シリケート中の鉄イオンの存在形態と スピンおよび構造緩和

林 幸* 須佐 匡裕** 永田 和宏***

1. はじめに

鉄鋼製錬において多量に排出されるスラグは、従来、埋め立て・土地造成用の他に道路路盤材等に利用されてきたが、これらの用途は建設廃材と競合する事態に陥っており、新たな用途への利用が検討されている⁽¹⁾。森永⁽²⁾は、ニッケル製錬の副産物であるフェロニッケルスラグのコンクリート用骨材への利用に関する研究を行い、スラグに残留ガラス相が多量に存在する場合にはコンクリートの異常なひび割れを引き起こすアルカリ骨材反応が発生しやすいとの事実から、スラグ融液からの凝固過程における CCT (continuous cooling transformation) および TTT (time temperature transformation) 図を作成し、冷却条件が残留ガラス量および晶出結晶相に及ぼす影響を明らかにした。このように、スラグの再利用法の検討にはスラグ組成のみならず、ガラス相の有無やその割合、晶出結晶相の同定、スラグ構成イオンの存在形態をも検討する必要がある。また、スラグ構成イオンの存在形態が、スラグの物理的・化学的性質に及ぼす影響を明らかにすることも重要である。

酸化鉄含有スラグの場合、その構成イオンの1つである鉄イオンは磁性を示し、従って、スラグの磁性は興味ある研究対象の1つとなる。そこで我々は、酸化鉄含有シリケートガラスの磁気構造に着目し、ガラス中の鉄イオンの存在形態と磁気構造との関係について研究を行った。一方、ガラス

構成イオンの存在形態に関する研究を行うにあたり、再現性のある結論を出すには、熔融シリケート中におけるイオンの存在形態が平衡状態にある必要がある。そこで、熔融シリケート中での鉄イオンの価数や配位数といった鉄イオンの局所構造に着目し、局所構造が平衡状態に達するまでの緩和現象を観察した。

2. 鉄イオンの存在形態と磁気構造

原料粉末を熔融し急冷して得た酸化鉄含有シリケートガラス(以下、「急冷ガラス」と呼ぶ)と、それをガラス転移点以下の温度で熱処理しマグネタイト超微粒子を析出したガラス⁽⁴⁾(以下、「熱処理ガラス」と呼ぶ)を取り上げる。2種類のガラスはそれぞれ鉄イオンの存在形態に対応した磁気構造を持つので、磁気構造測定より、急冷ガラスでは鉄イオン間の磁気相互作用を⁽³⁾、また熱処理ガラスでは微粒子間磁気相互作用を研究することができる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかし、逆に磁気構造測定より、電子顕微鏡では観察できないガラス中の鉄イオンの分布状態を知ることとも可能であろう。本稿はガラスの磁気構造から鉄イオンの存在形態を明らかにすることを目的とする。

40 (mol%) CaO-40SiO₂-20Fe₂O₃ 組成の粉末状母ガラス約 250 mg を、外径 5 mm、肉厚 0.1 mm、長さ約 12 mm の小型白金るつぽに入れ、CO₂ 気流中 1723 K で 21.6 ks 溶解し、雰囲気と十分平衡させた。その後、炉の下に置いた冷却

* 東京工業大学助手；理工学研究科物質科学専攻(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

** 東京工業大学助教授；理工学研究科材料工学専攻

*** 東京工業大学教授；理工学研究科物質科学専攻

States of Iron Ions in Silicates In Terms of Electronic and Structural Relaxations; Miyuki Hayashi, Masahiro Susa, Kazuhiro Nagata (Department of Chemistry and Materials Science Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: *spin-glass, superparamagnetism, Vogel-Fulcher law, Néels theory, Dormann's model, Mössbauer spectroscopy, coordination structure*

1999年11月25日受理

用の水中に、るつぼごと試料を落下させ急冷ガラスを得た。次に、粉末状にした急冷ガラスを、内径 4 mm、厚さ 1 mm の石英管に真空封入し、973 K で 360 s 熱処理を行い、熱処理ガラスを得た。

ガラス中における鉄イオンの存在形態を調べるため、粉末 X 線回折および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。また、ガラスの磁気構造を調べるために、超伝導量子干渉計 (SQUID) による直流磁化と交流磁化率測定、およびメスbauer 分光分析を行った。

(1) 急冷ガラスの磁気構造

粉末 X 線回折において回折ピークが見られず、X 線的にアモルファスであった。図 1 に TEM 写真を示す。TEM 写真には濃淡が見られ、鉄イオンがガラス中に不均一に分布していることが分かる。このことから、急冷ガラスは X 線回折では検出できないほど小さな微結晶 (クラスター) と鉄イオンを含むガラスマトリックスの 2 相よりなると推察し⁽⁷⁾⁽⁸⁾、このマイクロ構造をもとに、「急冷ガラスの磁気構造が、磁気クラスターとガラスマトリックス中の鉄イオンよりなる」とするモデルを仮定する。この磁気構造モデルより、以下のように直流磁化測定、交流磁化率測定およびメスbauer 分光分析の結果を解釈することができる。

図 2 に零磁場冷却 (ZFC, zero-field cooling) と磁場中冷却 (FC, field cooling) の直流磁化の温度依存性を示す。ZFC は室温から 2 K まで零磁場中で冷却した後、50 mT の磁場中 2~200 K の昇温過程で測定したものであり、一方、FC は 50 mT の磁場中で 2 K まで冷却し、同様に 2~200 K の昇温過程で測定したものである。この図は次の 4 つの特徴を示している。

- (1) ZFC の磁化は約 10 K でカブを示す。
 - (2) 10~170 K の温度範囲で FC は ZFC よりやや磁化が大きい。
 - (3) ZFC と FC の磁化は約 170 K で等しくなる。
 - (4) 120 K 付近で小さいカブが見られる。
- まず ZFC と FC の直流磁化の温度依存性を、モデルを用

図 1 急冷ガラスの TEM 写真。

図 2 零磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) 試料について、50 mT の静磁場中 2 から 200 K までの昇温過程で測定した直流磁化の温度依存性。

いて概説する。ZFC の磁化は、10 K までは温度上昇とともに大きくなりその後低下する。これは、ガラスマトリックス中の鉄イオンが 10 K 以下でスピングラス秩序⁽⁹⁾をとるためである。すなわち、鉄イオンの磁気モーメントは、10 K 以下で鉄イオン間磁気相互作用によりランダムな方向を向いて凍結しているが、温度が上昇すると熱エネルギーを得て外部磁場方向を向き、大きな磁化を発現する。さらに温度が上昇すると磁気モーメントが熱擾乱し、逆に小さい磁化となる。これに対し FC の磁化は全温度範囲で単調に減少するが、これは、磁場中冷却により外部磁場方向を向いて凍結した磁気クラスターとガラスマトリックス中の鉄イオンの磁気モーメントが、温度の上昇により熱擾乱するためである。ところで FC の磁化が、スピン凍結温度域である 10 K 以下でも一定値をとらず温度の上昇とともに低下するのは、10 K 以下でも熱擾乱するスピンの存在するためである。つまり、ガラスマトリックス中の鉄イオン間磁気相互作用に大きさの分布があり、磁気相互作用の大きいところのみスピングラス秩序をとり凍結している。スピングラス秩序をもたらず磁気相互作用は超交換相互作用であり短距離相互作用であるから、これはガラスマトリックス中で鉄イオン濃度が不均一であることを示している。

次に、先に述べた直流磁化の 4 つの特徴についてモデルを用いて説明する。(1) の ZFC のカブは、上述のようにガラスマトリックス中の鉄イオンのスピングラス的挙動によるものである。(2) の特徴は磁気クラスターの存在によって説明できる。ZFC 試料のクラスターの磁気モーメントはランダムな方向を向いて凍結するのに対し、FC 試料のそれはより外部磁場方向を向いて凍結する。このため、FC は ZFC よりクラスターの磁気モーメント分だけ大きな磁化を示す。(3) の特徴は約 170 K 以上で全てのクラスターの磁気モーメントが熱擾乱し外部磁場方向を向く (超常磁性状態) ことを示し

図3 零磁場冷却試料について、0.2 mTの磁場で8から15 Kまでの昇温過程において測定した交流磁化率の温度依存性。

ている。(4)のカブは、クラスターの組成が Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ またはそれらの中間の非化学量論組成であると考えられることから(4), フェルペー点(10)と関係があるものと予測されるが、今のところ明らかではない。

(1)のZFCのカブが、ガラスマトリックス中の鉄イオンのスピングラス特性によることは、交流磁化率測定とメスバウアー分光分析からも確かめられる。図3に交流磁化率測定の結果を示す。交流磁化率がカブを示す温度、すなわちスピン凍結温度(T_f)は測定周波数(ν)が減少するに従い低くなる。測定周波数の逆数は測定時間に対応しているから、図3は測定時間が長い程スピン凍結温度が低くなることを示している。これは、より長い測定時間はより遅いスピン緩和を観測可能とするためである。図4に14, 16および18 Kにおけるメスバウアースペクトルを示す。14 Kのスペクトルにのみ磁気分裂によるベースラインの垂れ下りが見られる。磁気分裂は凍結スピンによるものであるから、磁気分裂の消失する温度がスピン凍結温度であり、 T_f は約16 Kとなる。メスバウアー分光分析は測定周波数が 10^8 Hzであるから(11), 交流磁化率測定とメスバウアー分光分析から得られたスピン凍結温度と測定周波数との関係は図5のようになる。

スピングラスの場合、凍結温度 T_f と測定周波数 ν の間に次式のフォークル・フルチャ則(Vogel-Fulcher law)が成り立つことが報告されている(12)。

$$\nu = \nu_0 \exp \left(-\frac{E}{k(T_f - T_0)} \right) \quad (1)$$

ここで ν_0 は定数、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T_0 はスピン間相互作用エネルギーに対応する現象論的パラメータである(13)。報告値 $\nu_0 = 10^{13}$ Hzを用いると(14), 図5に示すように T_f と $\ln(\nu_0/\nu)$ の間に直線関係が成り立つ

図4 14, 16および18 Kにおけるメスバウアースペクトル。

図5 T_f と $\ln(\nu_0/\nu)$ との関係。但し、 T_f はスピンの凍結温度、 ν は測定周波数、定数 ν_0 は 10^{13} Hzとした(14)。

ことが分かる。このことは、急冷ガラスが T_f 以下の温度でスピングラスになることを示している。また、 T_0 と E/k はそれぞれ9.0と81 Kと求まり、これらはスピングラス特性を示すことが報告されている $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスで得られた値(14) ($T_0 = 8.0$ K, $E/k = 172$ K)と比べても妥当である。

以上のように、直流磁化測定、交流磁化率測定およびメスバウアー分光分析から、急冷ガラスの磁気構造が、磁気クラ

スターとガラスマトリックス中の鉄イオンよりなることが分かった。また、ガラスマトリックス中の鉄イオン間磁気相互作用に大きさの分布があり、ガラスマトリックス中に鉄イオンの濃度ゆらぎがあること、鉄イオン濃度の高い領域でのみスピングラス秩序を持つことが明らかになった。

(2) 熱処理ガラスの磁気構造

前節の急冷ガラスをガラス転移点以下の温度で熱処理すると、ガラスマトリックス中に Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の中間の非化学量論組成を持つ強磁性超微粒子が析出する⁽⁴⁾。

図6にこの熱処理ガラスのTEM写真を示す。TEM写真から超微粒子が次の特徴を持つことが分かる。

- ガラス中にはほぼ均一に分散している。
- 超微粒子とガラスマトリックスとの境界は明瞭である。
- 形状は球形に近い楕円球である。
- 平均粒径は約6 nmで、粒径分布は2.5~10 nmと比較的狭い。

このような超微粒子は単磁区であると考えられ、その磁気モーメントは、熱ゆらぎがない場合、磁気異方性エネルギーが極小値となる磁化容易軸方向に凍結している。しかし、磁気異方性エネルギーは微粒子の体積に比例しており、粒径10 nm以下の超微粒子では、熱ゆらぎが磁気異方性エネルギーを上回るため、磁気モーメントは容易軸間を自由に回転することができる。この状態は、常磁性体中の磁性原子の磁気モーメントが熱エネルギーにより自由に回転する状態と類似し、超常磁性(superparamagnetism)と呼ばれている。

実際の系では多数の微粒子が存在しており、微粒子の磁気モーメントの超常磁性緩和は、微粒子間に働く磁気相互作用を含めて取り扱わなければならない。そこで、本稿の熱処理ガラスの微粒子系には、どの程度の微粒子間磁気相互作用が存在するかを以下で議論する。

微粒子間磁気相互作用が無視できる程小さい場合、磁気モーメントの緩和は孤立微粒子の超常磁性緩和とみなせ、超常磁性緩和時間(磁気モーメントが容易軸間を反転するのに要する時間) τ は次式のNéel⁽¹⁵⁾の式に従う。

図6 熱処理ガラスのTEM写真。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 τ_0 は定数、 T は温度である。 E は超微粒子の磁気モーメントが容易軸間を反転するのに要する活性化エネルギーで、磁気異方性エネルギー KV (K は磁気異方性定数、 V は微粒子の体積)と等しい。また、 τ_0 は $10^{-9} \sim 10^{-11}$ sである⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。超微粒子の磁気モーメントが容易軸方向に凍結した状態をとるか、または超常磁性状態をとるかは、次の理由により測定温度 T と装置に要する測定時間 τ_m (測定周波数の逆数 $1/\nu$) に依存する。もし温度が高く緩和が速いか、あるいは測定時間が長いなら、 $\tau < \tau_m$ となり、超微粒子の磁気モーメントは測定時間内に反転し、超常磁性状態となる。一方、もし温度が低く緩和が遅いか、あるいは測定時間が短いなら、 $\tau > \tau_m$ となり、超微粒子の磁気モーメントは測定時間内に反転できず、凍結した状態となる。ここで、磁気モーメントが超常磁性状態である場合と、凍結した状態である場合との境目である $\tau = \tau_m$ となる温度がブロッキング温度 T_B である。この時式(2)は式(3)のように書きかえられる。

$$\tau_m = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT_B}\right) \quad (3)$$

次に、熱処理ガラス中の微粒子系のブロッキング温度 T_B をいろいろな τ_m について測定し、 T_B と τ_m の関係が式(3)に従うか否かを調べる。

図7にZFCの交流磁化率の温度依存性を示す。磁化率は温度が上昇するに従い大きくなりその後低下する。これは、微粒子の磁気モーメントがランダムな方向を向いて凍結していたものが、温度の上昇により外部磁場方向を向き磁化率が大きくなるためである。しかしさらに温度が上昇すると、磁気モーメントの熱攪乱により逆に磁化率が低下する。交流磁化率測定においてブロッキング温度は磁化率がカスプを示す

図7 零磁場冷却試料について、0.2 mTの磁場で5から240 Kまでの昇温過程において測定した交流磁化率の温度依存性。0.1~947 Hzの7つの周波数で測定。

図8 $\log_{10} \tau_m$ と $1/T_B$ との関係. 但し, T_B はブロッキング温度, τ_m は測定時間で, 測定周波数の逆数である.

温度と定義できる. 図8に $\log_{10} \tau_m$ と $1/T_B$ との関係を示す. 式(3)に回帰すると, $\tau_0 = 10^{-16}$ s, $K = 20.6 \times 10^4$ J/m³ となり, 相互作用が無い系について従来報告されている τ_0 の値 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ s や K の値 4.0×10^4 J/m³⁽⁶⁾ と非常に異なっている. 従って熱処理ガラス中の微粒子系は, 微粒子間磁気相互作用が無視できないことが分かる.

Dormann ら⁽¹⁸⁾は, 微粒子間磁気相互作用のある微粒子の超常磁性緩和モデルを提案している. このモデルでは, τ_m は次式で表される.

$$\tau_m = \tau_0 \exp \left(\frac{KV + E_{\text{int}}}{kT_B} \right) \quad (4)$$

ここで, E_{int} は微粒子間磁気相互作用による活性化エネルギーの増加分である. 最近接微粒子のみから相互作用を受けるものと仮定すると, E_{int} は次式で近似される.

$$E_{\text{int}} \approx n_1 \frac{M^2 V^* a_1}{4\pi\mu_0} L \left(\frac{M^2 V^* a_1}{4\pi\mu_0 kT} \right) \quad (5)$$

ここで, n_1 は最近接微粒子数, M は微粒子の磁化, μ_0 は真空の透磁率, L はランジュバン関数, すなわち $L(x) = \coth x - 1/x$ である. V^* は平均有効体積と呼ばれるもので, $\langle V^2 \rangle / \langle V \rangle$ と定義する. ここで, $\langle V \rangle$ と $\langle V^2 \rangle$ は, それぞれ体積の平均値, および体積の2乗の平均値である. a_1 は $\langle V \rangle / d^3$ である. ここで, d は微粒子間距離の平均値である.

微粒子間磁気相互作用が強く $M^2 V^* a_1 / 4\pi\mu_0 kT > 2$ の場合には, ランジュバン関数は $L(x) \approx 1 - 1/x$ と近似でき, 式(4)と(5)から次式を得る.

$$\tau_m = \tau_0 \exp(-n_1) \exp \left(\frac{KV + n_1 M^2 V^* a_1 / 4\pi\mu_0}{kT_B} \right) \quad (6)$$

微粒子系が最密充填の配置を取るものと仮定し, $n_1 = 12$, また $K = 4.0 \times 10^4$ J/m³ を代入すると, 式(6)と図8から τ_0 と $M^2 V^* a_1 / 4\pi\mu_0 k$ の値がそれぞれ $10^{-10.8}$ s, 170 K と計算される. この τ_0 の値は $10^{-9} \sim 10^{-11}$ s の範囲に入っており,

妥当と考えられる. 従って, 交流磁化率の測定値は, 微粒子間磁気相互作用を考慮した Dormann のモデルにより説明できる.

(3) 磁気モーメントの緩和機構から見た鉄イオンの存在形態

急冷ガラスでは, ガラスマトリックス中に分散した鉄イオン間に磁気相互作用が働いており, スピン緩和はフォークル・フルチャ則に従う. 一方, 熱処理ガラスでは, 微粒子間に磁気相互作用が働いており, 磁気モーメントの緩和は Dormann のモデルに従う. そこで, 磁気モーメントの緩和機構に着目し, そこから逆に鉄イオンの存在形態を考察する.

まず, 急冷ガラスにおける鉄イオンの存在形態について考える. 図9は, 式(1)を, ν を $1/\tau$, ν_0 を $1/\tau_0$ とし, $1/T$ を横軸に, $\ln \tau$ を縦軸にとった模式図である. $T = T_0$ で τ が $+\infty$ に発散する. ここで, フォークル・フルチャ則を温度に依存した活性化エネルギーを持つアーレニウス則であると見なす⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾.

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E(T)}{kT} \right) \quad (7)$$

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E(T)}{k} \frac{1}{T} \quad (8)$$

例えば, $T = T_a$ および $T = T_b$ における活性化エネルギーは, それぞれ図9の a および b の傾きとして求められる. 図9から, 温度が下がるに従い活性化エネルギーが大きくなることが分かる. これは, ガラスマトリックス中の鉄イオンに濃度揺らぎを仮定することにより説明できる. 図10にガラスマトリックス中の鉄イオンの分布を模式的に示す. 点線で囲んだ鉄イオン濃度の高い領域, すなわち鉄イオン間磁気相互作用の大きい領域でスピングラス特性を示す. 温度が高いときには熱エネルギーが磁気相互作用に打ち勝って熱振動

図9 フォークル・フルチャ則 (Vogel-Fulcher law)⁽¹²⁾ を, $1/T$ を横軸に, $\ln \tau$ を縦軸にとった模式図.

図10 急冷ガラス中における鉄イオンの分布の模式図。スピングラス秩序を示す領域を点線で囲む。

していたスピンのみ、温度が下がると凍結し、スピングラス特性を示すようになる。つまり、温度が下がるとスピングラス特性を示す領域が増す。温度が下がり凍結したスピン数が増えると、スピンが受ける相互作用も増し、それにともないスピンの反転(緩和)するのに要する活性化エネルギーも大きくなる。以上から、急冷ガラス中で鉄イオンは微結晶を形成するかガラスマトリックス中に分散した状態で存在するが、ガラスマトリックス中に分散した鉄イオンは濃度ゆらぎを持つことが分かる。

次に熱処理ガラスにおける鉄イオンの存在形態について考察する。図11は、式(4)を T_B を T 、 τ_m を τ とし、 $1/T$ を横軸に $\ln \tau$ を縦軸にとった模式図である。 $T \rightarrow \infty$ ($1/T \rightarrow 0$) のとき、ランジュバン関数は $L(x) \approx x/3$ と近似できるから、式(4)の傾きは KV/k に漸近する。一方、 $M^2 V^* a_1 / 4\pi\mu_0 k T > 2$ の場合、 $L(x) \approx 1 - 1/x$ と近似でき、式(4)の傾きは $KV/k + n_1 M^2 V^* a_1 / 4\pi\mu_0 k$ となる。Dormann のモデルは、(1)最近接微粒子のみから磁気相互作用を受けること、(2)最近接微粒子の磁気モーメントは容易軸を中心に熱振動しているが、熱振動の周期が観測している微粒子の磁気モーメントの緩和時間に比べて非常に短いこと、の2点を仮定している。

図11 Dormann のモデル⁽¹⁸⁾を、 $1/T$ を横軸に $\ln \tau$ を縦軸にとった模式図。

従って、熱処理ガラスの微粒子系は、温度が低下しても磁気相互作用を及ぼす微粒子の個数は一定であり、ただ最近接微粒子の磁気モーメントの熱振動が弱まることによってのみ磁気相互作用が増すものと判断される。従って、図11に示すように温度が低下しても活性化エネルギーはほぼ一定となる。

3. 溶融シリケートの構造緩和現象

融体から急冷して得たガラス中の鉄イオンの存在形態は、急冷過程に酸化状態や配位構造が変化しない限り、融体中の鉄イオンの存在形態を反映している⁽²¹⁾⁽²²⁾。従来、融体から急冷して得たガラスを用いて融体の構造が調べられてきた。しかし、溶融過程に融体の構造が平衡に達していることを確認する必要がある。酸化鉄含有シリケートの場合、融体の構造が平衡に達していることは、シリケート中の全鉄イオン数に対する Fe^{3+} (または Fe^{2+}) 数の割合が一定値になることによって確かめられてきた。しかし、鉄イオンの酸化状態だけでなく配位構造も溶融状態によって影響を受けるため、平衡状態の確認には配位構造の平衡をも考慮しなければならないと考えられる。そこで本研究では、融体の構造が平衡に達するまでの過程を、鉄イオンの酸化状態と配位構造を通して観察することを目的とする。鉄イオンの存在形態はメスbauer分光分析により測定した⁽²³⁾。

前節と同じ $40(\text{mol}\%) \text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成の混合粉末を空气中 1773 K で 7.2 ks 溶解した試料と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合気流中 1773 K で 36 ks 溶解した試料を用いた。この試料の液相線温度は約 1573 K である⁽²⁴⁾。まず、空气中で溶解した試料を用いて、鉄イオンの局所構造が平衡に達する過程を観察した。約 150 mg の試料を前節と同じ小型の白金るつぽに入れ、空气中、 $1608, 1678, 1773, 1858 \text{ K}$ で $7.2 \sim 259.2 \text{ ks}$ 溶解し、水中に急冷した。鉄イオンの局所構造が平衡に達していることを確認するため、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合気流中で作

図12 6配位の Fe^{2+} (●), および 4配位 (▲) と 6配位の Fe^{3+} (■) の全鉄イオン数に対する割合(上)と, アイソマーシフト(中)および四極子分裂(下)の溶解時間依存性.

図13 CO-CO_2 混合気流中で作製した試料の 6配位の Fe^{2+} (●), および 4配位 (▲) と 6配位の Fe^{3+} (■) の全鉄イオン数に対する割合と, アイソマーシフトおよび四極子分裂の溶解時間依存性を, 空気中で作製した試料の 6配位の Fe^{2+} (○), および 4配位 (△) と 6配位の Fe^{3+} (□) のものと比較.

製した試料についても, 同様に空气中 1773 K で 7.2~54 ks 溶解した.

粉末 X 線回折の結果, 全ての試料は X 線的にアモルファスであった. 室温にてメスbauer分光分析を行い, 全鉄イオン数に対する 4 配位と 6 配位の Fe^{3+} 数, および 6 配位の Fe^{2+} 数の割合を求めた.

(i) 電子緩和と構造緩和

図12に, 試料を各温度で溶解したときの, 4 配位と 6 配位の Fe^{3+} および 6 配位の Fe^{2+} の割合, メスbauerパラメータであるアイソマーシフトおよび四極子分裂の溶解時間依

存性を示す. メスbauerパラメータは鉄イオンの局所構造を示すもので, その詳細は後述する. 図13に, CO-CO_2 混合気流中で作製した試料を 1773 K で溶解した時の, 4 配位と 6 配位の Fe^{3+} および 6 配位の Fe^{2+} の割合, アイソマーシフトおよび四極子分裂の溶解時間依存性を, 空気中で作製した試料についてのものとあわせて示す. 2 種類の試料の, 各イオン数の割合, アイソマーシフトおよび四極子分裂は溶解開始後約 7.2 ks で一致し, 鉄イオンの局所構造が平衡に達していることが確認された. 図12から, 全鉄イオン数に対する Fe^{3+} 数の割合が, 溶解開始から 7.2 ks 以内に一定になるのに対し, 全 Fe^{3+} 数に対する 4 配位(または 6 配位)の

Fe^{3+} 数の割合が一定になるには、1608および1678 Kで溶解した場合、それぞれ約72 ksおよび21.6 ksを要することが分かる。これは、電子緩和より配位構造の緩和が長時間要することを示している。さらに、全 Fe^{3+} 数に対する4配位(または6配位)の Fe^{3+} 数の割合が変化する過程で、 Fe^{2+} のアイソマーシフトと四極子分裂の値も変化している。

(2) 鉄イオンの局所構造と緩和機構

結晶場理論によれば、結晶中で4配位を取る Fe^{3+} のエネルギーと6配位を取る Fe^{3+} のエネルギーは等しい。しかし、ガラス中では配位子の位置の非対称性により、2つのエネルギーに差が生じ、このエネルギー差が Fe^{3+} の配位構造の変化の駆動力となるものと推察される。また、このエネルギー差が小さいために、 Fe^{3+} の配位構造の変化に長時間を要するのであろう。一方、配位構造の緩和に長時間を要することから、緩和は4面体位置と8面体位置間での Fe^{3+} の拡散によるものでは無く、酸素イオンの再配列によるものと推測させる。このことは、図12に示すように、 Fe^{3+} の配位構造の変化の過程で Fe^{2+} のアイソマーシフトと四極子分裂が変化することからも裏付けられる。アイソマーシフトとは線源と吸収体の核位置での電子密度の差により生じる現象であり、 ^{57}Fe メスバウアー分光分析では、吸収体の核位置での電子密度が小さい程アイソマーシフトが大きくなる。また、四極子分裂は配位子の立方対称性からのずれにより生じる。従って、 Fe^{3+} の配位構造の変化にともなう Fe^{2+} のメスバウアーパラメータの変化は、 Fe^{2+} 周りの配位子の配置が変化していることを意味しており、これは Fe^{3+} の配位構造の変化が酸素イオンの再配列によるものであることと対応している。

4. お わ り に

本研究では、スラグ中の鉄イオンの存在形態に着目し、シリケートガラス中での電子スピンの熱緩和現象および熔融シリケート中における鉄イオン周りの酸素イオンの構造緩和現象という、2つの鉄イオンがからむ緩和現象を取り扱った。シリケートガラスにせよ、熔融シリケートにせよ、その静的な構造や物性については従来多くの研究がなされてきた。しかしそれに比べ、動的な現象を追った研究は随分と少ないように思われる。本稿で述べた熔融シリケートの構造緩和現象は、非常に遅い緩和であるため従来取り上げられてこなかったが、しかし、平衡での物性値であると考えられていたものが、実は緩和途中のものであるということにもなりかねず、静的な構造や物性を取り扱う研究においても動的な現象を追うことは非常に重要である。

スラグの再利用には、スラグの冷却過程において析出する結晶相を知るためのCCT図やTTT図を作成することが重要であるが、このガラスの結晶化もまさに動的な現象である。このように、我々のまわりいたるところに平衡に達するまでの「過程」が存在している。それら一つ一つを解明していくことは非常に興味深い。

文 献

- (1) 製鋼スラグの発生量低減と資源化—鉄鋼スラグの基礎と応用研究会最終報告書一, 日本鉄鋼協会研究会・鉄鋼スラグの基礎と応用研究会, (1997), 1.
- (2) 製鋼スラグの発生量低減と資源化—鉄鋼スラグの基礎と応用研究会最終報告書一, 日本鉄鋼協会研究会・鉄鋼スラグの基礎と応用研究会, (1997), 9.
- (3) M. Hayashi, M. Susa and K. Nagata: J. Appl. Phys., **85**(1999), 2257.
- (4) M. Hayashi, M. Susa, T. Maruyama and K. Nagata: J. Elect. Mater., **24**(1995), 983.
- (5) M. Hayashi, M. Susa, S. Noda and K. Nagata: J. Appl. Phys., **80**(1996), 6906.
- (6) M. Hayashi, M. Susa and K. Nagata: J. Magn. Magn. Mater., **171**(1997), 170.
- (7) S. Nakamura, Y. Hirotsu and N. Ichinose: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L844.
- (8) K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga: J. Appl. Phys., **69**(1991), 7752.
- (9) 高山 一: スピングラス, 丸善, (1991).
- (10) 近角聰信: 強磁性体の物理(上), 裳華房, (1978), 221.
- (11) J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkouhi and M. Noguès: Phys. Rev. B, **53**(1996), 14291.
- (12) J. L. Tholence: Solid State Commun., **35**(1980), 113.
- (13) S. Shtrikman and E. P. Wohlfarth: Phys. Lett., **85A**(1981), 467.
- (14) J. P. Sanchez, J. M. Friedt, R. Horne and A. J. van Duynveldt: J. Phys. C: Solid State Phys., **17**(1984), 127.
- (15) L. Néel: Ann. Geophys., **5**(1949), 99.
- (16) E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, F. D'Orazio, F. Lucari, D. Fiorani, M. Godinho, R. Cherkouhi, M. Noguès and J. L. Dormann: Hyperfine Interact., **95**(1995), 129.
- (17) C. Johansson, M. Hanson, P. V. Hendriksen and S. Mørup: J. Magn. Magn. Mater., **122**(1993), 125.
- (18) J. L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani: J. Phys. C, **21**(1988), 2015.
- (19) H. Fujimori and M. Oguni: Solid State Commun., **94**(1995), 157.
- (20) M. Mizukami, H. Fujimori and M. Oguni: J. Phys. Condens. Matter, **7**(1995), 6747.
- (21) M. D. Dyar and D. P. Birnie III: J. Non-Cryst. Solids, **67**(1984), 397.
- (22) M. D. Dyar, M. T. Naney and S. E. Swanson: Am. Mineralogist, **72**(1987), 792.
- (23) M. Hayashi, M. Hori, M. Susa, H. Fukuyama and K. Nagata: Phys. Chem. Glasses (in press).
- (24) B. Phillips and A. J. Muan: J. Am. Ceram. Soc., **42**(1959), 413.