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*

助 永 壮 平¹ 大 杉 武 史² 稲 富 陽 介³
齊 藤 敬 高⁴ 中 島 邦 彦⁵

Effect of Oxygen Partial Pressure on the Viscosity of Iron-Bearing Alkaline-Earth Silicate Slags

by Sohei SUKENAGA^{a,*}, Takeshi OSUGI^{a,b}, Yosuke INATOMI^c,
Noritaka SAITO^a and Kunihiro NAKASHIMA^a

- a. Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395 Japan (*Corresponding author, E-mail: sukenaga@tagen.tohoku.ac.jp)
- b. Department of Decommissioning and Waste Management, Nuclear Science Research Institute, Tokai Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency, 2-4, Shirakatashirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195 Japan
- c. Formerly Graduate Student, Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University. Now at Maruichi Steel Tube LTD.

Viscosity changes of RO-SiO₂-Fe_xO (R = Ca, Sr, Ba) melts due to changes in the oxidation states of the iron ions by systematically varying the oxygen partial pressure were measured at 1773 K. The initial compositions of the samples were 30RO-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%), and the ratio of Fe³⁺ to Fe²⁺ in the RO-SiO₂-Fe_xO melts increased with increasing oxygen partial pressure in all samples. Meanwhile, the viscosity of all the RO-SiO₂-Fe_xO melts decreased with increasing Fe²⁺ to total-Fe ratio (Fe²⁺/t-Fe). The data indicate that the increase in the amount of Fe²⁺ ions, which behave as network modifiers, would result in depolymerization of the silicate anions. In addition, the viscosity of the melts increased in the order of alkaline-earth cationic radius (Ba > Sr > Ca) when the Fe²⁺/t-Fe values of the melts were comparable. This would be due to the change in the coordination structure of Fe³⁺ in the melts.

KEY WORDS: Slag, Iron Oxide, Redox Equilibrium, Amphoteric Behavior, Viscosity

1. は じ め に

原子力関連の研究所等から排出される低レベル放射性廃棄物の一つである不燃性無機固体廃棄物（コンクリートや土砂など）は発生量が多く、保管容量を圧迫している。そのため、これらの無機固体廃棄物をドラム缶ごと熔融する減容処理が行われている¹⁾。この熔融プロセスをスムーズに操作するためには、炉内で生成するシリケート系融体の流動性を処理に適した範囲に調整することが重要であり、現在は、軟化剤を添加することにより、融体の流動性が調整されている。一方で、軟化剤の添加は、生成する融体の容積を増大させてしまうことを意味しており、軟化剤を添加することなく、シリケート融体の流動性を調整する技術が求められ

ている。炉内で生成するシリケート融体には、ドラム缶由来の酸化鉄成分が10～40mass%含まれる。融体中の酸化鉄はFe²⁺ (FeO) またはFe³⁺ (Fe₂O₃) として存在する。Fe²⁺ は酸素六配位構造 (Fe²⁺ (6)) をとり、Network Modifier として挙動し²⁾、一方で、Fe³⁺ は、酸素六配位構造 (Fe³⁺ (6)) および酸素四配位構造 (Fe³⁺ (4)) をとり、Network Modifier と Network Former の中間的な挙動をすること^{2,3)} から、鉄イオンの酸化状態が融体の流動性すなわち粘度に影響することは容易に想像できる。したがって、融体中の鉄イオンの酸化状態を変化させた場合の粘度変化は、添加剤を用いない粘度制御技術を確認するために有用な知見となる。

金属製錬の分野では、酸化鉄は製（精）錬で用いられるスラグの主要成分の一つであり、鉄鋼製錬では溶鉄の脱炭プロセスでCaO-SiO₂-Fe_xO系スラグが生成することが知られている。また、銅やニッケル精錬をはじめとする非鉄金属製錬で用いられるスラグも、石灰やシリカの他に酸化鉄を主成分として含んでおり⁴⁾、スラグ-マット-メタル間での冶金反応やスラグ相と耐火物間の反応速度、さらには処理後に排出されるスラグの流動性を見積もる上でスラグの粘度は、重要な物性値である。LarsonとChipman⁵⁾は、金属製錬プロセスにおいて、スラグの接触する酸素分圧は10⁻¹ から10⁻¹⁰ atmのオーダーで幅広く変化することを

*2013年1月7日受付 2013年2月4日受理

- 1. 正会員 博士（工学）九州大学大学院工学研究院材料工学部門 助教（現：東北大学多元物質科学研究所 助教）
 - 2. 修士（工学）日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所 高減容処理技術課
 - 3. 修士（工学）九州大学大学院生（現：丸一鋼管株式会社）
 - 4. 正会員 博士（工学）九州大学大学院工学研究院材料工学部門 准教授
 - 5. 正会員 工学博士 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 教授
- [著者連絡先] FAX: 022-217-5155（東北大・助永）
E-mail: sukenaga@tagen.tohoku.ac.jp
キーワード：スラグ、酸化鉄、レドックス平衡、両性酸化物の挙動、粘度

Fig.1 Schematic illustrations of (a) the apparatus for viscosity measurement and (b) the dimensions of the crucible and bob.

述べており、酸素分圧の変化に伴いスラグ中の鉄イオンの酸化状態も大きく変化し、その影響が粘度にも現れる可能性がある。

鉄イオンの酸化状態がシリケート系融体の粘度に及ぼす影響については、これまでいくつかの報告例⁶⁻⁹⁾があり、Kaiura⁶⁾は、全鉄量に対する Fe^{2+} の割合($\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$)が変化しても粘度がほとんど変化しないと報告をしているのに対し、SekiとOeters⁷⁾は $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$ の上昇に伴い融体の粘度が上昇すると報告している。さらに、Dingwell⁸⁾とNowok⁹⁾は $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$ に対して粘度が低下することを報告しており、報告者により粘度に対する $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$ の影響は異なった結論を得ている。これらの報告の共通点は、いずれの測定者も雰囲気制御ガスに CO_2 ベースのガスを用いていることであり、高塩基度の試料では試料中に CO_2 が溶解し、粘度に影響する可能性がある。実際に、Sumita¹⁰⁾は、 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの粘度が CO_2 の溶解により上昇することを報告しており、Ar系など試料との反応性の低いガスを用いた方が、粘度に及ぼす $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$ の影響を明確化できると考えられる。

本論文では、廃棄物処理や金属製錬分野で用いられるスラグの基本組成である $\text{RO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)融体を対象とし、その粘度に及ぼす鉄イオンの酸化状態およびアルカリ土類酸化物の種類の影響について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2・1 粘度測定用試料

Table 1に粘度測定に用いた試料の配合組成を示した。アルカリ土類酸化物(CaO , SrO または BaO)と SiO_2 のモル比が1:2のアルカリ土類シリケートスラグに酸化鉄(Fe_2O_3)を10mol%添加した三元系スラグを粘度測定用試料とした。特級試薬の SiO_2 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 および BaCO_3 (いずれもSigma Aldrich社製)を所定の割合となるように秤量し、ムライト製の乳鉢で十分混合した。混合粉末をPtルツボに入れ、電気炉を用いて、1873Kにおいて30min熔融(大気雰囲気)した後、銅板上で急冷した。得られた急冷パルク体を粉砕し、粘度測定用試料として用いた。

2・2 粘度測定

Fig. 1 (a)に粘度測定に用いた内筒回転式粘度測定装置¹¹⁻¹³⁾の

Table 1 Initial compositions (mol%) of the samples for viscosity measurement.

Sample	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	SrO	BaO
CSF	60	10	30	-	-
SSF	60	10	-	30	-
BSF	60	10	-	-	30

Table 2 Oxygen partial pressures of the atmospheres and the viscosity (equilibrated value) of the sample melts at 1773 K with the ratio of Fe^{2+} to the total amount of Fe ($\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$). The oxygen partial pressures of the Ar-based gases were determined using a $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ oxygen probe.

Atmosphere ($p(\text{O}_2)$ / atm)	Viscosity, $\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$ (at 1773 K)		
	CSF ($\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$)	SSF ($\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$)	BSF ($\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$)
Air (2.0×10^{-1})	0.593 (0.354)	0.666 (0.321)	0.762 (0.253)
Ar-1% O_2 (1.3×10^{-2})	0.558 (0.581)	0.650 (0.510)	0.750 (0.377)
Ar (7.1×10^{-5})	0.544 (0.676)	0.593 (0.612)	0.714 (0.505)
Ar-1% H_2 (1.6×10^{-10})	0.526 (0.982)	0.544 (0.979)	0.659 (0.960)

Table 3 Experimental conditions for the viscosity measurements.

Temperature	1773 K
Atmospheres	Air, Ar-1% O_2 , Ar, Ar-1% H_2
Sample weight	50.0-70.0 g
Immersion depth of inner cylinder	10.0 mm
Revolution speed of inner cylinder	30 rpm

模式図を示す。この装置は、炉体下部を水冷キャップで密閉し、炉体上部の測定系(市販の粘度計)をアクリル風防で囲うことにより、炉体全体を封止して雰囲気制御することが可能である。

本研究では、酸化物系融体への溶解が少ない¹⁴⁾Ar系ガスを用いて炉内の酸素分圧を制御した。粘度測定に用いた雰囲気ガスは、酸素分圧の高い順に大気、Ar-1% O_2 , Ar, Ar-1% H_2 であり、それぞれのガスの酸素分圧をTable 2に記載した。なお、表中の酸素分圧の値は、炉の排ガスの酸素分圧(実測値, CaO 安定化型 ZrO_2 プローブを使用して測定)を示している。

試料粉末をPt-20mass%Rhルツボ(Fig. 1 (b))に入れて炉内の支持台に設置し、3.1K/minの昇温速度で1773Kまで昇温した。次にルツボの支持台をゆっくりと上昇させ、内筒を試料の液面から10mm浸漬させた。内筒が10mm浸漬した直後から粘度計を用いて内筒端面にかかる相対トルクの値を連続的に測定した。得られた相対トルクを室温下で粘度既知のシリコンオイルを用いて作成した検量線(粘度と相対トルク値の相関関係)に代入して見掛けの粘度を求めた。その後、(1)式によりルツボ(外筒)およびロッド(内筒)の熱膨張による影響を補正¹¹⁾して粘度測定値とした。

$$\eta = \frac{\eta'}{(1 + \alpha T)^3} \quad (1)$$

ここで、 η , η' , α および T は、粘度、見かけの粘度、熱膨張係数および絶対温度である。それぞれの雰囲気下で、試料の粘度が一定になるまで測定を続行し、その後、雰囲気制御用のガスを変化させ、同様の手順で粘度測定を行った(Fig. 2参照)。なお、雰囲気制御用のガスは、大気, Ar-1% O_2 , Ar, Ar-1% H_2 の順で変化させた。粘度測定の条件は、Table 3にまとめて示した通りであり、

Fig. 2 Change in viscosity of the SSF melt with melting time at 1773 K.

粘度測定値のバラツキは±5%以内であった。

2・3 鉄イオンの価数分析方法

Pt-20mass%Rh ルツボ (内径: 36mm) に粘度測定用試料と同様の手順で作製した RO-SiO₂-Fe_xO (R = Ca, Sr, Ba) 系スラグを 20g 入れ, 1773K のそれぞれの雰囲気中で 240min 溶融した。いずれの試料の場合も各雰囲気中で粘度が安定するまでに要した時間は 40-180min 程度であり (Fig. 2 参照), 240min の溶融時間は試料が気相中の酸素と平衡するには十分であると考えられる。その後, 試料を炉体下部からルツボごと取り出し, 試料融液を銅板ではさみ込むことにより急冷し (冷却速度 >200K/s¹⁵⁾), ガラス状態の試料を得た。Wilke ら¹⁶⁾ は, 酸化鉄を含むシリケート系融体の冷却速度が 2.5K/s より大きい場合, 得られる急冷ガラス中の鉄イオンの酸化状態は融体中と同じであることを報告しており, 今回の冷却手法で得られたガラス試料は, 1773K における鉄イオンの酸化状態を反映していると考えられる。得られたガラス試料を窒素雰囲気下で希塩酸に溶解し, 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定することにより, Fe²⁺ の含有量を定量化した。Fe³⁺ の含有量については, 初期の全鉄含有量 (t-Fe) から, Fe²⁺ の含有量を差し引くことにより求めた。それぞれの試料, 雰囲気での全鉄含有量に対する Fe²⁺ の割合 (Fe²⁺/t-Fe) を各雰囲気での平衡状態での粘度とともに Table 2 に示した。

3. 結果および考察

3・1 粘度の時間変化の一例

Fig. 2 に SSF 融体の粘度の溶融時間依存性を一例として示した。図に示したように, いずれの雰囲気においても試料の粘度は溶融時間とともに低下した。また, 試料融体の粘度低下は大気中で溶融した場合においても観測され, 粘度が安定するまでに 40min 程度要した。40CaO-40SiO₂-20Fe_xO (mol%) を大気中で溶融した場合にも, 同様の現象が報告¹⁷⁾ されている。この 40CaO-40SiO₂-20Fe_xO (mol%) スラグの粘度測定には, 大気中で予備溶製した試料が用いられていたため, 大気中における鉄イオンの酸化状態は粘度測定開始前の段階でほぼ平衡状態に到達していた。そのため, 大気中での粘度低下は, 鉄イオンの酸化状態の変化によるものではなく, Network Modifier として挙動する Fe³⁺ (6) の増加, すなわち Fe³⁺ の配位構造が平衡状態にむかって変化した結果であると結論づけられている。本研究においても, 大気中において予備溶製した試料を粘度測定に用いていることから, 大気中で観測された試料の粘度低下は, 40CaO-40SiO₂-20Fe_xO (mol%) スラグの場合と同じメカニズムによるものと考えられる。次に大気中で, 試料の粘度が一定になった後に, 炉内の雰囲気を Ar-1%O₂ ガスに変化させると, 改めて粘度低下が始まり, 粘度が安定する

Fig. 3 Effect of oxygen partial pressure, $p(\text{O}_2)$, on the ratio of Fe³⁺ to Fe²⁺ in the RO-SiO₂-Fe₂O₃ (R = Ca, Sr, Ba) glasses quenched from 1773 K. All samples were melted long enough (240 min) to equilibrate with the oxygen in the gas phases at 1773 K before being quenched to the glasses. The dashed line displays the ideal slope of 0.25.

までには 100min 程度要した。これは, Ar-1%O₂ 雰囲気下で試料中の鉄イオンの酸化状態および Fe³⁺ の配位構造が平衡状態に到達するまでに約 100min 程度要したことを示している。なお, 粘度が安定するまでに要する時間は, 試料組成や雰囲気によって異なっていたが, 大気中 (いずれの系でも 40min 程度) 以外では 90 ~ 180min であった。また, 粘度が安定するまでに要した時間は, 粘度の高い系 (Ba>Sr>Ca) ほど長い傾向にあった。本研究では, 各雰囲気中で粘度が安定するまで十分溶融したときの粘度測定値を平衡状態での粘度値として以降で取り扱う。

3・2 試料中の鉄イオンの酸化状態

Fig. 3 に 1773K の各雰囲気中で溶融後に急冷して得られた RO-SiO₂-Fe_xO 系 (R = Ca, Sr, Ba) ガラスの Fe³⁺ と Fe²⁺ の比 (Fe³⁺/Fe²⁺) の対数と酸素分圧の対数の関係を示す。図に示したようにいずれの系のガラスにおいても, 溶融した雰囲気酸素分圧が高いほど Fe³⁺/Fe²⁺ が上昇していた。一般的に, 融体 (ガラス) 中の Fe³⁺ は FeO⁺, Fe₂O₅⁵⁻, FeO₃³⁻ や FeO₄⁵⁻ といった錯陰イオンを形成していると考えられている¹⁸⁾。Morinaga ら¹⁸⁾ は, 酸化鉄を含むアルカリおよびアルカリ土類シリケートガラスのメスバウアスペクトル解析結果より, 塩基性酸化物と Fe₂O₃ のモル分率の比によって, 存在する錯陰イオンの形態が変化すると推測しており, 彼らの推定に基づくと, 今回の試料中の Fe³⁺ は FeO₃³⁻ または FeO₄⁵⁻ として存在する可能性がある。ここで, Fe³⁺ イオンの存在形態を FeO₃³⁻ と仮定した場合, Fe²⁺-Fe³⁺ の酸化還元反応は, 式 (2) で表すことができる¹⁹⁾。

式 (2) より, 試料中の鉄イオンの酸化状態 (Fe³⁺/Fe²⁺) は, 気相中の酸素分圧と試料融体中の O²⁻ イオンの活量に依存することになる。すなわち, 酸素分圧または O²⁻ イオンの活量の上昇により (2) 式の反応が右に進むことになる。ここで, O²⁻ イオンの活量の鉄イオン酸化状態への影響を無視して, Fe²⁺ (FeO) -Fe³⁺ (Fe₂O₃) 間の酸化還元反応を書き直すと (3) 式になる。

ここで, 式 (3) の平衡定数 K は式 (4) で表すことができる。

$$K = \frac{a_{\text{FeO}_{1.5}}}{a_{\text{FeO}} \cdot p(\text{O}_2)^{1/4}} \quad (4)$$

式中の a_i および $p(\text{O}_2)$ はそれぞれ i 成分の活量と酸素分圧である。ここで、温度が一定の場合 (4) 式は、(5) 式のように変換できる。

$$\log\left(\frac{a_{\text{FeO}_{1.5}}}{a_{\text{FeO}}}\right) = 0.25 \log(p(\text{O}_2)) + A \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式より、 $\text{FeO}_{1.5} (\text{Fe}^{3+})$ と $\text{FeO} (\text{Fe}^{2+})$ が理想混合である場合、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の対数は酸素分圧の対数に対して 0.25 の傾きを持った直線で表されることになる。図より、本研究においてはいずれの系でも低酸素分圧側において、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の値が傾き 0.25 の直線関係よりも正の方向にずれていた。Jimbo ら²⁰⁾ も同様の現象を報告し、その原因が試料近傍の酸素分圧と実測した酸素分圧とが異なっていた可能性を指摘している。本研究においても、採用した雰囲気ガスの酸素分圧は、炉からの排ガスの分析値であるため、炉内とは酸素分圧が異なっていた可能性がある。

また、Fig. 3 に示したように酸素分圧が一定の場合、試料の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ はアルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きいほど ($\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$) 高い値を示した。試料融体中の O^{2-} イオンの活量を直接的に定量化することは困難であるが、 O^{2-} イオンの活量は融体中の酸素の電子供給能を反映していると考えられる。Duffy と Ingram²¹⁾ は、試料にドーピングした Pb^{2+} などのプローブイオンの s - p 吸収スペクトルのシフトを利用して、光学的塩基度という融体中の酸素の電子供給能の指標を提案している。本研究では、この光学的塩基度が O^{2-} イオンの活量を反映していると仮定して考察を進める。今回、粘度測定対象とした $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系 ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 融体は、 $\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を溶媒として考えることができ、鉄イオンの酸化状態はこの溶媒中の O^{2-} イオンの活量を反映して変化すると考えられる。ここで、Duffy ら²²⁾ の提案に基づき、 $\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の理論的光学的塩基度 (Λ_{th}) を算出した。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の Λ_{th} 依存性の一例として、Ar 雰囲気 ($p(\text{O}_2) = 7.1 \times 10^{-5} \text{ atm}$) における各試料中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と Λ_{th} の関係を Fig. 4 に示した。図に示したように、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の値は Λ_{th} とともに上昇していることがわかる。したがって、アルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きい系ほど、試料中の O^{2-} イオンの活量が高いため、同じ酸素分圧下において $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の値が高くなったと考えられる。

3・3 粘度に及ぼす鉄イオンの酸化状態の影響

Fig. 5 に 1773 K における $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系 ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 融体の粘度 (平衡状態での粘度値) と $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$ の影響を示した。図に示したように、いずれの系でも融体中の Fe^{2+} 量の増加に伴い粘度が低下することがわかる。これは、Network Modifier として挙動する Fe^{2+} が増加した結果、シリケートアニオンの重合度が低下したためと考えられる。また、 $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$ が同程度の場合、試料の粘度はアルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きい系ほど ($\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$) 高い値を示した。ここで、酸化物融体中において Fe_2O_3 (Fe^{3+}) は両性酸化物であり、塩基性の高い融体中では、酸素四配位構造 (Fe^{3+} (4)) をとり Network Former として挙動し、塩基度の低い融体中では酸素六配位構造 (Fe^{3+} (6)) をとり Network Modifier として挙動することが知られている。そこで、Fig. 6 に 3・2 節で算出した $\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 融体 (各試料融体の溶媒組成) の理論的光学的塩基度と $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe} = 0.4$ における各試料の粘度 (内挿値) の関係を示した。図に示したように、 Fe^{3+} イオンをとりまく溶媒系の塩基度が上昇することにより、試料の粘度が上昇していることがわかる。Mysen ら²³⁾ は、 $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) に Fe_2O_3 を 5mass% 添加した三成分系ガラス (溶融温度: 1823 K, 溶融雰囲気: 大気) のメスバウアスペクトルを測定しており、彼らの解析結果によると、アルカリ土類金属イオンのイオン半径が

Fig.4 Relationship between the theoretical optical basicity of the $\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{RO} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) system²²⁾ and the ratio of Fe^{3+} to Fe^{2+} in the $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) glasses quenched from 1773 K (Ar atmosphere ($p(\text{O}_2) = 7.1 \times 10^{-5} \text{ atm}$)).

Fig.5 Viscosity variation of the $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) melts as a function of the ratio of Fe^{2+} to total amount of Fe ($\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$) at 1773 K.

Fig.6 Relationship between the viscosity of the $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) melts ($\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe} = 0.4$) at 1773 K and the theoretical optical basicity of the $\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) system²²⁾. The viscosities of the $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) melts with $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe} = 0.4$ were calculated by interpolation of the relationship between the viscosity of the melts and $\text{Fe}^{2+}/t\text{-Fe}$ (shown in Fig. 5).

大きくなるほど (溶媒系の光学的塩基度が高くなるほど)、 Fe^{3+} のスペクトルの四極子分裂および isomer shift の値が小さくなっている。これは $\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ の順で $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ の共有結合性が強くなり、また、酸素配位の対称性が良くなっていると解釈できる¹⁸⁾。この現象は Fe^{3+} のうち Network Former として挙動する Fe^{3+} (4) の割合がアルカリ土類イオンの大きい系ほど、高くなっていることによると考えられる。Mysen らの対象とした溶媒系は、本研究のそれと若干異なっているものの、彼らの報告データはイオン半径

の大きいアルカリ土類金属イオンを含む系（光学的塩基度の高い系）ほど、 Fe^{3+} が Network Former として挙動し易いことを間接的に示している。したがって、Fig. 6 に示した粘度がアルカリ土類金属イオンの大きい系ほど（溶媒系の光学的塩基度が高くなるほど）高くなる現象は、Network Former として挙動する Fe^{3+} (4) の割合が増加したことによると考えられる。この点については、今後、本研究で用いたガラス試料を対象にメスバウア分光法などの分光学的手法により定量的な解析を行う必要がある。

4. ま と め

本研究では、酸素分圧を系統的に変化させることにより、 $\text{RO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 融体の粘度に及ぼす鉄イオンの酸化状態の影響を調査した。

その結果、 $\text{RO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 融体中の Fe^{3+} と Fe^{2+} との比 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) は、雰囲気酸素分圧が高いほど、大きくなることが明らかになった。また、酸素分圧が同程度の場合、アルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きい系 ($\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$) ほど $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ も大きい値を示した。

$\text{RO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 融体の粘度は、いずれの系においても全鉄イオン中の Fe^{2+} の割合 ($\text{Fe}^{2+}/\text{t-Fe}$) が上昇するほど、低下しており、これは Fe^{2+} が Network Modifier として挙動し、シリケートアニオンの重合度が低下したためと結論づけた。また、 $\text{Fe}^{2+}/\text{t-Fe}$ の値が同程度の試料において、アルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きい系ほど粘度が高い傾向を示した。これは、Network Former として挙動する Fe^{3+} (4) の増加によると推測して

おり、この点については、今後、詳細な構造解析が必要である。

謝辞 本研究の一部は、(社)日本鉄鋼協会 第 17 回鉄鋼研究振興助成により実施した。

References

- 1) 例えば, Y. Tsuji: Journal of plasma and fusion research, **73** (1997), 949-955.
- 2) F. Pinakidou, M. Katsikini, E. C. Paloura, O. Kalogirou and A. Erko: J. Non-Cryst. Solids, **353** (2007), 2717-2733.
- 3) D. Holland, A. Mekki, I. A. Gee, C. F. McConville, J. A. Johnson, C. E. Johnson, P. Appleyard and M. Thomas: J. Non-Cryst. Solids, **253** (1999), 192-202.
- 4) 例えば, R. U. Pagador, M. Hino and K. Itagaki: Journal of MMIJ, **114** (1998), 127-132.
- 5) H. Larson and J. Chipman: J. Metals, **5** (1953), 1089-1096.
- 6) G. H. Kaiura, J. M. Toguri and G. Marchant: Can. Metall. Q., **16** (1977), 156-160.
- 7) K. Seki and F. Oeters: Trans. ISIJ, **24** (1984), 445-454.
- 8) D. B. Dingwell: Am. Mineral., **76** (1991), 1560-1562.
- 9) J. W. Nowok: Energy Fuels, **9** (1995), 534-539.
- 10) S. Sumita, K. Morinaga and T. Yanagase: J. Japan Inst. Metals, **46** (1982), 369-377.
- 11) T. Osugi, S. Sukenaga, Y. Inatomi, Y. Gonda, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., **53** (2013), 185-190.
- 12) S. Sukenaga, D. Nakata, T. Ichiki, N. Saito and K. Nakashima: J. Japan Inst. Metals, **71** (2007), 1050-1056.
- 13) N. Saito, D. Nakata, S. Sukenaga and K. Nakashima: Key Eng. Mater., **403** (2009), 69-72.
- 14) A. Jambon, H. Weber and O. Braun: Geochim. Cosmochim. Acta, **50** (1986), 401-408.
- 15) S. Sukenaga: Doctoral thesis of Kyushu University (2011).
- 16) M. Wilke, H. Behrens, D. J. M. Burkhard and S. Rossano: Chem. Geol., **189** (2002), 55-67.
- 17) S. Sukenaga, Y. Gonda, S. Yoshimura, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., **50** (2010), 195-199.
- 18) K. Morinaga, Y. Suginoara and T. Yanagase: J. Japan Inst. Metals, **40** (1976), 480-486.
- 19) S. Sumita, Y. Matsumoto, K. Morinaga and T. Yanagase: Trans. Jpn. Inst. Met., **23** (1982), 360-367.
- 20) I. Jimbo, O. Ogawa and S. Goto: Journal of MMIJ, **98** (1982), 969-972.
- 21) J. A. Duffy and M. D. Ingram: J. Am. Chem. Soc., **93** (1971), 6448-6454.
- 22) J. A. Duffy: Geochim. Cosmochim. Acta, **57** (1993), 3961-3970.
- 23) B. O. Mysen, D. Virgo and F. A. Seifert: Am. Mineral. **69** (1984), 834-847.