



Title	水熱反応を利用した高炉スラグならびにガラス材からの多孔質材料の作製
Author(s)	吉川, 健; 田中, 敏宏
Citation	高温学会誌. 2008, 34(3), p. 117-122
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26040">https://hdl.handle.net/11094/26040</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 水熱反応を利用した高炉スラグならびにガラス材からの多孔質材料の作製

Fabrication of porous materials from blast furnace slag and glass materials  
by the hydrothermal treatment

吉川 健\*・田中 敏宏\*

Takeshi YOSHIKAWA and Toshihiro TANAKA

(Received January 23, 2008)

Since a large amount of blast furnace (BF) slag is generated, its new recycling processes for the production of valuable materials have been required. Development of reusing method for waste glasses is also strongly demanded. The authors have tried to fabricate porous materials from those two materials by using the hydrothermal treatment. In the present work, hydrothermal hot pressing technique was conducted at 250 – 350°C. From BF slag, a heat-insulating material was obtained, possessing the low thermal conductivity of 0.25 W / m K.  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  glass was converted into glass containing water which exhibits the foaming as low as 200°C and becomes porous glass material.

**Key Words:** Blast Furnace Slag, Waste Glass, Hydrothermal Reaction, Hydrothermal Hot Pressing, Heat-Insulating Material, Foaming Glass

## 1. 緒言

近年環境問題に誘起され、各産業でのゼロエミッション化や、資源循環利用に力が注がれており、多岐に渉る材料のリサイクルあるいはカスケード利用法の開発・運用が進められている。鉄鋼業からは年間約 2400 万トンの高炉スラグが副生し、その多くはセメントあるいは路盤材の副原料として使用されているものの、新規用途開発が強く望まれている。またガラス産業より大量に生成する廃ガラス、特に着色性ガラスについても再利用法の開発が求められている。

スラグあるいはガラスのような高融点酸化物材料に対して機能性を付与するうえで、溶融あるいは焼結技術が一般的に用いられる。しかし、これらの技術を大量処理に利用することは困難であると同時にエネルギーコストの問題が常に介在するため、廃材や副生成物の大規模利用へ向けては未だ大きな課題を残しているのが現状である。著者らは高融点酸化物の低温での反応性を獲得するために水熱反応の利用を試みている。水熱反応は工業廃熱が利用可能な温度域の 150 ~ 300°C にて高圧水共存下で原料物質の反応を得る方法であり、製造工場のインハウスでの操業性に有益と考えられる。

水熱反応による機能材料の作製に関する研究は盛んに行

われているが、通常水熱環境下で水は反応の媒体の役割を担う。すなわち、高温・高圧下では水溶液中各種イオンの溶解度が増加する傾向を利用し、原料を溶媒中へ高濃度に溶解し、高速に目的物質の生成を得るものである。水酸化ナトリウム水溶液中での水晶（石英）の成長はその一例であり、溶解対象の原料シリカ保持部と析出域に温度差を設けることによって大口径の結晶が作製されている。

一方、著者らは水熱反応を利用した高炉スラグやガラス材の利材化を実施するうえで、原料物質中への水の導入による材料改質を図っている<sup>[1-5]</sup>。高炉スラグ、ガラス材ともにガラス質であるため、水が材料中に溶解することによってガラス構造を修飾し、反応活性あるいはガラスの多機能化が得られることを期待している。本報では高炉スラグと  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスに対する水熱反応の効果に関する著者らの研究例を概説する。高炉スラグについては、建材等への利用を検討するため、その水熱固化特性ならびに原料粒子径の固化体特性への影響を調査した<sup>[2, 5]</sup>。 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスについては、ガラス組成の相違による水熱処理後の含水特性を検討した<sup>[1]</sup>。また、水熱処理ガラスが再加熱時に発泡挙動を示したため、多孔質ガラス作製についての検討を行った<sup>[4]</sup>。

\* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻（〒 565-0871 吹田市山田丘 2-1）  
Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871 Japan)

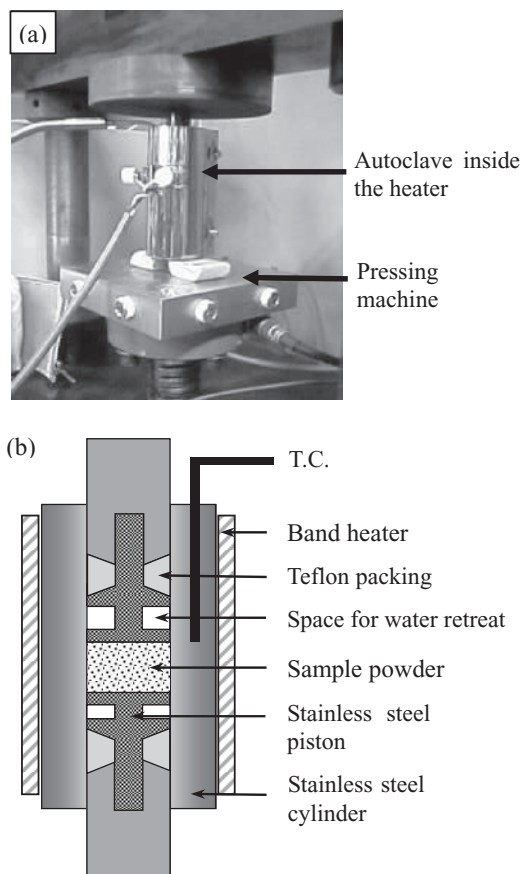


Fig. 1 (a) Apparatus for hydrothermal hot pressing, and (b) schematic diagram of an autoclave.

## 2. 水熱ホットプレス法

本研究でスラグあるいはガラス材料に対して水熱処理を施す際、Yamasaki ら<sup>[6]</sup>の考案した水熱ホットプレス法を用いた。同法では原料粉末に水を適宜添加してスラリー状にした後、ステンレス製のシリンダーならびに2つのピストンからなるオートクレーブ中に装填する。このオートクレーブの特徴は、ピストンにテフロン製のパッキンを取り付け、ピストンを圧縮した際にテフロンの塑性変形により内部の気密性が得られるところにある。また同ピストンには水の逃げ空間と呼ばれる空隙部を設けているため、混練した際の過剰の水が圧縮下で試料より圧搾されることにより、緻密化が得やすいという利点も備えている。本研究では、ピストンの径を 20mm、試料の圧縮条件を 40 MPa とし、保持温度を 250 – 350℃ に設定し、試料粉末には 30–40 mass% の水を添加した。

## 3. 高炉スラグに対する水熱処理

高炉スラグの利材化を図るにあたり、合理的な利用法の一つが建材への応用である。水熱反応で、特に水熱ホットプレス法では、ニアネットシェイプでの成型体の作製が可

Table 1 Chemical composition of water-cooled blast furnace slag (mass%).

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	T.Fe	S
41.5	35.8	15.3	5.48	0.28	1.58	0.79

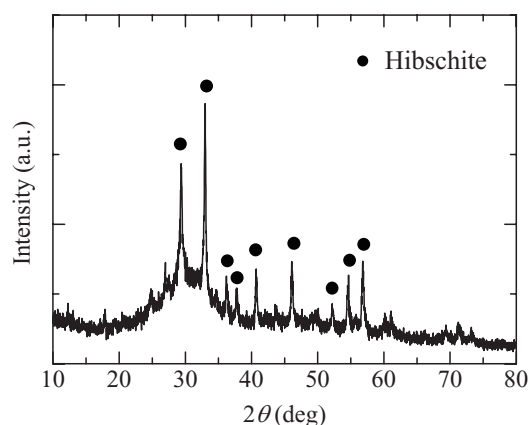


Fig. 2 XRD pattern for solidified BF slag compact after the hydrothermal hot pressing at 573 K for 1 h.

能であることが利点として挙げられ、また粒子間隙を利用することにより軽量化さらには断熱性付与が期待できる。そこで本項では高炉スラグ粉末の水熱固化性を調査するとともに<sup>[5]</sup>、初期スラグ粉末の粒径を変化させることで種々の多孔質固化体の作製を試みた結果を紹介する。

## 3.1 実験方法

Table 1 に示す組成の高炉水砕スラグを所定の粒径に整粒し、水熱反応に供した。固化反応性を調査する際には、水熱反応条件を 300℃、1 時間保持とし、多孔質固化体を作製する際には 350℃、1 時間保持とした。同固化体についてはレーザーフラッシュ法により、室温ならびに 100℃にて熱伝導率を測定した。

## 3.2 実験結果

180μm 以下に整粒した高炉水砕スラグ粉末に、300℃での水熱ホットプレス処理を施すことによって強固な固化体を得られた。Fig. 2 に示す水熱固化体の X 線回折パターンにより、水熱処理後に Hibschite ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_4$ ) 相の形成が確認されることから、同相がスラグ粒子の結合材として作用し、固化が進行したことが推察される。

また、このスラグ固化体について抗折試験により曲げ強度を測定したところ、11 ~ 20MPa の強度を有することを確認している<sup>[5]</sup>。この値はレディミクストコンクリートの同許容値の 4.5MPa<sup>[7]</sup> よりも高い曲げ強度である。水熱処理による固化体形成に際しては、原料にセメント粒子を添加する、あるいはアルカリ水溶液中での反応を行うことによ

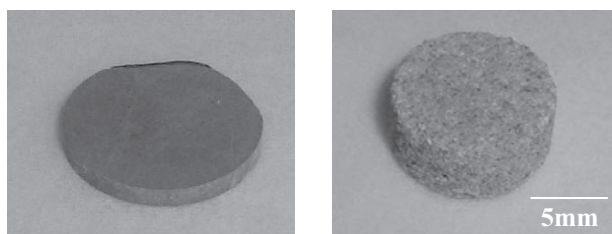


Fig. 3 Solidified slag compacts after the hydrothermal hot pressing; initial particle size (a)  $< 15 \mu\text{m}$ , (b)  $250 \sim 500 \mu\text{m}$ .

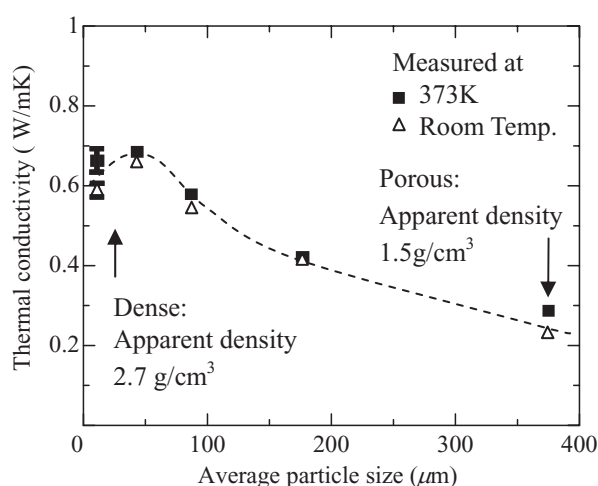


Fig. 4 Change in the thermal conductivity of the solidified slag with the average particle size of original slag particles.

り、固化強度の向上が得られるが、本実験にて高炉水砕スラグのみを出発原料とした水熱固化体についても十分に建材に相当する強度が得られたことから、一般建材への利用の可能性を見出した。

高炉水砕スラグの初期平均粒径を変化させ、水熱処理を施した際、原料粒径が小さいほど緻密化が進行し (Fig. 3)、粗い粒子のもののほど多孔質となり固化体強度が低下する傾向が得られた。これはスラグ粒子と熱水の反応が粒子表面で生じるため、粒子の構成成分の熱水への溶解、水和物相の再析出が、原料粒子が大きい場合に進行しにくかったためと考えられる。

作製した固化体の熱伝導度の測定結果を Fig. 4 に示す。初期粒径が  $16 \mu\text{m}$  の場合を除き、熱伝導率は粒径の増加とともに減少する傾向を示した。これは粒径の大きい試料において、より多くの空隙が導入されたことによる。初期粒径の小さい試料の場合、固化体の熱伝導率は  $0.6 \sim 0.7 \text{ W/mK}$  であり、通常ガラスと同程度であった。一方、より多孔性が得られた平均粒径  $375 \mu\text{m}$  のスラグでは熱伝導率が  $0.25 \text{ W/mK}$  であり、乾燥木材と同程度の低熱伝導性を呈した。したがって、高炉スラグを水熱処理する際、初期原料粒径の制御により断熱材料の作製が可能であることが

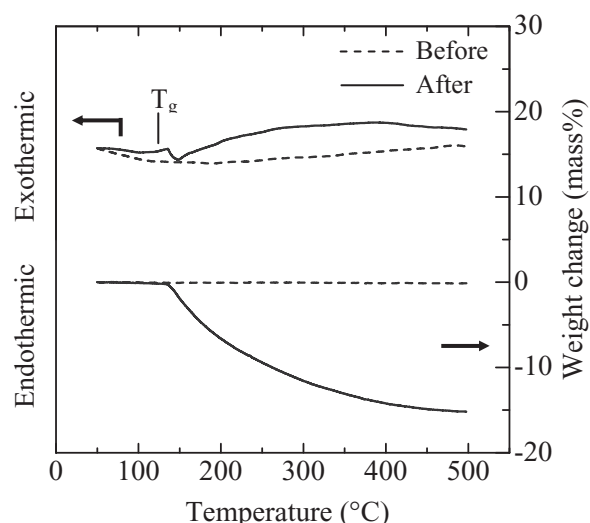


Fig. 5 TG-DTA profiles for the hydrothermally treated  $\text{SiO}_2$ -27mass% $\text{Na}_2\text{O}$ -10mass% $\text{B}_2\text{O}_3$  glass<sup>[1]</sup>.

明らかとなった。

#### 4. ガラス材料に対する水熱処理

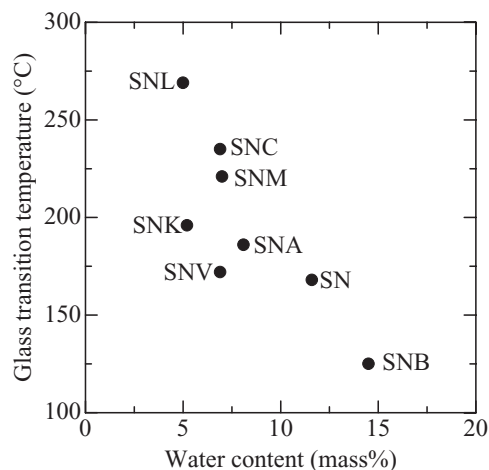
水熱反応によるガラスの改質を検討するため  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  ガラスに水熱ホットプレス処理を施した際、ガラスは含水に伴い軟化し、緻密化した試料が得られた。そこでまず水熱処理による  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラスの含水特性への添加成分の影響を調査した<sup>[1]</sup>。一方、水熱処理を施したガラスを  $650^\circ\text{C}$  にて再加熱処理をすると、発泡に伴い多孔質ガラスが得られることが報告されている<sup>[8,9]</sup>。本論文では、発泡ガラスの応用を目的とし、水熱処理後のガラスの含水特性の観点より、水熱処理温度と同程度の低温で発泡するガラスの作製を試みた<sup>[4]</sup>。

##### 4.1 水熱処理による $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスの含水特性に及ぼす添加成分の影響

**実験方法**— $125 \mu\text{m}$  以下に整粒した 63 mass% $\text{SiO}_2$ -27 mass%  $\text{Na}_2\text{O}$ -10 mass%  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}_x\text{O}_y \sim \text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{MgO}, \text{V}_2\text{O}_5$ ) ガラス粉末に 40 mass% の水を添加し、 $250^\circ\text{C}$  で水熱ホットプレス処理を施した。得られた試料中の含水量ならびに放水特性を、示差熱分析により調査した。

**実験結果**—Fig. 5 に水熱処理を施した 63mass%  $\text{SiO}_2$ -27mass% $\text{Na}_2\text{O}$ -10mass% $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの TG-DTA 曲線を示す。水熱処理前後の DTA 曲線を比較すると、原料ガラスは実験温度範囲内で明確な吸放熱挙動を示さなかったが、水熱処理後には  $125^\circ\text{C}$  にてガラス転移に相当すると考えられる微小な吸熱ピーク、ならびに  $140^\circ\text{C}$  近傍でより大きな吸熱ピークが見られた。一方、TG 曲線では  $140^\circ\text{C}$  より試料の重量減少が始まることから、 $140^\circ\text{C}$  が同ガラスの水放出開始温度と推定される。水熱処理を施したガラスは一般的にこのよう





**Fig. 6** Relationship between glass transition temperature and water content of the glass after the hydrothermal treatment;  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}_x\text{O}_y \sim 0$  (SN),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SNA),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (SNB),  $\text{CaO}$  (SNC),  $\text{K}_2\text{O}$  (SNK),  $\text{Li}_2\text{O}$  (SNL),  $\text{MgO}$  (SNM),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (SNV))<sup>[1]</sup>.

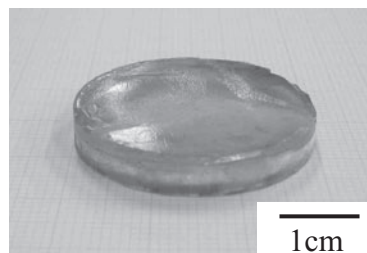
な2種類の吸熱挙動を示す傾向にある。

**Fig. 6** には 250℃にて水熱処理を施した  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラス中の含水量と、ガラス転移温度の関係を示す。ガラスの構成成分の相違により含水量に差異が生じた。酸性酸化物でありガラス形成成分として作用する  $\text{B}_2\text{O}_3$  を添加した場合 (SNB) に最も含水量が大きく、両性酸化物に位置付けられる  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  を添加した場合 (SNA, SNV) が次いで大きく、網目修飾成分であるアルカリ土類金属  $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$ 、アルカリ酸化物の  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の順 (SNC, SNM, SNL, SNK) に含水量は減少した。ガラスへの添加成分と含水特性の相関性に関して、著者らは水すなわち  $\text{H}_2\text{O}$  がガラス中で網目修飾成分として作用することを予想しており、そのためガラス形成成分を富化した場合に、修飾成分を富化した際と比較して、より熱力学的に安定にガラス中に水が溶解すると推察している。また、ガラス転移温度はガラス中含水量の増加に伴い低下する傾向が確認された。

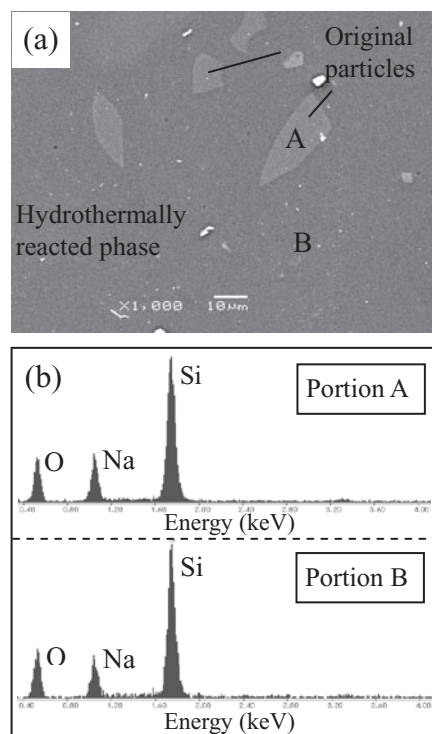
したがって、含水性ガラスのガラス転移挙動については水の影響が非常に大きく、ガラス中への水の溶解に対してはガラスの構成成分が寄与することが明らかとなった。そこで著者らは次項で述べるように低温発泡性ガラスを作製する上で、**Fig. 6** 中で最も高い含水量ならびに低温ガラス転移の得られた  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスを実験試料に用いた。

#### 4.2 水熱処理によるガラス発泡材の作製とその発泡特性の調査

**実験方法**—63μm以下に整粒した 63mass%  $\text{SiO}_2$ -27mass%  $\text{Na}_2\text{O}$ -10mass%  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスに 40 mass% の水を添加し、250℃で水熱ホットプレス処理を施した。得られた水熱処理ガラス中含水量は 12mass% であり、ガラス転移温度と



**Fig. 7** Obtained compact of the 63mass% $\text{SiO}_2$ -27mass% $\text{Na}_2\text{O}$ -10mass% $\text{B}_2\text{O}_3$  glass powder after the hydrothermal hot pressing at 523 K<sup>[4]</sup>.



**Fig. 8** (a) SEM micrograph of the hydrothermally treated 63mass% $\text{SiO}_2$ -27mass% $\text{Na}_2\text{O}$ -10mass% $\text{B}_2\text{O}_3$  glass, and (b) EDX profiles for the portions A and B in (a)<sup>[4]</sup>.

放水開始温度はそれぞれ 180℃、200℃であった。この試料について組織観察を行うとともに、再加熱時の発泡挙動の調査を行った。

**実験結果**—水熱処理により得られたガラス固化体を **Fig. 7** に示す。透明かつ緻密質の成型体が得られている。同水熱処理ガラスについて SEM による微細組織観察を行ったところ、**Fig. 8** に示すようにその組織は残存ガラス粒子と水熱反応相の二相で構成されていた。両者の EDX 分析によれば、組成に大きな差異が見られず、また X 線回折測定により水熱処理後のガラス試料はガラス構造を維持していたことから、水熱反応相は原料粒子に水が溶解して生成

した水和ガラス相であることが推定される。水熱ホットプレス処理中での緻密化の進行は以下の過程によると考えられる。(1) ガラス原料粒子への水の溶解により水和ガラス相が形成する。(2) 圧縮下で水和ガラス相が粘性流動を生じ、原料粒子間を充填する。

同ガラスの常圧下での再加熱時の発泡特性を調査するため、水熱固化ガラスより 6mm 程度の立方体を切り出し、これを常圧にて 150 – 400℃ に設定した電気抵抗炉内に 5 分間保持した。試料の外観の変化を Fig. 9 に示す。180℃ 以下では試料の形状変化は認められなかったが、200℃ 以上では発泡による膨張が得られた。熱処理温度を高くすることでより大きな膨張が得られ、400℃ での熱処理後には見かけ密度が  $0.25\text{g}/\text{cm}^3$  の軽量特性が得られた。発泡後の試料の内部組織を Fig. 10 に示すが、空隙を多量に含む繊維状組織を有しており、さらに X 線回折測定により、発泡後の試料は完全にガラス状態を維持していることから本法により低温でも多孔質ガラスが得られることがわかった。

特に、水熱処理ガラスの発泡性は、示差熱分析時の放水開始温度以上で得られることが明らかとなり、本研究では同温度を 200℃ まで低下させることができた。

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  ガラスに水熱処理を施すことで含水させた後、この試料を常圧にて再加熱するという非常に簡便な操作により、多孔質ガラスが作製できることから、著者らは本ガラスの実応用展開を狙っている。その一例として水熱処理ガラスの再加熱による自発的な膨張特性を利用したフィルターの作製例を挙げる。Fig. 11 に示すように通常の耐熱ガラス管内に水熱処理ガラスの小塊を入れ、管を外部よりバーナーで加熱した際、小塊は膨張し管内を充填した。水熱処理ガラスは加熱時に当方的に膨張する性質を有するため、複雑形状の容器内であっても多孔質ガラスを充填できる可能性が高い。フィルター・吸着剤への応用に当たっては気孔径の制御が重要であるが、Fig. 9 に示す発泡挙動の調査時に熱処理温度に依存して気孔径が変化することが確認されたため、再加熱時の水蒸気の脱離の制御によって目的に応じた多孔質ガラスが得られることが期待される。以上のようにガラス材料に水熱処理を施すことにより発泡性ガラスの作製が可能であり、廃ガラスの高付加価値化に寄与するものと考えている。

## 5. 結言

水熱反応による高炉スラグならびにガラス材料の利材化を検討するため、本研究では両材料に水熱ホットプレス処理を施し、水熱処理の効果を検討した。得られた知見を以下に示す。

- 1) 高炉スラグ粉末に水熱ホットプレス処理を施したところ、通常のコンクリート以上の曲げ強度を有する固化体が得られた。また初期スラグ粒径を変化させることにより、見かけ密度と熱伝導度が変化し、スラグ粒径

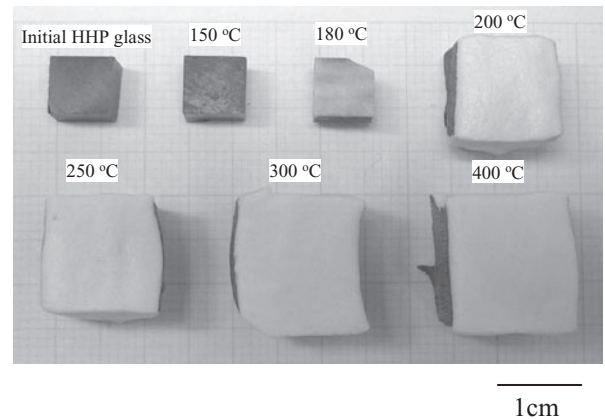


Fig. 9 Change in macroscopic shapes of the hydrothermally treated 63 mass%  $\text{SiO}_2$  – 27 mass%  $\text{Na}_2\text{O}$  – 10 mass%  $\text{B}_2\text{O}_3$  glass after firing at 150 – 400℃<sup>[4]</sup>.

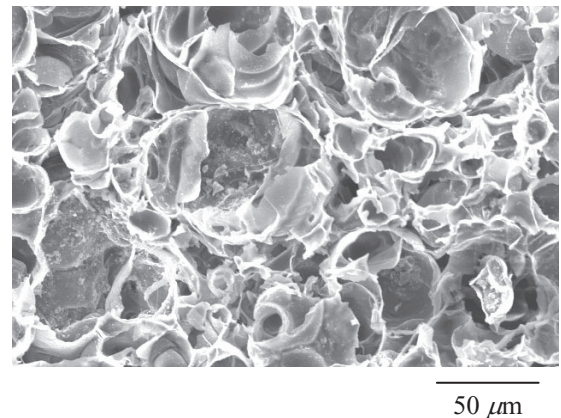


Fig. 10 Microstructure of the glass after foaming at 400℃.

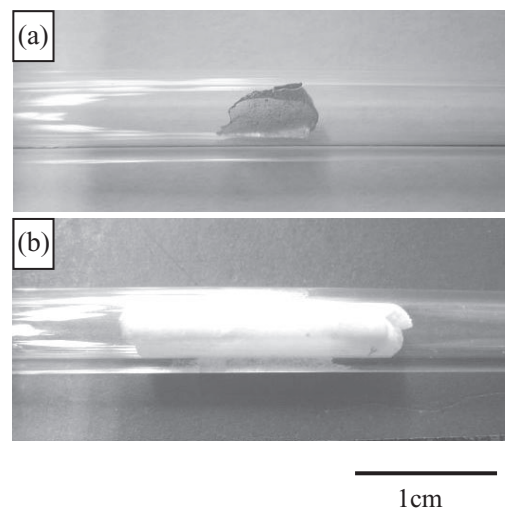


Fig. 11 Change in shapes of the hydrothermally treated 63 mass%  $\text{SiO}_2$  – 27 mass%  $\text{Na}_2\text{O}$  – 10 mass%  $\text{B}_2\text{O}_3$  glass particles placed in the glass tube; (a) before, (b) after firing by gas burner<sup>[4]</sup>.

を大きくした際には乾燥木材と同等の低熱伝導性を有するスラグ固化体を作製できた。これらの実験結果により、水熱処理を利用した高炉スラグの新規有効利用法への指針が得られた。

- 2)  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスの水熱処理時の含水特性に与える添加成分の影響を調査したところ、酸性酸化物の添加時に、塩基性酸化物の添加時と比較してより大きな含水量が得られた。また含水ガラスのガラス転移温度は、含水量の増加により低下する傾向が得られた。本研究で取り扱ったガラス系では、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  ガラスが最も含水量が高く、低温ガラス転移を示した。
- 3)  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  ガラスに水熱処理を施して得られた含水ガラスについて、常圧での再加熱時の発泡挙動を調査した。200℃という低温での熱処理で発泡挙動が確認され、また400℃での熱処理後には見かけ密度 0.25g/cm<sup>3</sup> の軽量多孔質ガラスが得られた。ガラス廃材の新規利用の一つとして、水熱処理を利用した発泡性ガラスへの応用が期待される。

## 謝辞

本研究は文部科学省グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」の支援により行われた。

## 参考文献

- [1] M. Nakamoto, J. Lee, T. Tanaka, J. Ikeda and S. Inagaki, *ISIJ Int.*, 45 (2005), 1567-1671.
- [2] T. Tanaka, S. Maeda, N. Takahira, N. Hirai and J. Lee, *Mater. Sci. Forum* 512, (2006), 305-308
- [3] S. Sato, T. Yoshikawa, M. Nakamoto, T. Tanaka and H. Ikeda, *ISIJ Int.*, 48 (2008), 245-250.
- [4] T. Yoshikawa, S. Sato and T. Tanaka, *ISIJ Int.*, 48(2008), 130-133.
- [5] T. Yoshikawa, M. Hosokawa and T. Tanaka, *ISIJ Int.*, in press
- [6] N. Yamazaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka and S. Kanahara, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (1986), 355.
- [7] レディミクストコンクリート、JIS A5308, (2003), 日本工業標準調査会。
- [8] Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, J.C. Rendon-Angeles and N. Yamasaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, 21 (2002), 1855.
- [9] Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, J.C. Rendon-Angeles and S. Oishi, *J. Phys. Condensed Matter*, 16 (2004), S1361.