

UDC 669.162.275.2
669.18.046.584
546.28-31 : 546.623-31 : 546.41-31
536.4 : 532.13

製鉄・製鋼スラグ，3成分系ガラスの熱特性

Heat Properties of Three Phase Diagram of Glass and Slag

大蔵明光*・今岡稔*

Akimitsu OKURA and Minoru IMAOKA

1. はじめに

乾式製鉄において鉍石から金属を製造する場合には鉍石中の岩石分を分離するために溶剤を加えて流れのよい(粘性の低い)熔融スラグを造り、目的金属と分離をする。またこのようにして得られた粗金属を精錬する場合にも適当な組成の熔融スラグを造成して各種の精錬反応をおこなわせる。冶金反応におけるこれらスラグの役割は極めて重要でその調整により円滑に冶金諸反応がおこなわれている。このようにして生成したスラグは目的金属が製造されると排出され再び冶金反応に利用されることはない。

たとえば銑鉄を製造する高炉スラグについてみると、現在でも年間約30万トンのスラグが発生しているが、その利用形態はバラス46%、埋立用約35%、セメント用には約5%に留まり、鉍滓の有効な利用法は未だ確立していない。

これらスラグの主成分はSiO₂、Al₂O₃、CaO、MgOであり、熔融状態からの冷却処理方法によってはガラス状を呈する。そこでこのスラグ成分を中心としたガラス系の諸物性(融点・粘性・耐酸・耐アルカリ)を調べ、そのデータを基礎にスラグの成分を調整してガラス繊維を製造し、とくにコンクリートおよび複合材補強材料としての利用を図ることを目的として検討をおこなった。

その場合スラグに要求される条件が幾つか考えられる、第1はガラス化で、これはガラス繊維を製造する上で不可欠の条件である。なおここで考えているガラス繊維は利用目的から長繊維であって従来試みられているような綿状の短繊維ではない。第2は出来たガラス繊維の利用面から要求される条件であるが複合材補強材料としての利用を考えた場合は、その複合化過程を想定すると高軟化点が求められる。一方コンクリートとの複合化については現在いろいろ研究開発が進められているが、耐アルカリ性が問題になる。しかしここではまず前者を中心とした耐熱性ガラス繊維製造の可能性を検討した。

高炉スラグの成分となるのは鉍石中の還元されなかった酸化物と金属の硫化物である。そこでスラグ中には硅酸、アルミナおよび石灰が存在するはずであり、鉍石の脈石とコークスの灰分はSiO₂とAl₂O₃を含んでいるが、このSiO₂からある量のSiが還元されて銑鉄中に入る、しかしSiO₂の大部分は常にスラグ中に入るとされている。一般に高炉スラグの成分範囲はSiO₂:30~40%、CaO:35~50%、Al₂O₃:5~20%、MgO:3~10%、FeO:3%以下とされているが、原料、操業条件によって異なる。

この実験で対象としたスラグの化学組成を表1に示す。冶金学的には熔融スラグと銑鉄との化学反応を取扱う場合、スラグの構成々分の有効濃度のとり方としては熱力学的な活量をとるべきであるが、実用的にはその塩基度、酸化度などをもってスラグの性質の表示法としている。

塩基度の表示について、通常スラグの構成々分を、強塩基性:CaO、MgO、弱塩基性:FeO、MnO、弱酸性:Al₂O₃、Fe₂O₃、強酸性:SiO₂、P₂O₅のように分類し、

塩基度 = 塩基性成分の総和 / 酸性成分の総和
のように表示するが、このうちCaO、SiO₂、Al₂O₃のみに着目し、

$$\text{塩基度} = (\text{CaO}) / (\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$$

としたり、さらにAl₂O₃を除外して

$$\text{塩基度} = \text{CaO} / \text{SiO}_2$$

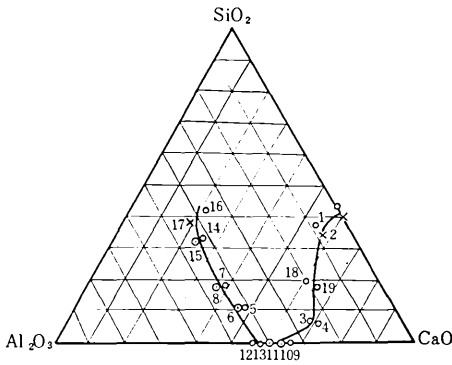
と表示することもある。そこでスラグの基本成分としてSiO₂、Al₂O₃、CaOの3成分系を取上げ、この3成分系についてガラス化範囲を調べてみると図1のようになる、この場合Al₂O₃はガラスの網目形成々分となり、Al₂O₃:CaO:1:1よりCaOの多い側にガラス化範囲が存在する。スラグの成分は複雑かつ多様であり、そのガラス化を組成からみて直ちに判断することは困難であるが、大筋は上記3成分系を基本としその他の

表1. 高炉滓化学分析値 (wt%)

T. Fe	FeO	M. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	T. S
0.67	0.65	0.19	35.32	13.93	7.30	38.27	0.94	1.09

2. スラグの組成

*東京大学生産技術研究所 第4部



No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	状態
1	37.5	9.3	53.2	ガラス 透 無
2	34.6	8.6	56.8	不溶
3	7.2	25.0	67.8	ガラス 透 無
4	6.7	23.3	70.0	結晶 不 灰
5	10.4	41.5	48.1	ガラス 透 無
6	10.9	43.5	45.6	表面に膜や・不溶気味
7	19.1	42.8	38.1	ガラス 透 無
8	18.2	45.4	36.4	一部結晶 透 無
9	—	34.1	65.9	結晶 不 灰
10	—	37.2	62.8	ガラス 半 灰
11	—	40.0	60.0	ガラス 透 無
12	—	44.2	55.8	大部結晶 透 無
13	—	42.1	57.9	ガラス 透 無
14	33.5	42.0	24.5	ガラス 透 草
15	32.1	45.2	22.7	一部結晶 透 草 不溶気味
16	41.7	37.5	20.8	ガラス 透 無
17	37.9	43.2	18.9	不溶
18	20.0	20.0	60.0	ガラス 透 無
19	18.2	18.2	63.6	半分ガラス 不 草

図1 SiO₂-Al₂O₃-CaO系状態図

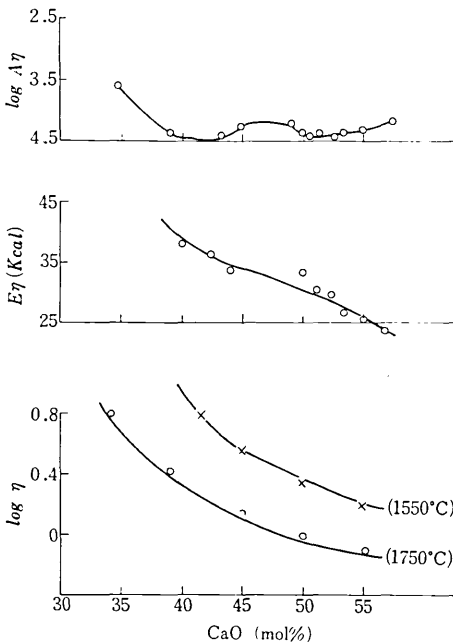


図2 CaO-SiO₂系の粘性係数

成分 MgO, FeO, MnO 等は CaO に準ずるも, Fe₂O₃ は Al₂O₃ に準ずるものと考え, スラッグの大体の位置を状態図から推測することが出来る。

3. 熔融スラッグの粘性

熔融スラッグの粘性係数は鉄鋼スラッグの場合 1400 °C ~ 1700 °C において, 0.1 ~ 50 poise の範囲にある, 熔融スラッグの粘性の大小は冶金反応速度の遅速, 目的金属との分離に深い関係があり, また炉材の侵食に対しても大きな影響を及ぼすものとされている。なお粘性係数は熔融スラッグ構造の解明に有用な資料を提供する。

粘性係数 η と温度との関係は一般に次のように示され

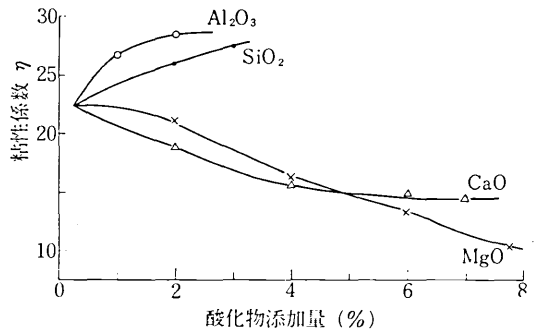


図3 溶鉱炉スラッグ (CaO: 36.0%, SiO₂: 39.5%, Al₂O₃: 19.4%, MgO: 5.04%) の粘性係数におよぼす添加酸化物の影響 (1400°C)

る。

$$\eta = A\eta e^{\frac{E\eta}{RT}}$$

ただし, Aη は頻度係数, Eη は活性化エネルギーである。

たとえば CaO-SiO₂ 系スラッグの粘性係数は図2に示すようになる。また高炉スラッグ (CaO: 36.0, SiO₂: 39.5, Al₂O₃: 19.4, MgO: 5.04%) の粘性係数に及ぼす添加酸化物の影響を示したものが図3である, これからも明らかのように粘性は塩基性酸化物の添加によって低下し, 酸性酸化物の添加により増大することがわかる。

一般に熔融ガラスから長繊維を連続的に引く場合は適当な粘度が必要である。しかしガラス化する組成であればその熔融物の粘度は温度降下とともに連続的に増大してゆくわけで, 原理的には適当な粘度は適当な温度で置換えられる。ただし, 粘性変化の温度勾配が急な場合は事実上温度維持が困難になり, 長時間安定に繊維を引くことは難しくなる。このことは当然ガラスの安定性に対応し, 網目構成成分 (SiO₂, (Al₂O₃)) を加えてゆくことによりガラスは安定化してゆく。しかしそれはそれ

研究速報

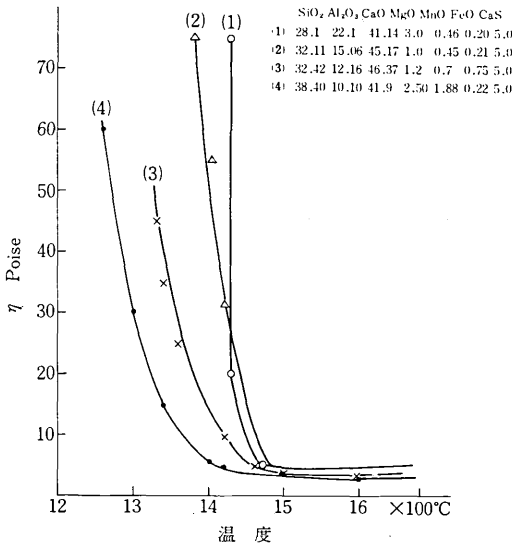


図4 高炉スラグの粘性と温度の関係

それぞれのガラスの目的に応じ、要求される特性を充たすための組成条件とのかね合いになる。

4. スラグおよび3成分系ガラスの熱特性

前述のように複合材補強材料としての耐熱性ガラスの特性を調べるためには熱膨張を測定し、その際得られる転移点および降伏点(屈伏点)を求めるのが妥当な方法である。そこでスラグおよびSiO₂-Al₂O₃-CaO3成分系の基礎ガラスの熱膨張係数ならびに転移点、降伏点(屈伏点)を調べ表2に示した。この値は一般の硬質ガラス(軟化温度550℃~580℃)はもとより、また従来報告されているガラスの中でも最も高いものに属する。したがって上記(図1)組成図の中でスラグを調整し、長繊維の製造条件を把握することが出来れば当初の目的に添う耐熱ガラス繊維への利用のための第1条件は充たされることになる。

5. アルカリによる溶解試験

コンクリート補強に使用されるガラス繊維は耐アルカリ性が要求される。そのため多くの試験方法が試みられているが、通常はNaOH溶液による試験方法がもちいられている。そこでまず予備試験としてSiO₂-Al₂O₃-CaO 3成分系ガラスと若干のスラグについて、2% NaOHによる侵食試験をおこなった。

NaOH溶液の濃度、侵食試験溶液の温度、試料の粒度、侵食時間等について予備実験をおこない、NaOHの濃度は2%、侵食溶液の温度は54℃、粒度範囲は100~120 mesh、侵食時間は3時間とそれぞれの条件を設定した。この条件下で耐アルカリ繊維、3元系ガラスとスラグ、

表2. 熱膨張係数の測定結果

種類	転移点	軟化点	膨張率
スラグI (ガラス質を含む)	721℃	759℃	8.89 × 10 ⁻⁶ /℃
スラグII (結晶質)			1.96 × 10 ⁻⁵ (550℃以下) 2.28 × 10 ⁻⁵ (550~870℃)
SiO ₂ 50(%)			
(1)Al ₂ O ₃ 10 "	776.5℃	812.2℃	8.11 × 10 ⁻⁶ /℃
CaO 40 "			
SiO ₂ 40 "			
(2)Al ₂ O ₃ 20 "	806.4℃	834.2℃	7.60 × 10 ⁻⁶ /℃
CaO 40 "			
SiO ₂ 40 "			
(3)Al ₂ O ₃ 10 "	782℃	814.8℃	8.46 × 10 ⁻⁶ /℃
CaO 50 "			
SiO ₂ 10 "			
(4)Al ₂ O ₃ 30 "	827℃	851℃	8.34 × 10 ⁻⁶ /℃
CaO 60 "			

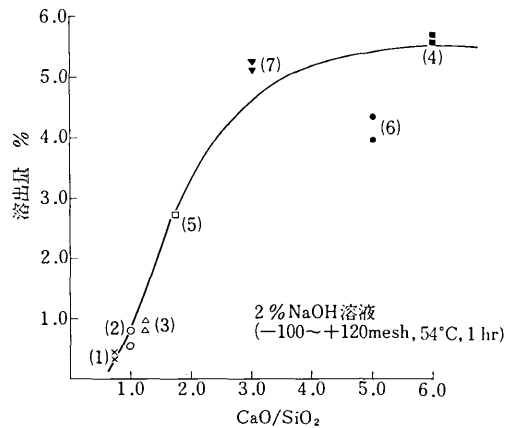


図5 三元系ガラス(平衡状態図)および高炉スラグのNaOH溶液による侵食試験

また当方で製造したガラス繊維について実験をおこなった。その一部を図5に示した。

図5は塩基度CaO/SiO₂と溶出量(%)の関係である。塩基度の増加と共に溶出量も増加するが、塩基度3以上になると溶出量も緩慢になる傾向を示した。これはNaOH溶液中の濃度に支配されることを裏付けている。

6. ま と め

3成分系ガラスおよび製銹スラグの熱特性およびアルカリ侵食試験に関する実験から次のような示唆が得られた。

1. 3成分系状態図のそれぞれから製造したガラスおよびスラグから製造したガラスの熱膨張係数の測定と、

転位点および軟化点を測定し、一般の硬質ガラス、また従来報告されているガラスに比較し、最も高い値を示したことから、スラグ成分の調整により目的の繊維の製造の可能性が示唆され、なおガラスについては結晶化させることも目下検討している。

2. アルカリ侵食に関しては従来のNaOH溶液により試験し、塩基度CaO/SiO₂の増加に伴って侵食も増すが、塩基度3を越すと侵食速度が緩慢になる。今後はコンクリートとの複合化による実験をおこない、Na₂O、K₂Oによる侵食状況を調査する予定である。

なおセメント水和物の形態は3CaO・Al₂O₃・3Ca6O₄・32H₂Oの高硫酸塩形複塩、或は3CaO・Al₂O₃・CaSO₄・12H₂Oのごとき低硫酸塩形複塩など

であることから、今後はNaOHによる試験結果をふまえて、これら水和物による侵食機構を追究してゆくことを考えている。
(1978年12月22日受理)

参 考 文 献

- 1) 鉄鋼製錬, 日本金属学会編 1965
- 2) 冶金プロセスにおける省エネルギーシンポジウム, 日本金属学会 1977
- 3) 鉄鋼製錬, 金属物理化学, 日本金属学会編 1965
- 4) 金属物理化学, ELLiott, GLeiser Thermochemistry for steel making VOLII 1963
- 5) 鈴木由郎: 耐アルカリ性ガラス, セラミックス 11 1967. No 7
- 6) 小出重明: アルミナセメントの水和反応, 窯業 69 1961.

次 号 予 告 (4月号)

調 査 報 告

1978年宮城県沖地震による都市供給施設の被害と復旧
—上下道施設(その1)—

片山恒雄
増井由春
磯山龍二
甚内郁郎

研 究 速 報

排土板に作用する力の解析

浦能 環
勢 義 昭

液体急冷法により作成したFe-Ni-B合金のメスバウア効果

大屋 広
七尾 茂
井 野 博 進
 博 満

選択的光エッチングを用いたシリコン表面の微細加工とサブミクロン回折格子の作成

村 裕之
今 井 勇 次

シリカゲル表面に結合したγ-アミノプロピルおよびN-β(アミノエチル)
γ-アミノプロピル基の炭素核磁気共鳴

田中 和夫
篠藤 純雄
斎 藤 泰 和

高密度ポリエチレンファイバーを用いた繊維補強コンクリートの曲げ特性

小 林 一 輔
越 西 力 采
 村 次 男