電気炉還元スラグの吸水膨張と安定化処理[†]

桑 山 忠* 山 田 優** 本 多 淳 裕***
三 瀬 貞* 小 林 繁****

Expansion of Electric Furnace Reducing Slag and Its Stabilization

by

Tadashi KUWAYAMA*, Masaru YAMADA**, Atsuhiro HONDA***

Tadashi MISE* and Shigeru KOBAYASHI****

The expansion of electric furnace reducing slag is delayed by its complex hydration. Before using the slag, it is necessary to stabilize the expansion property. Currently the reducing slag is used after aging for stabilization of expansion and judging its stability by the expansion ratio based on the standard expansion test results. Because of delayed expansion, a long time of aging or expansion test is required and then it is unable to judge exactly the degree of stabilization for expansion. In this report, a rapid stabilization method and an expansion test method using steam for reducing slag are presented on basis of some experimental results.

Key words : Hydration, Electric furnace slags, Expansion, Aging, Dehydration

1 緒 言

鉄鋼生産における電気炉製鋼の占める割合はくず鉄の増加に伴って大きくなり、電気炉スラグの排出量は増加傾向にある¹⁾。電気炉酸化スラグは転炉スラグに類似しており、エージングによる膨張安定化処理を行って路盤材料などに利用するようになり⁴⁾、その利用率は75% になってきた¹⁾。一方、電気炉スラグ全体の40% を占める電気炉還元スラグは徐冷によって結晶相の相転移が起こり粉末状で産出するものが多いが、その水硬特性⁵⁾、膨張特性⁶⁾などが明らかになるとともに利用率も55% まで上昇してきた¹⁾。このスラグは吸水による膨張現象が遅延する特性を持っているため、膨張安定性を評価する膨張試験に従って路盤などに利用すると数年経過してから膨張による変状が路面あるいはその周辺に現れてくる (Fig. 1 参照)。

製鋼スラグ (転炉スラグ、電気炉酸化スラグおよび電気炉還元スラグの総称) の膨張に対する安定性の判断は80°C 水浸膨張試験で求められる水浸膨張比によって行われているが²⁾、電気炉還元スラグのように膨張現象が遅延するスラグの膨張安定性を判定するには適切ではないことが分かってきた。このため、電気炉還元スラグを路盤材料などに有効利用するには、このスラグの膨張特性を明らかにし、エージング処理およ

びその効果の判定法を確立することが重要となる。

この報告では電気炉還元スラグの膨張特性とエージングによる膨張安定化の処理効果の判定について行った試験の結果を示すとともに、比較的短時間で判定のできる試験法を提示する。

Fig. 1. Damages appeared after 4 years by expansion of sub-base used electric furnace reducing slag.

[†] 本報を「電気炉スラグの有効利用に関する研究 (第2報)」(Study on Utilization of Electric Furnace Slags, II) とする。また、前報は材料37巻422号1278頁 (1988年) に掲載済みである。

原稿受理 平成3年2月15日 Received Feb. 15, 1991

* 正 会 員 大同工業大学 名古屋市南区白水町, Daido Institute of Technology, Hakusui-cho, Minami-ku, Nagoya

** 正 会 員 大阪市立大学 大阪市住吉区杉本, Osaka City University, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka

*** 大阪市立大学 大阪市住吉区杉本, Osaka City University, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka

**** 大同特殊鋼(株) 名古屋市中区錦, Daido Steel Co. Ltd., Nishiki, Naka-ku, Nagoya

Table I. Chemical compositions of electric furnace reducing slag (%).

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	T-S	P ₂ O ₅
25.74 ~27.82	48.31 ~48.80	3.97 ~7.06	11.84 ~12.50	0.275 ~0.377	0.138 ~0.208	1.600 ~2.102	0.023 ~0.025

2 実験方法

2・1 試料

電気炉還元スラグは製鋼条件によって物理的・化学的性質が異なってくるが³⁾, 本研究で使用了スラグは大同特殊鋼(株)知多工場で還元期のみを使用される LF 電気炉から産出した還元スラグである. ここで産出する還元スラグは冷却過程の結晶相の相転移 (α' -2CaO · SiO₂ → γ -2CaO · SiO₂) による体積変化の結果として粉末状となったものを用いた.

Table I には使用した還元スラグの化学成分を示した. また, Fig. 2 は粉末状に産出した還元スラグ粒子の走査電子顕微鏡写真である. スラグ粒子にみられるき裂は結晶相の相転移による体積変化のため生じたものと思われる.

2・2 水蒸気エージングの現場試験

製鋼スラグの吸水膨張に対する安定化処理は膨張が終了するまで大気中に放置するエージング処理が一般的に行われている. 転炉スラグは放置期間が 12 カ月以上になる場合もあるが, 大部分が 12 カ月以内である. また, 電気炉酸化スラグは転炉スラグに比べて遊離石灰の含有量が少ないため 6 カ月程度のエージングで安定化する. しかし, 電気炉還元スラグは 12 カ月程度のエージングでは Fig. 1 のような膨張に起因する変状を示すため, エージング期間が相当長期になることが予想される. このため, 本研究ではエージング処理時間の短縮を目的として水蒸気によるエージングを行った. 水蒸気エージングはエージングヤード内に 4

~5 m の高さに粉末還元スラグを盛土し, ヤード底部の配管から 110°C, 1.0 kgf/cm² 前後の圧力の水蒸気を吹き出してエージングの促進を行うものである. 蒸気の損失を少なくし, エージングの進行を早めるために, 盛土の表面はシートで覆った.

エージングの進行を判定するためには次節に示す水蒸気膨張試験を行って膨張比を求めたが, はほぼ 20 日間の水蒸気エージングで膨張比が 0.5% 以下になり, 安定化したと判定できる.

2・3 水蒸気膨張試験

一般に従来から行われている 80°C 水浸膨張試験²⁾は, CBR 値を求めるときと同じ方法で供試体を作成し, 1 回/日の割合で 6 時間 80°C の温水に浸漬する. これを連続して 10 日間続けたときの膨張量から式 (1) によって膨張比を求めている.

$$\gamma_e = \frac{S_2 - S_1}{H_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

ここで S_1 : ダイアルゲージの初めの読み (mm)

S_2 : ダイアルゲージの終わりの読み (mm)

H_0 : 初めの供試体の高さ (125 mm)

水蒸気膨張試験は試験期間の短縮化を目的として行った試験方法である. 供試体作成方法, 測定方法および膨張比の算定方法は 80°C 水浸膨張試験と同じとし, 温水養生の代わりにモールドに詰められた供試体の底部から 110°C, 1.0 kgf/cm² の水蒸気を連続して通した. 供試体の頂部まで蒸気が到達する間に蒸気の温度は 80°C 前後, 水蒸気の圧力は大気圧と同程度まで低下する.

Fig. 3 は水蒸気膨張試験装置を示したものである.

2・4 強熱揮発試験

スラグが電気炉から分離排出された直後は高温であり, 徐冷中あるいは徐冷後の吸水によって体積変化が起こり膨張現象として現れてくる. 吸水の終了したスラグの結晶水と膨張現象との相関を調べるために強熱揮発試験を行った.

強熱温度は 2 種類とした. すなわち, Al, Mg の水和物などの結晶水が揮発する 360°C と Ca の水和物などの結晶水が揮発する 585°C⁶⁾ である. 試験の手順としては, 700~800°C で加熱して容器からの揮発分を取り除いたつばに 20 g 程度のスラグ (110°C で炉乾燥したもの) を秤量し, 空気中の気体との反応を避けるために減圧できるステンレスセル内にセットして, 減圧状態で所定の温度に加熱する. 揮発減量が一定と

Fig. 2. Hair cracks in electric furnace reducing slag particles.

Fig. 3. Equipment for expansion test using steam.

Fig. 4. Equipment for dehydration test under vacuum.

なる加熱時間はほぼ 60 分であるが、安定した揮発減量を得るために試験では 90 分間減圧して揮発させた。Fig. 4 はこの実験で使用した真空加熱炉を示している。なお、強熱揮発量は 110°C 炉乾燥質量に対する所定強熱温度での減量割合で定義した。

3 結果と考察

3・1 還元スラグの膨張特性

Fig. 5 は還元スラグのエージング前後の X 線回折像を示している。エージング前は MgO , $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に該当する強いピークと

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of reducing slag before and after aging.

CaO, β -2CaO $\cdot$ SiO₂のピークが認められた。これらの鉱物相のうちMgO, γ -2CaO $\cdot$ SiO₂は安定した鉱物相で、水との反応が非常に遅いが、12CaO $\cdot$ 7Al₂O₃は急硬セメントに添加される鉱物相であり、CaOとともに水和反応が速い。エージング後はこの鉱物相の水和物である3CaO $\cdot$ Al₂O₃ $\cdot$ 6H₂O, Al₂O₃ $\cdot$ 3H₂O, Ca(OH)₂, 2CaO $\cdot$ SiO₂ $\cdot$ H₂Oを同定することができた。CaO, 12CaO $\cdot$ 7Al₂O₃の水和物の生成は大きい体積変化をとめない、スラグの膨張現象として現れる。すなわち、還元スラグの膨張はCaO, 12CaO $\cdot$ 7Al₂O₃の水和反応による体積変化が主たる原因であるとみなされる。これら鉱物相の水和反応としては次式が想定される。

反応式右辺のうち3CaO $\cdot$ 2SiO₂ $\cdot$ 3H₂O, Mg(OH)₂はX線回折像では同定されなかったが、これら鉱物

相の特性を示すピークのうちいくつかが合致していた。

12CaO $\cdot$ 7Al₂O₃の水和反応は当初に多くの水を必要とする鉱物相が生成され、より安定したカルシウム・アルミネートへ反応が進行する(式(3))。当初の反応で多くの水分を取り込み、次の段階の反応で水分が分離され(式(4))、この水分が未反応の鉱物相の水和に寄与すると考えられる。このような段階的な水和反応により膨張現象が遅延するとみられる。

CaO(式(2))の反応は転炉スラグの膨張と同じ機構と考えられる。しかし、粉状還元スラグは細粒でクラックの多い粒子状態となっているため、反応は初期の段階で終了するが、この反応で生成される水和物は主として2CaO $\cdot$ SiO₂の相転移で発生したクラックを充てんし、膨張現象として現れてこない場合が多いとみられる。その後、MgO, 2CaO $\cdot$ SiO₂(β , γ 型)のゆっくりした水和反応による水和物の生成が膨張現象となって現れてくる。すなわち、粉状還元スラグは反応の早いCaO, 12CaO $\cdot$ 7Al₂O₃の水和反応に続いて、MgO, γ -2CaO $\cdot$ SiO₂, β -2CaO $\cdot$ SiO₂などの遅延性水和反応が進行し、長期にわたる膨張となるものと考えられる。

3・2 試験方法と膨張比の変化

試験方法によって膨張試験の期間がどのように変わるかを調べるために、80°C水浸膨張試験を膨張が終了するまで継続した試験、80°Cの温水中に連続して浸漬した修正80°C水浸膨張試験および水蒸気膨張試験

Fig. 6. Comparison of the results of different expansion tests.

の3種類の試験を行った。Fig. 6は上記3種類の膨張試験方法について最終膨張量に対する膨張出現率と経過日数の関係を示したものである。この場合、エージング前の酸化スラグと還元スラグを7:3に混合したスラグを用いた。水蒸気膨張試験は他の試験方法に比べ試験期間を大幅に短縮できることが分かる。

3・3 膨張比の変化

Fig. 7(a)は水蒸気膨張試験での経過日数と膨張比の関係を示している。エージングヤードにおける水蒸気エージング日数が増加すると膨張比は減少し、水蒸気エージングの効果が顕著であることを示している。

同じ方法で供試体を作成しても供試体の間げき(間げきの大きさ、分布および総量)が常に一定にはならないので、同一条件のスラグで求められる膨張比は供

試体の締固め密度に支配される。そこで、密度の相違が膨張比に反映されるように、次式を使って膨張比を補正した。

$$\gamma_e' = \gamma_e \cdot f \quad (7)$$

ここで、 γ_e' : 補正膨張比

γ_e : 膨張比

f : 体積比 ($= G_s \cdot \gamma_w / \gamma_a$)

G_s : スラグの比重

γ_w : 水の単位体積質量

γ_a : 試験時供試体のスラグの乾燥密度

この補正膨張比は試験時のスラグの実質体積に対する膨張比を表すことになる。Fig. 7(b)には式(7)で求めた補正膨張比とともに示した。

初期の水和反応による体積変化は大きいと考えられ

Fig. 7. Relationship between steam aging time and expansion ratio.

Fig. 8. Relationship between steam aging time and dehydration under vacuum.

るが、水和生成物の多くがスラグ粒子のき裂に吸収されるため、水蒸気エージングの当初3日間の膨張比の変化はその後の変化に比べるとわずかではあるが少なくなっている。

3・4 強熱揮発量の変化

Fig. 8 は水蒸気エージングの経過日数と強熱揮発量の関係を示している。水蒸気エージング日数が増加すると、Al, Mg, Ca などの水和物が増えるために、強熱揮発量は増加する。したがって、エージング効果は強熱揮発量によって判断できることが分かる。強熱揮発量はエージング日数の増加とともに増えているが、エージング日数が18日を越えると、360°Cでの強熱揮発量が低下する。水蒸気エージングの進行にとも

なって $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和反応が終了し、結晶水を多く持った水和物が安定した水和物に変化し水分を分離したためとみられる。すなわち、第2段階の反応(式(4))で $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が多くの水分を分離して、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に変化し、エージングの終了とともに強熱揮発量の減少となって現れたものとみられる。X線回折像では非晶質の物質が多く、これらの反応経過を確認することができなかった。

強熱揮発量の変化量は膨張比の変化量に比べると少ないが、還元スラグのエージング効果の判定には利用できると考えられる。360°Cと585°Cの強熱揮発量の差は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の第2段階の反応で生成される

Fig. 9. Relationship between dehydration at 585°C and modified expansion ratio.

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の生成割合が影響しているものとみられる。すなわち、蒸気エージング3日目までは $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が生成されつつある第1段階のものと考えられ、エージング日数の増加とともに $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の生成と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に変化する段階を経て、第2段階の反応へ移行していることが強熱揮発量差の変化からうかがわれる。このことから2温度の強熱揮発量の差の増加割合の変化点はエージング効果の判定の目安とすることができると考えられる。しかし、強熱揮発量差は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量によって左右されると考えられ、他の水和生成物からの強熱揮発量も考慮した 585°C の強熱揮発量によるのが適当と思われる。さらに、強熱揮発温度を 700°C に設定したときの強熱揮発量を調べたところ、 585°C とほとんど変化がなかったことからエージング終了の判定に 585°C の強熱揮発量を用いることが妥当であると考えられる。

3・5 強熱揮発量と膨張比の関係

Fig. 9 に 585°C の強熱揮発量と水蒸気膨張試験で求めた補正膨張比の関係を示した。Fig. 7 には強熱揮発量の平均値を示したが Fig. 9 では求めた補正膨張比と強熱揮発量をすべて示した。

強熱揮発量の増加に従って補正膨張比は急激に低下する。強熱揮発量の変動幅は3～4%と小さいが、両者の相関は高い。この相関を利用すれば、遅延して現れる還元スラグのエージング効果の判定に強熱揮発量を利用することが可能といえる。

4 結 言

電気炉還元スラグの膨張特性とエージング処理およびその効果の判定についての実験結果について述べてきたが、判明したことを以下にまとめる。

(1) 電気炉還元スラグは徐冷中に鉱物の相転移による体積変化で粉体化するものが多く、スラグ粒子には粉体化のこん跡であるクラックが多い。また、吸水当初より水和物を生成するが、クラックが多いために吸水初期に生成する水和物がこのクラックの間げきを充てんし、膨張現象としては現れにくく、このクラックが水和物で充てんされてから生成する水和物が体積膨張として現れる。さらに、 MgO 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ など

の水和物を生成する水和反応は遅いため膨張が遅延し長期にわたる。

(2) 水蒸気エージングは還元スラグのような遅延性の膨張現象を示すスラグのエージング処理時間を1/10以下に短縮できる。また、水蒸気膨張試験は 80°C 水浸膨張試験に比べほぼ1/10に短縮でき、エージングおよび膨張試験の時間短縮には水蒸気を用いるとその効果は顕著である。特に、水蒸気を利用した膨張試験は10日間以内で行うことができ、遅延性の膨張スラグの膨張試験に適している。

(3) 膨張試験で求められる膨張比は供試体の締固め密度の影響が考慮されていないので、これを考慮した補正膨張比が還元スラグの膨張特性をより正しく示している。さらに、強熱揮発量は水蒸気膨張試験の補正膨張比との相関が高く、エージング効果の判定に膨張試験の代わりに利用でき、その強熱温度は 585°C が適切である。

電気炉を利用した製鋼による製品の品質管理が厳密になるに従って、還元スラグの割合が高くなるとともに粉状還元スラグとなる割合も高くなってきている。このスラグの有効利用のために行うエージング処理とその判定試験について提案したが、これを利用するには補正膨張比と強熱揮発量の相関を高める試験が必要と思われる。

この研究は文部省大型研究設備補助金で購入した試験機を利用して行った。

参 考 文 献

- 1) 桑山 忠, 山田 優, 本多淳裕, 三瀬 貞, 骨材資源, **21**, 207 (1990).
- 2) 鉄鋼スラグ協会, 製鋼スラグ共同研究委員会, “製鋼スラグ路盤設計施工指針昭和60年版” (1985).
- 3) 桑山 忠, 山田 優, 本多淳裕, 三瀬 貞, 土と基礎, **38**, 23 (1990).
- 4) 石井晃一, 川津禎男, 見島正人, 土木学会年次学術講演会概要集第5部門, p. 50 (1988).
- 5) 桑山 忠, 本多淳裕, 山田 優, 三瀬 貞, 廃棄物学会論文誌, **1**, 19 (1990).
- 6) 桑山 忠, 本多淳裕, 三瀬 貞, 材料, **37**, 1278 (1988).