

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05106

研究課題名(和文) 鉄ケイ酸塩融体の高温レドックスメトリー開発

研究課題名(英文) Development of high temperature redoxmetry for iron silicate melts

研究代表者

助永 壮平 (Sukenaga, Sohei)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：20432859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属製精錬プロセスで精錬剤として使用される熔融スラグの大半には、鉄イオンが含まれる。スラグの精錬能や物性は、鉄イオンの酸化状態(2価と3価の鉄イオンの存在比)を反映して変化するため、熔融スラグの酸化状態を直接分析できる技術の開発が望まれている。本研究では、鉄の酸化状態を変化させたアルカリ土類鉄ケイ酸塩ガラスおよび融体を対象にラマン分光分析を用いた酸化状態分析の可能性を検討した。3価の鉄イオンの酸素配位数が4に近い組成では、ラマン分光分析により鉄イオンの酸化状態を評価できることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「スラグ中の鉄イオンの酸化状態(Fe^{2+}/Fe^{3+} の構成比)」と「温度や化学組成、雰囲気(酸素分圧)」との相関関係の理解は、高温冶金分野で重要課題として長く議論されてきた。一方で、高温の熔融スラグ中の鉄イオンの酸化状態を直接分析することが容易ではないため、詳細な議論が困難であった。本研究で得られた成果は、高温下における熔融ケイ酸塩を対象とした酸化状態評価技術を確立するための基礎的知見となると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Iron is one of the important components in most of metallurgical slags. Since the oxidation state of iron (Fe^{2+}/Fe^{3+}) affects the physical and chemical properties of the slags, it is important to develop the methodology to evaluate the oxidation state of the iron for the molten slags. The present study has tested the applicability of the Raman spectroscopy to determine the oxidation state of the iron in alkaline-earth iron silicate glasses and melts. It is found that Raman spectroscopy is an appropriate technique to determine the iron oxidation state when the coordination number of Fe^{3+} is close to four.

研究分野：高温物理化学

キーワード：スラグ レドックス ラマン分光法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉱石の劣質化や高温冶金工業分野の世界的競争の激化に対応するため、金属製精錬プロセスのさらなる高効率化が緊急の課題となっている。鉱石から特定の元素を分離する金属製精錬プロセスは、1200～1600 の高温で行われており、製精錬反応が進行する炉内(反応容器内)の状況はブラックボックスとなっている。鉄イオンは、金属製精錬で生成する溶融ケイ酸塩スラグの大半に含まれる主要成分であり、その酸化状態($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の構成比)はプロセスの温度や雰囲気やスラグの化学組成を敏感に反映する。また、スラグの精錬能に大きな影響を持つ。したがって、スラグ中の鉄イオンの酸化状態をオンサイト分析できれば、ブラックボックスとされてきた炉内状態の把握につながり、操業効率の改善に寄与することが期待できる。また、鉄イオンの酸化状態は、スラグの物性(融点や粘度、密度など)に大きく影響するため[例えばOsugi et al., *ISIJ Int.*, 53(2013), 185.]、温度や化学組成、雰囲気(酸素分圧)と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の構成比の相関関係の理解は、高温冶金分野で重要課題として長く議論されてきた。融体の状態を凍結したガラス試料が得られる場合はガラス試料の分析から融体の酸化状態を評価可能である。一方で、冷却過程で融体が結晶化してしまう場合には、融体の結晶化過程で試料の酸化状態が変化するケースも報告されている[例えば、Alderman et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 203(2017), 15.]。したがって、高温下で溶融ケイ酸塩の酸化状態を直接的に決定する技術の確立が期待されていた。

2. 研究の目的

高温下で適用可能な分析手法の一つにラマン分光法が挙げられる。一方で、ラマンスペクトルで検出される Fe-O 伸縮振動の信号は、鉄イオンの酸化状態だけでなく鉄イオン近傍の局所構造を反映して変化する可能性がある。本研究では、鉄イオンの酸化状態や共存するアルカリ土類陽イオンの種類を変化させた鉄ケイ酸塩系ガラスを対象に鉄イオンの局所構造とラマンスペクトルの相関関係を明らかにすることを目的とした。また、高温の鉄ケイ酸塩融体を対象としラマンスペクトルが測定可能であるかを検証した。

3. 研究の方法

試料作製

アルカリ土類鉄ケイ酸塩系ガラス($\text{RO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ (R: Ca or Ba))を対象とした。試料の配合組成は、アルカリ土類酸化物を30 mol%、二酸化ケイ素を60 mol%、酸化鉄(Fe_2O_3)を10 mol%とした。特級試薬の SiO_2 (富士フィルム和光純薬(製))、 Fe_2O_3 (関東化学(製))、 CaCO_3 (富士フィルム和光純薬(製))、 BaCO_3 (Sigma-Aldrich(製))を所定の割合で混合した。得られた混合粉末を白金るつぼ(30 ml)に入れ、電気抵抗炉を用いて1773 Kの大気雰囲気下で10分間溶融した(予備溶融)。溶融後の融液を銅板状で急冷してガラス試料を得た。得られたガラス試料を粉碎し、1773 Kにて5時間溶融した。試料の酸化状態を変化させるため炉内の雰囲気を酸素、大気、アルゴンまたはアルゴン-1vol%水素混合ガスに調整し、溶融を行った。溶融後の試料を急冷し、得られたガラス試料を実験用試料とした。

室温における分光分析

ラマン分光分析装置(堀場製作所製、Xplola Type1-TIS532)を用いて、110-1800 cm^{-1} の波数範囲におけるラマンスペクトルを測定した。また、ガラス中に含まれる鉄イオン近傍の局所構造や酸化状態を明らかにするため、同試料について放射光X線吸収分光およびメスバウア分光分析を実施した。

高温におけるラマン分光分析

高温下でのラマンスペクトルの測定も、同分光装置(堀場製作所製、Xplola Type1-TIS532)を使用した。試料の加熱には、リンカム製顕微鏡用加熱ステージを使用し、白金線の通電過熱により溶融した試料を対象に高温下でのラマン分光分析を実施した。

4. 研究成果

今回作製した急冷ガラス試料のラマンスペクトル(室温)では、(a)低波数領域(50~200 cm^{-1})、(b)中波数領域(200~750 cm^{-1})、(c)高波数領域(750~1250 cm^{-1})の3つの領域に主要なピークが観測された。このうち低波数領域はボゾンピークに由来する成分を含むが、本実験では110 cm^{-1} 以下の低波数領域測定が困難であった。また、中波数領域では、Si-O-Siの伸縮振動のピーク位置からケイ酸塩のリング構造を定性的に評価が可能であった。ここでは、Fe-O伸縮振動の信号が検出される高波数領域のスペクトルについて説明する。

図1に本研究で得られたアルカリ土類鉄ケイ酸塩ガラスのラマンスペクトルの一例を示した。

ラマンスペクトルの測定に用いたガラスのメスバウアスペクトルは、いずれのアルカリ土類イオンを含む系においても溶融雰囲気酸素 > 大気 > アルゴン > アルゴン-1vol%水素の順に Fe^{3+}/Fe^{2+} 比が大きいことを示していた。図 1(a)および(b)に示したように、いずれのガラスにおいても $800-1200\text{ cm}^{-1}$ にブロードな信号が検出された。ケイ酸塩ガラス中に存在する Si-O 結合の伸縮振動は $800-1200\text{ cm}^{-1}$ に現れることが知られており[例えば、Furukawa et al., *J. Chem. Phys.*, 75(1981), 3226.]、ケイ素イオン近傍の非架橋酸素の数に応じて現れる位置が変化するため高波数領域にブロードなピークが検出される。また、いずれの系においてもガラス中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 比が高いほど、 900 cm^{-1} 付近の信号強度が高くなる傾向が見られた。鉄イオンを含有するガラスでは、 Fe^{3+} -O 伸縮振動が 900 cm^{-1} 付近に検出されることが報告されており[例えば、Cochain et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(2012), 962.]、 900 cm^{-1} 近傍の信号強度を定量することで鉄の酸化状態を評価が可能であると考えられる。一方で、鉄イオンの酸化還元に伴う 900 cm^{-1} 近傍の強度変化は、BaO を含む系では明確に観測されたが CaO を含む系では変化が小さいことが明らかになった。同ガラス試料の X 線吸収分光測定結果より、CaO を含む系の方が BaO を含む系よりも Fe-O 間の原子間距離が長く、 Fe^{3+} イオンの平均酸素配位数が大きい傾向を示していた。 Fe^{3+} イオンの酸素配位数が小さい(4 配位)組成系では、ラマンスペクトルから精度良く鉄イオンの酸化状態を評価できると考えられる。なお、高温下で溶融した鉄ケイ酸塩試料に対しても同様なラマンスペクトルの測定が可能であることが確認できた。一方で、 Fe^{3+} イオンの酸素配位数が大きい(5, 6 配位)組成系では、同手法による酸化状態分析は容易ではないと考えられる。これらの系については、高温融体を対象とした X 線吸収端近傍構造の測定など、ラマン分光法以外の測定手法の確立が必要と考えられる。

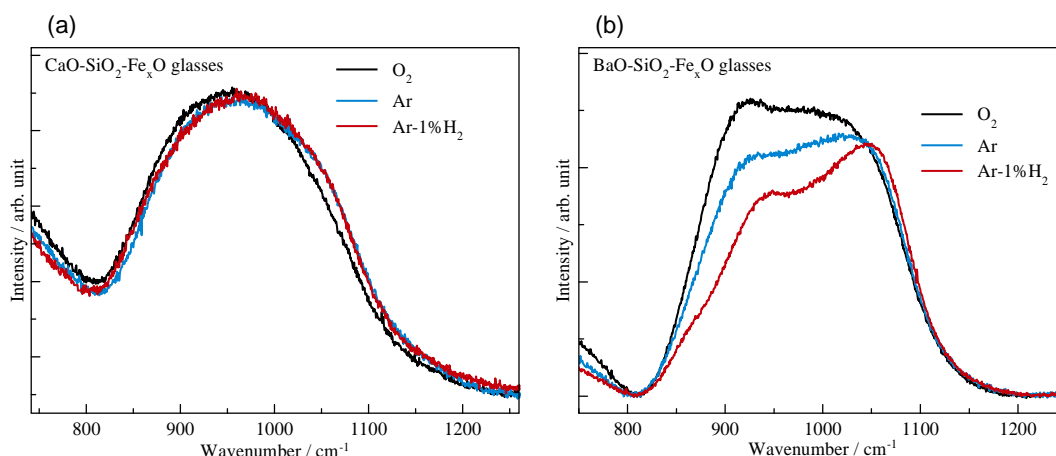


図 1 様々な雰囲気で作製したアルカリ土類鉄ケイ酸塩ガラスのラマンスペクトル((a)CaO-SiO₂-Fe_xO ガラス, (b) BaO-SiO₂-Fe_xO ガラス)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Sukenaga Sohei, Ohara Koji, Yamada Hiroki, Wakihara Toru, Shibata Hiroyuki | 4. 巻 52 |
| 2. 論文標題 Reconsideration of Viscosity Variation Mechanism in Calcium Ferrite Melt During Isothermal Melting Process | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B | 6. 最初と最後の頁 1945-1949 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11663-021-02227-1 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件／うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Sohei Sukenaga |
| 2. 発表標題 Measurement and interpretation of physical properties for multicomponent silicate melts |
| 3. 学会等名 Glass meeting 2020, Tokyo (online)（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Sohei Sukenaga, Sakiko Kawanishi, Masahito Uchikoshi, Shingo Ishihara, Shungo Natsui, Ko-Ichiro Ohno, Noritaka Saito, Kunihiko Nakashima, Masanori Tashiro, Hiroyuki Shibata |
| 2. 発表標題 Effects of Atmosphere and Melting Time on Surface Tension of Iron Silicate Melt |
| 3. 学会等名 Molten 2021, the 11th international conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (Online, Korea) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 助永壮平, 柴田浩幸, 齊藤敬高, 中島邦彦 |
| 2. 発表標題 酸化鉄を含有したスラグの物性 |
| 3. 学会等名 日本学術振興会素材プロセッシング第69委員会第一分科会(非鉄製錬関連技術)第60回研究会（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takuo Koga, Sohei Sukenaga, Kozo Shinoda, and Hiroyuki Shibata |
| 2. 発表標題 Change in local structure of iron in silicate glasses with a variation of iron redox state |
| 3. 学会等名 第19回多元物質科学研究所発表会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 古賀拓郎、助永壮平、篠田弘造、柴田浩幸 |
| 2. 発表標題 アルカリ土類ケイ酸塩ガラス中の鉄イオン酸化状態に及ぼす溶融雰囲気および陽イオン種の影響 |
| 3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトニクス 材料討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 助永壮平、川西咲子、打越雅仁、石原真吾、夏井俊悟、大野光一郎、齊藤敬高、中島邦彦、柴田浩幸 |
| 2. 発表標題 鉄ケイ酸塩スラグの還元過程における表面張力変化 |
| 3. 学会等名 資源・素材2019(京都) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 助永壮平、高橋一誠、篠田弘造、川西咲子、柴田浩幸 |
| 2. 発表標題 アルカリ土類鉄ケイ酸塩融体および過冷却液体の粘度 |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高橋一誠, 助永壮平, 篠田弘造, 柴田浩幸 |
| 2. 発表標題 酸化鉄含有シリケート融体の粘度に及ぼす鉄の酸化状態の影響 |
| 3. 学会等名 2021年度 第21回多元物質科学研究所研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|--|------------------|
| 1. 著者名 Sohei Sukenaga and Hiroyuki Shibata | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 Elsevier | 5. 総ページ数 2800 |
| 3. 書名 High-Temperature Characterization of Glasses and Melts in "Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses" | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------------------|---|---------------------------------------|----|
| 研究 分 担 者 | 篠田 弘造 (Shinoda Kozo) (10311549) | 東北大学・多元物質科学研究所・准教授 (11301) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|