

# 製鉄スラグをベースとした耐アルカリ性ガラス繊維の製造

Production of Anticorrosion to Alkaline Glass Fibers from Iron Making Slage Base

今 岡 稔\*・大 蔵 明 光\*

Minoru IMAOKA and Akimitsu OKURA

## 1. はじめに

コンクリートの補強繊維素材としての耐アルカリ性ガラス繊維については、ジルコニア系ガラスをはじめ多くの研究があり<sup>1)</sup>  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  系についても、いくらか調べられている。<sup>2)</sup> しかしガラス繊維によるコンクリートの強化は、その長期的耐久性においてまだ問題がなくなったとはいえない。またその強度劣化機構についても必ずしも明白ではなく、単にその耐アルカリ性だけが問題解決の鍵とはいえない。

一方省資源の一環であるスラグの活用の面からみて、特に高炉滓はその主成分が  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  で急冷するとガラス化し、ガラス繊維（長繊維）の製造可能な組成域に近いものである。そこでこれら高炉滓をベースとしたコンクリート補強剤としての耐アルカリ性ガラス繊維について、その可能性の検討を試みた。なおその検討を進めていく上で重要なことは、その結果の試験法である。耐アルカリ性ももちろん大事であるが、ここではとくに強度試験を重視していくことにした。

## 2. スラグ成分の調整

前述のようにスラグの主要成分は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  であるので、この3成分系を基本系とし、それを参考にしながらスラグ成分の調整を考えた。この系のガラスの転移点ならびに耐アルカリ性は、すでに前報に示してある。<sup>3)</sup> ガラス繊維を作る場合は、その熔融状態での粘度の温度勾配が急でないことと、その熔融温度が高くないことが重要で、これらの条件からはずれるといちじるしく作業性が悪くなる。

一般に  $\text{SiO}_2$  が多いほど粘度の温度勾配はゆるやかで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はこれに準ずる。一方  $\text{CaO}$  や  $\text{MgO}$  は逆に勾配を急にする。それは前者の網目構造を後者が切断していくため、熔融状態での高分子の重合構造（網目構造）が崩壊し、粘性が急速に低下するからである。なお  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{CaO}$  などの塩基性酸化物の存在により、 $\text{SiO}_2$  に準ずる4配位構造をとるため、粘性特性に対する効果はある程度  $\text{SiO}_2$  に準ずるが、高温での重合性は当然  $\text{SiO}_2$  よ

り劣り、 $\text{SiO}_2$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$  で置き換えていくには自ずから限度がある。また  $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  との間にはほとんど差はみられない（図1, 2参照）。

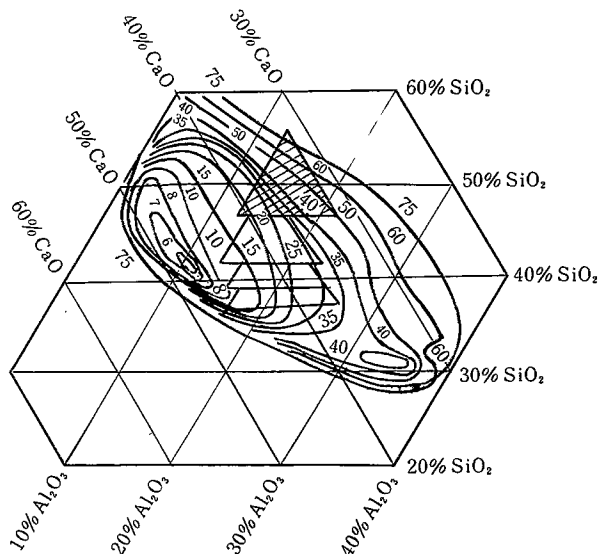


図1  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグの1400℃における粘性 (Mac-Caffery)

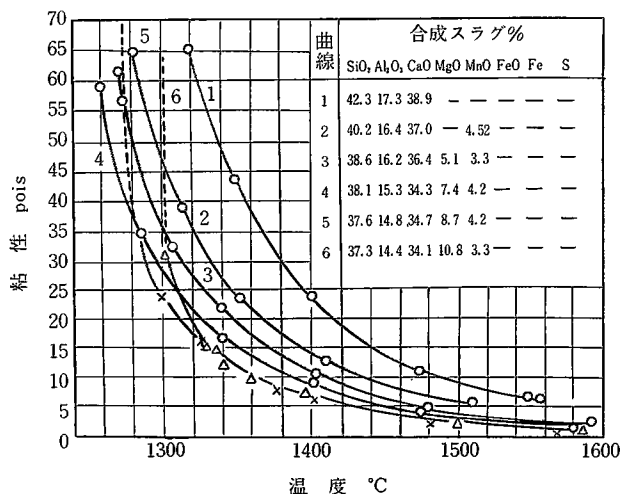


図2 種々の  $\text{MgO}$  含量、種々の温度におけるマグニトゴルスキのスラグの粘性 (I. P. Semik)

\* 東京大学生産技術研究所 複合材料技術センター、第4部

表1 高炉滓化学分析値 (wt%)

T.Fe	FeO	M.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO
0.67	0.65	0.19	35.32	13.93	7.30	38.27	0.94

表2 SiO<sub>2</sub> 添加による組成変化

	T.Fe	FeO	M.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO
A	0.55	0.53	0.16	47.09	11.39	5.97	31.30	0.77
B	0.58	0.56	0.14	43.86	12.09	6.34	33.21	0.82
C	0.61	0.60	0.17	40.63	12.79	6.70	35.13	0.86
D	0.64	0.62	0.18	38.69	13.20	6.92	36.28	0.89

一方スラグの組成は表1に示すように上記成分のほか MnO, FeO, Fe, S 等を含んでいるが, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 3成分系に換算して考えるのが解りやすい。そのため MgO は当モルの CaO に換算し, その他の成分は少量かつ再熔融過程で変化するので, 考慮の外におくことにした。ここで使われた高炉滓は図3のSに示したように SiO<sub>2</sub> が少なすぎるので不足分を加え, 同図のAからDの組成(表2参照)のガラスとしガラス繊維の原料とした。なおスラグの組成は一般に図4に示す成分域に分

布している。<sup>5)</sup>

註1)高炉操業で流出するスラグを初期, 中間, 最終スラグに分けられるが, 一般にははじめは FeO が比較的多く粘性が低い終わりに近づく羽口近傍のコークス灰分中の SiO<sub>2</sub> が入ってきて粘性が高くなる。<sup>6)</sup>

### 3. ガラス繊維の製造と試験

スラグを使ったガラスでは, 予めアルミナるつぼで熔融しフリーの鉄を除いた後, 白金るつぼで再熔融して均一化をはかり, 底にノズルのある直径20mm高さ5mmの筒型白金-ロジウム(20%)るつぼに移し, 高周波炉を使ってファイバーを引いている。なおその時の温度は1220~1270℃くらいで, またるるつぼの直下には水冷パイプを置いている。ガラス繊維はいつたンドラムに巻き取った後, 適当な長さに切断し, 以下の試験の試料とした。

強度測定は一定速度で荷重を加えていき, ファイバーの切断時の荷重から強度を求める方法で, 従来からの装置を使用しており<sup>4)</sup>詳細は省略する。また耐アルカリ性試料は前報の方法を踏襲しているので<sup>3)</sup>これも省略する。次にセメント中でのガラスの強度劣化を知るため, 苛性ソーダ2%水溶液と, それに1%のセメントを懸濁させたものの2種について, 50℃で5時間(一部のものはさらに15, 45時間)ファイバーを処理した後の強度を測定

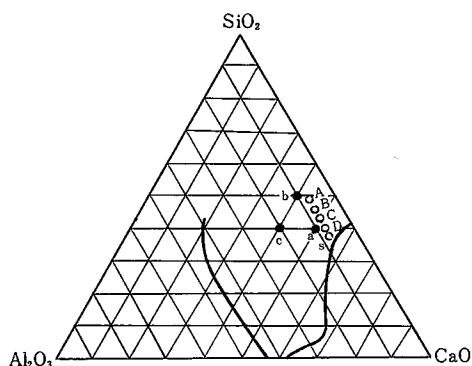


図3 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 3成分系のガラス化範囲と試料ガラスの組成

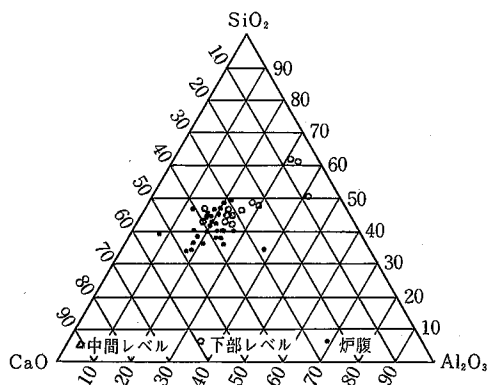


図4A マグネットゴルスク工場の初期スラグを SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3成分に換算したときの位置

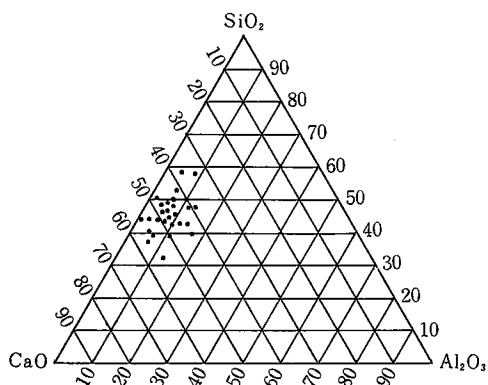


図4B クリボイログ鉾吹きのときの初期スラグを SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3成分に換算したときの位置

した。なお水溶液は撪拌しているが、ガラス繊維は細かい金網につつま機械的損傷を受けないように保護されている。このような強度劣化試験の目的が、実際のセメント中での強度劣化を短時間に起こさせそのガラスの性能評価にあるのは当然であるが、厳密な意味での対応はあり得ない。ただこの強度劣化がアルカリ性の水分のもとで起こり、かつそれが化学反応を含むものであることから、基本的にここで採用したような方法にならざるをえない。処理温度は耐アルカリ性試験に合わせたものであり、また比較のために市販のジルコニア系の耐アルカリ性ガラスも同時に測定した。<sup>註2)</sup>

註2) Brit. Pat. 1290528  $\text{SiO}_2$  62~75%,  $\text{R}_2\text{O}$  13~23%,  $\text{RO}$  1~10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~4%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0~6%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0~5%,  $\text{CaF}_2$  0~2%,  $\text{TiO}_2$  0~4%

#### 4. 結果と考察

ガラスは基本となる3成分系については、図3のa, b, cの3つについて、またスラグ系については上記A~Dの4を対象とし、さらに比較のためジルコニア系ガラス(E)を加えた。それぞれについてガラス繊維の強度と、前述の処理後の強度の測定結果を表3にまとめて示した。なお強度の測定は1つのガラス、1つの処理について10~20個行ったが、ガラスの強度およびその直径にかなりばらつきの目立つものがあり、不適当と思われるものを除きその平均値をとった。したがってここでえられた結果は一応の傾向が示されたものと理解すべきであろう。またその耐アルカリ性試験の結果は表4に示した。

まず2%アルカリ水溶液による溶出試験については、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系では前報ですでに示したように、

表3 ガラス繊維の強度劣化試験

ガラス	ガラスの強度 (kg/mm <sup>2</sup> )			
	処理前	NaOH 2% 50℃水溶液処理		
		5時間	15時間	45時間
a	163	157	132	117
b	204	189	152	141
c	320	258	175	151
A	180	153	141	139
B	197	170	154	140
C	278	211	176	161
D	167	160	135	123
E	219	187	167	150

表4 アルカリ溶出試験 (50℃ 5時間)

ガラス	溶出量 (wt%)	ガラス	溶出量 (wt%)
a	3.59	A	1.03
b	0.08	B	1.65
c	4.31	C	1.74
		D	2.61

$\text{SiO}_2$  50・ $\text{Al}_2\text{O}_3$  10・CaO 40 (b) 組成付近がもっとも溶出量が少なく、 $\text{SiO}_2$ の少ない側で多くなっている。これはスラグ系でもほぼ同じ傾向にある。したがって $\text{SiO}_2$  50モル%以下の領域では、 $\text{SiO}_2$ 網目構造の減少とともに耐アルカリ性が悪く、アルミナ網目構造はプラスの効果を与えていない。しかしガラスとしては後者の方が塩基性であり、耐アルカリ性というより耐水性が大きくいっていると考えられる。

次にガラスの強度は、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO 3成分系ではcガラスが最も強く、以下b, aガラスの順になっている。これは前述のアルミニウムの4配位化によるアルミナの網目構造を勘定に加えて、網目構造の密度の大きな順になっており、ガラス構造との対応は矛盾がない。一方スラグ系では $\text{SiO}_2$ の添加量の減少とともに強度は増大傾向を示し、Cガラスで最大に達した後限界組成のDガラスで急減している。Dガラスはファイバーを引くのがかなり困難であったので、この強度は十分組成に対応しているかどうか疑問である。D組成を除いたスラグ系ガラスの強度傾向は、基本3成分系とは異なり構造との対応に矛盾がある。しかしアルミナするつばでの熔融過程で、アルミナ溶出の可能性や鉄の状態変化にも不明な部分があり、深入りすることはさけない。なおジルコニア系ガラスEの強度は、相対的には必ずしも大きくないが、強度試験までの環境・経緯が全く異なるため、そのまま比較はできない。

次に強度劣化試験は2% NaOH溶液と、それに1%のセメントを懸濁したものの2種行ったが、とくに両者の間に有意差は認められなかった。したがって表3には前者の値を中心に、後者の値を参考にしてまとめている。45時間までの試験の結果は、いずれも時間とともに劣化速度は落ちているが、疲労限界が存在するかどうかはこの結果からは判断できない。また強度劣化と耐アルカリ性試験との対応関係は一応出ており、例えば3成分系のbとcはその傾向を端的に示している。

以上の結果から市販のジルコニア系ガラスと比較して、スラグ系ならびに3成分系ガラスがすぐれているとする材料は出なかったが、逆に劣るともいえない。したがって今後さらに強度劣化試験法についての吟味とともに、この系のガラス組成の改善についてもなお検討の余地が残っている。

(1980年1月9日受理)

#### 引用文献

- 1) 鈴木由郎, セラミックス 11 604 (1976)
- 2) A. J. Majumder, J. F. Ryder, Glass Techn. 9 78 (1968)
- 3) 大蔵明光, 今岡稔, 生産研究 31 46 (1979)
- 4) 今岡稔, 長谷川洋他, 窯協 79 164 (1971)
5. 6) A. D. Gotlib 著, 高炉製鉄法の理論 訳者 館充, 194, 224 (1966)