

論 文

UDC 669.184.235.8 : 536.425

オートクレーブ試験における転炉スラグの水和挙動について*

岡本 晃**・二村 英治**・川村 和郎***

Hydration Behavior of LD Slag at Autoclave Test

Akira OKAMOTO, Eiji FUTAMURA, and Kazuo KAWAMURA

Synopsis:

An investigation was made of hydration behavior of LD slag in autoclave test for evaluating expansion potential of it. The results obtained are as follows:

(1) Hydration degree of LD slag by autoclave test was expressed by the following empirical formula for generally used conditions.

$$W=0.02 p^{0.63} t^{0.34} d^{-0.47} f^{0.70}$$

W : hydration degree (%) p : steam pressure (kg/cm²)

t : treatment time (h) d : mean particle size (mm)

f : free lime content (%)

(2) Hydrating mineral phases of slag and hydrates were not dependent upon the autoclave test condition. Hydration of LD slag was caused substantially by lime solid solution and unassimilated lime. In some cases, disintegration, though a little in quantity, caused by unassimilated magnesia was observed. Reaction products consisted mainly of Ca(OH)₂ and also of CaCO₃ and Mg(OH)₂.

(3) Evaluation of expansion potential of LD slag in autoclave was able to be made under any condition tested in this experiment. The most effective test condition was selected to have sufficient amounts of hydration and easy operation. Differences in expansion potential of LD slags could be determined by any of three measurements: volume expansion measurement using block specimen briquetted, disintegration measurement, and weight increase measurement.

1. 緒 言

転炉スラグには大気中で風化膨張する性質のあることはよく知られており、これが転炉スラグの有効利用を阻害する主な原因となつている。このため風化膨張の機構についての研究^{1)~4)}や風化膨張しないように改質する研究⁵⁾などが行われている。転炉スラグの膨張性の直接的な測定法としては、水和による形状変化を測定する方法が一般的に採用されており、その方法としてはオートクレーブ (AC) 試験法⁶⁾⁷⁾、温水 CBR 吸水膨張試験法⁶⁾、ペンシルベニア水蒸気処理法⁶⁾などの促進法と室温 CBR 吸水膨張試験法⁶⁾、Free Swell Test 法⁸⁾、室内長期放置法などの長期試験法がある。長期試験法はスラグを実際に使用した場合の膨張量に近似した測定値を得ることができると考えられるが、試験に数ヶ月ないし1年またはそれ以上の長期間を要する難点がある。このため

一般的には短時間に測定が行える AC 試験法が用いられている。NSA (National Slag Association) では上記の主な試験法の比較検討を行い、AC 試験法が迅速で最も再現性がよいと報告している⁶⁾。AC 試験法は供試体を AC 中で水熱処理する方法で、測定法は大別すると膨張量測定法⁵⁾⁶⁾、粉化率測定法⁷⁾、重量増加率測定法にわけられる。AC 試験条件としては耐火物の遊離 CaO ($f \cdot \text{CaO}$) および遊離 MgO ($f \cdot \text{MgO}$) による消化に対する JIS の試験法¹⁰⁾ やポルトランドセメントの $f \cdot \text{CaO}$ および $f \cdot \text{MgO}$ による膨張に対する ASTM の試験¹¹⁾ 法などがあるが、転炉スラグに対しては ASTM の条件、蒸気圧力 295 ± 10 psi (≈ 21 kg/cm²)、処理時間 3 h (AC 条件は 21 kg/cm² \times 3 h というように略記する) が準用されることが多い²⁾³⁾。しかし転炉スラグはポルトランドセメントや耐火物と構成鉱物が異なり、しかも AC 試験条件の転炉スラグの水和挙動に対する影響が明らか

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 2 月 26 日受付 (Received Feb. 26, 1979)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

にされていないので、上記の試験条件が適当であるかどうかかわからない。このため転炉スラグの適切な AC 試験条件を選定するための基礎的研究として、AC 試験条件が転炉スラグの水和挙動、つまり水和量、鉱物相の水和性および水和物に与える影響を調べ、また各種測定法の比較を行った。

2. 実験方法

2.1 供試料

実験に供した転炉スラグ (畑スラグ) などの化学成分を Table 1 に示すが、転炉スラグは畑から採取後長期間放置しておく、水和することが考えられたので、実験のつど採取するようにした。AC 試験条件と水和量の関係の測定には転炉スラグ LD-1~5 と高炉スラグ BF-1 試料粒度と水和量の関係の測定には LD-6~11、水和鉱物相と水和物の調査には LD-1~11、測定法の比較には LD-12、改質転炉スラグ LD'-1, 2, BF-2, 天然砂 NS-1, 2 を用いた。転炉スラグの成分はかなりの範囲にばらついており、おおむね現状の転炉スラグの範囲をカバーしている。なお *f*-CaO の分析はトリブロムフェノール抽出法¹²⁾で行った。

2.2 オートクレーブ試験方法

実験に用いた AC は内容積 30 l、ヒーター 20 kW の外部加熱方式のものである。蒸気圧力は釜内に挿入した温度計 (CA) によつて自動調節した。蒸気圧力は空気抜きをせず、しかもゲージ圧で示したので、実際の蒸気圧力は 10 kg/cm² の場合で 0.6 kg/cm²、20 kg/cm² の場合で 0.7 kg/cm² 低い。AC の昇圧、降圧の時間はそ

れぞれ 1 h、2 h とした。水和量と粉化率は、粒度 $d_1 \sim d_2$ ($d_1 < d_2$) の試料 500 g をピーカーにいれて AC 処理し、測定した。水和量は重量増加率で、粉化率は $-d_1$ の重量割合で示した。

$$\text{水和量 (\%)} = 100(W_2 - W_1) / W_1 \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{粉化率 (\%)} = 100 W_3 / W_2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで W_1 は AC 試験前の、 W_2 は試験後の、 W_3 は試験後の $-d_1$ の乾燥重量を示す。体積膨張率の測定は次のようにして行つた。試料約 180 g を -0.5 mm に粒度調整したのち、水を 10% 加えて混練し、 $40 \text{ mm}\phi \times 50 \sim 55 \text{ mm}$ に成型圧 200 kg/cm^2 で成型した。乾燥しないようにしながら、16 h 以上養生し、体積測定 (体積 V_1) したのち、AC にかへ、処理後再び体積測定 (V_2) し、体積膨張率を求めた。

$$\text{体積膨張率 (\%)} = 100(V_2 - V_1) / V_1 \dots\dots\dots (3)$$

2.3 水和鉱物相および水和物の測定方法

水和鉱物相はスラグの研磨試料を AC 処理し、処理前後の鉱物組織を比較することによつて調べた。AC 処理した研磨面は白色の水和物が組織間にまたがったり、全面を覆つたりして、水和鉱物相の観察ができなかつたため、軽く再研磨して観察した。したがつてこの方法では鉱物相の表面に生成した水和物をみるのではなく、水和物を除去した跡をみるので、くぼみをつくる程度の水和がなければ識別できない。研磨試料の埋込剤は耐熱温度の点から、蒸気圧力 0.3 kg/cm^2 (温度 70°C) の場合は通常のエポキシ樹脂、 5 kg/cm^2 (温度 150°C) 以上の場合は金属 Al を使用した。

水和物の同定と定量は X線回折と DT-TGA により

Table 1. Chemical composition of samples (%).

		CaO	f-CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO/SiO ₂
LD slag	LD-1	34.6	1.66	11.4	28.4	7.3	11.3	4.8	0.7	1.7	3.04
	LD-2	47.4	7.16	12.6	15.8	5.2	13.0	5.6	1.0	1.8	3.76
	LD-3	45.0	8.40	9.3	20.8	10.1	8.5	4.8	0.7	1.9	4.59
	LD-4	48.2	2.92	11.8	19.4	9.7	4.0	4.3	0.6	1.9	4.08
	LD-5	42.6	9.00	8.4	23.7	5.7	9.8	5.2	0.6	1.8	5.07
	LD-6	41.6	5.92	10.7	18.7	11.0	9.2	6.3	1.1	2.3	3.89
	LD-7	45.1	6.20	12.6	14.0	8.2	7.8	7.2	1.7	2.9	3.58
	LD-8	37.0	4.20	8.7	25.5	11.1	9.0	6.0	1.3	1.9	4.25
	LD-9	33.5	3.08	9.4	25.2	10.3	10.0	6.8	0.9	2.2	3.56
	LD-10	41.6	4.32	11.7	18.3	9.8	7.8	6.5	1.2	2.1	3.56
	LD-11	42.3	8.36	10.5	20.1	4.8	10.8	6.2	0.8	2.4	4.03
	LD-12	38.2	3.60	10.2	21.6	14.2	7.9	5.3	1.1	1.7	3.75
LD slag	⁽¹⁾ LD'-1	36.9	0.43	17.7	15.7	15.2	5.8	6.5	2.3	2.3	2.08
	⁽²⁾ LD'-2	37.7	0.38	13.2	22.4	12.9	7.1	4.5	2.4	1.9	2.86
BF slag	BF-1	42.6	0.44	32.9	—	—	7.2	0.5	14.0	—	1.29
	BF-2	35.0	0.36	33.5	—	—	12.6	0.7	15.6	—	1.04
Natural sand	⁽³⁾ NS-1	3.5	—	78.1	—	1.9	1.0	1.2	13.3	—	—
	⁽⁴⁾ NS-2	2.0	—	88.1	—	0.7	0.5	1.5	6.9	—	—

(1) Sand added, O₂ blown into (2) Red mud added
 (3) Amaba, Chiba Prefecture (4) Yudama, Yamaguchi Prefecture

行つた。定量はTGAで測定される重量減少量を、DTAで同定される水和物に換算して行つた。

3. 実験結果

3.1 オートクレーブ試験条件と水和量

蒸気圧力を 3~45 kg/cm²、処理時間を 3~24 h に変えて水和量を測定したが、このうち時間 3 h の場合の圧力の影響を Fig. 1 に、圧力 30 kg/cm² の場合の時間の影響を Fig. 2 に示す。ほかの圧力と時間の場合も、ほぼ同様の傾向であつたので代表例とみなされる。水和量はスラグ間で大きな差を示し、*f*·CaO の多い LD-2, 3, 5 は水和量が大きく、*f*·CaO の少ない LD-1 は水和量が小さい。同一スラグについてみると、水和量は蒸気圧力および処理時間とともに対数プロット上で直線的に増加した。最大の水和量を示したのは LD-2 で、30 kg/cm² × 24 h の処理において、3.0% であつたが、これを CaO の水和とすると、9.3% の CaO が水和したことになり、LD-2 の *f*·CaO 量 (7.16%) を越えて水和したこととなる。転炉スラグの水和は複数の鉱物相の水和であるから、それらの水和性や水和速度の違いによつて、蒸気圧力や処理時間に対する水和量の曲線には屈曲点の現われることが予想された。しかし上記のようになり水和の進んだ状態に至るまで水和量は連続的に増加し、種々の鉱物相の水和が初めから並列的に進んでいるものと推測される。このように転炉スラグの相対的な水和量の比較は今回試験した範囲内のいずれの条件によつても行えるといえよう。

比較として試験した高炉スラグは転炉スラグとは異なつた水和挙動を示し、蒸気圧力と処理時間にかかわらず、0.3~0.5% の水和量であつた。これは BF-1 の *f*·CaO 量が 0.44% あることからわかるように、高炉

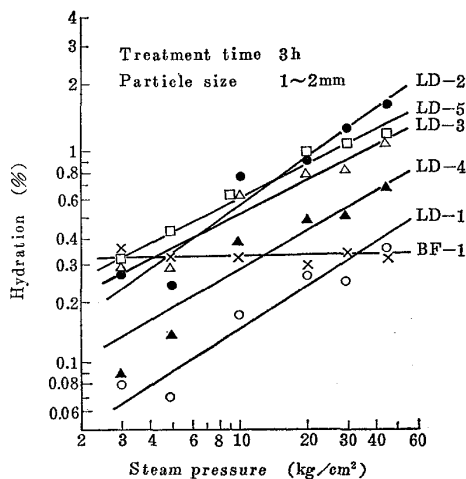


Fig. 1. Influence of steam pressure on hydration.

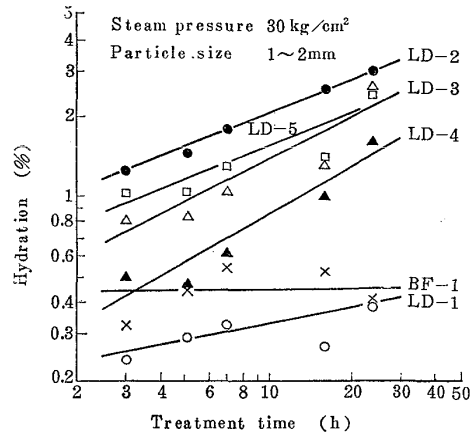


Fig. 2. Influence of treatment time on hydration.

スラグにも水和しやすい CaO 化合物が少量含まれており、これが、高炉スラグが多孔質であるため、初期に水和してしまうためではないかと考えられる。

試料粒度の影響は粒度が小さいほど比表面積が増加するので、水和量も増加するものと考えられる。試料粒度を -0.5, 0.5~1, 1~3, 3~5, 5~10, 10~25 mm とし、AC 試験をして水和量を測定した結果を Fig. 3 に示す。水和量は $1/d$ (d , 試料平均粒度, $(d_1+d_2)/2$) の増加とともに、つまり試料粒度が小さくなるとともに直線的に増大する。また水和量の小さいスラグのほうが、増加勾配が大きく、粒度が小さくなるにつれて水和量における差が小さくなつた。この増加勾配は水銀ポロシメータで測定したスラグ (粒度 5~10 mm) の開気孔量と相関が認められ、勾配の大きいスラグのほうが、開気孔量が少なかつた。このことから粒度が大きいと開気孔量の差が水和面積の差となつて水和量に影響するが、粒度が小さくなるにつれ開気孔量の水和面積に対する影響が小さくなり、水和量における差が減少するものと考えられ

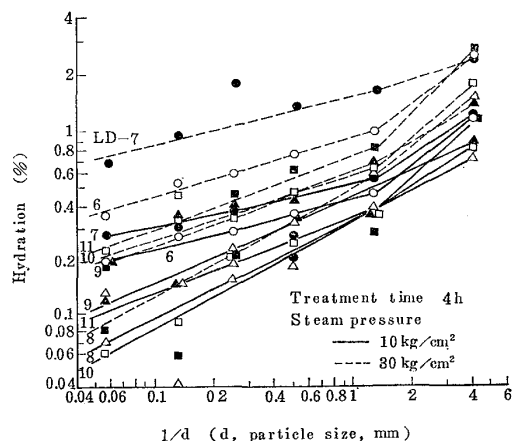


Fig. 3. Influence of particle size of supplied slag on hydration.

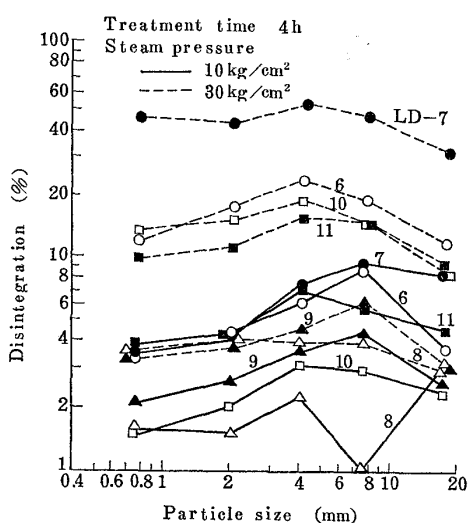


Fig. 4. Influence of particle size of supplied slag on disintegration.

る。なお $1/d=4$ つまり $d=0.25$ mm の値が直線からずれているが、これは -0.5 mm の平均粒度を単純に 0.25 mm としたことによるのであって、 -0.5 mm の平均粒度は実際はもつと小さかつたのであろう。

同時に測定した粉化率に対する試料粒度の影響を Fig. 4 に示すが、粉化率は粒度によつて異なつた値を示した。粉化率が最大となるのは、かなりのばらつきはあるが、粉化率の大きい場合には $3\sim 5$ mm、比較的小さい場合には $5\sim 10$ mm の粒度範囲においてである。したがつて粉化率によつて膨張性を表示する場合には、上記の試料粒度範囲において測定 of 感度は最大となる。

AC 処理による水和量は Fig. 1~3 から蒸気圧力、処理時間および試料粒度により影響を受けるが、さらにスラグの $f\cdot CaO$ 量が当然大きい影響を持つはずであり、水和量は次式で表わされる。

$$W = kpC_1tC_2dC_3fC_4 \dots \dots \dots (4)$$

W : 水和量 (%) p : 蒸気圧力 (kg/cm²)

t : 処理時間 (h) d : 試料平均粒度 (mm)

f : $f\cdot CaO$ (%) k, C_1, C_2, C_3, C_4 : 定数

今回行つた AC 実験結果 ($n=150$) の回帰分析により、(4) 式の定数を求め、次の実験式が得られた。

$$W = 0.02p^{0.63}t^{0.34}d^{-0.47}f^{0.70} \dots \dots \dots (5)$$

3.2 オートクレーブ試験条件と水和鉱物相および水和物

転炉スラグを構成する鉱物相についてはかなり多くの報告があり^{2)~4)13)14)}、またそれぞれの鉱物相の安定性についても論じられている^{1)~3)16)~18)}。それらによると膨張崩壊の主原因は $f\cdot CaO$ の水和によるものであり、ほかに $2CaO\cdot SiO_2$ (C_2S) 相や $2CaO\cdot Fe_2O_3$ (C_2F) 相の水

和も観察されている^{1)~3)}。MgO 系鉱物である (Mg, Fe) O (MW) 相と末さい化 MgO (R) 相は FeO などの固容量が増すと水和に対して安定となるとされている²⁾¹⁸⁾。また水和物としては $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, Mg(OH)₂ などの他に珪酸石灰の水和物が見出されているが^{1)~3)18)}、これらを定量した報告は見られない。さらに各鉱物相の水和性や水和物に対する AC 試験条件の影響についても報告は見られない。

本実験で観察した転炉スラグ (LD-1~11) には鉱物相として C_2S , C_2F , CaO 固溶体 (L), MW, 末さい化 CaO (U), R (各相の組織は Photo. 1 (a)(b)(c), Photo. 3 (a) に示す) の各相が見出されたが、これらの水和性に対する AC 試験条件の影響を研磨試料の AC 処理によつて調べた。AC 試験条件は $0.3, 5, 40$ kg/cm² × 3 h と 20 kg/cm² × 4 h を使用したが、条件の変化によつて水和する鉱物相の種類が変わるといふような傾向は見出せなかつた。AC 処理による組織変化の観察例を示すと、Photo. 1 (a), (a') において L 相に激しい水和の跡が、また C_2S 相にも一部の水和の痕跡が見られるが、MW 相には見られない。Photo. 1 (b), (b') においては C_2F 相に軽い水和の跡が見られる。Photo. 1 (c), (c') は U 相が激しく水和した様子を示す。このようにして各鉱物相の水和性を観察した結果、L 相と U 相には激しい、 C_2S 相と C_2F 相には一部に軽い水和の跡が見られたが、MW 相には水和の跡は見られなかつた。なお R 相にも水和の跡が見られなかつたが、後述 (4.2) するように FeO などの固溶の少ない場合には水和するものと考えられる。

AC 試験によつて粉化したスラグを粒度別に X 線回折し、各鉱物相の回折線ピーク高さの変化から、粉化粒度による各鉱物相の変化を調べた。結果を Fig. 5 に示す

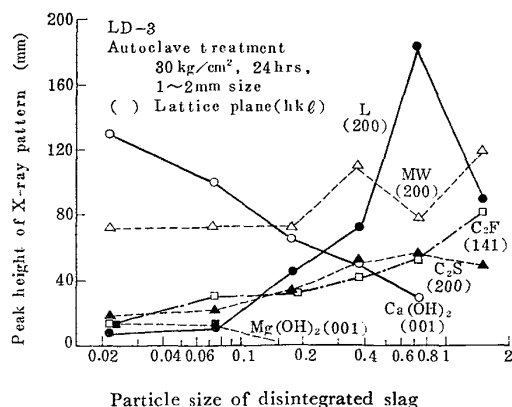
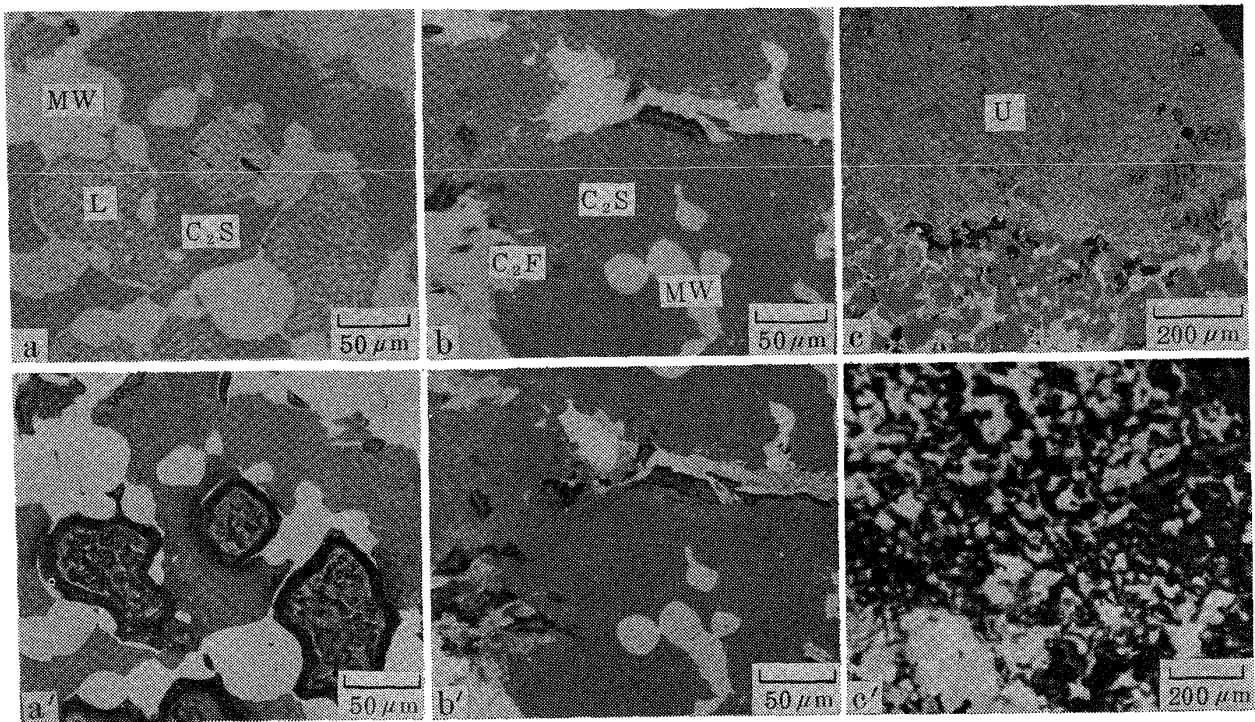


Fig. 5. Investigation of chemical components of disintegrated LD slag in relation to size distribution by X-ray diffraction.



LD-3 autoclaved at 5 kg/cm², 3 h. LD-1 autoclaved at 40 kg/cm², 3 h. LD-3 autoclaved at 0.3 kg/cm², 3 h.

Photo. 1. Microstructures of LD slags before (a, b, c) and after (a', b', c') autoclave treatment.

が、粉化スラグのうち粒度が小さいもの程、水和が進んでいる筈なので Fig. 5 の横軸の粉化粒度は水和過程を示すと考えられる。水和が進むにつれ、L相のピークは急激に低下し、かわつて Ca(OH)₂ と、ピークは低いが Mg(OH)₂ のピークが高くなる。また MW, C₂S, C₂F の各相のピークも水和物によつて稀釈され、当然低くなるが、MW 相に比べて C₂S 相, C₂F 相のほうが低下度合は大きく、C₂S 相, C₂F 相の水和が示唆される。

また水和物を DT-TGA により定量した。水和初期と、極めて水和の進んだ時の水和物を比較するため、スラグ粒度は -44 μm の微粉とし、AC 試験条件も 3 kg/cm² × 3 h から 30 kg/cm² × 103 h という広い範囲をとつた。定量結果を Table 2 に示すが、Ca(OH)₂ と Mg(OH)₂ が、30 kg/cm² × 103 h ではさらに CaCO₃ が検出された。量的には CaO 系水和物のほうが Mg(OH)₂ よりはるかに多く、おおむね Mg(OH)₂ は MgO 水和比で 0~8% であつた。ただし供試スラグの MgO 量が 11% と多い LD-1 は MgO 水和比が 23% と高いが、これは CaO 系水和物の量が少ないことによるのであつて、Mg(OH)₂ としては LD-2 のほうが多い。なおここで MgO 水和比は水和物中の MgO as Mg(OH)₂ / (MgO as Mg(OH)₂ + CaO as Ca(OH)₂, CaCO₃) を示す。CaO 系水和物量と Mg(OH)₂ 量は、それぞれ供試スラグの

Table 2. Results of TGA of autoclaved LD slags.

	Autoclave treatment conditions			Contents in autoclaved slags			MgO hydration ratio* (%)
	Particle size (mm)	Steam pressure (kg/cm ²)	Treatment time (h)	Mg(OH) ₂ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	
LD-1	-0.044	3	26	0.8	1.0	0.0	23
	-0.044	30	103	1.1	2.1	1.8	23
LD-2	-0.044	3	3	0.8	4.3	0.0	5
	-0.044	30	103	1.5	11.4	5.5	8
LD-3	-0.044	3	3	0.2	8.4	0.0	2
	-0.044	30	103	0.6	14.8	4.0	3
LD-4	-0.044	3	3	0.0	1.2	0.0	0
	-0.044	30	103	0.3	7.7	3.1	2
LD-5	-0.044	3	3	0.2	9.6	0.0	1
	-0.044	30	103	0.4	15.4	3.9	2

* MgO hydration ratio = M / (M + C₁ + C₂)

M MgO as Mg(OH)₂

C₁ CaO as Ca(OH)₂

C₂ CaO as CaCO₃

f. CaO および MgO 量と相関が認められる。

転炉スラグの大気中における初期 (1~2 年) の粉化は CaO の水和により、以降の粉化は MgO によるという報告があるが⁹⁾、Table 2 の結果によれば、確かに AC 試験条件が厳しくなると、MgO 水和比は僅かに高くなるような傾向がみられるが、水和の主体にまでは至っていない。30 kg/cm² × 103 h の処理では、例えば LD-5 の水和物は Ca(OH)₂ 15.4%、CaCO₃ 3.9%、Mg(OH)₂ 0.4% であり、これは供試スラグ中の CaO 量の 35%、

MgO 量の 3% が水和したこととなり、極めて水和の進んだ状態といえる。このような状態でも MgO の水和が CaO の水和に比して僅かということは、MgO が水和の主体となることはないと考えてよい。30 kg/cm² × 103 h の処理で水和した供試スラグ中の CaO 量は LD-1 が 2.6% (f·CaO 1.66%)、LD-2 が 12.4% (7.16%)、LD-3 が 14.2% (8.40%)、LD-4 が 7.8% (2.92%)、LD-5 が 14.7% (9.06%) と極めて高い値となる。いずれのスラグでも f·CaO 量を越えて水和しており、C₂S 相あるいは C₂F 相の水和も十分考えられ、このような水和状態は成田らの水和モデル³⁾におけるステージⅢに相当するものであろう。

3.3 膨張性測定方法の比較

AC 試験による転炉スラグの膨張性の表示法としては、体積膨張率、粉化率および重量増加率が通常使用されており、これらの測定方法について比較実験を行った。AC 試験条件は転炉スラグの膨張性測定に一般的に使用されている条件を選び、蒸気圧力を 10 kg/cm² と 20 kg/cm²、処理時間を 4 h とした。測定結果を Fig. 6 に示す。重量増加率、粉化率、体積膨張率の各測定法による測定値は転炉スラグ、高炉スラグおよび天然砂間で異なつた傾向を示した。ただ転炉スラグのみについてみると、各測定法とも一致した傾向を示し、改質転炉スラグ LD'-1, 2、転炉スラグ LD-12 の順に膨張性が大きくなつた。したがつて転炉スラグの膨張性測定法としては上記のいずれの測定法も使用しうるといえるだろう。ただし測定感度については体積膨張率測定法が他法にくらべて差が大きくなるようであり、高いといえよう。

高炉スラグは重量増加し、また粉化も示したが、体積膨張はせず、この点で転炉スラグとは異なつた。高炉スラグの水和物としては Ca(OH)₂ が粉部分 (-0.5mm) に検出され、また膨張粒子 (AC 試験後の +d₂ 粒子) も認められ、転炉スラグと水和挙動の似た点があるにも

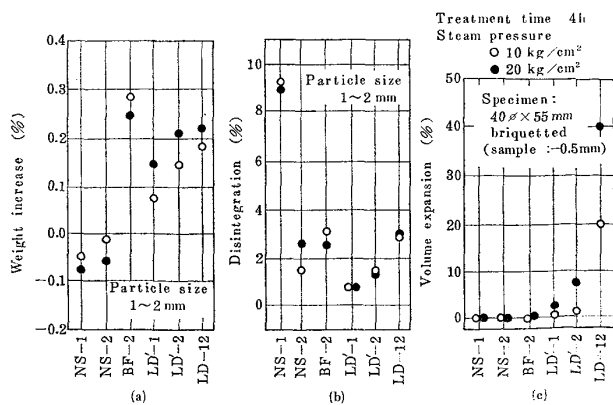


Fig. 6. Comparison of autoclave test procedures for evaluating expansion potential.

かかわらず体積膨張を示さなかつた理由として、転炉スラグより強いと思われる潜在水硬性などが考えられるが、明確とはいえない。

天然砂は体積膨張はしなかつたが、粉化を示した。AC 試験前の天然砂と試験後の粉部分 (-0.5mm) の組成を X線回折によつて比較すると、粉部分には Anorthite の濃化が明りように認められた。また NS-1 と NS-2 の比較でも粉化率の大きい NS-1 にはやはり NS-2 よりも Anorthite が多く、Anorthite が天然砂の粉化の原因となつていようである。ただ天然砂は重量増加を示さなかつたので、水蒸気と反応したとは考えにくく、むしろ熱的影響 (蒸気圧力 10, 20 kg/cm² の場合の温度は約 180, 210°C) によるものかも知れない。

前述のように実用的に実施しうる AC 試験条件の範囲内では、転炉スラグの水和量は連続的に変化し、また水和鉱物相と水和物の種類にも差異はみられなかつた。したがつて特に厳密に限定すべき AC 試験条件は存在しないと見えるので、通常転炉スラグでは AC 試験条件は測定値を感度よくだせ、しかも装置および作業性の点で実用的な条件を選定すればよいことがわかつた。

4. 考 察

4.1 膨張粉化過程の解析

水和反応量と粉化率の関係を Fig. 7 に示すが、2つの粉化タイプのあることがわかる。

(1) 水和量が少ない場合には粉化率はほとんど増加しないか、あるいは僅かしか増加しないが、ある水和量に達すると急速に粉化が進むタイプ。

(2) 水和量とともに直線的に粉化率が増加するタイプ。

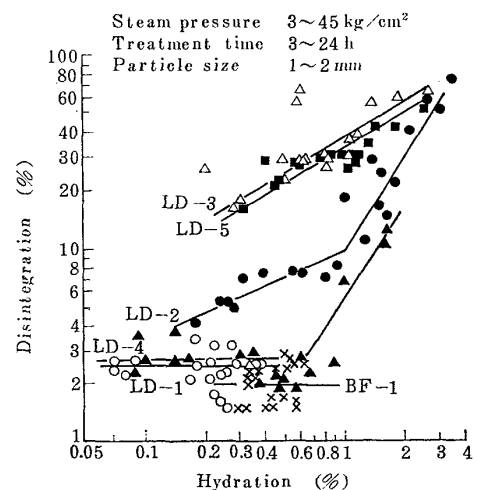


Fig. 7. Relation between hydration and disintegration of autoclaved LD slags.

粉化のタイプは(1)のほうが多いようであり、また粉化率が急増し始める屈曲点は水和量が約1%のところにある。このことはスラグ粒子の粉化が、水和により直ちに起こるのではなく、まず粒子の膨張が起り、膨張量がある程度以上になつて膨張をささえきれなくなつてから、粉化が急速に進むという粉化の機構によるものと思われる。粒子の膨張は $d_1 \sim d_2$ ($d_1 < d_2$) の粒度のスラグを AC 処理すると、 $+d_2$ 粒子が生じていることから知られる。 $+d_2$ の重量を膨張粒子量とし、これと粉化率の関係を示したのが Fig. 8 である。粉化率の小さい時は膨張粒子のほうが多く、粒子はまず膨張したのち粉化するという機構がうかがわれる。しかも 5~10 mm 粒度のスラグは、それ以下に比べて同一粉化率でも膨張粒子量は少なく、粗い粒子のほうが低い膨張量で粉化が始まるといえる。

また AC 処理後の平均粒度と供試粒度との比を粒径比とし、供試粒度との関係を Fig. 9 に示すが、粒径比の小さい(粉化の大きい)場合を除くと、粒度の減少に伴い粒径比は増加する傾向にあり、粒度が小さいほど水和によつて膨張しやすいことがわかる。また Fig. 4 に

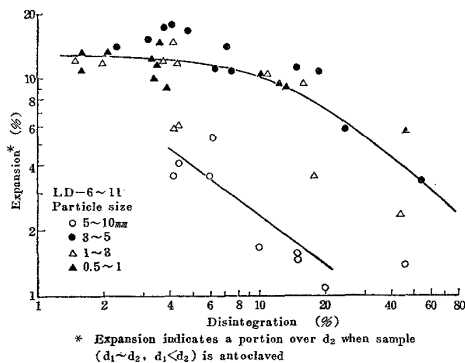


Fig. 8. Relation between expansion and disintegration of LD slags.

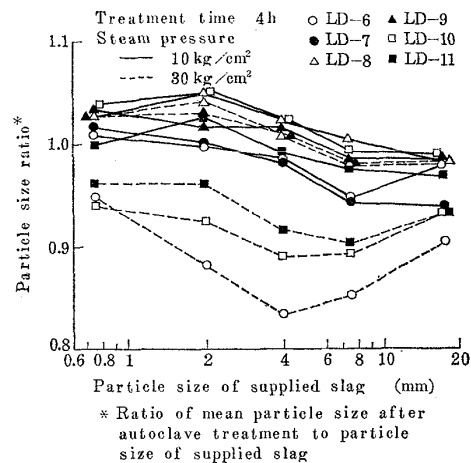
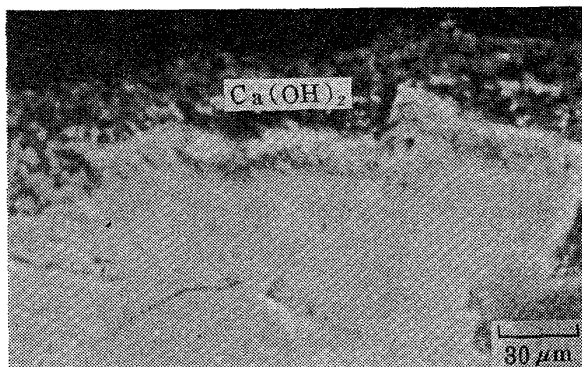


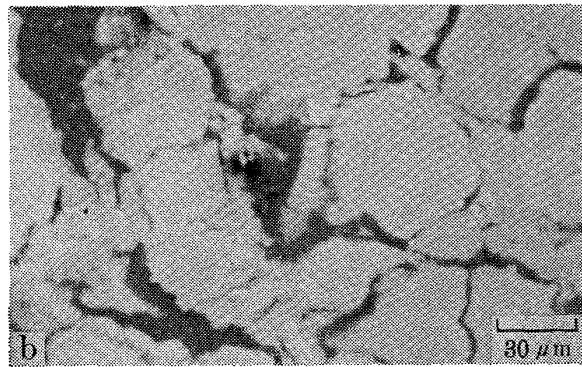
Fig. 9. Change of particle size during autoclave treatment.

おいて粉化率は中間粒度において最大を示したが、これは粒度が小さいと膨張のために、水和量の割には粉化が抑えられ、いつぼう粒度が大きいと水和量が少ないため、粉化も少ないということの結果として、中間粒度において最大粉化率を示したと解釈される。ただし AC 試験条件をさらに厳しくすると、水和量が直接粉化率に影響するようになるので、粒度が小さいほど粉化率は大きいという傾向になるものと考えられる。

AC 試験後のスラグの SEM 観察によると、スラグ表面層に水和物、主として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の層が形成されているが (Photo. 2(a)), 1~2 mm 粒度のスラグのこの水和層厚は、厚いものでは 200 μm 程度にも達するが、おおむね数 10 μm 以下であつた。しかも AC 試験条件が厳しい程水和層厚が増すという傾向には必ずしもなかつた。このことから水和層厚がある程度に達すると、周辺の組織とともに脱落するものと思われる。表面層の脱落という表面粉化の状態は水和の初期の形態であり、水和がさらに進むと Photo. 2(b)に示すように、粒子全体に



LD-1 autoclaved at 3 kg/cm², 3 h.



LD-2 autoclaved at 30 kg/cm², 7 h.

Photo. 2. Hydrate layer (a) and crack (b) of autoclaved slags.

き裂が入り、体積粉化の状態に至る。したがって Fig. 7 のゆるやかな粉化率増は、スラグ粒子が膨張しつつ表面粉化している状態であり、屈曲点に至つて膨張をささえきれず体積粉化の状態になり、粉化が急速に進むと解釈される。

4.2 MgO の水和

MgO の水和物である $Mg(OH)_2$ は X 線回折および DT-TGA により確認されたが、研磨試料による水和鉱物相の調査では MgO 系鉱物相の水和の跡を見出すことはできなかつた。これは MgO 系鉱物相の水和速度がおそく、痕跡を残す程の水和量に至らなかつたためと考えられる。LD-1 は水和量の少ないスラグであるが、1~2mm 粒度を AC 処理したあとの粉部分(-0.5mm)には、30 kg/cm² × 24 h 処理の場合、MgO 水和比は 79% と、 $Ca(OH)_2$ より $Mg(OH)_2$ のほうが多量に検出された。また X 線回折で AC 処理前には MgO (Periclase) は検出されなかつたが、処理後の粉部分には明りように現われた。これは粉化した MgO が偏析性の強いことを示しており、R と考えられる。この粉部分について AC 試験条件と MgO および CaO (L と U) の水和の関係を X 線回折で調べた結果を Fig. 10 に示す。試験条件による粉部分の量の違いなどによつて、MgO や $Mg(OH)_2$ などの回折線ピーク高さがばらついたので、水和の程度は水和物との回折線ピーク高さの比をとつて、 $MgO/Mg(OH)_2$ と $CaO/Ca(OH)_2$ で示した。条件が厳しくなるとともに $MgO/Mg(OH)_2$ は減少し、30 kg/cm² × 24 h の条件に至つて MgO は消え、 $Mg(OH)_2$ のみとなつた。LD-1 には 0.5 mm 前後の R 粒子が散見できるが、上記の傾向は水和初期に粉化した R 粒子の水和過程を示すものと考えられる。また CaO の水和は MgO に比べてはるかに速く終わった。粒子径の違いなどもあろうから断定し難いが、MgO の水和速度が CaO より遅いことがうかがわれる。さらに AC 試験した LD-1 の薄片試料を作成し、透過顕微鏡と SEM によつて観察した結果、Photo. 3 に示すように外部に露出した耐火物起源と思われる R の表面部に、厚さ 20 μm 程

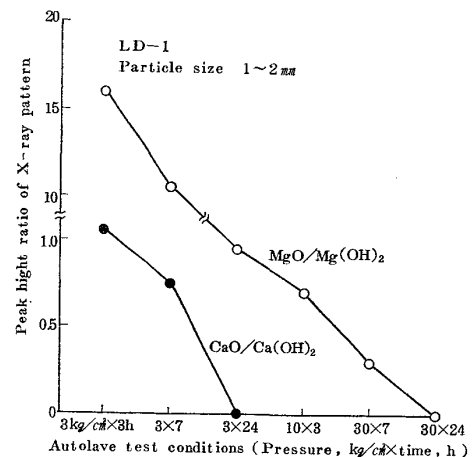


Fig. 10. Hydration of lime and periclase in disintegrated LD slag under 0.5 mm.

度の $Mg(OH)_2$ 層が見出された。

成田ら³⁾は末さい化ドロマイトを含む転炉スラグを AC 処理しても、 $Mg(OH)_2$ は生成するが、崩壊には至らないとしている。しかし本実験では上記 LD-1 に加えて、改質転炉スラグ LD-2 にも主として R によると思われる粉化が、粉化率 2~3% (Fig. 6(b), 7) と僅かではあるが認められた。純粋な MgO、たとえばマグネシアクリンカーは AC 試験により粉化する例¹⁹⁾があるが、転炉スラグ中の MgO は FeO や MnO を固溶すれば、水和に対し安定化するとされている²⁾¹⁸⁾。したがつて本実験のように 1~2mm のスラグ粒子数万個を AC 処理するというマクロ的な実験において、R による粉化が見出されたことは、FeO や MnO の固溶の少ない R が粉化したのであり、これらをかなり固溶した Photo. 3 のような R は粉化にまでは至らなかつたと解釈される。

5. ま と め

オートクレーブ (AC) 膨張性試験における転炉スラグの水和挙動を明らかにするため、AC 試験条件が水和量、鉱物相の水和性および水和物に与える影響などについて調べた。結果を要約すると、

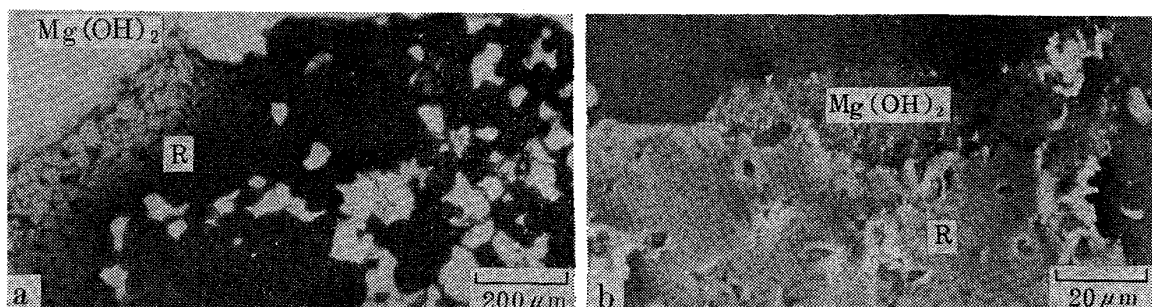


Photo. 3. Brucite layer around unassimilated periclase (R) (LD-1 autoclaved at 30 kg/cm², 7h).

(1) 水和量は通常用いられる AC 試験条件の範囲内では次式で表わされた。

$$W = 0.02p^{0.63}t^{0.34}d^{-0.47}f^{0.70}$$

W : 水和量 (%) p : 蒸気圧力 (kg/cm²)

t : 処理時間 (h) d : 試料平均粒度 (mm)

f : $f \cdot \text{CaO}$ (%)

(2) AC 試験条件の差異による水和鉱物相および水和物の種類の変化はみられなかつた。水和鉱物相の主体は CaO 固溶体と末さい化 CaO であり、ほかに末さい化 MgO, 2CaO·SiO₂ および 2CaO·Fe₂O₃ にも少し水和がみられた。水和物は Ca(OH)₂ が主体であり、ほかに CaCO₃ および Mg(OH)₂ が見出された。FeO や MnO の固溶の少ない末さい化 MgO は、水和速度はおそいが水和し、量的には僅かであるが、粉化することが認められた。

(3) 転炉スラグの相対的な膨張性を比較するための AC 試験条件には、特に限定すべき条件はなかつたので、測定に必要な水和が得られ、かつ実用的な条件を選定すればよいことがわかつた。また転炉スラグの膨張性の差異は、粉末加圧成形体の体積膨張率測定法、粉化率測定法および重量増加率測定法のいずれによつても検出できた。

文 献

- 1) 高石昭吾, 小舞忠信, 水上義正, 玉井純二: 鉄と鋼, 62 (1976), S. 118
- 2) 水渡英昭, 横幕豊一, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2316
- 3) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1558
- 4) 田中 新, 大河平和男, 新井田有文, 磯辺隆一: 鉄と鋼, 64 (1978), S. 176
- 5) 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), S. 605
- 6) NSA: Expansion tests on steel slags, Final report, Feb. (1976)
- 7) R. SCHEEL u. H. PETERSEN: Stahl u. Eisen, 97 (1977), p. 555
- 8) C. B. CRAWFORD and K. N. BARN: Bilding damage from expansive steel slag backfill NSA Proc. Paper 6879, Nov. (1969)
- 9) J. J. EMERY: A simple test procedure for evaluating the potential expansion of steel slag, Annual Conference of the Roads and Transportation Association of Canada, Sep, (1974)
- 10) JIS R 2211, 塩基性耐火れんがの消化性の試験方法
- 11) ASTM C151-74 a, Standard method of test for autoclave expansion of portland cement
- 12) 新見敬古, 稲永昭二, 西野和美: 学振 19 委-8181 (第1分科会 1204), (1966)
- 13) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 鉄と鋼, 62 (1976), S. 541
- 14) 和田 要, 福田正博, 山口紘一: 鉄と鋼: 63 (1977), S. 69
- 15) В. И. Довголом: 鉄冶金さいの利用, (1971), p. 121 [日ソ通信社]
- 16) A. DIETZEL u. L. TSCHESCHVILI: Ber. Deutch. Keram. Ges., 30 (1953), p. 151
- 17) H. E. SCHWIETE, W. KRONERT u. K. DECHERT: Zement Kalk Gips. (1968) p. 359
- 18) 横幕豊一, 水渡英昭, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63 (1977), S. 418
- 19) 高宮陽一, 松野 望, 賀田井秀夫: 窯業協会誌, 82 (1974) 6, p. 297