

# 固体NMRによるスラグ膨脹因子の定量

## Quantitative Analysis of Compounds Causing Slag Expansion by Solid-state NMR

金 橋 康 二\*  
Koji KANEHASHI

相 本 道 宏  
Michihiro AIMOTO

### 抄 録

製鉄プロセスで算出された鉄鋼スラグは、セメント原料や路盤材として有効利用が進められているが、スラグを構成する鉱物相（化合物）の中には、スラグ膨脹を誘発するものが含まれているため、これらの化合物を精度良く定量する分析技術が求められている。そのため、従来法のような溶媒抽出を必要とせず、固体スラグの目的化合物をそのまま分析できる固体 NMR 法を用いて、スラグ膨脹因子である高炉徐冷スラグ中のエトリンガイト ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) の定量ならびに製鋼スラグ中の遊離酸化マグネシウム (f-MgO) の定量を行うための新たな手法を確立した。

### Abstract

Steel slag is utilized as cement materials and base course materials. Since some compounds being composed of steel slag cause slag expansion, reliable analytical techniques for quantification of such compounds are strongly desired. In this report, a novel approach to quantification method for compounds causing slag expansion has been proposed by solid-state NMR. This method has been applied to quantification of ettringite in slow-cooled blast furnace slag and free magnesium oxide in steel making slag.

## 1. 緒 言

鉄鋼スラグ（高炉スラグや製鋼スラグ）は、製鉄プロセスで大量に生じる副産物である。製鉄や製鋼プロセスを適正に管理し、再利用化を促進するためには、スラグの成分分析や構造解析を行うことが非常に重要である。特に、高炉スラグや製鋼スラグのセメント原料や路盤材への有効利用を促進するためには、これらのスラグ中に含まれる可能性がある、スラグの膨脹を誘発する化合物を精度良く定量分析することが極めて重要である。具体的には、高炉徐冷スラグ中のエトリンガイトや製鋼スラグ中のフリーライム (f-CaO) やフリーマグネシア (f-MgO) が該当する。

エトリンガイトは、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  の組成で表される水和物であり、路盤材やセメントの初期硬化に関与する化合物である。エトリンガイト由来の水和膨脹が起こる原因は、エトリンガイトの針状結晶が成長する際に、結晶の成長圧によってセメント粒子間あるいは水和物間が押し広げられ、無機酸化物材料の嵩密度が部分的に減少するためであると理解されている<sup>1)</sup>。

一方、製鋼スラグ中には、精錬プロセスで溶融せずに残

存した未さい化の f-CaO および f-MgO や、溶融スラグの冷却過程で晶出した f-CaO および f-MgO が存在する。これらが水和することによってそれぞれ水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) および水酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) が生成する際に、体積膨脹を伴うことが知られており、これによってスラグ成形体の変形や破壊を引き起こす場合がある。

これまでに、鉄鋼スラグやセメント等に含まれるエトリンガイトや f-CaO、f-MgO の定量法として、数多くの分析法が提案されている。エトリンガイトの定量では、溶媒抽出法（エチレングリコール-メタノール<sup>2,3)</sup> や X 線回折 (XRD) 法<sup>2,4,7)</sup>、熱重量/示差熱 (TG/DTA) 分析<sup>2)</sup> が、f-CaO に対しては溶媒抽出法（エチレングリコール<sup>8)</sup> が鉄鋼業界の標準法となっている。f-MgO は現在日本鉄鋼協会の研究会で標準化が進められているが、溶媒抽出法（よう素-エタノール-エチレングリコール<sup>9)</sup>、酢酸-酢酸メチル<sup>10)</sup>、炭酸塩緩衝溶液<sup>11)</sup>）や水和反応利用（軽水および重水<sup>10, 12, 13)</sup>）がこれまでに報告されている。

上記全ての化合物に共通する分析法としては、溶媒抽出法が挙げられる。これは、適当な溶媒を用いて、目的化合物のみを選択的に溶解させた後、元素分析を行う方法であ

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

る。溶媒抽出法による定量分析の課題として、鉄鋼スラグの粒度や抽出時間、抽出温度の変化によって、得られる抽出率が変化することが挙げられる。したがって、これらの無機材料中に含まれる目的化合物の“真の”定量値を得るのに困難が生じる。

我々は、上記の溶媒抽出法による課題を解決するためには、固体である鉄鋼スラグの有姿を分析することが重要であると考えた。そのためには固体試料を測定可能な機器分析法の適用が有効であると考えられる。XRD は汎用的な装置であり、測定も比較的簡便であることから、エトリンサイトや f-MgO の定量分析に用いられてきたが、低結晶性の化合物や配向試料の場合、回折ピーク強度が変化してしまう可能性がある。

そこで、固体核磁気共鳴 (NMR) 法に着目した。NMR は原理的に、観測されるピークの積分強度比は、原子数比に対応するため、目的化合物の結晶性や配向性に依存しない定量値を与えることができる。しかしながら、NMR 測定対象核種によっては、感度や分解能の点で測定を困難にする場合も多い。本報告は、高炉徐冷スラグ中のエトリンサイト<sup>14,15)</sup> および製鋼スラグ中の f-MgO<sup>16,17)</sup> に焦点を絞り、固体 NMR による定量法の有効性と課題について述べる。

## 2. 本 論

### 2.1 実験

#### 2.1.1 測定試料

評価の対象とした代表的な高炉徐冷スラグ A および製鋼スラグ B の化学組成 (蛍光 X 線による分析値で、各元素の濃度を酸化物換算した値) を表 1 に示す。エトリンサイトおよび f-MgO 定量のための内標準試料である硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物 (AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O) およびけい化マグネシウム (Mg<sub>2</sub>Si) は、それぞれ関東化学(株)製および SIGMA-ALDRICH から購入したものをそのまま用いた。MgO および Mg(OH)<sub>2</sub> は、いずれも SIGMA-ALDRICH から購入したものをそのまま用いた。

表 1 鉄鋼スラグの元素分析値  
Chemical compositions of slag

	(mass %)				
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Slag A	39.3	33.2	13.1	5.8	
Slag B	47.6	9.36	22.1	14.6	6.69

表 2 固体 NMR 測定条件  
Solid-state NMR parameters

Sample	Target	Nuclide	Magnetic field (T)	Resonant frequency (MHz)	Pulse sequence	MAS rate (kHz)	Flip angle (°)	Pulse repetition time (s)	Experiment time (h)
Slag A	Ettringite	<sup>27</sup> Al	7.0–16.4	78.11–182.30	Single pulse	15–18	18	0.5	0.2
Slag B	f-MgO	<sup>25</sup> Mg	11.7	30.599	Single pulse	10	30	40	100

### 2.1.2 固体 NMR 測定

高炉徐冷スラグ中のエトリンサイトおよび製鋼スラグ中の f-MgO の固体 NMR による定量分析の実験条件を表 2 にまとめた。エトリンサイトの定量では <sup>27</sup>Al (核スピン I=5/2) を、f-MgO の定量では <sup>25</sup>Mg (I=5/2) を観測対象核とした。エトリンサイトの定量の際には、得られるピークの静磁場依存性 (7.0~16.4 T) および試料回転周波数依存性 (15~18 kHz) について検討した。

## 2.2 結果および考察

### 2.2.1 高炉徐冷スラグ中のエトリンサイトの定量

固体 NMR 試料管の中に Slag A と少量の AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O を充填して測定した <sup>27</sup>Al MAS スペクトルを図 1 に示す。3つのピークがスピニングサイドバンド(SSB)を伴って観測され、40~90 ppm にかけての広幅なピークは高炉徐冷スラグの骨格を形成する 4 配位 Al に、13.2 ppm に観測される先鋭なピークは高炉徐冷スラグ中に存在するエトリンサイト由来の 6 配位 Al に、-0.2 ppm の非常に先鋭なピークは AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 中の 6 配位 Al にそれぞれ帰属される。これらのピークの線幅の違いは、四極子核である <sup>27</sup>Al の核四極子結合定数 P<sub>Q</sub> の大きさの違いによるものであり、スラグ骨格中の P<sub>Q</sub> は 7~8 MHz 程度であるのに対し、エト

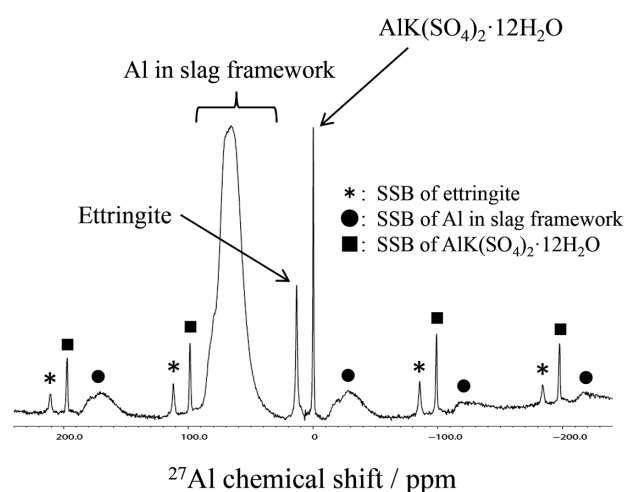


図 1 スラグ A に AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O を添加した材料の <sup>27</sup>Al MAS スペクトル (静磁場強度: 16.4 T, 試料回転周波数: 18 kHz)

セメント協会より許可を得て転載<sup>15)</sup>

<sup>27</sup>Al MAS spectrum of slag A with small amount of AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O

External magnetic field: 16.4 T, MAS rate: 18 kHz, by permission of the Japan Cement Association.<sup>15)</sup>

リンガイトおよび  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の  $P_Q$  はほぼゼロなためである。

図 1 から得られる重要な知見は以下の 2 つである。

- (1) 配位数の違いにより、スラグ骨格のピークとエトリンガイトのピークが完全に分離している。
- (2) エトリンガイトのピークと  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  のピークが完全に分離しており、両者ともピークが先鋭である。

上記 (1) の結果より、他のいかなるピークの妨害を受けることなく、エトリンガイトのピークを観測できることから、適当な内標準試料のピークの積分値と比較することによって、エトリンガイトの定量を行うことができる。また、内標準試料を選定する上では、他のピークと干渉せず、且つ定量精度を向上させるためにできるだけ核四極子相互作用の影響を受けていない先鋭化したピークを示すことが望ましいが、上記 (2) の結果から、選択した  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  は、高炉徐冷スラグ中のエトリンガイトを定量するための内標準試料として適していることを意味している。

次に、エトリンガイトの定量精度を向上させるための  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルの測定条件について詳細な検討を行った。まず、試料回転周波数を 18kHz に固定し、静磁場強度を変化させたときの  $^{27}\text{Al}$  MAS スペクトルの変化を図 2 に示す。16.4T のときには先に述べたようにスラグ骨格、エトリンガイト、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の  $^{27}\text{Al}$  ピークがそれぞれ完全に分離できているが、静磁場強度の減少と共にスラグ骨格中の Al に起因するピークが広幅化し、ピークの重

心値がエトリンガイトや  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  のピークに近づいていく (低周波数側にシフトする) 現象が観測された。これは、2 次の核四極子相互作用によるピークの線幅および真の化学シフト値からのずれが静磁場強度に反比例するためである<sup>18)</sup>。

一方、エトリンガイトや  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  中の  $^{27}\text{Al}$  は 2 次の核四極子相互作用の影響を受けないため、静磁場強度が変化しても線幅やピーク位置に変化が見られなかった。以上の実験結果から、固体  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルから高炉徐冷スラグ中のエトリンガイトの定量を行う場合には、スラグ骨格中の  $^{27}\text{Al}$  ピークによる妨害を防ぐため、可能な限り高磁場で測定することが好ましい。

続いて、試料回転周波数に対する依存性について検討した。16.4T の静磁場強度下で測定した結果を図 3 に示す。全てのピークについて、1 次の核四極子相互作用の影響による SSB が広範囲に渡り出現した。SSB は主ピークに対して、回転周波数の整数倍離れた位置に周期的に観測されるため、回転周波数が減少するほど主ピークに近づいていく。図 3 より、試料回転周波数が 17kHz を下回ると、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の高周波数側の第一 SSB (主ピークに最も近い SSB) がスラグ骨格の主ピークと重なり合ってしまう、信頼性の高い定量値を得るのが困難になる。実際の測定においては、用いる静磁場強度に応じて、SSB を含めた観測される全てのピークが互いに干渉しない試料回転周波数を選定することが重要である。

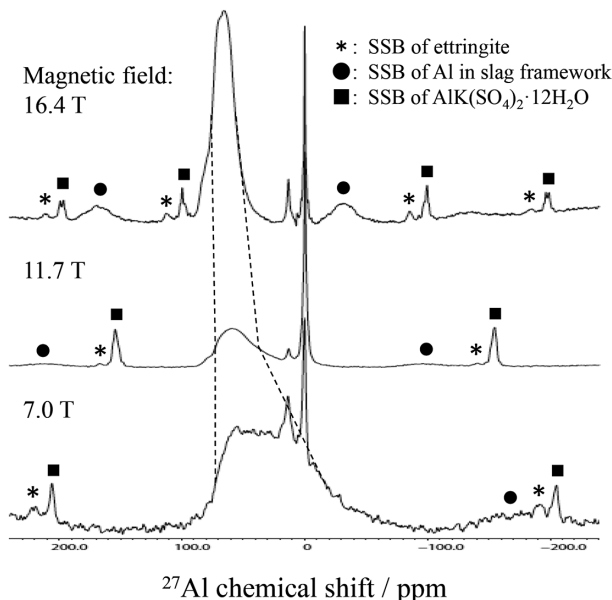


図 2 静磁場強度を変化させた際のスラグ A に  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を添加した材料の  $^{27}\text{Al}$  MAS スペクトルの変化 (試料回転周波数: 18kHz)  
セメント協会より許可を得て転載<sup>15)</sup>

$^{27}\text{Al}$  MAS spectra of slag A with small amount of  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  with different external magnetic field strength  
MAS rate: 18kHz, by permission of the Japan Cement Association.<sup>15)</sup>

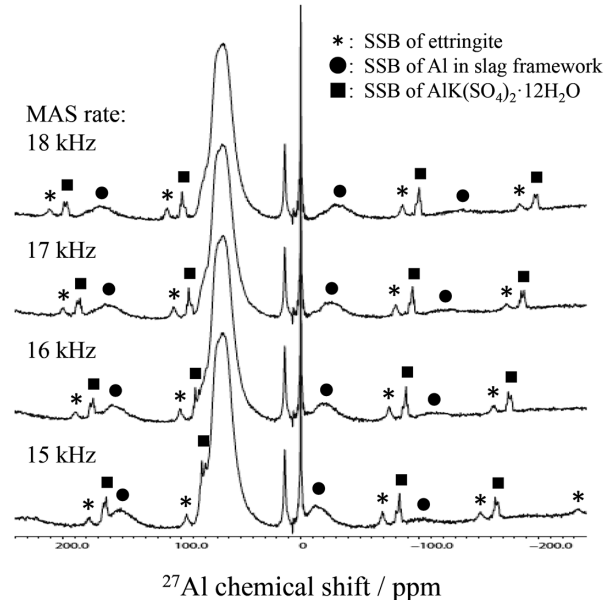


図 3 試料回転周波数を変化させた際のスラグ A に  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を添加した材料の  $^{27}\text{Al}$  MAS スペクトルの変化 (静磁場強度: 16.4T)  
セメント協会より許可を得て転載<sup>15)</sup>

$^{27}\text{Al}$  MAS spectra of slag A with small amount of  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  with different MAS rate  
Magnetic field: 16.4T, by permission of the Japan Cement Association.<sup>15)</sup>

以上のように、測定条件を最適化した上で得られた  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトル (例えば図 1) から、以下の (1) 式に従ってスラグ中のエトリンガイトを定量することができる。

$$\text{Ettringite (mass\%)} = 50 (W_{\text{ref}}/W_{\text{sample}}) (M_{\text{ett}}/M_{\text{ref}}) (S_{\text{ett}}/S_{\text{ref}}) \quad (1)$$

ここで、 $W_{\text{ref}}$  は  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の質量 (g)、 $W_{\text{sample}}$  はスラグの質量 (g)、 $M_{\text{ett}}$  はエトリンガイトの分子量 (g/mol) (= 1255.11)、 $M_{\text{ref}}$  は  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の分子量 (g/mol) (= 474.39)、 $S_{\text{ett}}$  はエトリンガイトのピークの積分強度 (単位は任意)、 $S_{\text{ref}}$  は  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  のピークの積分強度 (単位は任意) である。エトリンガイトおよび  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  のピークの積分強度を求める際には、主ピークのみならず全ての SSB も加算する。図 1 に示した Slag A の場合、 $W_{\text{sample}} = 64.24 \text{ mg}$ 、 $W_{\text{ref}} = 2.90 \text{ mg}$ 、 $S_{\text{ett}} = 40.52$ 、 $S_{\text{ref}} = 60.83$  を (1) 式に代入することで、エトリンガイト濃度は 3.98 mass% と算出された。

本手法から得られたエトリンガイトの定量値の確からしさを検証するために、エトリンガイトを含まないマトリクスに規定濃度のエトリンガイト試薬を添加し、さらに  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を添加した複数の試料に対して、本手法によって得られた定量値と仕込みのエトリンガイト濃度を比較した結果、エトリンガイト濃度が 0.3~10 mass% の広い範囲にて信頼性の高い定量値が得られることが実証された<sup>15)</sup>。

### 2.2.2 製鋼スラグ中の f-MgO の定量

製鋼スラグ中の f-CaO をエチレングリコール抽出法で定量する場合、CaO とその水和物である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の合算値が得られてしまうため、膨脹を引き起こす CaO のみの定量を行うためには、別の分析法 (例えば熱重量分析) と組み合わせる必要がある<sup>8)</sup>。そこで、 $^{25}\text{Mg}$  NMR スペクトルにおいて、MgO と  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  が分離定量できるかどうかの検証を行った。試薬の MgO と  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を 1:1 (モル比) で混合した試料の  $^{25}\text{Mg}$  MAS スペクトルを図 4 に示す。26.4 ppm に観測される非常に先鋭なピークは MgO に起因するものである。 $^{25}\text{Mg}$  は  $^{27}\text{Al}$  と同様に四極子核であるため、固体 NMR スペクトル測定時にはしばしば 2 次の核四極子相互作用によって線幅が増大するが、MgO は立方晶であり、結晶の対称性が良いため、 $P_Q$  がほぼゼロとなり先鋭化したピークが得られる。

一方、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は  $P_Q$  が 3.0 MHz 程度<sup>19-21)</sup> であることから、2 次の核四極子相互作用に典型的な線形を示した。非常に広幅なピークであるため、強度は非常に弱くなっており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の濃度は 59.1 mass% (50 mol%) と非常に高濃度であるにもかかわらず、ベースラインに埋もれる程度のピーク強度しか得られない。実際の製鋼スラグ中の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の濃度はこれよりもかなり低いことから、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  は事実上 (例えば存在していたとしても) 検出されないことを意味し

ている。すなわち、膨脹に寄与する MgO のみを選択的に検出することができる。

製鋼スラグ中には他の Mg 含有化合物 ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  等) も存在するものの、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  と同様に 2 次の核四極子相互作用の影響を受けてピークが広幅化するため、製鋼スラグの  $^{25}\text{Mg}$  NMR スペクトルで観測されるピークは MgO のみとなり、他のピークの妨害を受けることなく定量を行うことができる。

固体 NMR による製鋼スラグ中の f-MgO の定量の考え方は、2.2.1 に示した高炉徐冷スラグ中のエトリンガイトの定量方法と基本的には同じである。定量したいピーク (MgO) を妨害しないような、なるべく先鋭なピークを示す内標準試料を選択し、これを適量製鋼スラグに加えた試料の  $^{25}\text{Mg}$  MAS スペクトルを測定し、観測される MgO ならびに内標準試料のピークの積分強度を比較する。内標準試料としては、検討の結果  $\text{Mg}_2\text{Si}$  や  $\text{MgS}$  が適していることを見出した。これらの化合物は、MgO のピークと離れた位置 (周波数) に非常に先鋭なピークを示した。

$^{25}\text{Mg}$  NMR スペクトルから、以下の (2) 式に従ってスラグ中の f-MgO 濃度が求められる。

$$\text{MgO (mass\%)} = 100 R (W_{\text{Ref}}/W_{\text{Slag}}) (M_{\text{MgO}}/M_{\text{Ref}}) (S_{\text{MgO}}/S_{\text{Ref}}) \quad (2)$$

ここで、R は内標準試料 1 mol 中に存在する Mg 原子の mol 数 ( $\text{Mg}_2\text{Si}$  の場合は 2、 $\text{MgS}$  の場合は 1)、 $W_{\text{Slag}}$  および  $W_{\text{Ref}}$  はそれぞれスラグおよび内標準物質の質量 (g)、 $M_{\text{Ref}}$  および  $M_{\text{MgO}}$  はそれぞれ内標準物質および MgO の分子量 (g/mol)、 $S_{\text{Ref}}$  および  $S_{\text{MgO}}$  はそれぞれ  $^{25}\text{Mg}$  MAS スペクトルから得られた内標準試料および MgO のピークの積分強度 (SSB 強度も含む) である。実際の製鋼スラグの測定におい

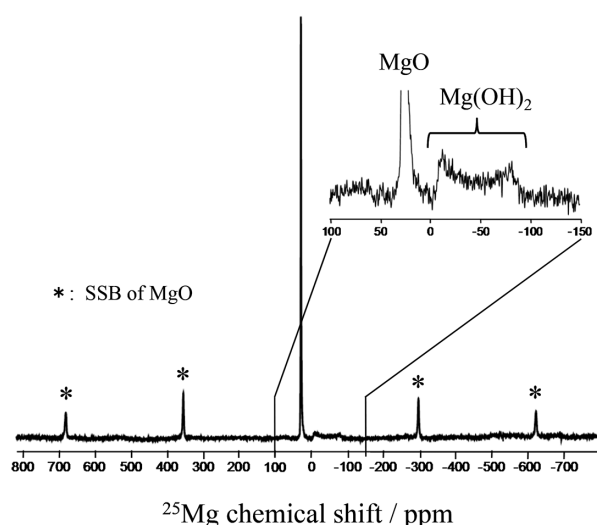


図 4 MgO :  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 1 : 1$  (モル比) の混合物の  $^{25}\text{Mg}$  MAS スペクトル  
日本鉄鋼協会より許可を得て転載<sup>17)</sup>  
 $^{25}\text{Mg}$  MAS spectrum of the mixture with MgO:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 1 : 1$  (molar ratio), by permission of the Iron and Steel Institute of Japan.<sup>17)</sup>

では、スラグ中の Fe に起因する磁性体の影響によって、NMR マグネット内で試料管が回転できない場合が多い。この問題を解決するためには、NaCl 等の非磁性体で試料を希釈することが有効であるが、これは試料管に充填されるスラグ量を減少させることを意味しており、感度の低下を招く。

内標準試料として  $Mg_2Si$  を少量添加し、NaCl で希釈した Slag B 中の  $^{25}Mg$  MAS スペクトルを図 5 に示す。SSB 間の距離をわかりやすくするため、横軸の単位は ppm ではなく kHz にした。試薬の MgO と同様の位置に SSB を伴ったピークが観測されており、Slag B 中に f-MgO が存在していることを意味している。また、内標準試料である  $Mg_2Si$  由来のピークも SSB を伴って観測されている。同じ化合物に帰属される SSB 間の距離は、試料回転周波数と同じ 10kHz であることがわかる。図 5 の結果から、(2) 式に  $R=2$ ,  $W_{Slag}=422.04$  mg,  $W_{Ref}=10.08$  mg,  $M_{Ref}=76.696$ ,  $M_{MgO}=40.305$ , はそれぞれ内標準物質および MgO の分子量 (g/mol),  $S_{MgO}/S_{Ref}=2.97$  をそれぞれ代入したところ、Slag B 中の f-MgO の濃度は 7.5mass% となり、表 1 の化学組成の結果と比較すると、Slag B 中に存在する全 Mg の約 51% が f-MgO として存在していることが明らかとなった。

さらに、2.2.1 と同様に、MgO を含まないマトリクス中に試薬の MgO を所定濃度添加した試料に対して、 $Mg_2Si$  を添加し、 $^{25}Mg$  MAS スペクトルの結果得られた MgO の定量値と仕込みの MgO 濃度を比較することによって、本手法による定量値の妥当性について検証した。マトリクスとしては Fe を含まないモデルスラグ (40CaO-40SiO<sub>2</sub>-10MgO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス) を用いた。マトリクス中の Mg は全てガラス骨格構造中に取り込まれており、f-MgO としては存在していない。5mass% 以下の MgO 濃度範囲において、本手

法が高い定量制度を与えることが確認された<sup>17)</sup>。

また、別の製鋼スラグに対して、本手法によって得られた f-MgO の定量値と、従来の分析法から得られた結果との比較を行った。炭酸塩緩衝溶液抽出法および酢酸抽出法から得られた定量値はいずれも固体 NMR から得られた定量値を下回り、相対値は 26.5~61.7% であった<sup>17)</sup>。この原因としては、上記の溶媒抽出法ではスラグ粒子の内部に閉じ込められている (スラグ粒子表面に露出していない) f-MgO が十分に抽出されていない可能性が考えられる。一方、固体 NMR はスラグ粒子内部、外部問わず全ての f-MgO を検出することが可能である。

### 3. 結 言

固体 NMR を用いてスラグの膨脹を誘発する化合物であるエトリンガイトならびに f-MgO を定量するための解析手法を確立した。エトリンガイトと f-MgO を定量するには、NMR の測定対象核は異なるものの ( $^{27}Al$  および  $^{25}Mg$ )、定量のための基本的な概念は共通である。エトリンガイトの  $^{27}Al$  ピーク、f-MgO の  $^{25}Mg$  ピークのいずれも四極子核でありながら、構造の対称性が良いため、非常に先鋭なピークを示すのがポイントであり、同じく先鋭なピークを示す適当な内標準試料を選択することによって、ピークの積分強度比から定量することが可能となる。高炉徐冷スラグ中のエトリンガイトを定量する場合、わずか 10 分足らずでシグナル/ノイズ (S/N) 比の良好なピークを得ることができるが、スラグ骨格由来のピークとエトリンガイトのピークを分離するために、静磁場強度や試料回転周波数の条件検討が必要となる。

特に、低磁場下ではスラグ骨格のピークが幅広となりエトリンガイトのピークと重なり合うため、比較的高磁場での測定が必要とされる。一方、製鋼スラグ中の f-MgO の定量においては、 $^{25}Mg$  核自体が  $^{27}Al$  に比べて低感度であることから、MgO 以外の Mg 含有化合物のピークは感度不足によって検出されないことを上手に利用した。したがって、他のピークの妨害を受けないことがないため、低磁場での測定も可能である。しかしながら、製鋼スラグ中の磁性体の影響によって、非磁性体で希釈する必要に迫られる場合が多いため、S/N 比を上げるためにも高磁場での測定や大口径の試料管を用いた測定が好ましい。特に後者の対策は、感度向上の観点からだけでなく、スラグ自体の構造や組成の不均一性による定量値のばらつきを低減できる効果も得られるため効果的である。

固体 NMR による定量法は、溶媒抽出における課題を克服できる手法であるものの、固体 NMR (特に高磁場) 自体が汎用的な分析手法とは言い難い。特に製鋼スラグ中の f-MgO の定量では、非常に低感度であり、測定に数日要するという課題もあるため、より汎用的な定量法を探索する上での真値の確認に用いることが有効であると考えられる。

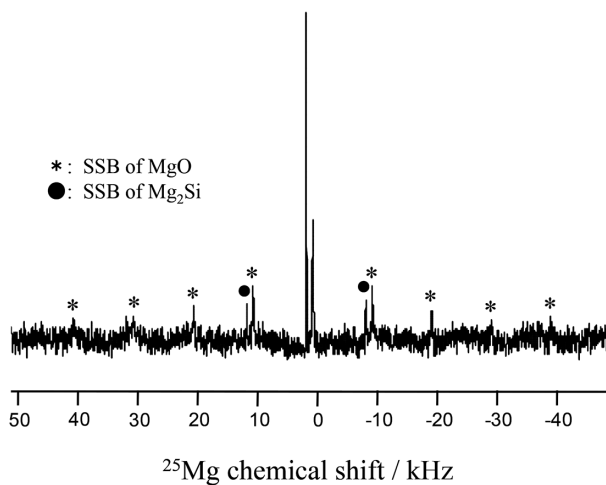


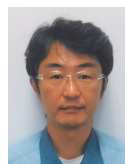
図 5 スラグ B に  $Mg_2Si$  と NaCl を添加した材料の  $^{25}Mg$  MAS スペクトル  
日本鉄鋼協会より許可を得て転載<sup>17)</sup>  
 $^{25}Mg$  MAS spectrum of the slag B with  $Mg_2Si$  and NaCl, by permission of the Iron and Steel Institute of Japan.<sup>17)</sup>

参考文献

- 1) 後藤誠史, 大門正機: セメント・コンクリート. 408, 36 (1981)
- 2) Odler, I., Abdul-Maula, S.: Cem. Concr. Res. 14, 133 (1984)
- 3) Uchikawa, H., Uchida, S.: Cem. Concr. Res. 4, 821 (1974)
- 4) Crammond, N.J.: Cem. Concr. Res. 15, 431 (1985)
- 5) Schmitz, W., Heide, B., Schreiter, P.: Mat. Sci. Forum. 79-82, 739 (1991)
- 6) Yan, P., Qin, X., Yang, W., Peng, J.: Cem. Concr. Res. 31, 1285 (2001)
- 7) Goetz-Neunhoeffer, F., Neubauer, J.: Powder Diff. 21, 4 (2006)
- 8) (一社)日本鉄鋼協会分析技術部会: 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. 東京, (一社)日本鉄鋼協会, 2013, 137p
- 9) 花田一利, 猪瀬匡生, 佐藤 栄, 渡辺圭児, 藤本京子: 鉄と鋼. 102 (1), 24 (2016)
- 10) Yokomaku, T., Suito, H., Inoue, R., Takahashi, Y.: Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy. Tohoku University, 34, 144 (1979)
- 11) 日本特許登録公告 特許第 4777142 号. 2011 年 7 月 8 日
- 12) 日本特許登録公告 特許第 4676891 号. 2011 年 2 月 4 日
- 13) 日本特許登録公告 特許第 4901565 号. 2012 年 1 月 13 日
- 14) 日本特許登録公告 特許第 5516489 号. 2014 年 4 月 11 日
- 15) 金橋康二, 相本道宏: セメント・コンクリート論文集. 66, 266 (2012)
- 16) 日本特許登録公告 特許第 5494589 号. 2014 年 3 月 14 日
- 17) 金橋康二, 相本道宏: 鉄と鋼. 99 (9), 543 (2013)
- 18) Mackenzie, K.J.D., Smith, M.E.: Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. 1st Ed. Oxford, Pergamon, 2002, p.68
- 19) Dupree, R., Smith, M.E.: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 22, 1483 (1988)
- 20) Bastow, T.J.: Solid State Commun. 77, 547 (1991)
- 21) MacKenzie, K.J.D., Meinhold, R.H.: Am. Mineral. 79, 250 (1994)



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)  
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



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)