



Cr 含有スラグ中に生成する Merwinite 化合物に対する Cr(VI) イオン固溶形態の XAFS 測定による調査

鈴木 賢紀¹、中野 貴博¹、梅咲 則正²、岡島 敏浩³

1 大阪大学、2 兵庫県立大学、3 九州シンクロトロン光研究センター

1. 背景と研究目的

Cr 成分を含むスラグやセメント材について、生態系に悪影響を及ぼす 6 価クロム (Cr(VI)) の溶出が懸念されており、Cr(VI)の生成機構とその抑制方法を明らかにすることが課題とされている。申請者はこれまでに、Cr 含有スラグの構成相と Cr(VI)溶出量の関係に対する系統的調査を行い、Dicalcium silicate (Ca_2SiO_4)、Merwinite ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$) を構成相に含むスラグから Cr(VI)溶出量が高い傾向を見出した。さらに、Cr イオンを固溶させた Dicalcium Silicate 化合物に対して XAFS 測定を実施し、空気雰囲気中で固溶した Cr イオンは 6 価の状態を取り得ることを明らかにした¹⁾。本研究では Dicalcium Silicate に類似した母相結晶構造を有する Merwinite 化合物に固溶した Cr イオン存在形態を、XAFS 測定によって調査することを目的とする。

2. 実験内容

まず、空気雰囲気および種々の温度、保持時間条件での熱処理によって、Cr イオンを含有する Merwinite 化合物の作製を行った。具体的には、予め作製した Merwinite 母相に対して 0.5 mass%の Cr_2O_3 粉末を混合させ、圧粉成型した後、空気雰囲気にて熱処理を施した。本研究では特に、熱処理条件の異なる Cr 含有 Merwinite 化合物を作製し、それらの試料における Cr イオンの XAFS スペクトルを比較することによって、Cr イオン固溶形態に対する熱履歴の影響を調査することとした。次に、作製した Cr 含有 Merwinite 化合物に対して、蛍光法によって Cr K 吸収端 XAFS の測定を行った。ここで、検出器には 19 素子 SSD あるいは 7 素子 SDD を用い、高精度な XAFS スペクトルの取得を試みた。

3. 結果および考察

Fig.1 には、空気雰囲気での熱処理によって作製した Cr 含有 Merwinite 試料に対する Cr K 吸収端近傍の XANES スペクトル測定結果を示す。各試料は、(a)が 1673 K, 36 h 熱処理、(b)が 1673 K, 36 h 熱処理後、1123 K まで徐冷し、さらに 1123 K, 48 h 熱処理したものである。以前に我々は、空気雰囲気、1123 K, 48 h 熱処理によって作製した Cr 含有 Merwinite 試料には、Cr(VI)が主に存在することを見出している。

Fig.1に示すように、Cr(VI)を含む CaCrO_4 の XANES は、吸収端の手前で鋭い Pre edge peak を示す。一方で、本研究で作製した Cr 含有 Merwinite 試料には Pre-edge peak は見られず、吸収端のエネルギーも、Cr(III)を含む MgCr_2O_4 のそれと同程度であった。したがって、試料(a)および(b)に含まれる Cr イオンは、いずれも 3 価の状態が主体であることがわかった。これらの試料に対しては、XRD 分析を別途行った結果、Merwinite 母相の他に MgCr_2O_4 相が微量に存在することを確認しており、 MgCr_2O_4 相の共存が Cr 含有 Merwinite 試料の XANES 形状に影響を与えている可能性が考えられる。以上から、熱処理条件の違いによって、Merwinite に対する Cr 固溶形態が異なることが明らかとなった。

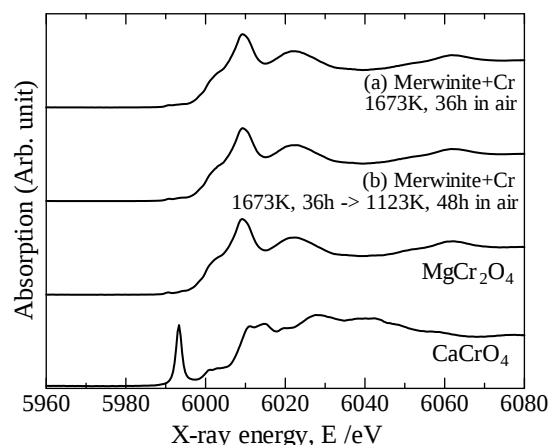


Fig. 1 Cr 含有 Merwinite 化合物に対する Cr K 吸収端 XANES スペクトル。

4. 参考文献

1. M.Suzuki, N.Umesaki, T.Okajima, T.Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** (2016), 3151-3158.