

(様式第5号)

特殊鋼製鋼スラグ中の MgO が金属化学状態に及ぼす影響の分析 The analysis of chemical states of metal elements in the steel making slags containing CaO, SiO₂ and MgO

篠田弘造¹、宇野澤大槻²、助永壮平²

Kozo SHINODA¹, Hiroki UNOZAWA², Sohei SUKENAGA²

¹東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター、²東北大学多元物質科学研究所

¹International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University,

²Institute 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）

熔融複合酸化物であるスラグは、金属製錬工程で熔融金属中の不純物除去に重要な役割を果たす。このとき、一部酸化して取り込まれる金属の環境条件に応じた化学状態（価数）変化がスラグ機能に影響を及ぼすと考えられる。本実験では基本組成に加えて、共存する MgO の存在が金属化学状態に及ぼす影響について調べることにした。2 mass% の Fe, Cr およびその両方を含む CaO-SiO₂ 系酸化物に 5 mass% の MgO を添加し、その熔融固化ガラス試料に対して Fe K および Cr K 吸収端における X 線吸収分光測定を行った。結果、MgO を添加したスラグ中では、Cr, Fe いずれに対しても酸化促進効果を示すが、Cr および Fe 相互の酸化還元作用の効果と比較するとその影響は小さいことが明らかとなった。

Slag as a molten complex oxide plays an important role in removing impurities from molten metals in the ferrous and non-ferrous metal smelting process. The metal is partly oxidized and incorporated into the slag, and its chemical state (valence) can be changed according to the environmental conditions. Such changes are considered to affect the function of slags. In this experiment, we investigate the effect of the presence of MgO on the metallic chemical state. X-ray absorption spectroscopy measurements at the Fe K and Cr K absorption edges were carried out on the glass samples solidified by adding 5 mass% MgO to CaO-SiO₂ oxides containing 2 mass% Fe, Cr, or both. As a result, it was found that the oxidation of both Fe and Cr in the MgO added slag was accelerated, but the effect was smaller than that of the mutual redox effect of Fe and Cr.

2. 背景と目的

鉄・非鉄製錬工程において、熔融金属中の不純物除去のために CaO, SiO₂ などを主成分とする熔融酸化物であるスラグが用いられる。スラグ中には、除去した不純物のほか一部酸化した金属も取り込まれる。複数の化学状態（価数）を取り得る Fe や Mn, Cr などはスラグ中の環境条件に応じて価数変化し、スラグ機能に影響を及ぼす[1-3]。従って、スラグ中における金属元素の価数存在比を定量し、系統的に整理することは重要である。我々はこれまでに、CaO-SiO₂-FeO_x、CaO-SiO₂-CrO_x、および CaO-SiO₂-FeO_x-CrO_x といった比較的単純な組成の熔融固化ガラス状模擬スラグ試料に対して実施した Fe K および Cr K 吸収端における XAFS 測定実験を通じ、XANES スペクトルの解析から Fe, Cr が

CaO/SiO₂ 組成比（塩基度）や熔融時の酸素分圧などの条件に応じてスラグ中で価数を変化させることを確認した。本実験では、意図的に添加あるいは耐火物からの混入が想定される MgO の存在下で、金属価数がどのような影響を受けるかを調べることにした。また前回の実験（課題番号 1911101R）において、熔融固化時に雰囲気ガスと接していたガラス表面と内部で金属価数分配比に違いが見られたので、本実験においてはガラス試料を微粒子状に粉碎、均一化した上で XAFS 測定を実施し、熔融状態から急冷・固化時の変化の影響を検証した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

CaOおよびSiO₂のmass%比（塩基度）がCaO/SiO₂ = 0.6となるように混合した酸化物粉末に、5 mass%のMgO粉末を加え、さらに2 mass%のFe₂O₃またはCr₂O₃をそれぞれ単独、もしくは両方加える。これをまず大気中1550°C30分の予備熔融後、粉碎した粉末を得る。これをさらに雰囲気炉を用いたArガス雰囲気中（酸素分圧10⁻⁴ atm）、1550°Cで4時間30分熔融して、銅板上に置き急冷固化させ、ガラス状試料を得る。

XAFS測定実験は、SAGA-LS BL11において7素子SDDを使用した蛍光収量モードで実施した。スラグ試料は、ガラス塊の粉碎粉末をポリエチレン袋に密封した状態で測定に供した。Fe KおよびCr K吸収端近傍におけるXAFSスペクトルを規格化して得られる吸収端近傍領域のXANESスペクトルに対し、過去に様々な条件で作製したスラグ試料の測定結果から得られた各価数の金属に対する参照スペクトルを用いて、スラグ中FeあるいはCrの価数存在比を定量する。一例として、CaO-SiO₂-MgO-CrO_x試料のCr K XANESスペクトルからのCr価数存在比決定についてFig. 1に示す。この例では、Cr(II) : Cr(III) = 0.20 : 0.80と求められた。

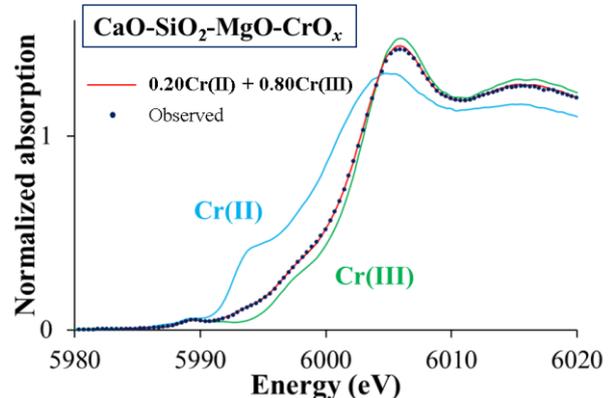


Fig. 1 Cr K XANES スペクトルを用いた Cr 価数分配比決定

4. 実験結果と考察

これまでに実施した MgO を含まないスラグ試料に対する同様の実験および解析から求められた金属価数分配比とあわせて、本実験で求められた MgO 添加試料の金属価数分配比を、Fe および Cr に対してそれぞれ Table 1 および 2 にそれぞれ示す。CaO-SiO₂-FeO_x および CaO-SiO₂-CrO_x 試料中の Fe(II) : Fe(III) および Cr(II) : Cr(III) 分配比を各金属化学状態の基準とし、それら基準試料に各々 CrO_x および FeO_x を加えた場合、Fe はより還元状態となり、逆に Cr はより酸化状態となっている。すなわち、スラグ中の Cr は Fe の還元剤、逆に Fe は Cr の酸化剤として相互に影響を及ぼすことがわかる。一方、FeO_x 系基準スラグに添加された MgO は酸化剤としてはたらし、Fe(III) 分配比が大きくなる。FeO_x と CrO_x 双方を含むスラグにおいても MgO は Fe の酸化を促進しており、この MgO による Fe 酸化促進効果は CrO_x 存在の有無にかかわらず MgO は Fe 酸化を促進し、また CrO_x による Fe の還元促進効果も MgO 添加の有無によらない。これに対して、CrO_x 系スラグに MgO を添加する場合は、FeO_x 共存がなければ Cr の還元を促進するが、FeO_x が共存するときには逆に Cr はより酸化状態となる。これは一見、FeO_x 共存条件により添加された MgO の Cr 価数への影響のしかたが異なっているようにもみえるが、MgO 添加による還元促進効果よりも FeO_x 添加による酸化促進効果のほうが大きいと考えれば矛盾なく説明できる。

Table 1 スラグ組成と Fe 価数存在比の関係

	Fe(II)	Fe(III)
CaO-SiO ₂ -FeO _x	0.71	0.29
CaO-SiO ₂ -FeO _x -CrO _x	0.91	0.09
CaO-SiO ₂ -MgO-FeO _x	0.68	0.32
CaO-SiO ₂ -MgO-FeO _x -CrO _x	0.84	0.16

Table 2 スラグ組成と Cr 価数存在比の関係

	Cr(II)	Cr(III)
CaO-SiO ₂ -CrO _x	0.13	0.87
CaO-SiO ₂ -CrO _x -FeO _x	0.08	0.92
CaO-SiO ₂ -MgO-CrO _x	0.20	0.80
CaO-SiO ₂ -MgO-CrO _x -FeO _x	0.00	1.00

本実験を含め、過去の同様の実験においても、実際に高温で熔融している状態のまま直接蛍光収量 XAFS 測定を実施し、解析することが望ましいが、熔融状態から急冷することによって高温熔融状態における構造と金属化学状態を保持したままガラス化していると仮定している。しかしながら、熔融状態の試料を炉から取出して急冷するとき、短時間ではあるが高温で大気に接触するので、得られたガラス固体においても表面と内部で金属化学状態が異なり、表面で相対的に酸化状態となっていることを示す結果が得られている。そこで本実験においては、塊状試料そのままではなく粉末状に粉碎して均一化した上で実験に供した。Fig. 1 に示した Cr K XANES スペクトルは、CaO-SiO₂-MgO-CrO_x 試料の均一化粉末に対して本実験で測定したものであるが、粉碎前の塊状試料に対して、粉碎せずにそのまま雰囲気ガスに接している表側（表面）、そしてその裏側

（内部）を測定したデータを粉末試料に対するデータとあわせて Fig. 2 に示す。(a)表側は炉から取出し冷却するまでの短時間、大気に曝されたことにより、一部 Cr(VI)まで酸化されていることがわかる。(b)裏側は、大部分が Cr(III)で一部 Cr(II)を含む。(c)均一化した粉末試料のスペクトルに近い形状であるが、Cr(II)存在比は 0.14 と、粉末の 0.20 より 30%ほど低い値となった。表側同様の理由のほか、熔融時に雰囲気ガスと接している表面と内部とのあいだでの対流が十分でなかった可能性もある。本実験で測定に供したスラグ試料の組成では、Cr K 吸収端近傍のエネルギー領域での X 線浸入深さが極めて浅く、極表面の価数情報に限定されていると考えられるので、均一平均化学状態と比較して表面の酸化状態、裏面のわずかな酸化状態は内部の化学状態を代表していない可能性があり、急冷固化した試料を用いて熔融状態での金属化学状態を正確に分析するためには、ガラス塊のままではなく、粉碎して均一化した粉末状にすることが必要と確認された。

5. 今後の課題

Fe および Cr 酸化物を含むスラグ中に MgO が存在することによって、金属の化学状態に対し Fe には酸化状態、Cr には還元状態を促進する作用があることが明らかとなった。さらに、実際のスラグ中に含まれる Al₂O₃ などの金属化学状態への影響も調べるなど、より実際の製錬工程中における環境に近いスラグの構造、化学状態を把握するための展開が期待される。従来の熱力学的アプローチでは対応困難な多元系スラグ中の金属化学状態を直接観測できる X 線吸収分光法は有用である。

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.

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）

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。

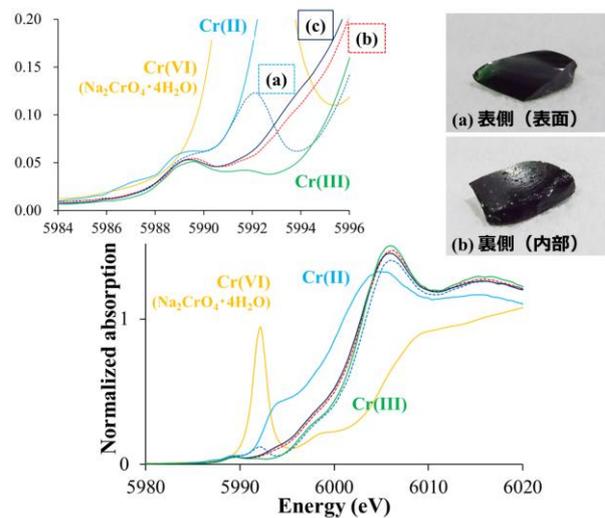


Fig. 2 CaO-SiO₂-MgO-CrO_x スラグのガラス塊状試料表面(a)、裏面(b)および均一化粉碎粉末(c)の Cr K XANES スペクトル

