固体 ^{25}Mg NMRによる製鋼スラグ中のフリーMgOの新規定量方法

金橋 康二^{1)*}・相本 道宏¹⁾

A New Approach to Quantification of Free MgO in Steelmaking Slag by using Solid-state ^{25}Mg NMR Spectroscopy

Koji KANEHASHI and Michihiro AIMOTO

Synopsis : A new approach to quantifying free magnesium oxide (f-MgO) in steelmaking slag has been proposed by using solid-state ^{25}Mg nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Although ^{25}Mg ($I = 5/2$) signals in solid materials often suffer from the second-order quadrupolar broadening, a quite narrow and symmetric signal of MgO is obtained in the ^{25}Mg NMR spectrum thanks to its highly symmetric Mg sites. By contrast, other Mg-containing compounds (e.g. magnesium hydroxide, diopside and åkermanite) are more or less affected by the second-order quadrupolar interaction, resulting in severe broad signals buried in the spectral noise. Therefore, the MgO peak can be only detected for steelmaking slag in the ^{25}Mg NMR spectrum without any hindrance. It is significant to select the optimum internal standard (e.g. Mg_2Si and MgS) showing the narrow ^{25}Mg signal being free from the second-order quadrupolar broadening like MgO to obtain reliable data. Accuracy of f-MgO concentration obtained by the present method has been demonstrated by using the standard samples in which f-MgO concentration is known. The advantages of the present method to quantify f-MgO in steelmaking slag, no need to dissolve slag in any solvent and detection of surface f-MgO as well as inner f-MgO of slag particles, should outweigh the disadvantages of poor signal-to-noise ratio which is surmounted by using a larger sample rotor and/or a higher magnetic field. These ideas for quantification of f-MgO by NMR should be explicated to that of free calcium oxide (f-CaO) which is responsible for hydrated expansion of steelmaking slag as well.

Key words : free magnesium oxide; quantification; solid-state ^{25}Mg NMR; steelmaking slag.

1. 緒言

製鉄プロセスで生成される製鋼スラグは、一般の土木・構造物材料等の成型体材料として広く使用されている。ここで、製鋼スラグ中に存在する精錬過程で溶融せずに残存した未さい化の酸化カルシウム (CaO) および酸化マグネシウム (MgO)、あるいは溶融スラグが冷却され凝固する過程で晶出したCaOおよびMgOは、それぞれフリーライム (f-CaO) やフリーマグネシア (f-MgO) と呼ばれており、成型体中で水分と共存すると、水和反応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 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) に変化し、その際に体積が2倍以上に膨張するため、成型体中に亀裂が発生し、粉化や破壊を引き起こす原因となっている。

また、詳細については3・5にて後述するが、CaOやMgOにはFeOあるいはMnOが固溶することが知られていることから、製鋼スラグ中のf-CaOやf-MgOには、金属イオンが固溶していない純粋なMO ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) と、金属イオンが固溶した (M, Fe, Mn) O ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) が存在すると

考えられる。

このため、CaOやMgOを含む製鋼スラグを道路路盤材として使用する場合には、JIS A 5015の「水浸膨張試験」¹⁾に準じて測定される水浸膨張比が1.5%以下である条件を満たさせることになっている。したがって、製鋼スラグの有効利用を促進し、その体積膨張によるトラブルを回避するためには、製鋼スラグ中のCaOやMgOの含有量を精度良く定量することが重要となる。

製鋼スラグ中のf-CaOを定量する方法としては、エチレングリコール抽出法²⁻⁵⁾が業界標準法として広く認知されている。一方、f-MgOに関しては統一的な定量法はないものの、いくつかの方法が提案されており、3つに大別される。まず1つめは、軽水 (H_2O) あるいは重水 (D_2O) を用いてスラグを強制的に水和した後、分析機器を用いて定量する方法である⁶⁻⁸⁾。例えば、粉碎したスラグ試料を、重水又は重水酸化ナトリウムの重水溶液中に浸漬し、当該酸化化合物材料に含まれるMgOを重水素化して $\text{Mg}(\text{OD})_2$ とした後に、その赤外吸収 (IR) スペクトルを測定し、 $\text{Mg}(\text{OD})_2$ 中のO-D伸縮振動に起因するIRスペクトルのピークの積分

平成25年1月22日受付 平成25年5月9日受理 (Received on Jan. 22, 2013; Accepted on May 9, 2013)

1) 新日鐵住金(株) 技術開発本部先端技術研究所解析科学研究部 (Materials Characterization Research Lab., Advanced Technology Research Laboratories, Technical Research & Development Bureau, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

* Corresponding author : E-mail : kanehashi.h7x.koji@jp.nssmc.com

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.543>

値あるいは強度から、当該酸化物材料中に含まれるMgOを定量する報告がなされている⁶⁾。この方法はスラグ中に存在しているMgOをMg (OH)₂として検出するため、MgOとMg (OH)₂と区別することができる。これとは別に、軽水を用いて150メッシュ以下に粉碎した転炉スラグをオートクレーブ中で水和反応させてMgOをMg (OH)₂に転換し、熱重量分析 (TG) によって減少した重量分をMgOと見なす方法が提案されている⁸⁾。これらの方法は測定対象となるスラグを微粉碎して完全に水和させることが、信頼性の高い定量値を得るための前提となっている。2つめは、酢酸・酢酸メチル溶媒⁸⁾や炭酸系の緩衝溶液⁹⁾を用いてスラグ粉末を溶媒抽出し、抽出液中のMg濃度を定量することによって、f-MgOを定量する方法である。これらの方法は、スラグ試料内の全てのMgOが完全に抽出されないことと、MgOとMg (OH)₂の合算値として定量されるため、スラグの膨張に起因するf-MgOのみを定量できないという問題点を有している。3つめは、計算科学的アプローチが挙げられる。熱力学平衡を計算する手法であるThermocalcを用いて、製鋼スラグに含まれるMgOの量を推定する方法が報告されているが¹⁰⁾、製鉄所から産出されるスラグは多成分系であり、信頼性の高い定量値を得るのが困難となる。

我々は、上記で示した従来のf-MgO定量法の問題点を克服するためには、測定誤差の原因となる溶媒抽出等の事前の分離・濃縮を行わず、固体そのままのスラグを評価する新たな定量法の確立が必須であると考えた。徐冷したスラグは結晶性が高いため、一般的な構造解析法としてX線回折 (XRD) が有力な候補として挙げられる。しかしながら、結晶性が低下した試料の場合、回折ピークの検出自体が困難にある可能性があり、また試料に配向性がある場合には回折ピーク強度が変化するため、精度の良い定量が不可能となる。そのため、製鋼スラグ中のMgOの定量を精度良く行うためには、元素選択性があり、かつ特定元素の複数の構造を区別することが可能な分光法が有効である。その候補として、X線光電子分光 (XPS) やX線吸収微細構造 (XAFS)、固体核磁気共鳴 (NMR) が挙げられるが、XPSでは原理的に得られる構造情報は試料の表面から数nm程度の極表面のみであり、試料内部 (バルク) の構造情報を得ることは不可能である。一般に、製鉄現場から産出される製鋼スラグは非常に不均一な構造であり、製鋼スラグの表面と内部に存在する鉱物相の種類や量は異なることが容易に推測されることから、XPSではMgOの定量誤差を生じやすくなる懸念がある。また、XPSでは異なる化合物の光電子の結合エネルギーの値が比較的接近しているため、得られるスペクトルの分解能が低く、MgOの定量は困難となる。一方、XAFSではXPSと異なり試料内部の構造情報も得ることができる。しかしながら、その原理上Mgのような軽元素の構造解析は不得手である。また、XAFSでは類似した構造を有する化合物が混在する場合、定量精度が

劣るという問題点がある。NMRは特定の核種 (今回の場合は²⁵Mg) のみの構造情報を抽出できるだけでなく、XRDと異なり結晶性の程度に依らずピークを検出できる。また、原理的にNMRスペクトルの積分強度比は核スピンの密度比、すなわち原子数比に対応するため、結晶構造の配向性や形態に依存することなく、化合物の定量ができるという特徴を有する。

このような特徴を有する固体NMRは、多成分かつ複雑な構造を有するスラグの構造解析に幅広く適用されている¹¹⁻¹⁹⁾。さらに、冷却後のスラグだけでなく、高温溶融状態のスラグの構造およびダイナミクスをin situで観測する技術も報告されている²⁰⁾。しかしながら、固体NMRはスラグのキャラクタリゼーションに用いられる場合がほとんどであり、スラグ中の特定の化合物の定量に用いられた報告は少ない。

今回我々は、固体NMRを用いた新たな製鋼スラグ中のf-MgO定量技術の確立を行い、その定量精度の検証を行った。さらに、実機スラグ中のf-MgOを、今回提案した固体²⁵Mg NMRおよび従来提案されている溶媒抽出法を用いて定量し、定量値を比較した結果について報告する。

2. 実験

2・1 試料

2・1・1 標準試料

MgOはSIGMA-ALDRICH製 (純度: 99.999%)、Mg (OH)₂はSIGMA-ALDRICH製 (純度: 99.8%)、ケイ化マグネシウム (Mg₂Si)はSIGMA-ALDRICH製 (純度: >99%)、硫化マグネシウム (MgS)は高純度化学研究所製 (純度: 99.9%)の購入品をそれぞれNMR測定に供した。

2・1・2 スラグ試料

f-MgO定量のために用いた製鋼スラグの化学組成をTable 1に示す。これらの値は、蛍光X線の定性分析値であり、各元素の濃度を単純な酸化物に換算している (例: スラグ中のMg含有化合物をMgOと見なした場合の定量値)。今回のスラグ中のMg濃度は酸化物 (MgO) 換算で9.55~14.6mass%の範囲であり、比較的高い値のものを使用した。また、f-MgOの定量のために、粒径が150μm以下となるように粒度調整したスラグを分析に供した。

Table 1. Chemical compositions of steelmaking slag.

	(mass%)					
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃
Slag A	47.6	9.36	6.69	14.6	22.1	-
Slag B	36.3	24.3	18.9	9.55	6.51	2.42
Slag C	36.9	24.6	17.3	10.5	5.81	2.02

定量精度の検証のためにモデルスラグを合成した。40 CaO-40 SiO₂-10 MgO-10 Al₂O₃ (mol比)の組成となるように、原料であるCaCO₃、SiO₂、MgOおよびAl₂O₃を混合し、白金製のチューブに入れた。大気雰囲気下にて900℃で1時間脱炭酸し、1500℃で2時間溶融した後、徐冷することによって結晶質のモデルスラグ試料を得た。XRD測定の結果から、このモデルスラグ中にはMgOが存在していないことを確認した。

2・2 f-MgO定量方法

2・2・1 固体²⁵Mg NMR

固体²⁵Mg NMR スペクトル測定には、Agilent INOVA-500 分光計 (静磁場強度: 11.7T) を用いた。このときの²⁵Mg核の共鳴周波数は30.599MHzであった。双極子相互作用や化学シフトの異方性による線幅の広がりを低減するため、スラグ/内標準物質/NaCl粉末の混合試料を充填した5mm径の固体NMR試料管を静磁場に対して54.7° (マジックアングル) の角度で回転させた。このときの回転周波数は10000±2Hzに設定した。核スピンの励起にはシングルパルスにて行い、パルスのフリップ角は30°に設定した。²⁵Mg NMRの化学シフト基準は、飽和MgSO₄水溶液のピークを0ppmとした。2・1・1に記した高純度試薬のMgOの縦緩和時間T₁ (²⁵Mg) は40sであったため、²⁵Mg MAS NMR スペクトル測定時のパルスの繰り返し時間を40sに設定し、核スピンを十分緩和させることによって定量性を確保した。ここで、実際の製鋼スラグ中のf-MgOのT₁ (²⁵Mg) は常磁性緩和等によって試薬のMgOのT₁ (²⁵Mg) よりも短くなっている可能性が考えられるが、製鋼スラグ中のf-MgOのT₁ (²⁵Mg) が仮に試薬のMgOと同程度に長かった場合でも、上記の条件で測定することによって定量性を確保できる。²⁵Mg NMR スペクトル測定の際の観測中心周波数は、ピークの積分強度の周波数オフセットの影響を排除するために、MgOのピークと内標準物質 (MgSあるいはMg₂Si) のピークの中間の周波数に設定した。製鋼スラグ/内標準物質/NaClの混合試料の²⁵Mg MAS NMR スペクトルを得るのに要する時間は、製鋼スラグ中のMg濃度や希釈率にも依存するが、今回の試料に関しては5日間程度であった。

2・2・2 炭酸塩緩衝溶液抽出法⁹⁾

スラグ0.1gを炭酸塩緩衝溶液 (0.025mol Na₂CO₃ + 0.025mol NaHCO₃, pH = 10.01) 100ml中で不活性雰囲気下にて1時間攪拌後、溶液の一部を分取し、Mg濃度をICP発光分光法により定量した (定量値1)。その後、23時間攪拌を継続した後 (合計24時間)、再度溶液の一部を分取し、Mg濃度を定量した (定量値2)。この方法はMgOと同時にMgSO₄も抽出されるが、MgOと比べて抽出速度が速く、攪拌後1時間でほぼ全量が抽出されることを利用して、定量値2 (MgO + MgSO₄) から定量値1 (MgSO₄) を差し引くことによって、スラグ中のf-MgOの定量を行った。

2・2・3 酢酸抽出法⁸⁾

スラグ0.5gを酢酸2.5ml + 酢酸メチル50ml + エタノール50mlの混合溶媒に入れ、大気雰囲気 (共栓) で50℃にて1時間攪拌した。溶媒中に抽出されたMg濃度をICP発光分光法や原子吸光光度法を用いて定量した。

2・2・4 硝酸アンモニウム抽出法²¹⁾

セメントやクリンカー中のf-MgOを定量するために提案されている本手法のスラグへの展開を試みた。スラグ0.5gを硝酸アンモニウム (0.004N, エタノール溶媒) 100mlに入れ、大気雰囲気 (共栓) でエタノールの沸点近傍温度 (70~75℃) にて30分間攪拌後、室温にて一晩静置した。上澄み液を5ml分取し、不要物をろ過で除去した後、ろ液を蒸発乾固させた。この乾固物を塩酸10mlで抽出し、ICP発光分光法でMg濃度を定量した。

3. 結果と考察

3・1 MgOピークの検出と分離

製鋼スラグ中のMgOに由来するNMRシグナルを検出するためには、その構成核種である²⁵Mgあるいは¹⁷Oが測定対象となる。Table 2に示すように、²⁵Mgおよび¹⁷Oのいずれも核スピンは1/2以外の半整数スピンを持つ四極子核であることから、2次の核四極子相互作用に起因するピークの分裂や広幅化が懸念される。さらに、共鳴周波数および天然存在比が共に低いため、NMR測定対象となる核種の中では非常に測定しにくい部類に入る。特に¹⁷Oは相対感度が非常に低いため、天然存在比で固体試料を測定するのはほぼ不可能であり、¹⁷Oの同位体を濃縮した試料で測定するのが一般的である。本研究では、実機のスラグの測定対象とするため、試料の同位体濃縮は不可能であることから、²⁵Mgを測定対象核とした。

Fig.1に試薬のMgOとMg(OH)₂をモル比で1:1に混合した混合物の²⁵Mg MAS NMR スペクトルを示す。26.4ppm付近にMgOに起因する対称かつ先鋭化したピークがスピニングサイドバンド (SSB) を伴って観測された。一方、Mg(OH)₂に由来するピークは0~100ppmの広範囲に渡って観測されており、2次の核四極子相互作用に特有の非対称に分裂した線形を示した²²⁾。Mg(OH)₂中のMgの等方化学シフト値は10~14ppm付近であり、核四極子結合定

Table 2. Nuclides for solid-state NMR of MgO.

Nuclide	²⁵ Mg	¹⁷ O
Spin	-5/2	-5/2
Larmor frequency at 11.7 T / MHz	30.599	67.761
Natural abundance / %	10.0	0.038
Relative sensitivity to ¹ H	2.30 × 10 ⁻⁵	9.53 × 10 ⁻⁷

Fig. 1. ^{25}Mg MAS NMR spectrum of the mixture with $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2=1/1$ (molar ratio). Asterisks denote spinning sidebands of MgO .

数は2.9~3.2MHzであるとの報告がなされている²³⁻²⁵⁾。今回の測定で観測された非対称なピークの重心値は既報告の等方化学シフト値に比べてかなり低周波数側にシフトしていることから、Fig.1で観測されている $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 由来のピークは2次の核四極子相互作用に起因する線形であることがわかる。

このような MgO と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で観測されるMASスペクトルのピーク線形の違いは、結晶構造の立体的な対称性の違いで説明できる。 MgO の結晶系は立方晶であり、3次元的な対称性に優れているのに対し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は六方晶であるため、構造の対称性が劣る。重要なのは、Fig.1で示された混合物の MgO と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の Mg 原子数は等しいため、得られる Mg のピークの積分強度比は同じという点である。先に述べたように、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は2次の核四極子相互作用によってピークが広幅になった分、ピーク強度が非常に弱くなる。Fig.1の場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度は59.1mass% (50mol%) と非常に高濃度であるにもかかわらず、そのピークはほぼベースラインに埋もれている。実際の製鋼スラグ中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の濃度は高々その10分の1程度であるため、製鋼スラグ中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のピークは事実上ベースラインに埋もれてしまって検出されず、 MgO のピークのみを選択的に検出できる。従来の溶媒抽出法では MgO の他に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ も同時に抽出されてしまうため、両者の分離・定量が不可能であったが、固体 ^{25}Mg NMRを用いることによって、スラグの膨張に起因する MgO のみを定量することが可能となる。

また、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ や $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 等の製鋼スラグ中に存在すると考えられる他の Mg 含有鉱物も、核四極子結合定

数が2~3MHzの値をとっており²⁶⁾、2次の核四極子相互作用の影響を受けるため、 ^{25}Mg NMRスペクトルで得られるピークの線幅は非常に大きくなる。このため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と同様、スラグ中に存在するこれらの Mg 含有鉱物に起因するピークは事実上ベースラインに埋もれて検出されない。

以上の結果から、通常の製鋼スラグの ^{25}Mg NMRスペクトルを測定した場合、長くても1週間程度の測定で得られるシグナルとノイズの強度比(S/N)であれば、観測されるのは MgO のピークのみであり、他のあらゆる Mg 含有鉱物あるいはガラスのピークはノイズレベルとなるため、 MgO のみを選択的に検出できることが今回の定量法の重要なポイントとなる。

3・2 内標準物質の選択

固体 ^{25}Mg NMRスペクトル測定の結果から、製鋼スラグ中の MgO を定量する方法としては検量線法と内標準法の2つの方法が考えられる。検量線法では、 MgO 試薬を用いて作成した MgO の質量と ^{25}Mg NMRスペクトルのピーク強度を関係付ける直線を用いて、 MgO 濃度が未知であるスラグ中の f-MgO の濃度を求める。この方法の問題点としては、NMRプローブや分光計の性能に変化があった場合、得られる定量値にかなりの誤差を生じることが挙げられる。一方、内標準法は内標準物質を測定すべき製鋼スラグと予め一定の比率で混合して混合物を作成し、この混合物の ^{25}Mg NMRスペクトルを測定することによって、内標準物質とスラグ中の MgO 由来のピークの積分強度比からスラグ中の f-MgO を定量する方法である。この方法では、製鋼スラグを測定する度に内標準物質を製鋼スラグに添加するため、何らかの原因でNMR装置の状態に変化が生じた場

合でも、得られる定量値は、そのことによって影響を受けないという利点があるため、本研究では内標準法を採用した。

内標準法を用いて製鋼スラグ中のMgOを定量する場合に、内標準物質に求められる条件として、(1) 対称性の良い結晶系を有し、核四極子結合定数がゼロあるいはゼロに近い、(2) ²⁵Mg NMR スペクトル測定で得られるピークの化学シフト値が、製鋼スラグ中のMgOのピークと重なりあうことなく完全に分離している、の2点が重要だと考えた。(1) については、Mg(OH)₂のような2次の核四極子相互作用が大きい試料の場合、前述のようにピークが極端に広幅化してピーク強度が低下するため、積分強度を求める際に測定誤差が生じやすい。定量の対象が立方晶のMgOであるため、MgOと同様に対称性の良い結晶系を有する標準試料を用いることで、測定誤差を最小限に抑えることが可能となる。また、(2) については、製鋼スラグ中のMgOを定量する過程において、製鋼スラグ中のMgOのピークと標準試料のピークとの積分強度比を求めることが必要であることから、両者のピークが完全に分離しており、ピークの一部が重なり合っていないほうが好ましい。一部でもピークの重なりがあると、波形分離処理を行う必要があるため、定量誤差の原因となりやすい。

²⁵Mg NMRによってf-MgOを定量するための内標準試料として、Mg₂SiおよびMgSを候補として前記の(1)および(2)の条件を満たすかどうかの検証を行った。Fig.2に、MgO、Mg₂SiおよびMgSの²⁵Mg MAS NMR スペクトルを示す。Mg₂Si、MgSはそれぞれ62.0ppm、-1.0ppmにピークを示した。まず、前期条件(1)については、MgOと同様、Mg₂Si、MgS共に立方晶の結晶系であるため、Mg周囲の構造の対称性に優れており、2次の核四極子相互作用の影響を受けずに非常に先鋭なピークを示した。ピークの半値幅を比較したところ、Table 3に示すようにMg₂SiおよびMgSは同じ結晶系を持つMgOと比較しても小さい値を示した。さらに、(2)についても、Mg₂SiおよびMgSのいずれのピークもMgOのピークと化学シフトが十分に離れており、完全に分離していることを確認した。したがって、スラグ中のf-MgOを定量するための内標準物質としてMg₂SiあるいはMgSを利用した場合、スラグ由来のf-MgOのピークとこれらの内標準物質のピークが重なり合うことがないため、ピークの積分強度を比較するのに適していることがわかった。

3・3 スラグ中のf-MgOの定量

製鋼スラグ中のf-MgOを定量する手順としては、まず評価対象となるスラグと内標準物質を秤量した後、良く混合し、その一部を固体NMR試料管に充填する。この過程において、混合が不十分だと測定誤差の要因となるため注意が必要である。不十分な混合による定量誤差を避けるために、固体NMR試料管に充填できる分のスラグおよび内標準物質を秤量し、その全量を試料管に充填する方法も考え

Fig. 2. ²⁵Mg MAS NMR spectra of (a) MgO, (b) Mg₂Si and (c) MgS.

Table 3. Isotropic chemical shift (δ) and full width at half maximum (FWHM) of MgO, Mg₂Si and MgS.

	δ / ppm	FWHM / Hz
MgO	26.4	9.3
Mg ₂ Si	62.0	6.2
MgS	-1.0	4.8

られる。後者の場合には、スラグと内標準物質を混合する必要がないが、試料が微量となるため、秤量誤差に注意を要する。

また、製鋼スラグは一般に一定量の金属鉄あるいは鉄酸化物を含有しているため、磁性体の影響によって試料を充填した固体NMR試料管がNMRマグネット内にて回転不良を起こすあるいは回転しない場合がある。実際、本研究にて使用したスラグについても、スラグ単独では試料管が全く回転しなかった。試料管を回転せずに²⁵Mg NMR スペクトルを測定すると、化学シフト異方性等の線幅の広がりを受けると、MgOと内標準物質のピークの分離が不十分になるばかりでなく、ピーク強度も著しく低下することから、ピークの検出自体が困難となる。そこで、今回は秤量したスラグおよび内標準物質に適量のNaCl粉末を混合することによって、スラグ由来の磁性体とNMR

Fig. 3. ^{25}Mg MAS NMR spectra of the mixture of Slag A, Mg_2Si and NaCl . Asterisks and solid circles denote spinning sidebands of MgO in Slag A and Mg_2Si .

マグネットとの干渉を低減し、10kHzの試料回転周波数で安定的に回転させる対策をとった。

製鋼スラグと内標準物質との混合物の ^{25}Mg MAS NMR スペクトルの測定結果から、以下の (1) 式によって製鋼スラグ中のf-MgOの含有量を決定した。

$$\text{MgO (mass\%)} = \left(\frac{W_{\text{Ref}}}{W_{\text{Slag}}} \right) \cdot \left(\frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{Ref}}} \right) \cdot \left(\frac{S_{\text{MgO}}}{S_{\text{Ref}}} \right) \cdot 100 \cdot R \quad \text{..... (1)}$$

ここで、 W_{Slag} および W_{Ref} はそれぞれ秤量したスラグおよび内標準物質の質量、 M_{Ref} および M_{MgO} はそれぞれ内標準物質および MgO の分子量、 S_{Ref} および S_{MgO} はそれぞれ ^{25}Mg MAS NMR スペクトルから得られた内標準物質および MgO のピークの積分強度、 R は内標準物質1mol中に存在する Mg 原子のmol数 (Mg_2Si の場合は2, MgS の場合は1) である。

まず、比較的 Mg 濃度が高いスラグ試料に対して、本定量法によるf-MgOの定量を実施した。内標準試料として、 Mg_2Si を選択した。422.04mgのスラグA, 10.08mgの Mg_2Si および試料回転を安定させるための1730mgの NaCl の各粉末を混合し、その一部を固体NMR試料管に充填して ^{25}Mg MAS NMR スペクトルを測定した。結果をFig.3に示す。なお、Fig.3の化学シフトはppm単位ではなく、周波数単位(kHz)で示している。Fig.3において、810Hz (=26.4ppm)付近にスラグA中に存在しているf-MgOのピークが、1900Hz (=62.0ppm)付近に内標準物質である Mg_2Si のピークがそれぞれ観測された。また、 MgO および Mg_2Si のメインピークから、試料回転周波数である10kHz離れるごとにSSBが観測された。

ここで、(1) 式における S_{Ref} および S_{MgO} を求めるために

Fig. 4. ^{25}Mg MAS NMR spectra of the mixture of Slag B, MgS and NaCl . Asterisks and solid circles denote spinning sidebands of MgO in Slag B and MgS .

は、メインピークの積分強度だけでなく、これらのSSBの積分強度をメインピークのそれに加算する必要がある。Fig.3の測定では、スペクトルの観測幅を試料回転周波数のちょうど10倍に設定しており、観測中心周波数を MgO のピーク位置と Mg_2Si のピーク位置との中間に設定していることから、観測中心周波数に対して高周波数側に5kHz、低周波数側に5kHzの周波数領域内に MgO および Mg_2Si の主ピークが観測される。この10kHzの幅を持つ中央の周波数領域に対して、SSBが観測されている6つ(高周波数側および低周波数側にそれぞれ3つ)の10kHzの幅を持つ周波数領域の強度を加算することで、定量性の高い結果を得た。SSB強度を含めた MgO および Mg_2Si のピークの積分強度比を求めた結果、 $S_{\text{MgO}}/S_{\text{Ref}}=2.97$ であった。この値と $W_{\text{Slag}}=422.04$, $W_{\text{Ref}}=10.08$, $M_{\text{Ref}}=76.696$, $M_{\text{MgO}}=40.305$, $R=2$ を(1)式に代入したところ、スラグA中のf-MgOの含有量は7.5mass%と算出された。また、Table 1に示すように、スラグA中の Mg 濃度は MgO 換算で14.6mass%であることから、スラグA中の 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。

次に、より Mg 濃度が低いスラグB中のf-MgOの定量を実施した。スラグAとは異なり、内標準物質として MgS を選択し、 NaCl 粉末とともに良く混合した。スラグB, MgS および NaCl の質量はそれぞれ997.63mg, 24.26mgおよび1999.46mgであった。この混合物の一部を固体NMR試料管に充填し、 ^{25}Mg MAS NMR スペクトルを測定した結果をFig.4に示す。Fig.3同様、横軸は周波数(kHz)で表記した。810Hz (=26.4ppm)付近にスラグB中に存在しているf-MgOのピークが、-30Hz (= -1.0ppm)付近に内標準物質である MgS のピークがそれぞれSSBを伴って観測された。Fig.4

に示したNMRスペクトルの測定では、スペクトルの観測幅を試料回転周波数のちょうど5倍に設定していることから、得られた²⁵Mg MAS NMRスペクトルの全周波数領域を5等分にし、MgOおよびMgSの主ピークが観測されている中間の周波数領域の強度に、SSBが観測されている他の4つの周波数領域の強度を加算することで、定量性の高い結果を得た。SSBを考慮に入れた積分強度比は $S_{\text{MgO}}/S_{\text{Ref}} = 1.19$ であり、 $W_{\text{Slag}} = 997.63$, $W_{\text{Ref}} = 24.26$, $M_{\text{Ref}} = 76.696$, $M_{\text{MgO}} = 40.305$, $R = 1$ を(1)式に代入したところ、Slag B中のf-MgOの含有量は2.1mass%と算出された。また、Table 1に示すように、Slag B中のMg濃度はMgO換算で9.55mass%であることから、Slag A中のMgの約22%がf-MgOとして存在しており、その比率はSlag Aよりもかなり低いことがわかった。

3・4 固体²⁵Mg NMRによるf-MgO定量精度の検証

NMRスペクトルから得られるピークの積分強度比率は、それぞれのピークに帰属される原子の原子数比率と一致するため、原理的には今回開発した定量法によって得られた定量値は信頼性が高いと考えられるが、NMR測定条件やピークの積分強度の取り方等によって定量値に誤差が生じる可能性がある。そこで、本定量法によって求めたf-MgOの定量精度の検証を行った。40 CaO-40 SiO₂-10 MgO-10 Al₂O₃ (mol比)の組成を持つモデルスラグに対して、0.51mass%, 2.4mass%, 4.9mass%, 9.9mass%の濃度になるようにMgO試薬を添加し、内標準物質としてMg₂Siを用いて²⁵Mg MAS NMRスペクトルを測定し、3・3節に記載した方法によってMgOを定量した。なお、合成した試料は完全にガラス化しており、このガラス試料中に添加したMgはMgOとして存在していないことを確認している。²⁵Mg NMRから得られた定量値はそれぞれ0.48mass%, 2.4mass%, 4.4mass%, 9.3mass%であった。Fig.5に仕込みの濃度とNMRから得られた定量値との関係を示す。相関係数 $R^2 = 0.9986$ となり、良好な直線性を示しており、高い定量精度を有することが確認できた。厳密には、傾き1の直線となるのが理想的であるが、今回の検証結果では若干NMRから得られた定量値のほうやや低位であった。この明確な原因は不明であるが、²⁵Mg MAS NMRスペクトル

において、Mg₂Siのピークと比較してMgOのピークが広幅であるため、積分強度を算出する際にピークの裾野部分の一部が拾いきれていないため、MgOのピーク強度 S_{MgO} を若干過小評価した可能性が考えられる。しかしながら、実際の製鋼スラグ中のf-MgOは5mass%程度以下であることから、この濃度範囲においては固体²⁵Mg NMRから得られるf-MgO濃度は、十分に信頼性の高い定量精度を与えることが実証された。

3・5 他のf-MgO定量方法との比較

固体²⁵Mg NMR法を用いて測定したスラグ中のf-MgOの定量値を、他の溶媒抽出によるf-MgOの定量値と比較した。炭酸塩緩衝溶液抽出法⁹⁾、酢酸抽出法⁸⁾、硝酸アンモニウム抽出法²¹⁾、固体NMR法から得られたSlag C中のf-MgO濃度をTable 4にまとめた。Slag Cの化学組成はTable 1に表記した。固体²⁵Mg NMRスペクトル測定の内標準物質として、Mg₂Siを添加した。

スラグを溶媒抽出することによって得られたSlag C中のf-MgOの定量値は、いずれも固体NMR法による定量

Fig. 5. Relationship between the nominal concentration of MgO and the concentration derived from NMR for the mixture of MgO reagent and 40 CaO-40 SiO₂-10 MgO-10 Al₂O₃ slag.

Table 4. Comparison of MgO concentration in Slag C obtained by several analytical techniques.

	(mass%)			
	Extraction by carbonate buffer solution	Extraction by acetic acid/methyl acetate	Extraction by ammonium nitrate	Solid-state ²⁵ Mg NMR
Slag C	0.76	1.8	< 0.01	2.9

値を下回った。固体NMR法による定量値に対する相対値はそれぞれ炭酸塩緩衝溶液抽出法：26.5%，酢酸抽出法：61.7%，硝酸アンモニウム抽出法：0.3%以下であった。硝酸アンモニウムのエタノール溶媒では、スラグ中のf-MgOがほとんど抽出できていないことから、セメントやクリンカー中のf-MgOを定量するために提案されている本手法をスラグに応用することはふさわしくないと考えられる。また、溶媒抽出法の中では酢酸抽出法が最も高い（固体NMR法に近い）定量値を与えたが、いずれの定量値も固体NMR法による定量値を下回った。

3・4節の結果から、固体NMR法の定量値の精度は高いと考えられる。溶媒抽出による定量値が低位となる原因としては、溶媒抽出法ではスラグ中の全てのf-MgOを抽出できていない可能性が考えられる。スラグ中に Fe^{2+} や Mn^{2+} が固溶していない、純粋なMgOしか存在しない場合でも、スラグ粒内に閉じ込められている（露出していない）MgOは溶媒に抽出されにくいことが予想される。その場合、溶媒抽出する際のスラグの粒径をより細かくすることによって、f-MgOの定量値が増加することが考えられるが、どこまで微細化するかどうかの最適値を見極めることは困難である。一方、固体NMRを用いた定量法は、固体のスラグを変化させることなく、バルクの定量値を与えることができるため、たとえf-MgOがスラグ粒内に閉じ込められている場合でも、もれなく定量することができる。また、FeOやMnOが固溶したMgOが存在しており、これらの固溶体は純粋なMgOと比べて、上記の各種溶媒に対する抽出率が低い可能性も考えられる。2元系状態図より、MgO-FeO²⁷⁾およびMgO-MnO²⁸⁾はいずれも全率固溶体を形成することから、これらの固溶体がスラグ中に存在する場合、露出していたとしてもf-MgOの定量値は低位となる。一方、固体NMRによる定量においては、 Fe^{2+} や Mn^{2+} が固溶している／していないにかかわらず全MgOを検出するため、溶媒抽出法と比べて定量値が高くなると考えられる。この可能性を検証するためには、MgO-FeOおよびMgO-MnO固溶体を合成し、各種溶媒に対する抽出率を評価する必要がある、今後の検討課題である。

MgOと同様に、CaOも製鋼スラグの水和膨張の一因であるが、FeOあるいはMnOを固溶させた(Ca, Fe)Oあるいは(Ca, Mn)O固溶体の水和反応性を評価した報告がなされており²⁹⁻³²⁾、(Ca, Fe)O中の Fe^{2+} の固溶度が増加するに従い、水和反応が抑制されることがわかっている。今回の(Mg, Fe)Oや(Mg, Mn)Oにおいても、Fe添加による同様の水和反応性の抑制が予想される。したがって、製鋼スラグ中のf-MgOの水和反応に起因する膨張を制御し、製鋼スラグの有効利用をさらに促進するためには、MgO単体と(Mg, Fe)Oあるいは(Mg, Mn)O固溶体を分別定量できる分析・解析技術が今後求められる。

4. 結言

今回、製鋼スラグの水和膨張の原因となりうるf-MgOの定量を行うために、固体²⁵Mg NMRによる定量法を新たに確立した。本定量法を用いてスラグ中のf-MgOを定量するメリットとしては、以下のような点が挙げられる。

(1) 水和膨張に直接関与するMgOのみを定量することができ、Mg(OH)₂は定量値にカウントされない。

(2) 溶媒抽出や水和反応等のスラグの前処理を必要としないため、定量結果が属人的になりにくい。

(3) 溶媒抽出や水和反応等によってスラグの構造を変化させることなく、固体スラグをそのままの状態で測定することができる。

(4) NMRは原理的にバルクの構造を反映するため、スラグ粒子の表面・内部を問わず、全てのf-MgOをもれなく定量することができる。

(5) 検量線を必要としない絶対定量法であるため、分析装置のコンディション等によって定量結果が影響を受けず、得られた値の信頼性が高い。

一方で、以下のような課題も存在する。

(6) 固体NMR試料管に充填できる試料が微量（～300mg）であることから、スラグおよび内標準物質の秤量に注意を要する（定量誤差の原因となりやすい）。

(7) 固体NMR試料管に充填できる試料が微量（～300mg）であることから、不均一なスラグ試料中のf-MgOの定量値の代表性について注意する必要がある。試料由来のばらつきを評価するためには、別の部位からサンプリングした同一のスラグ試料を複数回測定することが望ましいと考えられる。

(8) 製鋼スラグの磁性体に起因する試料回転の不安定性を解消するために、希釈剤としてNaCl等の非磁性物質と混合する必要があるため、固体NMR試料管に充填できるスラグ量が減少し、感度の低下を招くことから、1サンプルの測定で数日間の積算を要する場合が多い。

今回の実験では、5mm径の固体NMR試料管を用いて測定を行ったが、より大口径の試料管を用いることによって、充填できる試料量を増やすことができる。これにより、秤量誤差の低減（(6)の改善）、不均一試料の代表性の確保（(7)の改善）および検出感度の向上（(8)の改善）に繋がるものと期待される。また、(8)に示した低感度を克服する手段として、より静磁場強度の高いNMR装置で測定することが考えられる。NMRのピークのS/Nは静磁場強度の3/2乗に比例する。一例として、本研究で使用した11.7T (¹H共鳴周波数：500MHz) から16.4T (¹H共鳴周波数：700MHz) へと磁場強度が増加すれば、 $(700/500)^{1.5} \approx 1.66$ 倍のS/N向上効果が見込まれる。逆に同一のS/Nのピークを得るために要する時間で考えると、16.4Tにすることによって、 $1/(1.66)^2 \approx 1/2.76$ の時間で同程度のS/Nを持つ

NMR スペクトルが得られることになり、測定時間の短縮に貢献できると思われる。

本論文では固体NMRを用いたスラグ中のf-MgOの定量法について報告したが、今回の定量のアイデアはf-CaOの定量にも応用可能だと思われる。すなわち、CaOもMgOと同様に立方晶であり、構造対称性の良い結晶系を有するため、⁴³Ca NMRのピークが非常に先鋭化する。そこで、CaSのような対称性の良い内標準物質を用いることによって、同じような手順でスラグ中のf-CaOの定量ができるものと期待される。従来、製鋼スラグ中のf-CaOはエチレングリコール抽出法が標準的に用いられており、定量値のバラツキを低減するための改良が鉄鋼協会の研究会を中心に行われている。残された課題であるエチレングリコールによる抽出で得られたf-CaO分析値が真値であるかどうかを検証する方法として、固体⁴³Ca NMRが適用できるものと期待される。⁴³Ca核の相対感度は²⁵Mgの1/50以下であるため、定量のためにさらに長期の積算を要することが懸念されるが、高磁場化および試料管の大口径化等による感度向上の施策が有効であると思われる。

文 献

- 1) JIS A 5015.
- 2) K.Narita, T.Onoye and Z.Takata: *Tetsu-to-Hagané*, **64**(1978), 1558.
- 3) 井上亮：製鋼スラグの発生量低減と資源化－鉄鋼スラグの基礎と応用研究会最終報告書－，日本鉄鋼協会編，東京，(1997)，163.
- 4) M.Inose, K.Fujimoto, H.Noro and K.Yamaguchi: *CAMP-ISIJ*, **23**(2010), 481, CD-ROM.
- 5) N.Uehara: *CAMP-ISIJ*, **23**(2010), 482, CD-ROM.
- 6) Japanese Unexamined Patent Application Publication No.2007-198950.
- 7) Japanese Unexamined Patent Application Publication No.2008-267924.
- 8) T.Yokomaku, H.Suito, R.Inoue and Y.Takahashi: Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, **34**(1979), 144.
- 9) Japanese Patent No.4777142.
- 10) Japanese Unexamined Patent Application Publication No.2002-68789.
- 11) J.Schneider, M.A.Cicotto and H.Panepucci: *Cem. Concr. Res.*, **31**(2001), 993.
- 12) S.-D.Wang and K.L.Scrivener: *Cem. Concr. Res.*, **33**(2003), 769.
- 13) A.Stamboulis, R.G.Hill and R.V.Law: *J. Non-Cryst. Solids*, **333**(2004), 101.
- 14) R.G.Hill, N.Da Costa and R.V.Law: *J. Non-Cryst. Solids*, **351**(2005), 69.
- 15) K.Kanehashi, M.Hatakeyama, K.Saito and T.Matsumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 27.
- 16) K.Shimoda, Y.Tobu, K.Kanehashi, T.Nemoto and K.Saito: *J. Non-Cryst. Solids*, **354**(2008), 1036.
- 17) K.Kanehashi, K.Shimoda and K.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **95**(2009), 1.
- 18) M.Hatakeyama, T.Nemoto, K.Kanehashi and K.Saito: *Chem. Lett.*, **34**(2005), 864.
- 19) K.Shimoda, Y.Tobu, K.Kanehashi, T.Nemoto and K.Saito: *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **30**(2006), 114.
- 20) K.Kanehashi and J.F.Stebbins: *J. Non-Cryst. Solids*, **353**(2007), 4001.
- 21) P.Arjunan and A.Kumar: *Cem. Concr. Res.*, **24**(1994), 343.
- 22) K.J.D.MacKenzie and M.E.Smith: *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, Pergamon, (2002).
- 23) R.Dupree and M.E.Smith: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **22**(1988), 1483.
- 24) T.J.Bastow: *Solid State Commun.*, **77**(1991), 547.
- 25) K.J.D.MacKenzie and R.H.Meinhold: *Am. Mineral.*, **79**(1994), 250.
- 26) K.Shimoda, Y.Tobu, M.Hatakeyama, T.Nemoto and K.Saito: *Am. Mineral.*, **92**(2007), 695.
- 27) H.Schenck and W.Pfaff: *Eisenhüttenwes.*, **32**(1961), 741.
- 28) H.Schenck, M.G.Frohberg and R.Nünninghoff: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **35**(1964), 269.
- 29) H.Suito, T.Yokomaku, Y.Hayashida and Y.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63**(1977), 2316.
- 30) 富房博幸，松永久宏，熊谷正人，田口整司，G.Ludovic：製鋼スラグの発生量低減と資源化－鉄鋼スラグの基礎と応用研究会最終報告書－，日本鉄鋼協会編，東京，(1997)，227.
- 31) I.Nishinohara, N.Kase, H.Maruoka, S.Hirai and H.Eba: *CAMP-ISIJ (163rd Poster Session for Student)*, **25**(2012), PS70, CD-ROM.
- 32) I.Nishinohara, N.Kase, H.Maruoka, S.Hirai and H.Eba: *CAMP-ISIJ (164rd Poster Session for Student)*, **25**(2012), PS92, CD-ROM.