

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360333

研究課題名(和文)原子レベルで解明するダイカルシウムシリケートのリン酸キャパシティと新素材への展開

研究課題名(英文)The structural study of dicalcium-silicates for the dephosphorization process and the application for functional materials.

研究代表者

杉山 和正 (Sugiyama, Kazumasa)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40196762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：Ca₂SiO₄およびCa₃(PO₄)₂固溶体を脱リン反応に利用するマルチフェーズフラックスのメカニズムの解明を研究した。高温X線回折および単結晶構造解析を用いてNagelschmidtiteおよびSilico-carnotite相の相関係およびCa欠損サイトおよびSiO₄およびPO₄ユニットのランダム配列をメカニズムとする本固溶体のリン酸キャパシティに関する議論を実施した。隕石鉱物Ca-silicophosphateの解析では、Fe³⁺を固溶する特殊な隕石鉱物の記載に成功し成因に関する議論を進めた。

研究成果の概要(英文)：The mechanism of the Ca₂SiO₄-Ca₃(PO₄)₂ solid solutions with respect to the dephosphorization reaction in the steel making process was studied. Thanks to the high temperature X-ray studies, the relationship between nagelschmidtite and silico-carnotite was realized and this leads to remove the inconvenience in the reported phase diagram. The single crystal structural analysis of both minerals can provide the reliable structural images and the structural information allows us to discuss the mechanism of dephosphorization, which is closely associated with the vacant Ca sites together with the random distribution of SiO₄ and PO₄. This research project succeeded to characterize the unique Ca-silico-phosphate in angrite. The SAED patterns of Ca silico-phosphates in D'Orbigny are consistent with those of the apatite structure. The further single crystal structural analysis of Ca-phosphate in NWA4590 demonstrates the common structural features of Ca silico-phosphates in angrites.

研究分野：物質構造化学

キーワード：カルシウムケイ酸塩 カルシウムリン酸塩 結晶構造 製錬プロセス 隕石 鉱物学 結晶学

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼中のリンは脆性を引き起こす有害不純物元素として知られており、鉄鋼産業においては、銑鉄の脱リン化は最も基本的な製造プロセスのうちの一つである。最近、ダイカルシウムシリケート(Ca_2SiO_4 ; C_2S)およびトリカルシウムフォスフェイト($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; C_3P)の固溶体(C_2S - C_3P 固溶体)を脱リン反応に積極的に利用するマルチフェーズフラックスが注目を集めている。メタル中のリンは酸化され P_2O_5 となり熔融スラグ中に除去される。この熔融スラグ中の P_2O_5 の一部が C_2S 中へ高濃度に固溶し C_2S - C_3P を生成することによってスラグ中の P_2O_5 の濃度が低下し、脱リン効率の向上につながると考えられている。この脱リンプロセスのキーポイントは、固液共存状態のマルチフェーズフラックスに存在する固相 C_2S に銑鉄から酸化し液相に溶解したリン酸成分を固溶濃縮させるメカニズムにある。溶け込む P の電気陰性度やイオン半径はホスト相の Si と大きく異なるため、配列ランダムな固溶体を広領域で形成することは通常考え難いが、現在のところ C_2S - C_3P 全領域範囲において P および Si の配列が秩序化した化合物の存在は報告されていないが、関連結晶相としては、 C_2S - C_3P 固溶体がスラグ中に生成していることは以前から確認されており、トーマス転炉のスラグには silico-carnotite や nagelschmidite の存在確認されている。この silico-carnotite や nagelschmidite のようなリン酸成分を高濃度に濃縮した C_2S - C_3P 相を生成させることにより、脱リン効率を向上し結果としてスラグ発生量の低減へつながる可能性がある。しかし、 C_2S にリン酸を高濃度に固溶した C_2S - C_3P 系の相についての情報は不十分であり、脱リンプロセスで C_2S - C_3P 系の物質群を利用していく上で、 C_2S へのリン酸成分の濃縮挙動を原子レベルで解明することが不可欠であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究プロジェクトは、高温 X 線その場観察実験および単結晶構造解析を駆使して Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 系状態図の再検討を行い、マルチフェーズフラックス脱リンプロセスの根幹である Ca_2SiO_4 相へのリン酸成分固溶メカニズムを原子レベルで解明することを目的としている。また、研究着想点である FeO 成分を含有する Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 系隕石鉱物の成因を議論し、隕石形成史を紐解くことも本研究のもうひとつの目的である。

3. 研究の方法

本研究は、鉄鋼の脱リンプロセスを原子レベルで評価するため、キーマテリアルとして注目を集めている C_2S - C_3P 系化合物に関する高温 X 線回折その場観察実験および得られた新規結晶の結晶構造解析を基本ツールに研究を進める。また、1200K 程度の低温熱履歴を経た特殊な隕石に発見できる、一部の

Ca が Fe 成分で置換された特殊な C_2S - C_3P 化合物に関しては、構造評価ツールをして電子顕微鏡も併用する。試料の作製は研究組織に既設の電気炉を使用し、得られた試料の組成分析は EPMA および EDX-SEM を用いる。

4. 研究成果

(1) C_2S - C_3P 系状態図の確認

1500 で作製した C_2P - C_3P 系試料の原子配列を粉末 X 線回折によって解析した。本研究では C_3P wt% で換算 15、37、48、55、64 および 82% の試料を解析した。なお、 C_3P 48% では $\text{P}/\text{Si}=1$ 、 C_3P 64% では $\text{P}/\text{Si}=2$ であり、これらは既報状態図上の A 相および S 相に対応した秩序構造である。また C_3P 48% に関しては、高温 X 線回折装置を用いて 1500 までの昇温過程および 1500 からの降温過程での粉末 X 線回折も測定した。

C_3P 15% および 37% の構造解析より、それぞれ α'_h - C_2S を b 軸方向に 4 倍した超周期構造 ($6\text{C}_2\text{S}$ - C_3P 型) および高温で安定な α - C_2S 型 C_2S - C_3P 固溶体構造を a 軸方向に 2 倍、 c 軸方向に 3 倍した nagelschmidite として得られていた。この実験事実は、 C_3P 20~45% では高温相が室温でも得られるというこれまでの報告と矛盾しない。しかし、温度降下に伴い、少なくとも高温相の秩序化に、 $6\text{C}_2\text{S}$ - C_3P 型と nagelschmidite 型の二種類があることが判明した。一方、 C_3P 48% 組成 $\text{Ca}_7 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{SiO}_4)_2$ の実験からは、nagelschmidite 相および低温 A 相の存在が確認できた。構造決定に適切なサイズの結晶の育成ができなかったため、残念ながら低温 A 相の構造解析は未解決の研究課題として残ってしまった。 C_3P 55% および 67% の試料からは、リン酸成分が多い秩序構造である silico-carnotite の生成が確認できた。既報の相図には、高温では α - C_2S 構造が安定であると、記載されているが、高温相から silico-carnotite への変態は比較的容易であることが理解できた。しかし、silico-carnotite の組成幅はそれほど小さくなく C_2S 過剰側では nagelschmidite 成分も観測される。 C_3P 82% の粉末回折パターンは、 α'_h - C_3P のシミュレーションとよく一致していた。

C_2S - C_3P 系酸化物で最もケイ酸塩成分に富む秩序相が予想されている C_3P 48% ($7\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) については高温粉末 X 線回折を行った。結果、組成が $7\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ で室温では nagelschmidite と A 相の混合相であった試料は 1200 以上 nagelschmidite と silico-carnotite の混合相となる。この混合相は比較的安定で 1400 まで存在し続け、1450 で均一な nagelschmidite となる。さらに、温度が上昇すると、nagelschmidite の Ca 空席や SiO_4 および PO_4 四面体の配列も無秩序に配列した、超周期構造を持たない新しい結晶構造に変化すると解釈できる。1500 まで昇温した試料を次に室温まで冷却しながら回折パターンを測定した。1500、1450 お

よび 1200 で測定した。特に、昇温過程と降温過程では回折パターンは異なっており、昇温過程で観測された silico-carnotite が降温過程では観測できなかった。この相違点が、これまでの Nurse の相図(1959)と Fix の相図(1969)の記載が該当組成領域で大きく異なっていたことの理由と考えられる。

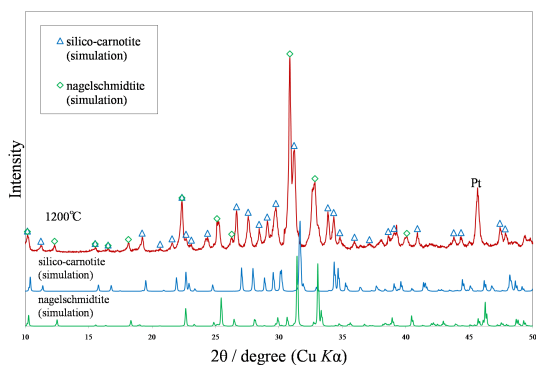


図 1. C₃P 48%の昇温時 1200°C の X 線回折パターン。Nagelschmidite と silico-carnotite が観測できた。

(2) nagelschmidite および silico-carnotite の結晶構造とリン酸成分の分布。

C₂S-C₃S 系は液相線が 1800 から 2240 と高温であり、高温の液相から目的の単結晶を直接結晶化させることは、現有の実験装置の仕様から困難であった。したがって、本研究では、1600 で液相となるよう酸化鉄成分を添加し、得られた液相からの冷却過程で C₂S-C₃P 系固相を晶出させることを目指した。

化学組成 P₂O₅=19.0、SiO₂=17.6、CaO=57.4、FeO=0.94wt% の C₂S-C₃P 結晶を作製した。分析値は理想化学組成 7CaO·2SiO₂·P₂O₅ に近く、P₂O₅ および SiO₂ の組成のばらつきも 3 wt% 程度である。解析した C₂S-C₃P 結晶の空間群は、P6₁ (P6₅)、格子定数は a=10.82Å、c=21.46Å であった。直接法を用いて初期構造モデルを作成し、最小二乗法プログラムを用いて構造を精密化した。構造組成は予想した通り、Ca₇T₄O₁₆ (T=Si or P)) となり、-C₂S 相(P6₃/mmc, a=5.42Å c=7.03Å)を a 軸方向に 2 倍、c 軸方向に 3 倍した超周期構造である。組成が 7CaO·2SiO₂·P₂O₅ に近いことより A 相の可能性もあるが、解析結果より -C₂S 構造を基本とした P/Si=1 の nagelschmidite であると判断できる。結晶構造は、42 個の Ca 席、24 個の T 席 (酸素四配位席) および 96 個の酸素席から構成される。T 席には Si および P が占有し、Si および P の不定比性にに基づき、単位格子に含まれる Ca の含有量が変化する。具体的には、組成 7CaO·2SiO₂·P₂O₅ より、SiO₂ 成分が増大すると、単位格子内の Ca 含有量が増大し、P₂O₅ 成分が増大すると、単位格子内の Ca 成分は減少する。今回得られた構造モデルは、単位格子当たり Ca 席が 42 個であり、構造組成が 7CaO·2SiO₂·P₂O₅ に対応する

こととなるが、不定比性に伴う、Ca 席の欠損および新たな Ca 席についての考察はできなかった。すなわち、Si および P の分布にこそランダム性は存在しているが、構造組成に関しては定比化合物と考えることができる。

nagelschmidite 構造は、-C₂S 構造と同様に、Ca 原子だけの Ca 層と Ca と TO₄ 四面体が共存する Ca-T 層が c 軸方向に積層した構造と理解できる (図 2)。nagelschmidite は単位格子に存在する 24 個の TO₄ 席のうち半分が PO₄ に置換されており、それに伴い -C₂S 構造の Ca 席の 1/8 が空席となる (2SiO₄ + Ca₂PO₄ + Ca)。SiO₄ および PO₄ 四面体の配列に規則性はないが、Ca 空席は秩序化している。nagelschmidite 構造の四面体配置は、総じて、H、L-C₂S 相に類似していることを考慮すると、定比組成領域でない C₂S-C₃P でも、純粋な C₂S 構造の SiO₄ 四面体および Ca 席の一部を、PO₄ 四面体および Ca 空席で置換するメカニズムが機能していると判断できる。

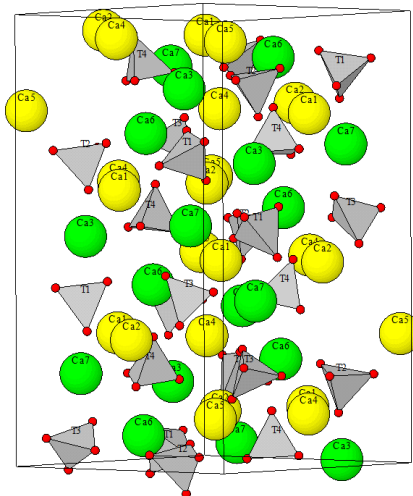


図 2. Nagelschmidite の結晶構造。

化学組成 P₂O₅=28.7、SiO₂=10.0、CaO=55.6、FeO=0.65 wt%、理想化学組成 5CaO·SiO₂·P₂O₅ の silico-carnotite の構造解析を実施した。

空間群は P nma、格子定数は a=6.75Å b=15.51Å c=10.13Å である。直接法によって得られた構造モデルを最小二乗法プログラムを用いて構造最適化することによって、20 個の Ca 席、12 個の T 席 (酸素四配位席) および 48 個の酸素席から構成される構造決定を完了した。silico-carnotite の構造は nagelschmidite のように Ca 空席を保有しておらず、Ca の欠損と共に Ca 席は消滅し、-C₂S 構造が大きく変貌した斜方晶系の構造になっている。報告されている状態図では、silico-carnotite の組成幅は、約 54 ~ 85 wt% (C₃Pwt%) とかなり広いが、この報告に該当する Ca 席の欠損を指摘する明瞭な解析結果を得ることはできなかった。silico-carnotite の広い組成幅に関しては再検討を要すると考え

ている。

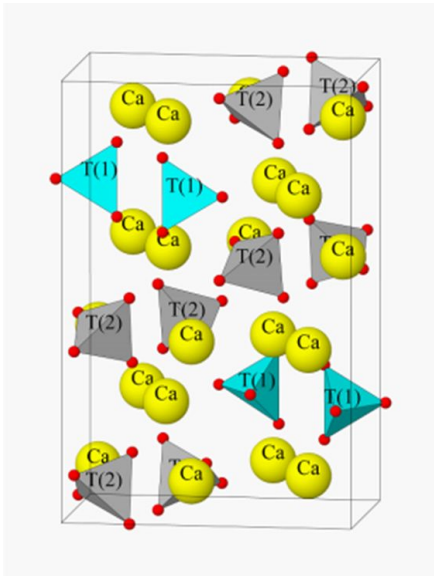


図 3. Silico-carnotite の結晶構造。

本研究から、脱リンプロセス内で機能する C_2S-C_3P 系化合物のリン酸固溶メカニズムに関して以下の知見を得ることができた。(1) リン酸成分は C_2S 端成分から silico-carnotite 組成まで、ほぼ連続的に C_2S-C_3P 固溶体に溶け込むことができる。さらにその置換メカニズムは、構造を大きく変化させることなく Ca 席欠損の導入と SiO_4 四面体と PO_4 四面体の置換が可能である。 C_2S-C_3P 固溶体は、リン酸固溶に関して、非常に柔軟な構造キャパシティを持っている。(2) 当初の予想と異なり、 SiO_4 四面体と PO_4 四面体の置換は、若干の四面体位置の幾何学的な乱れが観測できるものの、秩序構造を形成することなく連続的に生じている。この事実は、nagelschmidite をはじめとして C_2S-C_3P 固溶体が低温において、長周期構造をとる事実とも対応する。

(3) $Sr_2SiO_4(S_2S)$ および $Ba_2SiO_4(B_2S)$ の高温構造解析

C_2S は、高温側から 5 種類の多形をもつ複雑な化合物であり、本研究プロジェクトは、この C_2S に C_3P 成分を導入した C_2S-C_3P 固溶体のリン酸固溶メカニズムを原子レベルで解明してきた。そして、本研究プロジェクトでは、高温で安定な C_2S-C_3P 化合物の構造は、室温にて四面体ユニットの配置の乱れがあることを解明した。一方、 $Ba_2SiO_4(B_2S)$ や $Sr_2SiO_4(S_2S)$ は Ca_2SiO_4 と同様のアルカリ土類ネオ珪酸塩であり、Eu 成分を固溶することによって、発光体として機能し LED などに応用されている。さらに S_2S においては、名 nagelschmidite に観察されたような TO_4 四面体の構造上の乱れが報告されている。本研究では、このような観点から S_2S および B_2S に関する高温構造変化に関して研究を進めた。

1450 まで昇温し 12 時間保持した後、室温まで炉内冷却し S_2S 粉末試料を準備し、室温(27 °C)から 1227 までの 100 °C おきに粉末

回折図形を測定した。127 °C の試料の回折パターンは、室温のものとは大きく異なり、相から相への構造相変態が確認できた。それぞれの測定パターンから格子定数の温度変化を図 4 に示す。 α' - S_2S の熱膨張率は、 a 軸 ($1.08 \times 10^{-5}/K$)、 b 軸 ($1.42 \times 10^{-5}/K$)、 c 軸 ($1.7 \times 10^{-5}/K$) となった。温度上昇に伴って c 軸の伸びが最も大きく、 a 軸の伸びが最も小さくなることを定量的に示した。また、600 °C までとそれ以降では、熱膨張メカニズムが異なることも判明した。

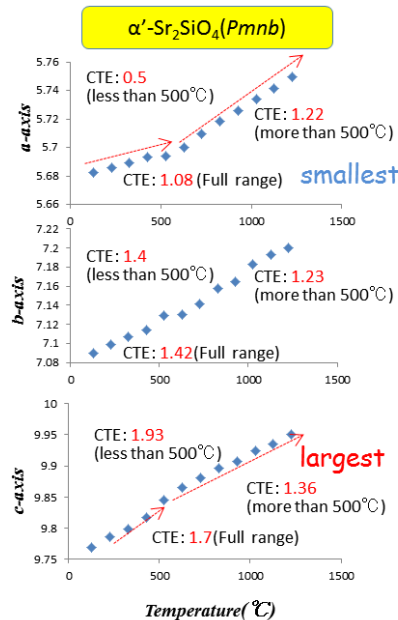


図 4. Sr_2SiO_4 の格子定数変化。

S_2S の高温での原子配列の変化を観測するために、高温 N_2 ガス吹付装置を用いて、高温での単結晶構造解析を行った。600 °C までのデータに関しては、それぞれ信頼度因子が 0.03 以下に抑えることに成功した。しかし、今回の実験の最高温度 750 °C においては、信頼度因子が 0.1301 と極端に悪化した。図 5 に解析結果から得られた Si-O 原子間距離の温度変化を示す。450 °C までにおける Si-O 間の原子間距離の平均距離は 1.61 Å 以下の値を示し、通常のネオ珪酸塩に見られる Si-O 間距離を考慮すると、 α' - S_2S には、 SiO_4 四面体の動的な無秩序構造が存在すると考えられる。Si-O 平均距離は、600 °C を超えたあたりから若増大する傾向が観測され、さらに 750 °C においては、ネソケイ酸塩では通常観測される原子間距離に近づく。前述のように 750 °C の解析結果は、解析精度との関係で若干問題があると考えられるが、前章で説明した S_2S の熱膨張係数が 600 °C 付近からモードが変わってきていることと対応している。この実験結果は、 α' - S_2S 構造には、 SiO_4 四面体に関する、動的な無秩序分布または静的な無秩序分布が高温においても存在することを示唆している。同様な、ランダム構造は、 α' - C_2S の高温構造にも期待できる。しかし、 α' - C_2S 構

造の安定領域は、きわめて高く現状の単結晶構造解析の技術では、その詳細を確認できないことを付記しておく。

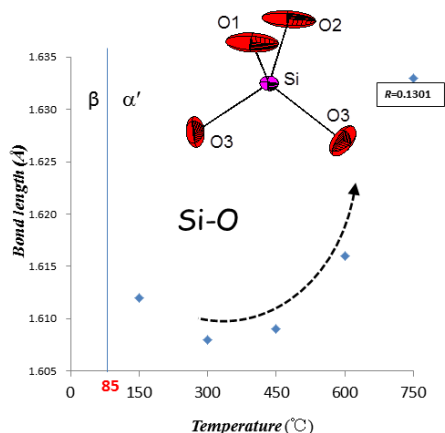


図 5. 高温における Sr_2SiO_4 の Si-O 平均距離。

同様の、高温粉末回折実験および対応する高温単結晶構造解析を B_2S_3 試料についても実施した。 B_2S_3 試料に関しては、 S_2S_3 試料と異なり、格子定数の熱膨張に関して異常は観測できなかった。また、単結晶構造解析の結果も、Si-O 原子間距離に異常は観測できず、 B_2S_3 構造は高温においても極めて安定な構造であることが判明した。 B_2S_3 構造は、先述の Eu 元素をドーブした発光材料としては高温域まで安定な特性を出すことが期待できる素材である。

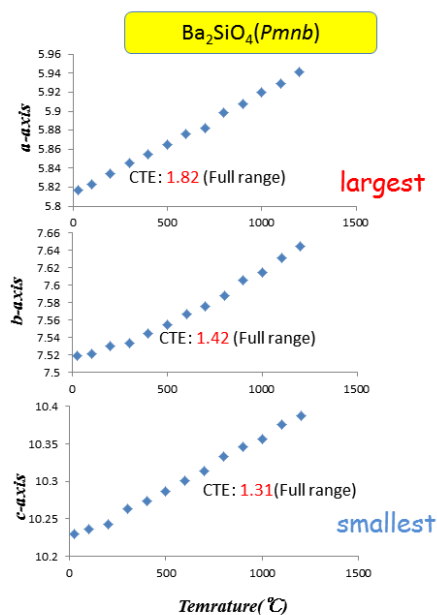


図 6. Ba_2SiO_4 の格子定数変化。

(4) 隕石に含まれる nagelschmidite 様酸化鋇物の構造解析とその地球科学的意義

急冷組織を持つ Angrite 隕石(D'Orbigny)には、clinopyroxene(fassaite)に囲まれる組織構造をもつ微細な $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 系鋇物が存在している。本研究では、電子顕微鏡法および単結晶構造

解析を駆使して、隕石に見つかる Ca-silico-phosphate 鋇物の形成メカニズムに関する考察を行った。これまでの研究から、D'Orbigny に含有される Ca-silico-phosphate の化学組成は、 $\text{CaO}=48.7$, $\text{P}_2\text{O}_5=29.5$, $\text{SiO}_2=12.2$, $\text{FeO}=5.0$, $\text{TiO}_2=1.5\text{wt}\%$ であり、当初は apatite 構造には必ず付随するハロゲン元素や水酸基の含有量が少ないため、 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 系化合物と考えていた。さらに、Si/P 組成比も 0.5 であり、本研究で扱った silico-carnotite あるいは nagelschmidite ではないかと理解していた。

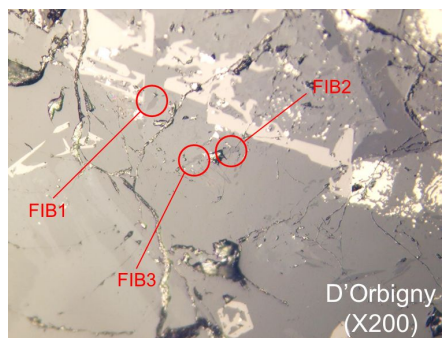


図 6. D'Orbigny の Ca-silico-phosphate。

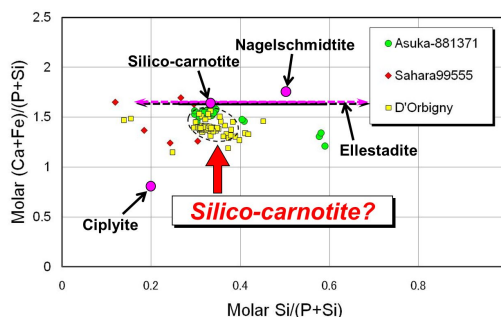


図 7. 隕石に発見された Ca-silico-phosphate。

図 6 に示す隕石試料から JEOL JIB-4000 を用いて電子顕微鏡試料を作製し、FEG-TEM (JEOL JEM-2100F)にて観察を行った。電子線回折パターンから、Al-Ti 成分に富む fassaite および olivine などと共存する典型的な angrites に含まれる Ca-silico-phosphates は、apatite 構造であることが解明できた。D'Orbigny の apatite には F および Cl などのハロゲン元素も含まれず、希土類も含まれていないことを考慮すると、Ca 部分欠損型 oxyapatite 構造をとる新鋇物ではないかと考えている。さらに本研究では、angrite 隕石 NWA 4590 から SiO_2 成分に富む (~9 wt% SiO_2) Ca-silico-phosphate を選択し、単結晶構造解析および XAFS 解析を行った結果、NWA 4590 の Ca-silico-phosphate は apatite 構造を示し、含有される Fe のほとんどは Fe^{3+} の状態であることが判明した。すなわち、angrite 隕石に含まれる Ca-silico-phosphate は、これまで予想されていたような silico-carnotite、merrillite および whitlockite ではなく、構造組成 $(\text{Ca},\text{Fe}^{3+})_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{O},\text{OH})$ と結論でき

た。

本系のような新物質が、セメント工学や冶金物理化学の研究分野で発見できなかったのは、ホストである C_2S-C_3P 系の相図が高温あるいは Fe^{2+} が機能する還元条件での研究に限られていたからであろう。脱リンプロセスで用いたリン酸カルシウム成分 (C_2S-C_3P 固溶体) に富むスラグを肥料や土壌改質剤として利用する計画もあるが、 FeO 成分の混入が不可避なスラグが、 Fe 成分の酸化に伴いどのような挙動を示すかに関しても興味ある研究課題と考えている。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

L.Wang, A.Yoshiasa, M.Okube, T.Hiratoko, Y.Hu, H.Arima, K.Sugiyama
Local structure of iron in tektites and natural glass: An insight through X-ray absorption fine structure spectroscopy 査読あり
J. Min. Pet. Sci., 108, 2013, 288-296.

T.Mikouchi, Y.Aoyagi, C.A.Goodrich, K.Yubuta, K.Sugiyama, M.E.Zolensky, J.I.Goldstein, Cooling History of Almahata Sitta Ureilite as Inferred from Transmission Electron Microscopy of Iron Metal. 査読あり
Meteorics & Planetary Science, 48, 2013, A247.

T.Mikouchi, C.A.Goodrich, V.H.Hoffmann, M.E.Zolensky, K.Sugiyama
Electron Back-scatter Diffraction Study of Iron Metal in Almahata Sitta Ureilite. 査読あり
Meteorics & Planetary Science, 46, 2011, 161.

〔学会発表〕(計 4 件)

H..Arima, Y.Hirohata, K.Sugiyama, A Nakatsuka, Thermal Expansion of Sr_2SiO_4 and Ba_2SiO_4 . The 6th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Jeju, Korea, 6/11-14, 2014.

鳥羽瀬翼、王玲、奥部真樹、仲谷友孝、吉朝朗、有馬寛、磯部博志、杉山和正、XAFS 法によるテクタイトと天然ガラス中の Ca の局所構造、日本結晶学会、仙台、東北大学、10/25-26、2012

T.Mikouchi, G.A.McKay, M.Miyamoto & K.Sugiyama, Olivine xenocrysts in quenched angrites: The first "differentiated" materials in the solar system? Workshop on Formation of the First Solids in the Solar System, Hawaii, USA, 11/7-9, 2011

杉山和正、複雑構造を有する物質群の構造解析法の開発研究、日本鉱物科学会、水戸、茨城大学、9/9-11、2011.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

杉山和正 (SUGIYAMA, Kazumasa)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：40196762

(2) 研究分担者

三河内岳 (MIKOUCHI, Takeshi)
東京大学大学院・理学系研究科・准教授
研究者番号：30272462