

(様式第 5 号)

X 線吸収分光法による種々の熔融条件で作製した CaO-SiO₂ 系酸化物中クロムおよび鉄
の化学状態分析

Chemical state analysis of Cr and Fe in CaO-SiO₂ based oxides melted and
quenched under a variety of conditions by X-ray absorption spectroscopy

澤田啓二、篠田弘造

Keiji Sawada, Kozo Shinoda

東北大学 多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Fe、Cr を含有した様々な組成の CaO-SiO₂ 系酸化物試料を対象に蛍光収量モードによる X 線吸収分光測定を行い、試料組成が試料中 Fe と Cr の化学状態に対する影響を調査した。測定結果から、CaO と SiO₂ の比（塩基度：wt% CaO / wt% SiO₂）が小さいほど、より低い価数の Fe および Cr の存在比が高くなることがわかった。また、スラグ中で Fe と Cr は互いの化学状態に影響を及ぼし合い、その影響が塩基度条件によって異なることが明らかとなった。

(English)

Chemical state of Fe and Cr in CaO-SiO₂ based oxides prepared assuming actual steel making slags with different composition was investigated using the measurements of X-ray absorption spectroscopy (XAS) in the X-ray absorption near-edge structure (XANES) region at Fe K and Cr K absorption edge with the fluorescence yield (FY) mode. The results indicated that in lower basicity sample, the fraction of lower valence was larger. In addition, it was also revealed that Fe and Cr influenced each other in slag, and the influence was different corresponding to slag basicity.

2. 背景と目的

スラグは製鋼工程で金属相の不純物除去の役割を担う CaO-SiO₂ を主成分とする酸化物混合体である。工程中において Fe を主成分とする金属相と平衡するため、スラグ中には Fe をはじめとする多種の元素が分配される。特に、特殊鋼製鋼においては、Fe に加えて主要な合金元素である Cr が溶鋼からの脱炭素処理工程でスラグに多量に取り込まれるので、製鋼工程の諸条件に応じて異なる Cr の化学状態（価数）は、スラグの物性、引いては製品の品質に大きな影響を及ぼすと考えられる。

スラグ基本組成を想定した Cr、Fe 含有 CaO-SiO₂ 系酸化物試料に対する Cr K および Fe K XANES 測定によるこれまでの分析結果から、Cr の価数は試料熔融時の酸素分圧、塩基度 (%CaO/%SiO₂)、Fe 共存の有無に大きく影響を受ける可能性が示された。また、2018 年 9 月の利用時（課題番号 1807055R）に設定した酸素分圧下において Cr 価数が平衡状態にある試料を得るための十分な熔融時間の検討も行った。本実験課題では、設定した酸素分圧で金属の価数が平衡となるに十分な時間熔融した試料を作製し、特に試料組成が Fe と Cr の価数に与える影響を詳細に調査した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

・試料作製と XAS 測定

CaO、SiO₂ 粉末を所定の塩基度 (wt%CaO / wt%SiO₂ = 0.6, 0.9, 1.2) となるように混合した上で Cr₂O₃ 粉末、Fe₂O₃ 粉末試薬を 2 wt%となるように加えた試料 1g を熔融温度 1550°C、Ar ガス雰囲気 ($P_{O_2} \sim 10^{-4}$ atm) 中で 4 時間 30 分間熔融した。熔融状態での金属価数を保持するため、試料を熔融温度から急冷・固化し、ガラス状模擬スラグ試料を作製した。それらに対して、SDD を用いた蛍光収量モードによる X 線吸収分光測定を SAGA-LS BL11 において実施した。

・化学状態分析

試料組成が試料中 Fe と Cr の化学状態 (価数) に与える影響を詳細に分析するため、本実験では下記に示す方法で各価数の存在比を算出した。

①各価数の存在比が最も多いと考えられる Fe *K*、Cr *K* XANES をその価数の基準スペクトルと定める。

②各価数の基準スペクトルを用い実測 XANES に対して最小自乗フィッティングを行って、各価数の存在比を求める。フィッティング領域は、Fe *K* では 7100-7140 eV、Cr *K* では 5980-6020 eV とした。

この価数評価方法は得られた規格化 XANES スペクトルが各価数の規格化標準スペクトルとその存在比の総和で再現できるという仮定に基づくものである。XANES スペクトルの形状は、価数だけでなく吸収原子周囲の局所構造にも影響を受けるため、対象試料と標準試料との局所構造が異なる場合、実測スペクトルは標準スペクトルの組合せで再現できないことになる。一般に、Fe や Cr は同じ価数であっても複数の異なる局所構造をとり、実測 XANES の形状は各々の局所構造に対応した XANES 形状の平均として観測されるはずである。しかし、本実験で扱うようなランダム構造を有するガラス状物質では、同じ価数であればその平均局所構造に大きな違いはないと考えられるので、異なる価数を含む試料の実測 XANES スペクトルが各価数の存在比で重み付けした標準スペクトルの和で再現できると考えた。ただし、用いた基準スペクトルは各価数の純粋なスペクトルではなく、他の価数成分混在の影響を受ける可能性があり、この方法で得られた価数存在比の結果は相対的評価となることに注意しなければならない。

4. 実験結果と考察

XANES スペクトルの解析により求めた塩基度 (wt%CaO / wt%SiO₂) の異なる試料中 Fe および Cr の価数存在比の結果を Fig.1 に示す。各図中の「Fe 単独」、「Cr 単独」はそれぞれ CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 三元系試料、CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 三元系試料を意味し、「Fe 共存」と「Cr 共存」は CaO-SiO₂-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 四元系試料を意味する。図からわかるように、低塩基度条件ほど Fe(II)の存在比が高く、Fe は相対的に還元状態であった。この傾向は Cr にも同様に見られ、低塩基度ほど Cr(VI)存在比が低く、Cr(II)存在比が高いことから相対的に還元状態にある。この結果は、価数の異なる金属の O₂ と O²⁻を介した平衡で説明される^[1]。すなわち、低塩基度条件ほど試料中の O²⁻が少ないために価数平衡がより還元方向に移動したと考えられる。また、各金属単独の場合と比べて Fe と Cr の共存が互いの化学状態に影響を与えることも明らかになった。Fig.1 に示すように、高塩基度条件では CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 三元系試料よりも Cr が共存する CaO-SiO₂-Cr₂O₃-Fe₂O₃ 四元系試料において Fe(III)の存在比が高く、Fe が相対的に酸化状態である。逆に、低塩基度条件では Cr の共存により相対的に還元状態となっている。このように Cr の共存が Fe の価数に及ぼす影響は塩基度条件により異なる結果となった。同様に Fe の共存が Cr の価数に及ぼす影響も塩基度条件によって異なった。高塩基度条件で Fe が共存した場合の方が相対的に還元状態であるのに対し、低塩基度条件では酸化状態となっていた。これらの結果から、CaO-SiO₂系スラグ中では Fe と Cr の化学状態はスラグ組成によって複雑に変化することがわかった。

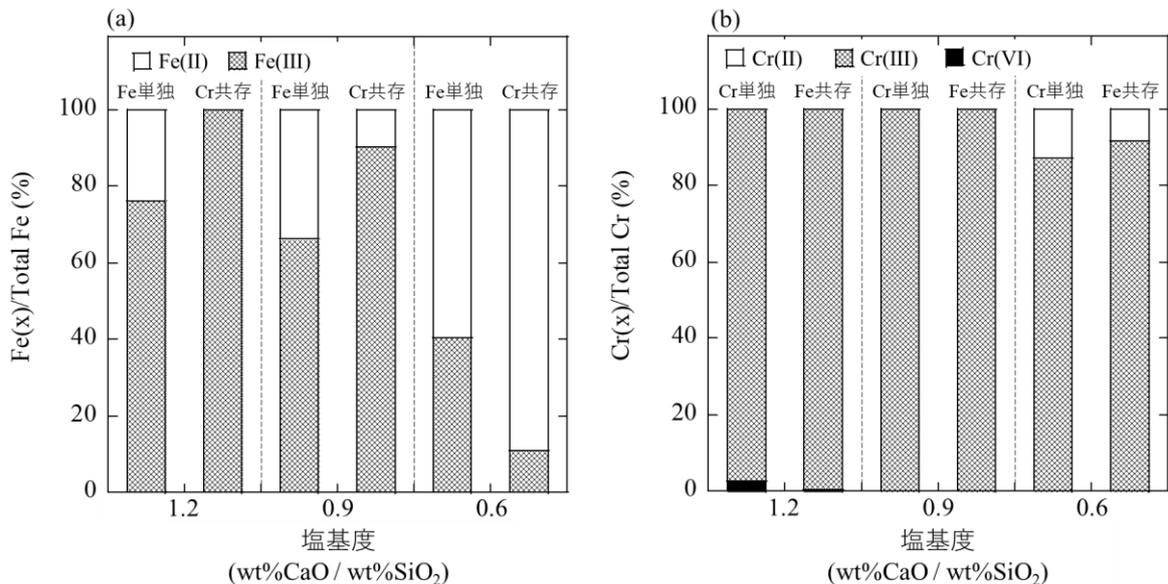


Fig. 1 試料中金属の価数存在比

(a) Fe (b) Cr

5. 今後の課題

本実験では、製鋼スラグを想定した CaO-SiO_2 系酸化物試料に対して、XANES スペクトルを利用した Cr および Fe の化学状態分析を実施した。実験結果より、塩基度や他の金属の共存といったスラグ組成が Fe と Cr の化学状態に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。本課題では特に Cr に注目したが、実工程におけるスラグでは他の化学種も共存し、それらが複雑に影響を及ぼしあうと予想される。したがって、例えば共存すると考えられる Mg、Mn などの化学種が Cr の化学状態に及ぼす影響についても系統的に分析し整理することが必要である。そうした影響が詳細に解明されれば、実際のスラグ中 Cr の化学状態の予測が可能になり、特殊鋼製鋼スラグの性質に対する Cr の影響を解明することができ、最終的な製品の高品質化につながると期待される。

6. 参考文献

[1] S. Sumita, Y. Matsumoto, K. Morinaga, T. Yanagase: Trans. Jpn. Inst. Met., **12** (1982), 360-367.

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)

K. Shinoda, H. Hatakeda, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura, S. Suzuki: ISIJ International, **48** (2008), 1404-1408.

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)

製鋼スラグ、金属の化学状態、X線吸収分光法

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2017年度実施課題は2019年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2019年3月)