

# 高炉スラグ微粉末の活性度に及ぼす MnO の影響

## Influence of MnO on Activity of Ground Granulated Blast Furnace Slag

當房 博幸 TOBO Hiroyuki JFE スチール スラグ事業推進部 主任部員 (部長)・博士 (工学)  
奥山 裕文 OKUYAMA Hirofumi JFE スチール 東日本製鉄所 (千葉地区) 製鉄部 主任部員 (課長)  
有馬 啓介 ARIMA Keisuke 千葉リバーメント 製造部 (課長)  
弓削 祐夫 YUGE Masao 宇部興産 (株) 技術開発研究所 企画管理部 (部長)  
岡田 昌巳 OKADA Masami 宇部興産 (株) 技術開発研究所 品質試験グループ (グループリーダー)  
大野 明恵 OONO Akie 宇部興産 (株) 生産・技術本部 品質保証部

### 要旨

高炉セメント用の高炉スラグ微粉末の活性度指数に及ぼす水砕スラグ製造条件, 化学組成の影響について調査した。その結果, スラグ中 MnO 濃度の影響が最も大きいことが判明し, MnO 濃度を含めた新塩基度指標を提案した。さらに, 新塩基度指標に基に水砕スラグを区分し, 目標塩基度になるよう混合することで, 千葉リバーメントの高炉スラグ微粉末の品質が安定し, 水砕スラグの歩留が向上した。

### Abstract:

The influence of production conditions and the chemical composition of water granulated slag on the activity of ground granulated blast furnace slag for blast furnace cement was investigated. As a result, since the influence of MnO content is significant, a new basicity index including MnO content was proposed. The water granulated slag was classified based on the new basicity and mixed so as to have the target basicity. The quality of the ground granulated slag of Chiba Reverment has stabilized, and the yield of the water granulated slag has been improved.

## 1. はじめに

高炉スラグはセメント向けに最も多量に利用され, 国内, 輸出合わせて年間 17.8 百万 t が販売されている<sup>1)</sup>。高炉セメントは, 普通ポルトランドセメントと高炉水砕スラグを微粉砕した高炉スラグ微粉末を混合して製造される。高炉セメントに混合できる水砕スラグの品質は, セメントメーカー毎に JIS 塩基度 ( $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ ) /  $\text{SiO}_2$  で規定されている。

セメントメーカー毎の塩基度の下限値は, 高炉セメントの活性度指数を基に規定されている。しかし, 同一塩基度の水砕スラグであっても活性度指数は異なり, 活性度は十分でも塩基度で不合格と判定される場合がある。そのため, 化学成分に基づく活性度の指標は, JIS 塩基度以外にも種々提案されている<sup>2~4)</sup>。

化学組成以外の活性度に影響する水砕スラグ製造条件を明確にすることで, 活性度向上や歩留改善が期待できる。そこで, 水砕製造条件が活性度に及ぼす影響と化学組成の影響を把握する実験を実施した。その結果, 新たな塩基度指標を提案し, 高炉スラグ微粉末製造用水砕スラグの規格, 管理方法を見直した。

## 2. 活性度に及ぼす製造条件の影響

### 2.1 従来塩基度での活性度評価

JFE スチールの 4 地区の水砕スラグ微粉末の活性度指数を比較した結果を図 1 に示す。同一 JIS 塩基度でも活性度指数は地区によって差がある。同じ地区内でも, 同一の塩基度で活性度指数は 10% 程度のばらつきがある。現状の JIS 塩基度では, 活性度を精度よく評価できていない。

### 2.2 製造条件, 組成の影響の調査方法

水砕スラグの活性度に及ぼす水砕製造条件, 化学組成の影響を調査した。出鉄期間中, 初期から後期にかけて溶銑

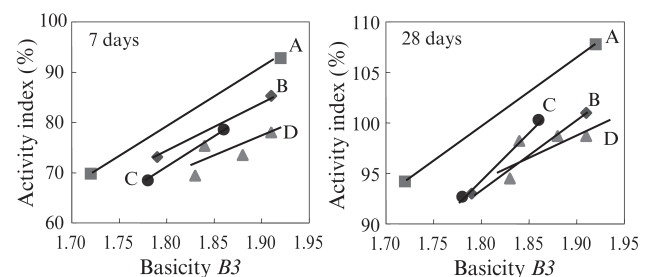


図 1 4 地区水砕スラグの活性度指数の比較

Fig. 1 Comparison of activity index of ground granulated blast furnace slag in JFE Steel

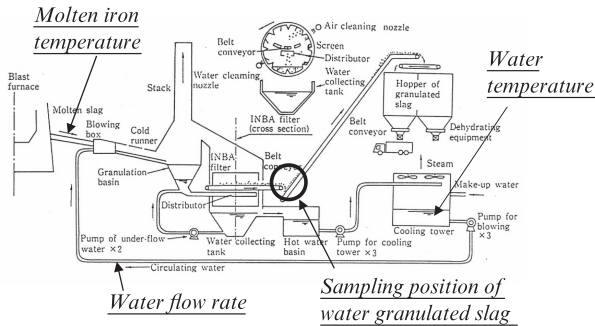


図2 水砕スラグ製造設備における水砕スラグの採取位置と製造データの測定位置

Fig.2 Sampling position of water granulated slag and measurement position of manufacturing data in water granulated system

温度が上昇し、スラグ流量が大きくなるのが一般的傾向であるため<sup>5)</sup>、1回の出鉄の初期、中期、後期の3回のタイミングで約7kgのサンプルを採取した。同時に溶鉄温度、スラグ流量、積算スラグ量、吹製水流量、圧力、温度、集水槽の温度を記録した。水砕スラグの回収場所および採取データの取得位置を図2に示す。

回収した水砕スラグは風乾し、粒度分布、単位容積質量、ガラス化率、化学組成を測定した。乾燥した水砕スラグ2kgを試験ボールミルでブレン値4350 cm<sup>2</sup>/g±100 cm<sup>2</sup>/gまで粉碎して、微粉末を作製した。微粉末の活性度指数は、「JIS A 6206 コンクリート用高炉スラグ微粉末、附属書A高炉スラグ微粉末のモルタルによる活性度指数及びフロー値比の試験方法」に基づき材齢7日、28日で測定した。スラグ微粉末と普通ポルトランドセメントを1:1で配合した試験モルタルの強度を測定し、普通ポルトランドセメントのみの基準モルタルの強度と比較し、(1)式から活性度指数を算出した。ここで、As:活性度指数(%), C1:各材齢における基準モルタルの圧縮強度(N/mm<sup>2</sup>), C2:各材齢における試験モルタルの圧縮強度(N/mm<sup>2</sup>)である。

$$As = C2/C1 \times 100 \quad \dots \quad (1)$$

### 2.3 製造条件、組成の影響

採取した水砕スラグ20サンプルの製造条件範囲を表1に示す。できるだけ幅広い条件になるように水砕スラグサンプルを回収した。

水砕スラグの製造条件および物性で、活性度指数に影響が認められた条件と活性度指数の関係を図3に示す。製造条件では、溶鉄温度が高いほど活性度指数が高くなる。吹製水温度、吹製水圧力、水スラグ比は、活性度指数に影響がなかった。物性では、細粒、軽量であるほど活性度指数が高くなった。ガラス化率は全て98.8%以上と高く、活性度に影響があるほどサンプル間に差がなかった。

表1 水砕スラグの製造条件範囲

Table 1 Range of manufacturing conditions for water granulated blast furnace slag

Condition	Minimum ⇔ Maximum
Molten iron temperature	1 476°C ⇔ 1 534°C
Water temperature	58°C ⇔ 80°C
Slag flow rate	1.8 t/min ⇔ 4.7 t/min
Water/Slag	9.8 ⇔ 27.2
Basicity B3	1.82 ⇔ 1.94

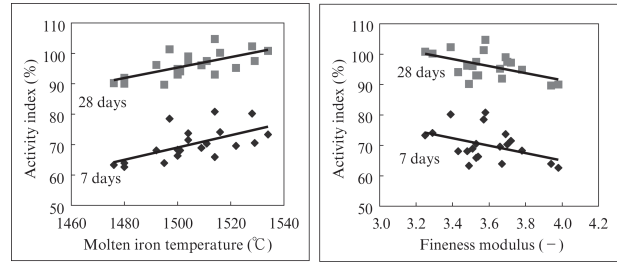


図3 製造条件、物性性状が活性度指数に及ぼす影響

Fig.3 Influence of water granulation condition and physical property on activity index

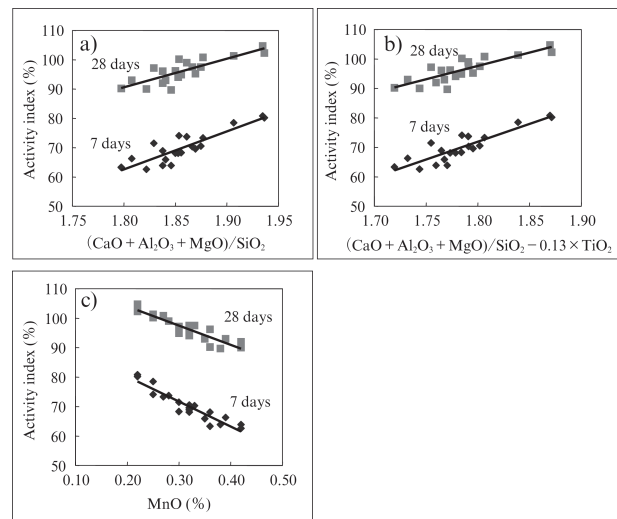


図4 活性度指数に及ぼす塩基度、化学成分の影響

Fig.4 Influence of basicity and chemical component on activity index

塩基度および化学成分とJIS塩基度(CaO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO)/SiO<sub>2</sub>と活性度指数の関係を図4に示す。従来から用いられるJIS塩基度が高いと活性度指数が高くなる。TiO<sub>2</sub>を含む塩基度は、若干活性度指数との相関が高くなる。今回の評価結果では、MnO含有量と活性度指数の相関が最も高く、MnO含有量が小さくなると活性度指数が大きくなる。

### 2.4 活性度に影響する操業因子

活性度に影響のある因子は、溶鉄温度、単位容積質量、

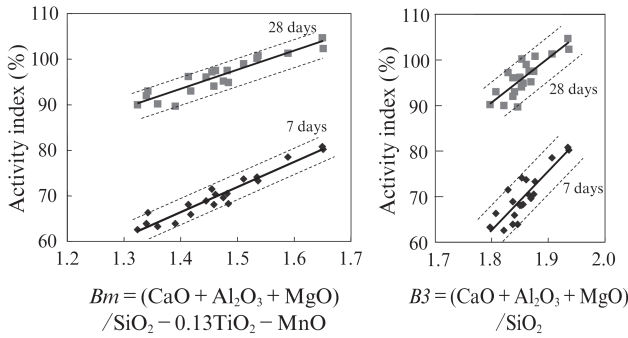


図5 新塩基度  $B_m$  と JIS 塩基度  $B_3$  の比較  
Fig. 5 Comparison between  $B_m$  and  $B_3$

FM 値, JIS 塩基度, MnO 濃度となった。これら 5 項目について, 重回帰分析を行い, 有効な説明変数であるか検定を行った。材齢 7 日では MnO 濃度, JIS 塩基度 ( $B_3$ ) が, 材齢 28 日では MnO 濃度が有効であった。

JIS 塩基度と MnO 濃度に絞って重回帰分析を行った結果, 材齢 7 日, 28 日の活性度  $A_s(7)$ ,  $A_s(28)$  の推定式は (2), (3) 式ようになる。

$$A_s(7) = 52.6444 \times B_3 - 59.9085 \times \text{MnO} - 8.59881 \dots (2)$$

$$A_s(28) = 34.17163 \times B_3 - 49.1407 \times \text{MnO} + 48.43887 \dots (3)$$

今回の実験データに基づき,  $\text{TiO}_2$  考慮塩基度に MnO 濃度の項を追加した新塩基度を検討した。その結果, 図 5 に示すように, MnO の係数は -1 が最も適していた。MnO 濃度を考慮した新塩基度式は以下のように表される。

$$B_m = (\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 - 0.13\text{TiO}_2 - \text{MnO}) \dots (4)$$

### 3. 水和反応に及ぼす MnO の影響

#### 3.1 水和発熱速度の測定方法

材齢 7 日の時点で, 活性度指数に及ぼす MnO 含有量の影響が見られる。セメントの初期水和反応の調査には, 水和反応による発熱量, 発熱速度の測定が有効とされている。初期活性度への MnO 濃度の影響を調査するため, 図 6 の微小熱量測定装置を用いて, 水和発熱速度を測定した。表 2 に試験条件を, 表 3 に測定に用いた微粉末の化学組成を示す。スラグ微粉末の場合, 水和反応を起こすためには, アルカリ刺激が必要である。アルカリ溶液を添加した条件下で水和発熱速度と積算水和発熱量を測定した。

#### 3.2 水和発熱速度の測定結果

微小熱量計を用いて測定した水和発熱速度を図 7 に示す。総水和反応量を示す積算発熱量は活性度指数との関係は認

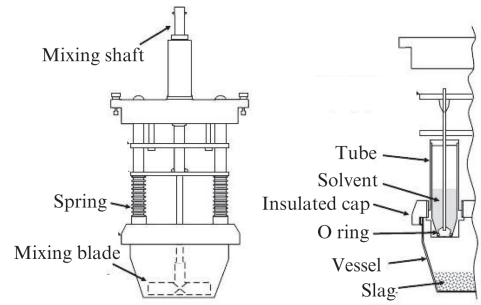


図 6 水和発熱測定装置  
Fig. 6 Apparatus for measurement of hydration heat

表 2 水和発熱測定条件

Table 2 Measurement condition for hydration heat

Item	Measurement conditions
Apparatus	6 point type micro-calorimeter
Temperature	40°C
Time	30 h
Mixing	Solvent supply (0.5 min) → Mixing (9.5 min)
Specimen	Ground granulated slag 15 g + Solvent 7.5 g
Solvent	$\text{K}_2\text{SO}_4$ : 2.72 g/l, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 2.36 g/l, $\text{CaCl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 1.62 g/l, KOH: 4.91 g/l, NaOH: 1.15 g/l

表 3 水和発熱測定サンプル

Table 3 Samples of measurement for hydration heat

Sample	Basicity $B_3$	$\text{TiO}_2$ (%)	MnO (%)	Sulfide S (%)	Basicity $B_m$	Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
Go-1	1.80	0.50	0.26	0.694	1.475	4 370
Go-2	1.79	0.57	0.38	0.747	1.336	4 370
Go-3	1.83	0.49	0.27	0.715	1.496	4 360
Go-4	1.81	0.55	0.36	0.673	1.379	4 460
Go-5	1.81	0.60	0.44	0.720	1.292	4 440
Go-6	1.77	0.51	0.29	0.654	1.414	4 340

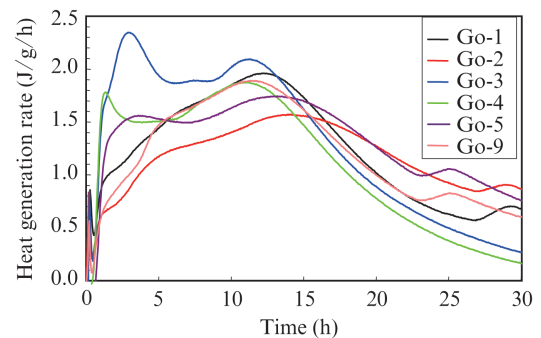


図 7 高炉スラグ微粉末の発熱速度  
Fig. 7 Heat generation rate of ground granulated blast furnace slag

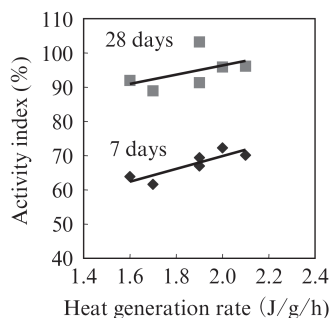


図 8 10～15 時間での最大発熱速度

Fig. 8 Maximum heat generation rate for 10-15 hour

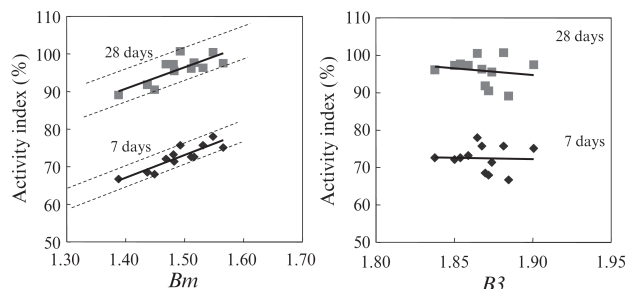


図 10 新塩基度  $B_m$  と JIS 塩基度  $B_3$  の比較

Fig. 10 Comparison between  $B_m$  and  $B_3$

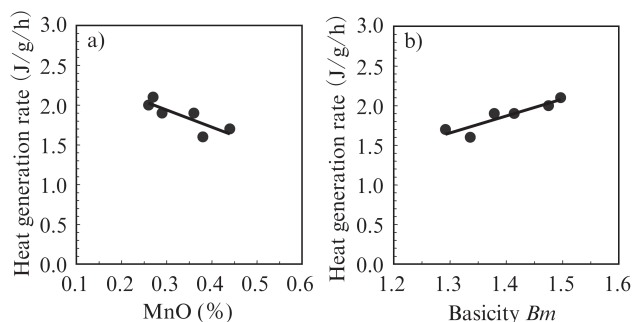


図 9 MnO 含有量, 新塩基度  $B_m$  と発熱速度の関係

Fig. 9 Relationship between heat generation rate and MnO content, new basicity  $B_m$

められなかった。発熱速度と活性度の関係を詳細に検討すると、図 8 に示すように 10～15 時間での最大発熱速度と活性度、特に 7 日活性度と関係があることが見出された。

10～15 時間での最大発熱速度と MnO 濃度の関係を図 9a に、 $B_m$  との関係を図 9b に示す。MnO 濃度が低いほど、 $B_m$  が高いほど 10～15 時間での最大発熱速度は大きくなっている。10～15 時間とは、凝結が終結した後の硬化の開始時期に相当する。これらの結果から、微粉末中の MnO は高炉セメントの硬化の初期水和反応速度に影響しており、その結果、短期材齢での活性度に影響を与えるものと推定される。

#### 4. 新活性度指標活用による微粉末品質の安定化

##### 4.1 微粉末製造における成分管理方法の変更

千葉リパーメントで製造する微粉末への新塩基度  $B_m$  の適用性を確認した。新塩基度  $B_m$ 、従来の JIS 塩基度  $B_3$  と活性度指数の関係を図 10 に示す。 $B_3=1.83\sim 1.90$  の範囲では、 $B_3$  と活性度指数の関係は明確でなかった。一方、 $B_m$  と活性度指数には明確な関係が見られ、高  $B_m$  になるほど活性度指数は大きくなった。

水砕スラグの管理指標を従来の JIS 塩基度から、新塩基度  $B_m$  に変更した。さらに図 11 のように水砕スラグを  $B_m$

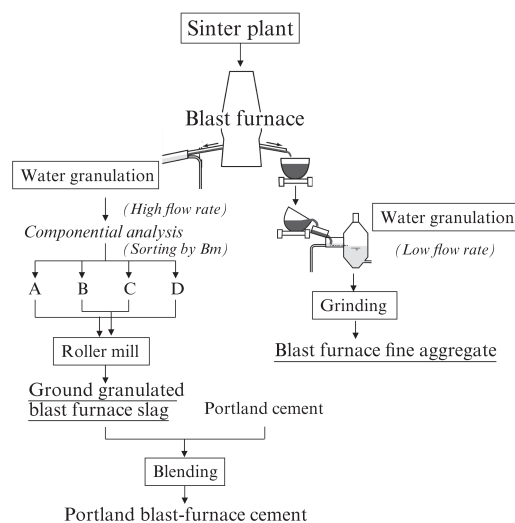


図 11 微粉末用水砕スラグの製造管理方法

Fig. 11 Manufacturing control for ground granulated blast furnace slag

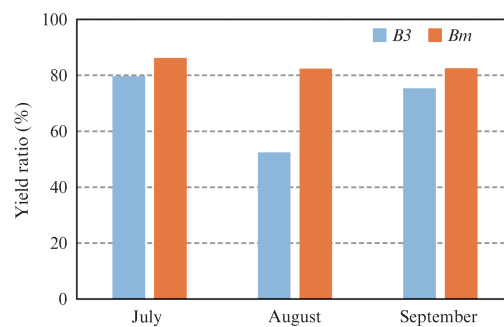


図 12 塩基度指標変更による歩留の比較

Fig. 12 Comparison of yield ratio between  $B_m$  and  $B_3$

により 5 つに区分して管理することにした。 $B_m$  値が高い方から A～E に区分し、A～D を微粉末用原料に用いた。微粉砕する際に、A と D または B と C を 1:1 で混合して、平均  $B_m$  が 1.50 となるようにした。混合は、ショベルのパケットで 1 杯づつ、交互にホッパーに投入し、粉砕機内で混合・粉砕した。

## 4.2 管理方法の変更の効果

水砕スラグの管理指標を従来の JIS 塩基度  $B3$  から、新塩基度  $Bm$  に変更し、A~D の区分分け及び混合による平均化を工程的に実施した。その時の微粉末向け水砕スラグの月毎の歩留の変化を図 12 に示す。新管理方法で歩留は 7~30% 向上し、 $B3$  が小さい場合でも 80% 以上の歩留を安定して確保できた。

## 5. おわりに

MnO を考慮した塩基度  $Bm$  を管理指標に導入し、 $Bm$  により区分した水砕スラグを混合して成分を平均化することで、高炉スラグ微粉末の品質の安定化と歩留向上が両立できた。

### 参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ統計年報（平成 27 年度実績）. 鉄鋼スラグ協会 HP.
- 2) 赤津 武, 志賀直敏, 池田五十六, 前田勝輔. セメント技術年報. 1978, XXXI, p. 137-140.
- 3) 長沼 浩, 橋本卓三, 前田悦孝. 第 44 回セメント技術大会講演要旨.

1990, p. 216.

- 4) 三隅英俊, 伊藤貴康, 高橋俊之. 第 70 回セメント技術大会講演要旨. 2016, 1308.
- 5) 當房博幸, 渡辺圭児, 桑山道弘, 後藤滋明, 後藤弘樹, 田中敏宏. 鉄と鋼. 2014, vol. 100, p. 799-808.



當房 博幸



奥山 裕文



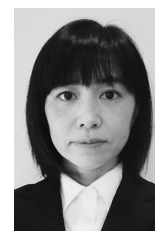
有馬 啓介



弓削 祐夫



岡田 昌巳



大野 明恵