

## 鉄鋼スラグにかかわる分析技術の開発

## Analytical Technologies for Steel Slag

相本道宏\*  
Michihiro AIMOTO\*金橋康二  
Koji KANEHASHI藤岡裕二  
Yuji FUJIOKA

## 抄 録

鉄鋼スラグの分析は、製鋼精錬の最適化や利用用途の堅持拡大にとって重要である。特に鉄鋼スラグの新たな利用用途を拡大していくには、その特性を明らかにする必要がある。そのためには、成分の元素分析や溶出試験のみならず、鉄鋼スラグがどのような化学構造を示しているかを知る必要がある。新日鉄住金(株)では、核磁気共鳴分光法(NMR)や赤外吸収分光法(IR)などを駆使し、様々なスラグの化学構造分析法を構築してきた。これらの化学構造情報と、実際の鉄鋼スラグの膨張性やpHなどの物性の連関を明らかにすることにより、スラグの特性を定量的に知ることができる。

## Abstract

**Analysis of steel slag is significant to control the steelmaking process and to maintain/expand the ways to reuse steel slag firmly. Especially to create new features for the steel slag, the chemical characteristics should be revealed. For that purpose, information about not only chemical composition and elution analysis of trace elements, but also chemical structure of steel slag is required. We NSSMC have established a series of techniques to analyze chemical structure of steel slag by using Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR) and Fourier-Transform Infrared spectroscopy (IR). To elucidate the relationship between the chemical structure and actual physical (and chemical) properties of steel slag, e.g. expansibility and alkaline pH, provides quantitative understanding of the characteristic features of steel slag.**

## 1. 緒 言

鉄鋼製造プロセスにおいて、精錬反応をモニタリングし、需要家の品質ニーズに応えるためには、溶鋼の清浄性のみならず、鉄鋼スラグの組成を正確に把握し、制御することが必要である。そのためには、鉄鋼スラグの迅速な化学組成分析が不可欠である。また鉄鋼スラグは、セメント原料、骨材、路盤材など多岐に渡って積極的に有効利用が図られているため、利用用途に応じた環境管理、環境保全のための分析を行うことで、環境負荷物質を系外に排出しないよう出荷前の管理を十分に行うことが重要であり、これは新日鉄住金(株)のみならず鉄鋼各社の企業使命である。

一方で、鉄鋼スラグの利用に関しては、近年の様々な社会情勢の変化に伴い、鉄鋼スラグの需給構造が変化していることもあり、新規用途を開拓するための利用技術開発を進める必要がある。そのためには、上記で述べた鉄鋼スラグの化学組成や環境管理分析だけでなく、鉄鋼スラグそのものの特性を左右する結晶構造、すなわち化学状態を定量的に明らかにすることで、スラグが有する様々な物性がな

ぜ、どのようにして発現しているのかを解明する必要がある。本稿では、新日鉄住金および関連会社で実施されている鉄鋼スラグの一般的な分析・解析方法および管理方法と、我々が近年開発してきた鉄鋼スラグの化学状態を知るための分析方法について概説する。

## 2. 一般的な鉄鋼スラグの品質・環境管理分析

## 2.1 製鋼工程管理のための成分分析方法

鉄鋼生産現場において、鉄鋼スラグの成分分析結果や塩基度などの情報をプロセスにフィードバックするための分析方法は、迅速性や簡便性の観点から、分析対象試料が固体のまま分析可能な蛍光X線分析装置(X-ray Fluorescence Spectrometry, XRF)<sup>1)</sup>が汎用的に使用される。XRFに、試料前処理として、スラグ試料を乾燥後、粗粉碎および微粉碎し、プレス成型してXRFに供する紛体ブリケット法を採用すれば、試料を受領してから分析値の報告まで15分程度と迅速分析が可能であることから、主要な

\* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 博士(環境科学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

工程管理分析法として利用されている。

なお XRF では、分析成分の情報は、各測定対象元素からの信号として得られ、かつ軽元素である O の定量分析は困難であるため、スラグ中の含有量を表記する場合には、各元素の定量値を酸化物換算するのが一般的である。また微量元素の分析には、バックグラウンドの低減や、共存元素による補正が必要である。更に、測定条件とファンダメンタルパラメータを用いて吸収効果、励起効果を考慮した X 線強度を理論的に計算し、実測値と対比させて定量分析する、いわゆるファンダメンタルパラメータ法を適用する場合もある。

## 2.2 製品出荷管理のための分析方法

鉄鋼スラグの利用に際しては、“環境安全品質”として、特に環境影響側面から利用用途や利用環境ごとに必要な品質が各種規格において規定されており、新日鐵住金はそれらの規格、環境基準などを満たすものを製品として出荷している。コンクリート骨材用の成分の分析方法<sup>2)</sup>や、コンクリート用高炉スラグ微粉末<sup>3)</sup>の規格が制定されている。また、鉄鋼スラグを利用する場合、地下水などへの溶出の観点から溶出成分が問題視される。なお鉄鋼スラグは、高温の熔融状態を経るため、有機塩素系有害物質や Hg, As, Cd などの沸点の低い元素はほとんど含まれないことが知られている。このため、例えば、土木工事用の規格<sup>4)</sup>では、環境項目として Pb, Cr<sup>6+</sup>, Se, F, B の 5 物質が規定されている。

陸域での鉄鋼スラグ製品の使用においては、土壤環境基準による溶出試験で環境に対する安全性を評価する。鉄鋼スラグに適用される分析方法としては、環境庁告示第 46 号による溶出試験法が挙げられる。この方法は、まず試料を乾燥、粉碎した後、0.5～2mm 以下となるよう篩い、試料と溶媒（純水に塩酸を加え、pH 5.8～6.3 となるように調製）を質量体積比 10%、かつ、その混合液が 500mL 以上となるよう混合し、常温で振とう機（振とう回数 200 回/分、振とう幅 4～5cm）を用いて、6 時間連続して振とう攪拌する。これを検液として、溶出液中の溶出成分を分析<sup>5)</sup>する方法である。

また環境庁告示 19 号に規定された方法は、直接摂取のリスクを想定した溶出試験である。この方法は、目的元素により抽出溶媒が異なっており、例えばふっ素であれば、試料と溶媒（1 mol/L HCl）を質量体積比 3% で混合し、常温で振とう機（振とう回数 200 回/分、振とう幅 4～5 cm）で 2 時間振とうする。この溶液を 10～30 分間静置した後、ろ過して検液とする方法である。一方、例えば Cr<sup>6+</sup> では、溶出に用いる溶媒はアルカリ緩衝液を用いる。溶出方法および検液の作成方法は F の場合と同様である。

また、2005 年に JIS にスラグに特化した分析方法が制定されている<sup>6)</sup>。この方法は、利用有姿でのタンクリーチン

グ法による溶出試験法が規定されている。試料を質量体積比 10% で溶媒（純水に塩酸を加え、pH 5.8～6.3 となるように調製）中に浸漬し、攪拌翼を用いて 200rpm、6 時間攪拌後、溶媒水を採水ろ過し、溶出液中の環境負荷成分を分析する方法である。加えて、前述の土壤環境基準に基づく環境庁告示 46 号試験法に準ずる溶出方法、環境庁告示 19 号試験法に基づく含有量の分析方法も規定されている。道路用路盤材はこの分析方法で管理される<sup>7)</sup>。

そのほか、海域や埋立地での鉄鋼スラグ製品の使用においては、海洋汚染防止法に基づく“水底土砂に係る判定基準”、いわゆる水底土砂基準を適用して安全性を評価すべく、環境庁告示 14 号による溶出試験方法が適用される。スラグを埋立処分する場合、“埋立処分を行おうとする燃え殻、汚泥、鉍さい若しくはばいじん、若しくはこれらの産業廃棄物を処分するために処理したもの又は海洋投入処分を行おうとする無機性の汚泥”に適用される“廃棄物処理法/産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法”による、環境庁告示 13 号に規定された溶出試験方法が適用される。

新日鐵住金では、製品であるスラグに対し、特に環境側面を重視して各種規格に定められた分析方法で管理を行い、安全、安心して使用できるスラグを出荷している。

## 2.3 化学状態を知るための分析方法

鉄鋼スラグ中には様々な元素が含まれている。XRF で得られる分析結果は、2.1 項で述べた通り各元素の濃度を酸化物換算したものであるが、これらの元素は、多くの場合実際には複酸化物を形成している。複酸化物は、精錬工程や冷却処理の差異により、様々な化学状態となることが想定される。また利用状況によっては、一部の成分が水和、炭酸化することで異なる物性を発現する。鉄鋼スラグそのものの物理的・化学的特性は、含有している元素だけでなく、結晶性や、結晶質のものでもどのような鉍物相を形成しているかに大きく影響を受けるため、その特性を把握、制御し、利用技術を拡大させていくためには、スラグの化学状態を知ることが不可分である。

高炉徐冷スラグや製鋼スラグの結晶相の同定には、X 線回折法 (X-ray Diffraction, XRD) が簡便な方法として有効であるが、複数の複酸化物を含有する場合、同定は回折角の重なりから困難な場合もある。微細な化学構造は、走査型電子顕微鏡や電子線マイクロアナライザによる元素分析結果から推定するか、あるいは X 線吸収微細構造などで解析される。高炉水砕スラグなど、製造工程において急冷したスラグはガラス質で固化するため、XRD では広幅の回折パターンになり、詳細な化学構造情報を得るのは困難である。そのため、<sup>27</sup>Al や <sup>29</sup>Si をターゲットとし、核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いた化学構造の解明が検討されている。例えば、模擬水砕スラグ中の <sup>27</sup>Al は、酸素 4 配位で存在していることを著者らは解明している<sup>8)</sup>。なお、NMR

を積極的に活用した技術開発については、3.1項でも一例を紹介する。

化学状態を解析すべき対象物質として以前から注目されていたのは、製鋼スラグ中に未反応で存在する単体のCaO(酸化カルシウム)や冷却過程で晶出、析出したCaOの総称である遊離CaO(f-CaO)<sup>9)</sup>である。これらは、精錬反応において、投入した石灰がどの程度滓化反応したかという重要な指標であることに加え、利用側面からは、 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ の水和反応により体積が2倍程度に膨張する上、高アルカリであるため、路盤材や土工材料などで利用する際に課題となる。そのため、その含有量を把握することは、適切なスラグ管理を行う上で非常に重要である。

定量方法は、古くからトリブロムフェノール抽出法とエチレングリコール抽出法があった<sup>10-13)</sup>が、後者が広く知られていた。粒度を揃えたスラグ試料をエチレングリコール溶媒に入れ、一定温度、一定時間抽出を行い、ろ過後のろ液中のCa濃度を原子吸光法やICP発光分析法を用いて定量する方法である。しかしこの方法は、分析室間や鉄鋼スラグ品種によりばらつきが大きいという問題があった。そこで、鉄鋼業界としてこの問題を解決するため、鉄鋼スラグ協会のバックアップの下、2008年度から2012年度までの4年間、日本鉄鋼協会にて、“鉄鋼スラグ中のf-CaOのキャラクタリゼーション技術の標準化”研究会を組織し、分析法を標準化し、高精度な定量値を得るための取り組みを行った。研究会では、CaOと同時に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の一部も抽出される、スラグの粒径や抽出時間、ろ過時間によって測定値にばらつきがある、という分析方法の問題点を抽出し、f-CaOの分析法を標準化(日本鉄鋼協会推奨法として分析手順書を作成)し、事業所間のばらつきを低減させた<sup>14)</sup>。

### 3. 鉄鋼スラグの評価における技術開発

本章では、新日鐵住金が独自に開発した鉄鋼スラグの分析・解析技術例を紹介する。新日鐵住金では以前から鉄鋼スラグの化学状態に着目しており、例えば高炉徐冷スラグから環境中に溶出するSに起因する黄水問題に対応すべく、高炉徐冷スラグ中S<sup>0</sup>態、チオ硫酸態、硫酸態のSについて、それぞれ化学状態別に定量分析する方法などを開発してきた経緯がある<sup>15)</sup>。ここでは、近年我々が開発した新しい分析・解析方法をトピックスとして紹介する。

#### 3.1 NMRを用いた高炉徐冷スラグ中水和物の定量分析

道路用路盤材に用いられる徐冷スラグ系路盤材(HMS)には一定の強度が必要とされるが、この強度は鉄鋼スラグと水との水和反応により確保される。このため我々は、水和生成物、特にエトリンサイト( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )を定量的に分析する方法が必要と考え、NMRを用いた新たな分析方法を確立した<sup>16)</sup>。エトリンサイトは路

盤材やセメントの初期硬化に関与する水和化合物であり、材料の強度や、過剰生成による割れなどの弊害を予測するために定量分析する必要がある。

NMRから得られる情報の特徴として、①元素(核種)別の化学状態情報が得られる、②分子レベルの局所情報が得られる、③試料全体の化学状態情報が得られる、が挙げられる。即ち、鉄鋼スラグの様な多元素からなる複合物に対して、目的とする元素のみの情報を抽出できる、測定材料がガラス質でも状態解析が可能である、表面に露出および内在する化学状態ともすべて検出できる、という利点がある。エトリンサイトを構成する核種においては、<sup>43</sup>Ca、<sup>27</sup>Al、<sup>33</sup>S、<sup>17</sup>OがNMRの測定対象となる核スピンを有する核種である。しかし、<sup>27</sup>Alを除く核種は天然存在比が低く、NMRのピークの検出感度が極端に悪いことから、エトリンサイトの定量を行うことは事実上不可能である。

一方、<sup>27</sup>Alは天然存在比が100%であるため、高感度な測定が期待できる。但し、他の3つの核種と同様、四極子核(核スピンの1/2以外の核)であるため、2次の核四極子相互作用によってピークが広幅化し、検出を困難にする可能性がある。更に、エトリンサイトに由来する<sup>27</sup>Al NMRスペクトルのピークが測定試料の他のAl状態に起因するピークと重なり合う場合には、精度の高いエトリンサイトの定量は困難となる。

そこで、<sup>27</sup>Al NMRを用いてエトリンサイトを精度良く定量するために、①各四極子相互作用によるピークの広幅化の程度を明らかにする、②エトリンサイト由来のピークとマトリックス由来のピークが重なり合わないことを確認する、③エトリンサイトおよびマトリックスの両方にピークと重なり合わないピークを持つAl含有化合物を内標準試料として用いる、ことが重要であると考えた。エージング処理を行った高炉徐冷スラグに対し、カリウムみょうばんを適量添加した混合物の<sup>27</sup>Al MAS (Magic-Angle-Spinning) NMRスペクトルを図1に示す。高炉スラグ骨格中のAlは、60~70ppm付近にピークを示し、4配位をとっていることがわかる。なお、このピークは先に述べた2次の核四極子相互作用によって、非対称かつ非常に広幅な線形を示している。

一方、エトリンサイトのピークは13ppm付近に非常に先鋭なピークを示す。エトリンサイト中のAlは6個の酸素に取り囲まれた6配位であるため、スラグ骨格中の4配位Alのピークとは異なった化学シフト領域にピークを示し、Al周囲の構造の立体対称性が良いため、2次の核四極子相互作用の影響を受けずに、対称かつ先鋭化したピークとなっている。よって、両者のピークは重なり合わない。エトリンサイト定量のための内標準試料として、カリウムみょうばん( $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )を検討したところ、図1に示すように、カリウムみょうばんのピークはエトリンサイト同様、非常に先鋭なピークを示し、スラグ骨格およびエトリンガ

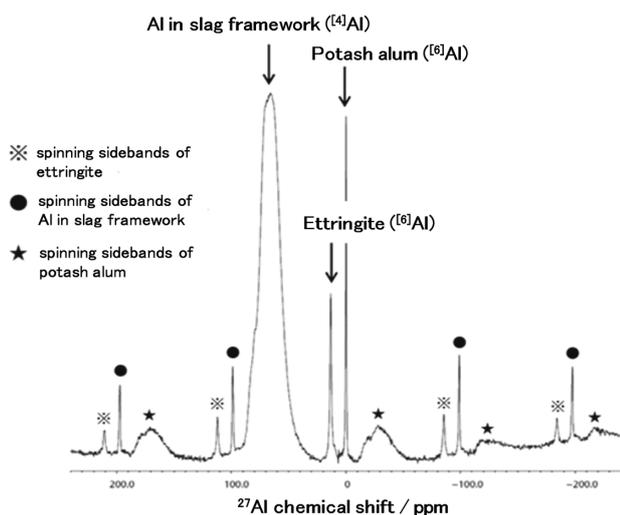


図1 高炉徐冷スラグ／カリウムみょうばん混合物の $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトル  
 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra for the mixture of steel slag and potash alum

イトのいずれのピークとも重なり合わないことから、NMR 測定における内標準試料として適していることが分かった。

更に我々は、精度の良いエトリンガイトの定量を行うための静磁場強度および試料回転速度の最適化を行い、例えば試料回転速度は17kHz以上(16.4Tでの測定において)に設定することが必要であるなどの知見を得た。実際の定量については、以下の(1)式にしたがってスラグ中のエトリンガイト量を求めることが出来る。

$$\text{Ettringite in slag (mass \%)} = 50 \cdot (W_{\text{alum}}/W_{\text{slag}}) \cdot (M_{\text{ett}}/M_{\text{alum}}) \cdot (S_{\text{ett}}/S_{\text{alum}}) \quad (1)$$

ここで、 $W_{\text{alum}}$  および  $W_{\text{slag}}$  はそれぞれ固体 NMR 試料管内に充填したカリウムみょうばんおよびスラグの質量 (g)、 $M_{\text{ett}}$  および  $M_{\text{alum}}$  はそれぞれエトリンガイトおよびカリウムみょうばんの分子量 (g/mol)、 $S_{\text{ett}}$  および  $S_{\text{alum}}$  はそれぞれエトリンガイトおよびカリウムみょうばんの $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルで観測されるピークにおける、Spining Side Bandの強度を加算した積分強度である。

上記の方法によって得られるスラグ中のエトリンガイトの定量値の妥当性を検証するため、数種類のマトリックスに純試薬のエトリンガイトを規定濃度添加した混合試料を用いて NMR による定量を行い、得られた実験値と仕込み濃度との比較を行った。結果を図2に示す。横軸はエトリンガイトの仕込み濃度であり、縦軸は NMR から求められたエトリンガイト濃度を示している。得られたデータはほぼ45°の直線上に乗っていることから、少なくともエトリンガイト濃度が0.3～10mass%程度の範囲内では、信頼性の高い定量値が得られることが確認できた。

エトリンガイトを定量する方法としては、粉末 XRD 法が知られており、鉄鋼スラグ協会でも活用されている。こ

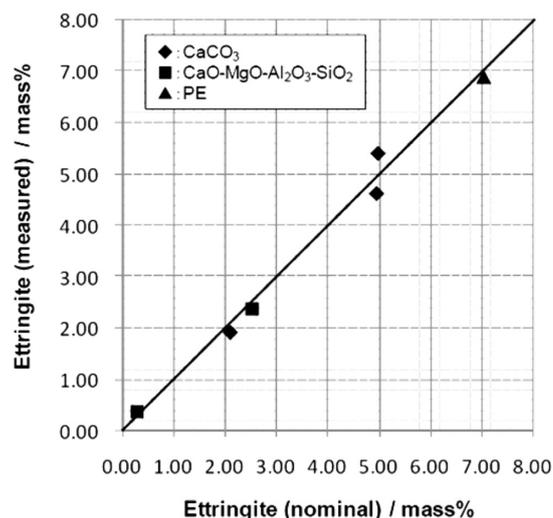


図2 仕込みのエトリンガイト濃度(横軸)と NMR から求めたエトリンガイト濃度(縦軸)との関係  
 Relationship between nominal and measured concentration of ettringite in a variety of matrix

の方法では、測定試料に対してエトリンガイト試薬の添加量を変化させた数水準の混合物の XRD を測定し、 $2\theta = 9^\circ$  付近に観測されるエトリンガイトの(100)の回折ピークの積分強度とエトリンガイトの添加濃度の関係を示す検量線を作成する(いわゆる標準添加法)ことで、エトリンガイト濃度が未知の試料に対して簡便に定量を行うことができる。しかしながら、XRD の回折ピーク強度は試料の粉碎粒度や結晶配向によって変化するため、注意が必要である。一方で NMR 法は、原理的に絶対定量法に近いため、非常に信頼性の高い定量方法である。

### 3.2 製鋼スラグ中 f-CaO, f-MgO の定量分析

製鋼スラグ中の f-CaO の分析すべき対象としての重要性については2.3項で述べた。一方で、陸域利用においては f-CaO と類似の挙動を示すと想定される遊離酸化マグネシウム (f-MgO) も重要である。しかしながら、現状では f-MgO の標準的な分析法は存在しない。そこで、鉄鋼スラグ中の f-MgO 分析法の確立が急務となっている。

赤外線吸収 (IR) スペクトルにおいて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の O-H の振動数 (吸収波数)  $3643\text{cm}^{-1}$  と  $m_1 = 16(\text{O})$ ,  $m_2 = 1(\text{H})$  から  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の O-H の振動の力の定数  $k$  を求め、この  $k$  を利用して  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  の O-D の振動数を計算すると、 $2651\text{cm}^{-1}$  となる。同様に、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の O-H ( $3696\text{cm}^{-1}$ ) から  $\text{Mg}(\text{OD})_2$  の O-D を計算すると、 $2689\text{cm}^{-1}$  となり、どちらも約  $1000\text{cm}^{-1}$  の同位体シフトが予想される。そこで、CaO と MgO に重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) を作用させて重水酸化物とし、水酸化物と区別して分析する方法を試みた<sup>17-18)</sup>。

試薬として、CaO:和光純薬製 99.9%,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :和光純薬製特級, MgO (重質):和光純薬製特級,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :和光純薬製 95+%,  $\text{D}_2\text{O}$ :Isotech 社製 Deuterium Oxide (99.9

atom% D), H<sub>2</sub>O: 和光純薬製高速液体クロマトグラフ用を用いた。CaOとMgOは, Ar気流中で1000℃まで加熱した後に常温まで冷却し, 直ちにD<sub>2</sub>OおよびH<sub>2</sub>Oに浸漬した。Ca(OH)<sub>2</sub>とMg(OH)<sub>2</sub>は, そのままD<sub>2</sub>OおよびH<sub>2</sub>Oに浸漬した。何れの試料も24時間浸漬した後にろ過により回収し, 100℃で2時間真空乾燥して供試料とした。IRスペクトルの測定は, KBr錠剤法により行った。試料量は0.5mgでそれを300mgのKBrと混合して錠剤を作製した。また, 水和度の評価には熱重量測定装置(TG)を使用した。TGの測定は, 温度範囲: 40℃~1000℃, 昇温速度: 10℃/min, 雰囲気: Ar 200mL/minの条件で行った。

図3にCaOおよびCa(OH)<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>OおよびD<sub>2</sub>Oに浸漬・乾燥した後のIRスペクトルを示す。CaOおよびCa(OH)<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>Oに浸漬したものは, 3643cm<sup>-1</sup>にCa(OH)<sub>2</sub>のO-H伸縮振動が観測されている。CaOをD<sub>2</sub>Oに浸漬したものは, 2685cm<sup>-1</sup>にCa(OD)<sub>2</sub>のO-D伸縮振動が観測されている。また, O-Hもわずかに観測されているが, これは事前の焼成が不十分で, Ca(OH)<sub>2</sub>が残存していたか, あるいは, 焼成後の処理段階で空気中の水分で水和したものと推定される。

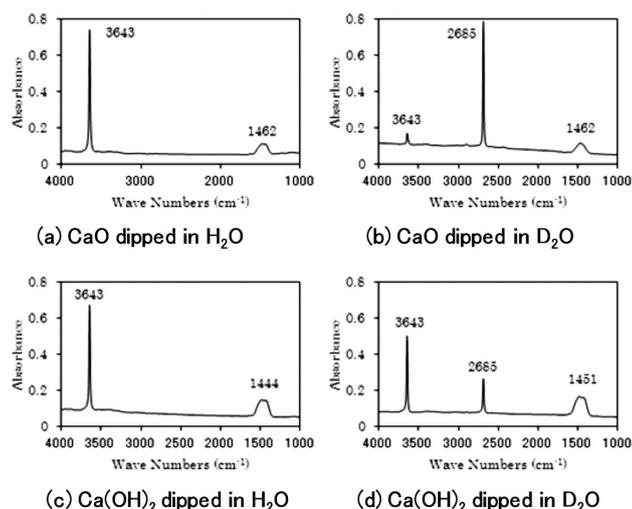


図3 CaOおよびCa(OH)<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>OおよびD<sub>2</sub>Oに浸漬, 乾燥した後のIRスペクトル  
IR spectra for the CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> after dipped in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O

る。Ca(OH)<sub>2</sub>をD<sub>2</sub>Oに浸漬したのものにも2685cm<sup>-1</sup>にO-Dのピークが観測されているが, これは, Ca(OH)<sub>2</sub>がD<sub>2</sub>O中で一部ODと置き換わったものと推定される。(a)~(d)何れのスペクトルにおいても, 1460~1440cm<sup>-1</sup>にCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の吸収が見られるが, これは塩基性炭酸塩に由来するものと想定される。

また, 図4にMgOおよびMg(OH)<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>OおよびD<sub>2</sub>Oに浸漬, 乾燥した後のIRスペクトルを示す。MgOもH<sub>2</sub>Oに浸漬するとMg(OH)<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>Oに浸漬するとMg(OD)<sub>2</sub>を形成し, Mg(OD)<sub>2</sub>のO-Dは2722cm<sup>-1</sup>に観測される。ただし, MgOをH<sub>2</sub>OおよびD<sub>2</sub>Oに浸漬したものは, Mg(OH)<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>Oに浸漬したものよりピーク強度が弱く, 水和が十分に起こっていない可能性がある。また, Mg(OH)<sub>2</sub>はCa(OH)<sub>2</sub>よりはるかに溶解度が小さいため, Mg(OH)<sub>2</sub>をD<sub>2</sub>Oに浸漬しても, Mg(OD)<sub>2</sub>の生成量は少ない。

更に, 図5にCaOおよびCa(OH)<sub>2</sub>, MgOおよびMg(OH)<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>OおよびD<sub>2</sub>Oに浸漬, 乾燥したもののTGパターンを示す。図5(a)において, 350~500℃で観測される重量減少は, Ca(OH)<sub>2</sub>およびCa(OD)<sub>2</sub>の脱水, 500~700℃

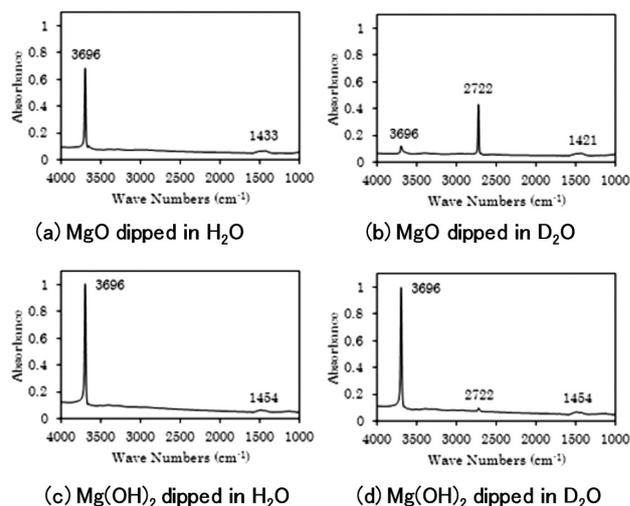


図4 MgOおよびMg(OH)<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>OおよびD<sub>2</sub>Oに浸漬, 乾燥した後のIRスペクトル  
IR spectra for the MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> after dipped in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O

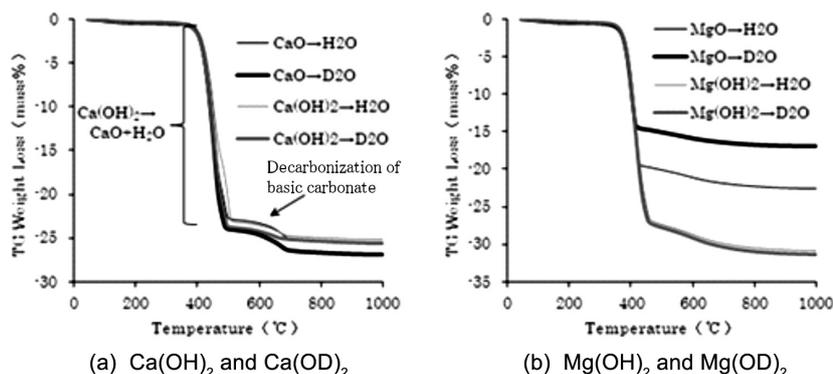


図5 TGパターン  
TG patterns for (a) Ca(OH)<sub>2</sub> and Ca(OD)<sub>2</sub>; (b) Mg(OH)<sub>2</sub> and Mg(OD)<sub>2</sub>

の重量減少は、塩基性炭酸塩の脱炭酸と思われる。図5(b)において、 $Mg(OH)_2$ と $Mg(OD)_2$ の主たる脱水は320～480℃で起こるが、さらに800℃程度まで少しずつ重量が減少している。 $Mg(OH)_2$ は赤熱すると $MgO$ となるとされており、 $Mg(OH)_2$ を完全に脱水するには、800～1000℃程度の加熱が必要と思われる。 $Ca(OH)_2$ および $Ca(OD)_2$ の化学量論に基づく重量減少は、各々24.3、26.3mass%、 $Mg(OH)_2$ および $Mg(OD)_2$ は、30.9、33.2mass%である。

図5における500℃と1000℃の重量減少量を表1、2に示した。 $CaO$ を $H_2O$ および $D_2O$ に浸漬したものは、500℃では約23mass%、1000℃で約26mass%で、 $CaO$ は24時間浸漬することで、一部塩基性炭酸塩が生成するものの、殆どが水和していると考えられる。一方、 $MgO$ を $H_2O$ または $D_2O$ に浸漬したものは、化学量論に基づく重量減少よりも減少量が少なく、化学量論値の5割から7割程度である。図4に示したIRスペクトルのピーク強度も弱く、24時間の浸漬では水和は十分起こっていないものと思われる。

$CaO$ を $D_2O$ に浸漬すると、容易に $Ca(OD)_2$ が生成する。しかし、 $Ca(OH)_2$ を $D_2O$ に浸漬しても、一部が $Ca(OD)_2$ となる。 $Ca(OH)_2$ の溶解度は0.16g/100g水(20℃)で、ある程度は溶解するので、 $Ca(OH)_2$ を $D_2O$ に浸漬した場合に一部が溶解し( $Ca^{2+}$ )、再度析出する際に多量にある $OD^-$ を取り込むものと推定される。 $Ca(OH)_2$ が $Ca(OD)_2$ となることを抑制するには、例えばpHを高くし、 $Ca(OH)_2$ の溶解度を下げるなどの工夫が必要である。 $MgO$ を $D_2O$ に浸漬すると $Mg(OD)_2$ が生成するが、単に浸漬しただけでは水和は十分には進行しない。 $Mg(OH)_2$ の溶解度は9.8mg/飽和水溶液1dm<sup>3</sup>(18℃)で、 $Ca(OH)_2$ よりも低い。

水和の進行は、 $MgO$ が溶解して $Mg^{2+}$ となり、これが $OH^-$ や $OD^-$ で水酸化物を形成すると考えられ、 $Mg$ の場合は水酸化物の溶解度が非常に低いので、 $MgO$ の表面のみ水和が進行し、 $MgO$ 粒子内部は水和しにくいものと考えら

れる。従って、 $MgO$ の水和を促すため、溶解量を増やすか、粒径をごく細かくするなどの工夫を加えることにより、定量的な分析が可能になると想定される。

f-MgOについては、f-CaOよりも遅延型の膨張を示すと言われているが、その動態が不明であることから、日本鉄鋼協会では2014年度からの3年間、“鉄鋼スラグ中フリーMgO分析法の開発と標準化”を立ち上げ、産学一体となって活動を進めている。新日鐵住金も、上述の重水水和法に加え、3.1項で述べたNMRを活用したf-MgOの分析技術の開発<sup>19,21)</sup>や、粉末XRD法を用いた分析方法<sup>22)</sup>を検討しており、分析方法の標準化を積極的に進めていく。

#### 4. 結 言

鉄鋼スラグに関する分析方法について、既に確立され、実際のスラグの管理に用いられている分析方法、業界として分析方法を検討している分析方法、新日鐵住金が独自に開発している分析方法について概説した。NMR法によるエトリンガイトの定量分析については、試料管に定量したい試料(スラグ等)と内標準試料であるカリウムみょうばんを所定量充填し、得られた<sup>27</sup>Al NMRスペクトルのエトリンガイト由来のピークとカリウムみょうばん由来のピークの積分強度比から、エトリンガイトを精度良く定量できた。重水水和法については、 $CaO$ と $MgO$ を $D_2O$ に浸漬すると、 $Ca(OD)_2$ 、 $Mg(OD)_2$ が生成し、 $Ca(OD)_2$ のO-Dは、IRスペクトルで2685cm<sup>-1</sup>、 $Mg(OD)_2$ は2722cm<sup>-1</sup>に吸収ピークが観測された。どちらもO-Hに比べて1000cm<sup>-1</sup>近く低波数側にシフトしており、O-Hとは容易に区別が可能であった。また、2800～2500cm<sup>-1</sup>には妨害する吸収がほとんどないことから、水和条件を適正化すれば、 $D_2O$ を使う方法は、酸化物の評価に有効であると想定された。

本論では触れなかったが、分析にあたっては、鉄鋼スラグ試料の代表的な採取が非常に重要になる。分析に供することが出来る量は、化学組成分析で数g、溶出試験で数10g、本稿で示したNMRやIRによる分析法では数10mg程度となる。一方で、鉄鋼スラグは製造プロセスによっては非常に不均質となるため、いかに代表性良く試料を採取し、また分析用に調製するために代表性をそこなわず縮分するかは重要なノウハウであり、分析化学者がスラグ技術者と協業で継続的に取り組むべき課題でもある。

また、鉄鋼業は、分析方法の標準化においては非常に先進的であるが、こと鉄鋼スラグの分析方法の標準化については遅れていると言わざるを得ない。これは、2.3項で述べたf-CaO分析法の様に、分析法そのものに問題があっただけでなく、標準試料の確保と維持管理が難しいという問題が関連している。標準試料になりうる要件としては、主成分から微量成分まで均質な材料がある程度まとまって確保でき、かつ経時的に組成や化学状態が変化しないことが必要である。しかし、鉄鋼スラグは不均質である上、水和

表1  $Ca(OH)_2$  および  $Ca(OD)_2$  の重量減少量  
Wight loss of  $Ca(OH)_2$  and  $Ca(OD)_2$

Sample	Weight loss (mass%)	
	500℃	1000℃
$CaO \rightarrow H_2O$	22.8	25.6
$CaO \rightarrow D_2O$	24.0	26.9
$Ca(OH)_2 \rightarrow H_2O$	21.4	25.2
$Ca(OH)_2 \rightarrow D_2O$	23.8	25.7

表2  $Mg(OH)_2$  および  $Mg(OD)_2$  の重量減少量  
Wight loss of  $Mg(OH)_2$  and  $Mg(OD)_2$

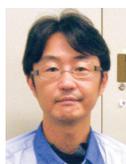
Sample	Weight loss (mass%)	
	500℃	1000℃
$MgO \rightarrow H_2O$	20.0	22.5
$MgO \rightarrow D_2O$	15.1	16.9
$Mg(OH)_2 \rightarrow H_2O$	27.4	30.9
$Mg(OH)_2 \rightarrow D_2O$	27.7	31.3

や炭酸化など経時的に試料が変化してしまう。特に、分析に使いやすいように微粉碎してしまうと、表面積が大きくなることにより化学的な変化が大きくなるという課題がある。

鉄鋼スラグは鉄鋼業とともにある材料であり、古くから分析化学的にも管理されてきた材料である。しかし、鉄鋼スラグの施工後の強度特性の変化など、本誌でも数多く述べられている鉄鋼スラグの様々な特色が、どのような化学的变化によりもたらされているのか不明確な場合も多い。こと分析化学の分野からみれば、鉄鋼スラグは解明すべき課題を多く秘めた、非常に魅力的でチャレンジングな材料である。

### 参考文献

- 1) JIS K 0119:2008 蛍光 X 線分析通則
- 2) JIS A 5011:2003 コンクリート用スラグ骨材
- 3) JIS R 5202:2010 セメントの化学分析方法
- 4) JSTM H 8001:2008 土工用製鋼スラグ土工用製鋼スラグ碎石
- 5) 例えば、JIS K 0102:2008 工場排水試験方法
- 6) JIS K 0058:2005 スラグ類の化学物質試験方法
- 7) JIS A 5015:2013 道路用鉄鋼スラグ
- 8) 金橋康二, 畠山盛明, 齋藤公児, 松宮徹: 鉄と鋼. 89, 27 (2003)
- 9) 水渡英昭, 横幕豊一, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼. 63, 2316 (1977)
- 10) Schlapfer, P., Bukowski, R.: Rep. Swiss Fed. Lab. Test Mater. Zurich, 63 (1933)
- 11) Javellana, M. P., Jawed, I.: Cement and Concrete Research. 12, 399 (1982)
- 12) JCASI-01:1997 遊離酸化カルシウムの定量方法
- 13) 日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会・製鋼スラグ専門委員会: 転炉スラグおよび電気炉スラグの遊離石灰分析暫定法. 1980
- 14) 日本鉄鋼協会: “鉄鋼スラグ中フリー CaO のキャラクタリゼーション技術の標準化” 最終報告書. 2013
- 15) 小野昭紘, 黒木弘, 安達晃: 鉄と鋼. 72, 1287 (1986)
- 16) 金橋康二, 相本道宏: セメント・コンクリート論文集. 66, 266 (2012)
- 17) 藤岡裕二, 相本道宏, 西藤将之: CAMP-ISIJ. 22, 325 (2009)
- 18) 西藤将之, 相本道宏, 藤岡裕二: 日本分析化学会年会要旨集. 62, 3120 (2013)
- 19) 金橋康二, 相本道宏: CAMP-ISIJ. 25, 351 (2012)
- 20) 金橋康二, 相本道宏: 分析化学討論会講演要旨集. 72, 40 (2012)
- 21) 金橋康二, 相本道宏: 鉄と鋼. 99, 543 (2013)
- 22) 公開技法 2013-501411



相本道宏 Michihiro AIMOTO  
先端技術研究所 解析科学研究部  
主幹研究員 博士(環境科学)  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



藤岡裕二 Yuji FUJIOKA  
先端技術研究所 解析科学研究部  
主幹研究員 博士(工学)



金橋康二 Koji KANEHASHI  
先端技術研究所 解析科学研究部  
主幹研究員 博士(工学)