

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420755

研究課題名(和文) Cr含有スラグの構成相におけるCr(VI)イオン固溶状態の解析

研究課題名(英文) Local structure analysis of Cr(VI) ion dispersed in compound phases of Cr-containing slag

研究代表者

鈴木 賢紀 (Masanori, Suzuki)

大阪大学・工学研究科 ・講師

研究者番号：20610728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：Cr含有鋼の製造工程等から発生するCr含有スラグについて、生態系に悪影響を及ぼす六価クロム(Cr(VI))の溶出が懸念されており、スラグの再資源化に対する環境保全のためにCr含有スラグにおけるCr(VI)生成機構を明らかにする必要がある。本研究では、スラグを構成する主な化合物相としてダイカルシウムシリケート($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)及びMerwinite($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)に着目し、Crイオン固溶状態をX線吸収スペクトル及び第一原理計算によって詳細に解析した。その結果、上記2種の化合物へは空気雰囲気中でCrイオンが6価の状態で固溶することを見出し、Cr(VI)固溶構造モデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：To clarify the formation mechanism of Cr(VI) ion in Cr-containing slag, we investigated local structure of Cr ion dispersed in dicalcium silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Merwinite ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) and Melilite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), which are recognized as main compound phases composing Cr-containing slag. Our study including X-ray absorption analyses of these Cr-bearing compounds and first-principle simulations revealed that, (1) high-valence Cr ions including Cr(VI) are dispersed in dicalcium silicate when annealed in air atmosphere, (2) although Merwinite accepts Cr ion dispersion mainly as Cr(III), small amount of high-valence Cr ions are also detected, (3) Melilite accepts Cr ion dispersion only as Cr(III) if annealed in air atmosphere.

研究分野：熱力学、高温物理化学、界面制御工学

キーワード：六価クロム X線吸収微細構造 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

Cr 含有鋼製造プロセスやごみ熔融処理などの副生物として生成する Cr 含有スラグの安全性確保のために、生態系へ悪影響を及ぼすとされる六価クロム (Cr(VI)) の生成及び溶出機構解明が課題とされている。

既存の研究では、多種多様な成分を含む Cr 含有スラグに対して、Cr(VI) 溶出量の評価等が行われてきたが、Cr 含有スラグは多くの結晶相から構成され、さらに生成時における雰囲気や冷却条件によっても性質が異なることから、Cr(VI) イオンがスラグ中でどのような形態で形成されるのか、について統一的な見解は得られていなかった。

一方、著者らはこれまでに、Cr 含有スラグにおける構成化合物相と、スラグからの Cr(VI) 溶出量の関係を系統的に調査し、その結果 Dicalcium Silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Merwinite ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) および Melilite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) を含む Cr 含有スラグに対して、空気雰囲気中で熱処理すると Cr(VI) 溶出量が高い傾向にあることを見出した。したがって、スラグ中を構成する上記の化合物のいずれかには、Cr(VI) イオンが何らかの化学形態で固溶している可能性が考えられる。

Cr は酸化物中で 2, 3, 4, 5, 6 価をとり、自然界では 3 価の Cr イオンが安定であるが、もしスラグ中に含まれる特定の化合物相が Cr(VI) など高価数の Cr イオンを固溶し易い場合には、スラグ中で Cr(VI) 形成の可能性が考えられる。もし、Cr 含有スラグ中での Cr(VI) 生成機構を明らかにすることができれば、Cr(VI) の生成が起こりにくくなるようなスラグの組成ならびに熱処理条件の提案につながるといえる。

2. 研究の目的

本研究では、Cr 含有スラグにおける Cr(VI) 生成機構を明らかにするために、スラグ構成相である Dicalcium Silicate, Merwinite, Melilite 中に固溶した Cr イオンの化学形態 (価数及び局所構造) を明らかにすることを目的とした。特に、これらの化合物中において Cr(VI) が固溶し得る際の生成条件、ならびにその際の Cr(VI) イオン局所固溶構造の解明を目的とした。ただし、上記の化合物はいずれも、 SiO_4^{4-} 錯イオンの配位構造を母体とした複雑な結晶構造を有すること、さらに Cr イオンは様々な価数状態をとり、特に Cr(VI) など高価数の Cr イオンはその近傍に複数の酸素イオンを伴った錯イオンの状態を形成することから、上記の化合物へ固溶した Cr イオンの化学存在形態を経験的手法から予測することは不可能といえる。一方、X 線吸収スペクトルによる分光学的手法は、結晶やガラスを問わず、物質中に存在する特定元素の構造的情報 (価数、周囲元素との配位状態)

を取得するための手法として有効であり、さらに近年提案された、第一原理計算による X 線吸収スペクトルシミュレーションによって、複雑な結晶構造を持つ物質に対しても微視構造の詳細な解析が可能になりつつある。そこで、本研究では大型放射光施設における X 線吸収スペクトルによる分光学的手法と、バンド理論に基づく最先端の第一原理計算を組み合わせた複合的な構造解析を行うことにより、Dicalcium Silicate などの化合物へ固溶した Cr イオンの存在形態を明らかにすることを試みた。

3. 研究の方法

Dicalcium Silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Merwinite ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) および Melilite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) をそれぞれ母相として、Cr 源として Cr_2O_3 粉末を 0.25~0.50mass% の重量比で母相化合物粉末と混合し、圧粉成型体を作製した。圧粉体試料に対して空気雰囲気、種々の温度にて熱処理を施し、高温から試料を取り出し 2 枚の銅板で挟んで急冷することによって、Cr を微量に含む固溶体試料を作製した。なお、一部の試料に対しては上記の手順を複数回繰り返し、均一な相状態および結晶構造を有する固溶体試料の作製を行った。作製後の試料に対しては粉末 X 線回折による分析を行い、目的とする母相の結晶相のみが単一相で形成されることを確認した。

次に、作製した Cr 含有試料に対して、Cr K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトル (XAFS) を蛍光法により測定した。測定は大型放射光施設ビームラインにおける XAFS 分析設備 (SPring-8 BL14B2, あいちシンクロトロン光センター BL5S1, 九州シンクロトロン光研究センター BL11) にて行い、複数回分のスペクトル測定結果を積算することによって、Cr 濃度の少ない試料に対しても高精度な XAFS スペクトルの取得を目指した。また、スペクトル測定結果に対する、弾性散乱やバックグラウンドノイズの影響を少なくするためにソーラースリット等を使用した。一方、参照物質として Cr_2O_3 , K_2CrO_4 , CaCrO_4 に対する Cr K 吸収端 XAFS を透過法により測定し、Cr 固溶体試料に対する XAFS 測定結果と比較した。得られた X 線吸収スペクトルの結果から、上記の母相化合物へ固溶した Cr イオンの価数、周辺原子 (酸素イオン) との配位状態の把握を行った。

また、酸素分圧の少ない条件で熱処理した場合の結果と比較するために、Ar 雰囲気中で熱処理を行った Cr 固溶体試料も別途作製し、上記と同様に XRD による相同定、ならびに Cr K 吸収端 XAFS による構造解析を行った。

4. 研究成果

本研究で扱った、(1) Dicalcium Silicate, (2) Merwinite, (3) Melilite のそれぞれを母相化合物とした場合に分けて、各化合物の結晶構造に対する特徴と、Cr イオン固溶形態の解析結果を以下に述べる。

(1) Dicalcium Silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) に対する Cr イオンの固溶形態

Dicalcium Silicate は CaO と SiO_2 から成る化合物であり、温度および固溶元素によって安定な結晶構造が様々に変化する。具体的には、図 1 に示すように、常温～700°C では斜方晶の γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が安定相であり、700°C～1450°C では同じく斜方晶の α' 相、1450°C～2130°C では六方晶の α 相へと変化する。一方、 α' - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を冷却させると、準安定相として単斜晶の β 相が生成する。ただし、固溶元素を含まない純粋な Dicalcium Silicate の場合には、500°C 以下で $\beta \rightarrow \gamma$ 相変態が自発的に生じる。一方、Dicalcium Silicate は B や P などの異種元素を種々固溶することが知られており、異種成分の固溶によって、常温でも β 相が安定な結晶構造となることが見出されている。

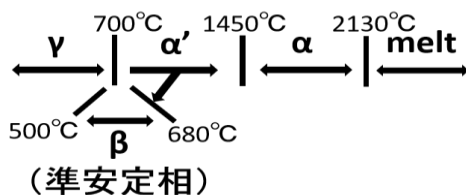


図 1 Dicalcium Silicate の温度に伴う安定相の変化。

一般に、Dicalcium Silicate を含むスラグを高温から冷却した際、 γ 相または β 相のいずれかがスラグ中に生成する。そこで、本研究では γ -または β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物を対象として、これらに固溶した Cr イオン存在形態の解析を行った。表 1 に示す条件（温度、雰囲気）で熱処理を行い、 γ -または β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を母相とし、空気雰囲気中で Cr を固溶させた試料 A、B、および Ar 雰囲気中で Cr を固溶させた試料 C、D をそれぞれ作製した。

表 1 Cr 含有 Dicalcium Silicate 試料 A～D の作製条件。

	雰囲気	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相状態	温度、時間
A	空気	γ 相	700°C 24h
B		β 相	1400°C 18h
C	Ar	γ 相	700°C 24h
D		β 相	1400°C 18h

図 2 には、試料 A～D に対する、Cr K 吸収端 XAFS の測定結果を示す。ただし、XAFS は XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, X 線吸収端近傍構造) と EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, 広域 X 線吸収微細構造) に区別され、前者のスペクトルからは目的元素の価数や配位状態が把握でき、また後者の EXAFS スペクトルをフーリエ変換することによって、対象元素を中心とする動径分布関数を得ることができ、最近接原子の種類や原子間距離の解析が可能である。図 2 は Cr 含有

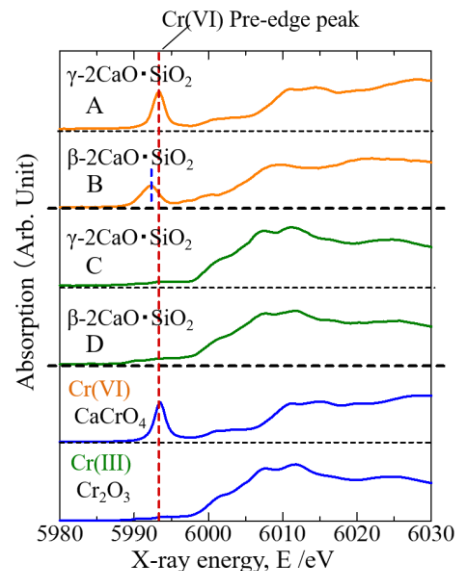


図 2 Cr 含有 Dicalcium Silicate 試料に対する Cr K 吸収端 XANES 測定結果。

Dicalcium Silicate 試料に対する Cr K 吸収端 XANES スペクトルの結果を表しており、また参照物質である CaCrO_4 (Cr^{6+} 含有試料)、 Cr_2O_3 (Cr^{3+} 含有試料) に対する XANES 測定結果も比較のために示す。図 2 より、空気雰囲気中で熱処理を行い作製した試料 A (γ 相が母相) と試料 B (β 相が母相) に対しては、XANES スペクトルの吸収端位置が Cr_2O_3 の場合よりも高エネルギー側にあり、さらに吸収端よりも手前のエネルギー領域にて特異なプレエッジピークが観察された。 Cr^{6+} を有する CaCrO_4 にも同様のプレエッジピークが見られており、以上のことは試料 A および B には、3 価よりも高い価数の Cr イオンが酸素 4 配位の状態で存在することに対応する。特に、 γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を母相とする試料 A については CaCrO_4 に対する XANES スペクトルとプレエッジピークおよび吸収端位置が一致することから、固溶した Cr イオンは主に 6 価の状態で存在することがわかった。一方、 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を母相とする試料 B については、プレエッジピークが CaCrO_4 の場合よりもブロードであり、またピーク位置がやや低エネルギー側である。このことは、 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ へは 4～6 価の Cr イオンが混在した状態で固溶している可能性があることを示している。

これらに対して、Ar 雰囲気中で熱処理を行い作製した試料 C (γ 相が母相) と試料 D (β 相が母相) に対しては、XANES スペクトルにプレエッジピークは見られず、また吸収端位置は Cr_2O_3 の場合と同等であった。以上のことから、試料 C および D においては、Cr イオンは 3 価の状態で存在することがわかった。

以上の結果から、Dicalcium Silicate に対しては、空気雰囲気中で Cr イオンが固溶した場合、6 価を含む高価数の状態で存在することが明らかとなった。しかし、Dicalcium Silicate へ固溶した Cr イオンがどのような

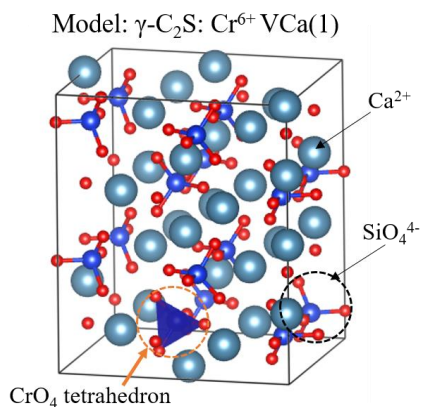


図3 $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ へ固溶したCrイオンの局所構造モデル。(Model: $\gamma\text{-C}_2\text{S}:\text{Cr}^{6+}\text{VCa}(1)$)

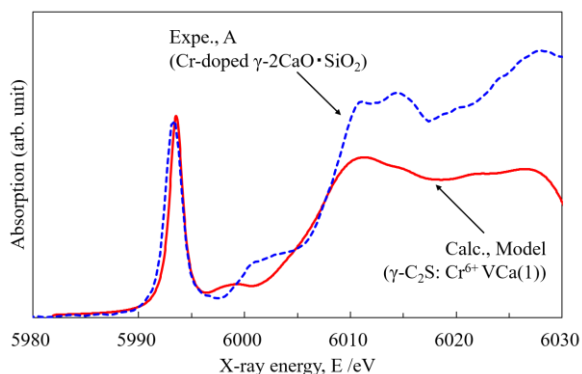


図4 第一原理計算による、 $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ へ固溶したCr(VI)イオンに対するXANESスペクトルシミュレーション結果。

局所構造を持つのかについては明らかでない。そこで、XAFSによって得られた構造的情報を基に、Crイオンが固溶した微視構造モデルを予測し、第一原理計算に基づくXANESスペクトルシミュレーションを行うことにより、微視構造モデルの妥当性を検討した。

図3には、 $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を母相として、Cr⁶⁺イオンが固溶した場合の局所構造モデルを示す。 $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ は、SiO₄⁴⁻錯イオンの周囲にCa²⁺イオンが規則的に配置した斜方晶の結晶構造を有し、1個のSiO₄⁴⁻錯イオンの最近接位置には2個のCa²⁺イオンが配位している。もし、酸素4配位構造を持つCr⁶⁺イオンが $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ へ固溶するならば、Si⁴⁺位置へCr⁶⁺イオンが置換し、電気的中性条件を保つために、最近接位置のCa²⁺イオン1個を空孔とする局所構造モデルが考えられる。

図4には、図3で作成した $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中Cr(VI)固溶構造モデルに対して、第一原理計算によりCr K吸収端XANESスペクトルシミュレーションを行い、図2で示した試料Aに対する実験結果と比較した結果を示す(赤実線:計算結果、青破線:実験結果)。同図より、第一原理計算によるXANESシミュレーション結果は、プレッジピーク位置および形状について実験結果と良く一致した。また、図3の他にも、例えばCr⁶⁺O₄周囲のCa空孔位置を第2近接位置とするなどの固溶構造モデルも想定したが、第一原理計算による構造最

適化を行い、Cr固溶構造の形成に要する全エネルギーを比較した結果、図3に示すCr(VI)固溶構造モデルが、形成エネルギーが最も負に大きく、最も安定に形成され得ることがわかった。したがって、図3に示すCr(VI)固溶構造モデルが、 $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中へCr⁶⁺が固溶した場合の局所構造として妥当であることを、第一原理計算に基づく構造解析によって示すことができた。

次に、 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中へCrイオンが固溶した際の局所構造モデルについても、上記と同様の方法によって検討した。ただし、 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ は γ 相と異なりSiO₄⁴⁻錯イオンやCa²⁺の配置関係が歪んだ結晶構造を持っており、様々な価数状態のCrイオンを同時に受け入れる可能性が考えられる。そこで、 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の母相構造に対して、①1個のSi位置へ1個のCr⁴⁺が置換した場合、②隣接する2個のSi位置へ2個のCr⁵⁺が置換し、1個のCa²⁺空孔を形成した場合、③1個のSi位置へ1個のCr⁶⁺が置換し、1個のCa²⁺空孔を形成した場合、に対応する固溶構造モデルをそれぞれ作成し、第一原理計算によるXANESスペクトルシミュレーションを行った。図5にその結果を示す。上記①~③で仮定したCr固溶構造モデルに対するXANESシミュレーション結果は、いずれも鋭いプレッジピークを示し、そのピーク位置はCr価数が高いほど高エネルギー位置であった。一方、Cr含有 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ に対するXANES測定結果(図2の試料Bと同一)は、ブロードなプレッジピークを示し、①~③のCr固溶構造モデルによるプレッジピークは全て、実験結果が示すプレッジピークの中に含まれることがわかる。したがって、 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ へは4, 5, 6価のCrイオンが同時に固溶しており、いずれもCrイオンが母相構造中のSi位置に置換することによる局所構造を持つことが示された。この結果は、 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が元々、歪んだ結晶構造を持つ故に現れる特異な現象を示唆していると考えられる。

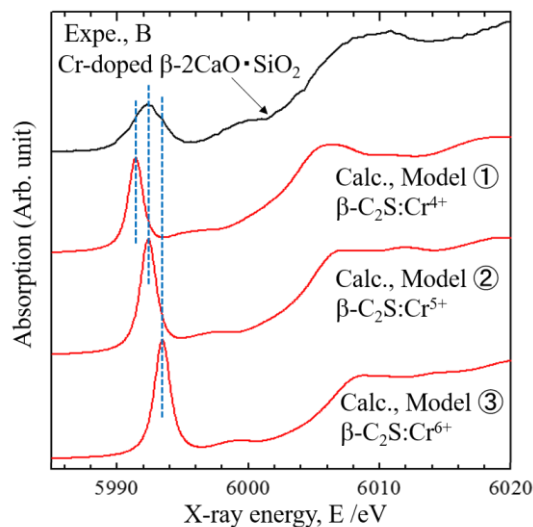


図5 第一原理計算による、Cr含有 $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ に対するXANESシミュレーション結果。

以上から、本研究によって、 β -または γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に対してはCr イオンが6 価を含む高価数の状態で固溶することを明らかにすることができた。また、上記それぞれの結晶構造へ固溶した Cr イオン局所構造モデルを提案し、その妥当性を示すことができた。

(2) Merwinite ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) に対する Cr イオンの固溶形態

Merwinite は、Dicalcium Silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) と同様、 SiO_4^{4-} 錯イオンの周囲に Ca^{2+} または Mg^{2+} が配位した構造を基本とし、 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と同じく単斜晶の結晶構造を有する。したがって、Merwinite の結晶構造は、基本的には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と同種であり、 Ca^{2+} 位置の一部が Mg^{2+} へ置換したものと考えることができる。

著者らは、Dicalcium Silicate と同様の機構で、Merwinite に対しても Cr(VI) イオンが固溶する可能性があると考えた。そこで、Merwinite に対して様々な雰囲気・温度等の条件で Cr 成分を固溶させた試料を作製し、同化合物中へ固溶した Cr イオンの化学状態の解析を行った。具体的には、Merwinite 母相に対して 0.5mass% の濃度で Cr_2O_3 を添加し、試料 E (空気雰囲気、1400°C, 18h 熱処理を 3 回繰り返した試料)、試料 F (空気雰囲気、850°C, 24h 熱処理を 2 回繰り返した試料)、試料 G (Ar 雰囲気、1400°C, 18h 熱処理を 3 回繰り返した試料) をそれぞれ作製した。

図 6 には、上記で作製した試料 E, F, G に対する、Cr K 吸収端 XANES スペクトルの測定結果を示す。XRD による相同定の結果から、空気雰囲気、1400°C で熱処理を行った試料 E と、Ar 雰囲気、1400°C で熱処理を行った試料 G には、ともに母相である Merwinite の他に微量の Spinel (MgCr_2O_4) 第 2 相の生成が認められた。試料 E, G に対する XANES 結果を比較すると、吸収端位置はどちらも Cr^{3+} 参照物質である MgCr_2O_4 化合物の場合と同等である

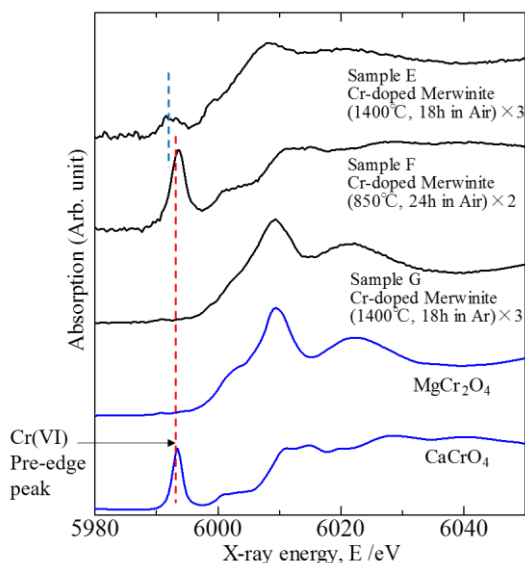


図 6 Cr 含有 Merwinite 試料に対する Cr K 吸収端 XANES の結果。

ことから、試料 E, G に固溶した Cr イオンは概ね 3 価の状態で見られることがわかる。ただし、空気雰囲気、熱処理した試料 E の XANES スペクトルには、微小ながらも特異なプレエッジピークが認められた。このことは、3 価の Cr イオンと同時に、4~6 価の高価数の Cr イオンが Merwinite 中に微量に固溶している可能性を示している。一方、空気雰囲気、850°C にて熱処理を行った試料 F においては、XRD 分析の結果、母相の他に CaCrO_4 化合物の析出が認められた。試料 F に対する XANES の結果は、 Cr^{6+} 参照物質である CaCrO_4 と同様に、鋭いプレエッジピークの存在を示した。したがって、試料 F 中には Cr イオンが主に 6 価の状態で見られると結論づけられる。

以上の結果から、Merwinite 化合物に対して空気雰囲気での熱処理によって Cr を固溶させた場合、Cr イオンの化学形態は熱処理温度によって大きく異なることがわかった。すなわち、1400°C で熱処理した場合は、Merwinite へ固溶する Cr イオンは主に 3 価であるが、同時に 4~6 価の Cr イオンが微量ながら存在する可能性がある。一方、850°C で熱処理した場合、Cr イオンは 6 価で固溶する。

以上で示したように、Merwinite 化合物に対しては価数の異なる Cr イオンが同時に固溶する可能性がある。ただし、Cr イオンの大きさと酸素イオンの大きさの比によって Cr-O 間の配位数が決まり、 Cr^{3+} に対しては酸素 6 配位の状態で、また 4~6 価の Cr イオンに対しては酸素 4 配位の状態で存在することが予測される。そこで、(a) Merwinite 中で酸素 6 配位を示す Mg^{2+} 位置を Cr^{3+} へ置換した局所構造と、(b) 酸素 4 配位である Si^{4+} 位置を Cr^{6+} へ置換した局所構造 (それぞれ、電気的中性条件を保つために Ca^{2+} の空孔を導入した) モデルを作成し、第一原理計算による XANES スペクトルシミュレーションの結果と、Cr 含有 Merwinite 試料に対する XANES 測定結果を比較することによって、上記 (a), (b) の局所構造モデルの妥当性を検証した。その結果、(a), (b) の局所構造モデルに対する XANES スペクトル計算結果によって、XANES スペクトル実測値が示す形状をおおよそ再現することがわかった。したがって、Merwinite へ Cr イオンが固溶する際、(a) Mg^{2+} 位置へ Cr^{3+} が置換して、酸素 6 配位を取る場合と、(b) Si 位置へ、4~6 価の Cr イオンが置換して、酸素 4 配位を取る場合、の 2 通りの固溶形態を見出すことができた。

(3) Melilite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) に対する Cr イオンの固溶形態

Melilite は、 SiO_4^{4-} 錯イオンの周囲に、 Ca^{2+} あるいは Al^{3+} が酸素 6 配位の状態で配位した正方晶の結晶構造を有する。また、 Al^{3+} イオンは、 SiO_4^{4-} 錯イオン中の Si 位置の一部にも置換し、 AlO_4^{5-} 構造を形成する。Melilite へ Cr イオンが固溶した場合、 Cr^{3+} が酸素 6 配位の Al 位置に置換するか、または 4~6 価の Cr

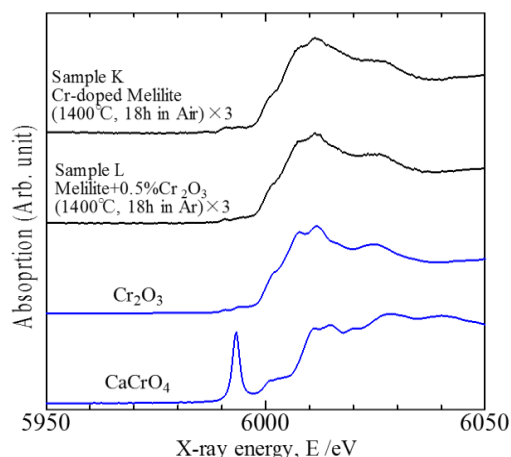


図7 Cr 固溶 Melilite 試料に対する Cr K 吸収端 XANES 測定結果。

イオンが酸素 4 配位の Si 位置に置換する 2 通りの固溶形態が考えられる。そこで、Melilite へ Cr 成分を固溶させた試料を作製し、XAFS 分析によって Cr イオンの存在形態を調査した。具体的には、予め作製した Melilite 母相に対して 0.5mass% の濃度で Cr₂O₃ を添加し、試料 K (空気雰囲気, 1400°C, 18h 熱処理を 3 回繰り返した試料)、試料 L (Ar 雰囲気, 1400°C, 18h 熱処理を 3 回繰り返した試料) を作製した。

図 7 には、試料 K, L に対する Cr K 吸収端 XANES の結果を示す。空気雰囲気または Ar 雰囲気で熱処理を行ったそれぞれの試料に対して、吸収端位置は Cr³⁺ 参照物質である Cr₂O₃ の場合と一致した。また、4~6 価の Cr イオン (酸素 4 配位) に特有のプレエッジピークの存在は両試料とも認められなかった。したがって、Melilite に対しては雰囲気中酸素濃度の大小にかかわらず Cr イオンは 3 価の状態でのみ固溶するといえる。すなわち、上記で述べた 2 通りの Cr 固溶形態のうち、酸素 6 配位にて Cr³⁺ イオンが母相中の Al 位置へ置換することが、酸素 4 配位を示す Si 位置へ、4~6 価の Cr イオンが置換するよりも起こり易いことが示唆された。

以上を踏まえて、研究成果を総括すると以下の通りである。すなわち、Cr 含有スラグを構成する化合物相のうち、Dicalcium Silicate (2CaO · SiO₂), Merwinite (3CaO · MgO · 2SiO₂) は、空気雰囲気で熱処理された際に Cr (VI) 等の高価数の Cr イオンを固溶することを見出した。また、Dicalcium Silicate の中でも、低温で安定に存在し、規則性の高い結晶構造を持つ γ 相へは、Cr イオンがほぼ 6 価の状態での固溶するが、一方で準安定相として生成し、歪んだ結晶構造を持つ β 相へは、4~6 価の様々な価数の Cr イオンが同時に固溶する可能性を見出した。上記の化合物に対して、XAFS 分析と第一原理計算の併用により、Cr (VI) 固溶構造モデルを見出すことができた。一方、Melilite 化合物は、熱処理時の酸素濃度にかかわらず、Cr イオンを 3 価の状態での固溶することがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) M. Suzuki, N. Umesaki, T. Okajima and T. Tanaka, “Formation and Local Structure Analysis of High-valence Chromium Ion in Dicalcium Silicate”, *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有, Vol. 99, (2016), pp. 3151-3158. DOI: 10.1111/jace.14337

[学会発表] (計 2 件)

- (1) T. Okajima, M. Suzuki, N. Umesaki and T. Tanaka, “Theoretical prediction of Cr K-edge XANES spectra from Cr ion in dicalcium silicate”, the Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX (CSI2015), Aug. 31th, 2015, Figueira da Foz, Coimbra, Portugal.
- (2) T. Okajima, M. Suzuki, N. Umesaki and T. Tanaka, “Predictions of local structure of chromium ion with high-valences in dicalcium silicate by first-principles calculations and XANES spectroscopies”, CALPHAD XLV Conference, Jun. 1st, 2016, Awaji, Japan.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 賢紀 (SUZUKI, Masanori)
大阪大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 20610728

(2) 研究分担者

田中 敏宏 (TANAKA, Toshihiro)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10179773

梅咲 則正 (UMESAKI, Norimasa)
大阪大学・大学院工学研究科・特任研究員
研究者番号: 70127190

岡島 敏浩 (OKAJIMA, Toshihiro)
公益財団法人佐賀県地域産業支援センター・九州シンクロトン光研究センター、主任研究員
研究者番号: 20450950

(3) 連携研究者

溝口 照康 (MIZOGUCHI, Teruyasu)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号: 70422334