

## けい光X線スペクトル観察によるスラグの状態分析\*

住田 成和\*\*・菊地 二郎\*\*\*・前川 尚\*\*\*\*

新明 正弘\*\*\*\*・横川 敏雄\*\*\*\*

## Chemical State Analysis of Slags by X-ray Fluorescence Spectroscopy

Shigekazu SUMITA, Niro KIKUCHI, Takashi MAEKAWA,  
Masahiro SHINMEI, and Toshio YOKOKAWA

## Synopsis:

X-ray fluorescence spectroscopy was applied to BF and LD slags. The following points were deduced from the results.

1) It is estimated from Si  $K_{\alpha}$  energy shifts that the basicity of the BF slag is nearly equal to that of the alkali metal orthosilicate, while that of the LD slag is somewhat larger. This is consistent with the results of the chemical analysis of these slags.

2) The coordination number of aluminium in the slag is expected to be 4 which is reasonable considering the basic nature of the slag.

3) Ca  $K_{\alpha}$  shifts indicate that calcium is present mainly as calcium orthosilicate in the BF slag. On the other hand, in the LD slag the shift is more positive than that of the BF slag. Thus, the value implies the presence of free CaO, in accordance with chemical analysis.

4) Chemical shifts of Mn  $K_{\beta_{1,3}}$  and  $K_{\alpha 1}$  show that manganese is present as divalent ion (probably MnO).

5) From the mathematical separation of the profile of S  $K_{\alpha}$  spectra, the sulfate/sulfide ratio is evaluated. The sulfate content is about 45 and 20% in the LD and BF slags respectively.

## 1. 緒 言

スラグ中の種々の元素が化学的にどのような状況のもとに存在するかを調べること(状態分析)は、スラグの物理化学的性質の解明に必須であろう。とくに最近ではスラグの有効利用の観点からも、単なる成分分析のみではなく、状態分析の必要性が認識されつつある。しかし一般にスラグの構成は複雑であり、通常の方法で構成成分の状態分析を行なうことは間接的にせよ困難に近い。一方、応答時間の早いスペクトロスコピーの方法はより直接的な状態分析の方法として、きわめて有力であり、最近ではスラグに対する適用も報告されるようになってきた。具体的な応用例については、最近白石ら<sup>1)</sup>の紹介があるが、けい光X線分析もそのひとつである。今回は、実際の高炉スラグ、転炉スラグに含まれる数種の元素のけい光X線スペクトルのエネルギー変化、プロフ

イルの変化などを通じて、状態分析を試み、化学的な存在状態を調べ、従来の研究結果と比較した。

## 2. 実験方法

## 2.1 装置および測定

実験に用いた装置は、2結晶型けい光X線分析装置(東芝AFV-701型)で、その詳細はすでに報告してある<sup>2)</sup>。今回の測定ではCr管球をX線励起源とした。分光結晶はADP ( $2d=10.648 \text{ \AA}$ , Si, Al に対して使用) およびGe ( $2d=6.533 \text{ \AA}$ , Ca, Mn, S に対して使用) の2種類である。決められた角度範囲で、ゴニオメーターをくり返し作動し、PRガス比例計数管で検出した。検出したパルスは、ゴニオメーターと連動させたマルチチャンネルアナライザーで蓄積・積算を行ない、適当な強度のスペクトルを得た。この方法は、濃度が小さく、したがって、1回の操作では十分な強度がえられないときに有効

\* 昭和52年11月本会講演大会にて発表 昭和53年2月17日受付 (Received Feb. 17, 1978)

\*\* 北海道大学理学部研究生 (Faculty of Science, Hokkaido University)

\*\*\* 北海道大学大学院 (Graduate School, Hokkaido University)

\*\*\*\* 北海道大学理学部 理博 (Faculty of Science, Hokkaido University, 8-chome Nishi Kita 10-jo, Kita-ku Sapporo 060)

Table 1. Chemical composition of slags (wt%).

	T. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M. Fe	CaO	f-CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
LD Slag	15.0	14.8	3.96	0.73	47.8	2.02	21.4	6.29	—	1.69	1.08	3.06	0.12	0.039
BF Slag	—	0.27	—	—	43.6	—	35.3	0.54	4.10	14.3	1.23	—	—	1.10

である。とくに今回の転炉スラグ中の硫黄の測定にあてはまる。この場合1つのスペクトルを得るにあたり25回のくり返しスキャンを行なった。これは1点あたり50 sec間の積算を行なった事に相当する。なお、紙テープに出力し、後のデータ処理に供した。

## 2.2 試料

今回の測定の対象となつたスラグは、粉末状の高炉スラグ、転炉スラグそれぞれ1種類で、その化学組成を、Table 1に示す。参照用のMnOは炭酸マンガンを真空中約1000°Cで加熱分解して得た。Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は二酸化マンガンを空気中で約600°Cで加熱して作製した。上記合成試料は、X線回折によつて同定確認した。その他の試料はすべて市販のものをそのまま用いた。これらはすべて、塩化ビニール樹脂の枠内で加圧し、ペレット状にした。スラグ試料では不均一の場合も考慮し、3個のペレットを作製し、各々について測定した。

## 2.3 ケミカルシフトの測定とデータ処理

ケミカルシフト( $\Delta E$ )は標準物質から発生する特性X線のエネルギー $E_r$ と試料から発生する特性X線のエネルギー $E_s$ の差として定義される。

$$\Delta E = E_s - E_r \dots\dots\dots (1)$$

一般に $\Delta E$ はスペクトルのピークの位置の差として表現される。しかし、スペクトル上で作図的にピークのシフトを求めるには、スペクトルの拡がり、ノイズなどのため困難で、得られる値も精度が悪い。2つのスペクトルが重なつたような場合( $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ などの重なり)、対称性がくずれて正確なピーク位置を求めることはとくにむずかしい。我々は以前にピーク附近のスペクトルの形を最小2乗法を用いた4次式で近似し、ピークの位置の差からケミカルシフトを求めた。しかし多項式近似の場合も問題があり、多項式の次数、適用範囲などを個々のスペクトルに対して、任意に選択していかねばならない。さらにスペクトルが多項式で記述できない場合も考慮すると、この方法にも限界がある。なおこの点に関しての詳細は、本報告の主目的ではないので、別に議論する。以下に本実験で用いたシフトの求め方の手順を簡単に記す。

(1) 標準物質を用いて基準スペクトルを求める。これは詳細にわたつた波形をもち、以下に述べる重ね合

せの原版となるものである。従つて通常のスเปクトル測定にくらべ、長い時間をかけ十分な強度を得たものを用いる。

(2) 上記の標準物質、試料に対し、同じ角度領域でスペクトルを測定する。ただし測定時の角度基準を決めるために標準物質に対する測定を試料の測定の前後に行なうようにする。

(3) 適当なデータ処理(平滑化、規格化)を行なう。内殻遷移でスペクトルの形が事実上違わない場合、この操作により、形が同一で位置のみが異なる一連のスペクトルが求まる。

(4) (1)の基準スペクトルに重ね合わせるために、(3)で得られたスペクトルを、エネルギー軸に沿って平行移動させる。この平行移動を最小2乗法で求める。

(5) 標準物質のスペクトルの移動量の平均と、試料のその差として、ケミカルシフトを決定する。

実際には上記操作はスペクトル全体に対してではなくピーク附近の部分(ピーク値の80%の強度までの領域)で行なつた。

## 3. 実験結果および考察

以下、高炉スラグ、転炉スラグについての各スペクトルの標準物質(各Tableに示す)からのケミカルシフトを各節で順に示す。スラグにおいての( )内の数字は前に述べた3個のペレットの番号をあらわす。各シフト値のとなりの[ ]内の数字は、それぞれ測定回数、標準偏差を示す。比較のため必要に応じて測定した種々の参照用試料についてのデータも示してある。

### 3.1 スラグ中のけい素

スラグ中のSiのSiK $\alpha$ ケミカルシフトの値をTable 2に示す。比較のために4次式近似を用いて得たシフトの値も示す。2つの値には差が見られない。筆者らは以前に、2元けい酸塩ガラス中でのSiK $\alpha$ のケミカルシフトと熱力学的塩基度との間により対応を認めた<sup>3)</sup>。SiK $\alpha$ のケミカルシフトはSi上の部分電荷と関係する。このことはSiのみではなく、一般に第3周期元素のK $\alpha$ 線に対しては理論的にも示されている<sup>4)</sup>。Si金属を標準にとつたとき、Si上の正の部分電荷が増すにつれて、SiK $\alpha$ のエネルギーはより大きくなる。つまりSiに隣接する

Table 2. Chemical shifts of Si K $\alpha$  for the slags.

$$\Delta E = E(\text{Sample}) - E(\alpha\text{-quartz})$$

	$\Delta E/eV$	
	Present treatment	From 4th order eq.
BF Slag (1)*	-0.106 [4, 0.003]	-0.103 [4, 0.004]
LD Slag (1)	-0.125 [5, 0.009]	-0.119 [5, 0.010]
2K <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	—	-0.117**
2PbO·SiO <sub>2</sub>	—	-0.093**
2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	—	-0.006**

\* pellet's number  
\*\* previous work<sup>3)</sup>

Table 3. Chemical shifts of Al K $\alpha$  for the slag.

$$\Delta E = E(\text{Sample}) - E(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$$

	$\Delta E/eV$
BF Slag (1)	-0.216 [3, 0.006]
AlPO <sub>4</sub>	-0.138*

\* LAUGER<sup>2)</sup>

原子の電気陰性度が大きくなるにつれ正のシフト量が大きくなる。一方 SiO<sub>2</sub> を基にした 2 元けい酸塩ガラスでは、SiO<sub>2</sub> より塩基性の強い酸化物の濃度が増すにつれ、SiO<sub>2</sub> に比べ SiK $\alpha$  のエネルギーは小さくなる。これはまた加える酸化物の種類によっても異なり、同じ組成でも K>Pb>B の順になっている。つまり Si の最近接原子が同じ時(酸素)、SiK $\alpha$  線のエネルギーは、第 2 隣接原子の電気陰性度が小さい程、又その数が多い程小さくなることを意味している。このことは電気陰性度均等化原理<sup>9)</sup>などによっても説明される。系の塩基度は Si 上の部分電荷とよい対応を示すことがわかったが、ここでは詳しい考察はさける。いずれにしても、SiK $\alpha$  のケミカルシフトから系の塩基度の目安がえられる。さて今回測定したスラグでは、転炉スラグの塩基度はアルカリ金属酸化物とのオルソけい酸塩ガラスと同じ程度であり、また高炉スラグの場合は前者よりも塩基性が若干弱いということがわかる。

### 3.2 スラグ中のアルミニウム

AlK $\alpha$  のケミカルシフトに関しては数多い報告があり Al が 4 配位をとるか 6 配位をとるかの決定に利用されている<sup>7)</sup>。高炉スラグ中の Al を  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を標準として測定した結果を Table 3 に示す。前述の Si と同様に Al 金属を標準としたとき [AlO<sub>4</sub>], [AlO<sub>6</sub>] 群中の AlK $\alpha$  のケミカルシフトは正である。絶対値は後者の方が大きい。ただし、標準物質としては今の場合安定な  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [Al: 6 配位] を用いた方がよいであろう。この場合隣

Table 4. Chemical shifts of Ca K $\alpha$  for the slags.

$$\Delta E = E(\text{Sample}) - E(\text{CaF}_2)$$

	$\Delta E/eV$
BF Slag (1)	0.122 [3, 0.002]
(2)	0.121 [3, 0.003]
(3)	0.121 [3, 0.001]
LD Slag (1)	0.137 [3, 0.001]
(2)	0.146 [3, 0.001]
(3)	0.145 [3, 0.001]
CaSiO <sub>3</sub>	0.104 [3, 0.006]
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> †	0.121 [3, 0.001]
CaO	0.159 [5, 0.002]

接原子が酸素の場合、4 配位 Al の K $\alpha$  線のエネルギーは第 2 隣接のカチオンの種類によっても異なるが、-0.1 ~ -0.2 eV シフトする。高炉スラグ中の AlK $\alpha$  のケミカルシフトは、-0.216 eV と大きい。このことは Al が 4 配位として存在する事を示す。一般に酸化物ガラスにおいては [AlO<sub>6</sub>] 群の存在は酸性領域でのみ認められ、したがってりん酸塩ガラスにおいてのみその存在が確認されている<sup>9)</sup>。4 配位 Al の存在はスラグの高塩基性からみても妥当であろう。なお、酸-塩基と AlK $\alpha$  ケミカルシフトの間にも Si と同様な対応がある事も予想されるが、今回はこれについては扱わなかった。

### 3.3 スラグ中のカルシウム

Table 4 に 2.3 の化合物およびスラグ中の Ca の CaK $\alpha$  ケミカルシフトの値を示した。CaF<sub>2</sub> を標準にとつたとき、Ca の場合も同様に、いわゆる塩基度の上昇とともに正の方へ大きくなっている。高炉スラグ中の Ca の K $\alpha$  ケミカルシフトは、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> のそれとほとんど同じである。このことはスラグの分析値ならびに SiK $\alpha$  のケミカルシフトなどを考えあわせ、スラグ中では Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の形に近い状態に存在することを示すものであろう。一方転炉スラグの場合、シフトは高炉スラグのそれに比べて大きく、Ca がより強い塩基性の環境下に存在することがわかる。CaO の CaK $\alpha$  ケミカルシフトの値からも予想されるように、転炉スラグ中に遊離 CaO が存在する結果と思われる。遊離 CaO がどの程度の割合で存在するかは興味ある問題ではあるが、ピークの分離その他の手段で分離定量が可能になるかどうかは今後の研究による。

### 3.4 スラグ中のマンガン

酸化物中での遷移金属の挙動を調べることには大きな意義がある。酸-塩基の指示薬としての利用、色ガラスその他理学的にも工学的にも重要な課題である。今回は転炉スラグ中に含まれるマンガンについて、MnK $\alpha_{1,2}$ , MnK $\beta_{1,3}$  のケミカルシフトを測定し、その存在状態をみ

Table 5. Chemical shifts of Mn  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$ , and  $K_{\beta_{1,3}}$  for the slags and some compounds.

$$\Delta E = E(\text{Sample}) - E(\text{Mn})$$

	$\Delta E/eV$			
	Present work			OHTSUKA <sup>9)</sup>
	$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$	$K_{\beta_{1,3}}$	$K_{\beta_{1,3}}$
BF Slag (1)	0.40 [3, 0.01]	—	—	—
LD Slag (1)	0.37 [3, 0.01]	—	0.99 [3, 0.03]	—
(2)	0.43 [3, 0.01]	—	0.97 [2, —]	—
(3)	0.40 [3, 0.02]	—	1.04 [2, —]	—
MnO	0.33 [2, —]	-0.17 [3, 0.02]	1.05 [3, 0.03]	0.97
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16 [3, 0.02]	-0.31 [3, 0.02]	0.82 [3, 0.02]	0.79
MnO <sub>2</sub>	-0.05 [3, 0.03]	-0.41 [3, 0.03]	0.43 [4, 0.01]	0.37
KMnO <sub>4</sub>	-0.70 [3, 0.03]	-0.66 [3, 0.03]	-1.16 [3, 0.02]	-1.20

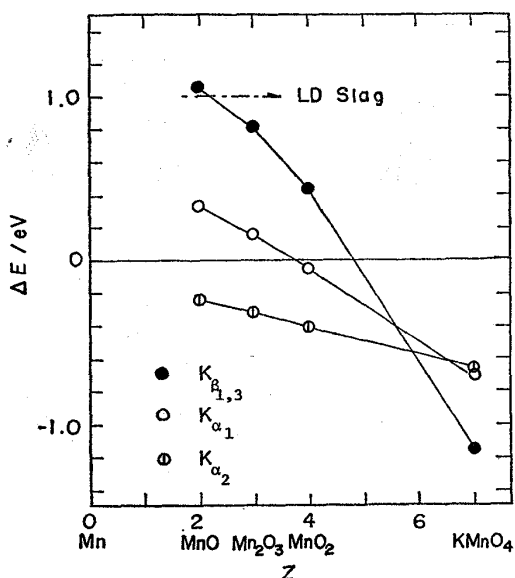


Fig. 1. Mn  $K_{\beta_{1,3}}$ ,  $K_{\alpha_1}$  and  $K_{\alpha_2}$  shifts relative to Mn metal for various Mn compounds and a slag.

Table 6. Chemical shifts of S  $K_{\alpha}$  for the slags.

	$\Delta E/eV$
BF Slag (1)	-0.160 [3, 0.007]
(2)	-0.169 [3, 0.004]
(3)	-0.171 [3, 0.003]
LD Slag (1)	0.019 [3, 0.044]

スラグ中の鉄の挙動は Mn 以上に興味がある。しかし、高炉スラグのような含有量の少ない物質では、バックグラウンドの影響が大きく正確なスペクトルをえることがむずかしい。また、微量に含まれる P, Ti などについても十分な強度がえられなかった。

### 3.6 スラグ中の硫黄

スラグ中の硫黄含有量は分析値から容易にわかるように非常に低い。とくに転炉スラグではそれが著しい。しかし、この少ない量の硫黄がスラグの工業的利用に大きな影響をもつことは、黄水などの問題で指摘されている。したがって、スラグ中の硫黄の状態分析が容易にできるようになることは意義あることであろう。スラグ中の  $SK_{\alpha}$  のケミカルシフトを Table 6 に示す。後述するが、スラグにおいては硫酸塩、硫化物が混じり合っているため、 $K_{\alpha}$  線のスペクトルもこれらが合成した形であられる。したがって、単一化合物の  $SK_{\alpha}$  ケミカルシフトとは異なる意味をもつ。種々の硫化物中の  $SK_{\alpha}$  スペクトルに関しての詳しいことは既に報告してある<sup>2)</sup>。さて、この平均的な  $SK_{\alpha}$  ケミカルシフトは、高炉スラグの場合は、CaS のそれより若干小さく、転炉スラグではほとんど純粋の硫黄の値に等しい。次に問題になるのは、スラグ中の硫黄を硫化物、硫酸塩として分別定量することである。しかしながら、定量化のためには、ケミカルシフトのみではなく、スペクトル全体のプロファイルを見る必要がある。Fig. 2 および Fig. 3 に高炉スラ

た。Mn 程度の重金属になると  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$  が完全に分離した形であられる。したがって、各々についてのシフトの値を求めることができる。Mn-O 結合だけをもつ数種の Mn 化合物について比較すると、ケミカルシフトは Mn の酸化数に大きく依存することが、大塚ら<sup>9)</sup>の測定で示されている。Table 5 に各マンガ化合物および転炉スラグ中の Mn の各スペクトルのケミカルシフトの値を示す。 $K_{\beta_{1,3}}$  に関しては大塚らの値も示した。シフトの求め方は我々の方法とは異なるがよい一致を示している。なお関係を明白にするため Fig. 1 にプロットした。どのスペクトルからも、スラグ中のマンガンは、MnO 中の Mn に近い状態に存在することが推定される。

### 3.5 スラグ中の鉄、その他の元素

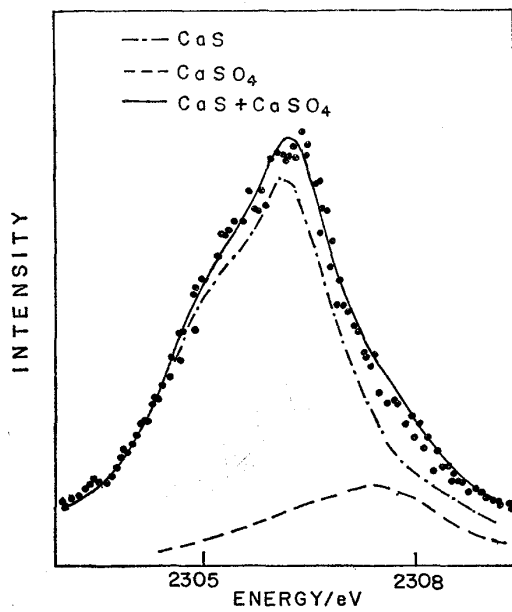


Fig. 2. SK<sub>α</sub> spectra of a BF slag and two components resolved by Lorentzian functions.

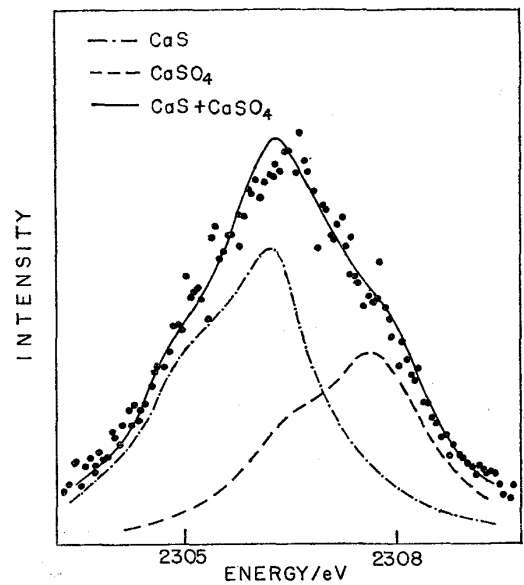


Fig. 3. SK<sub>α</sub> spectra of a LD slag and two components resolved by Lorentzian functions.

グ、転炉スラグ中のSK<sub>α</sub>スペクトルを示す。1種類の物質からのスペクトルでないことは容易にわかる。とくに転炉スラグでは著しい。なおCaSO<sub>4</sub>、CaSなど単一化合物のSK<sub>α</sub>スペクトルの形はほとんど同一とみなせる。そこでこの場合分別定量には波形分離の手段が可能である。たとえば、スペクトルに一定の関数形をあてはめることで数学的に処理できる。先のデータ処理の項でも述べたように、スペクトルを一定の関数で記述することには多少無理はあるが、半定量的な見積りには大きな誤差は入らないと判断できる。一般にX線スペクトルはローレンツ型の関数で近似的に表現できる。しかし、単一化合物のSK<sub>α</sub>スペクトルにおいてもK<sub>α1</sub>とK<sub>α2</sub>が接近しているため、2つが重なり合った形であられる。K<sub>α1</sub>の強度はK<sub>α2</sub>のその2倍であり、半値幅が同一のローレンツ型関数で与えられるとすれば、SK<sub>α</sub>スペクトルは次式で表わされる。

$$I(E) = A \left[ \frac{1}{1 + \{(E - E_0)/\delta\}^2} + \frac{0.5}{1 + \{(E - E_0 + \Delta E_1)/\delta\}^2} \right] \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $\delta$ は半値幅、 $\Delta E_1$ はK<sub>α1</sub>とK<sub>α2</sub>のピークのエネルギー差、 $E_0$ はK<sub>α1</sub>のピーク位置である。 $E_0$ は今の場合零とおいてかまわない。またAは定数である。 $\Delta E_1$ および $\delta$ に対しては、純粋のCaS、CaSO<sub>4</sub>、Sなどのスペクトルに対して最小2乗法を適用し、その平均的な値を用いた。多種類の化合物の混じり合いの時、実測スペクトルは(2)式であらわされるタイプのスペクトル

Table 7. State analysis of sulfur in the slags.

$\Delta E_1$	1.19 eV
$\Delta E_2$	1.42 eV
$\delta$	0.75 eV
$I^\circ_{CaS}$	3 060 cps
$I^\circ_{CaSO_4}$	2 380 cps
	Sulfate content (mol %)
LD Slag (1)	45
BF Slag (1)	20

が重なり合った形となる。

$$I(E) = \sum_{i=1}^n A_i I_i(E - \Delta E_{2i}) \dots \dots \dots (3)$$

$\Delta E_{2i}$ は標準物質を参照としたSK<sub>α</sub>ケミカルシフトを表わす。スラグの場合、含まれるものはCaSとCaSO<sub>4</sub>の2種類としてよいであろう。したがってスペクトルの分離だけの場合(3)式の $\Delta E_{2i}$ はCaSとCaSO<sub>4</sub>それぞれのケミカルシフトの差で表わせる。 $\delta, \Delta E_1, \Delta E_2$ に値を代入し、 $n=2$ の条件で最小2乗法を行ない $A_1$ および $A_2$ を求める。また、2つの化合物の純粋状態での強度を全く同等の条件下で求め、 $I_1^\circ, I_2^\circ$ とおけば、成分1の濃度は次式で与えられる。

$$[\%]_1 = (A_1/I_1^\circ) / [(A_1/I_1^\circ) + (A_2/I_2^\circ)] \dots \dots (4)$$

結果をTable 7に示す。転炉スラグの場合約45%が硫酸塩の形で存在し、一方高炉スラグには約20%の硫酸塩が存在することになる。なお分離したスペクトルおよび合成スペクトルも図に示した。

得られた値は、1種類のスラグに対するものであり、

他の条件下で形成されるスラグに対しては言及できないが、上記の方法は硫黄の状態分析を可能とする一例である。形成条件、処理条件を種々変えたスラグについて測定すること、あるいは経時変化などに対する検討が可能となるであろう。

#### 4. 状態分析の現状

現在、スラグの有効利用のため、その状態分析、とくに硫黄、遊離 CaO などに関する研究の必要性が認識されている。転炉スラグ中の遊離 CaO の状態に関しては最近、水渡ら<sup>10)</sup>が EPMA 観察などを利用して、状態の経時変化を考察している。一方、渡辺ら<sup>11)</sup>はけい光 X 線分析が、硫黄の形態別分析に適用できることを示している。しかし、一般に実際の転炉スラグ、高炉スラグに対してスペクトロスコピーを適用し、状態分析を行なう試みはほとんど報告されていないのが現状である。今回の報告では、スラグの経時変化については考察していないが、けい光 X 線分析法がスラグの状態分析に有効であることは明らかであろう。けい光 X 線分析の有利な点は試料の非破壊分析である。また、他の元素の妨害をうけずに個々の元素を独立にみるができることである。さらに、結晶、非晶質を問わず応用可能なことである。とくにスラグの場合、構成元素が Si, Al, O などの軽元素が多く、X 線のケミカルシフトが顕著で、かつ比較的詳細に研究されていることも利点であろう。その点では、ESCA も大いに威力を発揮するであろう。実際、金子ら<sup>12)</sup>の O1s 軌道エネルギー測定による状態分析はスラグに対しても十分適用可能である。また、他の分析法についても同様で、実際のスラグへの応用が望まれる。

#### 5. 結 言

転炉スラグ、高炉スラグに対して  $\text{SiK}_\alpha$ ,  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{CaK}_\alpha$ ,  $\text{MnK}_{\alpha_1}$ ,  $\text{MnK}_{\beta_{1,3}}$ ,  $\text{SK}_\alpha$  X 線スペクトルを測定し、ケミカルシフトおよびプロフィールの変化をみた。Si, Al に対しての測定より、これらスラグが塩基性が強く、したがって Al は 4 配位をとっていることが確認された。さら

に Ca のケミカルシフトでは、遊離 CaO の存在と符合する結果をえた。一方高炉スラグ中の Mn は  $\text{MnO}$  に近い状態に存在することが推定された。

微量に含まれる硫黄については、転炉スラグでは約 45%、高炉スラグでは約 20% が硫酸塩の形で存在すると判断された。

一般に、スラグに対してけい光 X 線分析による状態分析が有効であると結論をえた。

本研究に用いたスラグは、化学分析値とともに、新日本製鉄(株)室蘭製鉄所研究室、より提供されたものである。附記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 白石 裕, 草開清志, 金子泰成: 日本金属学会報 16 (1977), p. 835
- 2) T. MAEKAWA, N. KIKUCHI, N. FUKUDA and T. YOKOKAWA: Bull. Chem. Soc. Japan : 51 (1978), p. 777
- 3) T. MAEKAWA, N. KIKUCHI, S. SUMITA and T. YOKOKAWA: Bull. Chem. Soc. Japan : 51 (1978), p. 780
- 4) G. LEONHARDT and A. MEISEL: J. Chem. Phys., 52 (1970), p. 6189
- 5) R. T. SANDERSON: Chemical Bond and Bond Energy, (1971), [Academic Press]
- 6) D. E. DAY and G. E. RINDON: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 579
- 7) K. LÄUGER: J. Phys. Chem. Solids, 32 (1971) p. 609
- 8) 作花濟夫: 窯業協会誌, 85 (1977), p. 168
- 9) 大塚 淳, 合志陽一, 新田孝之: 窯業協会誌, 81 (1973), p. 555
- 10) 水渡英昭, 横幕豊一, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2316
- 11) 渡辺俊雄, 橋口栄弘, 佐藤秀之: 日本鉄鋼協会, 第 94 回講演大会 (1977, Oct.), 鉄と鋼, 63 (1977), S 789
- 12) 金子泰成, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 41, (1977), p. 375