

(様式第5号)

金属化学状態に対する熱力学計算との比較による熔融混合酸化物  
中酸素ポテンシャル推定のための XANES 測定  
XANES measurements for estimation of oxygen potential in molten mixed oxides  
by comparison with thermodynamic calculations for metallic chemical states

篠田弘造<sup>1,2</sup>・高橋一誠<sup>2</sup>・助永壮平<sup>2</sup>

Kozo Shinoda, Issei Takahashi, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター<sup>1</sup>  
東北大学多元物質科学研究所<sup>2</sup>

1. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University
2. 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 K および Cr K 吸収端における蛍光収量 XAFS 測定を実施し、CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO 系スラグ中の Fe, Cr の化学状態（価数存在比）定量分析と、金属価数ごとの酸素配位構造解析を試みた。その結果、CaO/SiO<sub>2</sub> 重量比の違い、Fe, Cr 酸化物単独・共存の違い、MgO 添加有無の違いに応じて変化する金属価数比を系統的に決定することによって、各化学種の組成や熔融時の酸素分圧条件との関係を明らかにすることができた。また、Fe(II) および Fe(III) のみを含むスラグ試料の Fe K EXAFS スペクトルから、価数により異なる酸素配位構造を示す結果を得た。

### (English)

XAFS measurements in fluorescence yield mode at the Fe K and Cr K absorption edges were performed to quantitatively determine the chemical states (valence ratios) of Fe and Cr in CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO slag and to analyze the oxygen coordination structure for each valence of metals. As a result, we were able to clarify the relationship between the composition of each chemical species in the slags and the oxygen partial pressure conditions during melting by systematically determining the metal valence ratios that change according to differences in CaO/SiO<sub>2</sub> weight ratio, Fe and Cr oxides alone or in coexistence, and with or without MgO addition. In addition, Fe K EXAFS spectra of slag samples containing only Fe(II) or Fe(III) showed different oxygen coordination structures depending on the valence.

## 2. 背景と目的

不純物除去などのために鉄鋼製錬工程で使用されるスラグには酸化した金属成分が溶けこみ、特に複数の価数を取り得る金属の場合、元素種の違いに加えその価数によっても、スラグの不純物溶解度や流動性などの特性に及ぼす影響が異なるので、スラグ中の金属価数を知ることは重要である。

本実験の目的は、ひとつにはこれまでに実施してきた鉄酸化物  $\text{FeO}_x$ 、クロム酸化物  $\text{CrO}_x$  を含む  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  系溶融スラグ中の Fe, Cr 化学状態分析のための急冷固化ガラス試料に対する XANES 測定を継続し、各金属の価数分配比とスラグ組成や溶融時酸素分圧条件との関係を明らかにするとともに、熱力学的平衡計算結果と比較検討するための基礎的データを揃えることである。

一方スラグの構造は、酸素を共有し架橋された  $\text{SiO}_4$  四面体による三次元ネットワーク構造を基本とし、そこに Ca 陽イオンが入って酸素を介した四面体間結合を切り、できた非架橋酸素を配位したかたちを取ると考えられている。スラグ中の酸化物は、ネットワーク構築に寄与する NWF (NetWork Former)、またはネットワーク切断に寄与する NWM (NetWork Modifier)のいずれかとして振る舞い、 $\text{SiO}_2$  は NWF、CaO や MgO は NWM とされている。 $\text{FeO}_x$  については、FeO (Fe(II))は NWM としてはたらし酸素配位数 6 といわれる[1]がスラグ組成など条件により 4 ないし 5 配位という報告もある。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe(III))は NWF, NWM いずれにもなり得るとされる[1,2]が、詳細は明らかでない。 $\text{CrO}_x$  についても、複数の異なる価数を取り得る Cr の振る舞いは不明である。本実験では、まず Fe に着目して、Fe K EXAFS データをもとに Fe の配位構造を調べ、XANES による価数比決定とあわせてスラグ中で NWF, NWM いずれの状態となっているか、検証を試みることにした。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料には、 $\text{CaO/SiO}_2$  重量比を 0.6 あるいは 0.9 とした基本組成に、5 wt% MgO を添加した上で 2 wt% の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の一方もしくは両方を加えたものを用意する。各試料の組成を表 1 に示す。各酸化物粉末を所定量混合し  $1550^\circ\text{C}$  で溶融後急冷し、溶融時の状態を保持したガラス状測定試料を作製した。溶融時の雰囲気は大気 (酸素分圧  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1} \text{ atm}$ ) または Ar ガス (同  $10^{-4} \text{ atm}$ ) とした。

X線吸収分光測定実験は、SAGA-LS BL15において、多素子 SDD を用いた蛍光収量法により実施した。測定に際しては、ガラス試料を粉碎した粉末をポリエチレン袋にシール封入して用いた。

表 1 測定試料の組成

sample name	CaO/SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CS06-C	0.6	36.75	61.25	—	2.00	—
CS06-F				—	—	2.00
CS06-CF		36.00	60.00	—	2.00	2.00
CSM06-C		34.91	58.19	4.90	2.00	—
CSM06-F				4.90	—	2.00
CSM06-CF		34.20	57.00	4.80	2.00	2.00
CS09-C	0.9	46.42	51.58	—	2.00	—
CS09-F				—	—	2.00
CS09-CF		45.47	50.53	—	2.00	2.00
CSM09-C		44.10	49.00	4.90	2.00	—
CSM09-F				4.90	—	2.00
CSM09-CF		43.20	48.00	4.80	2.00	2.00

Cr および Fe の価数分配比は、得られた Cr K および Fe K 吸収端における XANES の規格化スペクトルに対して、これまでに行った実験 (課題番号 1712138R, 1804018R, 1807055R, 1809076R, 1911101R, 2012135R) で得られたデータの中から、Fe(II) および Fe(III)、Cr(II)、Cr(III) および Cr(VI) 参照スペクトルを用いたプロファイルフィッティングにより求める。例として、Fe K 吸収端で測定した CS06-F および CS06-CF の大気中溶融試料に対する XANES スペクトルを図 1 に示す。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加していない場合には、Fe(II) と Fe(III) との存在比はほぼ 1:2 であるが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  添加によりほぼすべて Fe(III) となることを示すフィッティング結果となっている。

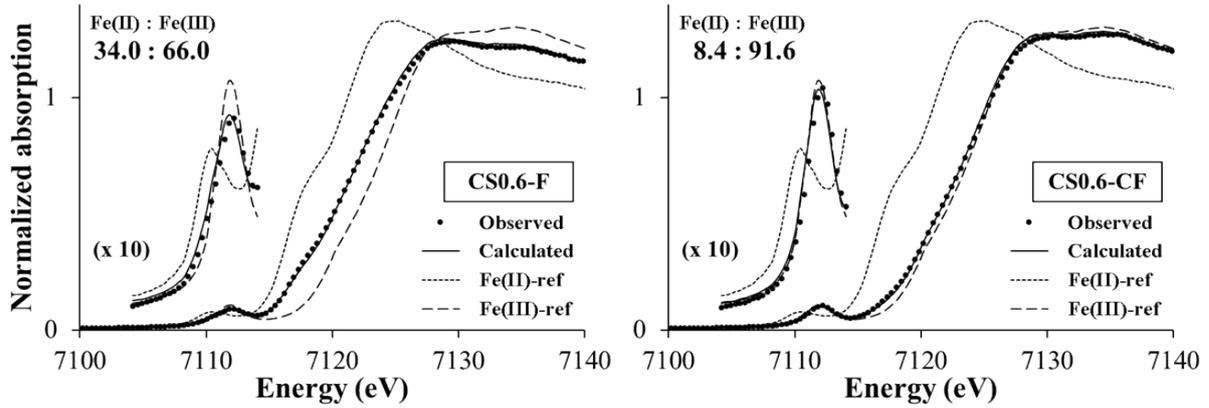


Fig. 1 CS0.6-F および CS0.6-CF 試料の Fe K XANES スペクトルに対する Fe(II), Fe(III)参照スペクトルを用いた価数分配比フィッティング結果の例

#### 4. 実験結果と考察

本実験により、CaO/SiO<sub>2</sub> 重量比 0.6 および 0.9 の組成を有するスラグ試料に対して 5 wt% の MgO 添加の有無およびそれぞれ 2 wt% の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単独添加あるいは両方添加の違い、熔融時酸素分圧条件の違いに応じた Cr および Fe の価数存在比を決定することができた。結果をまとめて図 2 に示す。

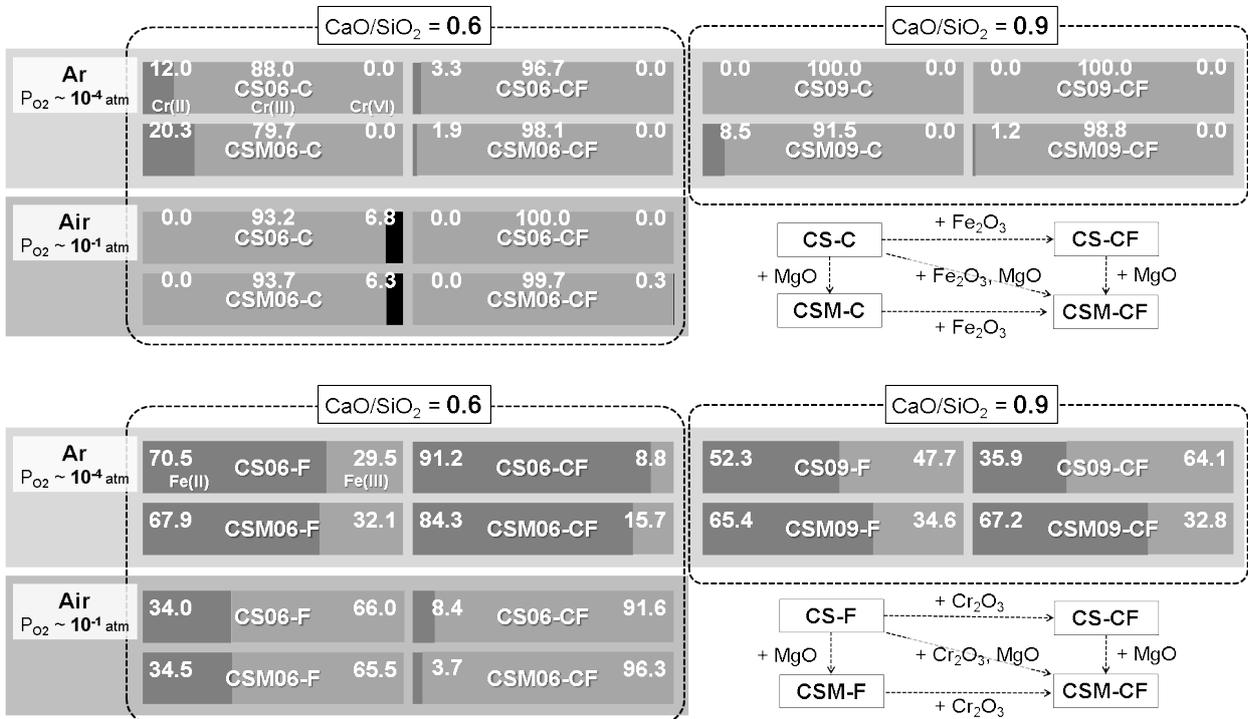


Fig. 2 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-CrO<sub>x</sub>-FeO<sub>x</sub> スラグ試料の Cr K および Fe K XANES 解析より求めた Cr(II):Cr(III):Cr(VI) (上図) および Fe(II):Fe(III) (下図) 分配比

まず、CaO/SiO<sub>2</sub> 比 0.6、Ar ガス雰囲気中で熔融したスラグ試料についてみると、Cr, Fe いずれも MgO 添加による大きな変化はみられないが、金属酸化物が単独のときと比べ共存する場合、Cr はより酸化状態に、逆に Fe は還元状態へと変化しており、互いに還元剤、酸化剤として作用しているように見える。これに対して、同じ組成の大気中熔融試料の結果をみると、Cr はすべての条件でほとんど Cr(III)として存在する状況は変わらないが、熔融時の高い酸素分圧によりわずかに酸化状態となっている。Fe も同様であるが、より顕著である。また、CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 0.9 まで高くなると、同じ Ar ガス雰囲気下熔融試料にもかかわらず Cr と Fe いずれも酸化が促進されている。これは、Cr と Fe 相互の酸化還元剤としての作用というよりは、NWF である SiO<sub>2</sub> 減少と NWM である CaO 増加の影響を受け、価数の異なる Cr, Fe 酸化物の NWF, NWM 機能の違いが影響していると考えられる。価数の違いで NWF, NWM いずれにもなり得る Fe で、一般に NWM といわれている Fe(II)が、CaO 増加に応じて存在比を低下させているのは NWF と NWM の存在量バランスの差を緩和する作用と考えることもできる。価数変化が比較的小さい Cr については、NWF, NWM バランスの点から価数を変化させることが容易でないか、もしくは価数が変わっても NWF, NWM としてのはたらしには違いがないと考えられる。しかし詳細については、今後さらなる検討が必要である。

MgO 添加の有無、Cr 酸化物・Fe 酸化物共存といった組成との関係をみると、MgO 添加が金属価数比に及ぼす影響は比較的小さいが CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 0.9 のときは全体的に金属の還元を促進するようにみえる。MgO も CaO 同様 NWM といわれており、CaO/SiO<sub>2</sub> 比をさらに高くしたのと同様の効果が表れた可能性も考えられる。

NWF, NWM としてはたらく酸化物は一般的に、NWF では SiO<sub>4</sub> のように陽イオンに対して酸素が四面体型 4 配位、NWM では 5 から 6 配位の構造を取るといわれている。酸素 6 配位で NWM として振る舞うといわれている FeO (Fe(II))、条件によって NWF にも NWM にもなり得るといわれている Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe(III)) の酸素配位構造を調べるために、Fe K 端 XANES の解析より Fe(II)、Fe(III)のみを含むスラグ試料として還元雰囲気である脱酸 Ar ガス中で熔融した CS06-CF、および大気中熔融 CSM06-CF を選んで Fe K 端 EXAFS スペクトルを得た。その k<sup>3</sup> 重みつきスペクトルと Fourier 変換を図 3 に示す。EXAFS 解析より、Fe(III)はほぼ酸素 4 配位で Fe-O 距離 0.192 nm の FeO<sub>4</sub> 四面体構造を取り、NWF と考えられるが、Fe(II)は 1-shell 構造と仮定すると酸素配位数 3 程度となった。しかし大きな Debye-Waller 因子などから Fe-O 間の距離や酸素配位数に大きなばらつきがあるものと考えられた。これは、明確な酸素配位構造を取らない NWM の局所構造の特徴と考えることができる。

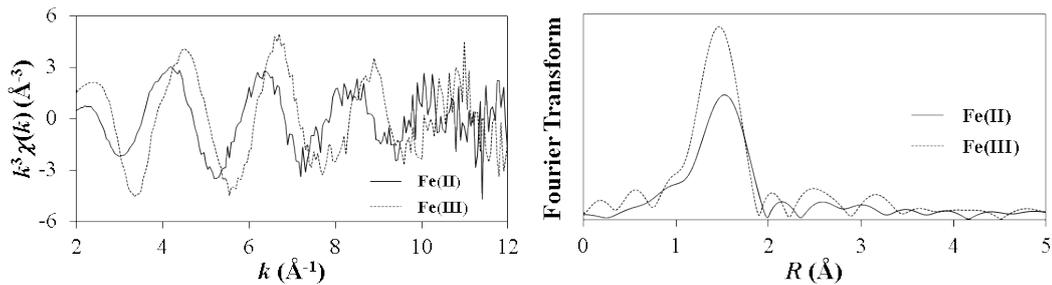


Fig. 3 Fe(II)、Fe(III)のみを含むスラグ試料の Fe K EXAFS スペクトル (左) とその Fourier 変換 (右)

このように、XANES から各金属元素のスラグ中における価数存在比 (化学状態) を定量的に決定し、EXAFS から得られる各金属イオン周囲の酸素配位構造をもとに各金属がスラグ物性に深く関連する NWF, NWM としての振る舞いを理解する重要な情報を提供することが確認された。

## 5. 今後の課題

これまでの実験およびデータ解析を通じ、CrO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub> を含む CaO-SiO<sub>2</sub> 系への MgO 添加が Cr, Fe 化学状態に及ぼす影響を中心に、CaO/SiO<sub>2</sub> 比および熔融時雰囲気酸素分圧条件との関係考察に向けた一連の知見を得ることができた。特に、条件に応じて価数比が変化し NWF, NWM としてはたらく Fe に対し、XANES・EXAFS から得られる情報をもとにスラグ中での振る舞いを、粘性や電気伝導性、各種酸化物の溶解度など物性と関連付けて理解することを可能にすると期待される。

また、価数分配比については熱力学的平衡計算の結果と比較検討し、計算による化学状態推定の精度を高めるためにこれら実験データを活用していきたいと考えている。

過去の膨大な研究報告例が存在する Fe と比べ、Cr は価数比変化挙動や NWF, NWM としての振る舞い等に不明な点が多く、今回の実験結果をもとに考察するとともに、さらに広範な組成条件での系統的な価数比定量と酸素配位構造決定を進めることも今後の課題である。

## 6. 参考文献

- [1] 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉, 日本金属学会会報 **12** (1973) 721.、佐々木康, 石井邦宣, 鉄と鋼 **88** (2002) 419.
- [2] 林幸, 片平圭貴, 鉄と鋼 **103** (2017) 380.

## 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 Int. **48** (2008) 1404.  
畑田寛隆, 丸岡伸洋, 柴田浩幸, 北村信也, 篠田弘造, 鈴木茂, 東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報 **63** (2008) 27.  
澤田啓二, 篠田弘造, 助永壮平, 鈴木茂, X 線分析の進歩 **50** (2018) 249.

## 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)

スラグ、化学状態分析、X 線吸収分光

## 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

さい。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末（2021 年 3 月 31 日）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： 2023 年 3 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | （提出時期： 年 月）        |