

赤外分光分析法による無機水酸化物の脱水挙動の解析と不定形耐火物評価技術への応用

藤岡 裕二*・金橋 康二*・齋藤 公児*・齋藤 吉俊*²・後藤 潔*²

The Application of Infrared Spectrophotometry to Analysis of Dehydration Processes of Inorganic Hydroxides and Evaluation of Monolithic Refractories

Yuji FUJIOKA, Koji KANEHASHI, Koji SAITO, Yoshitoshi SAITO and Kiyoshi GOTO

Synopsis : Inorganic oxides are widely used as raw materials and formed as byproducts in iron and steelmaking processes. Some inorganic oxides such as CaO and MgO absorb water to form inorganic hydrates. When hydrates form, they expand. On the other hand, hydrates often dehydrate on heating to form oxides. To analyze hydrates in oxides is therefore important in order to examine hydration and dehydration processes.

This paper concerns with the analysis of dehydration processes of Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ and Al(OH)₃ in which high temperature infrared spectrophotometry and thermogravimetry (TG) were used to elucidate the expansion behavior of monolithic refractories. Two monolithic refractories, which contained the same amount of MgO, were investigated with hydration. Mg(OH)₂ was observed in the samples that expanded after pressed. No Mg(OH)₂ was observed in the sample that did not expand after pressed. In addition, infrared spectrums give the amount of Mg(OH)₂. Infrared spectrophotometry can be used for the quantitative analysis of the small amount of inorganic hydrates in oxides.

Key words: inorganic hydroxide; monolithic refractories; dehydration processes; infrared spectrophotometry; thermogravimetry.

1. 緒言

製鉄原料である鉄鉱石¹⁾、各種炉に用いられている耐火物^{2,3)}、副産物として発生するスラグ⁴⁾など、製鉄プロセスには多くの無機酸化物が密接に関わっている。無機酸化物の中には、CaOやMgOのように、水分を吸収して水酸化物を形成するものがあり、その際に膨張したり、あるいは加熱すると脱水したりすることから、酸化物材料中の水酸化物を分析することは非常に重要である。特にCaOの水和については、製鋼スラグが遊離石灰による水膨張性を示し⁵⁾、製鋼スラグの用途が制限されることから、エージング⁶⁾や炭酸化⁷⁾等の安定化処理が検討されている。

酸化物材料の分析法としては、JISに各種材料の化学分析法が定められており、また、蛍光X線分析装置を用いた迅速分析法⁸⁾も開発されている。しかし、これらの方法は、化学分析法や機器分析法によって各種元素の量を求めるものであり、酸化物や水酸化物等の化合物形態を特定するものではない。

無機酸化物や水酸化物の形態分析方法としては、X線回折法(X-ray Diffraction; XRD)や熱重量測定法(Thermogravimetry; TG)、示差熱分析法(Differential Thermal Analysis; DTA)、示差走査熱量法(Differential Scanning Calorimetry; DSC)などの熱分析法が用いられている。XRDは結晶構造の解析に非常に有効な手法であるが⁹⁾、逆に試料の結晶性

が悪いと回折パターンがブロードとなり、感度が低下する。また材料によってX線の吸収率が異なることから、複雑な混合系での微量分析は難しい。TG, DTA, DSCなどの熱分析法¹⁰⁾は、加熱時の重量変化や熱量変化を測定する方法であるが、やはり複雑な混合系においては熱分析法単独では解析が難しいことが多い。また、CaOについては、セメント協会標準試験方法で、遊離酸化カルシウムの定量方法¹¹⁾が示されており、セメントに限らず、他の酸化物材料の評価にも応用されている。

一方、赤外分光分析法(Infrared Spectrophotometry; IR)は、一般的には有機化合物の定性・定量分析、構造解析に用いられる手法であるが、水酸化物や炭酸塩など、陰イオンが特徴的な一部無機化合物にも有効な分析手法である¹²⁾。さらに最近では、加熱しながらIRスペクトルの変化を連続的に測定する高温IR法¹³⁾、熱分析のDSCと組み合わせたDSC/IR法¹⁴⁾なども用いられ、官能基の温度変化などを実時間で観測できるようになった。

本報では、無機水酸化物に着目し、高温IR法によりMg(OH)₂、Ca(OH)₂¹⁵⁾およびAl(OH)₃¹⁶⁾の脱水挙動の解析を行い、さらにTG測定も組み合わせて、不定形耐火物の変形要因の解析と評価技術への応用について検討した。

平成18年5月31日受付 平成18年7月7日受理 (Received on May 31, 2006; Accepted on July 7, 2006)

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

*² 新日本製鐵(株)環境・プロセス研究開発センター(Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

2. 実験

2.1 測定試薬

- (1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 和光純薬(株)製, 特級試薬。
- (2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 和光純薬(株)製, 試薬。
- (3) $\text{Al}(\text{OH})_3$: (株)高純度化学研究所製, 試薬(純度: 99.99%)。

2.2 不定形耐火物試料

Table 1に、実験に用いた不定形耐火物試料 Sample A と Sample Bの蛍光X線法による元素分析値(酸化物換算)を示す。不定形耐火物は、アルミナ、アルミナセメント、マグネシアなどに水を加えて混練し、鋳込み、養生、乾燥を経て成型体となる。

Fig. 1に成型体の外観を示す。Sample A, Sample B共に構成するMg(MgO)量は同程度であるが、Sample Bは著しく湾曲していることがわかる。

2.3 分析装置および測定条件

- (1) フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR): 日本分光(株)製Herschel FT/IR-610型
検出器: TGS検出器
- (2) 赤外顕微鏡: 日本分光(株)製Irron IRT-30型顕微赤外付属装置
検出器: MCT検出器, 測定視野: $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$
- (3) 顕微鏡用加熱装置: ジャパンハイテック(株)製LK-600FTIR型
試料加熱温度: $50\sim 600^\circ\text{C}$, 昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

水酸化物試薬粉末、および不定形耐火物粉末のIRスペクトルは、試料粉末を臭化カリウム(KBr)と混合して錠剤を成型し、FT-IRの試料室にセットして、TGS検出器を用いて測定した。

高温IRスペクトルの測定は、既報¹³⁾の装置を用いて行った。測定試料は、市販のKBr結晶粒(日本分光(株)製5~8mm角)をへき開面に沿って加工して、約 $4 \times 4 \times 1\ \text{mm}$ の結晶板を切り出し、この結晶板に試料の水酸化物試薬粉末、あるいは不定形耐火物粉末を載せ、加圧・成型して7mm ϕ 、厚さ0.5mm以下の錠剤とした。この方法で結晶板を加圧成型してもKBrはほとんど吸湿しないため、試料に起因するO-Hの吸収のみを観測することができる。成型した錠剤は、高温ステージのヒーターの上に載せ、顕微赤外付属装置にて測定を行った。試料はKBr錠剤内に不均一に分散しており、まず試料の無い、KBrだけの部分を測定して参照とし、次に適度な吸収を示す試料部分を測定して、試料のIR透過スペクトルを得た。赤外顕微鏡の測定視野は、 $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ と広くとり、顕微というよりは、むしろビームコンデンサーに近い視野を使ってエネルギーを確保し、少ない積算回数でS/Nの良いIRスペクトルが得られるようにした。積算回数は20回で、 $4\ \text{cm}^{-1}$ の分解では、一つのIRスペクトルが取り込まれるまでの時

Table 1. Chemical compositions of monolithic refractories (X-ray fluorescence spectrometry, converted into the oxide, mass%).

	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Fe_2O_3
Sample A	67.8	18.0	4.69	1.45	0.08
Sample B	77.1	18.1	3.81	0.35	0.05

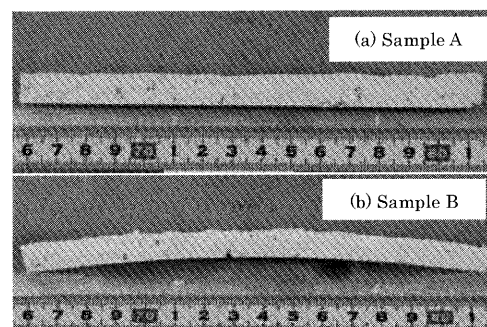


Fig. 1. Photographs of monolithic refractory sample A and sample B.

間は約20sであった。測定間隔は60sで、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ を考慮すると、IRスペクトルはほぼ 10°C 毎に測定していることになる。

高温IRの測定は、 600°C まで行ったが、今回測定した全ての試料において、 500°C 以上ではほとんどIRスペクトルに変化が見られなかった。

- (2) 熱重量測定装置: セイコーインスツルメンツ(株)製TG/DTA6300
昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 雰囲気: Arガス200mL/min

3. 実験結果と考察

3.1 水酸化物試薬の脱水挙動の解析

3.1.1 水酸化物試薬のIRスペクトル

Fig. 2に通常のKBr錠剤法(常温)で測定した水酸化物試薬のIRスペクトルを示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は $3643\ \text{cm}^{-1}$ 付近に、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は $3697\ \text{cm}^{-1}$ 付近にO-H伸縮振動のシャープな吸収ピークが観測される。一方、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は3600から $3000\ \text{cm}^{-1}$ に複数の吸収ピークが観測され、吸収強度も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と比べると、やや弱い。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ には、1500から $1400\ \text{cm}^{-1}$ にブロードなピークが観測されるが、これは水酸化物の塩基性が強いため、大気中の CO_2 を吸収して一部塩基性炭酸塩を形成しているものと思われる。塩基性の強い水酸化物は、このような経時変化が起こりやすいため、試薬についても予め経時変化を把握しておく必要がある。

水酸化物と比較するために、CaO、MgOもIRスペクトルの測定を行ったが、CaOは $3643\ \text{cm}^{-1}$ 付近にO-Hの吸収が観測され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とまったく同じスペクトルとなった。これは、CaOとKBrを混合・粉碎し、錠剤を成型する際に

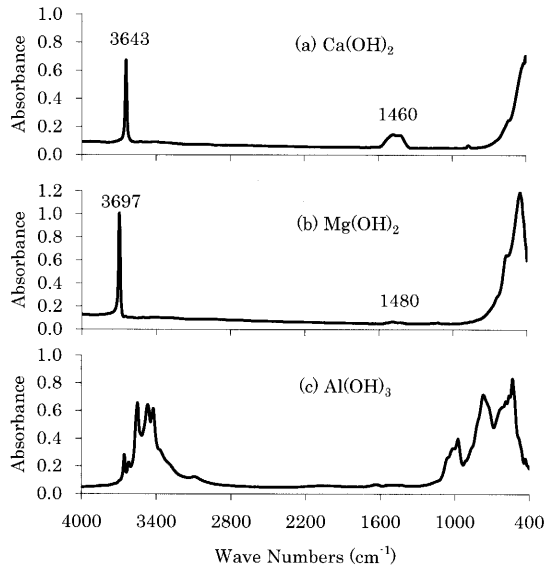


Fig. 2. IR spectra of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ (KBr pellet; each sample 0.5 mg/300 mg KBr).

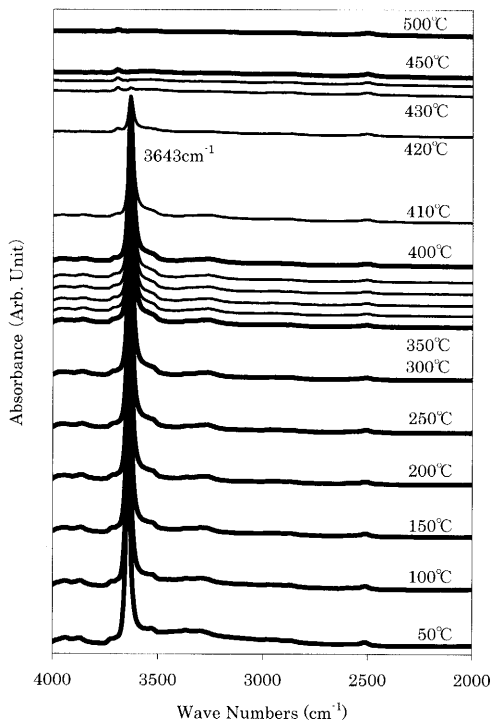


Fig. 3. High temperature IR spectra of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

CaO が水和して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成したと思われる。 MgO のIRスペクトルでは、O-Hの吸収は観測されず、 MgO は CaO に比べて水和する速度が遅いことが予想された。

3.1.2 水酸化物試薬の高温IRスペクトル

Fig. 3に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の高温IRスペクトルを示す。スペクトルは10°C間隔で測定しているが、スペクトルの変化が少ない温度領域は、50°C間隔でスペクトルを表示している。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ のO-H伸縮振動に起因する吸収ピークは、390°C付近から徐々に強度が低下し、430°Cでピークは観測されなくなる。

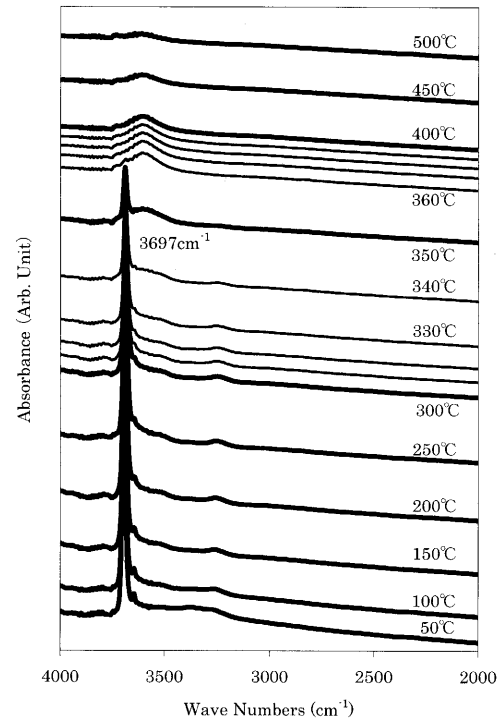


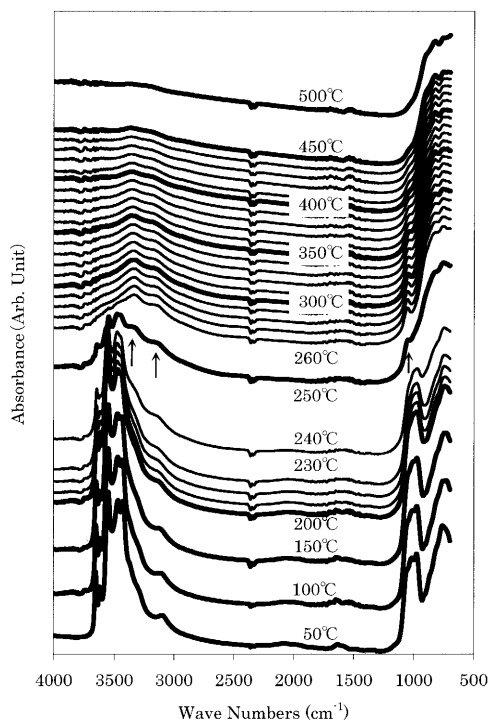
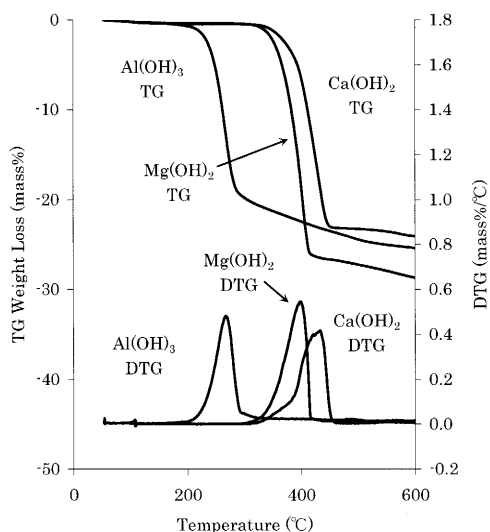
Fig. 4. High temperature IR spectra of $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Fig. 4に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の高温IRスペクトルを示す。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも低い300°C付近から脱水が始まり、360°Cで 3697 cm^{-1} の吸収ピークは観測されなくなる。ただし、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の場合は、 3697 cm^{-1} のピーク強度の減少に伴って、 3600 cm^{-1} 付近にブロードな吸収が観測される。この吸収は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水に伴って生成した H_2O が、試料に強く吸着しているものと考えられる。

Fig. 5に $\text{Al}(\text{OH})_3$ の高温IRスペクトルを示す。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の場合は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ よりもさらに低い230°C付近から脱水が始まる。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の場合脱水に伴って、 $3340, 3150, 1060\text{ cm}^{-1}$ 付近に新たな吸収ピークが観測される。この吸収は $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ に相当し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は一度脱水して $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ を形成し、さらに脱水が進んで Al_2O_3 (600°C程度では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)となる。このような構造変化の解析には、IRあるいはXRDのような構造解析手法が有効であり、加熱しながら測定できる高温IR法は、非常に効果的である。

3.1.3 水酸化物試薬のTG分析

Fig. 6に水酸化物試薬の重量減少(TG)曲線と重量減少の微分(DTG)曲線を示す。水酸化物試薬のTG曲線、DTG曲線の挙動は、重量変化の温度範囲は広いものの、傾向は高温IRの測定結果と良く一致している。すなわち、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は200°C付近から280°Cにかけて大きな重量減少がみられ、その後600°Cにかけて緩やかな重量減少が観測される。高温IRの測定結果より、200°Cから280°Cにかけての重量減少は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ から $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ の脱水、280°Cから600°Cにかけての重量減少は、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ から $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への脱水と考えられる。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は、330°Cから420°Cにかけて重

Fig. 5. High temperature IR spectra of $\text{Al}(\text{OH})_3$.Fig. 6. TG and DTG curves of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$.

量減少がみられ、 420°C 以上でもわずかに減少が続く。高温IRの結果より、 420°C 以上の温度での重量減少は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ より脱水した H_2O の一部が吸着し、それが徐々に脱離することを示していると考えられる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は3種類の水酸化物の中では最も脱水温度が高い。また 600°C 付近でわずかに重量減少がみられるが、これは塩基性炭酸塩の脱炭酸によるものと考えられる。以上のように、高温IR法と熱重量測定を組み合わせると、無機水酸化物の脱水挙動の解析に非常に有効である。

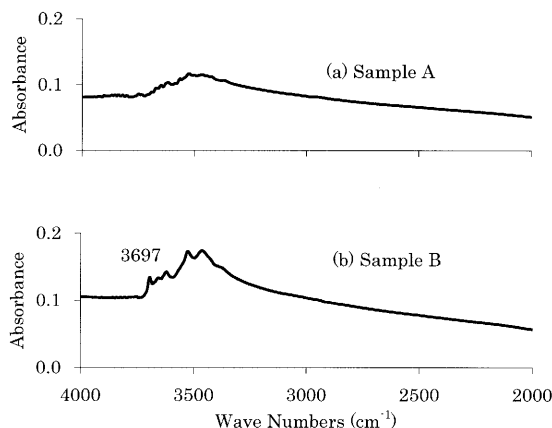


Fig. 7. IR Spectra of monolithic refractory sample A and sample B. (KBr Pellet; each sample 1.0 mg/300 mg KBr)

3.2 不定形耐火物の変形要因の解析

3.2.1 不定形耐火物のIRスペクトル

Fig. 7にKBr錠剤法(常温)で測定した不定形耐火物Sample AおよびBのIRスペクトルを示す。試料量はどちらも1.0mgに揃えてある。Sample AとBを比較すると、 3700 から 3300 cm^{-1} に複雑な吸収ピークが観測され、Sample Bの方が全体的な水酸基の吸収強度が強く、またピークも明瞭に確認される。Sample Bには、約 3697 cm^{-1} にもピークが観測され、ピークトップの波数は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と一致するが、複雑な水酸化物では、複数のO-H起因の吸収が観測されることもあり、ピークトップの波数だけで $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と推定するのは難しい。

3.2.2 不定形耐火物の高温IRスペクトル

Fig. 8にSample A, Fig. 9にSample Bの高温IRスペクトルを示す。Sample Aでは、 3700 から 3300 cm^{-1} のO-Hの吸収は、 200°C 付近から減少し始め、約 300°C でほとんど観測されなくなる。一方、Sample Bにおいては、 3700 から 3300 cm^{-1} の吸収ピークのほとんどは 200°C 付近から減少し始め、約 300°C でほとんど観測されなくなるが、 3697 cm^{-1} 付近のシャープな吸収は 300°C でも残存し、 320°C 程度から減少し始める。この吸収ピークの強度減少は、Fig. 6に示した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の高温IRスペクトルの挙動とよく一致する。従って、不定形耐火物Sample BのIRスペクトルで観測される約 3697 cm^{-1} の吸収は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の存在を示しているものと推定した。

3.2.3 IRスペクトルによる不定形耐火物中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の定量評価

高温IRスペクトルの解析により、不定形耐火物のIRスペクトルで観測された 3697 cm^{-1} の吸収が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のO-Hの吸収と推定されたことから、その定量評価を行った。異なる試料量の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 試薬をKBrと混合成型して錠剤を作り、IRスペクトルを測定して、 3697 cm^{-1} の吸収のピーク面積を求め、検量線を作成した。その結果、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の絶

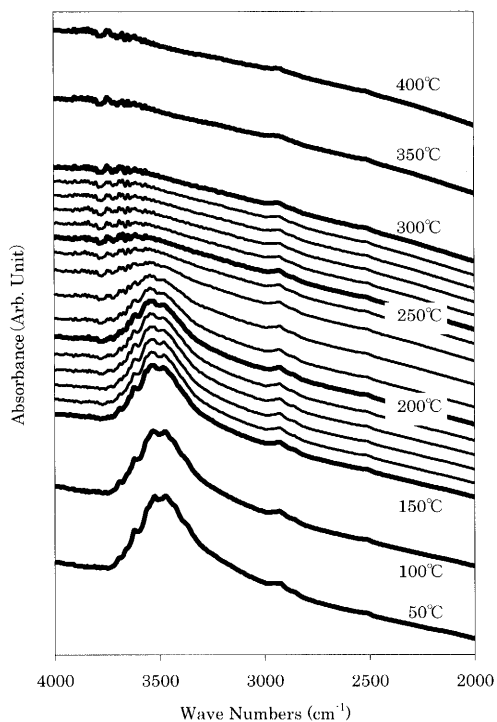


Fig. 8. High temperature IR spectra of monolithic refractory sample A.

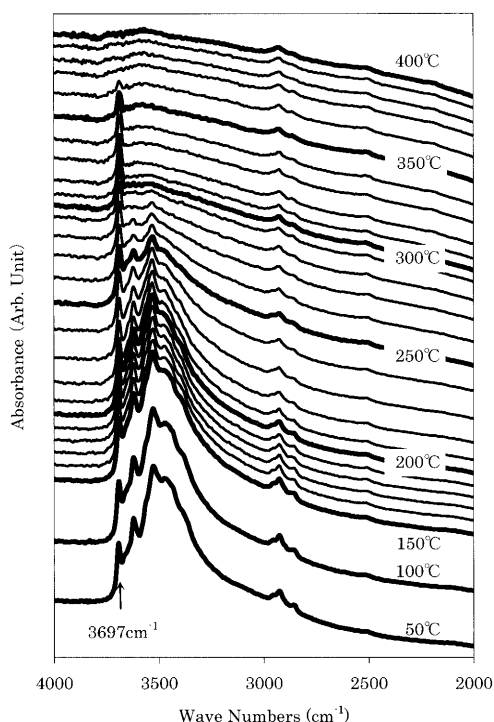


Fig. 9. High temperature IR spectra of monolithic refractory sample B.

対量として、0.001 mgまでピーク面積を求めることができ、検量線としてよい直線性が得られた。

次に、Sample Bの試料量1.0 mgのIRスペクトルから 3697 cm^{-1} の吸収のピーク面積を求め、検量線から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 濃度を計算した結果、Sample B中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 濃度は1.3 mass%と推定された。

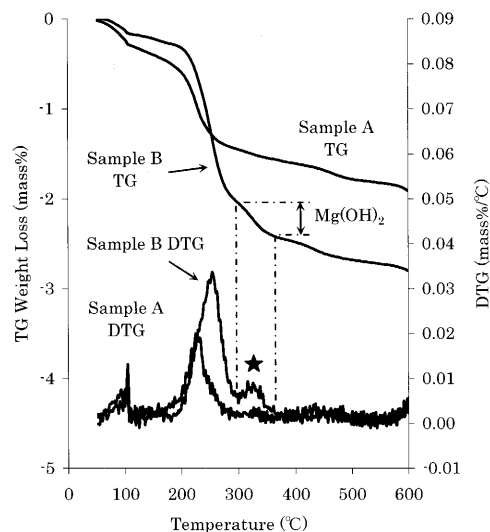


Fig. 10. TG and DTG curve of monolithic refractory sample A and sample B.

3・2・4 不定形耐火物のTG分析

Fig.10に不定形耐火物のTG/DTG曲線を示す。不定形耐火物のTG/DTG曲線では、100°C付近の付着水の重量減少以外に、200から300°C、Sample Bでは300から380°Cに重量減少が観測される。高温IRスペクトルより、Sample Bの300から380°Cに重量減少は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水に相当するものと推定される。その重量減少量(0.41 mass%)からSample B中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 濃度を算出すると、1.36 mass%となり、IRスペクトルから求めた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 濃度とよく一致した。なお、不定形耐火物のTG/DTG曲線で、200から300°Cに観測される重量減少は、Sample Bの方が大きく、またDTG曲線におけるピークトップの温度もわずかに異なっている。Fig. 7の不定形耐火物のIRスペクトルにおいて、Sample Bの方が全体的なO-Hの吸収強度が強いことは、TG曲線における200から300°C間の重量減少量の差を表しているものと考えられる。この温度領域で脱水するものとしては、試薬による検討から $\text{Al}(\text{OH})_3$ 由来と考えられるが、複合的な水酸化物が生成している可能性もあり、さらに検討が必要である。

4. 結言

CaO や MgO は、水和すると体積が2倍以上に膨張することから、酸化物材料成型体の変形や亀裂発生の要因となる。本報で検討した不定形耐火物は、原料に水を加えて混練して、成型するため、原料中に CaO が存在しても、速やかに水和すると考えられる。一方、 MgO の場合は水和速度が遅く、成型後に水和が起こるために、 CaO よりも成型体への影響が大きい。従って、不定形耐火物の変形要因として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の有無を判断することは、非常に重要である。

本報では、高温IR法を中心に、3種類の無機水酸化物の脱水挙動を解析し、さらに不定形耐火物中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の同定と定量評価を行った。その結果、同じ $\text{Mg}(\text{MgO})$ 量でありながら、変形が著しい不定形耐火物中に、1.3 mass%の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が存在することを確認した。この $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成が、不定形耐火物の変形の要因であると推定された。また、高温IR法による脱水挙動の解析結果は熱重量分析結果ともよく一致し、重量変化の要因解析に非常に有効であった。

IR法は、試料量が数mgとごくわずかで定性・定量分析が可能であり、測定も容易なこと、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に対しては、検出感度も高いことから、不定形耐火物評価技術として十分利用できるものと考えられる。

文 献

- 1) 吉本文平：鋳物工学，技報堂，東京，(1967)，196.
- 2) 耐火物工学の展開，耐火物技術協会編，東京，(1977)，187.
- 3) K.Sawano: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **7** (2002), 767.
- 4) 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).
- 5) K.Narita, T.Onoye and Z.Takata: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 1558.
- 6) M.Sasaki, A.Niida, T.Otsuki, K.Tsuchiya and Y.Nagao: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 641.
- 7) H.Matsunaga, M.Takagi and F.Kogiku: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 454.
- 8) H.Nagashima, S.Sato, M.Okano, T.Mochizuki, Y.Yoshioka and M.Tano: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 85.
- 9) 最新の鉄鋼状態分析，鎌田 仁編，アグネ，東京，(1979)，144.
- 10) 熱分析，神戸博太郎編，講談社，東京，(1991)，121.
- 11) セメント協会標準試験方法「遊離酸化カルシウムの定量方法 (JCAS I-01-1997)」，社団法人日本セメント協会，(1997).
- 12) 最新の鉄鋼状態分析，鎌田 仁編，アグネ，東京，(1979)，128.
- 13) Y.Fujioka, M.Nishifuji, K.Saito and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 507.
- 14) H.Yoshida: *Thermochim. Acta*, **267**, (1995), 239.
- 15) Y.Fujioka, M.Aimoto, K.Kanehashi, K.Saito and N.Tsutsumi: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 971.
- 16) Y.Fujioka and M.Nishifuji: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 662.