

XAFS の鉄鋼製品及び関連物質への適用 Applications of XAFS Spectroscopy to Steel Products and Relating Materials

馬場和彦^{1*}, 八尾泰子¹, 田中裕二², 名越正泰¹, 宇佐美徳子³, 小林克巳³

¹JFE スチール スチール研究所, 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1

²JFE スチール スチール研究所, 〒260-0835 千葉市中央区川崎町 1

³高エネルギー加速器研究機構, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Kazuhiko Baba^{1*}, Yasuko Yao¹, Yuji Tanaka¹, Masayasu Nagoshi¹, Noriko Usami², and Katsumi Kobayashi²

¹Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho, Kawasaki 210-0855, Japan

²Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1-1 Kawasaki-cho, Chiba 260-0835, Japan

³Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

製鉄においては、鉄・炭素以外に意図的に微量元素を添加する場合や、元々不可避免的な微量元素を含んでいる。これら微量元素の化学状態は、原料、鉄鋼製品、副生成物であるスラグ製品等の特性をしばしば支配する。そのため、我々は極微量の化学状態を解析可能な放射光 XAFS をプロセス・材料開発に活用している[1]。本報告では、第 2 章に自動車鋼板、第 3 章にスラグの材料開発に XAFS 解析を適用した事例について記述する。

2 ナノ析出物の数密度評価 (BL-27B)

自動車用鋼板では、高強度と加工性を兼ね備えた高張力鋼板が求められており、JFE スチールはナノメートルサイズの炭化物を析出させ高強度と高い加工性を実現した高強度鋼を開発した[2]。析出物の数密度は材料強度を左右するがそのサイズが極微細なため、従来手法では数密度を評価できない。そこで EXAFS による合金元素の析出量解析と透過電子顕微鏡 TEM による粒子サイズ解析を組み合わせ、析出物の数密度評価を試みた。

2-1 実験

析出物形成元素として Ti, Mo 及び C をそれぞれ 1mass% 以下添加した熱延鋼板を作製した。鋼板中における炭化物としての合金元素析出割合を調べるため、蛍光収量法で鋼板中の Ti-K 及び Mo-K の XAFS 測定を行った。また、析出物の種類及びサイズを評価するため、鋼板の TEM 観察を行い、合金元素析出割合と析出物サイズから炭化物の数密度を算出した。

2-2 結果及び考察

図 1 に Mo-K EXAFS スペクトルから求めた、熱延鋼板及び Mo 固溶参照試料と析出物の XAFS 動径分布関数(RDF)を示す。挿入図は Ti-Mo 複合炭化物の TEM 格子像である。熱延鋼板中の Ti, Mo の RDF ピークは主に bcc-Fe 中に固溶した成分からの寄与が

大きいと考えられる。Ti, Mo が完全固溶した参照試料の Fe 配位数を体心立方構造である 8 と仮定した配位数解析を行い、鉄中に固溶した Ti 及び Mo の固溶率を求めた[3]。バルク分析値と上記固溶率から析出量を計算し、析出量は Ti : 89 %, Mo : 42 % と算出された。また、TEM 観察の結果から、析出物は Ti と Mo が複合した炭化物であり、その形状は一辺平均 7.6 nm の板状形態であることが分かった。XAFS より求めた析出量と TEM により評価された個々の析出物サイズの結果より、ナノメートルサイズの析出物の数密度を 4.8×10^{22} 個/m³ と求めることに成功し[4]、鋼板の強度との関係が議論できるようになった。

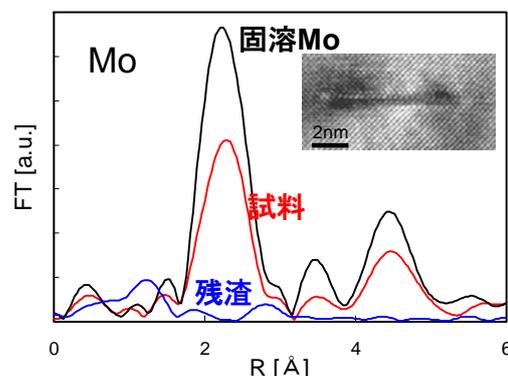


図 1. Mo-K EXAFS スペクトルから求めた、熱延鋼板試料及び Mo 固溶参照試料と析出物の XAFS-RDF. 挿入図は Ti-Mo 複合炭化物の TEM 格子像。

3 スラグ中の硫黄の微生物による酸化 (BL-27A)

鉄鋼スラグ中の硫黄は、水と接触すると黄水を生成したり、温泉臭がすることがある。この現象を防

止するため、硫黄を空気と反応させ硫酸イオンに酸化しながら低減させるエージングが行なわれている。本研究では、硫黄の酸化促進に工場排水中の微生物を適用し、その効果を処理後のスラグ中の硫黄の化学状態の XAFS 測定により検証した。

3-1 実験

鉄鋼スラグを 5mM KNO₃, 0.1g/L K₂HPO₄, 50 μM MgCl₂ を含む滅菌水中に懸濁させ、工場排水から回収した硫黄酸化細菌を添加して 60°C で 24 日間処理した。経時的に回収したスラグについて、燃焼イオンクロマト法で硫黄含有量、KEK BL27A 全電子収量(TEY)-XAFS で S-K 吸収端のスペクトルを測定した。

3-2 結果及び考察

鉄鋼スラグを微生物で処理した場合の硫黄含有量は 1.5mass% から 0.7mass% にまで減少した。一方、微生物を含有しない溶液で処理した場合の硫黄含有量は 1.2 mass% で、微生物処理はスラグの硫黄低減を促進していた。

この処理における反応を特定するために、微生物処理したスラグの S-K 吸収端スペクトルを測定した。図 2 に各参照試薬と処理時間の異なるスラグについて測定した S-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。微生物処理の経過に伴い、スラグ中の S₂O₃²⁻ (2472 eV 近傍) や SO₃²⁻ (2478 eV 近傍) のピーク強度が減少し、SO₄²⁻ (2482 eV 近傍) のピークが主体のものへと推移していくことが分かった。

これより、工場排水中の微生物が、スラグ中の還元性硫黄化合物を酸化し、溶解度を高めてスラグ外に溶出させると同時に、スラグに残る硫黄を安定な硫酸にするスラグのエージング促進に効果があることを明らかにした。

4 まとめ

自動車分野の鉄鋼製品及び副生成物であるスラグにおける Ti, Mo, S の XAFS 化学状態解析から、プロセス・材料の開発に繋がる知見を得ることができた。

参考文献

- [1] 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨, JFE 技報, No.13, p.25-28, 2006.
- [2] Y. Funakawa *et al.*, ISIJ Int., 44 (2004), 1945.
- [3] T. Kawano *et al.*, CAMP-ISIJ, 19 (2006), 586.
- [4] Y. Tanaka *et al.*, CAMP-ISIJ, 22 (2009), 1449.

*k-baba@jfe-steel.co.jp

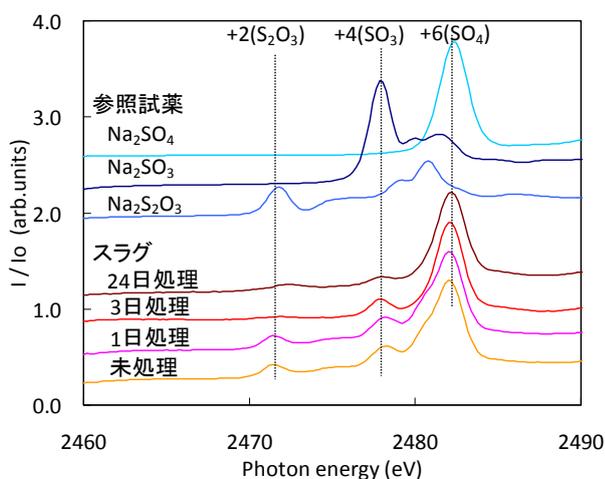


図 2. スラグの S-K 吸収端 XANES スペクトル。