

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420792

研究課題名(和文)鉄シリケート融体の広温度域における粘性挙動に及ぼす鉄イオン酸化状態の影響

研究課題名(英文)Viscosity of iron silicate melts with a variety of iron oxidation state in wide temperature range

研究代表者

助永 壮平 (Sukenaga, Sohei)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：20432859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化ナトリウムを含有する鉄シリケート融体の粘度に及ぼす鉄イオンの酸化状態(二価または三価)の影響について調査した。粘度およびガラス転移温度の測定結果から、融点以上～ガラス転移温度近傍の幅広い温度範囲において、酸素分圧が高く三価の鉄イオンが多い試料の方が高粘度となることがわかった。Raman分光分析の結果は、今回対象とした試料中において、三価の鉄イオン(Fe³⁺)の一部は、network formerとして挙動していることを示しており、三価の鉄イオンの増加による粘度上昇は、シリケートアニオンの重合度が上昇したためと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Influence of iron oxidation state on viscosity of sodium iron silicate melts was evaluated by a rotating crucible method. Also, Glass transition temperature of glassy samples were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). These results shows viscosity of the melts increases with an increase in trivalent iron ions (Fe³⁺) both at temperatures above liquids and close to glass transition. Raman spectra of the glass samples indicates that trivalent iron ions are in part coordinated by 4 oxygen atoms and those tetrahedron acts as a network former. Moreover, these FeO₄ tetrahedron increased with increasing oxygen partial pressure in the atmosphere. The increase in viscosity with increasing concentration of Fe³⁺ will be caused by an increase in polymerization degree of network structure.

研究分野：融体物理化学

キーワード：ケイ酸塩融体 粘度 鉄イオン

1. 研究開始当初の背景

鉄シリケート系融体は、金属精錬プロセスにおいてスラグやフラックスとして用いられており、その粘度はフラックスの流動性やスラゲメタル間の反応速度への影響が大きい。シリケート融体中での鉄イオンは二価または三価の陽イオンとして存在している。一般的に二価の鉄イオン(Fe^{2+})は融体中で酸素6配位構造をとり、カルシウムやナトリウムイオンと同様に network modifier として働くことが知られている。一方で、三価の鉄イオン(Fe^{3+})は、系の塩基度に依存して酸素配位数が4または6に変化し、二種類の挙動(network modifier または network former)をする両性酸化物の一つである。したがって、鉄イオンの価数変化がシリケート融体の粘度に影響すると考えられるが、この影響を明らかにするためには、厳密な雰囲気制御下での粘度測定が必要である。

一般的に熔融スラグの粘度を精度よく測定したい場合、ルツボ回転法が用いられている。回転系を含む粘度測定装置においては、装置外部の雰囲気から装置内部を遮断できるシール構造を作り出すことが容易でなかったため、これまで雰囲気制御を要する粘度測定の例は限られていた。そのため、鉄イオンを含むシリケート融体を対象とした粘度測定においては、これまで大気中での測定が多く、鉄イオンの価数を厳密に制御した条件で測定された例は少ない。また、その数少ない報告例の結論は、測定者によって異なっており、酸素分圧による鉄シリケート融体の粘度変化を見積もることが困難な状態であった。したがって、鉄シリケート融体の粘度に及ぼす鉄イオンの価数(酸化状態)の影響について高信頼性なデータが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、鉄イオンの価数変化がシリケート融体の粘度に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、以下に示す内容について調査を行った。

- ・ 雰囲気制御可能なルツボ回転式粘度測定装置の試作
- ・ 同装置を用いた鉄シリケート融体の粘度測定
- ・ 同系融体を冷却することによりガラス試料の密度やガラス転移温度(粘度がおおよそ 10^{12} Pa·s となる温度)測定
- ・ Raman 分光法によるガラス試料の構造解析

3. 研究の方法

(1) 雰囲気制御可能なルツボ回転式粘度測定装置の試作

図1にルツボ回転法の原理の模式図を示した。図に示した通り、この手法では円筒型のルツボ(外筒)内で試料を熔融し、融体中にロッド(内筒)を浸漬させ、ルツボを一定速度で回転させる。その際に内筒の側面にかかるト

ルクから試料の粘度を決定する手法である。

今回試作した装置の外観写真を図2に示した。この装置は、トルク検出機構(トルクセンサー)、高温炉およびルツボの回転制御機構より成り立っている。雰囲気制御を可能とするため、装置上部のトルク検出部をステンレス製のカバーで覆い、また、装置下部の回転軸については運動している部分の密閉が可能な部品を用いて、密閉構造を有した装置を試作することができた。また、今回の測定においては、Pt-20mass%Rh製のルツボ(外筒)およびロッド(内筒)を使用することとした。

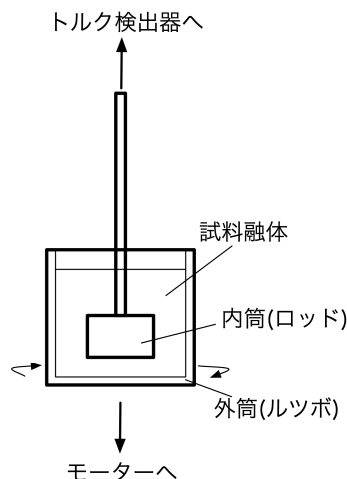


図1 ルツボ回転法の原理の模式図



図2 粘度測定装置の外観写真

(2) 粘度測定装置の検定

粘度測定装置の検出精度を検定するため粘度既知のシリコンオイル(粘度範囲: 0.05-3 Pa·s)および高温用粘度標準物質(SRM2)を用いることにより、室温および高温下での粘度測定装置の検討を行った。室温下

においてシリコンオイルの粘度と検出トルク値の相関関係は、良好な直線関係を得ることができた。この直線関係を検量線とし、SRM2の粘度測定を行った。得られた粘度測定値の値は、推奨値との相違が±5%以内であった。

(3) 試料組成

試料の配合組成を $30\text{Na}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ とした。試薬粉末の Na_2CO_3 、 SiO_2 および Fe_2O_3 を混合し、1673 Kの大気中(Ptルツボ)において15分間熔融した。熔融後の試料を銅板上に流し出すことにより、急冷した。得られた急冷バルク体を粉碎し、粘度測定用試料として使用した。

(4) 粘度測定方法

粘度測定には、回転法粘度測定装置を使用した。Pt-20mass%Rhルツボに試料を入れ、大気雰囲気中で1773 Kまで昇温した。1773 Kに到達後、大気雰囲気下にて測定を行い、粘度が安定するまで測定を続行し、一定となった値をその雰囲気での粘度測定値として採用した。その後、雰囲気ガスをAr-1%O₂混合ガスに切り替えて測定を行った。同様に粘度が安定したのちに雰囲気ガスをArに切り替えて測定を行った。

(5) ガラス転移温度およびRaman測定

粘度測定用に準備した $30\text{Na}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ ガラス試料6 gをPtルツボに入れ、大気中およびAr雰囲気下において1773 Kで270 min熔融した。熔融後に試料を炉内から取り出し、黒鉛製の鑄型内で冷却した。得られたガラスを400度にて10時間以上アニールした。得られたガラス試料を示差走査熱量計(DSC)によるガラス転移温度の測定(昇温速度: 10 K/min、測定温度範囲: 室温~873 K)およびRaman分光法による構造解析に使用した。

4. 研究成果

(1) 粘度測定結果

いずれの試料においても、その粘度は雰囲気ガスの種類を大気からAr-1%O₂に変化させると粘度低下が開始し、120 min程度で粘度が一定になった。次に雰囲気ガスをArに変化させると、粘度がさらに低下し始め、120 min程度で粘度が一定になった。したがって、雰囲気ガス中の酸素濃度が低いほど、鉄シリケート融体の粘度が低下することが明らかになった。

(2) Raman スペクトル

今回測定したガラス試料のラマンスペクトルは、熔融した雰囲気中の酸素濃度が高いほどnetwork formerとして挙動するFe³⁺(FeO₄四面体)の信号が強く現れていた。したがって、融体中のFe³⁺の一部は、network formerとして挙動し、融体状態の粘度上昇に寄与している

ものと考えられる。

(3) ガラス転移温度近傍での粘度

大気雰囲気およびAr雰囲気にて熔融したガラスをDSCの測定対象とした。得られたDSCカーブに見られたベースラインのシフトをガラス転移によるものとして、ガラス転移前後のベースラインの接線の交点をガラス転移温度とした。その結果、大気雰囲気で作製したガラスのAr雰囲気で作製したガラスよりもガラス転移温度が高いことが明らかになった。ここで、一般的にガラス転移温度は、粘度がおおよそ10¹² Pa·sとなる温度を表している。したがって、ガラス転移温度近傍のある温度の粘度を考えた場合、大気雰囲気(酸素分圧が高い条件)で作製したガラスの方が高粘度であると考えられる。また、DSC測定用試料と同様の熱履歴で作製したガラス試料を対象した粘度測定(荷重に対する試料の変形速度から計測)の結果も同じ傾向を示した。以上のことより、融体状態および過冷却液体状態の幅広い温度範囲において、三価の鉄イオン(Fe³⁺)の方が二価の鉄イオン(Fe²⁺)よりも粘度を上昇させると考えられる。

(4) まとめ

鉄シリケート融体の粘度に及ぼす鉄イオンの価数の影響について調査した。粘度およびDSC測定の結果から、融点以上~ガラス転移温度近傍の幅広い温度範囲において、酸素分圧が高く三価の鉄イオンが多い試料の方が高粘度となることが明らかになった。Raman分光分析の結果は、今回対象とした試料中において、三価の鉄イオン(Fe³⁺)の一部は、network formerとして挙動していることを示しており、三価の鉄イオンの増加による粘度上昇は、network formerの増加によるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Sohei Sukenaga, Koji Kanehashi, Hiroyuki Shibata, Noritaka Saito, and Kunihiko Nakashima, "Structural Role of Alkali Cations in Calcium Aluminosilicate Glasses as Examined Using Oxygen-17 Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" *Metallurgical and Materials Transactions B*, in press. DOI: 10.1007/s11663-016-0689-7 [査読あり]

Sohei Sukenaga, Tomoyuki Higo, Hiroyuki Shibata, Noritaka Saito and Kunihiko Nakashima, "Effect of CaO/SiO₂ Ratio on Surface Tension of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Melts", *ISIJ International*, Vol. 55, No. 6, pp.1299-1304(2015)DOI:10.2355/isijintern

ational.55.1299 [査読あり]

Tomoyuki Higo, Sohei Sukenaga, Koji Kanehashi, Hiroyuki Shibata, Takeshi Ohsugi, Noritaka Saito and Kunihiko Nakashima, "Effect of Potassium Oxide Addition on Viscosity of Calcium Aluminosilicate Melts at 1673-1873 K", *ISIJ International*, Vol.54, No.9, pp.2039-2044, (2014), DOI: 10.2355/isijinternational.54.2039 [査読あり]

助永壮平、大杉武史、稲富陽介、齊藤慶敬高、中島邦彦、酸化鉄を含むアルカリ土類シリケートスラグの粘度に及ぼす酸素分圧の影響、*Journal of MMIJ*, Vol.129, No.5, pp.203-207, (2013), URL: <http://doi.org/10.2473/journalofmmij.129.203> [査読あり]

[学会発表](計 2 件)

Sohei Sukenaga, Daniel Neuville, Pierre Florian, Noritaka Saito, Kunihiko Nakashima and Hiroyuki Shibata, "Viscosity of alkali iron silicate melts with a variety of iron oxidation state", *Goldschmidt Yokohama 2016*, 26 June-1 July, 2016, Yokohama, Japan (poster)

金 炅滸、助永壮平、金橋康二、柴田浩幸、"アルミノシリケート融体の粘度に及ぼす Ca-Mg 置換の影響"、日本鉄鋼協会第 169 回春季講演大会、2015 年 3 月 18 日～3 月 20 日、東京大学、(口頭発表)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

助永 壮平 (Sukenaga Sohei)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号 : 20432859

(2)連携研究

金 炅滸 (Kim Kyung-Ho)
東北大学・多元物質科学研究所・教育支援者
研究者番号 : 30733589

(3)研究協力者

Daniel Neuville
パリ地球物理学研究所・教授