

論 文

人工高炉スラグ中の硫黄の状態および硫黄の
偏析と初晶の形態の関連岩 本 信 也*・巻 野 勇喜雄*²State of Sulphur in a Synthetic Blast Furnace Slag and Relation
between Segregation of Sulphur and Morphology of Primary Phase

Nobuya IWAMOTO and Yukio MAKINO

Synopsis :

State of sulphur in a synthetic blast furnace slag was investigated by visible and infrared absorptions, electron spin resonance (ESR) of ferric ion and S K_{α} X-ray emission spectroscopy. Morphology of primary phase and relation between sulphur segregation and morphology of primary phase were investigated by scanning electron microscope observation and X-ray microanalysis. From chemical shifts of S K_{α} X-ray emission spectra it was indicated that sulphur in the synthetic blast furnace slag are in the forms of S^{6+} and S^{2-} ions under weak ($P_{O_2} \approx 10^{-3}$ atm) and strong ($P_{O_2} \approx 10^{-8}$ atm) reducing conditions, respectively. The results of optical absorption and ESR measurements supported the fact that strong interaction between ferric and sulphur ions in the reducing condition is not attributed to $Fe^{3+}-S^{2-}$ interaction but to simple oxidizing effect of sulphur. Morphology of primary phase, in most cases, was spherical. Segregation of sulphur was not always detected in primary phase.

1. 結 言

鉄鋼精錬におけるスラグの役割は重要であり、現在高炉においては粗鋼 1 t 当たり約 300 kg のスラグが生成されている。高炉スラグを再利用する試みは 16 世紀頃から行われており、現在では主として路盤材やコンクリート骨材など建築あるいは土木材料に用いられている¹⁾²⁾。これらの高炉徐冷スラグを利用する場合の問題として、スラグ中に含まれる硫黄により生じる黄水や硫化水素ガスなどによるにおいがあげられる。黄水はスラグ中の CaS などが水や酸素と反応して形成される多硫化物によるものと言われている³⁾。しかしながら、その生成機構はなお不明な点が多い。高炉徐冷スラグの黄水、においに対する対策としては、現在はスラグ碎石の事前酸化 (エージング) を行つて硫黄を安定化する方法がとられている。また、スラグ中の硫黄の状態は脱硫の問題とも関連し、スラグ中の硫黄の状態に関する知見を得ることは重要である。著者らはすでに炉外脱硫の観点から、 Na_2O-SiO_2 系スラグ中の硫黄の状態および硫黄と鉄イオンの相互作用を光学吸収、電子スピン共鳴 (ESR) および蛍光 X 線分光法により研究し、還元性雰囲気下において多硫化イオンおよび $Fe^{3+}-S^{2-}$ 相互作用が存在す

ることを指摘した⁴⁾。本研究では、これらの結果を考慮して、人工高炉スラグ中の硫黄の状態を Na_2O-SiO_2 系スラグ中の硫黄の状態研究の場合と同様の分析手段を用いて研究した。また、スラグの結晶化度はスラグの特性に重要であるので、初晶の析出状態を硫黄の偏析状態と共に検討した。

2. 実 験 方 法

母スラグとして Table 1 に示す組成の人工高炉スラグを用いた。この母スラグに $CaSO_4$, CaS , K_2SO_4 あるいは元素状硫黄の形で硫黄を添加してガラス状または部分結晶化した試料スラグを作製した。本研究においては、スラグが高炉から出滓されて凝固する際の硫黄の状態の酸素分圧依存性に注目しているため、硫黄分圧は制御しなかつた。酸素分圧の選択は FINCHAM と RICHARDSON の結果⁵⁾を参考にして $P_{O_2} \approx 10^{-3}$ atm ($CO/CO_2 = 1/500$, $1500^\circ C$) および $P_{O_2} \approx 10^{-8}$ atm ($CO/CO_2 =$

Table 1. Chemical composition of mother synthetic blast furnace slag.

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	CaO/SiO ₂
42.88	30.55	5.46	15.98	0.35	1.404

昭和 56 年 12 月 16 日受付 (Received Dec. 16, 1981)

* 大阪大学溶接工学研究所 工博 (Welding Research Institute, Osaka University)

** 大阪大学溶接工学研究所 (Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka Ibaraki 565)

Table 2. Experimental conditions of specimen preparation.

Specimen No.	Atmosphere	Treatment	Additive	Initial additive content	Actual sulphur content
1	CO/CO ₂ = 1/500	A	CaSO ₄	3 mol%	0.014 wt%
2	CO/CO ₂ = 1/1	A	CaSO ₄	3	0.023
3	CO/CO ₂ = 1/500	B	CaSO ₄	3	0.005
4	CO/CO ₂ = 1/1	B	CaSO ₄	3	0.025
5	CO/CO ₂ = 1/500	B	S	3	0.068
6	CO/CO ₂ = 1/1	B	S	3	0.016
7	air	B	S	3	0.024
8	air	B	CaS	3	0.047
9	CO/CO ₂ = 1/1	B	CaS	3	0.437
10	air	B	CaS	5	—
11	CO/CO ₂ = 1/1	B	CaS	5	—
12	air	B	K ₂ SO ₄	5	0.537
13	CO/CO ₂ = 1/1	B	K ₂ SO ₄	5	0.059

Treatment A ; 1500°C 30 min.

Treatment B ; 1500°C 30 min → 1200°C 10 min.

1, 1500°C) に固定した。試料スラグの作製条件を Table 2 に示す。これらのスラグを用いて光学吸収, ESR および S K_α 蛍光 X 線のスペクトルを以下に示す実験条件で測定した。

[可視・近赤外吸収]

波長範囲 340 nm~2 600 nm

試料形状 円板, 方法 透過法

分光器 日立 323 型

[赤外吸収]

波数範囲 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹

方法 KBr 法, 分光器 日立 225 型

[電子スピン共鳴]

磁場範囲 0~7 000 ガウス, 方法 X-バンド

変調磁場 20 ガウス, 変調周波数 100 kHz

分光器 バリアン E-109 型

[S K_α 蛍光 X 線分光]

電流・電圧 50 kV × 40 mA,

方法 定時法 (80 s)

分光結晶 Ge(111)

標準物質 元素状硫黄, CaS および CaSO₄

分光器 理学電機 3064-P 型

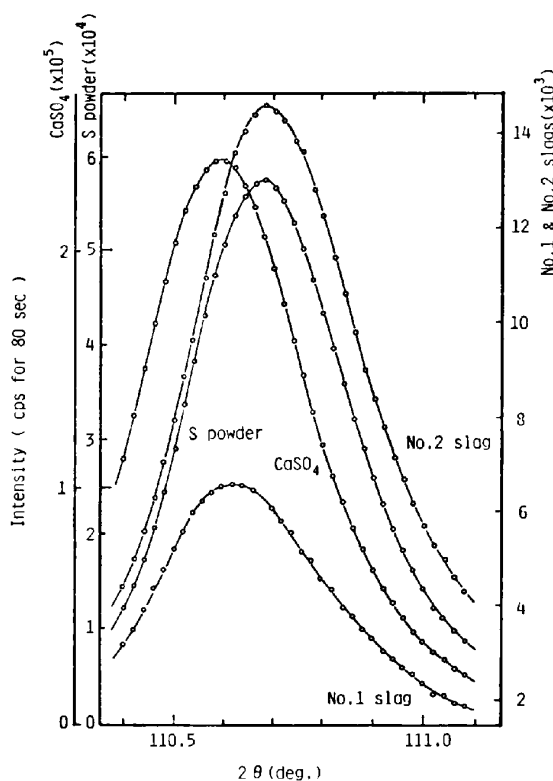
次に初晶の析出状態および硫黄の偏析状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散法による X 線分析により検討した。SEM 観察用の試料には 5% ナイタルあるいは 10% MgSO₄ 水溶液で 2~5 min 表面を腐食した後, 全蒸着したものをを用いた。SEM-XMA の実験条件を以下に示す。

加速電圧 20 kV, フィラメント電流 100 μA

XMA 感度 30 cps または 100 cps,

分光器 日立 HSM-2B 型

スラグ中の硫黄の実質含有量は高周波加熱法による炭素硫黄同時分析器 (LECO 社製, CS-46 型) を用いて決定した。

Fig. 1. S K_α X-ray emission spectra of glassy synthetic blast furnace slags and standard materials.

3. 実験結果

3.1 S K_α 蛍光 X 線の化学シフト

本研究においてはガラス化したスラグと部分結晶化したスラグの S K_α X 線スペクトルを測定した。それらの結果を Fig. 1, Fig. 2 および Table 3 に示す。弱還元性雰囲気 ($P_{O_2} \approx 10^{-3}$ atm) 下で作製した No. 1 スラグから得られたスペクトルのピーク値は CaSO₄ の値に近く, 強還元性雰囲気 ($P_{O_2} \approx 10^{-8}$ atm) 下で作製した No. 2 のスラグの場合には CaS の値にほぼ等しい結果が得られた。部分結晶化したスラグでは, No. 3 から No. 6 のスラグとも同じような位置にピークが観察さ

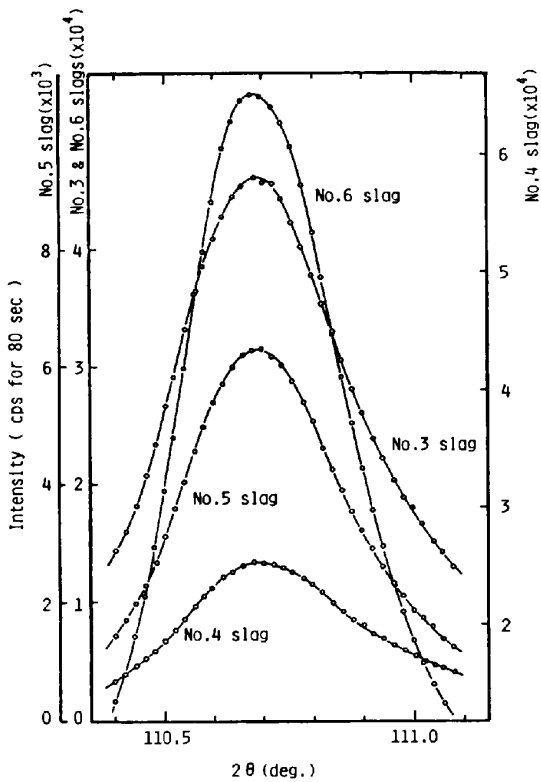


Fig. 2. S K_{α} X-ray emission spectra of partially crystallized synthetic blast furnace slags.

Table 3. Chemical shifts of S K_{α} emission X-ray spectra of synthetic blast furnace slags.

Specimen No.	Peak position of S K_{α} ($^{\circ}2\theta$)	$\Delta^{\circ}2\theta$	Half width(deg.)
1	110.626	-0.052	0.44
2	110.691	0.013	0.50
3	110.703	0.005	0.48
4	110.683	0.025	0.44
5	110.692	0.014	0.45
6	110.689	0.011	0.40
CaSO ₄	110.593	-0.085	0.39
Elemental sulphur	110.678	0.000	0.41
CaS	110.689	0.011	-

れ、酸素分圧の相違による影響はほとんどみとめられなかつた。

3.2 光学吸収スペクトル

可視・近赤外吸収測定においては、酸素分圧の相違と CaSO₄ 添加の効果について検討した。Fig. 3 に示すように、弱還元性雰囲気下で作製したスラグでは CaSO₄ の添加により 10 000 cm⁻¹ 付近の吸収が消失した。赤外吸収測定では酸素分圧と CaSO₄ あるいは CaS の添加の影響を検討した。その結果の例を Fig. 4 に示す。CaS の形で硫黄を添加した場合も Fig. 4 と変わらない結果が得られた。部分結晶した場合には 1 000 cm⁻¹ から 600 cm⁻¹ の領域に数本の吸収がみとめられた。

3.3 電子スピン共鳴

Fig. 5 および Fig. 6 に CaSO₄ あるいは CaS を添

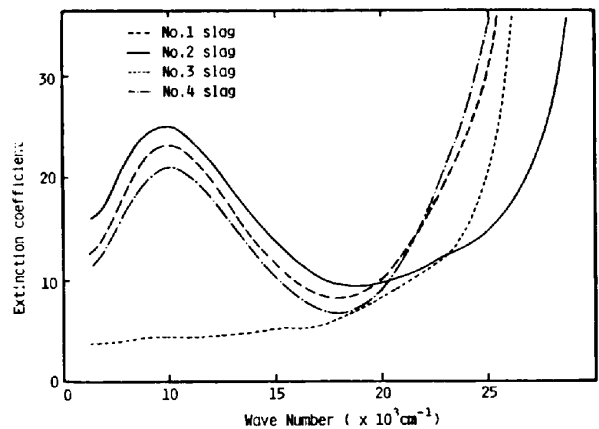


Fig. 3. Optical absorption spectra of synthetic blast furnace slags.

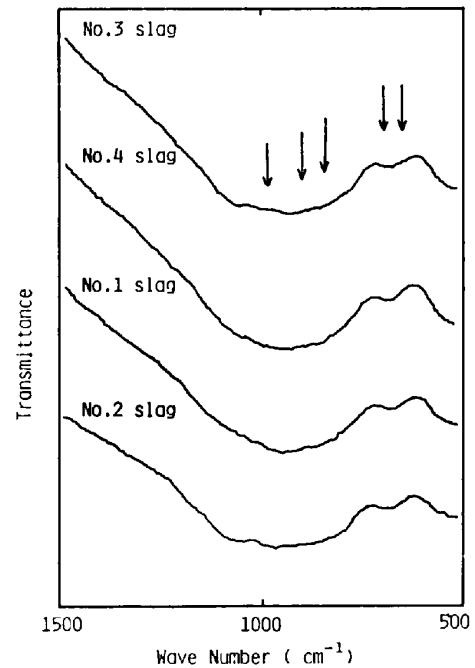


Fig. 4. Infrared absorption spectra of synthetic blast furnace slags. (The positions of the absorptions observed in partially crystallized synthetic blast slags are shown by arrows.)

加したスラグの ESR スペクトルを示す。g ≈ 4.3 (≈ 1 500 ガウス) 付近に鋭い吸収と比較的幅広い吸収が重なった形で観察された。また、g ≈ 2.0 (≈ 3 400 ガウス) 付近には微細構造をもつ大きな吸収がみとめられた。g ≈ 4.3 の鋭い吸収の強度変化は光学吸収スペクトルの結果とよく対応した。すなわち、母スラグに CaSO₄ を添加し、弱還元性雰囲気下で処理した場合に g ≈ 4.3 の鋭い吸収の強度が著しく増加した。このスペクトルにおいて g ≈ 2.0 の吸収の強度が減少したようにみられるが、これは他のスペクトルの場合と比較して測定時の感度が異なることによると考えられる。実質的には試料による g ≈ 2.0 の吸収強度の相違はあまりみとめられなかつた。

Fig. 6 に示されるように、CaS の形で硫黄を添加したスラグから得られた ESR スペクトルの形状はほとんど変化しなかつた。ただし、部分結晶化したスラグでは $g \approx 2.0$ の吸収の微細構造がより明確に観察された。また、比較的結晶化したスラグ (5%CaS 添加, $CO/CO_2 = 1$ の場合) では $g \approx 4.3$ の吸収が消失した。

3.4 部分結晶化スラグにおける初晶の形態と硫黄の偏析

本研究での試料作製条件で得られた初晶の形態と硫黄の偏析状態を Table 4 に示す。Photo. 1 に示すように、初晶の形態はほとんど球状であつた。CaS の形で硫黄を添加し、強還元性雰囲気下で作製したスラグ (No. 9 スラグ) の場合と元素状硫黄の形で硫黄を添加し、大

気中で作製したスラグ (No. 7 スラグ) の場合には円弧状あるいは細長い島状に初晶が観察された。また、Table 4 および Photo. 1 に示したように、硫黄は必ずしも析出相 (初晶) に偏析していない。K₂SO₄ の形で添加した場合を除くと、硫黄は還元性雰囲気下では初晶に、大気下ではマトリックス内に偏在する傾向がみとめられた。

4. 考 察

SK_α 蛍光 X 線の化学シフトの結果から硫黄は No. 2 スラグでは S²⁻ イオンの形で、No. 1 スラグでは SO₄²⁻ イオンの形で存在すると考えられる⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらの結果は FINCHAM と RICHARDSON による熱力学的な

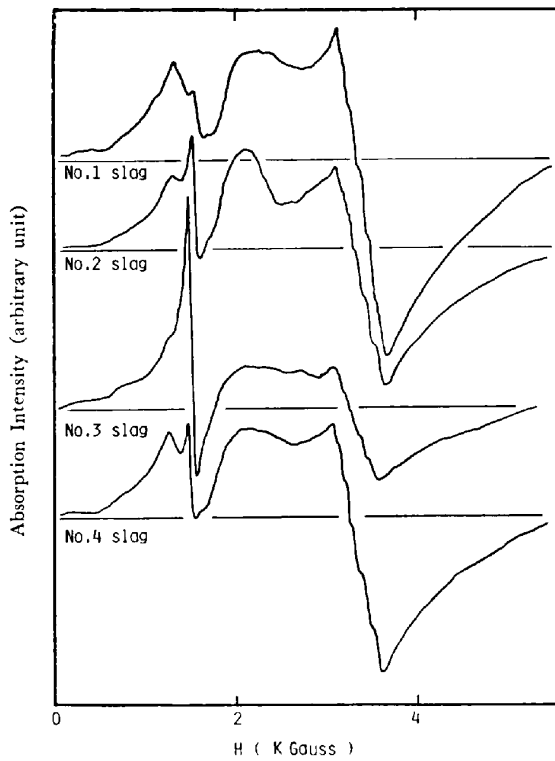


Fig. 5. ESR spectra of synthetic blast furnace slags.

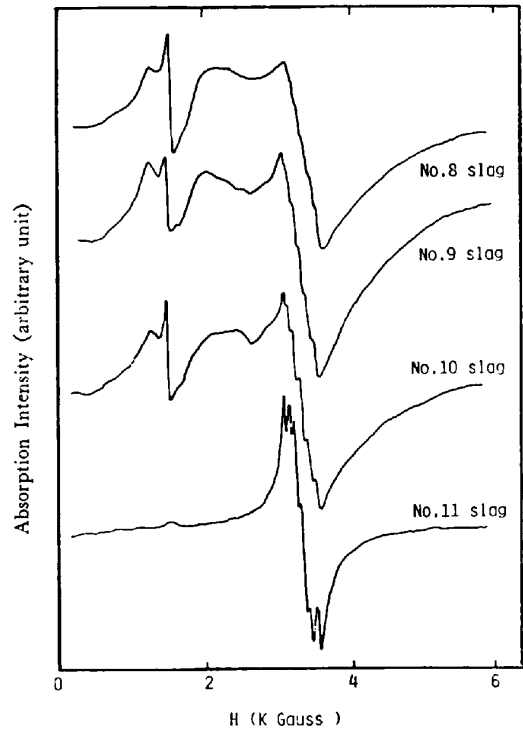
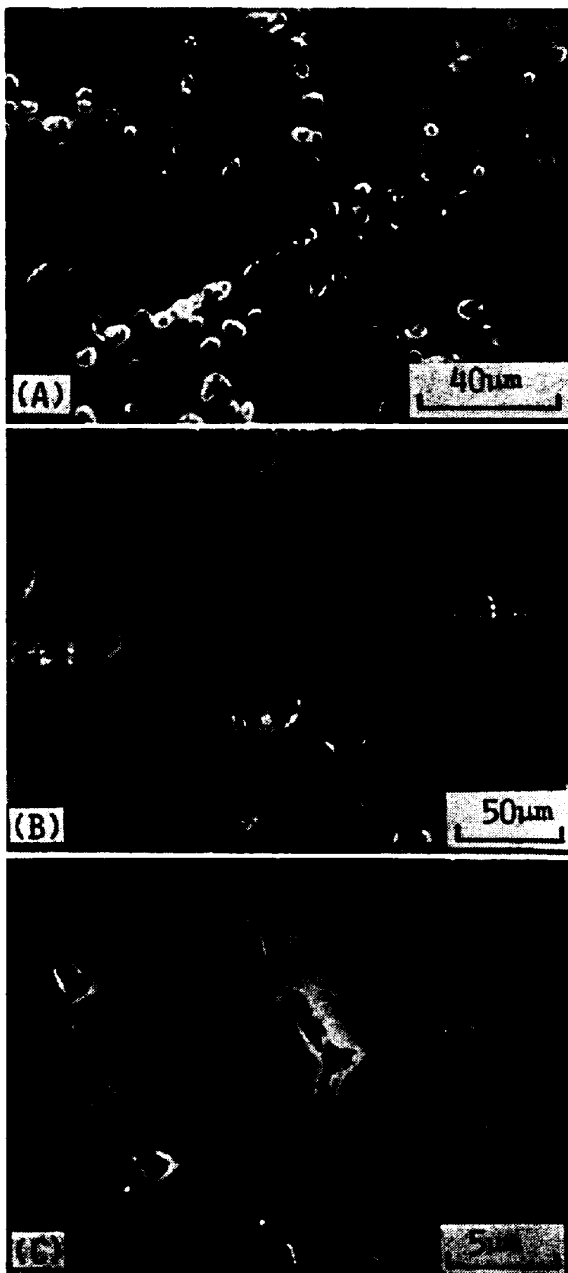


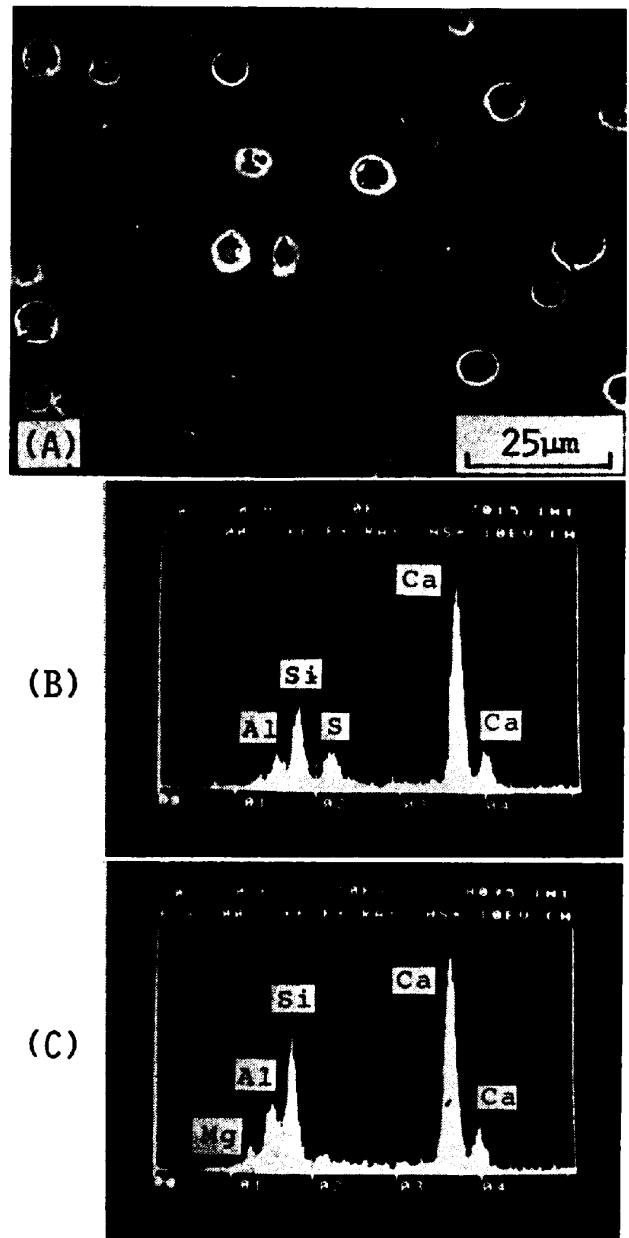
Fig. 6. ESR spectra of synthetic blast furnace slags.

Table 4. Morphology of primary phase and segregation of sulphur in partially crystallized synthetic blast furnace slags.

Additive Atmosphere	CaSO ₄	Elemental sulphur	CaS	K ₂ SO ₄
air	—————	Slender island-like Sulphur rich in matrix	Spherical Sulphur rich in matrix (except primary phase near crucible wall)	Spherical Intra-segregation in primary phase
CO/CO ₂ = 1/500	Spherical Sulphur rich in primary phase	Spherical No difference between primary phase and matrix	—————	—————
CO/CO ₂ = 1/1	Spherical Sulphur rich in primary phase	Almost spherical No detection of sulphur	Earthworm-like or seaweed-like No remarkable difference between primary phase and matrix	Spherical and small island-like No remarkable difference between primary phase and matrix



(A) No. 5 slag, (B) No. 13 slag, (C) Partially crystallized blast furnace slag.
Photo. 1-(a). SEM photographs of No. 5, No. 13 and partially crystallized parent synthetic blast furnace slags.

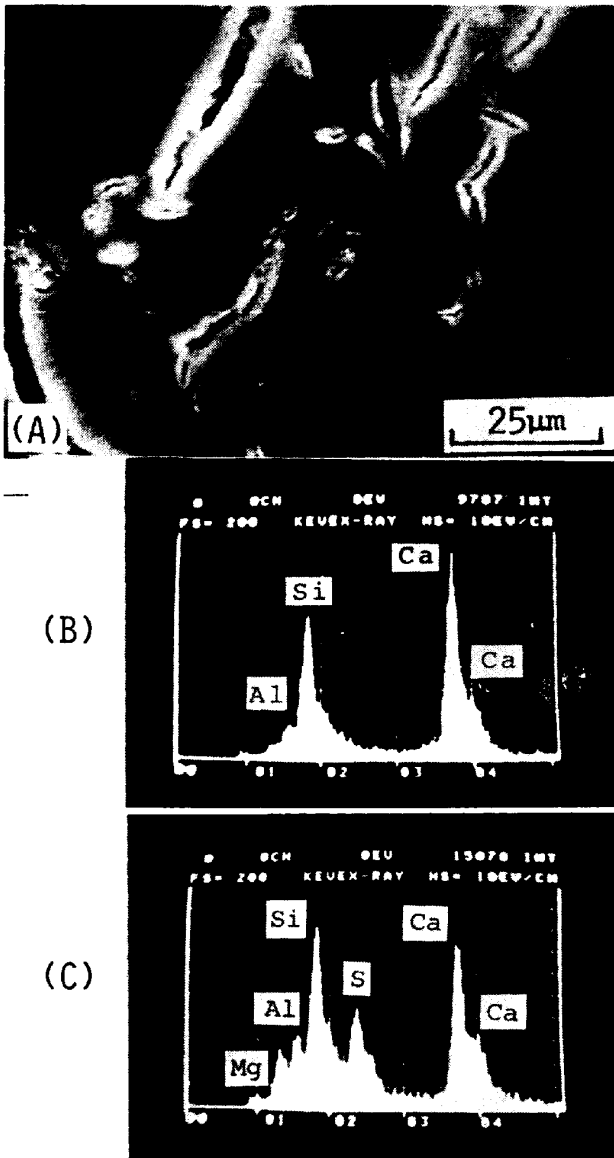


(A) SEM photograph of No. 3 slag
(B) X-ray energy spectrum obtained from primary phase
(C) X-ray energy spectrum obtained from matrix
Photo. 1-(b). SEM photograph of No. 3 slag and X-ray energy spectra obtained from primary phase and matrix.

研究結果⁵⁾から推定された硫黄の状態とよく一致する。SK_α 蛍光 X 線の化学シフト値の比較においては S⁰(元素状硫黄)と S²⁻ イオンの相違はあまり大きくないが、Na₂O-SiO₂ 系スラグ中の硫黄の状態研究の結果を考慮すると、No. 2 スラグでは硫黄は S⁰ よりも S²⁻ イオンとして存在するものと考えられる。

No. 3 から No. 6 のスラグから得られた SK_α 蛍光 X 線の化学シフト値から、部分結晶化したスラグでは硫黄はほとんど S²⁻ イオンとして存在するものと考えられる。

この理由の一つとして 1200°C で部分結晶化していることがあげられる。すなわち、CO/CO₂=1/500 なる混合ガスは 1500°C では P_{O₂}≒10⁻³ atm と酸素分圧はかなり高いが、1200°C では P_{O₂}≒10⁻⁶ atm と低くなる。したがって、CO/CO₂=1/500 なる混合ガスを用いた場合であっても、部分結晶化している間に酸素分圧の低下の影響をうけて硫黄が低原子価状態の S²⁻ イオンに変化したためと考えられる。本研究では部分結晶化を 10 min で行ったが、このことは硫黄の原子価状態の酸素分



(A) SEM photograph of No. 7 slag
 (B) X-ray energy spectrum obtained from primary phase
 (C) X-ray energy spectrum obtained from matrix

Photo. 1-(c). SEM photograph of No. 7 slag and X-ray energy spectra obtained from primary phase and matrix.

圧の影響による変化が比較的短時間で進行することを示唆している。

Fig. 3 に示す可視・近赤外吸収の結果から弱還元性雰囲気下で作製したスラグでは鉄イオンと硫黄の相互作用が存在するものと考えられる。Na₂O-SiO₂ 系スラグ⁴⁾ およびアンバーガラス中の硫黄の状態研究^{8)~10)} の結果を考慮すると、Fe³⁺ イオンと S²⁻ イオンの相互作用がまず考えられる。しかしながら、後述する ESR の結果を考慮すると、Fe³⁺-S²⁻ 相互作用を生じたために Fe²⁺ イオンによる近赤外領域の吸収が消失したとは考えられない。この近赤外領域の吸収は正八面体中心にある Fe²⁺ イオンによるものと考えられるので^{4)11)~13)},

この吸収の消失は (i) 正八面体中心にある Fe²⁺ イオンがすべて Fe³⁺ イオンとなった, (ii) 正八面体中心にある Fe²⁺ イオンが正八面体場以外の結晶場に存在する Fe²⁺ イオンに変化したことによると考えられる。Fe²⁺ イオン結晶場が変化する場合、結晶場理論の結果を考慮すると近赤外あるいは可視領域に吸収が観察されることが予想される¹⁴⁾¹⁵⁾。しかしながら、No. 3 のスラグでは近赤外あるいは可視領域に光学吸収ピークは観察されていない。したがって、人工高炉スラグにおいて 10 000 cm⁻¹ 付近の吸収が消失したことは Fe²⁺ イオンの結晶場の変化によるものとは考えられない。以上の考察から No. 3 スラグにおいて 10 000 cm⁻¹ 付近の吸収が消失した理由として硫黄化合物の添加により Fe²⁺ イオンが単に Fe³⁺ イオンに変化したことによるものと考えられる。

KOLESOVA らはガラス中に含まれる SO₄²⁻ イオンによつて幅広い赤外吸収が 1 100 cm⁻¹ と 600 cm⁻¹ 付近に観察されることを報告している¹⁶⁾。したがって、本研究においても人工高炉スラグ中の SO₄²⁻ イオンを検出するために赤外吸収スペクトルを測定したが、Fig. 4 に示すように SO₄²⁻ イオンに関係する吸収ピークは観察されなかつた。KOLESOVA らの結果によると、PbO-SiO₂ 系ガラスでは SO₃ の溶解度が約 18 mol% と高いために 1 100 cm⁻¹ と 600 cm⁻¹ 付近の赤外吸収は比較的明確に観察されている。しかしながら、Na₂O-SiO₂ 系および Li₂O-SiO₂ 系ガラスでは約 5 mol% と低いためにこれらの 2 本の赤外吸収は非常に強度が弱いか幅広く観察されているにすぎない。このように、人工高炉スラグではスラグ中の硫黄濃度が少ないために SO₄²⁻ イオンによる赤外吸収が観察されなかつたと考えられる。

ガラス中の常磁性イオン、とくに第 1 遷移金属イオンによる ESR 吸収は非常に数多く研究されている¹⁷⁾¹⁸⁾。これらの研究結果を考慮すると、人工高炉スラグの ESR スペクトルにおいて観察された微細構造をもつ $g \approx 2.0$ の吸収は Mn²⁺ イオンによるものと結論される。また、 $g \approx 4.3$ の比較的幅の広い吸収と鋭い吸収はそれぞれ Mn²⁺ イオンと斜方対称場にある Fe³⁺ イオンに帰属することができる。過去の研究結果によると¹⁹⁾²⁰⁾、酸化物ガラス中の Mn²⁺ イオンの ESR 吸収は核スピンの電子スピンの相互作用にもとづく微細構造 (6 本の副ピーク) をもつ $g \approx 2.0$ の吸収と、 $g \approx 4.3$ の比較的幅広く強度がそれほど大きくない吸収によつて特徴づけられる。酸化物ガラス中の Fe³⁺ イオンの ESR 吸収は非常によく研究されており、 $g \approx 4.3$ に斜方対称場にあ

る Fe^{3+} イオンによる鋭く強い吸収が、 $g \approx 2.0$ と $g \approx 6.0$ に軸対称場にある Fe^{3+} イオンによる弱い吸収が観察される²¹⁾²²⁾。 Fe^{3+} イオンの濃度が高い場合には双極子-双極子相互作用によつて $g \approx 2.0$ に強い吸収が観察される²³⁾²⁴⁾。人工高炉スラグ中の鉄とマンガン濃度が低いことを考慮すると、過去の研究結果は人工高炉スラグ中の ESR 吸収が Mn^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンにもとづくことを十分に支持している。

ESR スペクトルにおいても可視吸収スペクトルの場合と同じく、弱還元性雰囲気 ($\text{CO}/\text{CO}_2 = 1/500$) の場合には硫黄化合物の添加による影響が観察される。すなわち、Fig. 5 に示すように CaSO_4 の添加によつて軸対称場にある Fe^{3+} イオンによる $g \approx 4.3$ の ESR 吸収が非常によくみとめられる。この結果は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグやアンバーガラスにおいて指摘されている $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用によるものではないと考える⁴⁾。その理由としては、本研究で用いた人工高炉スラグの ESR スペクトルにおいて、 $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用を示す $g \approx 6.0$ の吸収強度の増加が観察されていないことなどがあげられる。 $g \approx 6.0$ の吸収は C_{4v} , D_{4h} , C_{3v} 対称をもつ Fe^{3+} イオンから生じ、その強度は $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用に強く関係する²²⁾。すなわち、 $g \approx 6.0$ の吸収強度は Fe^{3+}O_2 , S_2 , $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4\text{S}_2$, $\text{Fe}^{3+}\text{O}_5\text{S}$ などのイオン集団の形成によつて増加する。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグではこのようなイオン集団の形成が指摘されたが⁴⁾、人工高炉スラグではこのようなイオン集団は形成されていないものと結論できる。

以上の考察を総括すると、人工高炉スラグにおいては $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグとは異なり、 S_2 -イオンのような多硫化イオンは形成されない。また、 10^{-8} atm 以上の酸素分圧では、 S^{2-} イオンが形成されても $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用は生じないものと考えられる。さらに、人工高炉スラグ中の硫黄は高酸素分圧下では S^{6+} イオンとして、低酸素分圧下では S^{2-} イオンとして存在し、その中間段階として S^0 に近い状態は存在しないものと結論づけられる。このような相違はスラグ中の修飾酸化物†の相違によると考えられるが、詳細な理由については今後の研究が必要である。

つぎに、硫黄の偏析は、スラグ中の硫黄含有量を考慮すると、微細な硫黄化合物の析出によるものではなく、初晶鉱物に固溶する硫黄量とマトリックスに固溶する硫

黄量の相違によるものとおもわれる。また、硫黄の偏析は、Table 4 に示すように、必ずしも初晶に生じるものとは限らない。その主な理由としてスラグ中の硫黄の状態の相違、すなわち、 S^{6+} イオンの形 (硫酸イオン) で存在するか、あるいは S^{2-} イオン (硫化物) の形で存在するかによつて異なるものと考えられる。本研究で用いた人工高炉スラグでは、還元性雰囲気で作製した場合には硫黄は初晶に偏析し、大気中で作製した場合にはマトリックスに偏析する傾向がみとめられた。換言すると、硫酸イオンの形でスラグ中に硫黄が存在する時には母相に、硫化物の形で存在する時には初晶に偏析しやすいと考えられる。しかしながら、硫黄を添加する場合、その硫黄化合物中の硫黄の状態が異なると必ずしも上述のような結果は成立しなくなると予想される。たとえば、 K_2SO_4 の形で硫黄をスラグに添加すると、 K_2O は Na_2O と同じく $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用を生じやすくするので、硫黄の偏析挙動は異なつてくるのが容易に予想される。本研究では Table 4 に示すように初晶内で偏析がみとめられている。以上のように硫黄は必ずしも初晶に偏析しない。また、硫黄の偏析は結晶化の際の酸素分圧に依存するものと考えられる。さらに、スラグ中に含まれる修飾酸化物の種類により偏析の状態が異なるものと考えられる。今後の研究においては、酸素分圧、結晶化速度、修飾酸化物の種類による硫黄の偏析挙動を検討する必要があるものと考えられる。

5. 結 言

高炉スラグ中の硫黄の状態と硫黄の結晶化に対する影響を明らかにするために、人工高炉スラグ中の硫黄の状態を SK_α 蛍光 X 線の化学シフト、光学吸収法および電子スピン共鳴法を用いて研究した。また、初晶の析出状態と硫黄の偏析状態を走査電顕観察と XMA 分析を用いて研究した。その結果、以下のような結論が得られた。

1) SK_α 蛍光 X 線スペクトルの化学シフトから本研究で用いた人工高炉スラグ中の硫黄は強還元性雰囲気 ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-8}$ atm) 下では S^{2-} イオンの形で、弱還元性雰囲気 ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-3}$ atm) 下では S^{6+} イオンの形で存在する。

2) 部分結晶化した人工高炉スラグの SK_α 蛍光 X 線スペクトルの化学シフトから硫黄の原子価状態は部分結晶化されている間の酸素分圧に敏感に影響される。

3) $g \approx 4.3$ の ESR 吸収と 10000 cm^{-1} 付近の光学吸収の挙動から人工高炉スラグでは多硫化イオンおよび $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用は存在しないものと考えられる。

† SiO_2 や B_2O_3 のように熔融されて再び凝固する時にガラス化 (あるいは非晶質化) する物質を一般に網目形成体 (network former) という。これらの網目形成体では $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ のような結合が存在する。この結合を切断して $[\text{Si}-\text{O} \cdots \text{Na}^+]$ あるいは $[\text{Si}-\text{O} \cdots \text{Ca}^{2+} \cdots \text{O}-\text{Si}]$ のような結合をつくる CaO , Na_2O のような物質を修飾体 (modifier) という。修飾体が酸化物の時には修飾酸化物という。

4) 本研究の部分結晶化条件 (1200°C, 10 mm) では初晶の形態は多くの場合球状となり、硫黄は必ずしも初晶に偏析しないことが示唆される。

本研究を遂行するにあたり日本鉄鋼協会 (特定基礎研究会; スラグの有効利用に関する基礎研究部会) の特別研究費 (昭和 53 年度から昭和 56 年度まで) を御援助して載き感謝致します。また、SK_α 蛍光 X 線スペクトルの測定に御助力していただきました理学電機工業 (株) の方々に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 第 43 回西山記念技術講座, 鉄鋼業におけるスラグの発生とその利用について (日本鉄鋼協会編) (1977)
- 2) 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 (1981) p. 161, p. 171
- 3) 日本鉄鋼連盟, スラグ資源化委員会: 鉄鋼のスラグ (1977)
- 4) 岩本信也, 巻野勇喜雄, 西村泰輔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1755
- 5) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., A223 (1954), p. 40
- 6) B. W. CHAPPELL and A. J. R. WHITE: Amer. Mineral., 53 (1968), p. 1735
- 7) J. W. D. CONNOLLY and D. R. HAUGHTON: Amer. Mineral., 57 (1972), p. 1515
- 8) R. W. DOUGLAS and M. S. ZAMAN: Phys. Chem. Glasses, 10 (1969), p. 125
- 9) D. BROWN and R. W. DOUGLAS: Glass Technology, 6 (1965), p. 190
- 10) C. R. BAMFORD: Phys. Chem. Glasses, 2 (1961), p. 163
- 11) 伊藤威安, 後藤和弘: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 184
- 12) C. R. BAMFORD: "Colour Generation and Control in Glass", Chap. 2 (1977), p. 35 [Elsevier North-Holland Inc.]
- 13) T. BATES: "Modern Aspects of the Vitreous State", Vol. 2 (1962), p. 195 [Butterworths, London]
- 14) T. M. DUNN, D. S. McCLURE, and R. G. PEARSON: "Some Aspects of Crystal Field Theory", Chap. 4, (1965), p. 77 [Harper & Row]
- 15) J. D. DUNITZ and L. E. ORGEL: J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957), p. 20
- 16) V. A. KOLESOVA, I. S. IGNAT'EV, and N. E. KALININA: 11 th Intl. Congress on Glass, Vol. 2, p. 77
- 17) J. WONG and C. A. ANGELL: "Glass Structure by Spectroscopy", Chap. 9 (1976), p. 555 [Marcel Dekker Inc.]
- 18) D. L. GRISCOM: J. Non-Crystalline Solids, 40 (1980), p. 211
- 19) R. F. TUCKER: "Advances in Glass Technology" (1962), p. 102 [Plenum Press]
- 20) P. C. TAYLER and P. J. BRAY: J. Phys. Chem. Solids, 33 (1972), p. 43
- 21) T. CASTNER, G. S. NEWELL, W. C. HOLTON, and C. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 32 (1960), p. 668
- 22) D. LOVERIDGE and S. PARKE: J. Phys. Chem. Glasses, 12 (1971), p. 19
- 23) C. R. KURKJIAN and E. A. SIGETY: Phys. Chem. Glasses, 9 (1968), p. 81
- 24) D. W. MOON, J. M. AITKEN, and R. K. MACCRONE: Phys. Chem. Glasses, 16 (1975), p. 91