

(様式第 5 号)

X 線吸収分光法による CaO-SiO<sub>2</sub> 系酸化物中クロムおよび鉄の化学状態に対する熱処理条件の影響の検討

Chemical state analysis of Cr and Fe in CaO-SiO<sub>2</sub> based oxides subjected to various heat treatment 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）

様々な熔融条件で作製した CaO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の模擬スラグ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、還元雰囲気条件下における熔融で Cr の化学状態に対する熔融時間の影響を検討した。測定結果から、Cr(II)になると考えられる低酸素分圧下において、Cr 化学状態が平衡に達するには十分な熔融時間が必要であることが明らかとなった。

### (English)

Chemical state of Cr in CaO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary oxide glasses prepared assuming actual steel making slags with different composition under different melting conditions was investigated using the measurements of X-ray absorption spectroscopy (XAS) in the X-ray absorption near-edge structure (XANES) region at Cr K absorption edge with the fluorescence yield (FY) mode. The results indicated the importance of melting time long enough to reach equilibrium of Cr valence in the melting at low oxygen partial pressure condition expected to be reduced to Cr(II) affected the chemical state of Cr.

## 2. 背景と目的

多くの特殊鋼の合金元素として使用される Cr は、溶錬工程中の脱炭素処理などで用いる CaO, SiO<sub>2</sub> が主成分のいわゆる“スラグ”に酸化物として一部分配される。雰囲気中の酸素分圧やスラグの塩基度 (%CaO/%SiO<sub>2</sub>)、他の金属の共存など諸条件に応じて異なる Cr 化学状態に起因して、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-SiO<sub>2</sub> 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化学状態分析結果から、Cr の化学状態は試料熔融時の酸素分圧、塩基度、Fe 共存の有無に大きく影響を受ける可能性が示された。しかし、存在が予想された Cr(II)は観測されなかった。その要因として、Cr(III)を出発原料とする試料作製工程での熔融時間が短く、化学状態が酸素分圧条件に応じた平衡に達していない可能性が考えられた。そこで、本実施課題では製鋼工程におけるスラグの環境を再現するために設定した酸素分圧条件下で平衡に達するに十分な熔融時間

条件を探索、確認することを目的とした。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

CaO（和光純薬）、SiO<sub>2</sub>（和光純薬、特級）、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（和光純薬、一級）試薬粉末を Table 1 に示すような Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度 2 wt%、塩基度 0.6, 0.9 および 1.2 という組成で混合した試料粉末を、雰囲気炉を用いて Fig. 1 に示す熔融条件①～③で熔融した。いずれもまず酸化物試薬混合粉末の予備熔融として大気中で 30 分間熔融後急冷・固化したのに対して、各酸素分圧雰囲気下で熔融し、それら試料中の Cr および Fe の熔融状態における化学状態を保持するように銅板上で急冷・固化し、ガラス状の模擬スラグ試料を作製した。作製試料に対して、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 試料組成と塩基度(wt%CaO / wt%SiO<sub>2</sub>)

No.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Basicity
1	54	44	2	1.2
2	47	51	2	0.9
3	37	61	2	0.6

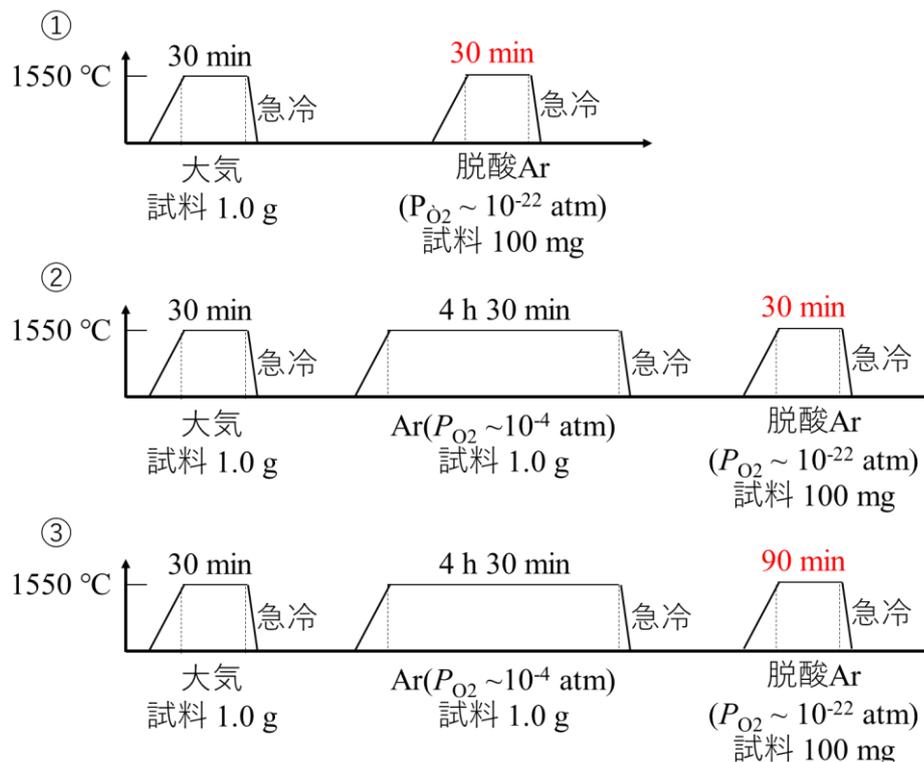


Fig.1 試料熔融条件

### 4. 実験結果と考察

Fig. 1 に示した各熔融条件の違いが Cr 化学状態に及ぼす影響を示す Cr K 吸収端における規格化 XANES スペクトルを、異なる塩基度組成の試料について各々まとめて Fig. 2 に示す。各図中には Cr K 吸収端プレエッジ領域の拡大図をあわせて示している。Cr K XANES スペクトルには、5986 eV および 5989 eV 付近に観測される、それぞれ Cr(II) および Cr(III) の存在に対応する pre-edge peak、そして 5994 eV 付近に観測される Cr(II) に対応する shoulder が確認<sup>[1]</sup>される。これより、各試料中においては Cr(II) と Cr(III) が共存していることが示される。

Fig. 2 上および中図をみるとわかるように、塩基度 0.9, 1.2 の組成においては、3 つの熔融条件

のうち条件①で作製したものが Cr(II) pre-edge peak と Cr(II) shoulder (5994 eV) は相対的に小さく、他の熔融条件で作製した試料と比べ Cr(III) が主体であるのに対して、熔融条件が②、③と、より還元条件である、あるいは還元条件下におく時間が長い場合には Cr(II) 由来の特徴が強いという同様の傾向を示している。今回の実験条件では、Cr(II) の特徴を最も大きく示す熔融条件③が、酸素分圧  $10^{-22}$  atm において Cr 化学状態が平衡に達する熔融条件に最も近いと結論付けられる。すなわち、Cr(III) 酸化物を原料とし、Cr(II) が含まれると考えられるような低酸素分圧条件下で熔融して模擬スラグ試料を作製する場合には、Cr 化学状態が平衡となるまでにある程度の時間を要し、十分に長い熔融時間を設定する必要があるということになる。

一方、Fig. 2 下図に示すように、塩基度 0.6 の試料では熔融条件によらずスペクトル形状にほとんど差がなかった。そして他のより高い塩基度組成の試料と比べて Cr(II) の存在比が高い。従って、この組成のスラグ中では Cr は相対的に短時間で平衡に達するということになる。CaO-SiO<sub>2</sub> 系酸化物は一般的に、塩基度が高いほど熔融物の粘度が低いといわれる。それは、全体の粘度を高める SiO<sub>4</sub> 四面体ネットワーク構造と、そのネットワーク連結を切断して粘度を下げる Ca(II) の量比で説明される。しかし、相対的に粘度が高いと考えられる低塩基度条件において比較的短時間で平衡に達するとすれば、その要因として考えられるのは、2 価に還元された融体中の Cr(II) が Ca(II) と同様のはたらき、すなわち粘性を高める SiO<sub>4</sub> ネットワークの切断に寄与していること、そして塩基度が低い条件のほうが相対的に Cr(III) より Cr(II) が安定であることである。

以上の結果を考えると結論としては、Cr(III) 酸化物を出発原料として大気中で予備熔融し、酸素分圧約  $10^{-4}$  atm の雰囲気中で 4 時間 30 分熔融した上で、酸素分圧約  $10^{-22}$  atm の極低酸素分圧条件下で熔融状態にあるスラグ中において Cr の化学状態が平衡に達した試料を得るには、低塩基度組成では 30 分の熔融時間で十分であるが、塩基度の比較的高い 0.9 および 1.2 の条件では十分に長い熔融時間を設定する必要があるということになる。

## 5. 今後の課題

特殊鋼の製鋼工程で重要な因子となる、スラグ中に分配された Cr の化学状態を Cr K 吸収端の XANES スペクトルを利用し分析するにあたり、CaO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系模擬スラグを対象として試料を作製するときに留意すべき事項について考察する実験を行った。本実施課題の結果から、低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には、十分な熔融時間を設定することが重要であるが、スラグの塩基度組成条件により必要な熔融時間が異なることに注意する必要があることが示された。塩基度やスラグ中で Cr と共存する他の化学種が Cr の化学状態に及ぼす影響を明らかにすることは重要であるが、熔融時十分に平衡状態に達している試料を調製することが不可欠であり、その点を十分に考慮することによってはじめて、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 の影響を解明し、特殊鋼最終プロダクトの高品質化への貢献につながると期待される。

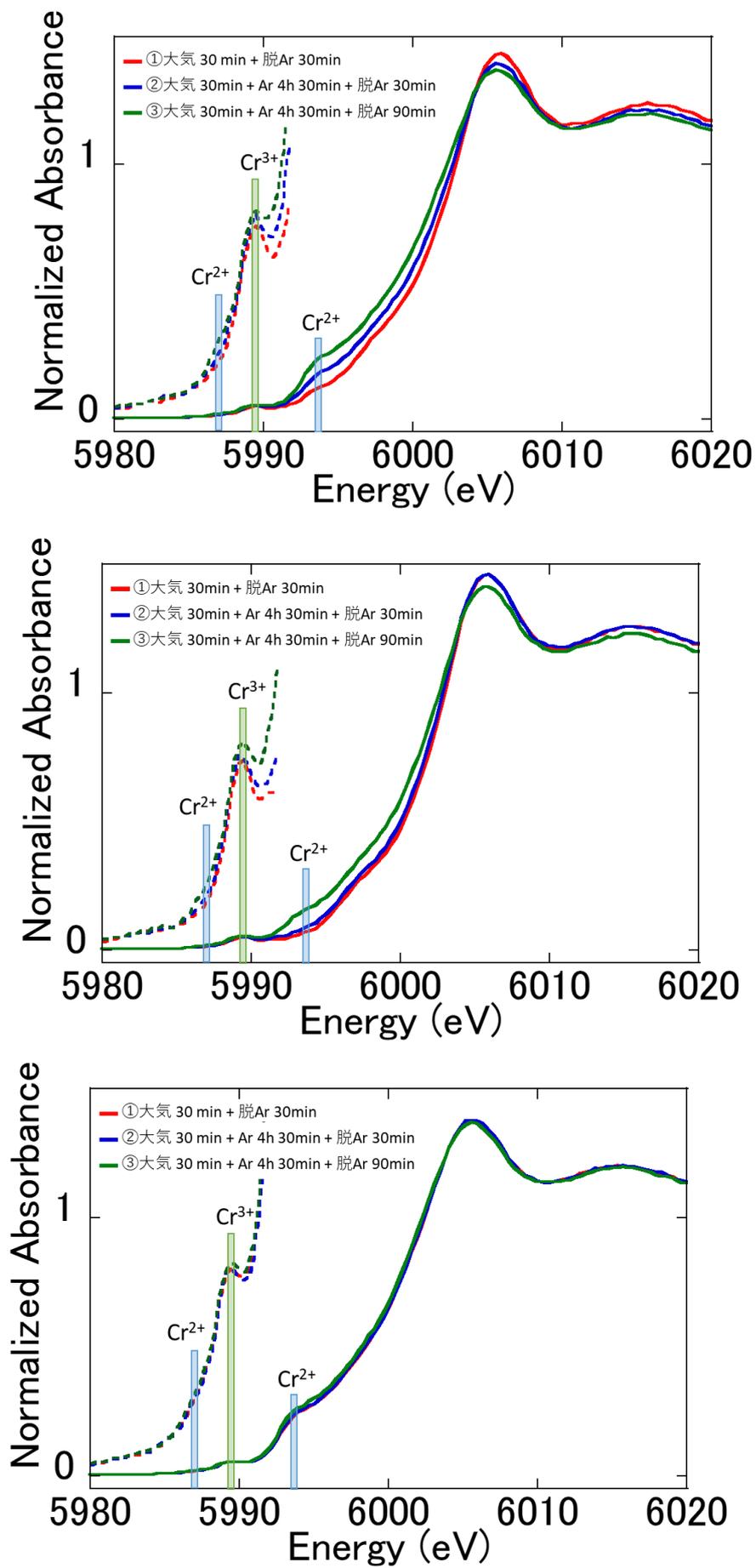


Fig.2 塩基度 1.2 (上)、0.9 (中) および 0.6 (下) 試料の Cr K XANES に対する熔融条件依存性

## 6. 参考文献

[1] ANDREW J. BERRY and HUGH 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)

## 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

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(2018年度実施課題は2020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3月)