



九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1911101R

B L 番号：11

(様式第 5 号)

金属ケイ酸塩系スラグの構造解析および化学状態分析 The Analysis of Local Structures and Chemical States in the Metallic Silicate Based Slag Glasses

篠田弘造・助永壮平
Kozo Shinoda, Sohei Sukenaga

東北大学 多元物質科学研究所
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

鉄・非鉄製錬工程で不純物除去のために使用される複合酸化物系スラグには、一部酸化した金属が取り込まれる。高級鋼、特殊鋼製鋼スラグの多くに含まれる Cr や Fe は条件により化学状態（価数）が変わり、スラグ機能に影響を及ぼす。これまでに実施した CaO-SiO₂ 系に加えて本実験では MgO 共存が金属化学状態に及ぼす影響を調べることを目的とした。Fe K および Cr K 吸収端における蛍光収量 XAFS 測定、解析を通じて系内における MgO 存在の有無での比較から、Fe 酸化物、Cr 酸化物単独組成では各金属価数への MgO の影響はないが、共存系においては MgO の存在により金属の酸化促進、還元抑制方向への影響が確認された。

The metal making slag used for impurity removal in the ferrous and non-ferrous smelting process often has partially oxidized metals. In special steel making slags, the chemical state of Cr and Fe varies depending on the conditions such as slag composition and oxygen partial pressure. The variation of chemical state (valence) affects the function of the slags to remove impurities. In this experiment, the influence of MgO presence in the slag system on the metallic chemical state was investigated by using fluorescence yield XAFS measurements at Cr K and Fe K absorption edges and analysis of measured data. As a result, it was found that the oxidation and reduction of metals were respectively promoted and suppressed by the presence of MgO, while there was no effect of MgO on the metal valence in the slags with composition of Cr or Fe oxide alone.

2. 背景と目的

鉄・非鉄製錬工程で C や P などの不純物除去のために使用されるスラグは、CaO, SiO₂ 等を主成分とする熔融酸化物であるが、原料由来の不純物や除去した不純物のほかに一部酸化した金属も取り込まれている。特に製品の組成制御を厳密に行う必要のある高級鋼や特殊鋼製造工程では、Fe や Cr などの金属が周囲の環境条件に応じて複雑に化学状態（価数）を変化させ、それがスラグの性状に影響を及ぼす。たとえば Fe 価数のスラグ粘度への影響[1]、Cr 価数によるスラグ中への溶解損失量への影響[2,3]などがある。そのため、金属価数の把握とそのスラグ組成等の条件、スラグ物性との関係解明は極めて重要である。我々はこれまでに、CsO-SiO₂ 系に Fe 酸化物あるいは Cr 酸化物を含む比較的単純な組成の系について、その CaO/SiO₂ 比（塩基度）や熔融時の酸素分圧と金属価数の関係を、急冷固化ガラス試料の蛍光収量 XAFS 測定に基づく XANES スペクトルの解析を通じて調べる実験を進

めてきた。本実験では、組成をより実際のスラグに近い条件とするために、系内に MgO が存在するときの影響を調べることにした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

CaOとSiO₂粉末を塩基度（CaO/SiO₂ wt%比）0.6となるよう混合した上で、MgOが5 wt%、Fe₂O₃あるいはCr₂O₃がそれぞれ2 wt%となるように添加し、熔融温度1550°C、大気中で30分予備熔融してからArガス雰囲気中酸素分圧10⁻⁴ atmで4時間30分熔融後急冷して、ガラス状のスラグ試料を作製した。

XAFS測定実験は、SAGA-LS BL11において実施した。測定は蛍光収量モード、試料からの蛍光X線検出には7素子SDDを使用した。測定試料は、固化したガラス塊を割った数mmサイズの破片をそのままX線照射位置に設置した。

金属の化学状態は、Cr およびFe K吸収端でのXANESスペクトル形状を組成の異なる試料間で比較することにより行った。これまで様々な塩基度、熔融時酸素分圧で測定したXANESスペクトルデータから、FeおよびCrの各価数に対する参照スペクトルを得ており、それらを用いて測定試料中の金属価数存在比を見積もる。

4. 実験結果と考察

塩基度（CaO/SiO₂ wt%比）0.6のCaO-SiO₂系ガラスに対してFe K吸収端で測定したXANESスペクトルを、Fe酸化物のみを含むものを基準にCr酸化物共存、MgO共存、そしてそれら両方を共存する組成のスラグ試料間で比較した。Fig. 1に示すように、Fe酸化物のみ含む系にMgOを添加してもFe化学状態にはほとんど変化がない。Cr酸化物が共存する組成ではFeは大きく還元状態に変化することがわかっている[1]が、MgO添加によりその還元が抑制されたことを示している。

一方、Cr K吸収端において測定したXANESスペクトルをみると、Fig. 2に示すようにCr酸化物単独組成の試料におけるCr化学状態を基準としてFe酸化物添加では酸化状態になるが、MgO添加ではわずかに還元、Fe酸化物とMgOを共に含む組成では酸化が促進された。

これらの結果を総合的に考えると以下のような結論が得られる。すなわち、MgOを添加しない系において、FeとCrの間では前者は酸化剤として、後者は還元剤としてそれぞれ機能し、スラグ内に共存するときは互いの化学状態に影響を及ぼすが、MgOの添加はいずれの金属に対しても酸化促進あるいは還元抑制のはたらきを示す。

5. 今後の課題

本実験の結果から、スラグ中にMgOが存在することによって金属の化学状態が影響を受けることが明らかとなった。MgOは原料中にも含まれるが、溶解炉内壁の耐火レンガからの混入もあり、重要である。さらに、実際のスラグ中にはAl₂O₃なども含まれており、その金属化学状態への影響も調べる必要がある。

6. 参考文献

- [1] S. Sukenaga, T. Osugi, Y. Inatomi, N. Saito, K. Nakashima: J. MMIJ, **129** (2013), 203-207.
- [2] K. Morita, T. Shibuya, N. Sano: Tetsu to Hagane, **74** (1988), 632-639.
- [3] K. Morita, A. Inoue, N. Takayama, N. Sano: Tetsu to Hagane, **74** (1988), 999-1005.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

K. Shinoda, H. Hatakeda, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura, S. Suzuki: ISIJ International, **48** (2008), 1404-1408.

澤田啓二, 篠田弘造, 助永壮平, 鈴木茂: X線分析の進歩 **50** (2019), 249-260.

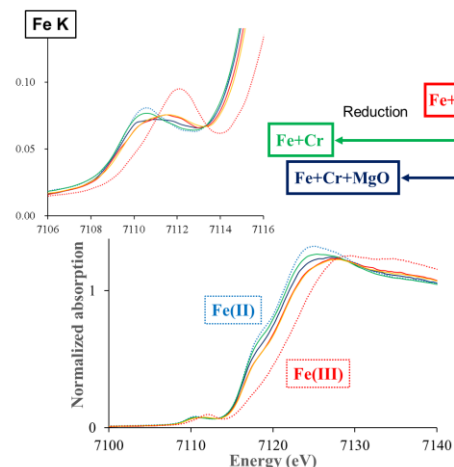


Fig. 1 Fe K吸収端における規格化 XANES スペクトル

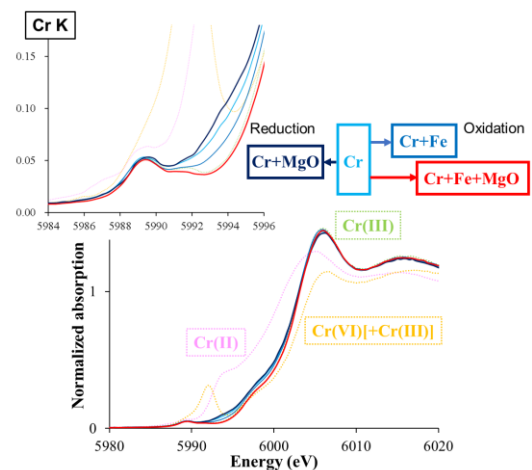


Fig. 2 Cr K吸収端における規格化 XANES スペクトル

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

特殊鋼製鋼スラグ、金属化学状態、X線吸収分光

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2020年 12月）