

R1547

製鋼スラグ中の Mg 種の XAFS によるスペシエーション分析

Speciation of Mg species in the steelmaking slag by using XAFS

一國 伸之^a, 佐々木 拓朗^a, 柳ヶ瀬 史崇^a, 光原 圭^b, 原 孝佳^a, 島津 省吾^a
 Nobuyuki Ichikuni^a, Takuro Sasaki^a, Fumitaka Yanagase^a, Kei Mitsuhara^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

製鋼スラグ中に含まれる Mg 種のスペシエーション分析を行い、製鋼スラグへのエージング処理による化学種の変化について Mg K-edge XAFS から検討した。

分光結晶に KTP を用いることで、Beryl 分光結晶よりも高分解能な Mg K-edge XAFS が得られ、PFY によるデータに基づいて分析した。その結果、スラグ中に存在している MgO は、強制エージングにより Mg(OH)₂ もしくは他の複合酸化物へと変化していることがわかった。

Speciation of Mg species in the steelmaking slag was carried out by using Mg K-edge XAFS measurements to evaluate the force-aging treatment. The higher energy resolution XAFS spectra were obtained by using KTP as a monochromator crystal instead of using Beryl. PFY data analysis revealed that MgO species in the slag was converted into Mg(OH)₂ or other mixed oxide materials by the force-aging treatment.

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には、炉材保護のために投入された MgO が共存しており、フリーMgO (f-MgO) として析出する可能性が指摘されている。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、製鋼スラグの道路路盤材などへの有効利用に対し、経年変化などに対する強度特性の上からも好ましくない。このためにも製鋼スラグの共存物質の分析が欠かせない[1]。

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。昨年度課題 (R1435) では Beryl を分光結晶として測定したが、分解能にも問題があり、蛍光法でのデータ解析が難しく、全電子収量法でのデータ解析となっていた。今回は、分光結晶に KTP を使い、これによるデータの比較とスペシエーション分析を試みた。

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, Merwinite, Mg-Fe-O複合酸化物を特に前処理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 KTP(011)および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) の両方で行っているが、基本的にはPFYのデータを解析した。

結果および考察: Fig. 1 に標準試料となる Mg(OH)₂ の Mg K-edge XANES の結果を示す。分光結晶に Beryl を用いた時と比較して、KTP を用いることで、PFY データでも 1310, 1318 eV 付近の微細構造が明確になっており、高分解能でスペクトルが得られることがわかった。ただし、Beryl の TEY よりも 1314 eV の強度

が減少していることから、自己吸収の影響はゼロではないことがうかがえる。

Fig. 2 に S1, S2 の PFY, Fig. 3 に D1, D2 の PFY の Mg K-edge XANES を示す。いずれの試料も MgO 単独ではなく Mg(OH)₂ への類似性も見て取れるが、少なくとも通常のエージング処理試料 (S1, D1) には MgO の寄与が認められる。R1435 課題での Beryl 分光結晶を用いた TEY のデータによれば、S1, D1 ともに MgO の寄与は非常に少ないという結論に至ったが、今回のデータとの比較から、表面では MgO がほとんど存在しないが、スラグ試料全体では MgO がある程度存在していると考えられる。

ここで、それぞれの試料を MgO, Mg(OH)₂, Merwinite, Mg-Fe-O 複合酸化物の線形結合で再現を試みたところ、Table 1 のような結果となった。

Table 1 Composition of the samples determined from Mg K-edge XANES analysis

	MgO	Mg(OH) ₂	Merwinite	Mg-Fe-O
S1	0.50	0.13	0.32	0.06
S2	0.28	0.19	0.34	0.19
D1	0.15	0.20	0.23	0.38
D2	0.00	0.19	0.36	0.45

Fitting range: 1290-1340 eV

このことより、MgO の量は S1→S2 および D1→D2 で減少していることがわかる。すなわち強制エージングにより、製鋼スラグ中の MgO が減少し、Mg(OH)₂ が増えたのではないかと期待された。しかしながら、S1→S2 においては Mg(OH)₂ は、わずかながら増加しており、この仮説は成り立つが、D1→D2 においては Mg(OH)₂ 量は変化しておらず、Merwinite や Mg-Fe-O 複合酸化物へと転換されたことが示唆される。いずれの場合でも、f-MgO が残存した試料においては、強制エージングによりその化学種が Mg(OH)₂ もしくは他の複合酸化物種へと転換されることがわかった。

論文・学会等発表

[1] 一國伸之, 佐々木拓朗, 柳ヶ瀬史崇, 光原圭, 原孝佳, 島津省吾, 日本鉄鋼協会第 171 回春季講演大会 研究会 II 「鉄鋼スラグ中フリーMgO 分析法の開発と標準化」中間報告会 (東京), 2016.3.23.

文献

[1] 2013 年版鉄鋼スラグ年鑑

謝辞

Mg-Fe-O 複合酸化物は東京都市大学の江場准教授にご提供いただいた。

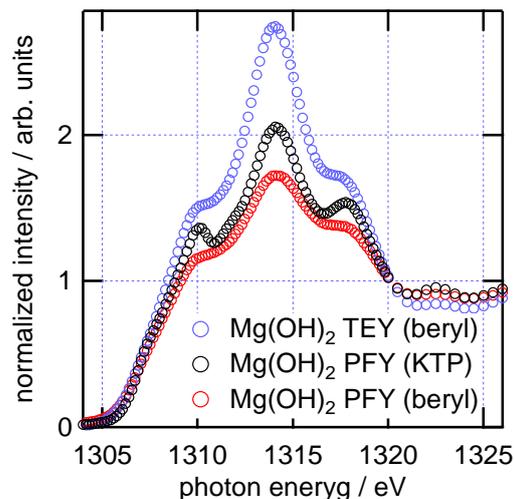


Fig. 1. Mg K-edge XANES spectra for Mg(OH)₂.

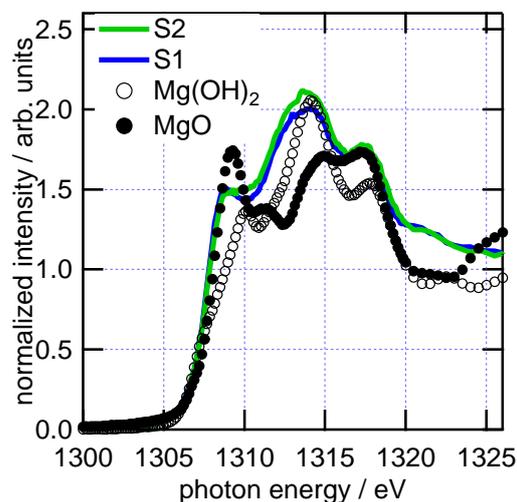


Fig. 2. Mg K-edge XANES spectra in PFY mode for S1, S2 and reference compounds.

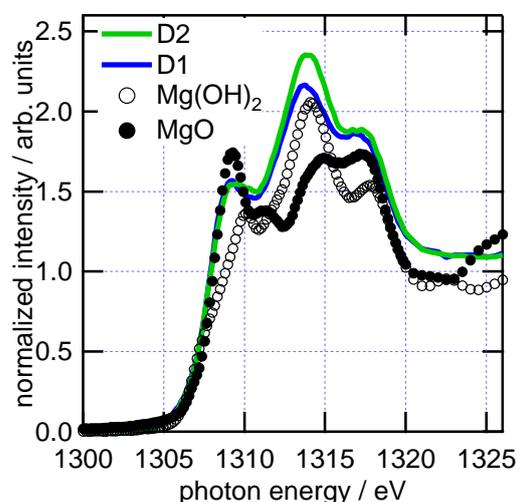


Fig. 3. Mg K-edge XANES spectra in PFY mode for D1, D2 and reference compounds.