

(様式第 5 号)

X 線吸収分光法による CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 酸化物中クロムの化学状態分析 Chemical state analysis of Cr in CaO-SiO₂-Cr₂O₃ system by using 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結果公報で公表）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）

塩基度（% CaO / % SiO₂）および熔融時の酸素分圧が異なる条件で作製した CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 系の製綱スラグ模擬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、Cr の化学状態を分析した。その結果、スラグ中においては塩基度および熔融時の酸素分圧が高いほど相対的に Cr が酸化状態にあることが明らかとなった。このように、Cr の化学状態は塩基度および酸素分圧と密接に関連していることが示された。

Chemical state of Cr in CaO-SiO₂-Cr₂O₃ slags with various compositions obtained by quenching from melts equilibrated under various oxygen partial pressure (f_{O_2}) conditions were investigated with X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra measured at Cr K absorption edge. The results indicated that Cr in slags was in higher oxidation state with increasing slag basicity and f_{O_2} . It is suggested that chemical state of Cr in slags is deeply related to the conditions of slag basicity and f_{O_2} .

2. 背景と目的

特殊鋼の合金元素として多くの場合に使用される Cr は、製鋼工程において一部スラグに分配され、そのときの化学状態はスラグの性質に影響を与える主要な因子と考えられるにもかかわらず、その調査は行われていない。多成分系であり熔融金属相と平衡し還元雰囲気にある実際のスラグ中では Cr の化学状態はスラグ組成、酸化還元雰囲気と深く関連すると考えられる。本研究課題の目的は、Cr の化学状態の系統的な調査の第一歩として、最も単純な CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 系の模擬試料を対象に、X 線吸収分光法を用い、スラグの塩基度および酸化還元雰囲気の指標となる酸素分圧と、Cr の化学状態との関係を調査することである。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

CaO（和光純薬）、SiO₂（和光純薬、特級）、Cr₂O₃（和光純薬、一級）試薬粉末を Table 1 に示す組成で混合し、雰囲気炉を用いて異なる酸素分圧下において 1550 °C、4 h 30 min 熔融した後、その状態

での Cr の化学状態を保持するために銅板上で急冷・固化したガラス状固体模擬スラグ試料を作製した。これを解砕した粉末試料に対して、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。

Table 1 slag composition (mass%) and the basicity (%CaO / %SiO₂)

sample	CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Basicity
No. 1	54	44	2	1.3
No. 2	47	51	2	0.9
No. 3	37	61	2	0.6

4. 実験結果と考察

Fig. 1 に、大気中で熔融した組成の異なる模擬スラグ試料 No. 1～No. 3 に対する Cr K 吸収端での規格化 X 線吸収スペクトルを示す。吸収端の手前、5992 eV 付近に現れるピークは Cr⁶⁺ に特有の pre-edge peak である^[1]。塩基度が高い試料ほど pre-edge peak の強度が大きくなっており、Cr は相対的に酸化状態にあることがわかる。また Fig. 2 に、No. 3 組成かつ熔融時の異なる 3 つの酸素分圧条件で作製した模擬スラグ試料に対する規格化 X 線吸収スペクトルを示す。吸収端の低エネルギー側にある 5997 eV 付近の肩は Cr²⁺ に帰属される^[1]。10⁻¹ atm と酸素分圧が高い条件(大気中)では Cr⁶⁺ に特有の pre-edge peak が観測され、10⁻²¹ atm と最も酸素分圧の低い条件で作製された試料ではこれが観測されない代わりに Cr²⁺ に特有の shoulder が大きく観測されたことから、熔融時の酸素分圧が低いほど Cr は相対的に還元状態にあると結論付けることができる。このように、熔融状態にあるスラグ中の Cr の化学状態は塩基度および酸素分圧と密接に関連していることが示された。

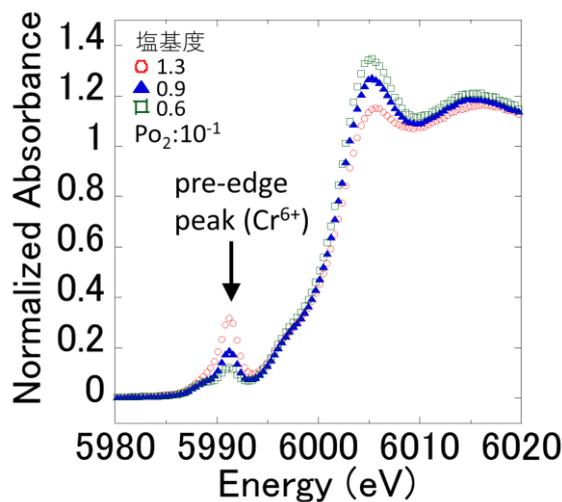


Fig.1 大気で作製した試料の XANES スペクトル

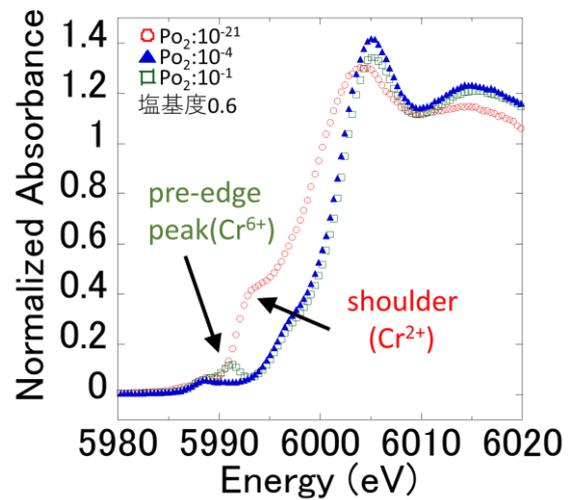


Fig.2 熔融時の酸素分圧が異なる試料 No. 3 の XANES スペクトル

5. 今後の課題

本実験では、スラグの基本組成を想定した CaO-SiO₂-Cr₂O₃ の 3 成分系酸化物試料に対して、Cr K 吸収端における XANES を利用した Cr 化学状態分析を実施した。測定した XANES スペクトルから、スラグ生成時の酸素分圧条件やスラグの塩基度 (%CaO / %SiO₂) がスラグ中で Cr が取る化学状態(酸化数)に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。ただし、実際のスラグを考える際には本実験で扱ったような単純な CaO-SiO₂-Cr₂O₃ の 3 成分系組成ではなく、それらに加えて Fe をはじめとする様々な化学種の共存を考慮する必要がある。それら共存化学種と Cr が互いに影響を及ぼし合って酸化還元状態が平衡していると考えられることから、その影響を調査することは、実スラグにおける Cr の化学状態の解明のために非常に重要である。

6. 参考文献

[1] A. J. Berry and H. St. C. O'Neill, *American Mineralogist*, **89**, 790-798, (2004)

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**, 1404-1408, (2008)

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)

製綱スラグ

Cr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。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2019年5月)