

© 1989 ISIJ

技術資料

高炉スラグ標準試料 (日本鉄鋼標準試料) の作製

稲本 勇*・佐伯正夫*²

Preparation and Certification of Blast Furnace Slag for Japanese Iron and Steel

Isamu INAMOTO and Masao SAEKI

1. 緒 言

(社)日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会は昭和 29 年から活動を開始し、この間、鉄鋼の化学分析用・機器分析用・ガス分析用・介在物抽出分離用・フェロアロイ・鉱石類の標準試料を作製して、日本鉄鋼標準試料 (JSS: Japanese Standards of Iron and Steel) の名称で頒布してきている。その品種は年々増加し、最近では 367 品種に達しているが、スラグ類はまだ作製されていなかった。

高炉スラグの化学成分の定量値は、塩基度、脱硫率、粘性、融点などの管理指標となり、高炉の安定操業に重要である。また近年、高炉スラグはセメント用、道路用コンクリート骨材用、建築用材用、肥料用などとして外販され、特にセメント用として供給増加は著しく、外販品の品質管理や成分調整の面から化学成分の定量が重要になってきている。高炉スラグの管理分析は現在、主に蛍光 X 線分析が適用されているが、信頼性ある標準試料がないため各社とも独自の社内基準試料に頼らざるをえなかった。

このような背景から高炉スラグ分析の管理のため標準試料のニーズが強まり、昭和 60 年 12 月から作製に着手して 63 年 10 月に完成した。すでに頒布されている各種の標準試料の製造工程や製造技術の詳細は、技術資料として報告書にまとめられているので¹⁾、このたびの高炉スラグ標準試料の完成にあたって素材の調製方法、標準値の決定方法などの作製技術及び標準試料としての評価や利用方法について報告する。

2. 素材の選定と調製

2.1 素材の選定

高炉スラグ素材の選定にあたっては、蛍光 X 線分析の検量線作成に利用できることを特徴としたいために、構成成分の濃度範囲ができるだけ広くなるように配慮した。そのために(社)日本鉄鋼連盟が調査している高炉副産物分析統計表から 1985 年 7~9 月の期間に、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、MnO、S、TiO₂ 及び FeO のそれぞれについて最小値及び最大値を出滓 (さい) した高炉 (12 基) を選び出し、最終的に 5 基 (新日鉄君津 2 号、新日鉄釜石 1 号、川崎製鉄千葉 5 号、神戸製鋼尼崎 1 号、合同製鉄大阪 2 号) を指定して目標成分含有率を定め、できるだけ目標に近い含有率を出滓 (さい) したときにサンプリングを実施してもらうことにした。

2.2 素材の調製

素材のサンプリングから調製の工程を図 1 に示す。周囲を砂で埋めた鉄箱に、出滓 (さい) 樋から熔融スラグを汲み出して入れ、徐冷した後、ガラス化した部分を取り除いた。次にジョウクラッシャー及び振動ミルで、粒度を 104 μm 以下に粉碎し、磁石で鉄を取り除いて混合してから、70 g ずつインクリメント縮分して袋詰めにした。ガラス化部分を除去した徐冷試料から袋詰めまでの調製歩留りは 50~70% であった。

粒度を 104 μm 以下にすることによって、高炉スラグの冷却速度の違いや粒度による蛍光 X 線分析の強度への影響を小さくすることができた。また粒度別の成分変化も小さくなり、袋間偏析試験結果への影響をなくすことができた。粒度別分析試験結果の一例を表 1、袋間偏析

平成元年 2 月 10 日受付 (Received Feb. 10, 1989) (依頼技術資料)

* 新日本製鉄(株)解析科学研究センター研究員 (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)解析科学研究センター所長 (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Key words: Japanese Standards of Iron and Steel; blast furnace slag; preparation and certification of reference materials; X-ray fluorescent analysis; chemical analysis.

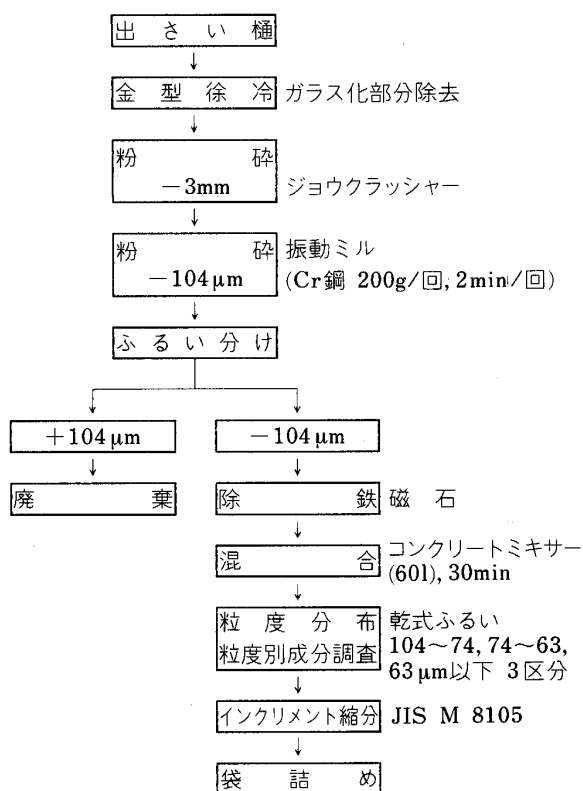


図 1 高炉スラグ標準試料素材の調製工程

表 1 粒度別分析試験結果の一例 (JSS 902-1 素材)

試験項目		粒度 (μm)		
		104~74	74~63	63~
粒度分布 (%)		19.8	28.9	51.3
分析値* (wt%)	SiO ₂	34.7	35.2	35.8
	Al ₂ O ₃	15.2	14.2	12.1
	CaO	44.1	44.5	45.0
	MgO	2.9	2.8	2.6
	MnO	0.06	0.07	0.07
	TiO ₂	0.55	0.63	0.73
	S	1.02	1.14	1.27

* 蛍光X線分析結果

表 2 袋間偏析調査結果 (JSS 902-1 素材)

蛍光X線分析 単位 wt%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	T-Fe	MnO	TiO ₂	S
袋番号								
1	35.4	13.7	44.8	2.7	0.10	0.06	0.64	1.15
2	35.4	14.4	44.3	2.6	0.10	0.07	0.64	1.14
3	35.4	14.4	44.6	2.6	0.10	0.07	0.64	1.14
4	35.3	14.2	44.4	2.7	0.09	0.07	0.64	1.15
5	35.4	14.0	44.6	2.7	0.10	0.07	0.64	1.14
6	35.3	14.2	44.5	2.7	0.09	0.07	0.64	1.14
7	35.3	14.1	44.7	2.6	0.10	0.07	0.65	1.15
8	35.3	13.9	44.7	2.7	0.09	0.07	0.65	1.15
9	35.4	13.7	44.8	2.7	0.10	0.07	0.65	1.15
10	35.3	14.0	44.7	2.6	0.10	0.07	0.65	1.14
\bar{x}	35.35	14.06	44.61	2.66	0.097	0.069	0.644	1.145
σ	0.05	0.25	0.17	0.05	0.005	0.003	0.005	0.005

試験結果を表 2 に示す。

3. 標準値の決定

3.1 分析成分の決定

標準値を決定する分析成分は、標準試料委員会常任委員会構成メンバーの要望調査のほか、鉄鋼スラグ協会や日本土壤肥料学会の要望を加味して、SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, MnO, TiO₂, T-Fe, P, S, Na, K, Ni, Cr 及び Cl の 14 成分とした。SiO₂ から S までの 9 成分は、高炉操業の工程管理分析成分として重要であり、また Na や K とともにスラグ外販品の品質管理成分としても重要な成分である。Cl はコンクリート建造物の鉄筋を腐食する原因の一つとして注目され、セメント中への Cl 混入が嫌われ、今後セメント原料としての高炉スラグの管理成分となる可能性もあるので、分析成分に加えた。日本土壤肥料学会からは、JAS 法²⁾に規定されている「鉍さいいい酸質肥料」の指定成分である Ti, Ni, Cr, 可溶性 (塩酸溶解性) SiO₂, アルカリ, く溶性 (くえん酸溶解性) Mn 及びく溶性 Mg が要望された。これらの成分の定量方法は、農林水産省農業環境技術研究所法に指定されているが、鉄鋼会社の分析で手慣れている Ni 及び Cr だけを分析成分としてつけ加えた。

3.2 分析方法の決定

スラグ分析に関連する規格法は、JIS A 5011 (コンクリート用高炉スラグ粗骨材)³⁾に CaO, S, SO₃ 及び T-Fe が決められているだけであり、前節に述べた必要な成分に対しては不足であった。そこで標準試料委員会メンバー各所の分析方法を調査した。その結果、鉄鋼化学分析全書⁴⁾に記載されている標準分析法あるいはその改良法や、JIS 鉄鉍石分析方法を応用した方法を使用していることが分かった。調査した分析方法をもとに標準試料委員会技術グループのメンバーで検討し、信頼性の高い標準値を得るための分析方法を指定した。その結果を表 3 に示す。Cl は日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会が、分析方法の統一化の目的で鉄鋼スラグ協会から要請を受けて分析方法を検討し確立した方法とした。

表 3 決定した高炉スラグ分析方法の概要

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
①二酸化けい素重量法 過塩素酸 2 回脱水, SiO ₂ 析出 SiO ₂ 質量測定	①アルカリ分離-EDTA-Zn 逆滴定法 NH ₄ OH 沈殿分離, NaOH 溶解 pH6 XO 指示薬 M/20EDTA-M/20Zn 滴定	①しゅう酸塩分離-過マンガン酸滴定法 Fe, Al, Mn 分離 しゅう酸塩沈殿, H ₂ SO ₄ 溶解 N/10KMnO ₄ 滴定 ②EDTA 滴定法 Fe, Al 等分離, pH13 カルセイン・チモールフタレン指示薬 M/100EDTA 滴定	①EDTA 滴定法 Fe, Al, Mn, Ca 分離 pH10, EBT 指示薬 M/100EDTA 滴定 ②りん酸マグネシウム重量法 Fe 等分離, (NH ₄) ₂ PO ₄ 沈殿 Mg ₂ P ₂ O ₇ 質量測定 ③EDTA 間接滴定法 Fe, Al 分離①定量 - CaO②定量
TiO ₂	MnO	T-Fe	S
①ジアンチピリルメタン吸光度法 H ₂ SO ₄ , HCl 液性, Fe(II)還元 ジアンチピリルメタン発色 波長 385 nm ②H ₂ O ₂ 吸光度法 HClO ₄ 液性, H ₂ O ₂ 発色 波長 410 nm ③原子吸光法	①メタ過よ素酸ナトリウム酸化吸光 光度法 HClO ₄ 液性, NaIO ₄ Mn 酸化 波長 530 nm ②原子吸光法	①o-フェナントロリン吸光度法 HClO ₄ 液性, Fe(II)還元 o-フェナントロリン発色 波長 510 nm ②チオシアン酸吸光度法 HClO ₄ 液性, NH ₄ SCN 発色 波長 475 nm ③原子吸光法	①硫酸バリウム重量法 BaCl ₂ 2 回沈殿 BaSO ₄ 質量測定 ②熱分解よう素酸カリウム滴定法 抵抗炉熱分解, SO ₂ 吸収 KIO ₃ 滴定 ③燃焼-赤外線吸収法
Na, K	Ni	Cr	Cl
①原子吸光法	①原子吸光法	①ジフェニルカルバジド吸光度法 H ₂ SO ₄ 液性, Cr(VI)酸化 ジフェニルカルバジド発色 波長 540 nm ②原子吸光法	①チオシアン酸水銀吸光度法 HNO ₃ 液性 チオシアン酸水銀+Fe(III)発色 波長 460 nm

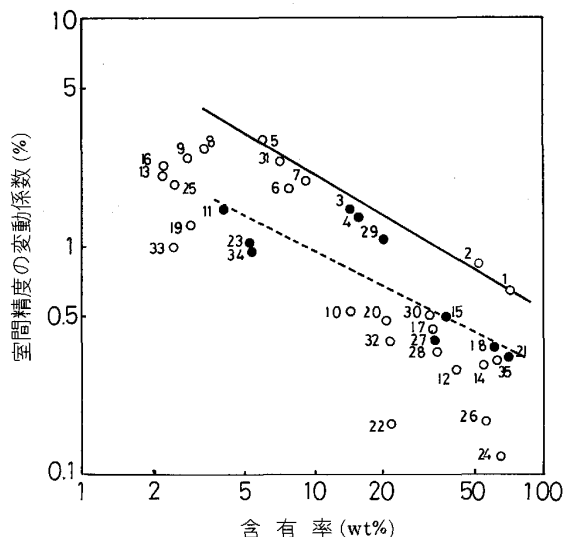
T-Fe では, Fe 含有率が低いスラグの場合, 滴定法は吸光度法や原子吸光法より高値傾向となるので除外した。

なお, CaO の分析方法では過マンガン酸カリウム滴定法は, しゅう酸カルシウムによる Ca の分離のときに, 一部しゅう酸アンモニウムを共沈して高値傾向となり, EDTA 滴定法との間で定量値にわずかのバイアスが生じるとの指摘もあったので, 分析技術上の今後の課題とした。

3.3 標準値の決め方

標準値の決定に参加する分析所は, 常任委員会メンバーのうち, 高炉メーカー 6 社 (新日本製鉄 2 箇所, 日本鋼管, 住友金属, 川崎製鉄, 神戸製鋼, 日新製鋼) と金属材料技術研究所の 8 箇所で開催することにした。標準試料委員会で決める標準値は, 適切な定量方法で得られた各所の分析値から求めた平均値と, 室間精度との変動係数 (CV 値) が一定の基準以内にあることによって保証している。この CV 値の判定基準は, 鉄鋼の場合は元素, 含有率, 対象品種ごとの過去の実績や JIS 分析方法に決められている精度を参考にして定めているが, 高炉スラグに関しては過去の実績も JIS 法もない。そこで主成分についてはスラグ及び類似の市販標準試料の成績表から, 標準値決定時の CV 値を算出し, 含有率との関係図を作成して判定基準とする CV 値を決定した。対象とする標準試料には BCS (British Chemical Standards) や NBS (National Bureau of Standards) のスラグ, 耐火物, セメント, 石灰石及び地質調査所の岩石標準試料を選んだ。また MnO, S, TiO₂, Na, K には鉄鉱石の JIS 分析方法の精度も参考にした。

図 2 に含有率と CV 値との関係を示し, Al₂O₃ の例



番号に対応する標準試料と成分

標準試料	成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	FeO	Na ₂ O
岩石 *	JG1	1	3					8
	JB1	2	4	7	6		5	9
石灰石	NBS	10	11	12	13			
	S	1a						
耐火物	NBS	76	14	15		16		
	B	77	17	18		19		
	S	78	20	21				
セメント	NBS	269	26	27				
	S							
スラグ	NBS	177	22	23	24	25		
	S	372	32	34	35		33	
スラグ	BCS	367	28	29	30	31		

* 地質調査所

図 2 各種標準試料の含有率と室間精度の変動係数との関係 (●Al₂O₃)

を説明する。図中には各標準試料の含有率 2 wt% 以上の成分の CV 値をプロットし、その上限値を実線で結んで示している。この図から含有率 15 wt% の場合では、CV 1.6% が判定基準の目標の上限値となる。また破線は、各標準試料の Al₂O₃ のデータの黒塗り点を結んだ線で、これから Al₂O₃ 含有率 15 wt% の場合は CV 0.8% を下回れば、他の標準試料と遜色ない標準値が得られることがわかる。実際に作製した結果は後述の表 4 に示したように、最小で CV 0.75%，最大で CV 1.30% であった。

3.4 標準試料の経時変化

高炉スラグ標準試料の標準値の経時変化データで公表された値は見当たらない。そこで新日本製鉄(株)社内で作製した高炉スラグ標準試料を用いて標準試料の経時変化を調査した。調査方法は、5年間ポリエチレンびんで密栓してデシケータ中に保管してあった標準試料を、標準値を決定したときに作成したガラスビートを用いて蛍光 X 線分析の検量線を作成して、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、MnO、TiO₂、T-Fe 及び S を定量した。その結果、

S が調査した 12 試料のいずれも 0.02~0.03 wt% の低値となって、わずかに経時変化の傾向を示したが、その他のいずれの成分も標準値を決定したときの室内許容差内で定量され、5年間の経時による成分変化は認められなかった。

4. 作製した標準試料

4.1 作製した標準試料の一覧

作製した 5 種類の標準試料の標準値、分析精度及び各成分ごとの分析方法を表 4 に示す。また、参考となるその他の成分として、乾燥減量 (105°C, 2 h)、強熱減量 (700°C, 2 h)、Sr、Ba、C の定量結果も併せて示す。JSS 901-1 の強熱減量が高いことがほかの標準試料と異なっている。

分析方法の欄に示した番号は、表 3 の各元素ごとに決定した分析方法の番号と対応している。

4.2 外国標準試料との比較

外国の標準試料には高炉スラグ標準試料は少ない。代表例として B. C. S. No. 367 の分析成績表を表 5 に示し

表 4 作製した標準試料の一覧

元 素		単位 wt%														
試料番号		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	T-Fe	S	Na	K	P	Ni*	Cr*	Cl*	その他の技術情報
JSS 900-1	標準値	32.9	13.1	43.6	6.2	1.81	0.19	0.24	1.14	0.18	0.26	0.003*	0.002	0.002	0.003	強熱減量 +0.45
	室内精度	0.085	0.057	0.113	0.042	0.011	0.004	0.003	0.007	0.002	0.003	0.0006	0.0002	0.0002	0.0010	乾燥減量 0.31
	室間精度	0.090	0.098	0.090	0.073	0.011	0.007	0.011	0.032	0.008	0.014	0.0008	0.0006	0.0012	0.0008	Sr 0.06 Ba 0.09
	変動係数**	0.27	0.75	0.21	1.18	0.59	3.79	4.75	2.78	4.67	5.27					C<0.01
JSS 901-1	標準値	35.8	14.2	39.5	5.1	0.52	0.47	0.31	0.71	0.25	0.52	0.004*	0.002	0.002	0.003	強熱減量 1.70
	室内精度	0.079	0.030	0.040	0.053	0.007	0.006	0.004	0.008	0.001	0.004	0.0002	0.0002	0.0004	0.0004	乾燥減量 0.69
	室間精度	0.159	0.181	0.137	0.118	0.014	0.008	0.017	0.016	0.007	0.016	0.0008	0.0008	0.0009	0.0007	Sr 0.04 Ba 0.12
	変動係数**	0.44	1.27	0.35	2.31	2.75	1.72	5.42	2.21	2.92	3.00					C 0.07
JSS 902-1	標準値	34.7	14.2	45.0	2.8	0.13	0.07	0.13	1.09	0.19	0.56	0.002*	0.004	0.002	0.003	強熱減量 +0.46
	室内精度	0.092	0.070	0.061	0.035	0.006	0.002	0.004	0.010	0.003	0.005	0.0004	0.0004	0.0002	0.0007	乾燥減量 0.35
	室間精度	0.099	0.129	0.174	0.077	0.012	0.002	0.007	0.020	0.006	0.016	0.0008	0.0008	0.0006	0.0005	Sr 0.07 Ba 0.10
	変動係数**	0.28	0.91	0.39	2.75	1.86	3.29	5.69	1.83	3.32	2.89					C 0.01
JSS 903-1	標準値	33.1	14.6	42.1	7.7	1.11	0.21	0.14	0.84	0.17	0.27	0.004	0.002	0.005	0.003	強熱減量 +0.21
	室内精度	0.118	0.076	0.059	0.061	0.006	0.003	0.004	0.005	0.002	0.005	0.0004	0.0004	0.0005	0.0007	乾燥減量 0.40
	室間精度	0.192	0.190	0.198	0.097	0.016	0.004	0.008	0.017	0.007	0.015	0.0006	0.0006	0.0007	0.0010	Sr 0.04 Ba 0.10
	変動係数**	0.58	1.30	0.47	1.26	1.46	2.14	5.64	2.05	4.35	5.63	15.0				C<0.01
JSS 904-1	標準値	33.8	13.4	41.0	7.5	0.84	0.91	0.38	0.73	0.23	0.23	0.009	0.002	0.011	0.002	強熱減量 +0.52
	室内精度	0.127	0.037	0.114	0.050	0.007	0.005	0.002	0.007	0.003	0.004	0.0007	0.0004	0.0006	0.0004	乾燥減量 0.51
	室間精度	0.170	0.163	0.211	0.100	0.011	0.005	0.019	0.015	0.010	0.015	0.001	0.0004	0.0020	0.0008	Sr 0.04 Ba 0.16
	変動係数**	0.50	1.22	0.51	1.33	1.27	0.58	5.08	2.00	4.22	6.52	11.1				C 0.01
分析方法***		①	①	①	①	①②③	①②	①③	①②③	①	①	①	①	①②	①	Sr, Ba ICPAES C IR

*参考値 **室間精度/標準値×100(%) ***表 3 の数字に対応

表 5 B. C. S. No. 367 標準試料成績表

		単位 wt%												
成 分		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	T-S*	SO ₃ *	S*	P ₂ O ₅
標準値		34.4	20.0	32.4	7.1	0.75	1.16	1.00	0.44	1.17	0.94	0.32	(0.64)	(0.14)
室間精度		0.090	0.221	0.161	0.173	0.038	0.026	0.040	0.030	0.034	0.052	0.037		
変動係数**		0.26	1.10	0.50	2.44	5.08	2.21	4.00	6.82	2.86	5.55	11.6		

* T-S: 全 S SO₃: 可溶性 SO₃ S: 硫化物 S ** 室間精度/標準値×100(%)

(参考値)

JSS 標準試料の特徴を述べると、

(1) 種類が多く主成分含有率に幅がある。このため高炉スラグ単独で蛍光X線分析の検量線が作成できる。

(2) 標準値または参考値を決定した成分数が多い (JSS 14 成分, BCS 11 成分)

(3) 成分の技術情報として 5 成分の分析値がある (BCS 2 成分)

(4) 室内分析精度が求められている (BCS 不明)

(5) 各成分の室間精度を同じ含有率で比較すると SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe 及び K ではほぼ同等であり, TiO_2 , MnO , Na 及び S では JSS が優れている。

4.3 蛍光X線分析への適用

作製した標準試料の利用方法として蛍光X線分析への適用を検討した。各品種ともガラスビード及びブリケット試料を 2 個ずつ作成して 2 回蛍光X線強度を測定し、計 4 回測定 of 平均X線強度と標準値との関係式を求めた。測定条件は次のとおりである。

分析装置：理学電機工業製 サイマル 6

X線管球電圧 50 kV

X線管球電流 50 mA

積分時間 40 s

ガラスビード法：竹田理化製 電気炉方式

試料 0.8 g

融解剤 ほう酸リチウム 8.0 g

よう化カリウム 10% 溶液 0.4 ml

融解温度 1050°C

融解時間 18 min

ブリケット法

試料 10 g

バインダー ポリスチレンマレイン酸 2.0 g

粉碎時間 2 min

プレス 30 t 30 s

ベッセル Ni-Cr 合金

ガラスビード法の測定結果の一例として、最も含有率の高い成分である CaO の一例を図 3, MnO 及び TiO_2 の一例を図 4 に示す。標準値と蛍光X線強度との相関は特にガラスビード法で良好で、作製した高炉スラグ標準試料が蛍光X線分析の検量線にも十分利用できることがわかった。

5. 結 言

JSS 高炉スラグ標準試料を作製した結果、

(1) 成分含有率に幅をもたせた 5 種類の標準試料系列を作製できた。

(2) 類似組成の標準試料などを参考にして目標 CV 値を決め、信頼性の高い 14 成分の標準値 (一部参考値)

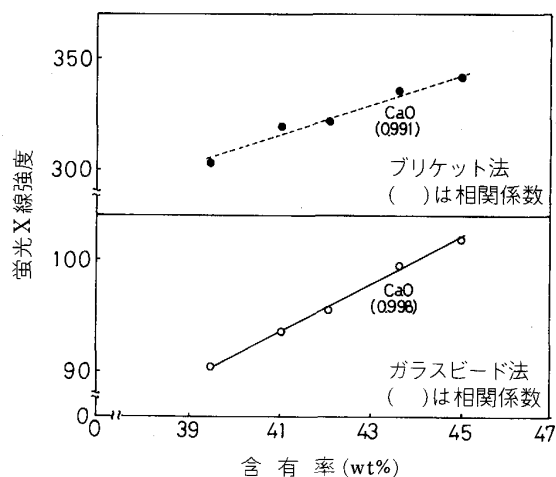


図 3 蛍光 X 線の検量線の一例 (CaO)

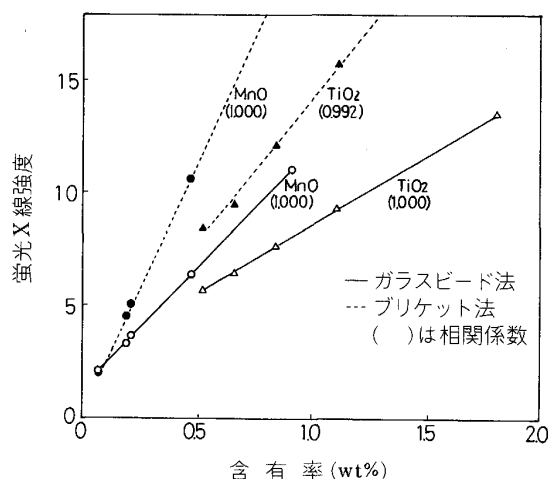


図 4 蛍光 X 線の検量線の一例 (MnO , TiO_2)

を決定した。

(3) 従来は調査していなかった標準値の経時変化の情報を得た。

(4) 外国の標準試料と比較して多くの特徴を持つ標準試料を作製できた。

(5) 蛍光X線分析の検量線用としても十分利用できる。

文 献

- 1) 日本鉄鋼標準試料の製造に関する技術報告書 (日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会編) (1985)
- 2) 農林水産省普通肥料の公定規格 (農林水産省告示第 284 号) (昭和 61 年)
- 3) JIS A 5011 コンクリート用高炉スラグ粗骨材附属書, 高炉スラグ骨材の化学成分分析方法
- 4) 新版鉄鋼化学分析全書 8 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (1963) [日刊工業新聞社]