

製鋼スラグに含まれる Mg 種の XAFS による状態分析

XAFS study on Mg species contained in steelmaking slag

一國 伸之^a, 佐々木 拓朗^a, 小川 雅裕^b, 原 孝佳^a, 島津 省吾^a
 Nobuyuki Ichikuni^a, Takuro Sasaki^a, Masahiro Ogawa^b, Takayoshi Hara^b, Shogo Shimazu^b

^a千葉大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, Chiba University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

製鋼スラグ中のフリーMgO (f-MgO) の状態分析を行うため、エージング処理を施した製鋼スラグ試料の Mg K-edge XAFS を測定した。Mg 種は主として f-MgO ではなくケイ酸塩もしくは Mg(OH)₂ の状態にあることが示唆されたが、強制エージングを行うことで残存している f-MgO から Mg(OH)₂ への反応が進行し、Mg(OH)₂ が主成分となることがわかった。化学種の変化が試料全体に及んでいるのか、表面だけの状態変化なのかについては不明である。

Mg K-edge XAFS measurements were carried out to analyze a free MgO (f-MgO) contained in steelmaking slag. XANES analysis revealed that Mg species are mainly consisted from silicate or Mg(OH)₂ rather than f-MgO. Remained f-MgO species seemed to be converted into Mg(OH)₂ by the force aging treatment. It is still unclear whether the inner part f-MgO converted into Mg(OH)₂ or not.

Keywords: steelmaking slag, Mg K-edge XAFS, MgO, Mg(OH)₂

背景と研究目的: 製鋼時に排出されるスラグの大半は道路路盤材などに有効利用されているが、経年変化などに対する強度特性を高める必要があり、このためにも共存物質の分析が欠かせない[1]。製鋼時には MgO が添加されているが、この Mg 種が製鋼スラグ中には複合酸化物を形成していないフリーMgO (f-MgO) として析出することが知られている。これが水和して Mg(OH)₂ へと変化すると体積が 2 倍以上に膨張する可能性があり、路盤材への応用に際しては f-MgO の状態分析による特性評価が不可欠であり、NMR による研究なども進められている[2]。

本研究では、組成の異なる 2 種類の製鋼スラグにエージング処理を施すことで生じた Mg 種の状態分析を目指し、Mg K-edge XAFS を測定した。

実験: 測定製鋼スラグ試料はMg酸化物、Ca酸化物、Si酸化物、Fe種、Al酸化物を主成分とする以下の4種類である。組成はそれぞれの安定酸化物の状態に換算した値である。

- (1) S1: Ca 37 wt%, Mg 10 wt%, Si 26 wt%, T-Fe 6.4 wt%, Al 14 wt%。通常のエージング処理。
- (2) S2: Ca 37 wt%, Mg 10 wt%, Si 27 wt%, T-Fe 5.4 wt%, Al 14 wt%。強制エージング処理。
- (3) D1: Ca 34 wt%, Mg 8.6 wt%, Si 18 wt%,

T-Fe 13 wt%, Al 12 wt%。通常のエージング処理。

(4) D2: Ca 34 wt%, Mg 8.7 wt%, Si 18 wt%, T-Fe 12 wt%, Al 12 wt%。強制エージング処理。

また、参照試料としてMgO, Mg(OH)₂, MgSO₄を特に前処理はせずそのまま測定に用いた。

Mg K-edge XAFSは立命館大学SRセンターBL-10にて真空下で測定した。分光結晶にはBeryl(10-10)を用い、測定はSDDによる蛍光法(PFY)および試料電流による全電子収量法(TEY)の両方で行った。

結果および考察: Fig. 1, 2 に Mg K-edge XANES 測定の結果を示す。Fig. 1 が SDD を用いた蛍光法の結果で、Fig. 2 が電子収量の結果である。

PFY のデータは自己吸収の影響が見られ、定量的な議論ができないが、S1, S2, D1, D2 のいずれの試料も MgO としてではなく Mg(OH)₂ に似ており、試料全体が水和により水酸化物を形成していることが示唆される。特に、S1, S2 と D1, D2 でやや形状が異なっているようではあるが、S1 と S2, また D1 と D2 での差異は認められず、通常のエージング処理でも強制エージング処理でも Mg 種は同様の状態にあることが示唆される。

TEY モードによるデータを見ると、その傾向は概ね PFY での議論と同様であるが、1317 eV 付近の形状が S1→S2 および D1→D2 で減少し、より Mg(OH)₂ に似て来ていることがわかる。これより、S1 および D1 試料では MgO と Mg(OH)₂ が混在していたものが、強制エージング処理により f-MgO が減少し、Mg(OH)₂ が増えたものと考えられる。しかしながら電子収量法は、表面敏感であり、試料全体が状態変化を起こしたのではなく、表面だけがこのような状態変化を起こした可能性も否めない。PFY では自己吸収によりスペクトル形状がなまっており、詳細な議論は難しい。

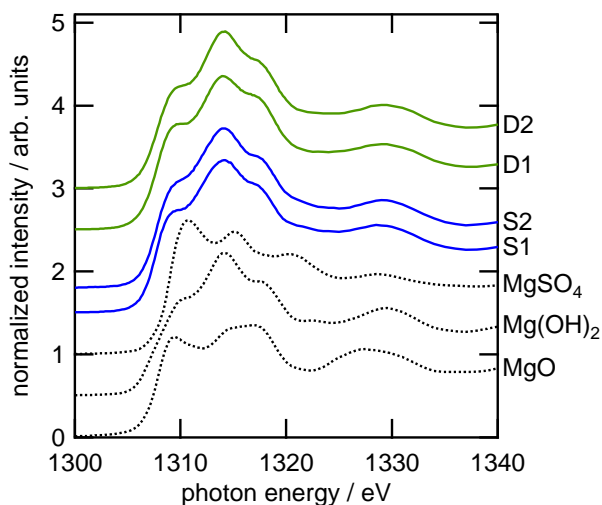


Fig. 1. Mg K-edge XANES spectra in PFY mode.

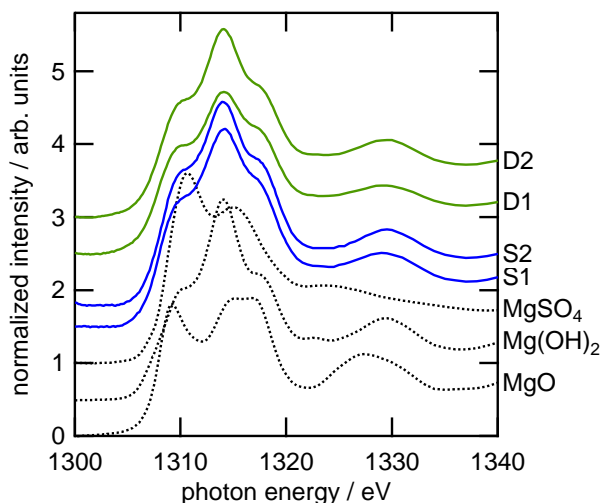


Fig. 2. Mg K-edge XANES spectra in TEY mode.

一方、スラグ中には Si 成分も多く含まれていることから、MgO、Mg(OH)₂ 以外にもケイ酸塩の形に変化している可能性は否定できない。ケイ酸塩の場合、Mg K-edge XANES プロファイルは Fig. 3 に示すように、Mg(OH)₂ に類似したものも存在しており、これらの区別

は難しい。S1, D1 のサンプルについては先に Mg(OH)₂ が主成分であると議論したが、主成分はケイ酸塩で、わずかに存在している f-MgO がその後の強制エージングで減少し、Mg(OH)₂ へと変化したと考える方が自然かもしれない。

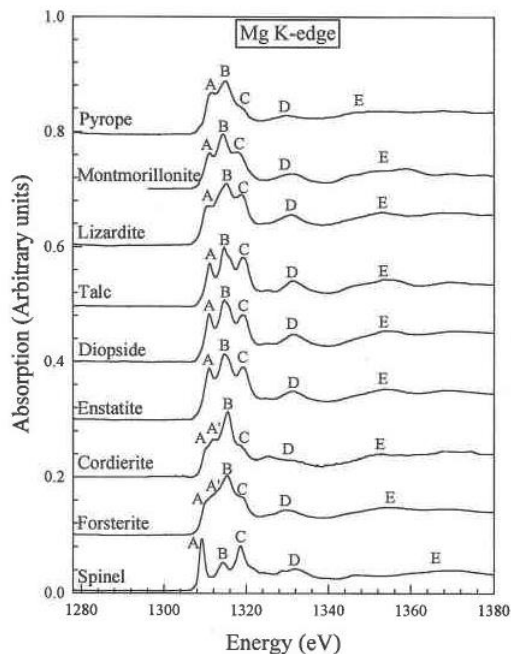


Fig. 3. Mg K-edge XANES spectra for various silicate minerals [3].

いずれの場合でも、強制エージングによる Mg(OH)₂ 種の増加は示唆される。ただし、その部位が表面固有なのか試料全体に及んでいるのかは不明である。今回の測定では、通常エージングの状態については結論が得られなかった。今後、エージング処理の時間、ならびに粉碎処理なども含め、新たに試料の準備により、f-MgO の組成を含めた詳細な状態分析が可能になると考えられる。

文献

- [1] 2013 年版鉄鋼スラグ年鑑
- [2] 金橋康二, 相本道宏, 鉄と鋼, 99 (2013) 543
- [3] D. Li, M. Peng, T. Murata, *Can. Mineralogist*, 37 (1999) 199.