



多核固体 NMR によるスラグの化学構造解析

金橋 康二*・畠山 盛明*²・齋藤 公児*・松宮 徹*³

Structural Analysis of Slag Using Multinuclear Solid State NMR

Koji KANEHASHI, Moriaki HATAKEYAMA, Koji SAITO and Tooru MATSUMIYA

Synopsis : A new approach to structural analysis of the slag has been proposed using multinuclear solid state NMR that is capable of obtaining the structural information of each element composing the slag such as Si and Al, and effective to both crystalline and non-crystalline solid materials. In this study, we applied ^{19}F ($I=1/2$), ^{29}Si ($I=1/2$) and ^{27}Al ($I=5/2$) solid state NMR to two types of steel-making slags, that differ in Al contents; 2.94 mass% (slag A) and 0.10 mass% (slag B). Measurement of ^{19}F magic-angle-spinning (MAS) NMR enables to determine which metal among Ca, Si and Al is directly bonded to F. In these slags, F was found to be mainly coordinated by Ca. The state of SiO_4 network (Q^n) was estimated by ^{29}Si MAS spectra. As the result, it was found that highly condensed network of SiO_4 tetrahedron such as Q^2 , Q^3 and Q^4 does not exist in these slag systems. In ^{27}Al NMR measurement, two-dimensional ^{27}Al multiple-quantum magic-angle-spinning (MQMAS) NMR was applied which can average the second-order quadrupolar interaction. Drastic improvement of spectral resolution at high field (16.4 T) 5QMAS experiment clarified the existence of at least 11 chemical sites of Al in slag A. From the above mentioned results, multinuclear solid state NMR is proved to be a very effective method in characterization of the slag.

Key words : slag; structural analysis; solid state NMR; ^{19}F ; ^{29}Si ; ^{27}Al .

1. 緒言

製鉄プロセスにおいて大量に発生する鉄鋼スラグは、以前は余剰物として取り扱われることが多く、その処理が大きな課題であった。しかし最近では、スラグを廃棄物としてではなく、付加価値を付けての有効利用が積極的に進められるようになってきた。鉄鋼スラグは高炉スラグと製鋼スラグに大別され、前者についてはセメント原料や土工用、コンクリート用細骨材、肥料用として利用されており、後者についても路盤材や、肥料用、港湾工事用、鉄鋼プロセスでリサイクル等に使用されている¹⁾。

スラグは Ca, Si, Al 等の複合金属酸化物であり、上記の用途への利用拡大や新たな用途開拓、スラグの品質管理のためにも、スラグ自身の分析・解析の重要性が高まってきている。スラグの分析法としては、まず各金属成分の定量分析が挙げられる。定量方法としては、蛍光 X 線分析法や電子プローブマイクロアナライザー分析法による機器分析や化学分析法が広く用いられている。しかしながら、製鉄現場で発生するスラグは、熔融温度や冷却条件等によって同一成分のスラグでもその化学構造に大きな差異があると推測される。このため、鉄鋼スラグを成分や組成によって管理するのではなく、化学構造の観点から評価する方法は極めて重要である。

スラグあるいは類似ガラス化合物の構造解析法としては、クロマトグラフィーによる SiO_4 ネットワーク長の分布の決定^{2,3)} や、機器分析法、MD (Molecular Dynamics) 法による構造計算⁴⁻⁶⁾ 等が挙げられる。機器分析によるスラグの構造解析例として、X 線回折 (XRD) や赤外分光 (IR)、ラマン分光 (Raman) 等が挙げられる⁷⁻⁹⁾。XRD はスラグに限らず、幅広い材料の構造情報を得るために用いられる一般的な手法であるが、測定対象物質が非晶質である場合、XRD では回折線が極端に広幅化してしまうという欠点を有する。例えば、熔融スラグに加圧水を噴射して急冷したスラグ (水砕スラグ) は、その特性を利用して広い分野で利用されつつあるが、その構造はガラス質であるため、XRD で構造解析を行うことは非常に困難である。また、Raman は得られるバンドが SiO_2 , $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ 等のアニオンユニットに対応するため、これらの化学種の存在比を決定することができるものの^{10,11)}、シリケート以外の構造情報を得るのは困難である。

これらの機器分析法に対して、核磁気共鳴法 (NMR) は結晶質だけでなく、非晶質の構造解析に対しても有効であるという特徴を有する。また、スラグは長周期的な繰り返し構造をとっておらず、分子レベルで不均一な構造をとっていると考えられることから、短距離 (分子) レベルの構造情報が得られ、局所的な化学構造変化に敏感であるとい

平成 15 年 4 月 9 日受付 平成 15 年 6 月 23 日受理 (Received on Apr. 9, 2003; Accepted on June 23, 2003)

* 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

* 2 (株) 日鐵テクニサーチ解析センター (Standardization/Quality Assurance, Nippon Steel Technoresearch Corp.)

* 3 新日本製鐵 (株) 技術開発本部 (Technical Development Bureau, Nippon Steel Corp.)

う特徴を有するNMRは、スラグの構造解析に対して有力な手法となりうる。さらに、各元素の共鳴周波数の違いを利用した測定法であることから、元素別の多角的な化学構造情報が得られる。前川は無機材料分野への多核NMRの活用例を報告している¹²⁾。また、スラグ類似化合物のNMRによる構造解析例として、モールドパウダーとして使用されているCaO-SiO₂-CaF₂系スラグ中のフッ素の構造解析を¹⁹F MAS (Magic Angle Spinning) 法により行い、フッ素の結合相手元素の特定およびフッ素原子周りの配位数に関する報告がなされている¹³⁾。またStebbinsらは、CaO-SiO₂-Al₂O₃系の非晶質化合物の構造解析を¹⁷O MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning) 法により行い、架橋酸素と非架橋酸素を区別することに成功している¹⁴⁻¹⁶⁾。しかしながら、実際の鉄鋼スラグはさらに多成分系であることから、その化学構造はより複雑になっていると推測される。実際の多成分スラグのNMRによる解析例として、アルカリで活性化した高炉スラグの構造を固体²⁹Si および ²⁷Al NMR から検討した報告がある¹⁷⁻²⁰⁾。これらの測定から、SiO₄の縮重度 ($Q^0 \sim Q^4$; 添数字は着目しているSiO₄四面体の酸素原子のうち、いくつの酸素原子が隣接するSiによって共有されているかを示す) の決定およびAlの配位数に関する構造情報が得られているが、²⁷Al NMRの測定はいずれもMAS法を用いており、2次の核四極子相互作用が除去できていないため、詳細な化学構造に関しては議論することは不可能である。

そこで今回、スラグの化学構造解析に対して、多核固体NMR法を適用し、複数の元素(F, Si, Al)からの構造情報を得ることによって、多角的にスラグ構造を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 測定試料

Table 1 に測定に用いた合成スラグ2種類の化学組成を示す。分析は蛍光X線分析法を用いており、各金属元素を酸化物と仮定し定量を行った。

2.2 NMR測定

Table 2に¹⁹F, ²⁹Si, ²⁷Al NMR スペクトルの測定条件をまとめた。

2.2.1 ¹⁹F NMR測定

¹⁹F核の測定には、¹⁹F-¹⁹Fの強力な双極子相互作用を低減するために、高速MAS法(試料回転数; 20kHz)を適用し、シングルパルス励起により測定した。パルス幅を1.7μs(フリップ角; 30°)、パルス繰り返し時間を5s、積算回数を512回とした。

2.2.2 ²⁹Si NMR測定

測定にはシングルパルス励起の²⁹Si MAS法を用い、積算回数は280回に設定した。また、固体試料の²⁹Si核のスピン-格子緩和時間(T₁)は一般に非常に長いことから、フリップ角を小さくし(30°)、パルス繰り返し時間を十分にとることによって(400s)、各ピークの定量性を確保した。

2.2.3 ²⁷Al NMR測定

²⁷Al核は、前述の¹⁹Fや²⁹Si核とは異なり、四極子核(核スピンI≠1/2)であることから、ピークの広幅化や化学シフトのずれの原因となる2次の核四極子相互作用を平均化するためにMQMAS法を適用した²¹⁾。²⁷Al核はI=5/2であり、3量子遷移(3QMAS)あるいは5量子遷移(5QMAS)を用いることができるため、今回は両方の測定を実施した。MQMASパルスシーケンスには、z-フィルター型を採用した(Fig. 1)²²⁾。3QMASにおいては、3量子励起パルス幅、0量子変換パルス幅、z-フィルターパルス幅はそれぞれ2.8μs, 1.1μs, 14.0μsに設定したときにMQMASスペクトルのS/Nが最大となった。5QMAS測定では、5量子励起パルス幅、0量子変換パルス幅、z-フィルターパルス幅はそれぞれ2.9μs, 1.5μs, 14.0μsとした。MQMASスペクトル

Table 1. Chemical compositions of slag A and slag B.

	(mass %)							
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	T. Fe	MnO	P ₂ O ₅	T. F
Slag A	49.67	28.66	9.58	5.55	0.61	<0.01	<0.005	4.57
Slag B	56.44	30.67	9.17	0.18	0.74	<0.01	<0.005	2.95

Table 2. NMR experimental terms of each nucleus.

	F	Si	Al	
target nucleus (spin number)	¹⁹ F I=1/2	²⁹ Si I=1/2	²⁷ Al I=5/2	
spectrometer (observation frequency)	VARIAN INOVA-400 (¹⁹ F: 376.2 MHz)	JEOL EX-400 (²⁹ Si: 79.3 MHz)	JEOL ECA-700 (²⁷ Al: 182.4 MHz)	Chemagnetics CMX-300 (²⁷ Al: 78.3 MHz)
spinning rate (diameter of tube)	20 kHz (2.5 mmΦ)	6 kHz (6 mmΦ)	19 kHz (4 mmΦ)	16 kHz (4 mmΦ)
chemical shift reference	C ₆ F ₆ : -164.9 ppm	Poly(dimethylsilane): -34 ppm	1.0 mol/l AlCl ₃ aqueous solution: -0.1 ppm	
method	MAS	MAS	MAS and MQMAS	

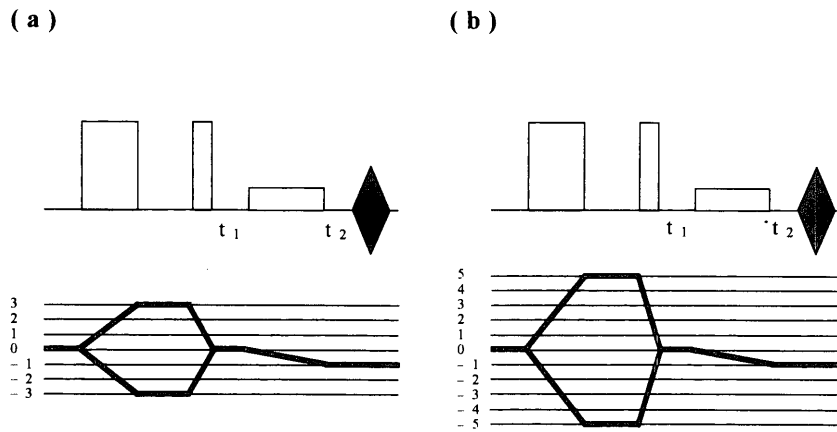


Fig. 1. Pulse sequences and coherence transfer pathway diagrams. (a) z-filtered 3QMAS experiment, (b) z-filtered 5QMAS experiment.

測定後、Hypercomplexシーケンスによって純粋吸収スペクトルを得て²³⁾、shearing変換によりクロスピークを F_2 軸に平行にした。また、静磁場強度がMQMASスペクトルに与える影響を検討するために、7.0Tおよび16.4T下での²⁷Al MQMASスペクトル測定を行った。予備実験として行った²⁷Al MASスペクトル測定においては、シングルパルス法を用い、パルス幅を $1.4\mu\text{s}$ (フリップ角; 18°)、パルス繰り返し時間を2s、積算回数を400回とした。

3. 結果と考察

3.1 Fの存在状態

スラグA, Bについて、スラグ中のFの化学構造を特定するために、¹⁹F高速MASスペクトルの測定を行った (Fig. 2)。Table 3にピークの同定を行った結果を示す。

スラグBにおいては、 -100 , -105 ppmに同強度のシャープなピークを示し、cuspidine ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) に由来するピークであることがわかった。cuspidineの結晶構造を考慮すると²⁴⁾、カルシウムに配位した非等価なFが2種類あり、それら2種類のFの存在比は等しいことから、今回のNMRの結果と矛盾していないことがわかる。スラグBではcuspidine以外のピークが観測されなかったことから、スラグB中のFはほとんどすべてcuspidineとして存在していることを意味している。

一方、スラグAに関しては、 -94 , -100 , -105 , -107 , -136 ppmにピークを示した。¹⁹F NMRスペクトルの化学シフト値は、Fの結合相手元素に敏感であることがわかっており、Millerらの報告²⁵⁾をもとにフッ素の結合相手元素に対する¹⁹F化学シフトの依存性を示したものをFig. 3に示す。この結果に基づくと、スラグAにおける -94 ~ -107 ppmの各ピークはF-Ca型として、 -136 ppmのピークはF-Si型あるいはF-Al型として存在している化学種に由来するピークであると考えられる。ここで、 CaF_2 は -107 ppmにピークを示すことがわかっていることから、

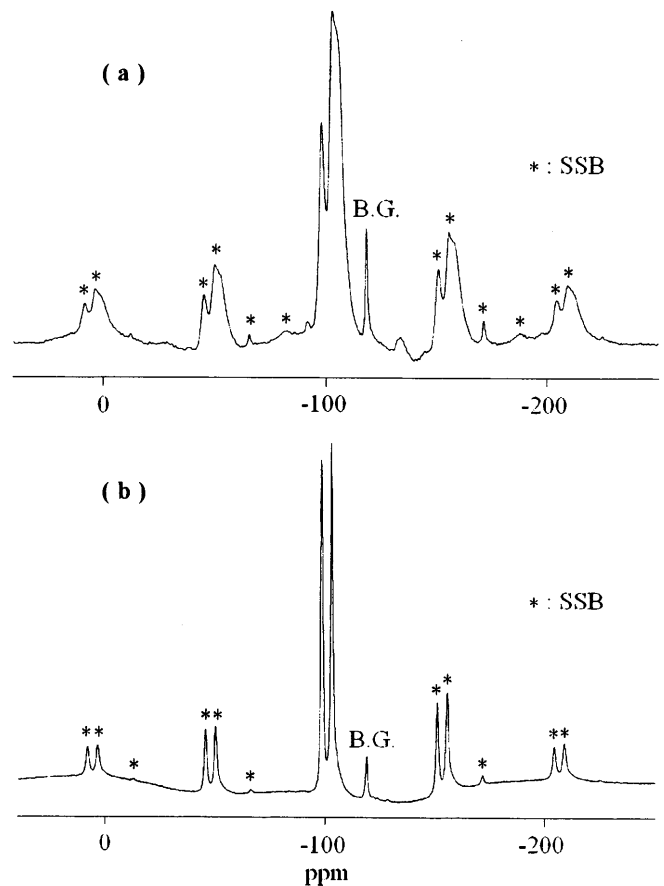


Fig. 2. ¹⁹F MAS spectra of the slag. (a) slag A, (b) slag B.

Table 3. ¹⁹F NMR results for slag A and slag B.

¹⁹ F chemical shift / ppm	species
-94	F-Ca
-100	F-Ca (cuspidine)
-105	F-Ca (cuspidine and others)
-107	F-Ca (CaF_2)
-136	F-Si and/or F-Al

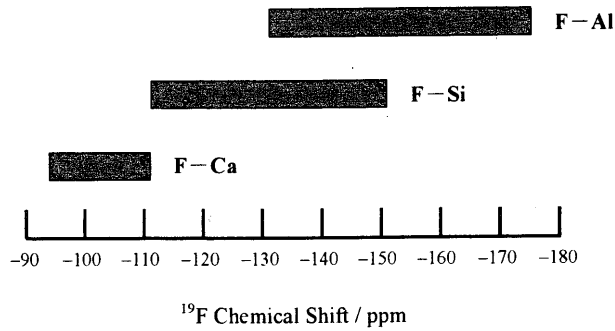


Fig. 3. Dependence of ¹⁹F chemical shift on F-M (M=Ca, Si, Al) bonding type.

スラグAの -107 ppm のピークはCaF₂に相当するピークであると特定できる。さらに-100, -105 ppmのピークはスラグBと同じ化学シフトを示すことから、cuspidineに相当していることがわかる。ここで、スラグAにおけるcuspidine由来の-105 ppmのピークは-100 ppmに比べて強度が高くなっていた。スラグBで観測されたように、cuspidine由来の2つのピーク強度は等しいことから、-105 ppmに観測されたピークは、cuspidineとそれ以外の構造を持つ化学種に帰属される。また、ピークの積分比をとることにより、F-Ca型とF-Si型あるいはF-Al型のFがそれぞれ97:3の割合で存在していることが明らかとなった。

このように、スラグBと比較してスラグAでは多くのFの化学構造が存在していることがわかった。両者の化学組成を比較してみると (Table 1), スラグAではAlが数%存在するのに対し、スラグBではほとんど存在していない。また、Alの有無以外はほぼ同じ組成を有していることから、スラグAにおいては、Alの存在によってFの構造が細分化され、多くのピークを与えたものと考えられる。

3.2 Siの存在状態

次にSiからみたスラグ構造を検討した。ケイ素酸化物はネットワーク formerであるため、スラグの基本的なネットワーク構造を捉えることができる。Fig. 4にスラグA, Bの²⁹Si MASスペクトルを示した。スラグAでは3本、スラグBでは2本のピークが観測され、スラグAの高磁場側の2本の化学シフト値は、スラグBのピークのそれと完全に一致していた。²⁹Si NMRスペクトルからは、第2, 第3配位圏まで含めた局所的な構造環境に関する知見が得られる²⁶⁾。具体的には、ケイ素周りの配位数や縮重度を見積ることが可能である。

まず、Siの配位数に関して検討してみると、すべてのピークが4配位領域 (-60~-130 ppm) に位置しており、6配位型のSi (-190~-215 ppm) は存在していないことがわかる。すなわち、スラグA, B中のSiはSiO₄の四面体ユニットを基本骨格としていることが明らかとなった。次にSiO₄ユニットの縮重度についての検討を行った。結果をTable 4に示す。²⁹Si化学シフト値は縮重度に大きく依存し

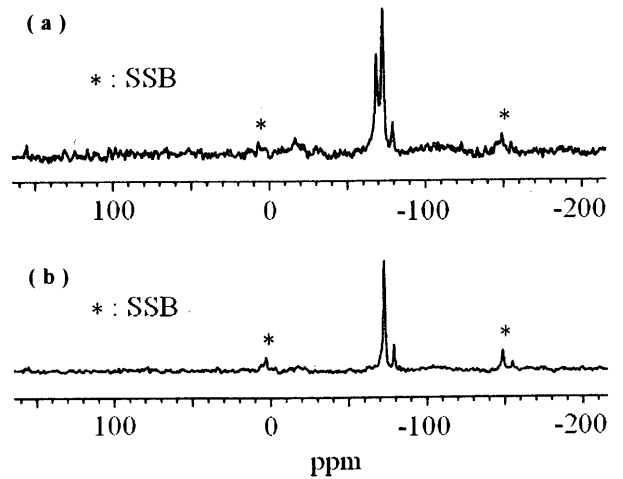


Fig. 4. ²⁹Si MAS spectra of the slag. (a) slag A, (b) slag B.

Table 4. ²⁹Si NMR results for slag A and slag B.

²⁹ Si chemical shift / ppm	Q ⁿ	area / %	species
-69.2	Q ⁰	34 (slag A)	Si-O---Ca (γ-Ca ₂ SiO ₄)
-73.4	Q ⁰	55 (slag A) 82 (slag B)	
-79.5	Q ¹	11 (slag A) 18 (slag B)	Si-O-Si (cuspidine)

ており、一般に縮重度が高くなるに従い高磁場シフトしていく傾向がある。今回のスラグの場合、化学シフト値から判断して、-69.2, -73.4, -79.5 ppmのピークはそれぞれQ⁰, Q⁰, Q¹に相当するSiO₄ユニットであると考えられる¹⁷⁻²⁰⁾。これらのスラグは、塩基度 (CaO/SiO₂) が比較的高く (1.73~1.84)、ネットワーク modifierであるCaやMg等の塩基性酸化物の影響を受け、SiO₄の連鎖が切断されてQ²以上の高次のSiO₄ネットワークが発達していないものと推測される。

次に各ピークの同定を行った。Hansenらの報告を参考にすると²⁷⁾、-79.5, -73.4 ppmのピークはそれぞれcuspidine (Q¹) およびγ-Ca₂SiO₄ (Q⁰) に相当するシグナルであると考えられる。また、-69.2 ppmのピークはAlが存在しているスラグAのみで観測されており、Alイオンの関与が示唆されるが、現在のところ未同定である。

今回のスラグにおいては、cuspidine 以外にQ¹以上の高次ネットワークが存在しておらず、さらにcuspidineはSi-O-Siを有するQ¹構造であることから、Al-O-SiのようなAlとSiとの間に架橋酸素が存在するようなネットワーク構造が存在していないことが明らかとなった。

3.3 Alの存在状態

上記の¹⁹F, ²⁹Si NMRの結果から、スラグ中のAlの有無によって、その構造に大きな差異がみられていることから、Alの詳細な化学構造を得るために²⁷Al NMRスペクトル測定を行った。なお、スラグBについては、Alがほとんど

存在していないため、スラグAのみを測定対象とした。外部磁場強度が16.4TのときのスラグAの ^{27}Al MAS スペクトルをFig. 5に示した。

^{27}Al MAS スペクトルからはAlの配位数に関する知見が得られる。 ^{27}Al は四極子核であるため、核四極子相互作用の2次の摂動によりピークが真の化学シフト値から高磁場側へシフトする。真の化学シフトからのずれ幅 ν は式(1)で表される²⁸⁻³⁰。

$$\nu = -(1/30) \cdot (\nu_Q^2/\nu_L) \cdot [I(I+1) - 3/4] \cdot (1 + \eta^2/3) \cdots \cdots (1)$$

$$\nu_Q = [3/2I(2I-1)] \cdot C_Q$$

ν_L : 共鳴周波数, I : 核スピン, η : 非対称パラメータ, C_Q : 核四極子結合定数

式(1)より、 ν は ν_L と C_Q に依存しており、化学シフトスケール(ppm)では外部静磁場強度の二乗に反比例する。すなわち、より高い磁場の装置を用いて測定することによって、見かけのシフト値は真の化学シフト値に近づいていく。このように、MASスペクトルでは測定磁場強度が変化すると、ピークもシフトするという問題があるが、4配位および6配位Alはおおよそ50~80 ppm, -10~20 ppmの範囲に見かけのピークを示すことがわかっている。Fig. 5では、ピークトップを74.4 ppmに持つブロードなシグナルのみが観測されており、0 ppm付近にはピークを示さなかったことから、スラグA中のAlは4配位型(AlO_4 四面体ユニット)で存在していることがわかる。

しかし、前述したようにFig. 5のスペクトルは2次の核四極子相互作用により、ピークがかなり広幅化しており、化学シフトの信頼性も欠如していることから、詳細なAlの構造解析を行うのは不可能である。そこで ^{27}Al MQMASによる測定を試みた。Fig. 6(a)に7.0 T下での ^{27}Al 3QMAS

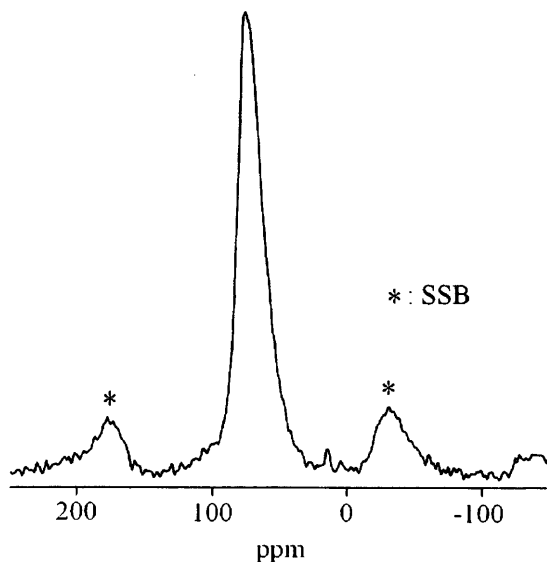


Fig. 5. ^{27}Al MAS spectrum of slag A.

スペクトルを示す。核四極子相互作用の低減により線幅が減少した結果、複数のAlの化学構造が存在していることが示唆された。しかしながら、ピークの分離は不十分であり、S/Nも非常に悪くなっていることから、詳細な解析は困難であった。

ここで、2次の核四極子相互作用による線幅の広がり、化学シフトスケールでは外部静磁場の二乗に反比例するという事実から、より高磁場の装置で測定することにより、ピークの分解能が向上できると期待できる。そこで、16.4 Tの高磁場装置を用いて同様のMQMAS測定を行った。Fig. 6(b)に示すように、16.4 T下での測定の結果、明らかに複数の化学構造が存在していることが明らかとなった。また、S/Nも格段に向上しており、四極子核に対する高磁場NMRの有効性が確認された。

次に、さらなる分解能の向上を目的として、5量子遷移を用いたMQMAS測定を実施した。3量子遷移と比較して、S/Nは一桁程度低下したものの、多量子コヒーレンスの選択性が向上した結果、Fig. 6(c)に示すように飛躍的に分解能が向上した。その結果、スラグA中には少なくとも11種類のAlの化学構造が存在していることが明らかとなった。

MQMASスペクトルで得られたクロスピークのMASシフト値(F_2 軸上のシフト値, δ_G)とIsotropicシフト値(F_1 軸上のシフト値, δ_{iso})から、真の化学シフトの値 δ_{CS} および C_Q を求めることができる。CS (Chemical Shift) 軸の傾きが1となるように F_1 軸のスケーリングを行った場合、 δ_{CS} および C_Q は式(2), (3)で表される³¹。

$$\delta_{\text{CS}} = (10/27)\delta_G + (17/27)\delta_{\text{iso}} \cdots \cdots (2)$$

$$C_Q = P_Q / 2\pi \sqrt{(1 + \eta^2/3)} \cdots \cdots (3)$$

$$P_Q = \sqrt{[(17/10) \cdot \{I(2I-1)/(2I+3)\}] \cdot (\delta_{\text{iso}} - \delta_G) \cdot (\omega_Q/450)}$$

ω_Q : 角周波数

Fig. 6(c)で観測された11個の各クロスピークに対して、式(2), (3)を用いて δ_{CS} および C_Q を計算した結果をTable 5にまとめた。

一般に4配位Alの化学シフトは系における4配位AlとSiの組成比に依存し、4配位Alの割合が増加し、Siの割合が減少するにつれて、低磁場側へシフトする傾向がみられる。スラグAにおける、すべての4配位ピークの δ_{CS} は75~82 ppmとかなり低磁場側で観測されていることから、Al-O-Siのようなネットワーク構造は存在していないと考えられる。この結果は、 ^{29}Si NMRから得られた考察と矛盾していない。また、ピーク1と4に対応する化学種は、他のピークと比べて C_Q が非常に大きくなっていることから、Al周りの立体対称性が崩れており、理想的な AlO_4 四面体のO-Al-O結合角からのずれが大きい歪んだ構造をとっていると推測される。

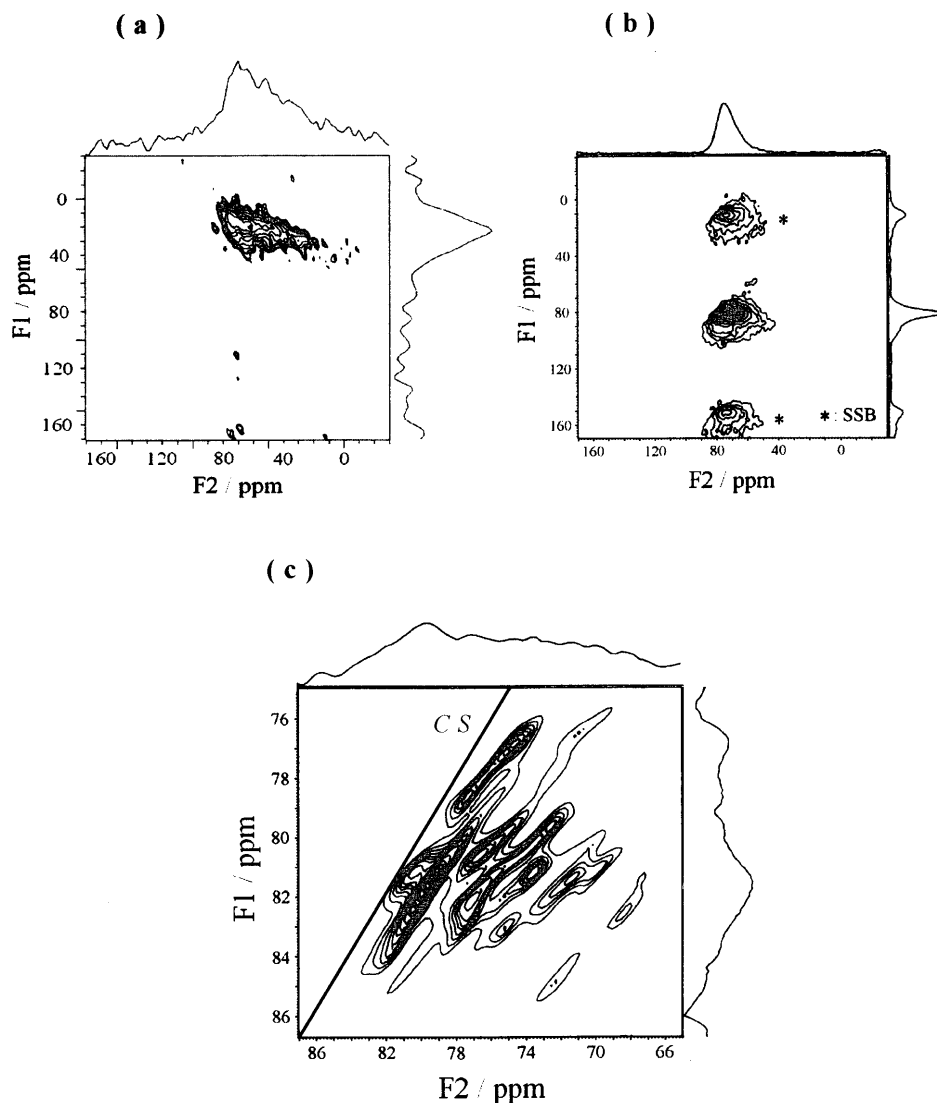


Fig. 6. ²⁷Al MQMAS spectra of slag A. (a) 3QMAS at 7.0 T, (b) 3QMAS at 16.4 T, (c) 5QMAS at 16.4 T.

Table 5. ²⁷Al NMR results for slag A.

Peak No.	δ_G	δ_{Iso}	δ_{CS}	C_Q^a
1	68.2	82.8	77.4	8.62
2	71.3	77.2	75.0	3.49
3	71.7	81.9	78.1	6.01
4	72.2	85.1	80.3	7.65
5	74.1	81.8	78.9	4.55
6	75.0	83.2	80.1	4.84
7	75.1	77.5	76.7	1.42
8	76.4	80.9	79.2	2.67
9	76.8	82.2	80.2	3.23
10	79.5	81.8	80.9	1.40
11	80.7	81.8	81.4	0.66

^a η is assumed zero.

また、MQMAS スペクトルは化学構造の分布に関する情報も得られる。Fig. 6(c) のクロスピークをみると、ほぼすべてのピークが CS 軸の方向に沿った形をしていることから、各ピーク内においても結合角や結合距離が少しずつ異なった構造が分布していることが明らかとなった。²⁷Al 5QMAS スペクトルから得られた全体的な傾向として、狭い化学シフト範囲にすべてのピークが集中していた (75.0~81.4 ppm)。さらに詳細に各ピークの同定を実施するためには、²⁷Al と ²⁹Si 間での相互核の交差分極を利用した測定 (MCP; Mutual Cross Polarization)³²⁾ や、²⁹Si からの磁化移動を利用した MQMAS 測定 (CP/MQMAS; Cross Polarization/Multiple Quantum Magic Angle Spinning)³³⁾ が必要である。

4. 結言

固体材料の局所構造情報が得られる固体 NMR 法を用い

て、スラグに対して F, Si, Al の各元素からの多角的な化学構造解析を実施し、その有効性を検討した。その結果、Al含有量の異なる2種類のスラグの化学構造を明らかにすることができた。今回の実験から、以下の知見が得られた。

(1) ^{19}F NMR

高速 (~20kHz) MAS 法により、 ^{19}F - ^{19}F の双極子相互作用を低減した結果、高分解能スペクトルを得ることができた。各々のピークの化学シフト値から、Fと直接結合している相手元素の特定が可能となり、F-Ca型が主成分であることが明らかとなった。また、スラグ中のAlの存在がフッ素の化学構造を細分化している可能性を見出した。

(2) ^{29}Si NMR

ピークの化学シフト値から、Si周りの配位数および縮重度を決定した。今回のスラグでは、 Q^2 , Q^3 , Q^4 のような高次のネットワーク構造は発達しておらず、ネットワークが切断された構造を有していることが明らかとなった。

(3) ^{27}Al NMR

2次の核四極子相互作用のため、通常の MAS 法では正確な化学構造情報が得られなかったが、MQMAS法の適用により、2次の核四極子相互作用を平均化でき、高磁場NMRとの組み合わせによって詳細な構造を明らかにすることができた。その結果、Alはすべて4配位型 (AlO_4 型)として存在しており、Al-O-Siの架橋型の結合は存在していないことがわかり、 ^{29}Si NMRからの結果と一致した。また、結合角や結合距離が少しずつ異なった構造が分布していることが明らかとなった。

以上のように、測定対象核に応じて最適な手法を適用することによって、複数の元素からの構造情報を組合わせたNMR解析は、スラグの構造解析に非常に有効であることがわかった。スラグは生成条件によって、結晶質になることもあれば、ガラス質になることもあるが、多核固体NMRはいずれの場合にも適用可能である。これらの手法に加えて、スラグ骨格構造の中心を担う酸素の構造情報や、交差分極を利用した手法を用いることによって、より詳細なスラグの3次元ネットワーク構造が明らかになるものと思われる。

文 献

- 1) 鉄鋼スラグハンドブック, 日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会編, 東京, (1981), 161.
- 2) F.F.H.Wu, J.Gotz, W.D.Jamieson and C.R.Masson: *J. Chromatography A*, **48** (1970), 515.
- 3) S.V.Pasishnik, V.I.Ezikov, Y.S.Schkolnik, L.E.Bodrova, S.K.Chuchmarev and E.A.Pastukov: *Melts*, **2** (1988), 221.
- 4) L.Zhang, S.Sun and S.Jahanshahi: *J. Non-Cryst. Solids*, **282** (2001), 24.
- 5) A.N.Cormack and J.Du: *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** (2001), 283.
- 6) A.Abbas, J.-M.Delays, D.Ghaleb and G.Calas: *J. Non-Cryst. Solids*, **315** (2003), 187.
- 7) K.C.Mills: SLAG ATLAS, 2nd Ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 1.
- 8) M.E.Fleet: X-ray diffraction and spectroscopic studies on the structure of silicate glasses in short course in silicate melts, ed. by C.M.Scarfe, Mineralogical Soc., Ottawa, (1986), 1.
- 9) J.Wong and C.A.Angell: Glass structure by spectroscopy, Marcel Dekker Inc., New York, (1976), 53.
- 10) B.O.Mysen, D.Virgo and F.A.Seifert: *Rev. Geophys.*, **20** (1982), 353.
- 11) B.O.Mysen: *J. Geophys. Res.*, **95** (1990), 15733.
- 12) H.Maekawa: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **7** (2002), 141.
- 13) T.Watanabe, M.Hayashi, H.Fukuyama, K.Nagata and S.Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 200.
- 14) J.F.Stebbins and Z.Xu: *Nature*, **390** (1997), 60.
- 15) J.F.Stebbins, S.K.Lee and J.V.Oglesby: *Am. Miner.*, **84** (1999), 983.
- 16) J.F.Stebbins, J.V.Oglesby and S.Kroeker: *Am. Miner.*, **86** (2001), 1307.
- 17) I.G.Richardson, A.R.Brough, R.Brydson, G.W.Groves and C.M.Dobson: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993), 2285.
- 18) P.J.Schilling, L.G.Butler, A.Roy and H.C.Eaton: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), 2363.
- 19) J.Schneider, M.A.Cincotto and H.Panepucci: *Cem. Concr. Res.*, **31** (2001), 993.
- 20) S.-D.Wang and K.L.Scrivener: *Cem. Concr. Res.*, **33** (2003), 769.
- 21) L.Frydman and J.S.Harwood: *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995), 5367.
- 22) J.P.Amoureux, C.Fernandez and S.Steuernagel: *J. Magn. Reson.*, **A123** (1996), 116.
- 23) D.Massiot, B.Touzo, D.Trumeau, J.P.Coutures, J.Virlet, P.Florian and P.J.Grandinetti: *Solid State Nucl. Magn. Resonance*, **6** (1996), 73.
- 24) R.F.Smirnova, I.M.Rumanova and N.V.Belov: *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, **84** (1955), 159.
- 25) J.M.Miller: *Prog. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc.*, **28** (1996), 255.
- 26) 高分解能NMR, 齊藤 肇, 森島 績編, 東京化学同人, 東京, (1987), 141.
- 27) M.R.Hansen, H.J.Jakobsen and J.Skibsted: *Inorg. Chem.*, **42** (2003), 2368.
- 28) E.Kundla, A.Samoson and E.Lipmaa: *Chem. Phys. Lett.*, **83** (1981), 229.
- 29) H.-J.Behrens and B.Schnabel: *Physica*, **B114** (1982), 185.
- 30) D.Müller, J.Grunze, E.Hallas and G.Ladwig: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **500** (1983), 80.
- 31) C.Fernandez and M.Pruski: 10th Annual Varian/Chemagnetics Solid-State NMR Workshop, Varian publisher, Palo Alto, (1999), 31.
- 32) K.Kanehashi and K.Saito: *Chem. Lett.*, **7** (2002), 668.
- 33) K.Kanehashi and K.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 28.