

水熱ホットプレス法による高炉スラグを原料とした微細孔を有する固化体の作製および熱伝導率測定

平井 信充*・前田 壮一郎*²・勝山 茂*・田中 敏宏*

Fabrication of Porous Solidified Materials from Blast Furnace Slag Using Hydrothermal Hot-pressing Method and Measurement of Thermal Conductivity of Solidified Materials

Nobumitsu HIRAI, Soichiro MAEDA, Shigeru KATSUYAMA and Toshihiro TANAKA

Synopsis : To produce insulating construction materials using hydrothermal reaction from blast furnace slag (BF slag) such as air-cooled, air granulated, and water-cooled slags, we investigated the fabrication of porous solidified materials from BF slag by a hydrothermal hot-pressing method. The thermal conductivity of the solidified materials was also investigated. The experimental conditions were; hydrothermal holding time from 0 to 120 min, hydrothermal temperature from 250 to 350°C, hydrothermal pressure from 20 to 80 MPa, and slag powder sizes less than 15 μm, 39±24 μm, 84±21 μm, 178±72 μm, 375±125 μm and more than 500 μm. It was found that growth of the hydrothermally reacted phase led to a higher density and higher thermal conductivity of the solidified materials. It was noteworthy that the thermal conductivity of the hydrothermal solidified materials became smaller when the size of the slag powder was larger. This was because the more porous structure introduced into the solidified materials resulted in a lower density of the solidified materials. It was also found that glassy slag such as water-cooled and air granulated slags can be solidified even if the size of the slag powder was more than 500 μm.

Key words : blast furnace slag; porosity; thermal conductivity; value-added materials; hydrothermal.

1. 緒言

日本の粗鋼生産量は年間1億トン程度であるが、その過程では約3500万トンものスラグが副生している。高炉スラグはこれまで100%近くが再利用されてきたが、他のリサイクル資材との競合などもあり、更なる高付加価値再生化が望まれている¹⁾。大量に生成するスラグに見合った需要を考えると、機能性建材への応用がその候補として挙げられる。高強度建材を作製することを目的として、スラグ単体やスラグと他の添加物との混合物を原料とした水熱ホットプレス法²⁾による固化体の生成に関しては、これまで種々の研究がなされてきた³⁻¹¹⁾。水熱ホットプレス法とは水熱反応を利用した固化法である。通常のセラミックスの焼結が1000°C以上で行われるのに対し、水熱固化は150~350°C程度という低温の固化反応であるため、鉄鋼プロセス等の低温廃熱が利用可能である。また、原料と水のみで固化体が得られる等、水熱ホットプレス法は低環境負荷、省エネルギーという優れた特徴を有している。上述のスラグ水熱固化体に関する研究において、Jingらは高炉スラグにSiO₂等を添加することによりトバモライト(5CaO·6SiO₂·5H₂O)が生成されると得られた固化体は極めて高強度を有することを明らかにしている⁸⁻¹⁰⁾。また、スラグ中

のAl₂O₃は上述のトバモライトの生成反応を阻害すると考えられているが、著者らはAl₂O₃を10mass%以上含む高炉スラグにおいて、スラグ中のMgOがその阻害傾向を抑制し、高炉スラグの固化反応に対して有効に作用することを見出した¹²⁾。

しかしながら、水熱ホットプレス法によってスラグ粉末を単に固化するだけでは、強度以外の高機能性の付与は難しい。一方、筆者らは材料への微細孔の導入による材料の高付加価値化に着眼し、それに基づく研究をこれまで進めてきた^{7,11,13-18)}。そこで本研究では、スラグを原料とする水熱ホットプレス法による固化体の作製において微細孔の導入の可能性を検討するために、スラグ粉末粒子間に形成される空隙に着目した。スラグ粉末の粒子径が比較的大きければ、スラグ粉末粒子間に空隙が形成されると考えられる。その空隙は固化体中の微細孔として働くため、得られた微細孔を有する固化体は、断熱材、保水材、吸着剤、フィルターなどへの応用が期待できる。

以上の背景に基づき、本研究では、水熱ホットプレス法による高炉スラグを原料とした微細孔を有する固化体の作製を行った。固化体中の微細孔については、SEMによる固化体断面観察や嵩密度測定により評価した。更に、断熱性建材を作製することを目的として、得られた固化体の熱

平成20年4月18日受付 平成20年8月4日受理 (Received on Apr. 18, 2008; Accepted on Aug. 4, 2008)

* 大阪大学大学院工学研究科 (Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita Osaka 565-0871)

* 2 大阪大学大学院生 (現: 山陽特殊製鋼) (Graduate Student, Osaka University, now Sanyo Special Steel Co., Ltd.)

伝導率測定を行い、固化体中の微細孔の導入量との関係について考察した。

なお、スラグには高温の熔融スラグからの冷却方法の違いによって、徐冷スラグ (Air-cooled slag, 空冷：結晶質)、風砕スラグ^{19,20)} (Air granulated slag, 風冷：ガラス質に結晶が分散)、水砕スラグ (Water-cooled slag, 水冷：ガラス質) などの種類があり、これらは Fig. 1 に示すように結晶化度などその性状に大きな違いを有する。これらのスラグ原料の違いが水熱固化および熱伝導率に与える影響についても、併せて調査を行った。

2. 実験方法

水熱固化には水熱ホットプレス法を利用した。Fig. 2 に実験装置 (オートクレーブ) の断面模式図を示す。原料 1g にペースト状になるまで超純水を加えた混合物を円筒容器内に設置し、上下からプレス機によって加圧した後、電気炉で所定の温度まで昇温速度 $27^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で加熱し、一定時間保持後、空冷して直径 1 cm の試料を作製した。原料には 3 種の結晶化度の異なる高炉スラグ (徐冷、水砕、風砕) を用いた。各原料の XRD 測定結果は Fig. 1、組成は Table 1 の通りである。水熱処理の条件として保持時間、処理温度、処理圧力および原料粉末の粒子径を変化させた。作製後の試料については外観の観察、断面 SEM 観察および XRD 測定を行った。また、さまざまな条件で作製した固化体の試料について、試料の質量および体積から嵩密度 $D(\text{g cm}^{-3})$ を測定した後、レーザーフラッシュ法により室

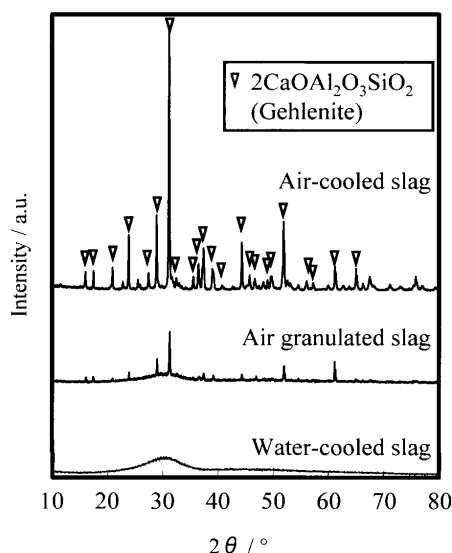


Fig. 1. XRD patterns of BF slag.

温における熱拡散率 $\alpha (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$, 比熱 $C_p (\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1})$ を測定し、これらの値から室温における熱伝導率 $\lambda (\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1})$ を求めた。

3. 結果・考察

3.1 固化反応および固化体の熱伝導率の水熱処理保持時間依存性

徐冷スラグ、水砕スラグ、風砕スラグ粉末を原料として、水熱ホットプレス法による固化体の作製を試みた。処理温度 300°C , 処理圧力 40 MPa, 原料粒子径 $39 \pm 24 \mu\text{m}$ とし、水熱処理保持時間を 0 min (設定温度に到達後、即時空冷), 30 min, 60 min, 120 min と変化させた。

水熱処理前後の徐冷スラグ、水砕スラグ、風砕スラグについて XRD 測定を行った。結果を Fig. 3 に示す。徐冷スラグ原料には Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) が存在しており、水熱処理による他の化合物の生成や成長は見られなかった。一方、水砕スラグ原料は、ガラス質であり、保持時間の増加とともに水を含む結晶である Hibschite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$) が生成、成長した。これは過去の研究結果と同様の傾向を示している^{8-10,12)}。また、風砕スラグ原料には徐冷スラグ原料に見られた Gehlenite がわずかに存在し、水熱処理によって水砕スラグで現れた Hibschite が生成、成長することがわかった。

Fig. 4 に固化した試料の断面 SEM 観察結果を示す。主に結晶質からなる徐冷スラグを原料とする水熱固化体では断

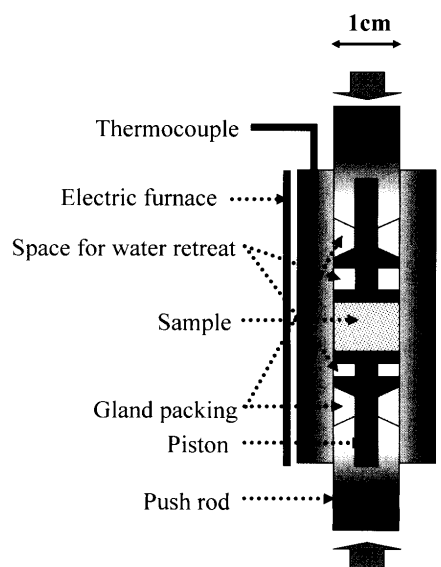


Fig. 2. Schematic illustration of a cross section of the autoclave for hydrothermal hot pressing.

Table 1. Chemical composition of the BF slag used in this study (mass%).

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	T.Fe	S
Air-cooled slag	41.3	34.7	14.1	6.62	0.27	0.49	0.63
Air granulated slag	41.9	34	15	7	0.3	0.3	0.8
Water-cooled slag	41.5	35.8	15.3	5.48	0.28	1.58	0.79

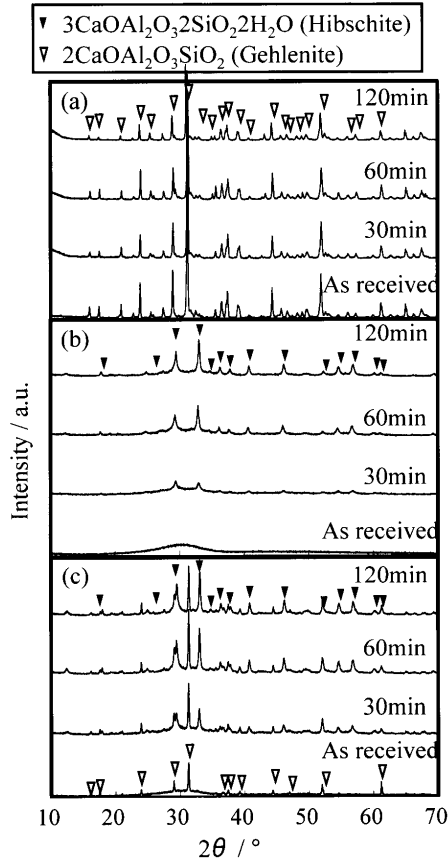


Fig. 3. XRD patterns of autoclaved BF slag at different hydrothermal times. (a) Air-cooled slag, (b) water-cooled slag, (c) air granulated slag.

面のSEM像に保持時間に伴う変化はほとんど見られなかった。それに対し、ガラス質を含む水砕スラグ、風砕スラグを原料とする水熱固化体は保持時間60 minを超えることから粒子間に水熱反応相¹²⁾が生成し、原料粒子間の空隙(微細孔)が埋まり緻密化する様子が観察された。

水熱処理保持時間を変化させた試料の熱伝導率の測定結果をFig. 5に示す。徐冷スラグでは、保持時間とともに熱伝導率がやや増加する傾向が見られた。一方、風砕、水砕スラグでは保持時間120 minまで熱伝導率が大きく増加し、その後ほぼ一定の値となった。即ち、いずれのスラグにおいても水熱反応相の生成に伴い緻密化が進行し、熱伝導率は大きくなるのがわかった。

なお、一般に、熱伝導率はガラス質よりも結晶質で大きな値をとるが、保持時間が60 minを超えるとガラス質を多く含む風砕、水砕スラグの水熱固化体の熱伝導率が、結晶質を多く含む徐冷スラグより大きくなった。これはFig. 4に示したように、ガラス質のほうが水熱反応の進行が早く、原料粒子間の空隙(微細孔)が埋まったことが原因であると考えられる。

3.2 固化反応および固化体の熱伝導率の水熱処理温度依存性

原料を水砕スラグとした試料について、固化反応および固化体の熱伝導率の水熱処理温度依存性を調べるために、保持時間60 min、処理圧力40 MPa、原料粒子径 $39 \pm 24 \mu\text{m}$ とし、処理温度を250°C、300°C、350°Cと変化させて水熱

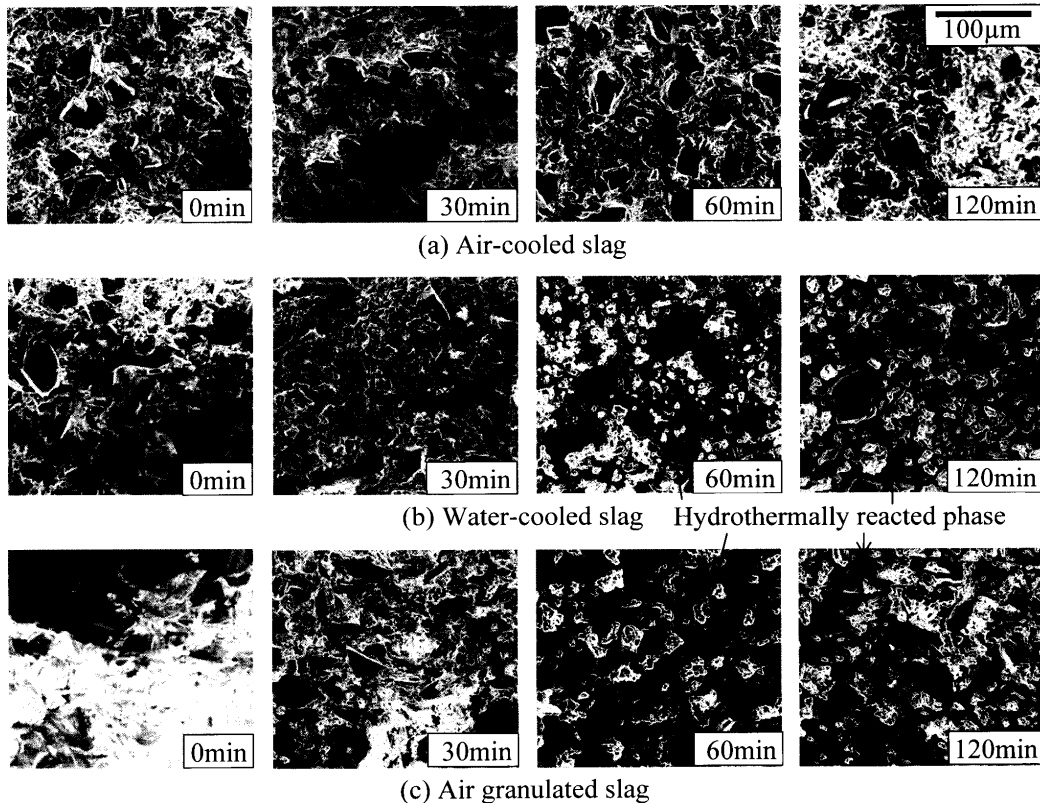


Fig. 4. SEM images of cross sections of autoclaved BF slag at different hydrothermal times.

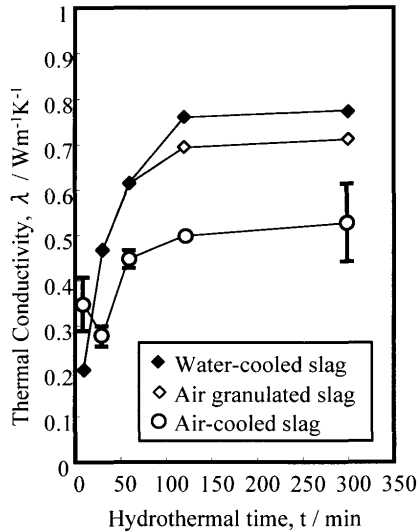


Fig. 5. Thermal conductivity of autoclaved BF slag measured at room temperature as a function of the hydrothermal time.

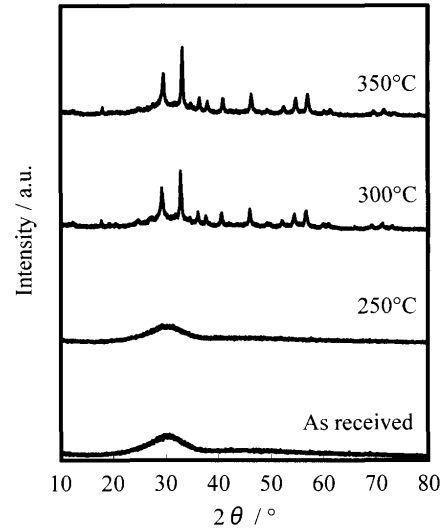


Fig. 6. XRD patterns of autoclaved water-cooled slag at different hydrothermal temperatures.

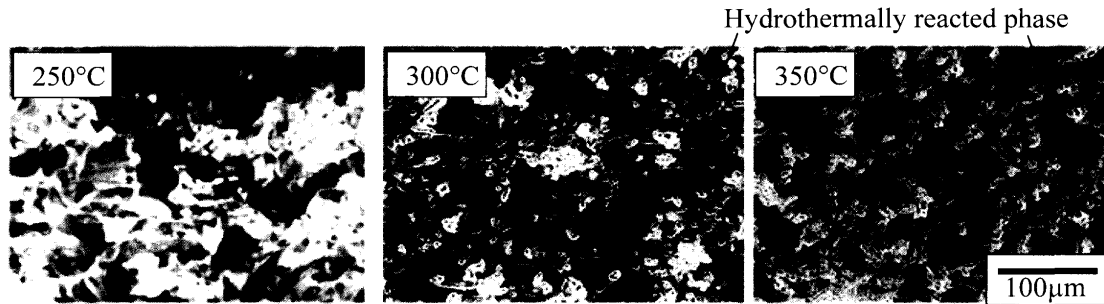


Fig. 7. SEM images of cross sections of autoclaved water-cooled slag at different hydrothermal temperatures.

処理を行った。

水熱処理前後の水砕スラグについてXRD測定を行った。原料および各処理温度の試料に対する測定結果をFig. 6に示す。同図から、処理温度が250°Cの試料は原料と同じくガラス状態であり、処理温度300°C、350°CではHibschiteが生成したことがわかった。また、処理温度300°Cに比べ、350°Cでは結晶のピークがわずかに大きくなっていることから、処理温度の上昇により結晶化が進行したことがわかる。

作製した固化体断面のSEM観察結果をFig. 7に示す。同図において、処理温度300°C、350°Cの試料について粒子間に水熱反応相が見られ、緻密化する様子が観察された。得られた固化体の熱伝導率の測定結果をFig. 8に示す。同図より、処理温度250°Cから300°Cにかけて熱伝導率は大きく増加し、300°Cと350°Cではほぼ一定であった。即ち、水熱反応相の生成に伴い緻密化が進行し、熱伝導率は大きくなることがわかった。これは、Fig. 7に示したように、水熱処理温度300°C以上において、原料粒子間の空隙（微細孔）が水熱反応相で埋まったことが原因であると考えられる。

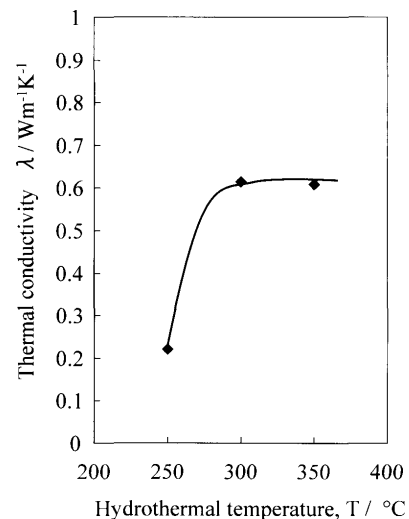


Fig. 8. Thermal conductivity of autoclaved water-cooled slag measured at room temperature as a function of the hydrothermal temperature.

3.3 固化反応および固化体の熱伝導率の水熱処理圧力依存性

原料を、水砕スラグとした試料について、固化反応および固化体の熱伝導率の水熱処理圧力依存性を調べるため

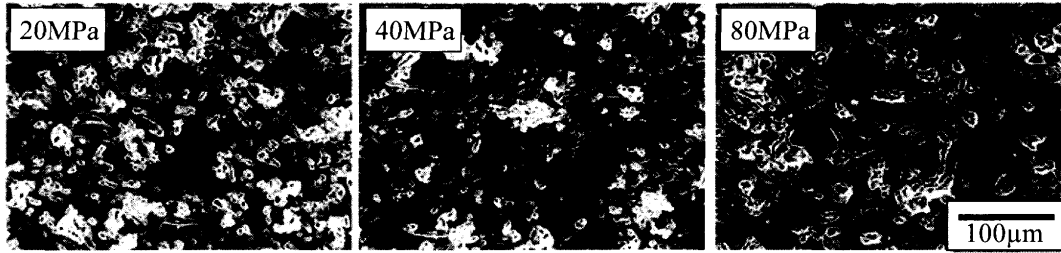


Fig. 9. SEM images of cross sections of autoclaved water-cooled slag at different hydrothermal pressures.

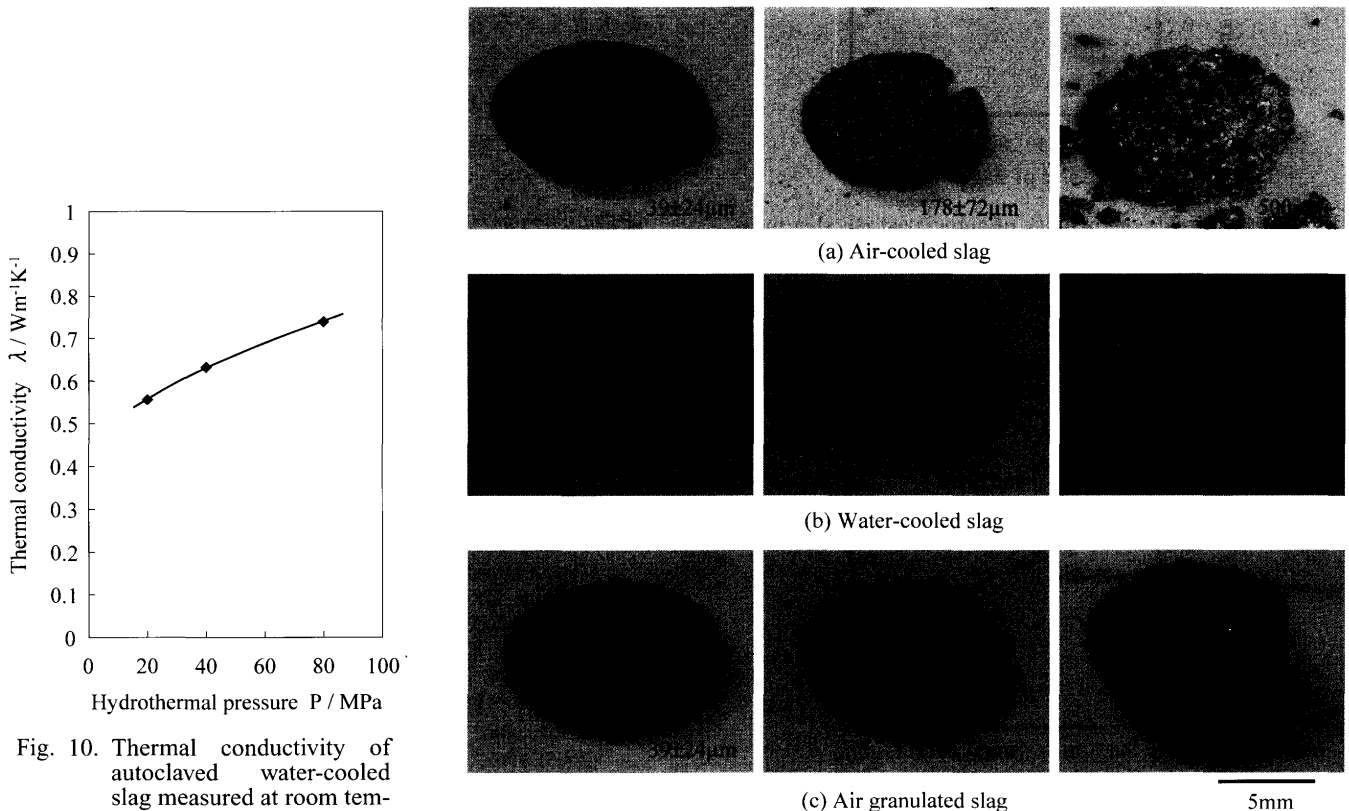


Fig. 10. Thermal conductivity of autoclaved water-cooled slag measured at room temperature as a function of the hydrothermal pressure.

Fig. 11. Photos of autoclaved BF slag with different sizes of slag powder.

に、保持時間 60 min、処理温度 300°C、原料粒子径 39±24 µm とし、処理圧力を 20 MPa、40 MPa、80 MPa と変化させて水熱処理を行った。

断面の SEM 観察結果を Fig. 9 に示す。少しずつではあるが、処理圧力の増加に伴い粒子間の空隙（微細孔）が減る様子が観察された。得られた固化体の熱伝導率の測定結果を Fig. 10 に示す。同図より、水砕スラグ水熱固化体の熱伝導率は、処理圧力の増加に伴って増加することがわかった。これは、Fig. 9 の SEM 観察の際に見られた処理圧力の増加による粒子間の空隙（微細孔）の減少が原因と考えられる。

3.4 固化反応および固化体の熱伝導率の原料粒子径依存性

保持時間 60 min、処理温度 300°C、処理圧力 20 MPa とし、原料粒子の粒子径を 15 µm 以下、39±24 µm、84±21 µm、178±72 µm、375±125 µm、500 µm 以上と変化させて試料

を作製し固化反応および固化体の熱伝導率の粒子径依存性を調べた。Fig. 11 に作製した固化体（直径 1 cm）の外観写真を示す。Fig. 11 に示した固化体の原料粒子の粒子径は 39±24 µm、178±72 µm、500 µm 以上の 3 種類である。結晶質を多く含む徐冷スラグは粒子径を大きくすると研磨の際などに崩れてしまったが、ガラス質を多く含む風砕、水砕スラグは比較的大きい粒子でも固化することがわかった。

Fig. 12 に得られたスラグ固化体の熱伝導率の粒子径依存性を示す。Fig. 12 において熱伝導率を示した固化体の原料粒子の粒子径は 15 µm 以下、39±24 µm、84±21 µm、178±72 µm、375±125 µm の 5 種類である。同図から、粒子径が大きな試料ほど熱伝導率が大幅に低下することがわかる。一方、Fig. 13 に示すように得られた固化体の粒子径が大きな試料ほど嵩密度が低下することもわかった。以上より、粒子径が大きくなるほど空隙の量（体積）が増加し

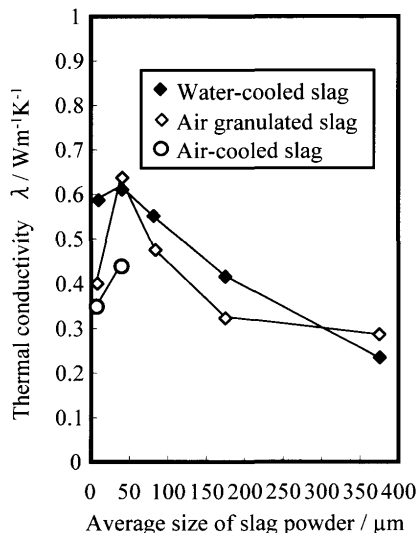


Fig. 12. Thermal conductivity of autoclaved BF slag measured at room temperature as a function of the average size of the slag powder.

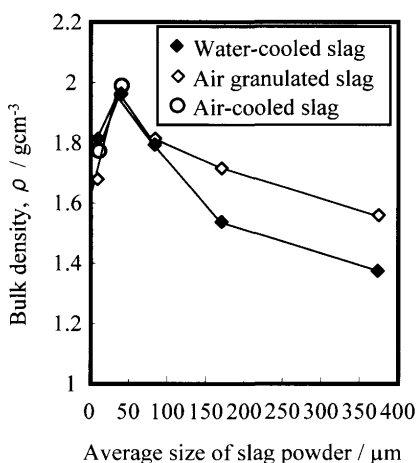


Fig. 13. Bulk density of autoclaved BF slag measured at room temperature as a function of the average size of the slag powder.

たことが、熱伝導率の低下の主な原因の1つと考えられる。以上のように、水熱ホットプレス法を用いた高炉スラグの固化反応に対して、粒子径の大きなガラス質を多く含むスラグ粉末を利用すれば固化体に微細孔を導入できることが明らかになった。また、得られた固化体の熱伝導率は、空隙（微細孔）が少なく密な場合にはガラスと同程度、空隙（微細孔）が多く粗な場合には乾燥木材と同程度であり、空隙（微細孔）の量を調整することによりスラグ水熱固化体の熱伝導率を制御できることがわかった。

4. 結論

本研究では、水熱反応を利用して高炉スラグ（徐冷スラ

グ、水砕スラグ、風砕スラグ）から断熱性建材を作製することを目的として、水熱ホットプレス法を用いて各種スラグからさまざまな条件で微細孔を有する固化体を作製し、作製したスラグ水熱固化体の熱伝導率を測定した。その結果、水熱処理により水熱反応相の増大とともに緻密化が進行し、固化体の熱伝導率は増加することがわかった。一方、原料粒子の粒子径を大きくすると、水熱反応相の増大に伴う緻密化が十分に進行しないために空隙が残り、固化体の熱伝導率は大きく低下することがわかった。特に、粒子径を大きくすると固化が困難である徐冷スラグとは異なり、ガラス質を含む水砕スラグ、風砕スラグは粒子径が500 μm以上の比較的大きい粒子でも固化することがわかった。以上のように、水熱ホットプレス法を用いて得られる高炉スラグの固化体においても微細孔を導入できる可能性が明らかとなり、その生成条件に対する各種知見を得ることができた。

文 献

- 1) 藤原 稔：鉄鋼スラグの特性と新たな活用、(社)日本鉄鋼協会第44-45回白石記念講座、(2001)、1-32.
- 2) N.Yamasaki, K.Yanagisawa, K.Nishioka and S.Kanahara, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** (1986), 355.
- 3) 佐藤和彦, 橋田俊之, 高橋秀明, 山崎伸道：日本セラミックス協会学術論文誌, **105** (1997), 262.
- 4) K.Yanagisawa, Z.Matamoros-Veloza, J.C.Rendón-Angeles and J.López-Cuevas: *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** (2002), 693.
- 5) O.Khelifi, Y.Kozuki, H.Murakami, K.Kurata and Y.Kono: *Wat. Sci. Tech.*, **48** (2003), 105.
- 6) 橋田俊之, 景 鎮子, 劉 麗輝：鉄鋼スラグの用途拡大に向けて、(社)日本鉄鋼協会社会鉄鋼工学部会都市基盤整備のためのスラグ利用プレハブ構造研究会最終報告書、(2004)、24.
- 7) M.Nakamoto, J.Lee, T.Tanaka, J.Ikeda and S.Inagaki: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1567.
- 8) Z.Jing, E.H.Ishida, F.Jin, T.Hashida and N.Yamasaki: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006), 7470.
- 9) Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and H.Ishida, *J. Mater. Sci.*, **42** (2007), 8236.
- 10) Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and E.H. Ishida: *J. Mater. Sci.*, **43** (2008), 2356.
- 11) S.Sato, T.Yoshikawa, M.Nakamoto, T.Tanaka and J.Ikeda: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 245.
- 12) T.Yoshikawa, M.Hosokawa and T.Tanaka, *ISIJ Int.*, **48** (2008), 564.
- 13) T.Yoshikawa, S.Sato and T.Tanaka: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 130.
- 14) N.Takahira, T.Tanaka, S.Hara and J.Lee: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 3008.
- 15) 高平信幸, 吉川 健, 田中敏宏: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72** (2008), 254.
- 16) M.Nakamoto, J.Lee, T.Tanaka, J.Ikeda and S.Inagaki: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1567.
- 17) M.Suzuki and T.Tanaka: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1391.
- 18) T.Tanaka, S.Hara, R.Oguni, K.Ueda, and K.Marukawa, *ISIJ Int.*, **41** (2001), S70.
- 19) T.Mizuochi, T.Akiyama, T.Shimada, E.Kasai and J.Yagi: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1423.
- 20) H.Purwanto, T.Mizuochi, H.Tobo, M.Takagi and T.Akiyama: *Mat. Trans.*, **45** (2004), 3286.