

製鉄・製鋼スラグからのガラス繊維の製造技術の開発

—耐アルカリ性の評価—

Production of Glass Fibers from Iron Making Slag

— Evaluation of Its Durability Against Alkaline Environment —

安井 至*・山崎 敏子**・大蔵 明光*・今岡 稔***

Itaru YASUI・Toshiko YAMAZAKI・Akimitsu OKURA・Minoru IMAOKA

高炉スラグの主成分が SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO であることを利用し、若干の添加物に加えガラス長繊維を作成した。今回は、その耐アルカリ性を、セメントとの複合材料を作成し評価した。市販の耐アルカリ性ガラス繊維よりは劣るものの、通常の意味での化学耐久性はきわめて良く、組成の変更ですぐれた特性を持たせうことが示された。

1. はじめに

省資源を目的としてスラグを検討すると、特に高炉スラグは主成分が SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO で急冷すればガラス化し、若干の成分調整によってガラス繊維（長繊維）が製造可能である。この点に着目し、すでに耐熱性を目的とした報告¹⁾、および、セメント補強用繊維を目的とした報告²⁾を行った。

セメント補強用ガラス繊維の持つべき特性の第一点は耐アルカリ性である。一般に実用ガラスはその構造の主体であるSi-O-Si結合がアルカリ雰囲気中で切断されやすく、現在実用化されている耐アルカリ性ガラスは10数%程度の ZrO_2 を含んでいる。前報²⁾では、ガラス繊維の耐アルカリ性の評価は、 NaOH 水溶液、あるいは、セメント抽出液で処理した後に、強度測定を行うことによりなされた。その結果、市販の耐アルカリ性ガラスであるCemFIL®に匹敵する特性を示した。しかし、しばしば指摘されているように、水溶液による耐アルカリ性試験の結果は、スクリーニング試験としては有効なもの耐アルカリ性の最終評価を下せるほど確度の高いものではない。そこで今回は、実際にセメント（モルタル）とガラス繊維との複合材料を作成し、劣化試験を行って現実の条件にきわめて近い状態での耐アルカリ性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 ガラス繊維の製造

今回使用した高炉スラグの組成を表1に示す。前報²⁾では、成分調整剤で SiO_2 の添加量を変え、 SiO_2 量の多

* 東京大学生産技術研究所 複合材料技術センター、第4部

** 東京大学生産技術研究所 第4部

*** 東京大学名誉教授

表1 今回使用したスラグの組成および、成分調整をしたガラスAの組成

	ス ラ グ	ガラス(組成A)
SiO_2	35.3	47.1
CaO	38.3	31.3
Al_2O_3	13.9	11.4
MgO	7.3	6.0
Fe_2O_3	1.0	0.8
MnO_2	1.1	0.9

いものからA、B、C、Dと命名し耐アルカリ性を評価した。その際、ガラス繊維製造は、Aがもっとも安定していたことと、水溶液による耐アルカリ性評価では、大きな差が見られなかったために、今回もA組成に準ずる組成とした。その組成を表1に示す。

スラグと SiO_2 （光学ガラス用珪砂）を配合し、アルミナするつぼ中で熔融・酸化してフリーの鉄を除去した後、真ちゅう製の型に流し込んだ。これを白金するつぼで再熔融した後、底にノズルのある直径20mm、高さ50mmの筒型白金一ロジウムするつぼに移し、高周波誘導炉で加熱しノズルからファイバーを引いた。ファイバーは長さ25cmに切断して以下の試料とした。

2.2 セメント・ガラス繊維複合体の作成

一般に実用化されているGRC（Glassfiber Reinforced Cement）では、ガラス繊維は樹脂加工され、240～400本ほどの束（ストランド）で、長さ数cmでセメントモルタルとともに形枠に吹き付けられる。今回の実験の目的はガラス繊維そのものの特性評価にあり、樹脂加工なしで長繊維のままで行うこととした。

テストピースの大きさは、 $8 \times 25 \times 250\text{mm}$ とし、セメントは、セメント：砂：水＝10：6：6の配合とした。ガラス繊維をどの程度の量をどのような方法で配置する

と、ガラス繊維の特性を最も良く反映したテストピースとなるか予備実験を行った。(i)重量比で5%のガラス繊維を底部、中部、上部に3分割して配置する方法。(ii)同量を底部、上部に2分割して配置する方法。(iii)さらに多分割する方法。(iv)重量比で1.7%のガラス繊維を底部のみに配置する方法。(v)同じく0.85%のものを比較検討し(v)の条件が最もばらつきが少なく再現性が良かったので、この条件で以後製作した。

2.3 養生と劣化試験

セメントは、早強ポルトランドセメントを使用した。24時間ポリエチレン袋中に保持後、形枠からはずし、14日間湿度100%温度約20°Cで養生した。

常温では劣化速度が遅いため、促進試験を行うこととした。さまざまな条件が一般に用いられているが、ここでは、70°C、湿度100%、空気中という条件とした。この条件で養生終了後のテストピースを1, 3, 7, 14, 28日保持し、強度測定に供した。

2.4 強度測定

島津製作所製オートグラフ(IS-2000型)を使用した。スパン長200mmの3点曲げ試験を行うものとし、そのための装置を試作した(写真1)。測定はクロスヘッド速度5mm/minで同一条件の試料につき約10本行った。

2.5 走査型電子顕微鏡による観察

強度測定後の試料を4NHClで処理することによってセメント硬化体を除去し、ガラス繊維のみを抽出した。表面を電気伝導性とするためPt-Pd合金を厚さ数100Åコーティングし、日立製S-700型走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 結果および考察

3.1 ガラス繊維について

写真2に今回製造したガラス繊維の走査電子顕微鏡像を示す。直径約20 μ であり、表面は平滑である。一方CemFIL®は直径10 μ であり、かなり細い。通常、ガラス繊維の強度は、きわめて注意深く作られた処女ガラスを除けば、直径に依存する。その依存性は実験者によってかなり異なるが、同一ガラスで直径が2倍になると、強度50~70%程度に低下するのが一般的である。ガラス繊維の直径の制御は、紡糸温度、ノズルの大きさ、紡糸速度を変化させて行うが、今後条件を設定すれば、さらに細い繊維を引くことも可能であろう。

3.2

前述のように、実用化されているGRCでは、ガラス繊維は数100本のストランドであり、数cmの長さに切断しながらモルタルと共に形枠に吹き着けられる。その際のガラス繊維含有量は約5%である。今回は、ガラス繊維そのものの特性を得るため、CemFIL®もアセトンで洗滌し樹脂分を除去したが、このような長繊維とモルタ

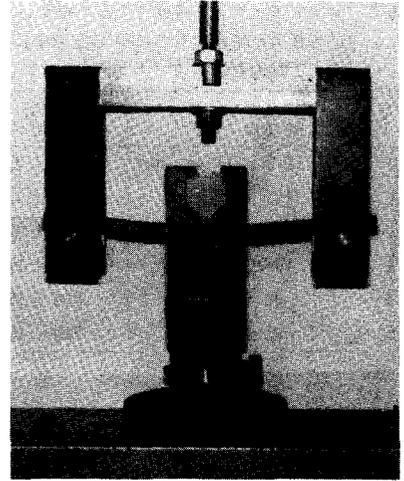


写真1 セメント・ガラス繊維複合体の3点曲げ強度試験



写真2 今回、製造し使用したスラグファイバーの外観

ルとを複合化することは容易ではない。そのためもあり、今回のモルタルは水分量がかかなり多いものになっており、モルタル単独の強度はやや弱い。ガラス繊維含有量も、始めは5%から試みたものの、作成した複合材の組織が一定せず、再現性のある強度は得られなかった。多層に分割してガラス繊維を配置することも試みたが、けっきょく含有量を減らし、最終的には0.85%とし、テストピースの底部に一層だけを配置するものとした。

3点曲げ試験機によるセメント・ガラス繊維複合材の強度測定値を表2に示す。CemFIL®を使用した場合を比較のために示した。まず常温で14日間養生後の強度は、CemFIL®を使用したとき324kg/cm²、今回のスラグファイバーを使用したときには179kg/cm²で、かなり異なる。この主たる理由は、ガラス繊維そのものの

表2 セメント・ガラス繊維複合体の強度(kg/cm²)
養生後劣化促進のために70°C空气中に保持し
た。保持日数と強度との関係を示す。

保持日数(日) 70°C in air	スラグファイバー を使用	Cem FIL® を使用
0日	179 ± 14 kg/cm ²	324 ± 28 kg/cm ²
1	127 ± 9	207 ± 21
3	111 ± 9	206 ± 20
7	107 ± 9	198 ± 11
14	98 ± 9	208 ± 16
28	98 ± 7	210 ± 16

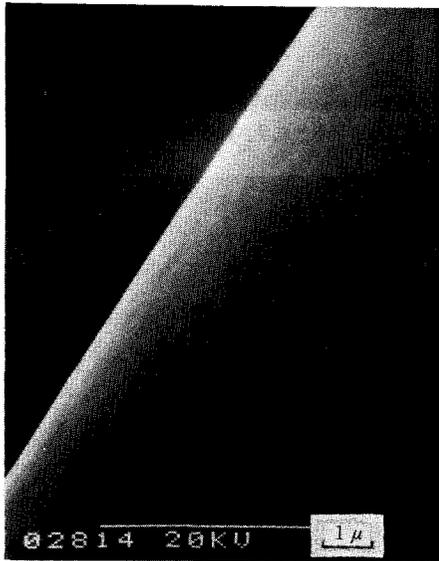


写真3 セメント・ガラス繊維複合体から抽出したスラグファイバーの表面
(14日養生, 70°C 28日間促進試験)
表面にゆるやかな凹凸がみられ, アルカリ性雰囲気
で侵食を受けたことがわかる。

強度にあるものと考えられる。すなわち, 今回のスラグファイバーは繊維径が太いために, 表面に損傷を受ける確率が高く, 良く知られているように, ガラスの破壊は Griffith Flaw と呼ばれる表面のわずかな傷を開始点とするが, 太い繊維はその生じる確率が高いためである。70°Cでの加速試験によって, いずれの場合にも強度劣化が起こる。そして, 7日間ほどで一定値に到達した。その最終強度は CemFIL® の場合は高く, 一方スラグファイバーでは低かったが, 初期強度を 100 として規格化してみると, 劣化曲線は似た傾向を示した。ガラス繊維を全く加えないテストピースの強度は 51kg/cm² 程度であったことを考えると, CemFIL® の補強効果は十分であり, 一方スラグファイバーによる補強効果はそれほど大きいものとは言えない。



写真4 写真3と同じ処理をした CemFIL® の表面
若干の付着物が認められるが, 表面自体は平滑
で損傷が少ないことがわかる。

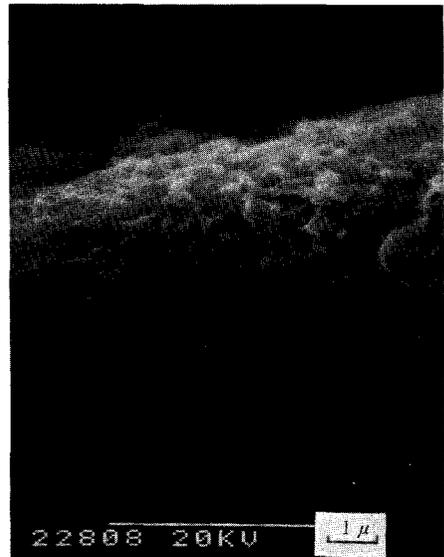


写真5 写真3と同じ処理をした E-ガラスの表面
全体が付着物で被われているうえに, 表面も細かい
凹凸状になっており, 損傷の程度は大きい。

3.3 ガラスの劣化について

写真3~5にテストピースから塩酸を使用して抽出したガラス繊維表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。比較のために, E-ガラスのものも加えてある。スラグファイバーの表面には浅い凹凸が生じている。一方, CemFIL® の表面には付着物が認められるが, それ以外の表面は比較的平滑である。E-ガラス表面はかなり腐食を受けた形跡がみとめられる。ガラスの侵食を大別すると,

ガラス中の動きやすいイオンである Na^+ イオンなどと外部の水などがイオン交換する機構と、ガラスの骨格構造の結合の一部が切断される機構とが存在し、スラグファイバーの場合には、後者の機構が主であることが推測された。この機構による侵食を防止するためには、 SiO_2 成分を減少させる必要があり、前報²⁾に示した組成C (SiO_2 40.6%) はよりすぐれた耐侵食性を持つと考えられる。

4. ま と め

高炉スラグに若干の SiO_2 を加えるだけで、ガラス繊維(長繊維)を製造できることが明らかとなった。このガラス繊維はガラス転移点も高く、耐熱性にすぐれている。その上、化学的耐久性も優秀であったので、より高度な利用法の一つとして、セメント補強用ガラス繊維として応用可能かどうか評価を行った。アルカリ性水溶液による予備的なテストでは、市販の耐アルカリ性ガラス

繊維と同等の性能を示した。そこで、 SiO_2 分の最も多いものについて、実際にセメント・ガラス繊維複合材を作成し、高温(70°C)における劣化促進試験を行い、市販の耐アルカリ性ガラス繊維と比較した。その結果、今回試験したガラス組成のものでは、補強効果は満足すべきものとは言えず、さらに SiO_2 分を減少させた組成を試みるべきことが示唆された。しかし、今回のガラス組成でも、通常の意味での化学耐久性はきわめてすぐれており、普通FRP用に使用されているE-ガラスを上まわるものと考えられ、セメント補強のような高アルカリ性雰囲気を除くすれば、かなりの応用性があるものと判断された。

(1981年3月11日受理)

引用文献

- 1) 大蔵明光, 今岡 稔, 生産研究 **31** 46 (1979)
- 2) 今岡 稔, 大蔵明光, 生産研究 **32** 37 (1980)

