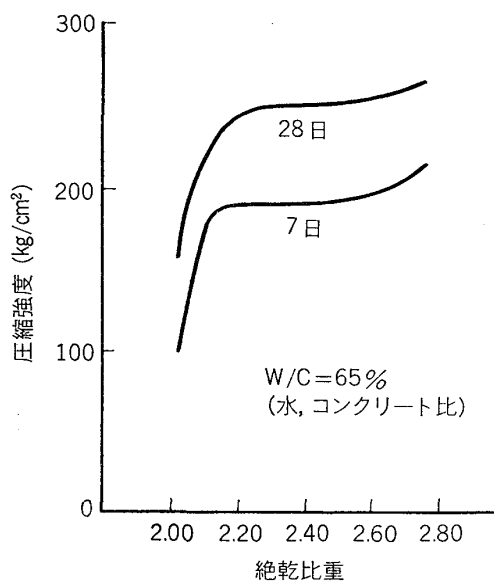


図12 スラグ碎石の絶乾比重とコンクリートの圧縮強度との関係

としているので、これ以上の省エネルギーセメントは考えられず、日本はここにこれから海洋開発も進むはずで大きな発展が期待される。石膏をむしろ半水塩とし、少量遅延剤も加え、初期強度を石膏に負担させて目をつめ、あとスラグからの Ettringite で耐水性と大きな強度を得る方法も行われ始めている。問題として表面硬度の低い欠陥があつたが、わが国ではすでに十分改良されたものが試作されており、将来一般用途にもポルトランドセメントに代り普及する可能性がある。(近藤連一)

2.5.3 コンクリート用粗骨材・細骨材

コンクリート用高炉スラグ粗骨材は真比重 2.9~3.0、絶乾比重 2.2~2.7 (冷却条件などにより異なる)で、通常のじやり・碎石に比較してやや小さいものが多く、吸水率は 1.1~6.0%でやや大きい。また圧縮強度は 400~2 700 kg/cm² で通常のじやり・碎石と同じかやや弱い程度であり、強度と絶乾比重との間には表 4 のごとくかなりの相関が見られる⁷⁷⁾。絶乾比重はコンクリートの圧縮強度にも関連があり、図 12 に示すごとく気孔の少ない緻密な絶乾比重 2.3 以上の高炉スラグ粗骨材を用いたコンクリートは比重に関係なくほぼ一定の強度を示

すが、2.3 以下のものを使用する場合には強度が小さくなる⁷⁸⁾⁷⁹⁾。JIS A 5011『コンクリート用高炉スラグ粗骨材』では、分類 B の高炉スラグ碎石を用いたコンクリートは同一水セメント比で良質のじやりあるいは碎石を用いたコンクリートと同程度の圧縮強度が得られ⁸⁰⁾、緻密な高炉スラグ碎石は粗骨材として強度上の問題はなく、分類 A の高炉スラグ碎石、すなわち絶乾比重の小さい高炉スラグ碎石は設計基準強度が 210 kg/cm² 未満⁸¹⁾あるいは 225 kg/cm² 未満⁸²⁾のコンクリートに当面適用できるとされている。これらの違いは主として原石である徐冷高炉スラグに存在する気孔の状態によるものである。高炉スラグ粗骨材の表面は粗面で凹凸の稜角性に優れており、セメントペースト硬化体との結合が良好である。その結合の状態についての今後の研究が期待される。高炉スラグ粗骨材に含まれる CaO, S, Fe などの化合物の鉱物学的あるいは化学的な変化・反応がコンクリートの安定性に及ぼす影響については、上記 JIS の解説には含有量が規定の範囲内であれば問題はないと記されている。

近年コンクリート細骨材用水砕スラグ砕砂の製造¹⁹⁾²⁰⁾²⁶⁾²⁹⁾および利用⁸³⁾⁸⁴⁾に関する研究が多く見られる。粗骨材の大きさが約 40~5 mm の範囲にあるのに対し、細骨材のそれは大体 0.15~10 mm の範囲であり、高炉水砕スラグ細骨材の場合にも粒度規定が提案されている⁸³⁾。スラグ砕砂の粒形および粒度分布をよくするために粗粒水砕スラグの破碎加工による粒調が通常行われる。細骨材には多孔質の軟質水砕スラグよりも気孔の少ない緻密な絶乾比重 2.5 以上の硬質水砕スラグが好ましいとされている⁸³⁾。水砕スラグは急冷高炉スラグであるため大部分がガラス化している。ガラス化率の高くない、換言すれば結晶化率の高いほど硬質化し、単位容積重量が増大し吸水率が低下するなどコンクリート用細骨材としての物性が向上するといわれている²⁹⁾。水砕スラグは優れた潜在水硬性を持つている。細骨材の使用前の固結防止・使用後のセメントペーストとの結合についても今後の研究が期待される。

また軽量コンクリート骨材に関しては JIS A 5002 では、副産軽量骨材の 1 つに膨張スラグが記載されている。膨張スラグは絶乾比重が 1.5~2.0 と人工軽量骨材よりもやや大きい。わが国ではこれまで軽量コンクリート骨材として製造されたものはないが、省エネルギーの観点から実用化が検討されつつある。

このようにコンクリート用骨材は、概括していうならば気孔の少ない緻密な硬いスラグが、特殊な用途には全く逆の多孔質のスラグが要求され、気孔の多寡がスラグ骨材の品質を大きく支配している。しかし、2.4.2 に詳説されているように溶融スラグの冷却凝固時のガス発生・気孔生成についての研究⁵⁰⁾は少なく、気孔生成機構についてはまだ定説はない。コンクリート用骨材の製造

は現在も十分な品質管理体制のもとに行われているが、より高品質の製品を歩留りよく製造するためには気孔生成機構の解明が望まれる。(川村和郎)

2.5.4 肥料

1928年ドイツの KAPPEN が世界で始めて高炉スラグについて肥料試験を実施して以来、各国で鉄鋼スラグの肥料としての利用開発が推進され、日本でも戦後物資不足の折からスラグが肥料として使用されはじめた。

当初スラグは石灰質肥料として利用されたのであるが、その後多くの肥効試験により、スラグが石灰質肥料として効果を発揮するばかりでなく、含有する石灰量に匹敵するけい酸分が作物に対するけい酸補給源として重要視されるに至った。そして1955年(昭和30年)9月肥料の公定規格にスラグがけい酸質肥料(ケイカル)として位置づけられた。けい酸質肥料としてのスラグは現在10種ほどあるが、高炉スラグはその代表的なものである。

けい珪酸質肥料は一般に $mMO \cdot nSiO_2$ (M: 2 価の金属イオン) で表われ、 m/n が1以上、 SiO_2 が N/2 塩酸に対し2.0%以上可溶成分として存在すること、および(CaO+MgO)を35%以上含有することが必要である。高炉徐冷スラグは粉碎して使用するが、粒度は2000 μ のふるいを全通し、590 μ のふるいを60%以上通過することという規制がある。砂状の水砕スラグでは規制は2000 μ のふるい全通だけである。水砕スラグのほうが徐冷スラグよりもク溶性(クエン酸への溶解能)が大きく、また施肥作業の機械化、粉じん防止の面で有利であるので、最近ではほとんど水砕スラグが使用されるようになった。

珪酸質肥料は特に稲作に重要な効果がある。稲はけい酸植物と呼ばれ、けい酸を主に吸収して生育し10~20%のけい酸を含有している。この種の植物では、けい酸は土壌中の燐酸の効き目を高めて収穫量を増加させる生理作用がある^{85)~87)}。また水稻に吸収されたけい酸はけい化細胞を増加し、イモチ病の発生や病害虫の侵入を防ぎ抵抗力を増す作用があるといわれている⁸⁸⁾。

水稻は土壌中の鉄分が不足すると根腐れを起し、大幅な収穫量の低下をきたすが、これを防止し土壌の化学的性質を改善する耕土培養材としてスラグが使用されている。また含有するCaOやMgOにより畑作において酸性土壌を中和する土壌改良効果があるほか、Cd, As, Hg, Pb, 6価Crなどの有害物質を含まないので、広く使用されるようになった。最近高炉スラグの大量施用による土壌への影響調査試験が開始されたが、水砕スラグの場合反応速度が遅いので、土:スラグの比が1という大量施用でも、pH, 塩類濃度の異常な上昇が認められず、持続的な土壌pHの矯正、塩類富化の効果が期待されることが判明している⁸⁹⁾。(藤本芳男*)

* 川崎製鉄(株)本社利材部

2.5.5 陶磁器原料

陶磁器には用途により食器類、花器その他の装飾品、陶管、タイル、瓦などの建材その他があつて、それぞれ多種類の原料が用いられている。一般的には白色素地を求める向きが多く、Fe, Ti, Mn等の着色成分の少ない陶石、長石、珪石、カオリンを主原料とすることが多い。スラグには着色成分が比較的多く含まれ、これを主原料として白色素地を製造することは難しい。急冷した水砕スラグは700~800°Cの加熱焼成で容易に結晶化するので半透明の磁器をつくる主原料にはなり得ない。

スラグの反応性焼結性を利用し適当な配合と焼成方法を考えればタイル、ブロック、瓦、陶管等の原料として利用する可能性がある。水砕スラグ:粘土:けい砂を35~60:35~60:15~30%の範囲で配合し、900~1150°Cの焼成により焼成収縮0~5%、カサ比重1.60~1.74、圧縮強さ500~750 kg/cm²のものが得られる。水砕スラグを20~30%配合したタイルも製造されている。この時の利点は陶石・粘土を主原料とするものに比し、焼成温度が50~100°C低く、焼結に要する時間が短縮されることである。

水砕スラグは釉原料として配合するとき、他の原料と反応して溶融しやすいので利用することができるが、発泡の原因となり、着色に微妙な影響を与える。陶磁器を製造する工程でスラグには可塑性がないので陶土または粘土を含む陶石等を配合しなくてはならない。焼結性を併せてスラグの配合は25~50%程度が適当と思われる。

水砕スラグは焼成の過程で軟化し、700~800°Cで結晶化が進み、900°C前後では粘土鉱物と反応してAnorthiteの生成が始まる。この過程で焼結が進む。結晶質の多い徐冷スラグを配合した時には反応が不活性となり、焼結温度が高温度側にずれのみでなく、液相の生成による焼結限界温度までの焼成温度範囲を著しく狭める傾向が認められる。スラグを配合した素地の特徴は焼成過程で液相ができ始めてから焼結終了段階までの温度範囲が狭く、生成した液相の粘性係数が小さいため液相の多い素地をつくるのが難しい。したがって一般的にガラス質部分の少ない、気孔率の大きい陶器質となる。色は淡灰褐色を呈し白素地とはならない。

タイルには施釉することが普通であるので素地の色はあまり問題にされないが、スラグを主原料に用いた場合、スラグ中のSが釉の中の酸化鉛と反応して微妙な色調の変化をおこす危険があり、一般に鮮かな色または淡色が出し難い。

瓦は最も安い陶土単味で製造することが多い。その原料にスラグを配合することは第1に粉碎と均一な混練に問題がある。次には焼成の過程で硫酸化物の排出除去を十分に配慮する必要がある。最近の瓦の80%程度は施釉しており、原料にスラグを配合する時には鉛を含む

釉の発色に影響を与える。

陶管の原料には瓦と同種の陶土が用いられてきたが、スラグを配合して高強度大型の厚陶管を造る技術の開発が期待される。

わが国の最近の年間生産高は陶磁器製タイル約90万t、陶器瓦約500万t、陶管約20万t程度であるが、これらの需要は景気の動向、競合品との関係もあつて大幅に増減することがある。(福尾券一*)

2.5.6 その他

高炉スラグはガラスとしての用途がいろいろある。

SiO₂, Na₂Oなどを加え熔融して着色びんに用いられる。ガラスの着色剤として利用されることもある。

熔融高炉スラグを蒸気で吹き飛ばしスラグウールが造られたが、炭酸化し粉化する傾向があつたので、現在では銅からみなどを加えキュポラで再熔融し、遠心力で吹き飛ばし、ベルト上に集綿し、岩綿またはミネラルウールが造られ、2次製品としてのブランケットやボードが連続的に生産される。特にブランケットは建物の断熱による省エネルギーとヨーロッパで普及し始めている浮床工法による階層間の遮音にますます利用されるはずで、ボードは天井板に適し、アメリカではメンブレン工法で鋼材に密接する耐火皮覆に代り普及している。

結晶化ガラスとしてソビエトのシタールはハンガリーのミネルピットを発展させたもので、熔融高炉スラグにけい砂を加え、硫化マンガンを核形成剤として補充し、加熱して均一化させガラスとして必要な形状を与えた後結晶化させ強化した製品が造られている。建築用のパネルの形成にはフロート法も利用されている。黒色のものが多く造られるが、多量のZnOを加えZnSを核形成剤とすることにより白色のもの、着色剤も入れカラフルな製品も造られている。なお、わが国ではスラグのイメージアップのため装飾品が各社で造られている。

(近藤連一)

文 献

- 1) 「鉄鋼業におけるスラグの発生とその利用について」第43回西山記念技術講座, 昭和52年2月 [日本鉄鋼協会]
- 2) R. ANDO: *Rév. Metallurgie*, 75(1978), p. 297.
- 3) 沼田晋一: *スチールデザイン*, No. 169 (1972), p. 35 [新日本製鉄(株)]
- 4) A. MUAN and E. F. OSBORN: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, (1965). [Addison-Wesley Pub. Co.]
- 5) 溶鋼・溶滓部会報告, 「溶鉄・溶滓の物性値便覧」昭和46年12月。 [日本鉄鋼協会]
- 6) 植谷暢男, 大谷正康, 岡部狭児: *鉄と鋼*, 59(1973), p. 33
- 7) F. D. RICHARDSON: *Physical Chemistry of Metals in Metallurgy*, 2(1974), [Academic Press]
- 8) 下尾聰夫, 木村 弘, 河合正雄: 日本金属学会誌, 35(1971). p. 1103
- 9) E. A. DANCY and D. JANSSEN: *Can. Met. Quart.* 15(1976), p. 103.
- 10) 佐藤清二, 徳田昌則, 大谷正康: 未発表
- 11) J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING, and N. J. GRANT: *J. Metals*, 8(1956), p. 1568
- 12) J. W. TOMLINSON: *J. Soc. Glass Tech.*, 40(1956), p. 25T
- 13) C. R. KURKJIAN and L. E. RUSSELL: *J. Soc. Glass Tech.*, 42(1958), p. 130T
- 14) H. SCHOLZE: *Glass Tech. Ber.*, 32(1959), p. 81, p. 142
- 15) 今井光雄, 大井 浩, 江見俊彦: *鉄と鋼*, 48(1962), p. 111
- 16) 不破 祐, 萬谷志郎, 福島 勤, 井口泰孝: *鉄と鋼*, 53(1967), p. 91
- 17) 骨材実用便覧編集委員会: *骨材実用便覧*, III巻, 製造と利用, (1976), p. 200 [産業技術センター]
- 18) 前出 1) p. 126
- 19) 川田敏郎, 長野圭佑, 藤田精一: *鉄と鋼*, 63(1977) 11, p. 7 (S. 423)
- 20) 林 秀高, 井上勝彦, 原田久光, 横江寛治: *鉄と鋼*, 64(1973) 4, p. 45 (S. 45)
- 21) NIPPON STEEL NEWS, (1978) 95 [新日本製鉄(株)]
- 22) 例えば, 岩本信也: *溶融塩*, 16(1973), p. 395
柳ヶ瀬勉ら: *鉄と鋼*, 57(1971), p. 142 などの解説参照
- 23) 例えば, *ガラス工学便覧*などガラス工学関係の図書参照
- 24) 今岡 稔, 山崎敏子: *窯業協会誌*, 71(1973), p. 215
- 25) 林 国郎, 福井雅男, 上井 勲: 同上, 83(1975), p. 178
- 26) 川田敏郎, 長野圭佑, 原田幹雄, 足立 昭, *鉄と鋼*, 63(1977), S 422
- 27) 川田敏郎, 長野圭佑, 藤田精一: 同上, 63(1977), S 423
- 28) 吉永真弓, 亀井孝一, 重松達彦, 丸山美紀, 田鍋一樹: 同上, 64(1978), S 43
- 29) 浦川勇一, 竜井和郎, 小泉秀雄: 同上, 64(1978), S 44
- 30) 林 秀高, 井上勝彦, 原田久光, 横江寛治: 同上 64(1978), S 45
- 31) B. LÖCSI "Malten Silicates and their Properties" *Chemical Pub. Co., Inc. N. Y.* (1970), p. 43
- 32) S. N. LUNGN and D. POPESCU-Has: *Silicate Ind.*, 22(1958), p. 391
- 33) H. von ENDE, K. GREBE and B. SCHMIDT: *Arch. Eisenhüttenw.*, 37(1966), p. 433
- 34) R. C. de VEKEY and A. J. MAJUMDAR: *Phys. Chem, Glasses*, 16(1975), p. 36
- 35) P. W. McMILLAN: "Glass-Ceramics" (1963) p. 36 [Academic Press, London]
- 36) N. M. PAVLUSHKIN, R. Ya, KHODAKOVSKAYA,

* 名古屋工業大学 材料開発研究施設

- L. A. ORLOVA, and V. V. ORLOV: "The Structure of Glass, 8, Phase-Separation Phenomena in Glasses", Consultants Bur., N. Y. (1973)
- 37) V. G. CHISTOSERDOV and M. A. KOZLOVA: "The structure of Glass, 7 Methods of Studying the Structure of Glass", Consultants Bur. N. Y. (1966)
- 37') R. D. MAUER: J. Appl. Phys., 33 (1962), p. 2132
- 37'') W. A. WEYL: "Colored Glasses", Soc. Glass Technology, England, 2nd Ed., (1967)
- 37''') K. J. O. MACKENZIE and I. W. M. BROWN: Phys. Chem. Glasses, 16 (1975), p. 17
- 38) S. D. STOOKEY: USA Patent 2,515, 939
- 39) G. S. F. HAZELDEAN, D. F. WICHALL: JISI, 211 (1973), p. 574
- 39') M. W. DAVIS, B. KERRISON, W. E. GROSS, M. J. ROBSON and D. F. WICHALL: JISI, 208 (1970), p. 348
- 40) W. A. WEYL, E. C. MARBOE: "The Constitution of Glasses", 1 (1962) p. 202 [Interscience Pub., N. Y.]
- 41) J. WILLIAMSON, A. J. TIPPLE and P. S. ROGERS: JISI, 206 (1968), p. 898
- 42) H. von ENDE, K. GREBE and E. HOFMANN: Stahl u Eisen, 84 (1964), p. 1511
- 43) L. A. ZHUNINA, V. N. SHARAI, V. F. TSITKO and N. N. KHRIPKOVA: "The Structure of Glass, 3, Catalyzed Crystallization of Glass" Consultants Bur., N. Y. 1964
- 44) R. H. DOREMUS: "Glass Science", J. Willey & Sons, N. Y., (1973), p. 82
- 45) W. A. ARCHIBALD, L. A. LEONARD, and A. M. A. MINCER: JISI, 200 (1962), p. 113
- 46) H. von ENDE und K. GREBE: Stahl. u. Eisen, 84 (1964), p. 1541
- 47) Yu. D. KRUCHININ, A. A. MIKHAILOV, L. D. ROZOVSKII, and P. S. SEMENOV: Khim. Met. Shlaki, (1968), p. 95
- 48) R. BRUNGER, P. MORTIMER, and C. N. JOYNT: JISI, 207 (1969), p. 447
- 49) W. FIX, A. MORADOGHLI-HAFTWANI, and K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 363
- 50) 鈴木章平, 岡本 晃, 門奈 泉, 明神清一: 鉄と鋼, 64 (1978), S 555
- 51) 仲村文明, 沖本真之: 第5回セメントコンクリート研究会 (1978. 10月)
- 52) E. BLASIUS, H. WAGNER, and K. ZIEGLER: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 473, 44 (1973), p. 669
- 53) 佐々木稔, 榎戸恒夫: 鉄と鋼, 63 (1977), S 63
- 54) 鈴木章平, 春名淳介, 新井勝利: 鉄と鋼, 64 (1978), S 355
- 55) M. POURBAIX: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press (1966) p. 545
- 56) G. VALENSI: 55) の p. 56
- 57) 大竹康元: 前出 1), p. 1
- 58) M. J. BOULÈGUE: Compt. Rendus Acad. Sc. Paris, 283 (1976) Série D-591
- 59) 小舞忠信, 春名淳介, 水上義正, 田中昭男: 鉄と鋼, 63 (1977), S 61
- 60) 佐藤清二, 徳田昌則, 大谷正康: 東北大学選研彙報, 33 (1977), p. 115
- 61) K. Y. CHEN and J. C. MORRIS: Environm. Sci. and Tech., 6 (1972), p. 529
- 62) 越田孝久, 小笠原武司, 畑 俊彦: 鉄と鋼, 63 (1977), S 428
- 63) 板谷 宏, 荒谷復夫, 船越督己: 鉄と鋼, 63 (1977), S 426
- 64) 今西信之, 篠原克文, 川井隆夫, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 62 (1976), S 435, 63 (1977), S 62
- 65) K. KOCH and G. TRÖMEL: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977), p. 133
- 66) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 山口直治, 小野昭紘: 鉄と鋼, 64 (1978), S 498
- 67) 森下 仁, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 61 (1975), S 394
- 68) 田中久雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), S 60
- 69) 越田孝久, 小笠原武司: 鉄と鋼, 64 (1978), S 497
- 70) 日本道路協会: アスファルト舗装要綱, (1978), [丸善]
- 71) 沼 澄夫: 前出 1) p. 69
- 72) J. BONNOT: REV. MÉT. 75 (1978), p. 281
- 73) 昭和 50 年度軟弱路床安定化調査報告書 (昭和51年5月) 近畿地方建設局近畿技術事務所
- 74) 前出 1) p. 185
- 75) 近藤連一: 超速硬・高強度および高温・高圧用セメント, 窯業協会高温部会ゼミ, 於東京, 予稿 49-68, (1978, 8. 30~31)
- 76) 平井和喜: 建築学会 53 年度秋季大会, 梗概集, p. 25~26, p. 143~144, 於北海道工大 (1978, 9. 30)
- 77) 前出: 17) p. 199
- 78) 吉田弥智・沼田晋一: セメントコンクリート, (1971) 296, p. 30
- 79) 依田彰彦: 鉄鋼界, 28 (1978) 7, p. 45
- 80) 土木学会: 高炉スラグ砕石コンクリート設計施工指針(案), (1978), p. 78
- 81) 同上, p. 3
- 82) 日本建築学会: 高炉スラグ砕石コンクリート施工指針案・同解説, (1978), p. 3
- 83) 日本鉄鋼連盟 コンクリート用水砕スラグ細骨材使用規準作成研究委員会: コンクリート用水砕スラグ細骨材の使用規準の作成に関する研究報告書, (1978)
- 84) 例えば, セメント技術年報, XXIX (1975), XXX (1976), 31 (1977) の報文など
- 85) 奥田 東: 珪酸質資材の導入による農産物の究極

- 収量向上に関する研究 (1958)
- 86) 太田道雄: 鋳滓の肥料学的利用に関する研究 (1964)
- 87) 小幡宗平: 水稻に対する珪酸・珪酸石灰の効果およびその施用方法 (1962)
- 88) 笹本 馨: 珪酸・窒素施用水稻のニカメイ虫に対する低抗性と被害 (1962)
- 89) 日本土壤協会: 高炉スラグの農業的利用に関する研究 (鉄連依託研究報告書) (1978)

3. 転炉スラグの性質と再利用

3.1 概説

わが国の鉄鋼生産量はこの数年、年間約1億tを上廻る程度であるが、これに付随して約1000万tの転炉スラグが発生している。この利用技術については、数年来の省資源、省エネルギーあるいは環境面での社会的要請に沿って、産業界、学界から大きな関心が寄せられている。特に製鋼スラグは、表1に示すように成分的に鉄・石灰分を多量に含むために、高炉スラグとは異なつた対処を講じなければならない。そのために考え得るアプローチとして、次のような点が考えられる。すなわち

- 1) 転炉スラグの発生量を低下させるような総合的な製鋼技術を開発する。
- 2) 転炉スラグを製鉄所内でリサイクルして使用する。
- 3) 転炉スラグを種々の用途に利用し、必要な場合は成分・性状を改良する。

このような観点に立てば、転炉スラグの問題は、単に同スラグを有効に利用するという現実問題に留まらず、現在の製鉄製鋼技術を見直す契機を与えることにも発展し得る。すなわち、スラグ発生量だけから見れば現在の高炉・転炉法では合計400kg/tを発生しているのに反し、直接製鉄法(固体還元・電気炉溶解)では、原料を予備処理すれば100kg/tに押さえられる²⁾。もちろんスラグ量だけで、両プロセスの良否を比較できないが、考慮すべき事項といえよう。

本稿では、最も現実的な3)を中心として詳述するのでここでは1)、2)について若干述べてみたい。最近多くの製鉄所で、極低りん鋼を製造する目的で溶銑脱りん技術の開発が進められている²⁾。佐々木ら²⁾の研究ではこのためのフラックスとして転炉スラグを1部利用して好成績を挙げるとともに、全製鋼工程におけるスラグ発生量を減少させている。この例は、発生した高りんフラックスの処理等解決すべき問題を多く含んではいるが、このような技術がさらに抜本的にスラグ量を減らせるような、例えば脱炭、脱けい、脱りんを機能的に分離できるようなプロセスまたは操業法(連続製鋼法はその1例)

の開発につながることを期待したい。

次に、2)のような技術が確立されれば、現在の転炉スラグの問題点は大幅に解決されることになる。すなわち有用な鉄、マンガン、石灰分を高炉等の前工程に戻して回収することができる。たとえば、わが国の1例として低炭素鋼を溶製する場合、底吹転炉スラグの鉄分は上吹転炉スラグに比して少ないが同等の脱りん能を有しているので、後者を底吹転炉に戻して復りんの恐れなく溶剤の節減と鉄分の回収を行つている。製鋼工程で除去しているりんにかかわる問題として、りんはリサイクルのどこかで系外に除去しなければ、絶えず系外から鉱石等とともに供給されているために、系内にますます蓄積される恐れがある。このため、リサイクル問題は転炉スラグの脱りに帰するとの観点から、後述するように各方面で研究が進められており、現実的なプロセスの開発が緊急の課題と考えられる。(佐野信雄*)

3.2 転炉スラグの冶金学的性質

3.2.1 化学組成および鉱物相

転炉スラグの化学組成を表1に示す。転炉スラグの化学組成は、鋼種による副原料の装入量、吹錬条件等により高炉スラグのそれと比べて大きく変動して、CaO/SiO₂比は3~5、T・Feは約10~25%の範囲にある。転炉スラグの融体領域およびその凝固スラグの鉱物相をCaO-SiO₂-FeO_x3成分系状態図⁴⁾から求めることは適当でない。その理由は未溶解石灰やドロマイトの残存のために転炉スラグが不均質であること、および上記3成分以外の残りの成分をも含んだ多成分系状態図を用いなければ転炉スラグの化学組成から凝固スラグの鉱物相を明らかにすることができないためである。CaO-SiO₂-FeO_x3成分系の1600°Cにおける液相線および初晶領域を図1に示す。これらの液相線がMgO, MnO, P₂O₅等を加えることによりどのようなようになるかは、Trömel¹²⁾¹³⁾らによつて研究されているが(CaO-SiO₂-FeO_x-MgO¹¹⁾, CaO-SiO₂-FeO-MnO⁷⁾, CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅⁹⁾, 各4成分系, CaO-SiO₂-FeO_x-MnO-MgO¹⁰⁾5成分系, およびCaO-SiO₂-FeO-MgO-MnO-P₂O₅¹⁴⁾6成分系), 高温の多成

* 東京大学 工学部 金属工学科

表1 転炉スラグの化学組成

(wt%)

T・Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	S
10~25	10~20	5~10	35~55	1~10	10~20	5~10	0.5~2	0.5~1	1.5~3	0.05~0.1

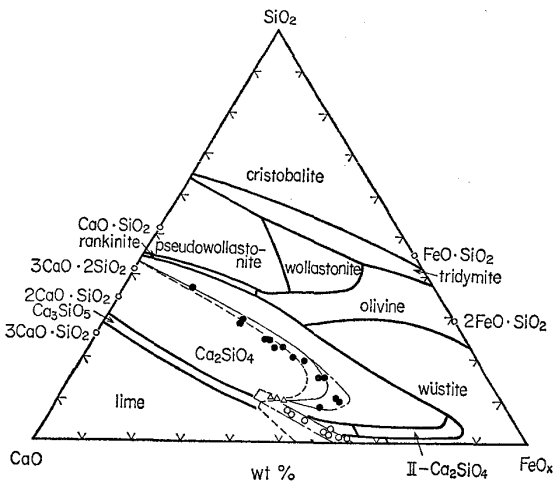


図1 CaO-SiO₂-Fe_x 3成分系状態図⁴⁾⁵⁾ (初晶領域および1600°Cにおける液相線, — Bishop, Grant and Chipman⁶⁾, ● Trömel and Görl⁷⁾, --- Görl, Oeters and Sheel⁸⁾, ---- Drewes and Olette⁹⁾, △, ○ Görl, Klages, Scheel and Trömel¹⁰⁾)

分系の相関係の知識はまだ不足しているのが現状である。図1に示したCaO-SiO₂-FeO_x3成分系状態図から予想されるように2CaO·SiO₂(ダイカルシウムシリケート, 以下C₂Sと略す)が転炉スラグの主鉱物相である。顕微鏡観察, EPMA, X線回折により転炉スラグの鉱物相としては, このβ-C₂Sの他に, 3CaO·SiO₂(トリカルシウムシリケート, 以下C₃Sと略す), 2CaO·Fe₂O₃(ダイカルシウムフェライト, 以下C₂Fと略す), FeO固溶体各相が観察されている¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。りんはC₂S相中に約4~5%のP₂O₅として固溶する。その結果, dusting(粉化)現象として知られているβ-C₂S→γ-C₂Sの変態は起こらない。C₃S相にもりんは固溶するがC₂S相よりも少ない。六角柱状のC₃S相はスラグ組成, および冷却速度により観察されることもあるが, C₂S, C₂F, FeO固溶体各3相はほとんどの転炉スラグで見られる鉱物相である。スラグ組成(CaO/SiO₂比)や吹錬条件によつて観察される鉱物相としてCaO相, MgO相がある。これらの相は未溶解のもとと晶出した相とに区別できる。それらを含めてfree(遊離)CaO, MgOと呼んでいる。CaO相中にはFeO, MnO, MgOが合計約10~20%固溶しており, また, MgO相中にもFeO, MnO, CaOが合計約20~30%固溶している。free CaO相は大気中に放置するだけで水和反応を起こし, その反応速度はそれらの固溶度に依存する。粒鉄が観察されることもある。写真1に転炉スラグの典型的な鉱物相を示す。初晶のC₂S相の結晶粒の大きさは冷却速度によつてかなり変わりうる。

3.2.2 風化崩壊

転炉スラグの風化崩壊は, free CaO相の水和反応

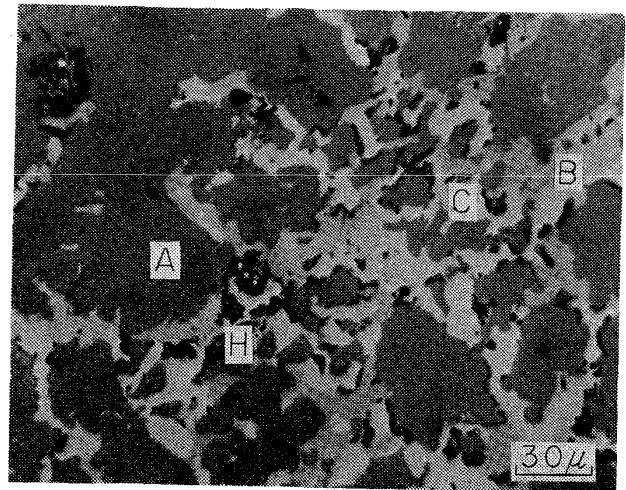


写真1 転炉スラグの鉱物相¹⁶⁾。A. ダイカルシウムシリケート相。B. ダイカルシウムフェライト相。C. FeO固溶体。H. Hole

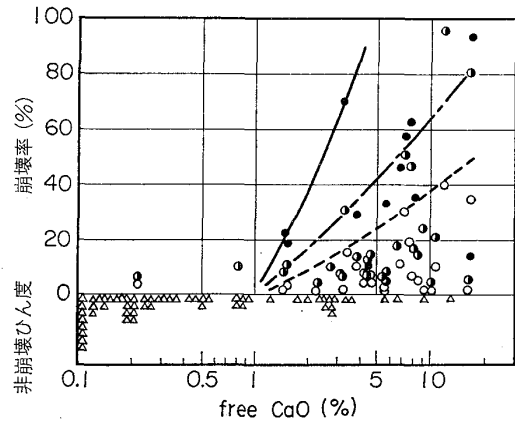


図2 転炉スラグ中のfree CaO量と崩壊性の関係¹⁷⁾
—●— 8 mm 以下, ---●--- 4 mm 以下,
---○--- 2 mm 以下に崩壊, △ 未崩壊

(CaO+H₂O→Ca(OH)₂)による約2倍の体積膨張が主原因であると考えられている¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。クラスター状に存在する未溶解CaO相および均一に分散して存在する晶出CaO相共, この水和反応の結果崩壊するが, その崩壊の様子はかなり複雑である。C₂S相, C₃S相の水和反応による崩壊についての研究¹⁷⁾からは, それらによる崩壊はないと考えられている。この風化崩壊性を調べる実験方法には, オートクレーブ法²⁰⁾, 水中浸漬法, 大気暴露法, 膨張率測定法等がある。オートクレーブ法では, 200°C, (約16気圧), で塊状試料を3時間オートクレーブ処理した後, ふるい分けして, ふるい下重量の試料総量に対する割合から粉化率を求めている。図2に示した結果¹⁷⁾より, free CaO濃度が約1%以下であれば, ほとんど崩壊しないことがわかる¹⁷⁾¹⁸⁾。オートクレーブ法のこの結果がどの程度, 転炉スラグを有効利用する環境に対応しているかを調べた6ヶ月屋内放置の大気暴露の実験結果¹⁷⁾がある。それによると図2の結果とよ

く似た結果が得られている。しかし、ここで問題となるのは、6ヵ月以上放置した場合、free CaO 濃度 1% 以下ならば崩壊しないかという点であり、これについては明らかではない。また、水中浸漬法、膨張率測定法による崩壊性と free CaO 濃度との相関はオートクレーブ法の結果ほど明確に認められていないが、これらの実験を行う場合、特に free CaO の分析方法(後述する) および、転炉スラグの供試体が未溶解 CaO について不均質であることに留意すべきである。

近年、耐火物保護の立場からの高 MgO 操業の結果、転炉スラグ中の MgO 濃度が高くなり、未溶解 MgO および晶出 MgO が観察²¹⁾ 22) される。free MgO 相の水和反応による風化崩壊については、free MgO の分析方法に問題があること、および free MgO 相中にかなり FeO, MnO が固溶するために (free CaO 相中にもそれらは固溶するが、水和反応速度は free MgO 相に比べ著しく大きい)、図 2 で示したような明確な関係は得られていない。free MgO 濃度の高い転炉スラグでは free CaO も存在するために、どちらの影響によつて崩壊するのかを区別しにくい。この点も free MgO 濃度と崩壊性との関係が転炉スラグで求められていない原因の 1 つであると思われる。合成スラグを用いたオートクレーブ試験の結果から、MgO 相は風化崩壊に影響を与えるが、MgO 相中に FeO, MnO が固溶するにつれて、かなり崩壊が抑えられると考えられる²¹⁾。

3.2.3 free CaO および free MgO の分析方法

free CaO : トリブロムフェノール抽出-原子吸光分析法¹⁸⁾ 23) はトリブロムフェノールとグリセリン/エチルアルコール混合溶媒を試料に加えて約 60 min 煮沸し、free CaO を抽出して定量する方法である。攪拌速度、攪拌時間および試料の大きさにより抽出率は影響を受けるが、グリセリン/エチルアルコール比が free CaO の抽出率に大きく依存することと、free CaO 相以外の CaO を含む鉱物相からの CaO の抽出とを考慮して分析を行う必要がある。しかし、この方法は他のポルトランドセメントの化学分析法 (グリセリン-アルコール方法等) と比べると、分析所要時間が短く、また上記の操作条件が一定のもとでは比較的ばらつきが小さい。エチレン・グリコール抽出-EDTA 滴定あるいは同一電導度法による free CaO の分析法²⁵⁾ がある。前者は、エチレングリコールを用いて Ca を加熱溶出し、ろ過して EDTA 滴定を行う方法である。最近、free CaO の迅速測定法として後者の方法が報告されている。この方法はエチレングリコールおよび試料を電極と温度計を備えた) ガラス製密封容器に入れて、超音波振動付温浴中にて電導度が平衡に達するまで抽出を続け、石灰量と電導度の検量線により求める方法である。その他炭酸化による重量法¹⁸⁾ がある。この方法は CO₂/H₂O 混合ガスにより粉末試料中の free CaO を 800°C で炭酸化し、

空气中で 900~1000°C の温度で加熱をして、その重量変化から free CaO を定量する方法である。分析試料を粉碎しながら炭酸化を行うことにより迅速に free CaO 濃度を求めることが可能である。

free MgO : free MgO の分析法²⁶⁾ としては、検鏡定量法、ボーグ法、酢酸法、塩化アンモニア法その他 2, 3 の方法が報告されているが、いずれもセメント関係の分析方法であり、転炉スラグ中の free MgO の定量²¹⁾ に適用できるか今後検討が必要である。酢酸法による化学分析では試料を粉碎し、酢酸-酢酸メチル溶媒により超音波溶解槽で 50°C に加熱し、free MgO を酢酸マグネシウムとして抽出する。その後メチルアルコールにより酢酸マグネシウムを溶解し、過剰有機成分を加熱、酸処理により分解し原子吸光法により free MgO を定量する。その他の方法にオートクレーブ処理によつて、free MgO を Mg(OH)₂ として 80°C で恒量後、400°C で加熱減少量を測定することにより free MgO 濃度を定量する方法²¹⁾ がある。しかし、いずれの分析方法でも free MgO 相に固溶している FeO, MnO 濃度が抽出率に影響を与える。純 MgO 相としては、100% 抽出できる分析方法であつても、FeO, MnO が固溶することによつて抽出率が悪くなる。すなわち、free MgO 濃度が減少することになるがこの点をどのように評価するかが重要な問題である。この点は free CaO の分析方法についても同様である。

3.2.4 その他

溶出試験²⁷⁾ の結果²⁸⁾ 29), 特に溶出 Ca²⁺ 量と free CaO 濃度との関係を図 3 に示す。図 3 から明らかなよ

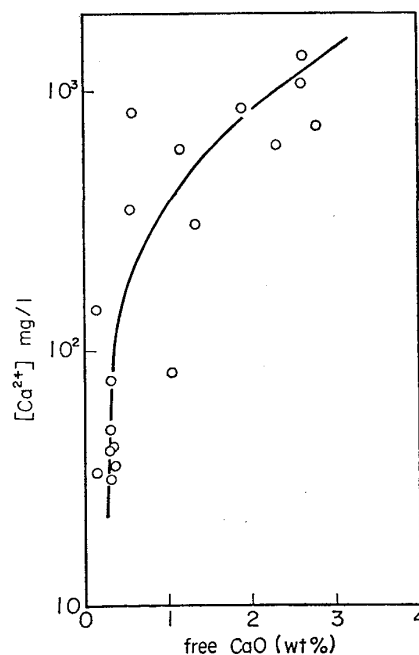


図 3 転炉スラグ中の free CaO 量と溶出 Ca²⁺ 量の関係²⁸⁾

うに、溶出Ca²⁺量はスラグ中の free CaO 濃度に依存していることがわかる。β-C₂S, C₃S, C₂F 各相も Ca²⁺を溶出するがこれらの溶出速度は小さく、水和反応により C-S-H (CaO-SiO₂-H₂O) ゲルが生成するものと考えられる。転炉スラグの CaO/SiO₂ 比と pH との関係²⁸⁾については、CaO/SiO₂ 比が高いほど、pH が高くなる傾向が認められる。pH と溶出 Ca²⁺ 量の間には密接な関係が認められ、これは、主に free CaO の水和反応による Ca(OH)₂ の電離によつて放出される OH⁻ 濃度の増加のためと考えられる。

転炉スラグは高炉スラグ、水砕スラグ (granulated slag) などと異なり水硬性はほとんどないといわれているが、その鉱物組成は C₂S が主体であるので水和反応により硬化することが期待される。転炉スラグ中の free CaO は水和反応により崩壊の原因となるが、粘土と配合することにより SiO₂, Al₂O₃ との水和物生成が起つて硬化し、転炉スラグ中の free CaO 濃度が高いほど、強度発現が認められている³⁰⁾。転炉スラグの水硬性に関する詳細な研究³¹⁾によると、Al₂O₃ の多いスラグの水硬性は大きくなるとの結果を得ている。

(高橋愛和*, 水渡英昭*)

3.3 転炉スラグの処理法

転炉スラグは一般に塩基度が高く、鉄、マンガンなどの有価金属を含み、スラグのなかでは硬くて強度も高いが、その反面風化して崩壊しやすい欠点がある。土木用材などに利用する場合は風化・崩壊の最大原因である free CaO を低減することが必要である。また転炉スラグ中にはかなりのりんが含まれているのでスラグ中の鉄、マンガンおよび石灰成分を製鉄原料として利用するためには脱りんが大きな課題である。このほかにも再資源化を意図した多くのプロセスが検討されているが、これらを総括的にまとめると図4のとおりである。

現行の製鋼プロセスにおいては、転炉工場で発生したスラグは多くの場合、鍋に受けて直接専用のヤードに運び、そこで冷却・凝固させる。大部分は徐冷されているが、最近処理およびハンドリング能力の向上の観点から、鉄板上での急冷³²⁾、水砕化³³⁾、回転ドラムによる急冷粒状化³⁴⁾が検討され、一部実用に供されている。これに対し積極的にスラグの改質をはかる研究開発も進められているが、その多くは熔融スラグの保有する顕熱を利用する意味からも融体での処理を前提としている。ここではこれらの改質処理に関する最近の研究について述べる。

一般に転炉製鋼では鋼種により吹錬条件、副原料の装入量などが異なるので、スラグの性状はさまざまである。成田ら³⁵⁾は吹止炭素量および塩基度の異なる転炉スラグについて主として free CaO の挙動を調査し、排出時にはその組成はきわめて不均一であるが、溶製鋼

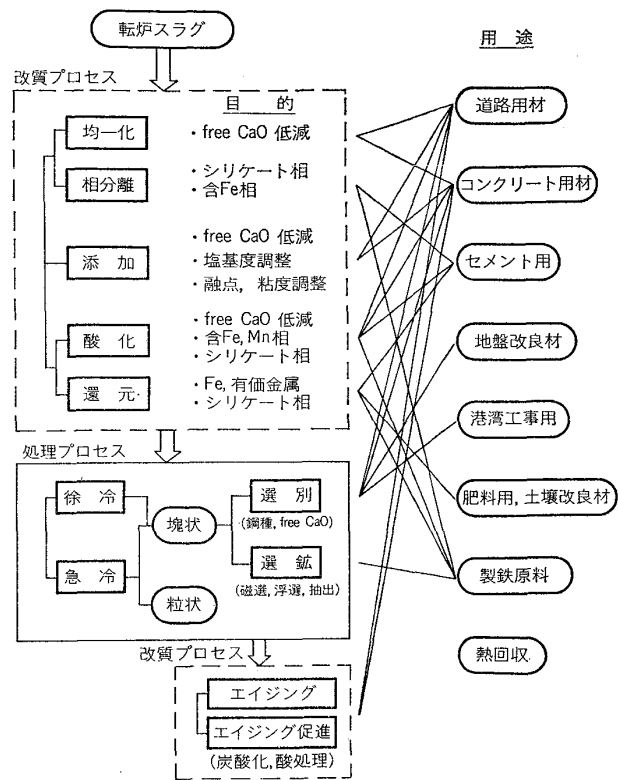


図4 転炉スラグの改質および処理プロセス

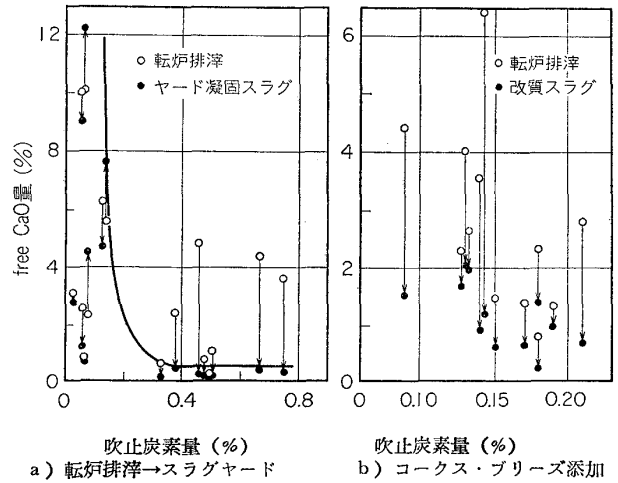


図5 均一化による free CaO の低減³⁵⁾³⁶⁾

種が中炭素および高炭素鋼の場合、鍋内でスラグ中に含まれる粒鉄中のCと FeO 成分との反応にともなう激しいボイリング現象のためにスラグの均一化が起り、free CaO およびその偏在が減少することを見出した。このような結果に基づき低炭素鋼溶製時のスラグに対しては、炭材としてコークス・ブリーズを約 1 kg/t-slag 以上添加してボイリングを発生させ、同時に高炉水砕スラグを添加することにより図5に示したように free CaO が低減することを認めた³⁶⁾。

一方、転炉スラグの凝固過程では CaO 相およびりんを含むシリケート相が優先的に晶出し、残液には鉄、

* 東北大学 選鉱製錬研究所

表 2 2層分離法による各成分の分離状況³⁷⁾

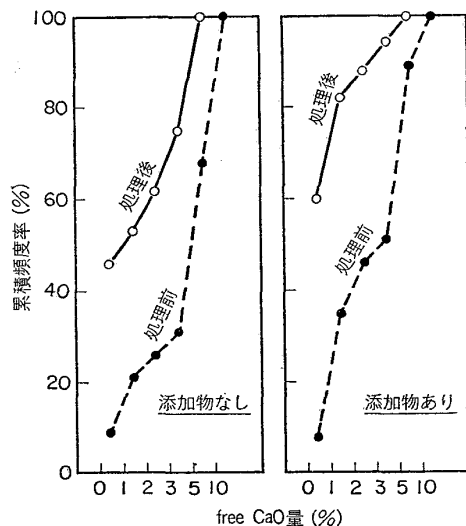
(wt %)

成分	T·Fe	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
スラグ							
供試スラグ	27.4	39.5	10.2	5.68	3.42	0.81	1.62
分離実験	上層	14.0	47.6	18.5	3.02	4.14	0.80
	下層	29.2	34.9	7.1	5.89	5.59	1.31
							3.14 0.96

マンガンなどが濃縮することが知られている。尾野ら³⁷⁾はこれらの相の比重差を利用し、りんを分離することを試みた。すなわちスラグを約 1600°C で溶解したのち約 2.5°C/h の速度で冷却・凝固させると、表 2 に示したように上層と下層に分かれ、P₂O₅ は上層に富化することを認めた。さらに熔融スラグを 5 t の鋼製鋳型内に注入凝固させても P₂O₅ を分離できることを示した。この P₂O₅ の分離性はスラグ組成および冷却条件によつて左右され、処理開始温度が液相線に、また処理終了温度が晶出終了温度に近いほど良好であり、これらは酸素吹込みや溶剤添加などの改質により制御できると述べている。

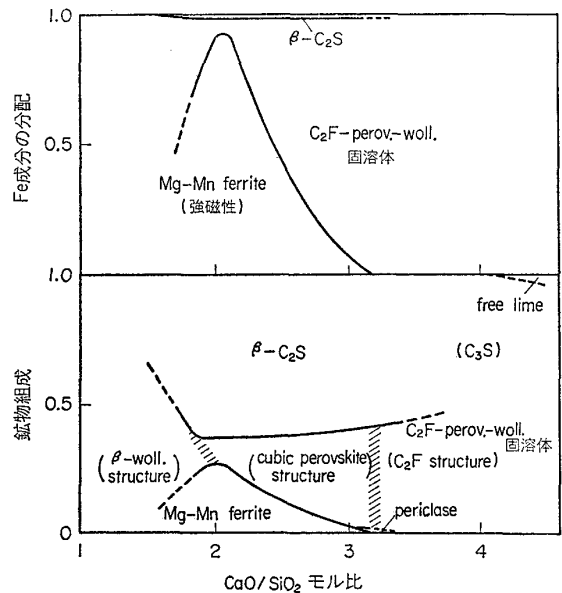
転炉スラグを積極的に改質するためには成分調整を行う必要があり、一般にはけい砂のような酸性化合物や高炉スラグなどが添加されている。これにより free CaO の低減ばかりでなく、スラグの融点や粘度も低下するので、融体状態における酸化や還元処理には必ず併用される。

酸化処理はすでに 1969 年に ATH において容量 35 ~ 40 t のスラグ鍋に重油 (最大 800 kg/h)、酸素 (2000 Nm³/h) および圧縮空気 (300 Nm³/h) を吹込む設備を設置し、試験を行つている³⁸⁾。図 6 は処理前後の free CaO、また表 3 は鉱物相の変化を示したものであり、酸化処理により free CaO は著しく低減する。なおこの場合少量のけい酸塩やりん酸塩を同時添加すると効果的であるといわれている。なおこの装置は、加熱はもちろんのこと還元剤の添加による転炉スラグの還元処理も行

図 6 酸化処理による free CaO の低減³⁸⁾表 3 酸化処理による鉱物相の変化³⁸⁾

鉱物相	処理前の分布 (wt%)	処理後の分布 (wt%)
C ₃ S	0~6	0~1
C ₂ S	38~55	38~68
f	24~42	1~31
C ₂ F	7~17	20~50
free CaO	<0.1~22	<0.1~11

C₃S : Tricalcium silicate
C₂S : Dicalcium silicate
f : Wüstite
C₂F : Calcium ferrite

図 7 塩基度調整、酸化処理による強磁性 Mg-Mn ferrite の晶出³⁹⁾

うこともでき、また高炉スラグの処理にも適用できるといわれている。

井上ら³⁹⁾によると、通常の転炉スラグ組成の場合には、約 10% までの free CaO であれば酸化処理だけでこれを消滅させることができる。これは wüstite 中における CaO の固溶度は高々 30 mol% にすぎないが、スラグの酸化により wüstite が ferrite (C₂F) 相になり、結合する CaO 量が増加するためである。さらに SiO₂ 添加により CaO/SiO₂ 比を変えて酸化処理をおこない、図 7 に示したように CaO/SiO₂ 比が小さくなると強磁性の Mg-Mn ferrite 相が晶出し、CaO/SiO₂ (モル比) が約 2 でその量は最大となり、スラグ中の鉄分の 95% がこの相に分配され

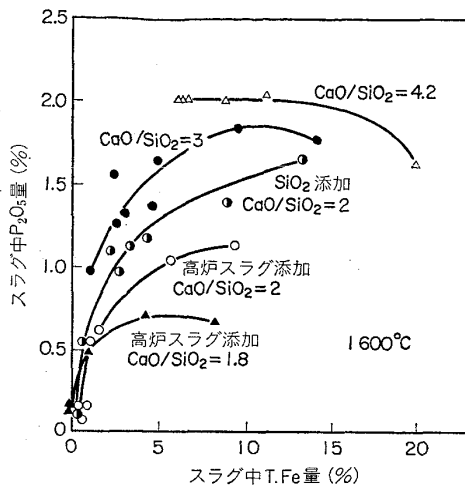


図 8 スラグ中の FeO および P₂O₅ の還元挙動⁴¹⁾

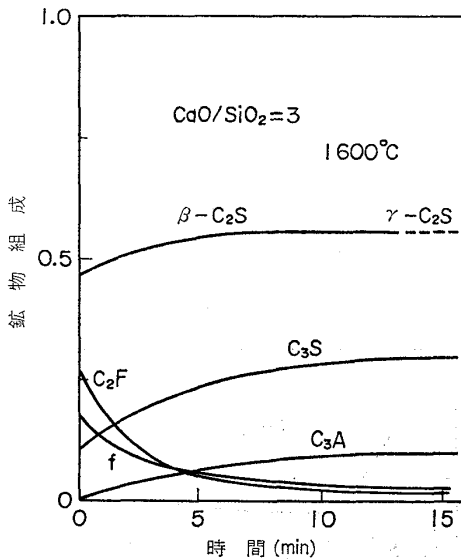


図 9 還元処理による鉱物組成の変化の 1 例⁴¹⁾

る。この場合りんはその大部分が初晶の C₂S 相に分配されるので、改質スラグを粉砕・磁選することにより、P の少ない鉄、マンガン成分を回収することができる。

転炉スラグ中の有価金属を回収する場合、エネルギー的に還元法、とくに熔融処理法が有利であり、種々検討されている。還元剤としては一般に炭素が使用され、その還元挙動はたとえば図 8 のように FeO が優先的に還元し、T. Fe 3~5% 以下になると P₂O₅ の還元が急速に進行する⁴⁰⁾⁴¹⁾。還元にとまらぬ鉱物相の変化の 1 例を示すと図 9 のとおりであり、C₂F および wüstite 相 (f) が消滅し、C₃S、C₂S および C₃A (Calcium aluminat) が増加する⁴¹⁾。また P₂O₅ の還元が進むと、β-C₂S から γ-C₂S への変態が起こる。

還元法の場合にはスラグと金属との分離そのものは比較的容易であるが、この場合りんは金属相に優先的に移行する。したがってこれを製鉄原料とするためには、製鋼段階において脱りん処理を強化 (たとえば高りん銑

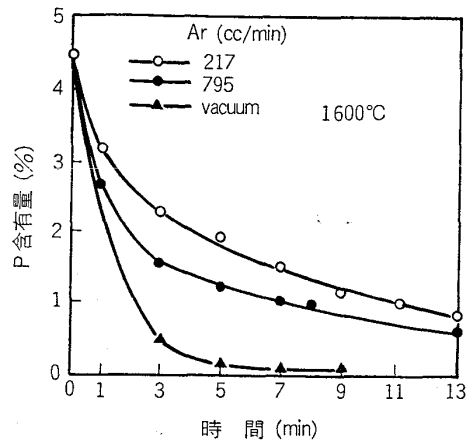


図 10 Fe-Si-P 合金 (Si 28.8, P 4.45%, C 0.103%) の気化脱りん挙動⁴⁰⁾

操業) する必要がある。塩見ら⁴⁰⁾は溶鉄中でけい素がりの活量を上げることから、Fe-Si-P 合金を Ar 気流中および真空中でレビテーション溶解し、図 10 に示したようにりんの気化分離が可能であることを示した。したがって転炉スラグを炭素還元して得た含りん銑鉄にけい素を添加し、流滴処理などをおこなえば比較的短時間の処理でフェロシリコンおよび高純度のりんとして分離回収することができるであろう。すずについても同様のことが考えられる⁴²⁾。

久保寺ら⁴³⁾⁴⁴⁾は転炉スラグを還元して得たスラグをセメント原料として利用する一方、メタル中の希有な有価金属の回収法を検討し図 11 のようなプロセスを提案している。還元されたメタルは酸性取鍋内で酸化精錬し、チタンおよびけい素などを酸化してスラグとして回収したのち、さらにマンガンおよびバナジウムを酸化する。このマンガン、バナジウムを含むスラグからはアルカリばい焼後、湿式処理により、マンガン鉱石と付加価値の高い V₂O₅ とを回収する。また残った金属は高りん銑製鋼法により製錬し、りんはトーマス肥料とし、転炉スラグの完全利用をはかることができると述べている。

このほか固体スラグから酸を用いて湿式法によりりんを抽出する試み⁴⁵⁾や、熱利用の観点から熔融スラグによる焼結鉱のスラグボンドの形成⁴⁶⁾についての検討も注目される。

以上に述べた方法はいずれも基礎的な研究段階であり、今後そのプロセス化が大きな課題であるが、資源エネルギーの有効利用の面からも早急に実用化をはかる必要がある。(成田貴一*, 尾上俊雄*)

3.4 転炉スラグの利用

3.4.1 セメント

転炉スラグは時に free CaO を含むため崩壊することはあるが、2CaO·SiO₂ を主成分として含み、元来水硬

* (株)神戸製鋼所 中央研究所

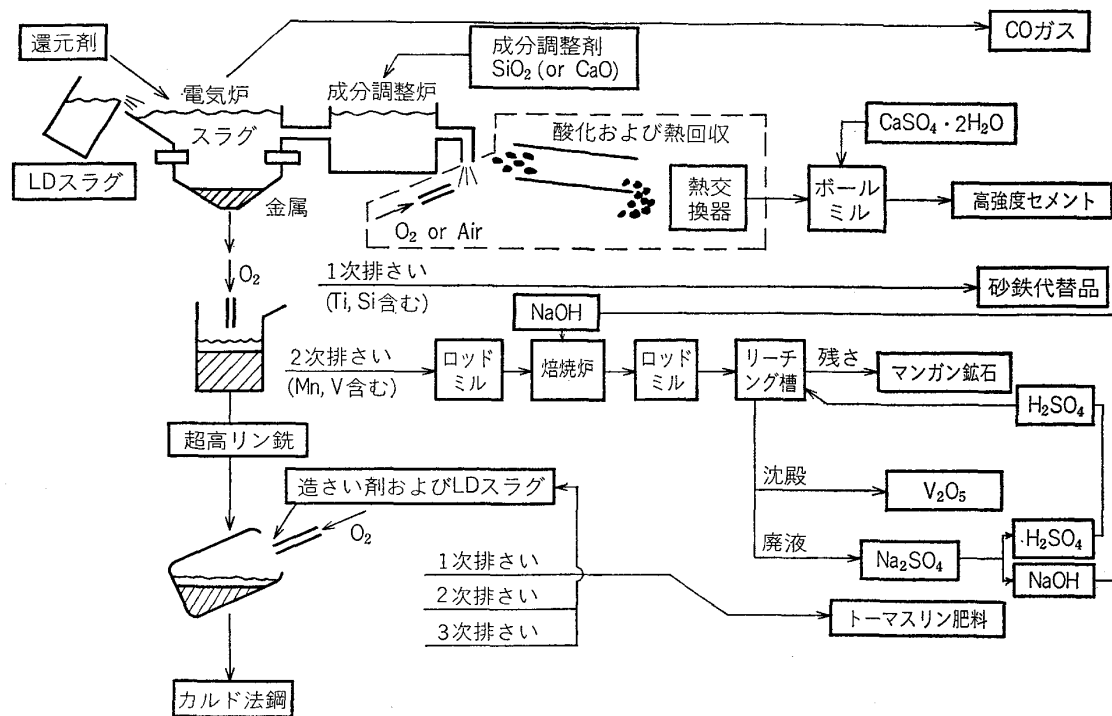


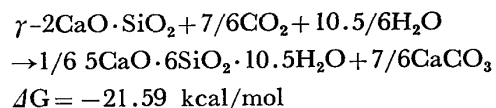
図11 転炉スラッグの完全利用プロセス⁴⁴⁾

性をもつ高温型となつているのに、成分的には反応性を抑える P_2O_5 によつて安定化されているため、微粉碎してもセメントとしての作用は微弱である。また、かなり MgO を含み、水熱促進処理をすればこれが崩壊の一原因ともなる⁴⁷⁾。

しかし転炉スラッグは高炉スラッグより CaO 量は高く Al_2O_3/SiO_2 比は低いので、両者を組合せ石灰石を加え焼成するとポルトランド類似のセメントクリンカーが得られる。転炉スラッグは鉄分を多く含むため $2CaO \cdot Fe_2O_3 - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 系固溶体含有量の多いフェライトセメントとなる⁴⁸⁾。マンガンは主として3価となりフェライト中に固溶し水和時の反応性は $Al > Mn > Fe$ の順となる。普通のポルトランドセメントの Al_2O_3 が、分子量が大きく不活性な Fe_2O_3 で置換されるため強度は幾分下がるが化学的耐久性は高くなる。したがつて、この種の耐硫酸塩セメントがパキスタン以西の中東の海港、内陸の砂漠の工事などに賞用され輸出が伸びている。なおフェライトセメントは焼成時に吸熱量の大きな石灰石配合量を減らせるので燃料は約半減し、キルンキャパシティーは2倍近く高めることができる。計算に必要な転炉スラッグ構成化合物の生成熱- ΔH (kcal/mol)を示すと、 $3CaO \cdot P_2O_5$ 988.9, $2CaO \cdot SiO_2$ 551.74, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 1211, $2CaO \cdot Fe_2O_3$ 507.7, $CaO \cdot TiO_2$ 396.9, Fe_3O_4 267.9, FeO 63.7, MgO 143.84 であるが、実際は前2者、フェライト間、 $CaO-MnO$, $FeO-MgO$ 等の間に固溶体ができるので、典型的な転炉スラッグの生成熱は2554 kcal/kg 程度となる。

次に転炉スラッグは幾分工程熱はふえても有効成分の再利用は好ましいことで、炭素で鉄とりんを還元し得られた合金にけい素を加えフェロシリコンと気化りんとして回収する方法が研究されているが⁴⁹⁾、スラッグはかなりセメントに近い組成をとると考えられる。

先に述べたように、熔融転炉スラッグにコークスを加え電気炉で通電すると鉄、りん、マンガン、チタニウム、バナジウムが還元され、マグネシウムも1部還元揮発して減少し、 $3CaO \cdot SiO_2$ 固溶体であるエーライトを主成分とする速硬高強度な理想的なセメントが得られる⁴⁸⁾。ただしカーバイドを含むので、高温下で空気酸化させる必要がある。このセメントはアルミネートを含まないため水セメント比を著しく低くとれることもあり超早強セメントをはるかにしのぐ性能をもち、C種高炉セメントのように多量の高炉水砕スラッグを配合しても普通ポルトランドセメント程度の強度を与える。図12にこれを示した。転炉スラッグは前記のように崩壊性をもつものがあり、水硬性も微弱であるが、炭酸ガスあるいはこれを含みしかも水蒸気と廢熱の利用できる排気ガスを作用させると、炭酸化反応と水和反応が進み著しく強度の高い材料を得ることができる⁵¹⁾。次に示すように水硬性を持たない $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ も炭酸化反応は容易に進む。



(近藤連一)

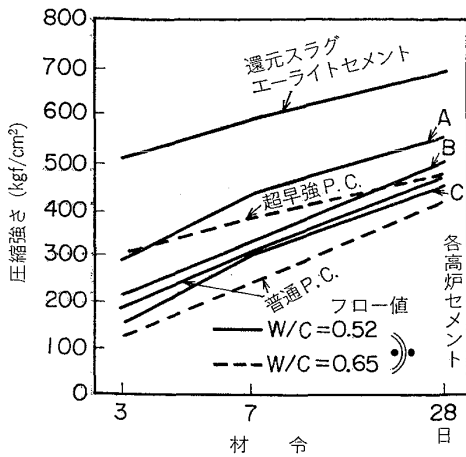


図12 転炉スラグ還元エーライトセメントとその高炉セメントおよびポルトランドセメントの強度比較

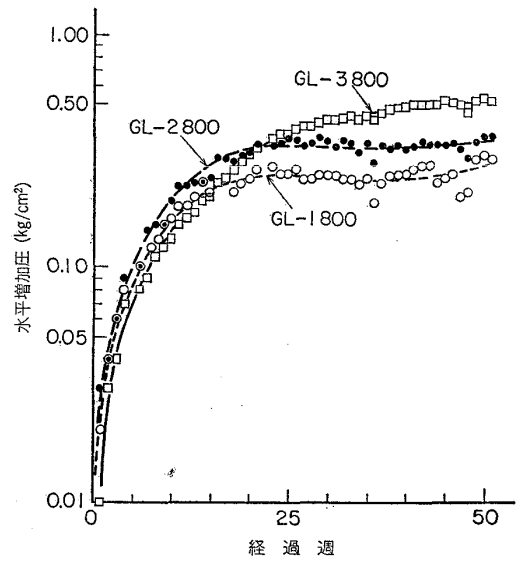


図14 水平土圧の経時変化

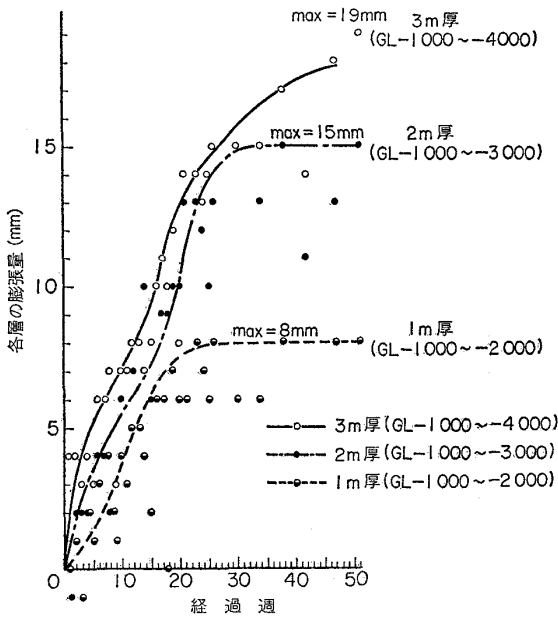


図13 層厚別膨張量

3.4.2 土地造成用材としての性状

転炉スラグは、現在発生量の50%以上が製鉄所構内・構外の土地造成に使用されているが、土地造成時の性状調査に関する報告は少ない。土地造成用材として使用する際には、転炉スラグに特有の現象として膨張による地盤隆起および硬化が生ずることがある。これらについてその調査結果^{49) 50)}から次のような結論が得られている。

(1) 膨張隆起

転炉スラグの膨張は、転炉スラグ鉱物層中の未溶解石灰、晶出石灰が水和し膨張に寄与されるものと考えられている。膨張は、図13に示すように約30週でそのほとんどが起き(全膨張量の90%以上)その後は、約1

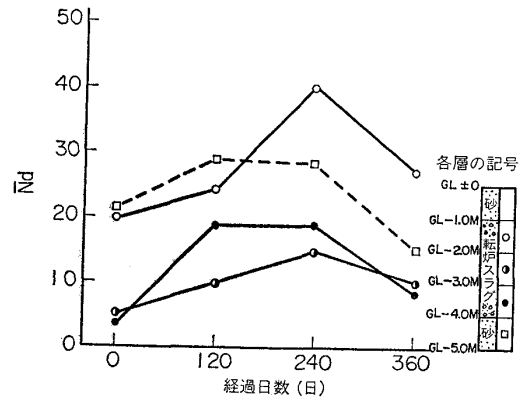


図15 各層 Nd 平均の経時変化
(備考) Nd: 先端に円錐をつけたロッドをハンマーの衝撃により打ち込む打撃回数をさす、地盤の硬さを測定する。(動的円錐貫入試験)

ヶ月にわたりゆるやかに膨張が続く。

全膨張率は、0.7~1.5% (造成層厚当たり) 程度であり、層厚別に比較すると、層厚が増すにつれて膨張率は低下する。たとえば、層厚3mの造成地での各層の膨張率は次のようであった。

上層(GL-1m)~GL-2.0mの膨張率(γ)=0.5~1.7%
 上層()~GL-3.0m " =0.45~1.15%
 上層()~GL-4.0m " =0.33~0.93%
 これは、層厚が増すにしたがって、スラグ上載圧が増すためと推定される。

また、膨張による(水平)土圧の増加は、図14に示すように約30週目まで上昇し続け、その後は横ばいとなる。

この点から見ても土圧の増加は、転炉スラグの膨張と密接な関係があると思われる。

(2) 硬化特性

転炉スラグの硬化は、その含有するメタル同士の結合および、カルシウムシリケートの固結によるものと考え

られている。

硬化は土地造成直後より始まり、図 15 に示されるように 240 日 (34 週) 頃最高に達した後、低下し始め、1 年後には初期の値よりもやや高い程度の所で落ち着く。

最も硬化の顕著な所は、土地造成地内滞留水付近 (GL -1.5 ~ -2.0 m) である。

また、3.0 m の層厚のスラグ造成地で 1 年経過した所での PC 杭、鋼管杭の打設は、困難を伴うものではなかった。

以上の結果より、約 1 年経過した転炉スラグ造成地の使用は、なんら問題ないと思われる。(大竹康元*)

3.4.3 地盤改良

わが国は世界でも地盤条件の悪い国の一つであり、したがって各種各様の地盤改良工法が研究開発されかつ実用化されて来ている。このうちもつとも代表的なものはサンドドレーン工法とサンドコンパクションパイル (コンポーザ) 工法である。前者は軟弱粘性土中に砂柱を造成しそのドレーン効果と載荷重によつて地盤を圧密させ安定性をはかる工法である。後者は軟弱粘土中あるいはゆるい砂の軟弱地盤中に直径の大きなよく締まつた砂杭を圧入し、粘性土にあつては複合地盤効果、砂質土にあつては地震時の液状化防止等の効果をねらつた工法である。

これらの工法で用いる材料は今まで砂あるいは砂利が用いられて来たが、高炉水砕スラグおよび転炉スラグは天然材料に対し、透水性とその物理的性状から優れた剪断抵抗性を持ち、実際の工事にも使用され十分に適応性をもつた材料と判断される⁵¹⁾。また最近注目されている工法として生石灰 (あるいはセメント) を軟弱地盤中の原位置で攪拌混合し、脱水作用と固結作用 (Pozzolan 反応) を利用した深層混合処理工法があり、生石灰の代替に CaO の多い転炉スラグを利用する研究開発が進められている⁵²⁾。軟弱地盤の表層 1~3 m の安定処理には、潜在水硬性をもつ高炉水砕スラグに石灰などのアルカリ刺激剤を添加したものをヘドロと混練固化する方法が効果的であるといわれているが⁵¹⁾、場所や条件によつては転炉スラグを利用することも考えられよう。

転炉スラグは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相のほかに CaO/SiO_2 の高い場合には $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相や free CaO 相など水硬性を持った鉱物相を含有している。宮崎ら⁵²⁾ は転炉スラグの free CaO に着目し、石灰による深層混合処理工法への応用を報告している。神戸造成地粘土に 25wt% 硬化材として 4.76 mm 以下の転炉スラグを使用した場合、1 軸強度は転炉スラグ中の free CaO の量に影響され、free CaO 8wt% 以上で $3.0 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の強度を示すことを見出している。通常の転炉スラグの free CaO は

変動が多く 3wt% ぐらいのものが多いので free CaO を 10wt% 以上に富化するよう改質することによつて有望な硬化材として利用できるとしている。

横幕ら⁵³⁾ の研究によれば free CaO の少ない (0.3wt%) 転炉スラグを 0.25 mm 以下に粉砕し $1.5 \text{ t}/\text{cm}^2$ の成形圧力で 13 mm ϕ の円柱状に成形した試料を 200°C および 150°C で 3 h オートクレーブ処理したものは、同じ条件の高炉水砕スラグを用いた試料ではそれぞれ $330 \text{ kg}/\text{cm}^2$, $60 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の 1 軸強度を示したのに対して 470, $420 \text{ kg}/\text{cm}^2$ を示し、とくに 150°C の低温での差が著しく、転炉スラグも高炉水砕スラグを著しく上回る潜在水硬性を有することが判明した。これに対し free CaO が 3 wt% 以上含まれる転炉スラグをオートクレーブ処理すると膨張崩壊して強度発現を示さなかつた。水中養生においても free CaO を 3% 以上含む転炉スラグは水和反応による膨張により硬化は期待できないが (粒度 $< 1.68 \text{ mm}$)、十分エージングすれば 11 wt% の free CaO を有する転炉スラグにおいても養生期間とともに 1 軸強度を増加させ、84 日で $150 \text{ kg}/\text{cm}^2$ と予想以上に高い強度が得られる試料もあつた。

オートクレーブあるいは水中養生においても 1 軸強度の発現は試料の粒度や成形圧力によつて大きく影響されるものの、本質的には $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相を中心とする鉱物相が水和反応を起こした結果硬化するためであり、転炉スラグが潜在水硬性を有することにほかならない。また前述のごとく free CaO を多量含む転炉スラグにおいても十分にエージングを施すか、もしくは水和反応に際して添加物を加えることにより初期の free CaO の水和による体積膨張を抑制することで硬化につながることは大変興味深い現象といえよう。

今後転炉スラグを地盤改良剤として活用してゆくためには硬くて重いという物性、 CaO/SiO_2 が高い物質という特徴のほかに、潜在水硬性を考慮した用途の開発が望まれ、高炉水砕スラグでは前述のサンドドレーン、サンドコンパクション工法に水硬性の機能を合わせ持つたスラグパイル工法が開発されているが、転炉スラグにおいてもこのような用途の開発が示唆される。転炉スラグの利用の研究開発にあつては、資源活用や技術的アセスメントの見地から、転炉スラグの動向に注目しつつより広い共同試験の実施が望まれる。(高橋愛和)

4. 結 言

本稿の記述をまつまでもなく、スラグは製鉄体系内の廃棄物ではなく貴重な有用資源であることは間違いのない。元来は鉄製造なり製鋼なりに伴い、冶金的理由によつて生成するものであるが、基本組成においておのおの差があるとはいえ、有用な成分を多量含むとともに鉄鋼生産量にほぼ比例して発生量も極めて多い。当然、これは製鉄体系のなかで 1 部循環使用されるが、残部は鉄

* 住友金属工業(株) 本社利材部

鋼業のみでなく広く民生用、関連産業用に活用されなければならない。しかし、これはいうはやすく、いわゆるクローズドシステム化には幾多困難な問題がある。それは単に工学的、技術的な問題のみでなく、産業構造なり社会活動なりにかかわる問題を内包していることは、これまでに述べられた各項目にみられるとおりである。このような視点に立つて、スラグの再資源化が着実に進むことが望まれるし、またそれは製鉄に従事する研究者、技術者の社会的責務でもある。

なお、ここで付言しておきたいのは、本稿が高炉スラグと転炉スラグに限定されていることである。極めて残念ながら、アーク炉スラグとかその他2次精錬を含む多様なスラグについてはとりあえず割愛されている。それは編集母体である標記部会の研究対象が、活動期限の理由もあつて、当面高炉と転炉のスラグに絞られたことにもよるが、将来は何らかの形で補足資料がまとめられることが望ましい。

おわりに、前の2つの章で重点的に指摘されたスラグ再利用の学術的基盤について考えておきたい。すなわち、スラグ再資源化技術の開発に欠くことのできない学問的背景のイメージはほぼ明らかにされている。要は、そのアプローチの方法であり、製鉄の枠内のみでなく広く需要側も含めた研究協力体制の下に進まねばならないであろう。省資源、省エネルギーが強調されて久しいが、スラグ処理のような極めて現実的な課題に対処するには、確固たる学術的基盤に立つてその再利用技術が完成することを期待してやまない。(松下幸雄)

本稿脱稿後、近藤連一教授は不幸にして逝去された。謹んでご冥福を祈る。(松下幸雄)

文 献

- 1) 岸高 寿: 鉄鋼業におけるスラグの発生とその利用について、第43回西山記念技術講座(1977), p. 45
- 2) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡脊 卓松尾 享, 川見 明: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1801
- 3) 片山裕之, 稲富 実, 梶岡博幸, 山本里見, 田中英夫: 鉄と鋼, 62(1976), A17
- 4) "Phase Diagrams for Ceramists" ed. by E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE, (1964), p. 204 [The American Ceramic Society]
- 5) W. C. ALLEN and R. B. SNOW: J. Amer. Ceram. Soc., 38(1955), p. 264.
- 6) H. L. BISHOP, Jr. N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, (1958), p. 185.
- 7) G. TRÖMEL and E. GÖRL: Arch. Eisenhüttenw., (1963), p. 595
- 8) E. GÖRL, F. OETERS, and R. SCHEEL: *ibid.*, 37(1966), p. 441.
- 9) E.-J. DREWES and M. OLETTE: *ibid.*, 38(1967) p. 163.
- 10) E. GÖRL, R. KLAGES, R. SCHEEL, and G. TRÖMEL: *ibid.*, 40(1969), p. 959.
- 11) G. TRÖMEL, K. KOCH, W. FIX, and N. GROSSKURTH: *ibid.*, 40(1969), p. 969.
- 12) G. TRÖMEL, W. FIX, and K. KOCH: *ibid.*, 38(1967), p. 177.
- 13) G. TRÖMEL, N. GROSSKURTH, K. KOCH, and W. FIX: *ibid.*, 41(1970), p. 613.
- 14) G. TRÖMEL, K. KOCH, W. FIX, and D. AMELING: *ibid.*, 45(1974), p. 671.
- 15) 沢村義道, 田中信也, 中江保男: 九州鉱山学会誌 36(1968), p. 187
- 16) 水渡英昭, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1252
- 17) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: *ibid.*, 64(1978) p. 1558
- 18) 水渡英昭, 横幕豊一, 林田由美子, 高橋愛知: *ibid.*, 63(1977), p. 2316
- 19) 高石昭吾, 小舞忠信, 水上義正, 玉井純治: *ibid.*, 62(1976), S 118
- 20) ASTM C151-71 Autoclave expansion of port-land cement
- 21) 横幕豊一, 水渡英昭, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63(1977), S 418
- 22) 新井田有文, 大河平和男, 田中 新: *ibid.*, 63(1977), S 417
- 23) 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委-8756, 昭和43年5月
- 24) H. WITZER and W. FIX: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), p. 791.
- 25) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 日本金属学会講演概要集 (1977), p. 150
- 26) 宮沢 清, 雨宮 正: セメント技術年報, 9(1951), p. 74
- 27) 環境庁告示第13号, JIS K0102 35
- 28) 横幕豊一, 水渡英昭, 高橋愛知: 未発表
- 29) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 学振第19委員会第3分科会, 19委-10014, 昭和52年5月
- 30) 宮崎良彦, 山田晃稔, 遠山俊一: 日本鉱業会, 昭和51年度合同秋季大会 分科研究会, p. 1
- 31) 坪井龍明, 君島健之, 小出儀治: セメント技術年報(1974), p. 98
- 32) 新日本製鉄・大分: 日本鉄鋼協会・共同研究会・製鋼部会提出資料 (1977. 11)
- 33) 新日本製鉄: 同上 (1976. 3)
- 34) 成松陽明, 水上義正, 花井健夫, 中島敏洋, 美浦義明: 鉄と鋼, 64(1978) 11, S 605
- 35) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔, 山田晃稔, 遠山俊一: 鉄と鋼, 63(1977) 4, S 64
- 36) 神戸製鋼所: 日本鉄鋼協会・共同研究会・製鋼部会提出資料 (1977. 11)
- 37) 尾野 均, 稲垣 彰, 榎井為則, 満尾利晴, 合田

- 進: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 601~603
- 38) K. GRADE and H. MAAS: Stahl u. Eisen, 94 (1974), p. 234.
- 39) 井上勝彦, 池田 孜, 中村 健: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 177
- 40) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1520
- 41) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 178
- 42) 塩見純雄, 佐野信雄, 前田正史, 松下幸雄: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 715
- 43) 久保寺正二, 小山達夫, 安藤 遼, 近藤連一: 鉄と鋼, 64 (1978) 4, S 179
- 44) 久保寺正二, 小山達夫, 安藤 遼: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 600
- 45) 塩見純雄, 松崎忠男, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 66
- 46) 三宅貴久, 館 充, 大蔵明光: 鉄と鋼, 64 (1978) 11, S 492
- 47) 文献 1) にその他数件の資料が含まれている.
- 48) R. KONDO, M. DAIMON, S. GOTO, A. NAKAMURA, and T. KOBAYASHI: Proc., 5th Mineral Waste Utilization Symposium, Bur. Mines and IITRI, Chicago (1976, 4. 13~14 pp. 406, 329~340.
- 49) 転炉滓の埋立用材としての性状試験: 住友金属, 29 (1977) 2, p.24
- 50) 転炉スラグによる土地造成時の経時変化に関する試験: 日本鉄鋼連盟土地造成用材小委員会報告書 (1978年7月)
- 51) 日本鉄鋼連盟: 鉄鋼のスラグ, (1974), p. 42
- 52) 宮崎良彦, 山田晃稔, 遠山俊一: 日本鉱業会, 昭和51年度合同秋季大会資料 G-3, (1976)
- 53) 横幕豊一, ほか: 未発表