

X線分析の進歩 第41集 (2010) 抜刷
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, 41 (2010)

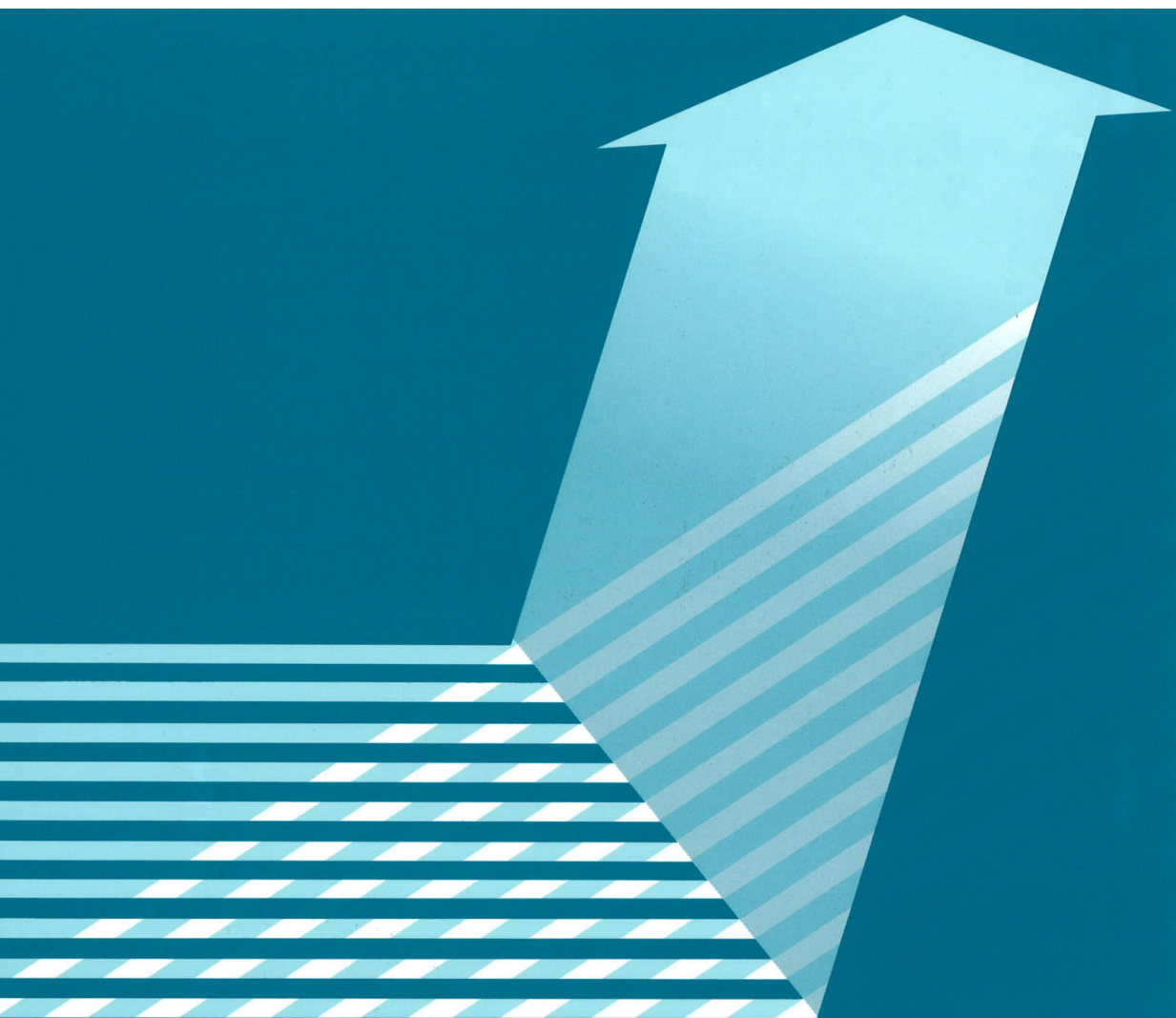
アグネ技術センター
ISSN 0911-7806

蛍光 X 線スペクトルのケミカルシフトを用いた 鉄鋼スラグ中 Al の化学状態分析

山本知央, 宮内宏哉, 山本 孝, 河合 潤

Chemical State Analysis of Al Contained in Iron and Steel Slag Using Chemical Shift of X-Ray Fluorescence Spectra

Tomohiro YAMAMOTO, Hiroya MIYAUCHI, Takashi YAMAMOTO and Jun KAWAI



蛍光 X 線スペクトルのケミカルシフトを用いた 鉄鋼スラグ中 Al の化学状態分析

山本知央, 宮内宏哉, 山本 孝, 河合 潤

Chemical State Analysis of Al Contained in Iron and Steel Slag Using Chemical Shift of X-Ray Fluorescence Spectra

Tomohiro YAMAMOTO, Hiroya MIYAUCHI, Takashi YAMAMOTO and Jun KAWAI

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received 13 January 2010, Revised 12 February 2010, Accepted 12 February 2010)

In order to analyze chemical state of aluminum in iron and steel slag, aluminum contained in slag is analyzed by X-ray spectrometry after the measurement of correlation between chemical shift of Al K α lines and effective charges. We use blast furnace slag and steelmaking slag including approximately from 14 to 31 mass percent of aluminum as slag samples. Aluminum compounds, whose coordination numbers are known, are investigated with correlation between coordination number and chemical shift by X-ray fluorescence spectrometry before the measurement of slag samples. As a result of this study it can be concluded that aluminum contained in each of slag samples are 4-coordinated.

[Key words] Slag, X-ray, Coordination number, Aluminum

鉄鋼スラグに含まれるアルミニウムの化学状態を分析することを目的とし, X 線分光法を用いて, Al K α 線のケミカルシフトと配位数との相関からスラグ中に含まれるアルミニウムの化学状態分析を行った. スラグ試料としては, アルミニウムを約 14 ~ 31[mass%] 含む高炉スラグ及び製鋼スラグを用いた. また, 実際にスラグ試料を測定する前に, 配位数の既知であるアルミニウム化合物について蛍光 X 線分光法により, 配位数とケミカルシフトとの相関を確認した. これらの結果, 本研究で用いたスラグ試料に含まれるアルミニウムはいずれも 4 配位型 (AlO₄ 型) の構造であることが結論された.

[キーワード] スラグ, X 線, 配位数, アルミニウム

1. はじめに

現在, 鉄鋼製造において日本国内で年間 3600 万トンもの鉄鋼スラグが副産物として生成され

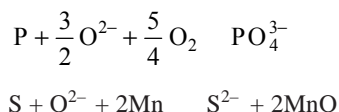
ている. そのため, 鉄鋼スラグの有効利用に關する様々な研究が行われている. 鉄鋼スラグは, 製鋼における様々な過程で生成され, その主成分は CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO である.

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 京都市左京区吉田本町 〒606-8501

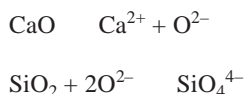
鉄鋼スラグのうち製鉄過程で生成される高炉スラグは、水と反応して硬化する性質を有することから、セメントやコンクリートの原料としての再利用が積極的に進められている。また、高炉スラグは冷却プロセスの違いにより水砕（急冷）スラグと徐冷スラグとに大別され、冷却条件等によって、同一成分でもその化学構造には差異があると推測されている¹⁾。また、スラグに含有されるアルミニウムがコンクリート中のアルカリと反応してコンクリートを膨張させ、その物性に影響を及ぼすことが懸念されている²⁾。従って、スラグを成分のみによって評価するだけでなく、化学状態の観点から評価する方法も必要となる。

また、近年、製鋼過程で生成される製鋼スラグは、鉄、リン、珪素を含み、水質改善のための栄養添加剤として優れており、海洋環境の保全利用が有効であると考えられている³⁾。さらに、製鋼スラグを海洋に利用することで、光合成藻類等の CO₂ 固定能が高い生物を育成することが可能であるとの報告もされている⁴⁾。しかし、スラグを海洋へ利用するためには、スラグから作られるセメント材などが海洋環境に与える影響を評価することも必要となる。それにもかからず、スラグが副産物として扱われてきたために、スラグの化学状態についての詳細な解析例は多くない。

さらに、製鋼過程においてもスラグの化学状態分析は重要である。高純度な鋼を生成するためには、溶銑に含まれる S、P などの不純物を固相としてスラグ内に抽出させて取り除く必要がある。このとき、炉内では



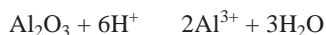
の反応が起こっている。したがって、効率よく脱硫・脱磷が行えるか否かは、スラグ中の酸素イオン (O²⁻) 濃度によって大きく異なってくる。一方、O²⁻ 濃度は、スラグ内の反応



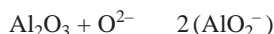
に起因する。そこで、スラグ中の O²⁻ 濃度の指標には、一般的にはスラグの塩基度 CaO/SiO₂ の値が用いられてきた。しかし、鉄鋼中の成分をより厳密に制御するためには、CaO/SiO₂ 以外の元素による O²⁻ 濃度への影響を考慮した正確な塩基度が必要とされる。ここで、スラグ中に含まれるアルミニウムは両性元素であり、酸性酸化物として、



塩基性酸化物として、



の反応を起こす。即ち、塩基性スラグ中では、



酸性スラグ中では、



の反応を起こす。従って、スラグに含まれるアルミニウムの化学状態は、スラグの塩基度と密接に関わっている。

また、スラグ中のアルミニウムに対して、NMR（核磁気共鳴分光法）を用いた分析によってスラグ中アルミニウムは酸素 4 配位で存在していることが報告がされている⁵⁾。しかし、アルミニウムの NMR スペクトルが核四極子相互作用により、ピークが広幅化しており、化学シフトの信頼性も欠如している。

一方、高分解能蛍光 X 線分光のケミカルシフトに基づく化学状態分析は、蛍光 X 線分光法の

中でも最も重要な応用の一つであり、未知材料の化学状態を決定するために広く応用されてきた。また、合志らの研究によると、高分解能蛍光X線分析法によるAl K α 線スペクトルの線幅及びケミカルシフトは、4配位化合物と6配位化合物とで異なることが報告されており、特にケミカルシフトは酸素4配位化合物よりも酸素6配位化合物の方が約0.1 eV大きいことが報告されている⁶⁾。これは、配位数の違いによりAl原子とO原子との結合距離に差異が生じ、4配位化合物の方が6配位化合物よりもイオン結合性が小さくなるため、4配位化合物におけるAl原子の有効電荷の方が6配位化合物におけるAl原子の有効電荷よりも小さいからであると考えられている⁷⁾。

そこで、本研究では、高分解能二結晶蛍光X線分光法を用いて、ケミカルシフトから鉄鋼スラグの化学状態分析を行うことを目的とした。

2. 実験

本研究では、分析方法としてXRF及びEPMAを用い、スラグ中に含まれるアルミニウムのK α 線を測定することで、金属アルミニウムのK α 線からのケミカルシフトから配位数を推定した。XRFについては、一結晶の装置と二結晶型の高分解能装置とを用いた。二結晶の装置には、理学電機工業株式会社製の高分解能二結晶型蛍光X線分析装置を用い、一結晶の装置には、理学電機工業株式会社製のZSXPrimus2を用いた。EPMAには、日本電子株式会社製のJXA-8200を用いた。さらに、XRFについて、一結晶の装置には分光結晶としてPET (pentaerythritol) を用い、Rh X線管を使用し、二結晶の高分解能型装置には分光結晶としてADP(リン酸二水素アンモニウム)を用い、Cr X線管を使

用した。また、EPMAでは分光結晶としてTAP (thallium acid phthalate) を用いた。電子の加速電圧は15 kV、照射電流は0.1 μ Aとし、ビーム径は50 μ mに絞った。

また、本研究では、実際にスラグを測定する前に、配位数の既知である試料についての測定を行った。4配位化合物試料としてAlPO₄、Ca-A型ゼオライト試料を、6配位化合物試料として α -Al₂O₃を、また、欠損スピネル構造を持ち、6配位種及び4配位種を有する試料として γ -Al₂O₃を用いた。基準となるアルミニウムのK α 線の測定には、円盤状の金属アルミニウムを用いた。

次いで測定を行ったスラグ試料としては、銑鉄を生成する過程で副産物として産出される高炉スラグと鋼を生成する過程で副産物として産

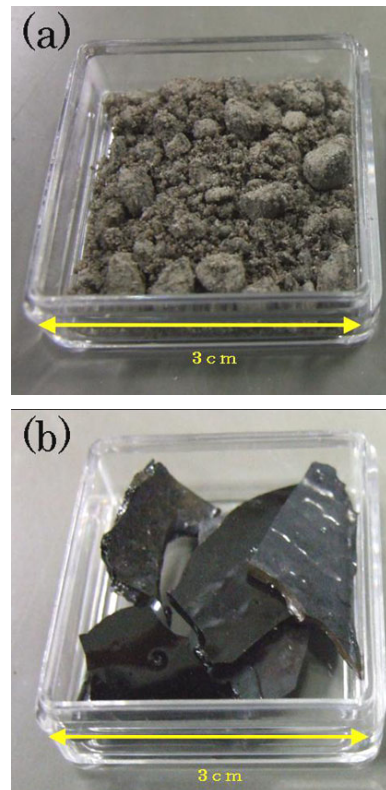


Fig.1 Slag sample.

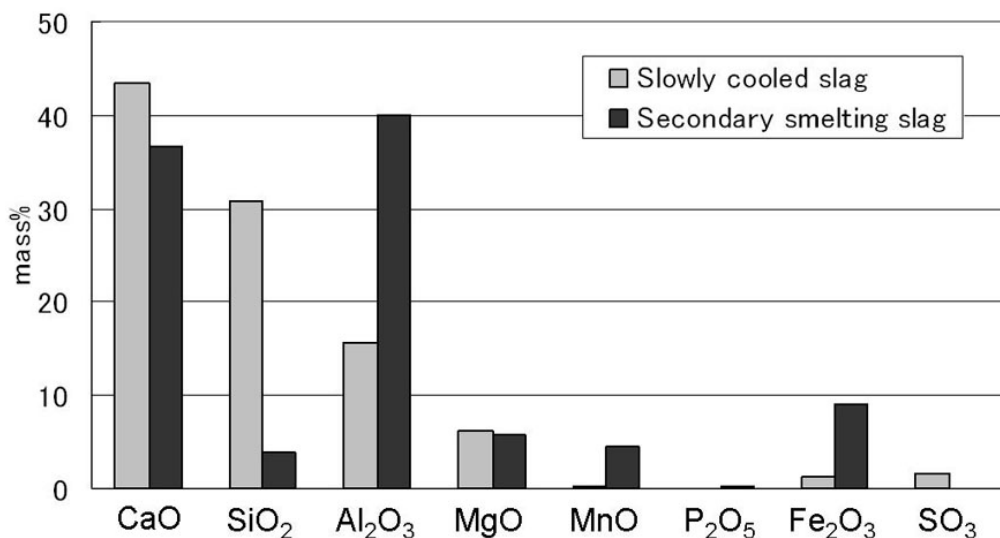


Fig.2 Components of slag samples.

出される製鋼スラグとを用いた。より詳細には、高炉スラグとして、製鉄過程で産出されたスラグを徐冷して得られた高炉徐冷スラグ (Fig.1a) を用い、製鋼スラグとして、転炉から出鋼した溶鋼に脱硫、脱燐、脱ガス等の処理を行う二次精錬で産出される二次精錬後スラグ (Fig.1b) を用いた。これらのスラグ試料の成分分析結果を Fig.2 に示す。

測定に際し、粉末試料である配位数既知の試料は、アルミニウムの試料形成リングに入れて葉包紙で挟み、油圧プレス装置を用いてペレット状の試料に圧縮成型した。これらの試料は二結晶型の装置にて測定した後に色が変化した。これはX線の照射による衝撃が原因で結晶内部に点状の格子欠陥が生じ、色光を吸収する具合が変化するためである。高炉徐冷スラグは、上記方法で固めることができなかったため、真空グリースを塗った銅板上に附着させたものを測定した。また、二次精錬後スラグは、大きく平らな試料を選んで測定を行った。

また、測定したスペクトルのピーク位置は、スムージング後のデータについて、最大強度の9/10強度の2点の中間の値を求め、測定されたスペクトルのピーク位置であるとみなした。9/10強度は、合志らの研究によって、ケミカルシフトを求めるのに最適であることが分かっている。

3. 結果と考察

配位数の既知である試料について、二結晶型高分解能蛍光X線分析装置で測定したAl K α 線スペクトルを Fig.3 に示す。なお、生データを点で、スムージング後のスペクトルを線で示す。この結果から、Table 1 から分かるように6配位酸化物のケミカルシフトの方が4配位酸化物のケミカルシフトより約0.1 eV大きい傾向が見られ、 α -Al₂O₃ 及び AlPO₄ の Al (metal) からのケミカルシフトは、過去の文献値^{6,8)} の標準偏差内であった。また、4配位酸化物の中でもケミカルシフトが生じているのは、アルミニウ

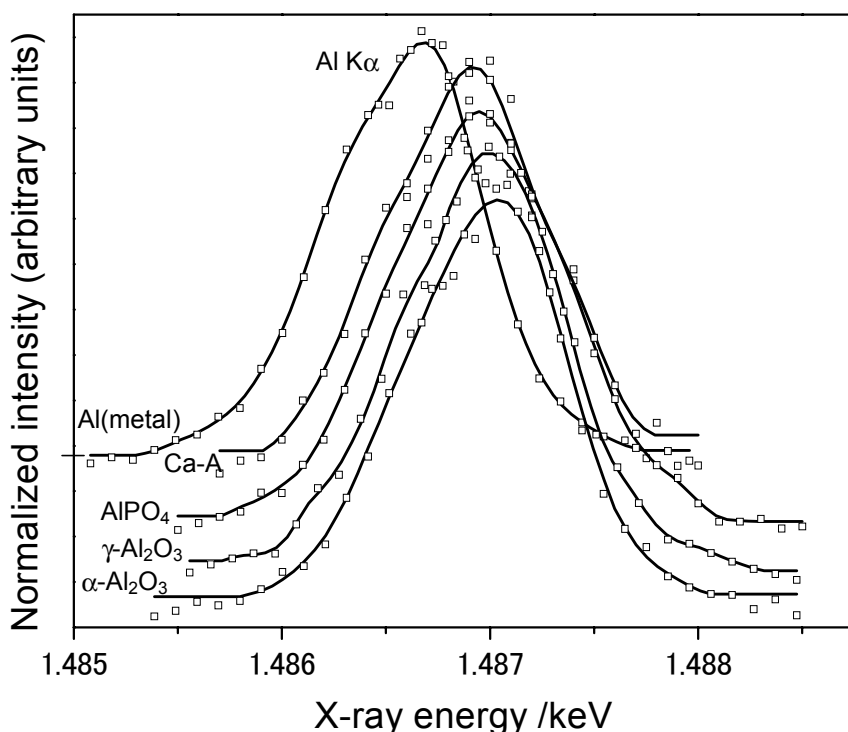


Fig.3 Al K α spectra of Al compounds measured with two-crystal spectrometer.

Table 1 Chemical Shift of Al K α .

Sample	Chemical shift [eV]	
	Experimental value	Literature value ^{6,8)}
Al(metal)	0(standard)	
α -Al ₂ O ₃	0.37±0.02	0.39±0.02
AlPO ₄	0.28±0.02	0.29
Ca-A	0.23±0.01	
γ -Al ₂ O ₃	0.33±0.02	

Al以外の元素による電気陰性度の違いから, Al原子の有効電荷に僅かな差が生じるためと考えられる.

次に, 実際にスラグサンプルに含まれるアルミニウムについて測定を行った. 一結晶の蛍光X線分析装置で測定した結果をFig.4に示す. この結果, スペクトルからのケミカルシフトは観

測しにくいものの, Table 2に示すように, スラグサンプル中のアルミニウムのケミカルシフトは, 高炉徐冷スラグ, 二次精錬スラグともに4配位酸化物よりも小さい値を示した. そこで, より詳細にAl K α 線のピーク付近のスペクトルを得るために二結晶の蛍光X線分析装置で測定した結果をFig.5に示す. なお, 生データを点で, スムージング後のスペクトルを線で示す. この結果, スラグサンプルのアルミニウムのK α 線ピークシフトは, 4配位酸化物のピークシフトよりも小さいことが観測された.

以上の結果から, 二結晶の高分解能型X線分析装置を用いた測定では, 配位数が既知である試料に関しては, 金属アルミニウムからのケミカルシフトに関して過去の報告^{5,7)}を再現することができた. さらに, 本実験で用いたスラグ

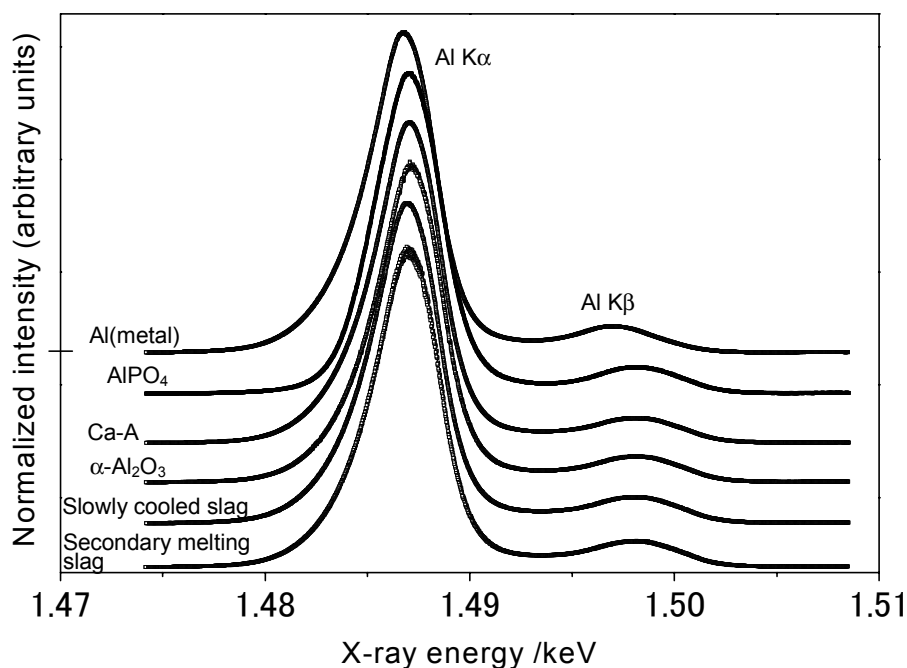


Fig.4 Al K α spectra of Al contained in slag measured with single-crystal spectrometer.

Table 2 Chemical Shift of Al K α .

Sample	Chemical shift [eV]	
	Two-crystal	Single-crystal
Al(metal)	0 (standard)	0 (standard)
α -Al ₂ O ₃	0.38±0.02	0.40±0.01
AlPO ₄	0.29±0.01	0.30±0.02
Ca-A	0.20±0.01	0.28±0.02
Slowly cooled slag	0.15±0.01	0.20±0.01
Secondary smelting slag	0.16±0.02	0.18±0.03

サンプルに含まれるアルミニウムはいずれも 4 配位型 (AlO₄ 型) の構造であることが結論された . この結果は , 過去に NMR によりスラグ中アルミニウム配位数分析の結果と一致している . さらに , スラグサンプルのアルミニウムの K α 線ピークシフトが 4 配位酸化物のピークシフトよりも小さいことから , スラグ中アルミニウムは酸性酸化物としての性質が強く , 本実験で用い

たスラグサンプルは塩基度が高いことが結論された . また , 一結晶の装置を用いた測定では , 二結晶より分解能が劣ることから , ケミカルシフト値の信頼性は劣るものの , 化学状態の差によるケミカルシフトを観測することができた . 蛍光 X 線スペクトルを用いる最大の利点は , 混合状態の分析が可能であるという点である . NMR などの他の測定法と比較して , 混合配位状態の

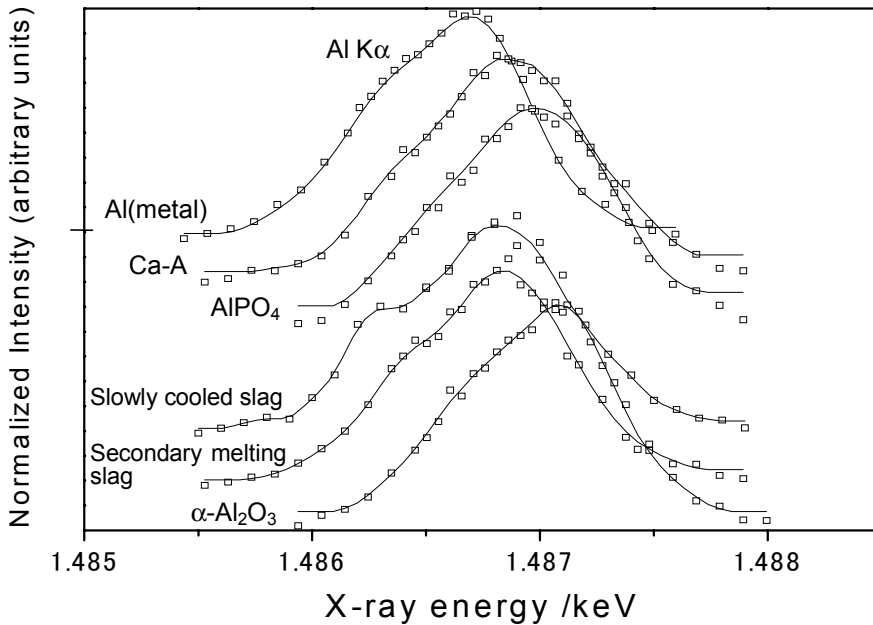


Fig.5 Al K α spectra of Al contained in slag measured with two-crystal spectrometer.

分析のしやすさ、感度、測定時間などの長所・短所を検討する必要がある。

4. おわりに

二結晶高分解能型蛍光X線分析装置により配位数の既知であるアルミニウムの酸化物のAl K α 線スペクトルを測定した結果、金属アルミニウムのAl K α 線からのケミカルシフトと配位数との間に過去の論文^{5,7)}を再現する傾向が見られた。

そこで、実際に2種類の鉄鋼スラグ中に含まれるアルミニウムについて、一結晶の装置及び二結晶の高分解能型の装置を用いてAl K α 線スペクトルを測定した結果、それぞれのスラグサンプル中に含まれるアルミニウム配位数は、いずれも4配位型(AlO₄型)の構造であり、酸性酸化物としての性質が強いことが結論された。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、スラグを御提供して頂いたJFEスチール(株)スチール研究所の岸本康夫氏に深く御礼申し上げます。また、本研究を遂行するにあたり御助言を頂いた東北大学の日野光元教授に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会：鉄鋼スラグハンドブック，p.161，(1981)，(鉄鋼スラグ協会)。
- 2) 高田聡恵，糸山 豊，上原 匠，梅原秀哲：コンクリート工学年次論文集，25，1409-1414 (2003)。
- 3) 山本民次：鉄と鋼，89，494-496 (2003)。
- 4) 二塚貴之，染田清輝，三木貴博，長坂徹也，日野光元：鉄と鋼，89，382-387 (2003)。
- 5) 金橋康二，畠山盛明，齋藤公児，松宮 徹：鉄と鋼，89，27-33 (2003)。
- 6) Y. Gohshi: *Spectrochim. Acta, Part B*, 36, 763 (1981)。
- 7) 河合 潤: *J. Surf. Anal.*, 13 113 (2006)。
- 8) 白友 兆，福島 整，飯田厚夫，合志陽一：X線分析の進歩，16，193 (1984)。