

(様式第5号)

Cr含有スラグ中に生成する Merwinite および Melilite 化合物への Cr(VI) イオン固溶形態の XAFS 分析および第一原理計算による解明

Characterization of Cr(VI) local structure dispersed in Merwinite and Melilite by combined technique of XAFS analysis and first-principle simulation for qualification of Cr(VI) formation mechanism in Cr-containing steel slag

鈴木賢紀<sup>1)</sup>、寺本賢司<sup>1)</sup>、岡島敏浩<sup>2)</sup>、田中敏宏<sup>1)</sup>

Masanori Suzuki<sup>1)</sup>, Kenji Teramoto<sup>1)</sup>, Toshihiro Okajima<sup>2)</sup>, Toshihiro Tanaka<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>大阪大学大学院工学研究科、<sup>2)</sup>九州シンクロトロン光研究センター

<sup>1)</sup>Osaka University, <sup>2)</sup>Kyushu Synchrotron Light Research Center

## 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Cr含有スラグ中に含まれる Cr イオンの存在形態を明らかにするために、同スラグを構成する化合物相である Merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) および Melilite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) を対象とし、これらの化合物へ固溶した Cr イオンの価数状態ならびに局所構造に対して XAFS 分析および第一原理計算に基づく構造解析を行った。Merwinite を  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と混合し空气中、高温 (1673K) で焼成した場合、Cr イオンは 3 価の状態 Merwinite 相へ固溶するが、低温 (1123K) で焼成した場合 Cr イオンは 6 価の状態存在することがわかった。一方、Melilite を母相とした場合には Cr イオンは 3 価の状態固溶することがわかった。

### (English)

Chemical valence state and local structure of Cr ion dispersed in Merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) and Melilite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) was analyzed by Cr K-edge XAFS analysis and first-principle simulation. It was found that, Cr ion dispersed in Merwinite mainly exists as  $\text{Cr}^{3+}$  when the mixture of Merwinite and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is sintered at 1673 K. However,  $\text{Cr}^{6+}$  ion existence was detected in the mixture sample sintered at 1123 K in air. On the other hand, Cr ion dispersed in Melilite compound mostly exists as  $\text{Cr}^{3+}$  when the mixture of Melilite and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  was sintered at 1123K in air.

## 2. 背景と目的

Cr含有鋼の製造工程から生成するCr含有スラグについては生態系に悪影響を及ぼす6価クロム (Cr(VI)) の溶出が懸念されており、同スラグを扱う上での環境安全性確保のために、スラグ中Cr(VI)の生成機構を明らかにすることが求められている。著者らは過去の研究において、Cr含有スラグ構成相の一つであるダイカルシウムシリケート ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) について、Crイオンが6価の状態固溶する可能性があることを見出した。本課題では、Cr含有スラグに含まれる構成相の中で、ダイカルシウムシリケートに一部類似した母相構造を有するMerwiniteおよびMelilite化合物に注目し、Crイオンの固溶形態 (価数状態、局所構造) を明らかにするために、XAFS分析ならびに第一原理計算に基づく構造解析を行った。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

まず、母相であるMerwiniteおよびMelilite化合物の作製は次の手順によって行った。初めに、特級試薬の  $\text{CaCO}_3$  を空气中、1223Kにて12h以上保持して  $\text{CO}_2$  を除去し、 $\text{CaO}$  粉末を得た。次に、MerwiniteおよびMeliliteの化学量論組成に一致するように、上記  $\text{CaO}$  粉末と特級試薬の  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  を混合、圧粉成型し、空气中、1773Kにて12h以上の熱処理および粉碎混合を3度繰り返すことによって、上記の母相化合物を作製した。作製後の母相試料に対して粉末X線回折分析を行い、目的とする母相が単一相の状態存在することを確認した。

次に、MerwiniteおよびMelilite化合物に対して0.25 - 0.50 mass%の重量比で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  特級試薬粉末を混合し、圧粉成型後、空气中、1673Kまたは1123Kいずれかの温度条件で熱処理を行った。具体的な焼成条件を表1に示す。作製後の試料に対して粉末X線回折分析を再度行い、固溶体試料における相状態の同定を行った。

Cr含有MerwiniteおよびMelilite化合物試料に対して、九州シンクロトロン光研究センター・BL11におけ

るXAFS測定装置および19素子SSDを用いて、Cr K吸収端XAFSの測定を蛍光法によって行った。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaCrO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 粉末を標準試料として扱い、透過法によるXAFS分析を行った。スペクトルの解析にあたっては、各種目的試料に対するXANESスペクトルを標準試料に対する結果と比較し、Cr価数ならびに配位状態を調査するとともに、EXAFSスペクトルに対して $k = 2.0 \sim 10.5$ の範囲でフーリエ変換を行い、Cr中心の動径分布関数を導出することによって、Crとの最近接原子対であるCr-O間距離の評価を行った。

#### 4. 実験結果と考察

Cr含有MerwiniteおよびMelilite試料に対する粉末X線回折の結果、Merwiniteと $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の圧粉混合体を1673Kで焼成した場合には母相の他にスピネル( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ )が生成し易いことがわかった。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 濃度を0.50mass%とした試料A2のXRD結果にはスピネルの第一強線に相当するピークが僅かに認められたが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 濃度を0.25mass%とした試料A1にはスピネル相の存在は見られず、Merwiniteが単一相で存在することがわかった。一方、Merwiniteを母相とし、1123Kで焼成した試料A3には $\text{Cr}^{6+}$ を有する $\text{CaCrO}_4$ 化合物の形成が認められた。 $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ 系状態図研究に対する過去の文献によると、空気雰囲気では1346K以下の温度で $\text{CaCrO}_4$ が安定な化合物として存在することが知られている。したがって試料A3においては、酸化したCrイオンがMerwinite中に存在する一部のCaイオンを伴い $\text{CaCrO}_4$ 化合物を形成したと考えられる。また、Meliliteを母相とし、1123Kで焼成した試料B3にはMeliliteが単一相で存在し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ や他のCr系化合物に対応するピークは認められなかった。この結果から、Melilite中にはCrイオンが何らかの形態で固溶しているものと考えられる。

図1には、表1に示す4種類のCr含有MerwiniteおよびMelilite化合物に対するCr K吸収端XANESスペクトルの測定結果を示す。Merwiniteを母相とし、高温(1673K)で焼成した試料A1、A2に対するXANES吸収端位置は $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ や $\text{Cr}_2\text{O}_3$ に対する吸収端位置と同等であった。したがって、これらの試料においてCrイオンは3価の状態が存在すると考えられる。ただし試料A1、A2については、吸収端よりもやや低エネルギー位置に何らかの電子遷移を示すと考えられる特異なピークの存在が認められた。この結果は、Crイオンが $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ 等のCr系化合物の結晶構造よりも乱れた局所構造を持ってMerwinite中に存在することを示すものと考えられる。これに対し、低温(1123K)での焼成によって作製したCr含有Merwinite試料(A3)について、XANESスペクトルの結果には $\text{Cr}^{6+}$ の存在を示す明瞭なプレッジピークの存在が確認された。以上のように、Merwiniteを母相とした場合には、焼成温度の違いによってCrイオンの価数状態に明確な違いが生じることがわかった。

一方、Meliliteを母相とし、A3と同じく低温で焼成した場合(B3)には、Merwiniteが母相の場合とは異なり $\text{Cr}^{6+}$ の存在を示すプレッジピークは見られず、また吸収端位置も3価Crに対応するものであることがわかった。したがってMeliliteに対しては、Crイオンは3価の状態で固溶することがわかった。

#### 5. 今後の課題

MerwiniteおよびMelilite中に固溶したCrイオン局所構造について、第一原理計算等を利用した構造解析を行い、XANESスペクトルの実験結果を再現可能な局所構造モデルを導出することが課題である。

#### 6. 参考文献

(1) A. Kaiser, B. Sommer, E. Woemann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), 1463.

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

・T.Okajima, M.Suzuki, N.Umesaki, T.Tanaka, "Theoretical prediction of Cr K-edge XANES spectra from Cr ion in dicalcium silicate", *Spectrochimica Acta Part A*, submitted (2016) (査読中).

#### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

六価クロム、Merwinite、Melilite、XAFS (X線吸収微細構造)

#### 9. 研究成果公開について

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2017年11月)

表1 Cr含有Merwinite, Melilite試料の作製条件。

試料	熱処理条件 (雰囲気、温度、保持時間)
A1	Merwinite + 0.25 mass% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を(空气中、1673K、18h保持、室温にて冷却) × 3回
A2	Merwinite + 0.50 mass% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を(空气中、1673K、18h保持、室温にて冷却) × 3回
A3	Merwinite + 0.50 mass% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を(空气中、1123K、24h保持、室温にて冷却) × 2回
B3	Melilite + 0.50 mass% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を(空气中、1123K、24h保持、室温にて冷却) × 2回

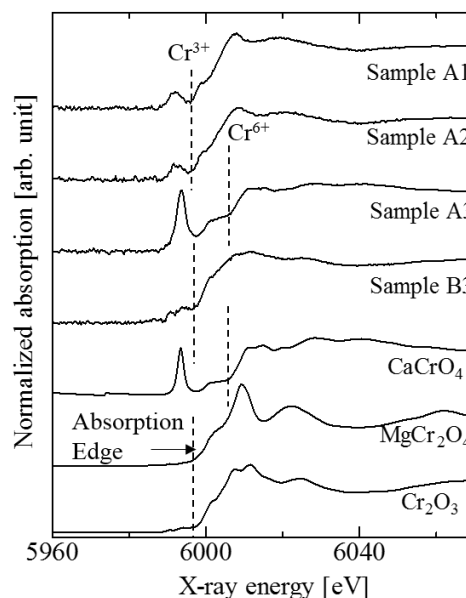


図1 Cr含有Merwinite, Melilite試料に対するCr K吸収端XANESスペクトルの結果。