

論文 高炉水砕・徐冷スラグを用いたジオポリマーセメントに関する研究

深谷 峻平*1・李 柱国*2

要旨：製鉄工場で低炭素セメントを製造する技術を開発するために、高炉水砕・徐冷スラグを用いたジオポリマーセメント(GP)を検討した。得られた主な結果として、水砕スラグ(BFS)の混合率の増加に伴って、GPの凝結時間が短くなり、強度は増加した。熱処理されたBFS(h-BFS)を混合したGPのほうが熱処理無のBFS(n-BFS)を用いたGPより、凝結時間は大幅に延長されたが、圧縮強度は低下せず、曲げ強度はh-BFSを50%以上で混合する場合には若干低下した。高炉水砕・徐冷スラグGPの耐酸性が優れ、h-BFSとフライアッシュを用いたGPに比べ、その乾燥収縮が小さかった。なお、高炉水砕・徐冷スラグGPに、C-(A)-S-Hゲルと徐冷スラグ由来のMellite結晶物が確認された。

キーワード：ジオポリマー、高炉水砕スラグ、高炉徐冷スラグ、凝結時間、力学性能、耐久性

1. はじめに

現在、日本国内で排出されている産業廃棄物は1年間でおよそ3億8500万トンにのぼる¹⁾。産業廃棄物の資源化と有効利用を推進することによって温室効果ガスや廃棄物の最終処分量等の削減効果を期待することができる。最近、産業廃棄物の利用技術として、ジオポリマー(またはジオポリマーセメントと呼ばれる²⁾、GP)が注目されている。

活性フィラーとアルカリ溶液からなるGPは、不焼成・脱石灰石の低炭素セメントとしてその研究が国内外では活発であり、実用化に動いている³⁾。活性フィラーとして、メタカオリン、高炉水砕スラグ微粉末(BFS)およびフライアッシュ(FA)は一般に用いられている。BFSを他の活性フィラーと併用すれば、GPの強度発現性が優れるとともに、BFS単体を用いたGPの凝結時間が短く、乾燥収縮が大きい問題を緩和する。また、BFSと不活性フィラーを混合しても、GPを作製することができるため⁴⁾、⁵⁾、GP技術は結晶質の不活性廃棄物の有効利用の道を拓いている。最近、BFSの熱処理によるGPの凝結遅延技術が開発された⁶⁾。この技術は、BFSを用いたGPの速い凝結問題を解決するため、BFSを主活性フィラーとしたGPは実用されやすくなった。

一方、高炉スラグの年間排出量が約2200万トン(2018年、2019年)である⁷⁾。そのうちの、16%は徐冷スラグである。徐冷スラグは結晶質であるため、主に路盤材や埋立材等として付加価

値が低い再利用が行われている。

本研究では、徐冷スラグの高付加価値化リサイクル技術を開発し、製鉄工場で低炭素セメントを製造することを目指して、高炉水砕・徐冷スラグを用いたGPを検討する。熱処理有無のBFSと徐冷スラグ微粉末を粉体として用いたGPの凝結特性、力学性能および耐久性を考察し、影響要因を考察する。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では使用された高炉スラグは微粉末(BFS)の化学組成を表-1に示す、熱処理されないBFS(ここに、n-BFSと記す)の密度は2.90g/cm³で、比表面積(ブレン値)が4080cm²/gであった。凝結時間を遅延するために、700°C 12時間の電気炉加熱で熱処理されたBFS(ここに、h-BFSと記す)を一部のGPに使用した。その密度と比表面積を測定しなかったが、既往研究⁶⁾により熱処理後に密度が若干増加し、比表面積が若干減少する。

徐冷スラグの化学成分を表-1に示す。その密度は2.90g/cm³であった。ミルで粉砕して用い、比表面積が4700cm²/g(実測値)であった。

アルカリ溶液として、市販のナトリウム系 JIS 1 号ケイ酸ソーダ(SiO₂/Na₂Oモル比 2.1, 比重 1.54)をイオン交換水で2倍に希釈したもの(ここに、WGと記す)と、10モルの苛性ソーダ水溶液(比重 1.32, ここに NHと記

表-1 高炉水砕スラグ(BFS)、徐冷スラグおよびフライアッシュ(FA)の化学組成

Sample	Chemical compositions (% by mass)																	
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	S	SrO	BaO	ZrO ₂	CuO	ZnO	Others
BFS	32.6	0.4	13.7	45.1	4.9	0.2	0.6	-	0.3	0.1	1.8	-	0.1	0.1	0.1	-	-	0.01
徐冷	33.3	1.0	15.4	41.1	6.3	0.1	0.4	0.2	0.2	0.1	0.3	0.6	-	-	-	-	-	1.04
FA	58.6	6.1	24.6	3.6	1.2	0.1	1.2	1.1	1.6	0.9	0.5	-	-	-	-	0.1	0.1	0.49

*1 山口大学 大学院 創成科学研究科 大学院生(学生会員)

*2 山口大学 大学院 創成科学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

す)を 2:1, 3:1, 4:1 の体積比で混合し、12 時間放置したものを用いた。

GPモルタルに細骨材として表乾状態の海砂を使用した。その性能として、表乾密度 2.56 g/cm^3 、単位容積質量 1.63 kg/L 、吸水率 1.81% 、実積率 65.0% 、粗粒率 2.87 、粒度 $0\sim 5\text{ mm}$ および塩化物量 0.002% であった。また、JIS II 種フライアッシュ(FA)とh-BFSを用いたGPモルタルの長さ変化も測定して、高炉水砕・徐冷スラグを用いたGPモルタルの乾燥収縮と比較した。用いたFAの化学成分を表-1に示す。その密度と比表面積がそれぞれ 2.29 g/cm^3 と $4392\text{ cm}^2/\text{g}$ であった。

2.2 性能試験項目と方法

徐冷スラグに 700°C 12時間の加熱有無のBFSを混合したGPペーストおよびモルタルを強制式ミキサーで練り混ぜた。ペーストの液粉体比は 0.45 であったが、モルタルの液粉体比は 0.50 で、海砂と粉体の質量比は 2.0 であった。

ペーストの場合、粉体とアルカリ溶液の混合時間は2分間であった。モルタルの場合は、まず、粉体と海砂を1分間混合した後、アルカリ溶液を加えてさらに2分間練り混ぜた。

GPペーストを練り混ぜた直後に、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に準じて凝結時間を測定した。測定時の室温は $20\pm 3^\circ\text{C}$ であった。また、GPモルタル試料を $40\times 40\times 160\text{ mm}$ の角柱型枠に充填した後に、振動台で1分間締め固め、試験体を作製した。作製した試験体を2種類の方法で養生した。一つ目の方法は、 20°C の空気中の封緘養生で、2つ目は 80°C の気中で24時間の封緘養生を行った後、 20°C の空気中の封緘養生を続けた方法であった。ここに、前者を 20°C 養生または常温養生、後者を 80°C 養生または加温養生と略称する。いずれの養生方法においても24時間経過後に脱型を行った。28日材齢に、万能試験機で曲げ試験と圧縮試験を行った。曲げ強度は3本の角柱供試体の平均値、圧縮強度は曲げ試験後の6つの折片の平均値であった。

20°C の空気中で封緘養生された5シリーズのGPモルタルの長さ変化を測定した。そのうち、4シリーズは、徐冷スラグと熱処理有無のBFSを混合したものであり、他の1シリーズはFAとh-BFSを混合したものであった。アルカリ溶液の調合はWG:NH=3:1で、液粉体比は 0.5 、海砂と粉体の質量比は 2.0 とした。長さ変化の測定には、図-1に示すように長さが 60 mm のひずみゲージを用いた。 $40\times 40\times 160\text{ mm}$ の角柱試験体を成型し24時間後に脱型して、不陸調整のため、ポリエステルを主成分とした市販の常温硬化2液型コーティング剤(接着剤とも呼ばれる)の塗り付けを行った。その直後、試験体の長軸方向の側面(打設に垂直な面)にひずみゲージを貼り付けて封緘し、長さ

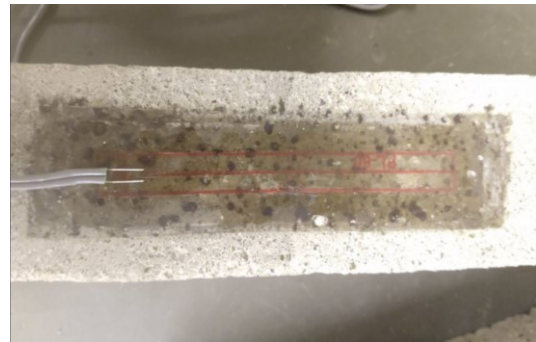


図-1 ひずみゲージ貼り付けの様子

変化の測定を開始した(測定開始時点の材齢が約30時間)。1週後に封かんを開放し測定を続けた。なお、1シリーズごとに2本の試験体に対して測定を行った。

また、2シリーズのGPモルタル角柱試験体($40\times 40\times 160\text{ mm}$)を作製して、中性化抵抗性試験を行った。1つ目は、徐冷スラグ微粉末とh-BFSを混合したものであり、2シリーズ目はFAとh-BFSを使ったものであった。GPモルタルはそれぞれ 20°C 養生と 80°C 養生を行われ、24時間後に脱型した。アルカリ溶液の調合はWG:NH=3:1(体積比)で、液粉体比は 0.5 、海砂と粉体の質量比は 2.0 とした。28日材齢に、 20°C 、R.H.60%、 CO_2 濃度5%の促進中性化試験装置に移入し、2週間おきに試験体をコンクリートカッターで切断し、 $40\times 40\text{ mm}$ の切断面に1%フェノールフタレインエタノール溶液を噴霧し、変色域の深さを測り、8箇所(8箇所)の平均値を中性化深さとした。

また、2シリーズのGPペースト硬化体の耐酸性試験も行った。1つ目は、n-BFSと徐冷スラグの質量比が4:6のもので、2シリーズ目は、h-BFSと徐冷スラグの質量比が4:6のものであった。アルカリ溶液の調合はWG:NH=3:1(体積比)で、液粉体比は 0.4 であった。 $40\times 40\times 160\text{ mm}$ の角柱GPモルタル試験体は、 80°C 24時間の加温養生と 20°C の常温養生をされ、7日材齢に、5%硫酸に浸漬された。1週間おきに、硫酸溶液から取り出し、表面を拭いて質量と寸法を測定し、表面撮影を行った。寸法の測定については、まず角柱試験を短軸方向に切断して、次に切断面($40\times 40\text{ mm}$)の打設面に垂直な両辺の距離をノギスで3箇所、 0.01 の精度で測定し、平均値を算出した。

2.3 化学分析

徐冷スラグ微粉末、 700°C 12時間熱処理されたBFS、徐冷スラグを用いたGPペーストのXRD分析を行った。GPペーストの調合は、凝結試験のGPペーストと同じであった。XRD分析は、CuK α 線源を用い、 40 kV - 120 mA 電源、 1° - 1° - 0.3 mm スリット方式、走査速度 $4^\circ/\text{min}$ 、 0.02° ステップスキャンといった条件で $3\sim 60^\circ$ の 2θ 範囲で行った。

SEM分析は、h-BFS(40%)+徐冷スラグ微粉末(60%)+海砂を用いたGPモルタルに対して行った。アルカリ溶液の調合はWG:NH=3:1(質量比)で、液粉体比は0.5、海砂と粉体の質量比は2.0とした。モルタル試験体は20℃の空气中に封緘養生され、24時間後に脱型し、測定時の材齢が28日であった。サンプルを樹脂包埋した後、測定面の研磨を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 凝結特性

BFS 添加した GP ペーストの凝結時間を調べる前に、徐冷スラグ微粉末だけを粉体として用いた GP ペーストの凝結時間を測定した。その結果、始発時間と終結時間はそれぞれ 13 時間と 28 時間であった。徐冷スラグ単体の場合では凝結できるが、凝結時間がかかり長いことが

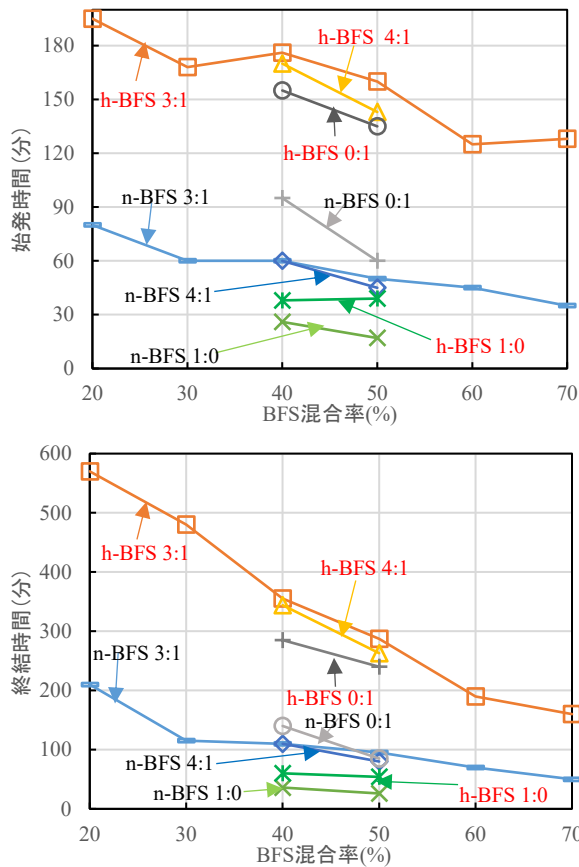


図-2 BFSの熱処理有無と混合率がGPの凝結時に与える影響

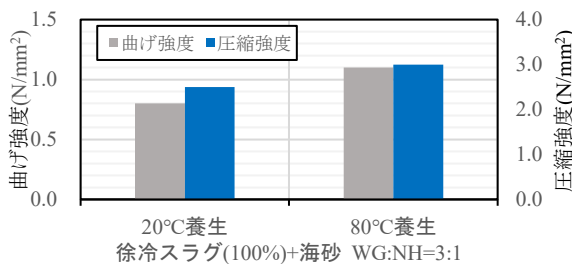
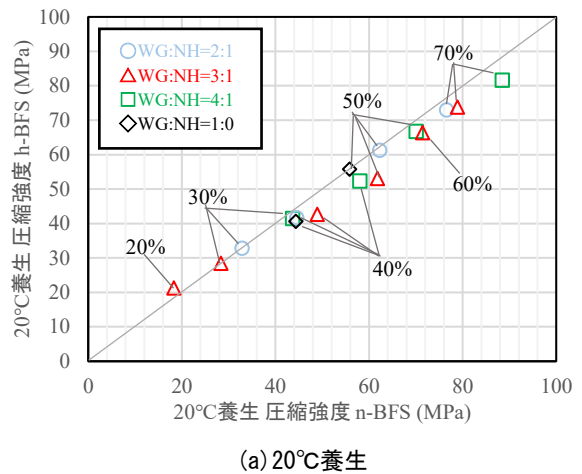
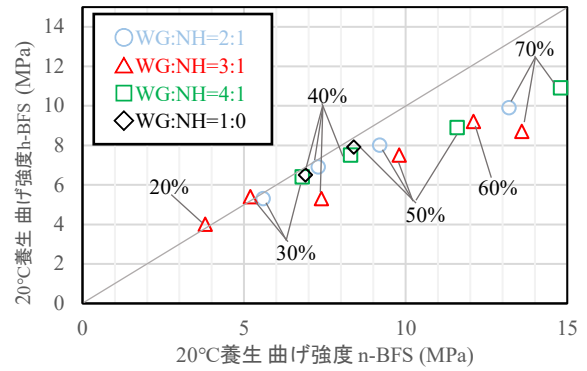
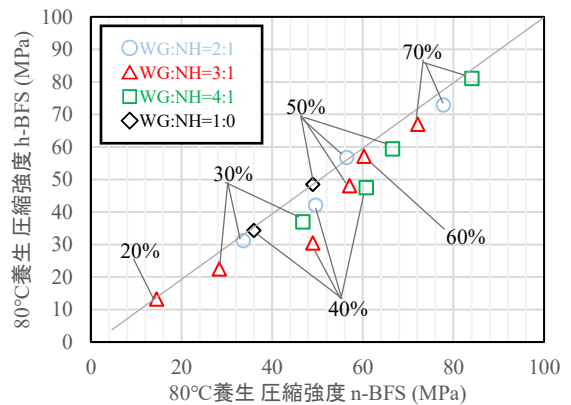
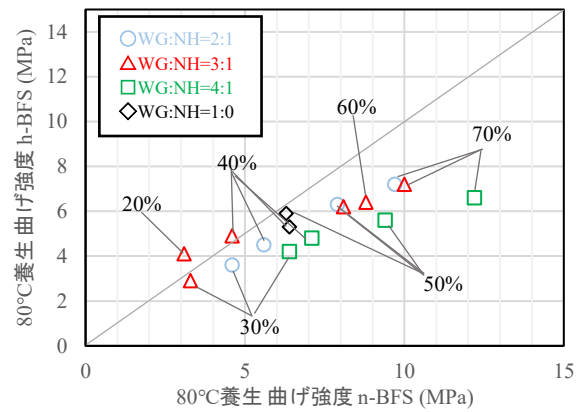


図-3 徐冷スラグのみを用いたGPモルタルの強度



(a) 20℃養生



(b) 80℃養生

図-4 曲げ・圧縮強度に与えるWG:NH比とBFSの混合率の影響

わかった。

BFSと徐冷スラグを併用したGPペーストの凝結時間を図-2に示す。凡例はWGとNHの体積比を表す。始発時間と終結時間はともにBFSの熱処理の有無によらず、BFS混合率が小さいほど長くなる傾向が見られた。WG:NH比の違いによる影響として、1:0, 0:1, 3:1, 4:1の場合、BFSの熱処理の有無を比較すると、h-BFSを添加したGPの始発時間は、n-BFSを添加したGPの約3倍であった。また、終結時間もh-BFSを使用したGPの方が、大幅に延長される結果であった。しかし、BFSの熱処理による終結時間の延長効果は、BFSの混合率の増加に伴って減少する傾向が見られた。また、WG:NH=1:0の場合、すなわち、水ガラス水溶液のみを使う場合、BFSの熱処理による凝結遅延効果は低かった。

3.2 曲げ・圧縮強度

図-3は、徐冷スラグ微粉末の単体を用いたGPモルタルの曲げ強度と圧縮強度を示すものであり、徐冷スラグ微粉末を用いたGPモルタルは28時間後に硬化したが、硬化後の強度は極めて低かったため、実用性が乏しい。図-4は、徐冷スラグ微粉末とn-BFSやh-BFSを併用したGPモルタルの圧縮強度と曲げ強度をそれぞれ示すものである。養生温度とBFSの熱処理有無にかかわらず、圧縮強度は殆ど低下しないことが認められた。しかし、曲げ強度は、h-BFSを50%以上で添加すれば減少する傾向が見られた。また、加温養生の場合は常温養生より曲げ強度の減少が多かった。その理由が現時点ではまだ不明であるが、乾燥収縮ひび割れの影響であろうと推測している。後述のように、h-BFSを用いたモルタルの乾燥収縮はn-BFSを用いた場合よりも大きい。試験体は封緘養生されたが、ラップの密封によって試験体からの水の蒸発が完全に阻止できたかどうかは疑われている。完全に阻止できない場合には、加温養生のほうが常温養生より乾燥収縮は大きいと思われる。なお、4種類のアリカリ溶液では、

WG:NH=4:1のアリカリ溶液を使用した場合、曲げ・圧縮強度はともに最も大きかった。高炉水砕・徐冷スラグGPの場合には、WG:NH=4:1のアリカリ溶液の使用が薦められる。

3.3 長さ変化

GPモルタルの長さ変化の結果を図-5に示す。どのシリーズでも、測定開始より約40日後に乾燥収縮が収まった。h-BFSを用いたモルタルの乾燥収縮は、n-BFSを用いた場合よりも若干大きい傾向が見られた。しかし、FAとh-BFSを併用したGPモルタルより、徐冷スラグとh-BFSを併用したGPモルタルのほうが乾燥収縮は小さいことが認められた。縮重合による硬化反応は脱水反応であるため、GPは、一般にポルトランドセメントを用いたコンクリートより大きい乾燥収縮を生じる。その対策として、収縮低減剤の添加は有効である⁸⁾。

3.4 中性化抵抗性

図-6に、中性化抵抗性の試験結果を写真で示す。どちらの調合も、常温養生に比べ加温養生の方が、中性化抵

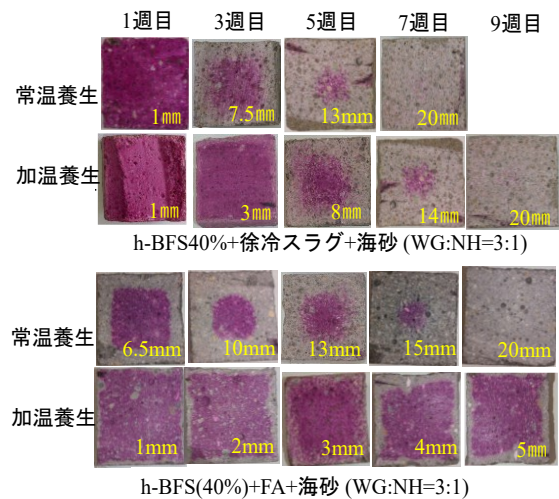


図-6 h-BFSと徐冷スラグやFAを併用したGPモルタルの促進中性化深さ

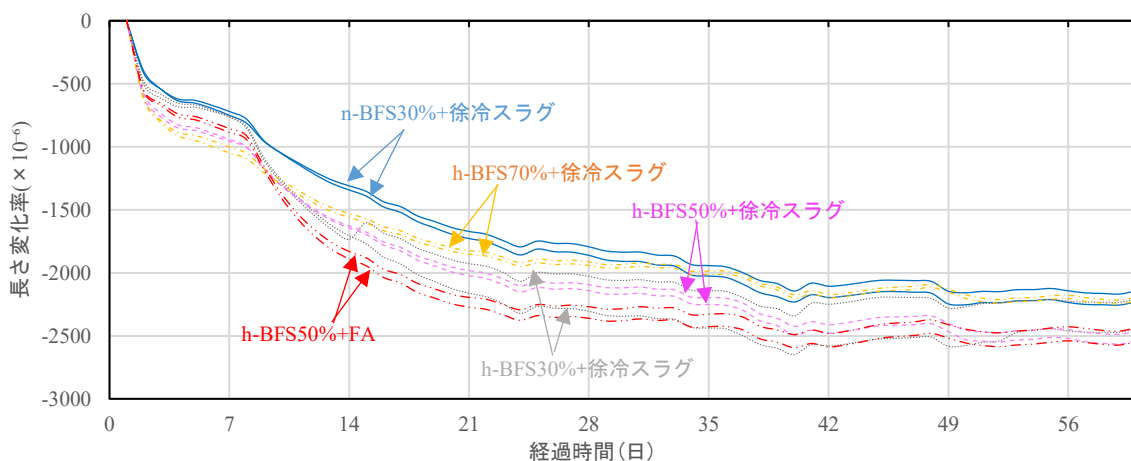
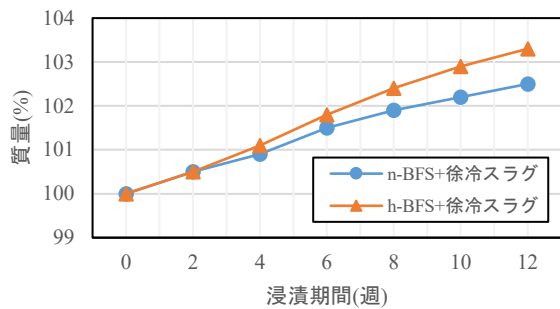
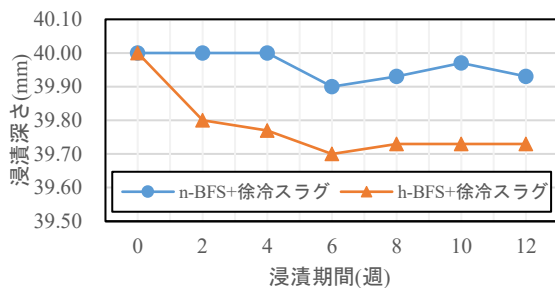


図-5 GPモルタルの長さ変化に与えるBFS熱処理と粉体種類の影響



(a) 質量変化



(b) 試験体の寸法変化

図-7 BFS と徐冷スラグを用いた GP の耐酸性試験結果

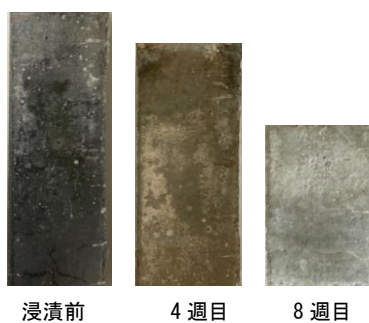


図-8 硫酸溶液浸漬前後の GP ペースト試験体の様子

抗性は高かった。これは、加温養生により反応生成物が増え、GPが緻密になるためである。また、FAとh-BFSを併用したGPモルタルの方が徐冷スラグとh-BFSを併用したGPモルタルより中性化抵抗性は高いという結果であった。非晶質物質を多く含むFAは、GPの縮重合反応に寄与して、GPが緻密になるためであると思われる。しかし、FAとn-BFSを併用したGPでも中性化抵抗性が低い⁹⁾。GPの脱水硬化反応が硬化体に水チャンネルを生じさせ、また炭酸塩反応の生成物が可溶性のものであるため、使用粉体に関わらず中性化抵抗性が低いのはGPの宿命であると考えられる。

3.5 耐酸性試験

GPペースト硬化体の耐酸性試験の結果を図-7に示す。試験体の質量は浸漬前より増加した。これは、試験体は硫酸を若干吸収し、試験体の表面剥落が生じなかったためであると推測している。質量の増加量は、h-BFSを混合したGPの方が、n-BFSを混合したGPペーストによりも若干大きかった。前述した強度の試験結果によってh-BFSを混合したGPペースト硬化体の緻密度はn-BFSを混合し

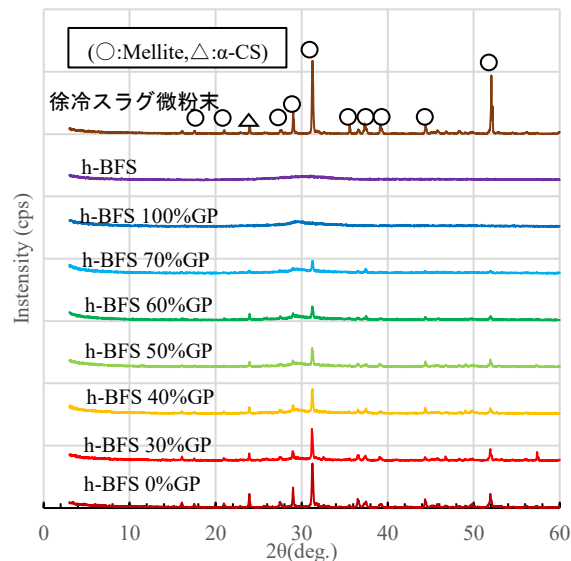


図-9 h-BFS と徐冷スラグを用いた GP の XRD 結果

たGPペースト硬化体より若干低いためである。また、2シリーズの断面寸法の変化を比較すると、h-BFSを用いたGPの方が寸法減少は大きかった。つまり、h-BFSを用いたGPの耐酸性はn-BFSを混合したGPより少し劣る。図-8は浸漬前後の試験体の様子を示すものである。試験体を切断し中性化深さ(その結果を別途報告する)も測定したため、試験期間が長いほど試験体は短くなった。しかし、試験体の表面劣化は殆ど見られなかった。高炉水砕・徐冷GPの耐酸性は、ポルトランドセメントより優れることが認められた。

3.6 化学分析

図-9にh-BFS、徐冷スラグおよびh-BFSと徐冷スラグ併用したGPペーストのXRDチャートを示す。同図より、徐冷スラグは、 α -CS とMellite (GehleniteとAkermanite)の結晶化合物を有することがわかった。これらの結晶物はGPに残っている。また、BFSの混合率が小さいほど、GPのXRDチャートにこれらの結晶物質のピークは多くて高いことが認められた。

一方、SEM-EDS分析の結果として、h-BFS(40%)+徐冷スラグ微粉末(60%)+海砂で作製したGPモルタルのSEM画像を図-10と図-11に示す。GPモルタルのペーストマトリックスはスポンジ形態を呈している。文献¹⁰⁾によって、このスポンジ形態のゲルはC-A-S-Hゲルであること

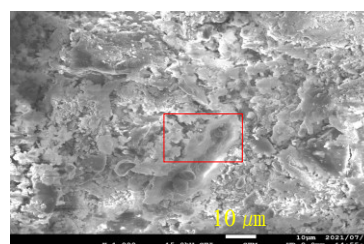


図-10 GP モルタルのマトリックスの SEM 写真(×1000)

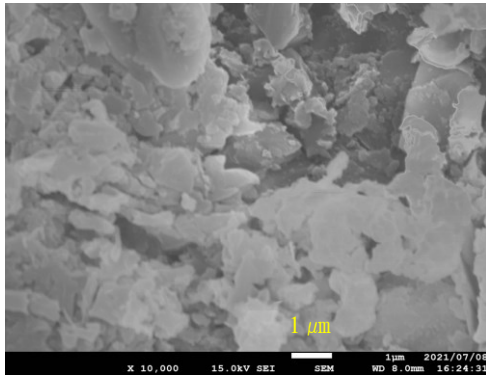


図-11 SEM写真 ×10000倍(図-10の枠線部分の拡大図)

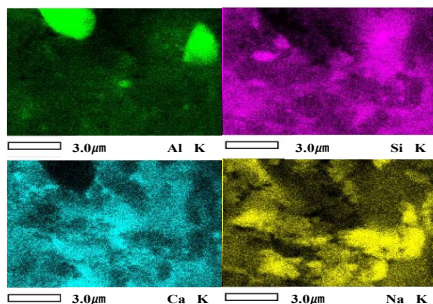


図-12 GPモルタルの元素分布(図-11に示す範囲内)

がわかっている。また、図-12に示す元素分布図によって、アルミニウム(Al)元素が特に多い2箇所を除き、他のところにAlが少ない。BFSと徐冷スラグを併用したGPの生成物は、主にAlが乏しいC-(A)-S-Hゲルであると思われる。

4. 結論

高炉徐冷スラグの高付加価値化リサイクル技術、製鉄工場における低炭素セメントの製造技術を開発することを目指して、高炉水砕・徐冷スラグを用いたジオポリマーセメント(GP)を検討した。以下の知見を得られた。

- (1) 高炉徐冷スラグ微粉末だけを粉体としたGPの凝結時間は長く、強度は極めて小さい。しかし、高炉水砕スラグ微粉末(BFS)を混合すると、BFSの混合率の増加に伴い、凝結時間が早くなり、強度は増加する。BFSの混合率を50%以上にすれば、GPの圧縮強度は60MPa以上になる。熱処理されたBFS(h-BFS)を混合したGPの凝結始発時間は、熱処理無のBFS(n-BFS)を用いたGPの約3倍で延長される。
- (2) h-BFSを使ったGPの圧縮強度は、n-BFSの使用に比べて殆ど低下しないが、曲げ強度は、h-BFSを50%以上で添加する場合には若干低下する。
- (3) h-BFSを用いたモルタルの乾燥収縮は、n-BFSを用いた場合よりも若干大きい。しかし、FAとh-BFSを併用したGPより、徐冷スラグとh-BFSの併用のほうが乾燥収縮は小さく、中性化抵抗性が低い。徐冷スラグとh-

BFSやn-BFSを併用したGPの耐酸性が優れる。

- (4) 徐冷スラグは、主にMelliteを含有する結晶質のものである。高炉水砕・徐冷スラグGPにMellite結晶物は残っている。徐冷スラグの混合率が大きいほど、GPのMelliteは多い。また、高炉水砕・徐冷スラグGPの反応生成物は、Alが乏しいC-(A)-S-Hゲルである。

謝辞 本研究の成果は第29回鉄鋼研究振興助成受給結果によるものである。また、日鉄スラグ製品株式会社和歌山事業所技術部 吉原光夫様ならび森内重年様は本研究に使用した徐冷スラグ微粉末のサンプルを作製・提供していただきました。ここに付記し感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省報道発表資料：産業廃棄物の排出及び処理状況等（平成29年度）について，2020.1.23
- 2) J. Davidovits: A review on geopolymer cement, <https://www.geopolymer.org/library/technical-papers/21-geopolymer-cement-review-2013/>, アクセス日2022年3月29日
- 3) 日本コンクリート工学会：建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書，2017.9
- 4) 岡崎弘樹, 李柱国, 池田攻: ジオポリマーによるCaO低含有量の流動床石炭灰のリサイクル方法に関する基礎研究, 2015 年度日本建築学会中国支部研究報告集, Vol.39, pp.65-68, 2016.3
- 5) 山口拓臣, 李柱国: 岩粉を用いたジオポリマーセメントに関する研究, 2017 年度日本建築学会中国支部研究報告集, Vol.41, pp.41-44, 2018.3
- 6) 李柱国, 池田攻: ジオポリマーの凝結を遅延するための高炉スラグ微粉末の熱処理技術, コンクリート工学年次論文集, Vol.43. No.1, pp.1349-1354, 2021
- 7) 鉄鋼スラグ協会：鉄鋼スラグ統計年報（2020年度版）<https://www.slg.jp/pdf/FS-177-01.pdf>, アクセス日 2022年3月29日
- 8) 岡田朋久, 李柱国, 橋爪進, 永井伴英: フライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いたジオポリマーコンクリートの性能に及ぼす収縮低減剤の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 39, No.1, pp.2029-2034, 2017
- 9) Z. Li, and S. Li: Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete, Construction and Building Materials, Vol.163, pp.668-680, 2018
- 10) Z. Li, M. Nagashima, and K. Ikeda: Treatment technology of hazardous water contaminated with radioisotopes with paper sludge ash-based geopolymer — Stabilization of immobilization of strontium and cesium by mixing seawater, Materials, Vol.11, No.1521, pp.1-21, 2018.