

(様式第5号)

## X線吸収分光法による $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  by XAS

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. 概要

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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、CrおよびFeの化学状態を分析した。熔融時酸素分圧条件およびFe共存の有無の異なる試料に対する結果の比較から、熔融時酸素分圧が高い( $10^{-4}$  atm)場合にはFeが共存するとCrはより還元され、酸素分圧が低い( $10^{-22}$  atm)場合には逆に、CrはFeの共存により相対的に酸化状態となっていることが示された。すなわち、Feが共存することによるCrの化学状態変化の動向は、熔融時の酸素分圧条件に応じて大きく異なることがわかった。

Chemical state of Cr and Fe in  $\text{CaO-SiO}_2$ -based slags with various composition prepared by quenching from melting state under the various oxygen partial pressures ( $P_{\text{O}_2}$ ) was investigated using XAS measurements. The XANES spectra investigated that when  $P_{\text{O}_2}$  is high ( $\sim 10^{-4}$  atm), Cr coexisting with Fe in slags was much more reducing state than that in Fe free slags relatively, while when  $P_{\text{O}_2}$  is low ( $\sim 10^{-22}$  atm), it was more oxidative state.

It is suggested that the influence of Fe coexistence on chemical state of Cr in the slags is different strongly depending on  $P_{\text{O}_2}$ .

### 2. 背景と目的

特殊鋼の合金元素の中で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る。スラグ中に溶存するCrの化学状態は、スラグ性質に影響を与える主要な因子と考えられるが、その理解は不十分である。多成分系かつ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、酸素分圧と深く関連する。特に、実際のスラグ中に存在するFeやAlなど様々な共存化学種がCrに及ぼす影響は複雑であるが、これを系統的に明らかにすることは極めて重要である。本実験では、スラグ中に必ず存在するFeに着目した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

製網スラグを想定し、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬粉末を Table 1 に示す組成で混合した試料粉末を、雰囲気炉を用いて  $1550^\circ\text{C}$  で Ar ガス雰囲気 ( $P_{\text{O}_2}\sim 10^{-4}$  atm) および脱酸 Ar ガス雰囲気 ( $P_{\text{O}_2}\sim 10^{-22}$  atm) の2つの条件で熔融した。Ar 雰囲気熔融では試料質量 1 g、熔融時間 4 h 30 min、脱酸 Ar 雰囲気熔融では試料質量 100 mg、熔融時間 30 min とした。その後、熔融状態にある試料中のCrおよびFeの化学状態を保持するために銅板上で急冷・固化し、ガラス状試料を得た。これらの試料に対し、蛍光収量モードによるCr K吸収端でのX線吸収分光測定をSAGA-LS BL11において実施した。

Table 1 slag composition (wt%) and the basicity (%CaO / %SiO<sub>2</sub>)

No.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Basicity
1	54	44	2	-	1.2
2	47	51	2	-	0.9
3	54	44	-	2	1.2
4	47	51	-	2	0.9
5	53	43	2	2	1.2
6	46	50	2	2	0.9

#### 4. 実験結果と考察

Fig. 1~Fig.4 に Ar 雰囲気および脱酸 Ar 雰囲気中で溶融した塩基度(Basicity, CaO/SiO<sub>2</sub> wt%比) = 0.9 の模擬スラグ試料の Cr K XANES および Fe K XANES 測定結果を示す。

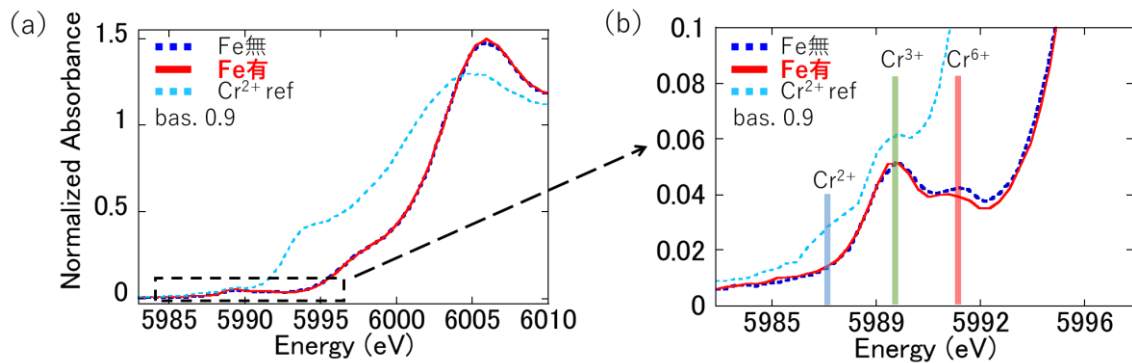


Fig.1 Ar雰囲気溶融試料のCr K XANES  
(a)全体図 (b) pre-edge領域拡大図

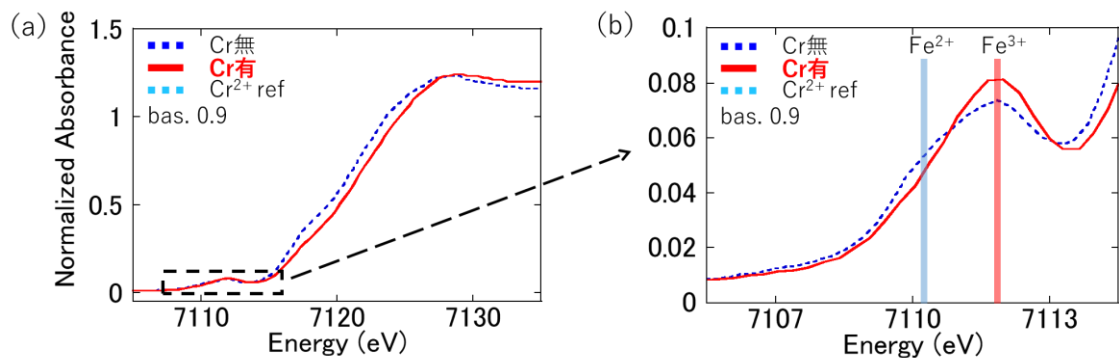


Fig.2 Ar雰囲気溶融試料のFe K XANES  
(a)全体図 (b) pre-edge領域拡大図

Fig.1 の Cr K pre-edge 領域の拡大図に示すように、Ar 雰囲気下で溶融した場合、Fe の共存により Cr(VI)に対応する pre-edge peak[1]の強度がわずかに減少していることから、Cr が相対的に還元状態となっており、Cr(III)の存在比が高いことがわかる。これに対して、Fig.2 の Fe K pre-edge 領域の拡大図をみると、Cr の共存により Fe(II)に対応する pre-edge peak[2]の強度が減少し、Fe(III)に対応する pre-edge peak[2]が逆に増加している。すなわち、Fe は Cr 共存により相対的に酸化状態となり Fe(III)の存在比が高くなることがわかる。以上の結果より、比較的酸素分圧の低い Ar ガス雰囲気下においては、スラグ中の Fe は Cr に対する還元剤としてはたらくことが明らかとなった。

一方、低酸素分圧条件である脱酸 Ar ガス雰囲気下で溶融した試料では、Fig.3 の Cr K pre-edge 領域の XANES 拡大図をみても、Fe 共存の有無で 1s→3d 遷移に対応した pre-edge peak に明瞭な差異は示されないが、その高エネルギー側の Cr(III)中 1s→4s 遷移に相当する肩の大きさがわずかに異なり、見かけ上吸収端が高エネルギー側にシフトしているように見える。これは、Fe が共存す

る試料中ではCrが相対的に酸化状態にあり、Cr(III)の存在比が高くなっていることを示しており、低酸素分圧条件の場合とは逆の傾向である。また、Fig.4のFe K pre-edge領域の拡大図をみればわかるように、Crの共存によりFeは相対的に還元状態となり、Fe(II)の存在比が高くなっている。これらの結果より、極めて酸素分圧の低い脱酸Arガス雰囲気下では先の低酸素分圧条件の場合とは逆に、FeはCrに対して酸化剤としてはたらくこととなる。

以上の結果より、Cr, Feはスラグ中で互いに共存することにより各々の化学状態に影響を及ぼし合うこと、そしてその傾向は溶融時の酸素分圧条件によって大きく異なることが示された。

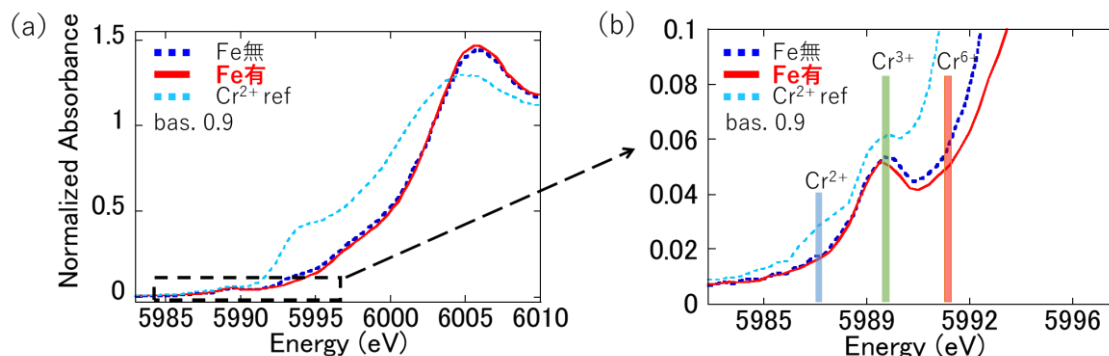


Fig.3 脱酸Ar雰囲気溶融試料のCr K XANES  
(a)全体図 (b)pre-edge領域拡大図

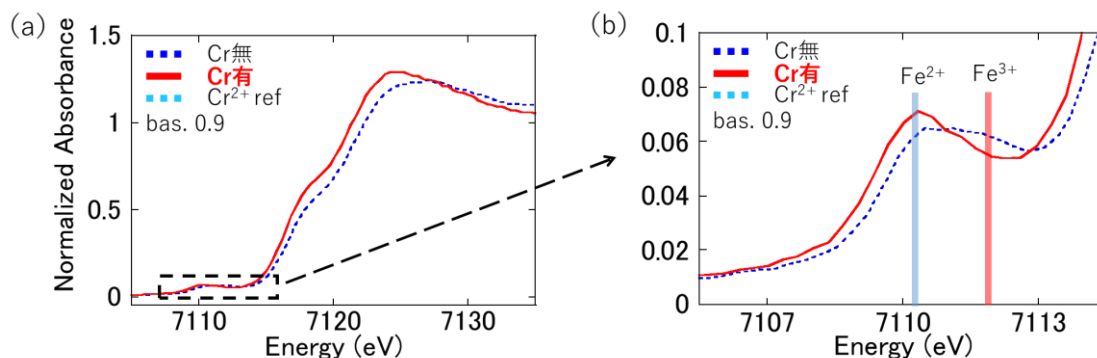


Fig.4 脱酸Ar雰囲気溶融試料のFe K XANES  
(a)全体図 (b)pre-edge領域拡大図

## 5. 今後の展望

本実験では、CaO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系模擬スラグ試料に対して、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、共存化学種FeがCrの化学状態に影響を及ぼすことが明らかとなった。実際のスラグに含まれるほかの共存化学種も同様にCrの化学状態、そしてスラグの性状に影響を及ぼすと予想される。したがって、Al、Mgなどの化学種が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。そうしてスラグに含まれる様々な化学種がCrに及ぼす影響が詳細に解明されれば、多元系である実際のスラグ中におけるCrの化学状態を予測することが可能となり、特殊鋼製鋼スラグの性質に対するCrの影響を解明して、より高度な特殊鋼設計に大きく貢献することにつながると期待される。

## 6. 参考文献

- [1] A. J. Berry, H. St. C. O'Neill, *American Mineralogist*, **89**, 790-798, (2004).
- [2] A. J. Berry et al., *American Mineralogist*, **88**, 967-977, (2003).

## 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) 該当なし

**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）

特殊鋼製綱スラグ

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3月）