

(様式第5号)

ガラス状模擬特殊鋼製鋼スラグ試料の熔融状態再現性検証 Verification of Reproducibility of Melting Structure in Glassy Simulated Special Steel Slag Samples

篠田弘造¹、高橋一誠²、助永壮平²
Kozo SHINODA¹, Issei TAKAHASHI², 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。XANES スペクトルから金属価数を求められるが、実際の製錬工程では熔融酸化物（スラグ）と熔融金属が接している状態にあり、測定結果が実際の工程中での化学状態を正しく反映しているかが懸念された。本実験では CaO-SiO₂-MgO ベース組成に 2 mass%の Fe₂O₃ を加えた熔融固化ガラス試料に対して Fe 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.

2. 背景と目的

金属製錬工程において熔融状態にある金属中の不純物除去のために用いられるスラグは、CaO, SiO₂などを主成分とする熔融酸化物である。スラグの不純物除去機能は、その流動性が深く関わっており、熔融金属から除去された不純物のほかに取り込まれた酸化金属は、その価数に対応してスラグ中の酸化物ネットワークに入って流動性に影響を及ぼす [1-3]。従って、スラグ中に含まれ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 と SiO₂を主成分とし、FeO_x と CrO_xを含む比較的単純な組成の模擬スラグ試料を対象に、熔融状態を保持したまま固化させたガラス状試料の 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）や熔融時の雰囲気ガス条件に応じて異なる酸素分圧条件によりスラグ中で価数を変化させることを確認した。さらに、意図的に添加あるいは耐火物からの混入を想定した MgO 添加によっても、金属価数が影響を受けることも示された。

しかし、測定に用いる急冷固化したガラス状試料では、熔融炉に流通する雰囲気ガスの種類により試料中の酸素分圧を設定しているが、実際には熔融状態の酸化物中の酸素分圧は接触する熔融金属の

影響を受けている。そこで本実験では、Fe りつぼを使用して酸化物試料を溶融することにより、実際の工程中の条件に近い試料を作製し、これまでに得られた金属化学状態と比較することを試みた。

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を加える。これをまず大気中1550°C30分の予備溶融後、粉碎した粉末を得る。これをさらに雰囲気炉を用いて1% H₂-Ar混合ガス雰囲気中、1380°Cで3時間溶融して、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。測定試料は、ガラス塊を粉碎した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との比較により、試料中Feの化学状態を評価する。

4. 実験結果と考察

Fig. 1 に、今回の実験で得られた試料（Fe りつぼを用いて溶融したもの、CSM0.6-F (using Fe-crucible)）と、同じ組成でPt りつぼを用い、Ar ガス雰囲気中 1550°Cで4時間30分溶融した後に急冷固化したガラス試料（CSM-0.6F）のFe K 端 XANES スペクトルを、Fe(II)およびFe(III)の参照スペクトルとあわせて示す。

Fe りつぼを用いず Ar ガス雰囲気下で溶融した試料では、Fe(II)、Fe(III)参照スペクトルを用いたプロファイルフィッティングにより、Fe(II) : Fe(III) = 0.68 : 0.32 と、およそ3分の2が Fe(II)として存在するという結果を得ている。一方、今回 Fe りつぼを用いて作製した試料では、ほぼすべて Fe(II)として存在することが示されている。また、多元系物質の熱力学的平衡状態予測ソフトウェア、FactSageを用い、熱力学パラメータを入力して計算すると、詳細を検討する余地は残されているものの、比較的低酸素分圧環境下ではFe(II)存在比が高いことが予想される結果を得ている。

低酸素分圧の雰囲気ガス環境下では、ガラス試料内部の酸素分圧とそれに対応した Fe 化学状態が平衡に未到達である可能性が考えられる。ただし、Fe りつぼを用いた溶融では、その酸化を抑制するために 1% H₂ 混合ガスを用いており、高還元性の雰囲気となっているので、その影響で試料中の Fe が還元状態になっているとも考えられる。また、XANES スペクトルの形状をみると、Fe(II)参照スペクトルと完全には一致しておらず、Fe(III)参照スペクトルとの等吸収点とも吸光度のわずかなずれが生じている。Fe りつぼを使用する場合、その融点を考慮すると従来の溶融温度条件（1550°C）設定が難しく、それより低温での溶融とならざるを得ないことから、溶融状態の構造およびガラス化したときの構造にわずかな違いがある可能性もある。理論計算による検証も含め、今後さらなる検討が必要である。

5. 今後の課題

金属製錬プロセスにおけるスラグの構造や化学状態を評価、分析するために X 線吸収分光を利用する際には、試料中の金属化学状態、すなわち異なる価数の存在比を XANES スペクトルから定量することは、解析プロセスとしては容易かつ正確であるが、実プロセス中における環境や存在状態を完全に再現して試料を作製することは極めて困難である。

今後も試料作製条件を実工程における環境に対応するよう最適化するための検討を重ねる必要がある。また、熱力学的平衡状態の計算ソフトウェアを活用して、実験と計算から得られる結果を比較し考察することにより、スラグ中における各元素の振る舞いや役割、物性との関係などをより詳細に把握し、工程条件の最適化に有用な知見が得られると期待する。

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.

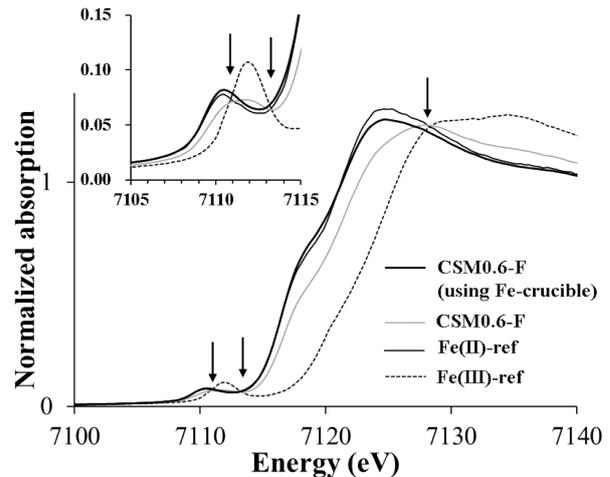


Fig. 1 Fe K 規格化 XANES スペクトル

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。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2022年11月）