

酸化鉄を含むスラグ融体の粘性と構造に関する研究

大杉, 武史

<https://doi.org/10.15017/1500688>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



酸化鉄を含むスラグ融体の粘性と構造に 関する研究

大 杉 武 史

第1章 序 論	
1-1 緒言	 1
1-2 酸化鉄を含むスラグ融体に関する従来の研究	 9
1-2-1 構造と粘度に関する研究	 9
1-2-2 廃棄物の高温溶融処理	 1 1
1-3 研究目的	 1 3
参考文献	 1 6
第2章 粘度およびメスバウア分光の測定手法の確立	
2-1 粘度測定	 1 8
2-1-1 回転円筒法の原理	 1 8
2-1-2 本研究で用いた粘度測定装置	 2 2
2-2 メスバウア測定	 2 4
2-2-1 メスバウア分光法の測定の原理	 2 6
2-2-2 本研究で用いた装置と測定手法	 3 2
2-3 結言	 3 3
参考文献	 3 4
第3章 酸化鉄を含むアルカリシリケート融体の粘度と構造	
3-1 緒言	 3 5
3-2 実験方法	 3 6
3-2-1 粘度の測定	 3 6
3-2-1-1 試料の作製	 3 6
3-2-1-2 測定手順	 3 7
3-2-2 メスバウア測定	 3 9
3-2-2-1 試料の作製	 3 9
3-2-2-2 測定手順	 3 9
3-3 結果及び考察	 4 0
3-3-1 粘度の酸素分圧依存性	 4 0
3-3-2 鉄イオンの構造	 4 4
3-4 結言	 6 2
参考文献	 6 3
第4章 酸化鉄を含むアルカリ土類シリケート融体の粘度と構造	
4-1 緒言	 6 4
4-2 実験方法	 6 5
4-2-1 粘度の測定	 6 5
4-2-1-1 試料の作製	 6 5

4-2-1-2 測定手順	 6 6
4-2-2 メスバウア測定	 6 8
4-2-2-1 試料の作製	 6 8
4-2-2-2 測定手順	 6 8
4-3 結果及び考察	 6 9
4-3-1 粘度の酸素分圧依存性	 6 9
4-3-2 鉄イオンの構造	 7 3
4-4 結言	 9 3
参考文献	 9 5
第5章 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-(Al}_2\text{O}_3,\text{TiO}_2\text{)}$ 系融体の粘度と構造	
5-1 諸言	 9 6
5-2 実験方法	 9 9
5-2-1 粘度の測定	 9 9
5-2-1-1 試料の作製	 9 9
5-2-1-2 測定手順	 1 0 0
5-2-2 メスバウア測定	 1 0 2
5-2-2-1 試料の作製	 1 0 2
5-2-2-2 測定手順	 1 0 2
5-3 結果及び考察	 1 0 3
5-3-1 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$ 三元系融体の粘度に及ぼす添加元素の影響	1 0 3
5-3-2 非架橋酸素濃度	 1 0 9
5-3-3 鉄イオンの構造	 1 1 6
5-3-4 融体の構造と Cs イオンのトラップ効果	 1 1 8
5-4 結言	 1 2 1
参考文献	 1 2 3
第6章 結論	 1 2 4

謝 辞

第1章 序 論

1-1 緒言

スラグは、金属の乾式製錬工程から副産物として排出される酸化物固体の総称であり、鉄鋼のみならず非鉄系金属の製錬工程において発生する。また、最近では、廃棄物の分野において焼却灰や難燃性廃棄物を溶融し、固化したものもスラグと呼ばれている。ここで、金属精錬から発生するスラグは、原料に含まれる脈石成分から生成される⁽¹⁻¹⁾。一方、廃棄物を溶融したスラグは、処理対象である可燃性廃棄物の灰分やコンクリートや土壌等の難燃性廃棄物の成分から生成される。すなわち、スラグは、その化学組成が地殻や鉱石を形成する地球上の元素循環の元となるマグマと非常に類似している⁽¹⁻²⁾。また、歴史的に古くから使用されている材料であるガラスも酸化物を溶融・固化して製造されており、この点においてはスラグと類似している⁽¹⁻³⁾。すなわち、スラグおよびその融体は、鉄鋼やガラスといった材料工学的な分野のみならず、廃棄物などの環境分野や惑星の起源といった地球科学的な分野にも広がる重要かつ広汎な研究対象である。

近年、鉄鋼やガラスといった材料工学分野では、製品の高機能化が進められている。加えて、作業時の環境配慮の観点から CO₂ 削減が求められており、プロセスの効率化、高精度化が求められている⁽¹⁻⁴⁾。高温で作業する鉄鋼やガラスの分野において、スラグ融体は、酸化・還元反応速度やスラグの流動といった巨視的に見た場合の炉内での材料の移動現象を考える上で重要な液体材料であり、元素分離や耐火物への浸透といった微視的な元素の物質移動にも強く関与している⁽¹⁻⁵⁾。このことから、スラグ融体の物理化学的性質をプロセスに対して最適化するための高機能化についての研究が進められている。

一方、環境の分野においては廃棄物による環境汚染が深刻になっているが、これは人類が社会活動を営む限りにおいて継続的に発生する問題であり、持続可能な社会の発展へ向けて、国単位においてはもとより国際的な枠組みにおいて、資源リサイクル、CO₂の排出量規制や有害物質の処理・安定化といった取り組みが進められている⁽¹⁻⁶⁾。その中で、廃棄物を熔融処理して減容化・無害化するための研究が進められている。

スラグには、鉄鋼生産上の副産物として発生するものと焼却灰や無機固体の廃棄物熔融処理からも発生するものがある。鉄鋼生産プロセスにおいては、製鉄工程での原料の3割、製鋼工程での約1割がスラグとして発生する。これらのスラグは、JIS規格に定められたセメントの骨材や路盤材として再利用の道が確立しており、環境負荷の小さい資源循環材料としての一端も担っている⁽¹⁻⁷⁾。一方で、廃棄物熔融処理から発生するスラグについては、廃棄物中の有害物質を閉じ込めた上で、土木工事や建築工事用の資材としての再利用が可能ということ、さらには廃棄物処分量低減の観点から、廃棄物熔融処理の計画が進められている。しかしながら、各地で処理設備の導入と建設が行われたものの、有害物溶出性能の安定した規格を満たすスラグを得ることができていない例も多く、計画通りに廃棄物スラグの再利用が実施できないことによって、廃棄物処理のコストがかさみ、廃棄物の熔融処理自体を廃止する自治体も出てきた⁽¹⁻⁸⁾。このように、廃棄物熔融処理による資源循環および環境保全を進める上での観点から、有害物の溶出基準を満たす廃棄物スラグを安定的に生成するための熔融炉の運転条件やスラグ融体の特性に関する研究が進められている⁽¹⁻⁹⁾。

スラグは、鉄鋼・ガラス・廃棄物処理といった分野で広く研究の対象とされ、実際に利用されているにもかかわらず、その構造や物性については、系統的に

十分に解明されているとは言えない。その要因として、スラグ融体が高温の液体であることが挙げられる。スラグ融体の物性や構造はその物質を構成する原子や分子同士の相関から理解されるが、スラグ融体中で原子間の相関は複雑である。気体や固体の様に、原子間の相関がある程度予測できる状態であれば、理想化した構造を想定することによって、そのモデルを元に物性の推測ができる。しかしながら、液体では理想化したモデルが確立されていない。また、スラグは加熱による相変化で液体状態となることから、水溶液のように溶媒と溶質に分けて反応や物性を検討することができない上に、スラグの組成によって、物性が大きく変化する。加えて、スラグ融体の物性の測定は高温下で行う必要があることから、粘度測定の回転子などに使用可能な実験材料にも制限があるため、適用できる研究手法の面での困難もある。このようなことから、スラグ融体の構造や物性については、不明な点が多く、現在も精力的に研究が進められている。

スラグ融体の構造について、歴史的にはガラスの分野で体系的に研究が進められてきた。すなわち、ガラスは融体の構造を保った状態の固体であるとして取り扱うことで、構造解析などが室温で行えるからである。それらの知見から、ガラスの構造についてのモデルは、微結晶モデルとネットワークモデルが提唱されている。微結晶モデルは、Randall によって提唱されたもので、ガラスの構造は $20 \text{ \AA}$ 以下の微結晶が非晶質マトリックスによってつながった構造であるというモデルである⁽¹⁻¹⁰⁾。もう一方のネットワークモデルは、Zachariasen によって提唱されたモデルであり、 SiO_4 四面体が O を共有し、三次元的にかつ無秩序に配置した構造をとるというモデルである⁽¹⁻¹¹⁾。どちらのモデルにおいても、X 線回折像などの実験データを説明できることから、現在においてもいずれが

正しいかについて結論は得られていない。しかし、どちらの場合においても、融体中の構造を原子間の相関である短距離、原子団の中距離、繰り返し構造の長距離の構造に分けて考えた場合、ガラス中では、中距離構造まで存在するという考えで一致している⁽¹⁻¹²⁾。そこで、本研究では、ガラスの分野で広く支持されているネットワークモデルを採用し、研究を進めてきた。

ネットワークモデルでは、3次元的なネットワークを形成するための結晶学的見地や各化合物のガラス形成能の関係に関する知見から考察が進められ、ガラスの成分を役割に応じた3つに分類している。この分類において、Sun は酸化物をバラバラにするのに必要な解離エネルギーと配位数の比を用いて算出した M-O 単結合強度を指標として用いている。この指標が 80 kcal/mol 以上である M-O 結合強度が強い酸化物は、単独で3次元の編目を形成しうる酸化物として分類し、網目形成酸化物 (Network Former: NWF) とした。これらの酸化物は、溶融体中で周囲の酸素との結合を維持するとともに、元素の電子軌道に応じた安定配置をとると考えられる。一方で、M-O 単結合強度が 60 kcal/mol 以下の酸化物は単独で網目を作ることができず、ガラスの一成分として網目形成酸化物が作る網目中に入り、性質に影響を及ぼす機能を果たすとして、網目修飾酸化物 (Network Modifier: NWM) と分類した。これらの NWM は、例えば(1-1)式に示すようにスラグ中において容易に解離し、単純な陽イオンとして存在するとともに酸素イオンを供給する。



以上のように分類した酸化物と粘性の関係について、NWF と NWM の2つの成分を含む2元系についての構造は、ある程度の明確な知見が与えられている。例えば、NWF である SiO₂ ガラスに、NWM である Na₂O を導入する場合の

構造変化は次のようになる．元々 SiO_2 のみで構成されるシリカガラス中の Si 原子は，それを囲む 4 個の酸素原子を介して，隣接する 4 個の Si 原子と結合している．この Si-O-Si 結合が， Na_2O の導入により，Fig. 1-1 に示すように切断される．ここで，2 個の Si に結合した酸素 (O^0) は網目の形成に寄与し，架橋酸素 (Bridging Oxygen: BO) と呼ばれる．一方で，1 個の Si に結合し，NWM イオン (Na^+) と電荷バランスを保っている酸素 (O^-) は網目の形成に寄与しておらず，非架橋酸素 (Non-Bridging Oxygen: NBO) と呼ばれる．NBO を介して生じる網目間の相互作用は極めて弱いことから，溶融体の粘性は NBO の割合の増大とともに低下すると理解される．

一方，先にあげた 2 つの酸化物の中間にあたる $60\sim 80 \text{ kcal/mol}$ の結合強度を持つ酸化物については，NWF の様に単独でガラスを形成することはできない．しかしながら，条件によっては NWF の一部と置き換わって，網目の形成に加わることができる．また，条件によっては NWM としての役割も果たす場合があるとして，中間酸化物もしくは両性酸化物と呼ばれる．中間酸化物には，Al や Fe および Ti といった遷移金属元素が含まれる．例えば， Al_2O_3 は，塩基性融体中では酸素 4 配位構造 (AlO_4) をとって NWF として挙動し，逆に酸性の融体中では酸素 6 配位構造 (AlO_6) をとって NWM として挙動することが知られている．Fig.1-2 に Al が NWF として網目形成に寄与する場合の網目構造 (アルミノシリケート) の模式図を示す．電荷が $4+$ である Si と電荷が $3+$ である Al の電荷差 ($1+$) を補償するための陽イオン (Fig.1-2 中の緑色で示した陽イオン) が必要となるため，NWM として NBO の生成に携わる陽イオンが減少することになる．また，図に示すように AlO_4 が単独で網目を形成する場合と AlO_4 と SiO_4 とが混在して網目を形成する場合が考えられ，中間酸化物を含まない

場合と比較して粘度に与える影響は複雑となる.

さらに, 含まれる中間酸化物が遷移金属元素の場合には, 価数の変化が構造に反映される. 本研究で対象とする Fe は, 酸化物として 2 価である FeO と 3 価である Fe₂O₃ が存在し, 温度や酸素分圧によって FeO-Fe₂O₃ 間の平衡がシフトする. FeO は NWM であるのに対して, Fe₂O₃ は中間酸化物であるため, 酸化鉄含有スラグの構造はアルミナシリケートよりもさらに複雑となる.

以上に述べてきたように, 酸化鉄含有スラグ中においては, 条件により FeO-Fe₂O₃ の平衡が変化することに加えて, Fe₂O₃ が中間酸化物であり, NWF として振る舞う場合と NWM として振る舞う場合があるため, 非常に複雑な粘度変化を示す. 次項では, これまでに報告されている酸化鉄含有スラグの構造及び粘度に関する報告例をまとめる.

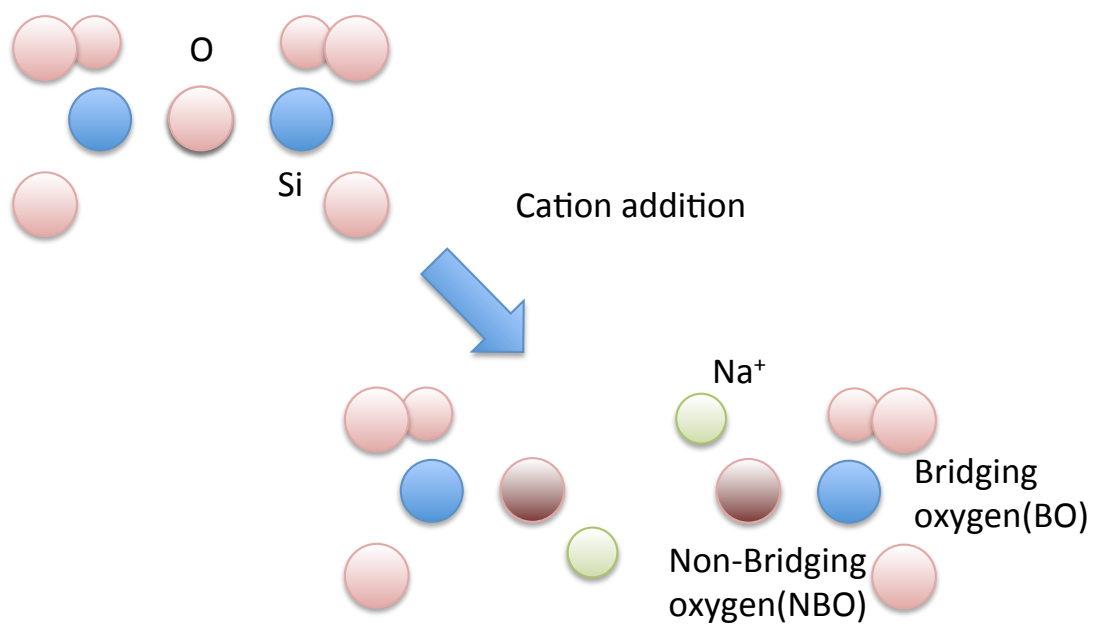


Fig. 1-1 Schematic illustration of non-bridging oxygen generating mechanism.

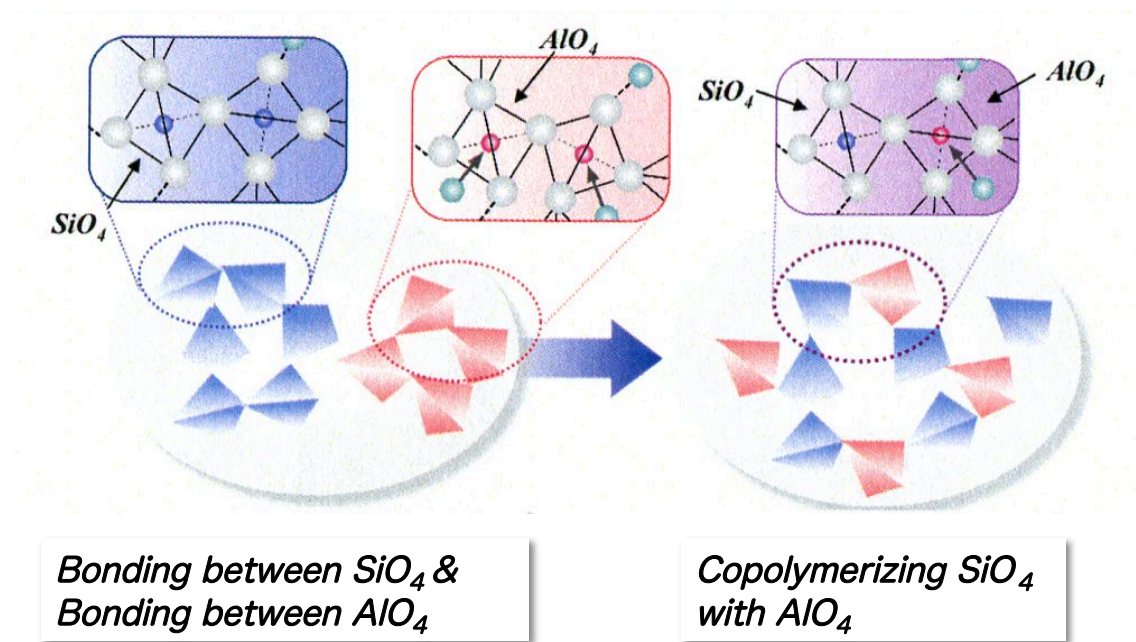


Fig.1-2 Schematic illustration of the increasing complexity of structures by presence of intermediate oxide in melts.

1-2 酸化鉄を含むスラグ融体に関する従来の研究

1-2-1 構造と粘度に関する研究

酸化鉄を含むスラグ融体に関する研究は、鉄鋼や地球科学およびガラスの分野で、各々の分野で注目する性質に関連した研究が進められてきた。ガラスの分野においては、原料中に含まれる Fe により、ガラス製品が着色することが問題となる。このため、Fe による着色とその制御について研究が進められてきた。ガラス中の有色イオンの発色は、(a)原子価、(b)配位数、(c)電子遷移の分岐によって変化する⁽¹⁻¹³⁾ ことがわかっている。

原子価については、古くから認識されており、Hugo らは 1953 年に気相中の CO_2/CO を変化させることで酸素分圧を制御し、FeO を含む CaO-SiO_2 スラグ中の Fe について $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が変化することを報告している⁽¹⁻¹³⁾。スラグ中の Fe は Fe^{2+} と Fe^{3+} で存在し、雰囲気酸素分圧を反映した平衡状態において存在することに疑いの余地はないと言える。

一方で、配位数という点からみると、詳細は明らかになっているとは言えない。 Fe^{3+} がガラス中で酸素 4 配位構造と酸素 6 配位構造をとるという報告は、Levy らが 1976 年に報告した⁽¹⁻¹⁴⁾ 後、多くの研究者から支持されてきた。しかしながら、5 配位の可能性⁽¹⁻¹⁵⁾ や配位数を考慮せず Fe^{3+} の陽イオンを仮定している研究例もある。これまでの報告から、 Fe^{2+} は単独の陽イオンとして存在し、 Fe^{3+} は単独の陽イオンとして存在する場合と酸素 4 配位構造と酸素 6 配位構造をとる場合があると推察される。しかしながら、岡田らは 2014 年に放射光を用いた核共鳴散乱と XAFS 分析の結果から、 Fe^{3+} は 6 配位を取らないと報告している⁽¹⁻¹⁶⁾。このように、スラグ中で Fe がとる構造については、幅広い分野で長年研究が進められているものの、未だに詳細が解明されていない。

熔融体の粘度についても、古くから研究が行われている。粘度は、流体の流れや物質移動に大きく影響する因子であることから、熔融炉の設計や制御に際して重要な物性値である。そのため、組成から粘性を含む物性値を推算する取り組みは継続的に行われてきており、1980 年以降に限定しても、10 種類程度の粘度推算式が提案されている。これらの粘度推算式の精度を統一的に評価するため、英国 NPL(National Physical Laboratory)の Mills らは、熔融スラグの粘度推算に関する国際的研究ラウンドロビン(ROUND ROBIN)プロジェクトを 1997~2000 年の期間で実施した⁽¹⁻¹⁷⁾。このプロジェクトでは、世界各国の研究者が提案する粘度推算モデルについて、統一の基準物質を用いた粘度測定値と比較することで、粘度の推算精度を評価している。一般的に、粘度測定データの不確かさは $\pm 20\sim 30\%$ とされており、 $\pm 10\%$ であれば、高精度と判断される。このプロジェクトにおいて、推算精度の高かった推算式を用いた場合、 $\pm 20\%$ で粘性測定値を再現できると報告されている。このように粘度の推算式は多く提唱されているが、粘度の推算精度を高めるためには、粘度を支配する融体の構造に関する理解と、その知見のフィードバックが必要である。

ガラスを無機重合体と考えると、粘度は NWF が作るネットワークの重合度と結合強度に依存する。NBO が増えることで粘度が低下することは、この考えで説明することができる。そのため、鉄のような中間酸化物を含むスラグの複雑な粘性変化の理解のためには、Fe の構造変化を理解することが必要であると言える。鉄を含むスラグの粘性に関しては古くから報告がある。1970 年代後半から 1980 年代前半には、G.H.Kaiura⁽¹⁻¹⁸⁾らや Seki⁽¹⁻¹⁹⁾らが CO-CO₂ 平衡により酸素分圧を制御した雰囲気下において測定した CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系の粘性値の報告がある。また、同時期に角田ら⁽¹⁻²⁰⁾は CO₂ 溶解度が粘性に及ぼす影

響を報告しているが、Fe の構造と粘性の関係について明確な見解が得られていなかった。その後も Dingwell^(1・21)らなどにより、粘度を Fe の周囲構造によって説明する試みがなされてきた。しかしながら、これらの報告においても矛盾点が存在し、Kaiura らや Seki らは FeO/Fe₂O₃ 比の増加に伴って粘度が上昇するとし、Dingwell らの報告では FeO/Fe₂O₃ 比の増加に伴って粘度が減少するとしている。このように、酸化鉄を含むスラグ融体中での反応、およびそれによる粘性への影響に関する研究は進められているが、未解明な部分が多く、体系的な実験データと構造に関する知見が待望されている。

1-2-2 廃棄物の高温溶融処理

廃棄物には有害な成分を含んでいるものが多く、廃棄物を埋め立て処分した後には有害物質が溶出して環境を汚染することを防止するために、一度溶融してスラグ固化体として安定化することができる高温溶融処理が知られている。例えば、焼却灰中には廃棄物中に含まれていた重金属などの有害物質が濃縮するため、そのまま埋め立てるには問題がある。特に焼却炉の排気系から排出される飛灰には、水溶性の成分が多いため、特別管理廃棄物として溶融処理を含む特定の方法を用いた固化処理が義務づけられている。一方で、溶融・固化されたスラグでは、有害物がスラグの構造中に閉じ込められるので、水溶性が低くなる。そのため、十分に水溶性が低いスラグについては、路盤材など建築材料の一部として再利用が可能である。このように、溶融処理により廃棄物を再利用資源にできることから、焼却灰を対象に溶融処理が広く普及している。また、溶融処理は、処理できる廃棄物の幅が広く、分別などの前処理が必要ないことから、医療系廃棄物や放射性廃棄物などの危険度の高い廃棄物の処理に

も活用されている⁽¹⁻²¹⁾。

ガラスやスラグは安定性が高く、長期に放射性核種を閉じ込められることから、放射性廃棄物の熔融処理は有用な手段である。すなわち、熔融処理できる廃棄物の素材の幅が広く、被ばくを伴う廃棄物の分別作業に過大な労力を要しないなどの利点がある。また、熔融した状態でサンプルを採取することで、廃棄物中の放射性核種量を測定する作業が、大幅に簡略化されるといった利点もある。このことから、原子力発電所や関連研究機関ともに熔融処理の導入が検討され、熔融体及びスラグ性能に関する研究が進められてきた。原子力発電所では、誘導加熱方式の熔融炉の導入が多く進められ、処理時の放射性核種の移行挙動を探る観点から多くの研究例がある⁽¹⁻²²⁾。一方、研究機関では、原子力機構原子力科学研究所（旧日本原子力研究所東海研究所）に、放射性廃棄物を熔融処理するためのプラズマ熔融設備⁽¹⁻²³⁾が、同大洗研究所に誘電加熱方式の熔融炉⁽¹⁻²⁴⁾が導入されている。原子力科学研究所のプラズマ熔融設備は、2ton の容量を持ち、廃棄物を熔融・固化すると共に、その分析試料の採取を目的としている。2 MW の非移行型プラズマトーチ 2 本を備えており、加熱後に熔融炉を傾動させて、鋳型に流し込む構造となっている。廃棄物は、200 L ドラム缶詰のままプッシャーにより炉内に押し込まれる。このため、スラグ組成には必ず重量組成で約 10% 程度の鉄が含まれる。設計段階から、スラグの溶出率や最適な運転条件を探るための研究開発が行われてきたが、実際の設備を用いて試運転を行った結果、廃棄物によりスラグ融体の流動挙動が異なることがわかってきた。プラズマ熔融炉でスラグ融体の流動挙動を変化させる要因はいくつか考えられるが、大きな要因は、①廃棄物であるため組成が明確でないこと、②ドラム缶で投入されるため鉄の含有量が多いスラグ組成になること、③加熱源に

プラズマを用いており、投入や排出の際にプラズマの点火・消火を繰り返すため雰囲気が一様でないこと、である。①については、焼却灰のようにNaやKといったアルカリ金属含有率の多いものや、コンクリートのようにCaO含有率の多いものなど幅広い組成のものを処理することにより変動しているためである。②については、鉄が両性酸化物であることから、その酸化還元反応に伴って融体の物性が複雑な変化を示すためである。最後に③のプラズマを用いた雰囲気については、気体が電離しているため、酸素分圧を決めることが困難であり明確ではない。しかし、プラズマ雰囲気下では、ガス吸収量が異なる。これらのことが、プラズマ溶融炉内のスラグ融体が、複雑な流体挙動を示す要因となっていると推測される。プラズマ溶融炉による溶融処理の検討段階の研究において、Nakashima ら^(1・25)はプラズマ溶融で得られたスラグ中の鉄をメスバウア分光により分析し、 Fe^{2+} であることを報告している。これは、プラズマ溶融炉のプラズマが照射されている部分の雰囲気の酸素分圧が低かったためと推測される。このことから、溶融炉内では酸素分圧が大きく変動していると言える。以上のことから、プラズマ溶融炉において安全な運転条件を確立するためには、溶融スラグの組成や雰囲気による物性変化についての詳細な知見が必要である。

1-3 研究目的

以上で述べてきた様に、酸化鉄を含む溶融体の構造と物性値に関する研究は古くから行われてきたが、例えば、酸化鉄を含む溶融体の粘度については、 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加が粘度に与える影響は測定者によって逆の傾向となるデータが示されているなど、系統的に知見が整理されているとはいいがたいのが現状

である。また、雰囲気ガス種が酸化鉄を含む溶融体の物性値に与える影響についても未だ明確な結論は出ていない。このことから、廃棄物溶融処理の安全性向上のためには、酸化鉄を含むスラグ融体の物性変化についての系統的な知見が切望されている。

そこで、本研究では、アルカリおよびアルカリ土類金属を含み、かつ酸化鉄を含有するスラグについて、雰囲気を変化させた場合の粘度の変化に関する系統的な知見の収集と、Fe 構造が粘度変化に与える影響を評価することを目的とした。加えて、現在問題となっている福島における除染廃棄物の溶融処理に資するため、Cs を含むスラグについて、Cs の移動を抑制する酸化鉄含有スラグ系の提案を試みた。

本論文は、以下に示す 5 章から構成されている。

第 1 章では、酸化鉄を含むスラグ融体の粘度と構造および廃棄物の高温溶融処理に関する従来の研究を概略し、本研究の目的とその意義を明確にした。

第 2 章では、粘度測定方法の確立とメスバウア測定による構造解析手法の検討について述べた。

第 3 章では、アルカリ金属を含む $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%) ($R=Li, Na, K$) 3 成分系スラグについて、粘度の測定および同系ガラスのメスバウア測定を行い、酸素分圧を変化させた場合の構造変化と粘性の変化についての知見を整理するとともに、 Fe^{2+}/Fe^{3+} の平衡関係と構造変化について考察した。

第 4 章では、アルカリ土類金属を含む $30RO-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%) ($R=Ca, Sr, Ba$) 3 成分系スラグの粘度測定、および同系ガラスのメスバウア測定を行い、酸素分圧を変えた場合の構造変化と粘性の変化についての知見を整理した。加えて、アルカリ金属とアルカリ土類金属の場合の比較を行うことで、

廃棄物処理に資するための知見を系統的にまとめた.

第 5 章では, 放射性廃棄物として影響の大きい Cs を含む 3 成分系の酸化鉄含有スラグの粘度測定及びメスバウア測定を行うことで, アルカリ金属を含む 3 成分系のデータを拡張するとともに, Cs の固定化を目的として, 中間酸化物を第 4 成分として含む 4 成分系スラグについての粘性測定を行い, その適用性を示した.

第 6 章では, 本研究で得られた結果を総括し, その意義を明確にした.

参考文献

- 1-1 萬谷志郎: 金属化学入門シリーズ2 “鉄鋼製錬”, 日本金属学会, 仙台, (1996)
- 1-2 周籐賢治 小山内康人: “記載岩石学”, 共立出版社, 東京, (2002)
- 1-3 ア.ア.アッペン: “ガラスの化学”, 日ソ通信社, 和歌山, (1974)
- 1-4 (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構: エネルギーイノベーションプログラム, 革新的ガラス溶融プロセス技術開発, 平成 20～24 年度成果報告書, (2013)
- 1-5 向井 楠宏: “高温融体の界面物理化学”, アグネ技術センター, 東京, (2007)
- 1-6 亀山秀雄, 小島紀徳: “エネルギー・資源リサイクル”, 培風館, 東京, (1996)
- 1-7 鉄鋼スラグ協会: “鉄鋼スラグ統計年報”, 鉄鋼スラグ協会, 東京, (2014)
- 1-8 東京二十三区清掃一部事務組合: “ごみ焼却灰の処理及びそれに伴う資源の有効利用等について検討報告書”, (2009)
- 1-9 辰市祐久 茂木敏 井上宏: 東京都環境科学研究所年報 (2012), p.70
- 1-10 J.T.Randall, H.P.Rooksby, B.S.Cooper: J. soc. Glass Tech.14, (1930), p.219
- 1-11 W.H.Zachariasen: J.Am.Chem.Soc. 54, (1932), p.3841
- 1-12 山根正之, 安井至他: “ガラス工学ハンドブック”, 朝倉書店, 東京, (1999)
- 1-13 伊藤彰: “ガラスにおける炎と色の技術”, アグネ技術センター, 東京, (1996)
- 1-14 Levy.R.A., C.H.P.Lupis and P.A.Flinn: Phys.Chem. glasses, Vol.17, (1976), p.94

- 1-15 F. Farges, et al.: Physica Scripta, T115, (2005), p.957
- 1-16 岡田京子 他: 第 61 回応用物理学会春期学術講演会 講演予稿集, (2014),
19p-d2-7
- 1-17 飯田孝道, 喜多善史, 上田満, 森克己, 中島邦彦 : “熔融スラグ・ガラス
の粘度”, アグネ技術センター, 東京, (2003)
- 1-18 G.H.Kaiura, J.M.Toguri, and G.Marchant: The Metallurgical Soc. of CIM
Annual, (1977), p.156
- 1-19 K.Seki, F.Oeters: Trans. ISIJ, Vol.24, (1984), p.445
- 1-20 角田成夫, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属会誌, vol.4, (1982), p.369
- 1-21 D. B. Dingwell: American Mineralogist, Vol.76, (1991), p.1560
- 1-22 岩尾徹, 渡辺隆行, 天川正士: J. Plasma Fusion Res. Vol.82,(2006), p.497
- 1-23 天川 正士, 足立 和郎, 安井 晋示: CRIEPI Research Report, W12, (1998)
- 1-24 樋口秀和, 大杉武史 他: JAEA-Technology 2007-038, (2007)
- 1-25 福田勝男, 栗林寿 他: JAERI-M 84-001, (1984)
- 1-26 M.Nakashima, N.Nakashio et al.: Radiochimica Acta, Vol.91, (2003), p.45

第2章 粘度およびメスバウア分光の測定手法の確立

2-1 粘度測定

粘度は流体中で運動量を伝達する際に失われるエネルギーとして定義される。また、流体を扱う工業的プロセスにおいては、プロセス中の物質移動を制御する重要な物理量である。ここで、粘度の測定は、流体中へ何らかの運動量を印加しその運動量の変化を測定する方法で行われる⁽²⁻¹⁾。

高温融体の場合は、測定時の温度及び融体の反応性の問題から、測定に使用できる材料や測定の方法が制限される。これまでに知られている、高温融体の粘度測定手法としては、回転円筒法⁽²⁻²⁾、回転振動法⁽²⁻²⁾、振動片法⁽²⁻³⁾、落球法⁽²⁻²⁾などがある。これらの中から最適な測定法を選定する必要がある。

熔融スラグの粘度は、温度や組成を反映して幅広く変化($10^{-4} \sim 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$)⁽²⁻⁴⁾する。本研究では、酸化鉄を含有し、かつアルカリ及びアルカリ土類金属酸化物を含む組成のスラグに対して、雰囲気中の酸素分圧を変化させた場合の粘度を、同一の装置で連続的に測定する必要がある。そのため、本研究では、熔融スラグの幅広い粘度範囲に対応でき、高温雰囲気制御下での粘度測定が連続的に行える回転円筒法を用いて、粘度測定を行った。

2-1-1 回転円筒法の原理

Fig. 2-1 に回転円筒法の模式図を示す。回転円筒法⁽²⁻²⁾は、同一の回転軸を有する外筒（ルツボ）と内筒（ロッド）の間に液体を保持し、いずれか一方の円筒を回転させた場合に移動する運動量の変化を測定する方法である。回転円筒法には、(a) 外筒を回転させて内筒でのトルクを測定する方法と、(b) 外筒を固定して内筒を回転させる際に必要となるトルクの変化を測定する方法の2つの手

法がある．外筒を回転させる方法は，粘性測定の実理により忠実であるが，外筒の回転を高温下で制御する必要があり，装置が複雑になる．一方，内筒を回転させる方法は構造がシンプルであり，装置の雰囲気制御が容易となる．本研究では，熔融中に酸素分圧を変化させた際の粘度の変化を精度良く測定することに主眼をおき，内筒を回転させる方法を採用した．

粘度を求めるために必要な装置の定数は，粘度標準試料を使って作成した検量線を用いる検量線法を用いることで考慮した．また，高温下で測定を行うことに起因する材料の熱膨張については，計算によって補正している．粘度値の算出手順は，次のようである．まず，高温での粘度測定前に，室温において粘度標準試料(シリコーンオイル，粘度範囲:0.05~1.0Pa・s)を用いて，粘度とトルク値の関係を測定し，検量線を設定した．この検量線を用いることで，熔融スラグの見かけの粘度 η' の算出が以下の式から可能となる．

$$\eta' = \frac{M}{4\pi\omega h} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_o^2} \right) \dots\dots\dots (2-1)$$

ここで， η' ：見掛け粘度， M ：トルク， ω ：円筒の回転速度， h ：内筒の融体への浸漬深さ， r_i ：内筒の半径，および r_o ：外筒の半径である．(2-1)式では回転子の側面方向，つまり回転に垂直な方向の運動量の伝搬から粘度を計算している．粘度の測定においては，回転子が流体に接するすべての面の影響を考える必要があるため，厳密には，底面の影響も考慮する必要がある．本研究で用いた粘度標準試料を用いた検量線法では，検量線を作成する際の測定値が底面の影響を含んでおり，実際の粘度を計算する際にも考慮されている．次に，高温下での測定に

より発生する回転子の熱膨張の補正について説明する．高温下では材料が熱膨張するため，式(2-1)において h , r_i 及び r_o の項が変化するため，これを補正する必要がある．熱膨張 (l) は，元の長さを l_0 として，式 (2-2) のように表すことができる．

$$l = l_0(1 + \alpha T) \dots\dots\dots (2-2)$$

ここで， α : 線熱膨張係数, T : 絶対温度である．

よって，(2-2)式を(2-1)式に代入することにより，試料の真の粘度 η は， η' を用いて(2-3)式で表すことができる．

$$\eta = \frac{\eta'}{(1+\alpha T)^3} \dots\dots\dots (2-3)$$

ここで，ルツボ材にもちいたPt-20mass%Rhの線熱膨張係数は， $9.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ であることから， $\alpha \ll 1$ であると近似すると，(2-3)式は(2-4)式のようになる．本研究では(2-4)式から真の粘度を算出した．

$$\eta = \frac{\eta'}{1+3\alpha T} \dots\dots\dots (2-4)$$

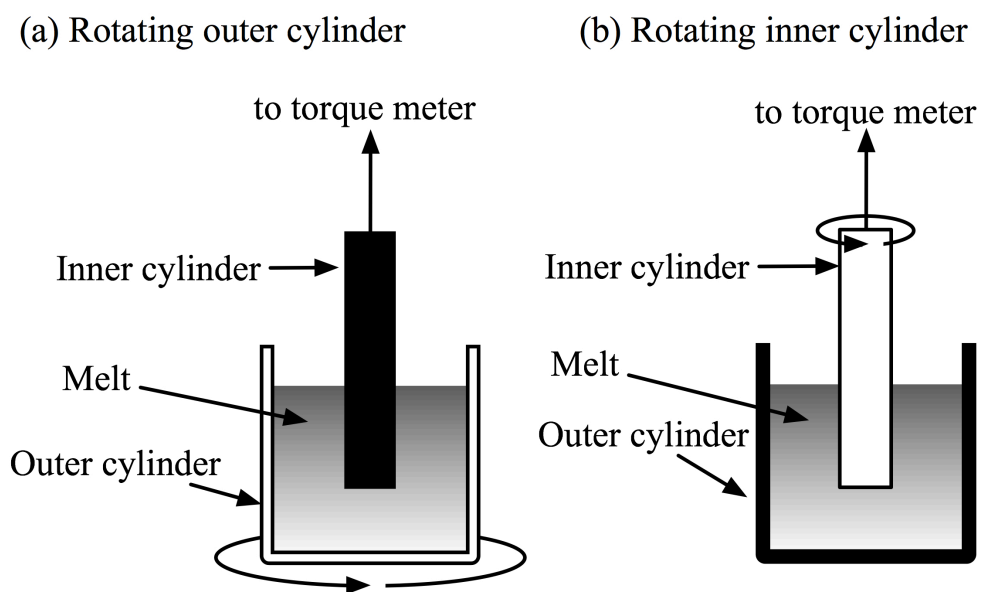


Fig. 2-1 Schematic illustrations of the rotating cylinder method.

2-1-2 本研究で用いた粘度測定装置

本研究で用いた粘度測定装置をFig 2-2に示す。試験装置は、測定系と加熱系から構成されている。測定系には、装置全体で雰囲気を制御することを考慮し、モーター及びトルク計がコンパクトにまとまった構造を持つ市販の粘度計を用いた。加熱系は、 MoSi_2 を発熱体とする電気抵抗炉から構成されている。発熱体は、炉心管周囲に6本配置されており、45mmの均熱帯を $\pm 1 \text{ K}$ の精度で得ることが可能である。なお、試料温度の測定には、炉心管内のルツボ側部に設置したR-Type熱電対を用いた。炉心管には、ID $\phi 80$ の緻密質のアルミナ管を使用した。炉心管下部を水冷した密閉型のフランジで固定し、上部の測定系を含めた部分をアクリルの風防で覆うことで、炉内の雰囲気を制御できる構造としている。試料台は下部に設置したモーターにより、炉心管下部の密閉型フランジを通じて、加熱中に上下可能な構造とした。雰囲気中の酸素分圧については、排ガスの出口にCaO 安定型 ZrO_2 プローブを設置し、排ガス中の酸素分圧を測定することで炉内の酸素分圧とした。最後に、スラグと直接接する回転子及びルツボについては、高温下で強度を維持し、熱膨張が小さく、熔融スラグとの反応性の低い Pt-20mass%Rh 合金のものをを用いた。

本研究では、以上に説明した装置を用いてスラグ融体の粘度測定を行った。

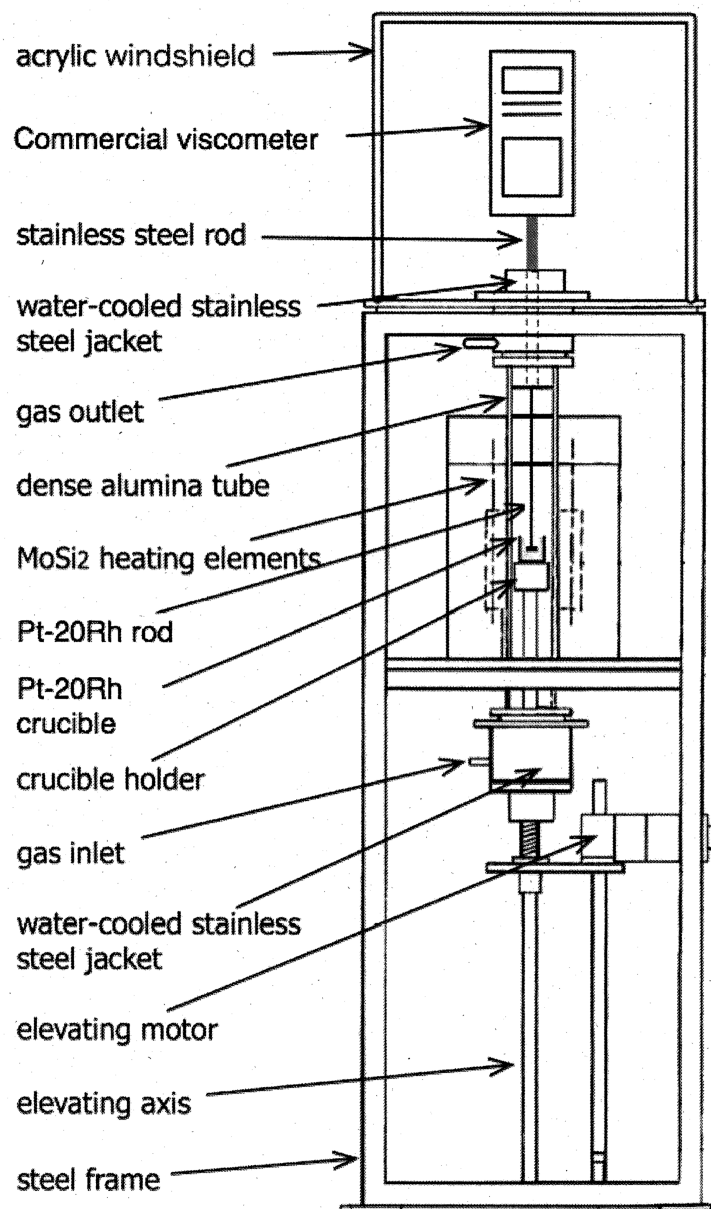


Fig. 2-2 Schematic illustration of the viscometer with gas tight furnace.

2-2 メスバウア測定

スラグのような高温融体の構造や成分の化学種の変化についての研究では、そもそも液体の構造解析が難しいことに加えて、高温で融体を保持した状態での測定が必要であるという困難さがある。また、高温で熔融した試料を直接構造解析するための技術開発は現在進行中であり、未だ熔融スラグの構造解析に用いることは容易ではない。

しかしながら、これまでのガラスの構造に関する研究から、酸化物融体を十分に早い速度で冷却したガラスについては、1次相転移を示さず、構造の再配置が有意に起こらないことが知られている。このことから、熔融スラグを急冷して作製したガラスの構造が高温融体の構造を反映していると仮定できる。本研究では、粘度測定と同じ組成のスラグを、同じ雰囲気において4時間熔融した後に急冷して得られたガラスを構造解析の対象として用いた。

ガラスは、短距離の特定構造を持つが、中・長距離の周期構造を持たないため、全体構造を決める手法は存在しない。これまでに構造解析を行うために適用されている手法は、①原子の配置を測定する方法、②結合状態を測定する方法、③結合状態を反映する元素のエネルギーを測定する方法、の3つに分類される。①原子の配置を測定する方法は、原子の配置を動径関数として求める方法であり、X線回折、中性子回折、XAFSといった手法がある。これらの手法は、ガラス全体の構造変化をとらえる上で、有用である^(2・5)。しかしながら、強度の強いX線、中性子等を利用するために専用の施設が必要であることや、3次元配置を1次元の動径分布関数としてとらえるために、微小な変化は判別しづらいといった欠点もある。②の結合状態を測定する手法は、FTIRやラマン分光を用いてSi-Oなど特定の結合の状態を測定する方法である^(2・6)。特定の結合

の状態については、詳細なデータが得られるが、どちらも分子振動を測定していることから、測定が可能な系は比較的結合が明確で振動様式が限られていることが要件となる。そのため、液体中のイオンのように、等方的に結合している系についての情報は得られない。本研究で対象としている **Fe** については、**Fe²⁺** 状態では **NWM** として振る舞うことが知られており、単位構造が大きく変化する可能性があることから、**Fe** の構造を決定する目的においては不向きである。③の結合状態を反映する元素のエネルギーを測定する手法は、特定の元素の持つエネルギーが周囲の結合状態により変化する量を測定し、その周囲構造を解析する方法であり、目的とする元素の電子軌道エネルギーや原子核エネルギーの変化を測定する。電子軌道エネルギーの変化を測定するものには、**XPS** や **UV-Vis** がある。原子核エネルギーの変化を測定するものには、**NMR** や **メスバウア分光** がある。

本研究では、**Fe** の構造変化が融体全体の構造を反映した物性である粘度へ与える影響を論じるため、**Fe** の構造変化を詳細に解析する必要がある。このような点から主に③の結合状態を反映する元素のエネルギーを測定する手法は、有力な研究手段である。電子軌道を対象に測定する手法として用いられる **XPS** では、電子線を用いて対象原子の軌道エネルギーのシフトを測定する。**UV-Vis** では、光の吸収される波長からエネルギー準位の変化を測定する。いずれの手法も融体構造解析に用いられている手法である。しかしながら、本研究で対象としているような **Fe** 濃度が高い系には適用できない。原子核エネルギーを対象としたものについては、**NMR** や **メスバウア分光** がある。**NMR** は、特定の原子の第2近接までの局所構造を解析できる分析手法であり、アルミナシリケートの構造解析において、非常に有用な研究手法であることが報告されている

(2-7).しかしながら、外部から磁場をかけ共鳴させることで、核磁気を測定しており、本研究の鉄のように磁性を持つ元素を含む系には適用できない。

メスバウア分光は、対象元素の放射性同位体から放射されるエネルギー γ 線を用いて、共鳴吸収させることで、核のエネルギー変化を測定する。金属、液体中の錯体など測定対象についての制約もなく、価数及び配位数を測定できることから、ガラスのように長周期の規則構造を持たない材料の構造を解析する上で、有力な手段である。鉄を含むスラグ中における Fe の価数変化及び配位数測定に関する報告例⁽²⁻⁸⁾⁽²⁻⁹⁾も多い。そのため、本研究では、メスバウア分光法を用いて、ガラス中の鉄の状態及び鉄の周囲構造を解析することとした。

2-2-1 メスバウア分光法の測定の原理

メスバウア分光法は、原子核が放出する γ 線が別の原子核に共鳴吸収される割合を測定する分光法である。原子核の準位は、その原子の化学状態や配位数などを反映するため、これらの情報を得るために利用される。以下にメスバウア分光法の原理を述べる。

原子は原子核と軌道電子から構成され、原子核は中性子と陽子から構成される。これらの運動は量子力学を用いて記述され、エネルギー準位は量子化されたとびとびの値をとる。原子核、原子ともに、外部とエネルギーをやり取りした場合、励起及び脱励起する。外部とのエネルギーのやり取りは、主に電磁波を通じて行われ、原子核の脱励起ではガンマ線が放出される。励起は逆の過程となり、 γ 線などを吸収し、エネルギーの高い準位へ遷移する。ここで、同じ原子核では同じエネルギー準位を持つことを考えると、Fig2-3 に示すように、他方が脱励起した際に放出した γ 線を、他の原子核が吸収して励起するという

過程が考えられる。しかし、この過程は容易には起こらない。その原因は、原子核と電磁波との相互作用の際に運動量を保存するために、原子核側で反跳が生じ、原子核の準位間のエネルギーの一部が運動エネルギーとして失われているからである。つまり、反跳がなく放出された γ 線を利用するか、この反跳で失われたエネルギー分を何らかの形で補填することで、同じ同位体の原子核が放出する γ 線を同じ同位体の原子核に吸収させることが可能となる。メスバウア分光法では、目的元素の放射性同位体を γ 線源として利用し、試料に対して γ 線源を前後に移動させる。メスバウア装置の模式図を Fig. 2-4 に示す。試料側から観測すると、移動させている放射線源から放出される γ 線のエネルギーは、ドップラー効果によって一定のエネルギー範囲で増減することになる。このように線源の移動速度によって、放出される γ 線エネルギーを一定幅で走査し、試料が共鳴吸収するエネルギーを測定することによって、線源と試料に含まれる同位体元素の原子核準位の相対的な変化を明らかにすることができる。以上が メスバウア分光法の測定上の原理である⁽²⁻¹⁰⁾。

原子核と軌道電子は相互作用をしており、周囲の電子構造の違いによって原子核のエネルギー準位は変化する。エネルギー準位の変化を Fig2-5 に示す。このように、原子核準位が軌道電子の影響によって受ける変化は、メスバウアスペクトル上で共鳴吸収エネルギーのシフトとして表されるため、アイソマーシフト(Isomer Shift:I.S.)と呼ばれており、以下の式で与えられる。

$$\delta = E_{a0} - E_{s0} = \frac{2\pi}{5} Z e^2 [R_{is} - R_g] [|\phi_a(0)|^2 - |\phi_s(0)|^2] \quad \cdots \cdots (2-5)$$

ここで、 E_{a0} , E_{s0} は吸収体と線源のエネルギー、 Z は原子番号、 R_{is} , R_g は励起状態および基底状態の核の半径、 $[|\phi_a(0)|^2 - |\phi_s(0)|^2]$ は吸収体および線源の核

付近の電子密度である． $\frac{2\pi}{5}Ze^2[R_{is} - R_g]$ の部分は，核種が決まれば一定の値になるので，I.S.の値は吸収体と線源の核付近の電子密度によって決まる．鉄の場合は $[R_{is} - R_g]$ の値が負になるので吸収体の核のまわりの電子密度が大きくなるほど δ の値は負の方へ移行する．

加えて，原子核部分での電子密度は，原子核のエネルギー準位の分裂としても現れる．スピンの1以上の原子核は，電氣的四極モーメントをもっている．この原子核部分の電子密度によって電場勾配が発生している場合，エネルギー準位の縮退が解け，電場勾配に比例してスペクトルが分裂する．これを四極分裂 (Quadruple Splitting: Q.S.)という．この電場勾配は，軌道電子，隣接イオンなどが作る電場勾配と内殻電子のゆがみを用いて，

$$E_q = E_{q_{valence}}(1 - R) + E_{q_{lattice}}(1 - \gamma_{\infty}) \quad \cdots \cdots \cdots (2-6)$$

ここで， $E_{q_{valence}}$ は核外原子価電子の作る電場勾配， $E_{q_{lattice}}$ は隣接イオンなどの作る電場勾配， R は外殻電子による内殻電子の分極効果の大きさを表す係数， γ_{∞} はイオン・配位子による内殻電子の分極効果の大きさを表す係数であり， R 及び γ_{∞} はシュテルンハイマーの遮蔽定数と呼ばれる．四極分裂の大きさから，配位状態を推定することができる．シュテルンハイマーの遮蔽定数は，核外電子及びイオン・配位子による内殻電子の分極効果の大きさを表す係数である⁽²⁻¹¹⁾．

この他に原子核の持つ磁気の効果から分裂が起こることが知られている．しかしながら，長距離の規則を持たない融体構造では，磁気による分裂は見られないことから，本研究では，メスバウア測定に用いるガラス試料が，熔融体の構造を保持しているかを，磁気分裂がないことから確認した．

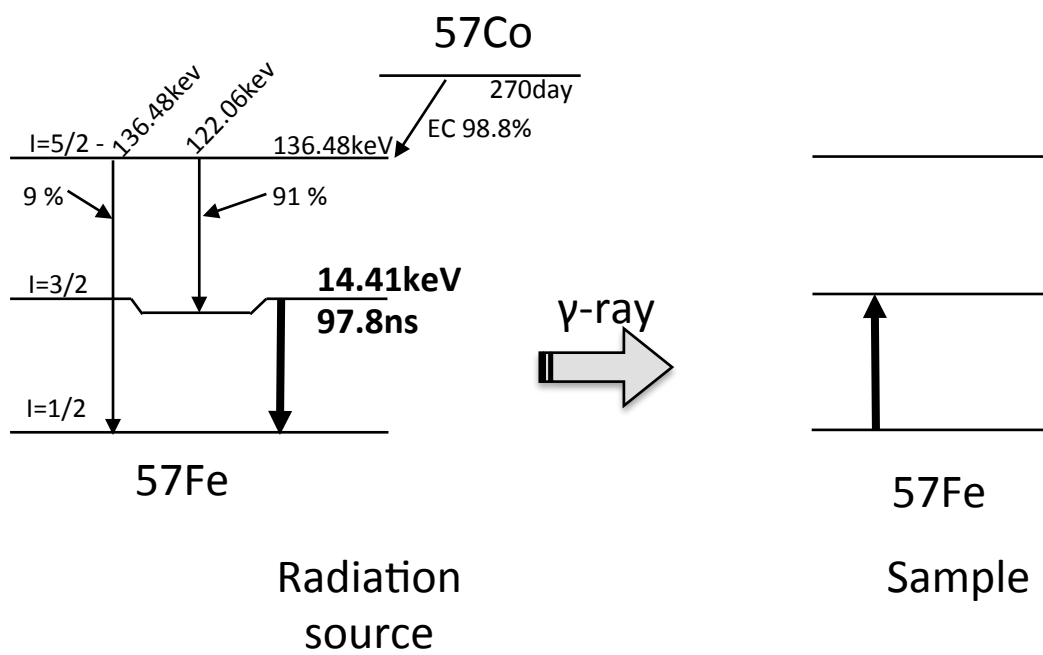


Fig.2-3 Schematic illustration of the principals of Mössbauer effect.

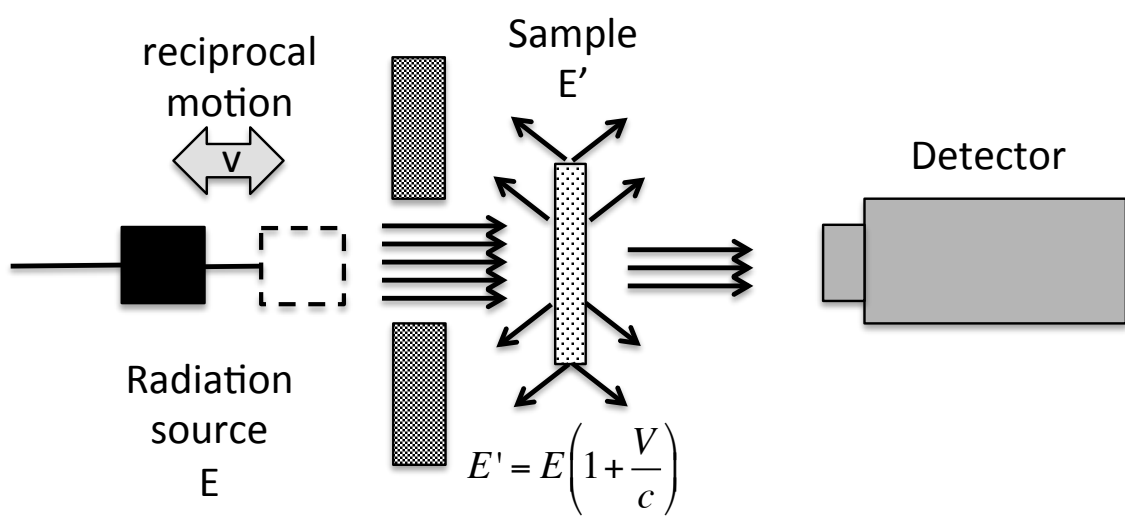


Fig.2-4 Schematic illustration of Mössbauer analysis equipment.

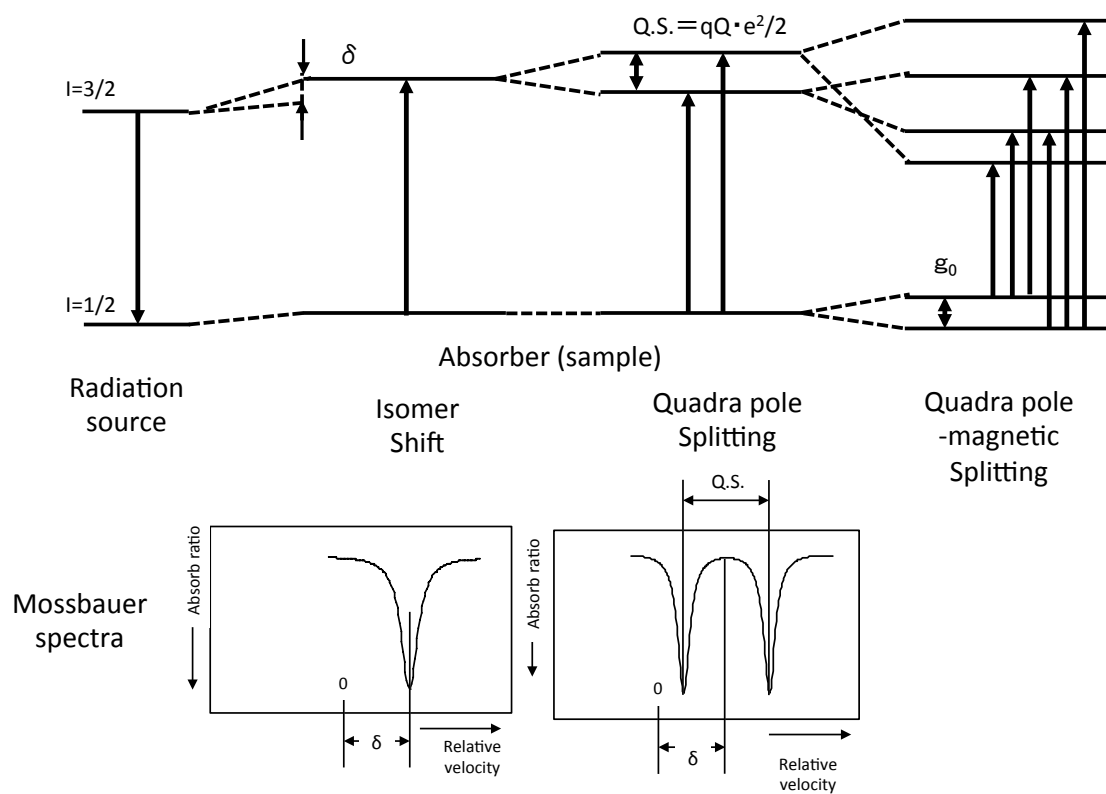


Fig.2-5 Schematic illustration of relationship between the energy level and Mössbauer spectra.

2-2-2 本研究で用いた装置と測定手法

本研究でもちいたメスバウア装置の模式図は、前出の Fig. 2-4 の通りである。装置は、線源、線源の移動装置と試料、および検出器からなる。線源には、 ^{57}Co を Pd に担持させたものを用いて透過法で測定した。

構造解析用の試料は、粘度測定を行った条件と同じ条件(雰囲気、温度 1773K, 組成)で、4 時間溶融したスラグを銅板上で急冷することで得たガラス試料を用いた。タングステンカーバイド製の乳鉢を用いて粉碎したガラス試料秤量し、試料袋の面積に対して、Fe 濃度が $11\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度になるように調整し封入したものを、メスバウア分析に用いた。相対速度は、Fe 箔の測定を行い、その吸収の値を用いて校正した。

構造解析用の試料がガラス化し、溶融体と同様の構造を保っていることを確認するため、鉄の結晶化に伴って発生する磁気分裂を指標として確認を行った。代表試料について $\pm 12\text{mm}/\text{s}$ の範囲で測定した結果、磁気分裂はみられなかった。これにより、構造解析用の試料はガラス化しており、溶融体と同様の構造を保っていることを確認できた。このことから、測定範囲を $\pm 4.5\text{mm}/\text{s}$ の範囲に限定し、Fe の価数変化及び配位数変化について詳細に測定することとした。

得られたメスバウアスペクトルについて、 Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ に対応する 3 つの四極子ダブレットを用いて波形分離を行い、その面積比から Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の各々の存在比を算出した⁽²⁻¹²⁾。各々のダブレットには、ローレンツ関数の対称なダブレットを用いた。スペクトルの解析には、メスバウアスペクトル解析用ソフト Mosswin を用いた⁽²⁻¹³⁾。

2-3 結言

粘度測定手法およびメスバウア分光測定手法の検討を行った。粘度測定手法には、熔融スラグの粘度変化に対応できること及び雰囲気制御性を考慮して、内筒を回転させる回転円筒法を採用した。内筒回転円筒法と雰囲気を制御した高温炉を組み合わせた雰囲気制御型内筒回転式粘度測定装置を用いることにより、第 3 章では、アルカリ金属を添加した酸化鉄含有スラグ、第 4 章では、アルカリ土類金属を添加した酸化鉄含有スラグの粘度測定を行った。また、第 5 章では、セシウム酸化物と酸化鉄、および第四成分として中間酸化物を含有する 4 元系スラグである $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-(Al}_2\text{O}_3,\text{TiO}_2)$ 系融体について、粘度の温度変化についての測定を行った。

メスバウア測定に関しては、ガラス試料の作製方法ガラス化の確認、測定条件および測定範囲を決定した。この測定条件を用いて、第 3 章、第 4 章および第 5 章では、スラグ中の鉄イオン周囲の酸素配位数と酸素結合状態を解析した。

参考文献

- 2-1 R.B.Bird, W.E.Stewart, E.N.Lightfoot: “Transport phenomena”
2nd Edision, Wiley, (2001)
- 2-2 K.C.Mills: “Slag Atlas” 2nd Edition, Verlag Stahleisen Gmbh,
Dusseldorf, (1995)
- 2-3 森田善一郎, 飯田孝道, 川本正幸, 毛利晃: 鉄と鋼, vol.70, (1984), p.1242
- 2-4 中島邦彦, 齊藤敬高, 助永壮平: 高温学会誌, vol.32, (2006), p.252
- 2-5 Y.WASEDA, J.M.TOGURI: “The structure and properties of oxide
melt”, World Scientific, Singapore, (1998)
- 2-6 山根正之, 安井至他: “ガラス工学ハンドブック”, 朝倉書店, 東京, (1999)
- 2-7 助永壮平: 九州大学博士論文 (2011)
- 2-8 D.Dingwell, D.Virgo: Geochimica et Cosmochimica Acta vol.51,
(1987), p195
- 2-9 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌 vol.40, (1976), p.480
- 2-10 藤田英一: “メスバウア分光入門- その原理と応用”, アグネ技術センター,
東京,(1999)
- 2-11 佐野博敏, 片田元己: “メスバウアー分光学”, 学会出版センター,
東京,(1996)
- 2-12 K.Nagata, M.Hayashi: J. Non-crystalline solids, vol.282,(2001), p.1
- 2-13 Z. Klencsar: Hyperfine Interactions, vol.217, (2013), p.117

第3章 酸化鉄を含むアルカリシリケート融体の粘度と構造

3-1 諸言

アルカリ金属元素は、廃棄物熔融スラグ中に多量に含有されることが想定される元素である。焼却灰には Na と K が多く存在し⁽³⁻¹⁾、ガラス器具等には Na が存在する。このことから、廃棄物の熔融処理においては熔融スラグ中にアルカリ金属が対象として含まれる。

アルカリ金属酸化物は典型的な NWM であり、網目構造中の Si-O-Si 結合を切断するため、粘度などのスラグ物性に与える影響は大きい。一方、Fe は遷移金属元素であり、電子軌道から考えると、 $6+ \sim 2-$ の範囲の原子価をとることができる。従来の研究から、熔融体中の Fe の価数は Fe^{2+} 、 Fe^{3+} であり、オキソ酸として推測される鉄酸イオン $[\text{FeO}_4]^{2-}$ の原子価である Fe^{6+} は報告されておらず⁽³⁻³⁾、Fe は 2 価または 3 価をとる。しかし、配位構造については、 Fe^{3+} が 4 配位と 6 配位をとることは報告されているものの、 Fe^{2+} の構造について言及されているものは見当たらない。このことから、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td}):[\text{Fe}(3)\text{O}_4]^{5-}$ ⁽³⁻⁴⁾、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh}):[\text{Fe}(3)\text{O}_6]^{9-}$ がスラグ中の鉄の形態として考えられるが、いずれの形態でどのような平衡関係にあり、粘度に対してどのような影響を与えるかについては、系統的に明らかになっていない。

そこで、本章では酸化鉄を含む三元系アルカリシリケート融体の粘度を測定し、アルカリ金属の種類および酸素分圧による粘度の変化を明らかにする。また、酸素分圧が粘度に与える影響を構造的に明らかにするため、メスバウア分析を行い、酸素分圧の変化により Fe^{2+} 、 Fe^{3+} がどのような酸素配位構造を取っているかを明らかにする。これらの結果を基に、融体中での酸化・還元反応を明らかにするとともに、粘度へ与える影響を考察する。

3-2 実験方法

3-2-1 粘度の測定

3-2-1-1 試料の作製

本研究では, $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%)($R=Li, Na, K$)三元系スラグについて粘度測定を行った. スラグの初期組成を Table3-1 に示す. スラグの調整には, SiO_2 と Fe_2O_3 の原料として酸化物を, アルカリ金属酸化物の原料には, 炭酸塩 ($Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3$) を用いた. いずれの試薬も特級を使用した.

まず, 試薬を所定の割合に秤量し, 乳鉢を用いて十分に混合した. 得られた混合粉末を Pt ルツボに入れ, 電気抵抗炉を用いて 1873K の大気中で 30 分間熔融した後に, 銅板上に流し出して急冷した. この様に作製したバルク体を粉碎したものを粘度測定用試料として用いた.

Table3-1 Initial composition of $R_2O-SiO_2-Fe_2O_3$ slag (mol%)

	R_2O			SiO_2	Fe_2O_3
	Li_2O	Na_2O	K_2O		
LiSF	30				
NaSF		30		60	10
KSF			30		

3-2-1-2 測定手順

粘度測定は、Pt-20Rh をコンタクトマテリアルとした内筒回転式粘度測定装置を用いて行った。装置の詳細については、第2章で示した通りである。

粘度測定用試料粉末を Pt-20Rh 製のルツボにに入れて炉内に設置し、3.1K/min の速度で 1773K まで昇温した。1773K で 120min 保持することで、融体の安定化を行った。融体に接しない状態でロッドを回転させた後、ルツボを乗せた支持台をゆっくりと上昇させて、ロッドを融体表面に接触させた。ロッドの浸漬深さは、ロッドが融体表面接触した位置から上昇させた支持台の高さで調整し、10.0mm とした。

粘度測定時の条件を Table3-2 に示す。測定条件は、温度を 1773K で一定とし、粘度の測定を継続した状態で、Ar-1%O₂, Ar, 高純度 Ar, Ar-1%H₂ ガスを用いて酸素分圧を変化させることで、各雰囲気での粘度を測定した。各雰囲気での酸素分圧は、電気炉出口に設置した CaO 安定型 ZrO₂ プローブ酸素センサーを用いて測定した。雰囲気を切り替えた後、一定時間毎に 3 回の測定をおこなった。3 回の測定トルクの平均値をその酸素分圧のその時間における測定値とした。第2章で述べたように、この測定値をあらかじめ作成しておいた検量線の式に代入し、見かけの粘度を求めた後、ルツボ及びロッドの熱膨張の影響を補正することで、粘度の値を得た。測定した粘度の測定誤差は、±5%程度であった。

Table3-2 Experimental conditions for viscosity measurement

Atmosphere	Ar-1%O ₂ , Ar, High purity Ar , Ar-1%H ₂
Temperature	1773K
Sample weight	50.0g
Contact Material	Pt-20Rh
Revolution speed	30rpm
Immersion depth	10.0mm
Distance between bob and crucible	10mm (bob: ϕ 15mm crucible: ϕ 35mmID)

3-2-2 メスバウア測定

3-2-2-1 試料の作製

本研究では、熔融体の構造を解析するための試料として、ガラス試料を用いた。構造解析用の試料は、粘度測定を行った条件と同じ条件(雰囲気, 温度 1773K, 組成)で、4 時間熔融したスラグを銅板上で急冷することで作製した。タングステンカーバイド製の乳鉢を用いて粉碎したガラス試料秤量し、試料袋の面積に対して、Fe 濃度が 11mg/cm²程度になるように調整し封入したものを、メスバウア分析に用いた。

3-2-2-2 測定手順

メスバウア測定には、Pd に担持した ⁵⁷Co 線源を用いた。なお、線源の移動速度は、-4.5~4.5mm/s の範囲に設定した。放射線防護のために設置されている機器周囲の鉛遮蔽を取り除いた後、装置に試料をセットした。透過径は、φ 12mm とした。装置に試料を設置した後に、⁵⁷Fe が放出する 14.4keV の γ 線が透過していること、及び 14.4keV 以外のエネルギーの γ 線の検出がないことを確認し、検出器の検出エネルギー幅の調整を行った。同時に、検出器の数え落とし時間が装置の設定範囲内であることを確認した。鉛遮蔽を行った後、計数値が約 30 万以上確保できるように測定時間を調整して測定を行った。速度値に関しては、定期的に α Fe 箔の測定を行い、得られたピークを α Fe の速度値とすることで、試料の速度軸を校正した。

3-3 結果及び考察

3-3-1 粘度の酸素分圧依存性

Fig.3-1～Fig.3-3 に $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3(mol\%)(R=Li,Na,K)$ 三元系スラグ融体の各酸素分圧制御雰囲気中における粘度の時間依存性を示す。いずれの組成においても、酸素分圧の低い雰囲気へ変えると、融体の粘度は低下しており、雰囲気を換えた直後に大きく減少する傾向は見られる。いずれの雰囲気においても、雰囲気の変化から 60～90 分前後で、安定した粘度値が得られた。

Fig.3-4 に酸素分圧と粘度の関係を示す。粘度値は、最終的に安定した粘度値として、各雰囲気で 90 分保持した後の 30 分間の平均値を用いた。いずれのアルカリにおいても、酸素分圧の低下に伴って、融体の粘度が低下することがわかった。また、アルカリ金属のイオン半径が大きいほど、融体の粘度が高いことがわかる。変化の割合を明らかにするために、最も酸素分圧の低い条件の粘度 $\eta_{at\ Ar-1\%H_2}$ を基準した粘度の変化量を粘度の対数の差として、以下の式により求めた。

$$\Delta Log\eta = Log\eta_i - Log\eta_{at\ Ar-1\%H_2} \cdots \cdots \cdots (3-1)$$

粘度の変化量と酸素分圧の関係を Fig3-5 に示す。 η_i は各雰囲気での粘度値である。図より、雰囲気（酸素分圧）の変化を受けて生じる粘度の変化は、アルカリ金属種によって異なることが分かった。

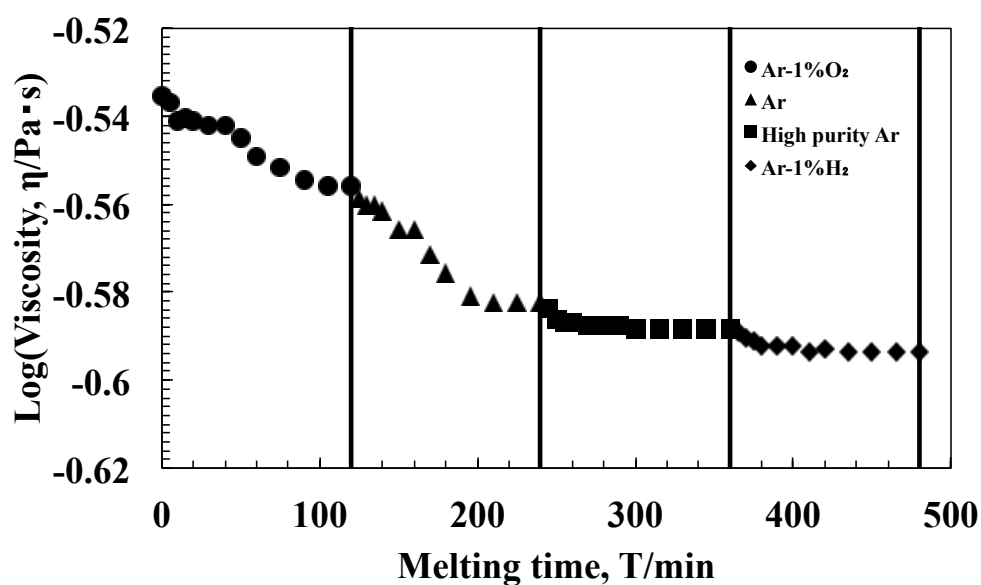


Fig.3-1 Effect of melting time on the viscosity of 30Li₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃ (mol%) melt.

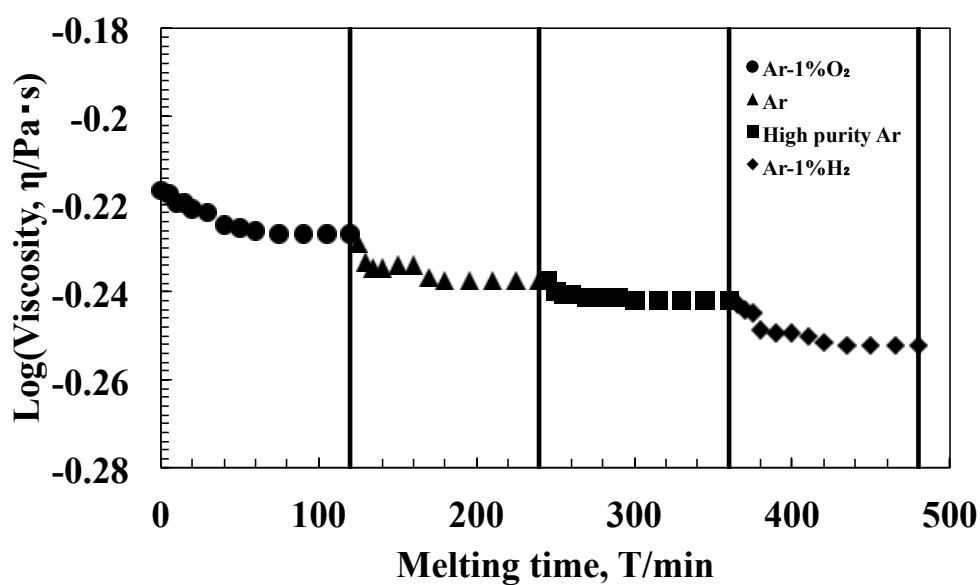


Fig.3-2 Effect of melting time on the viscosity of 30Na₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃ (mol%) melt.

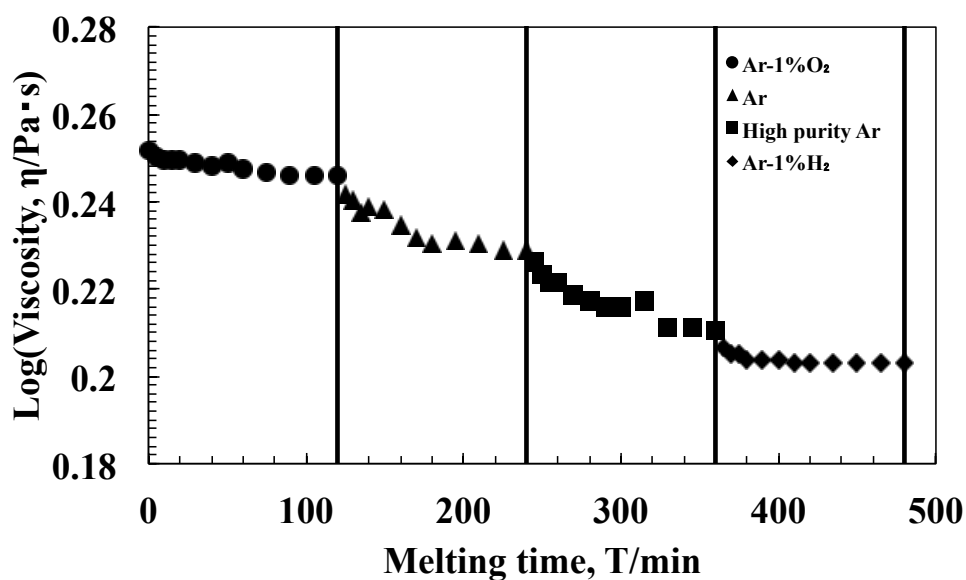


Fig.3-3 Effect of melting time on the viscosity of 30K₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃ (mol%) melt.

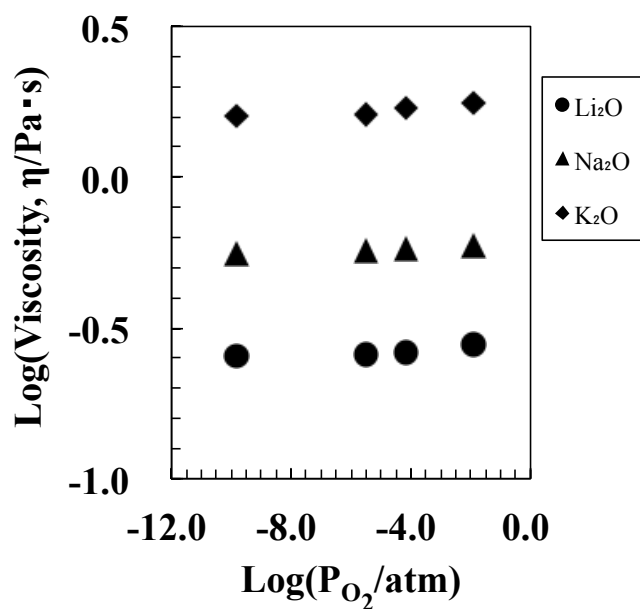


Fig.3-4 Dependence of Partial Oxygen Pressure on Viscosity of 30R₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%) melt.

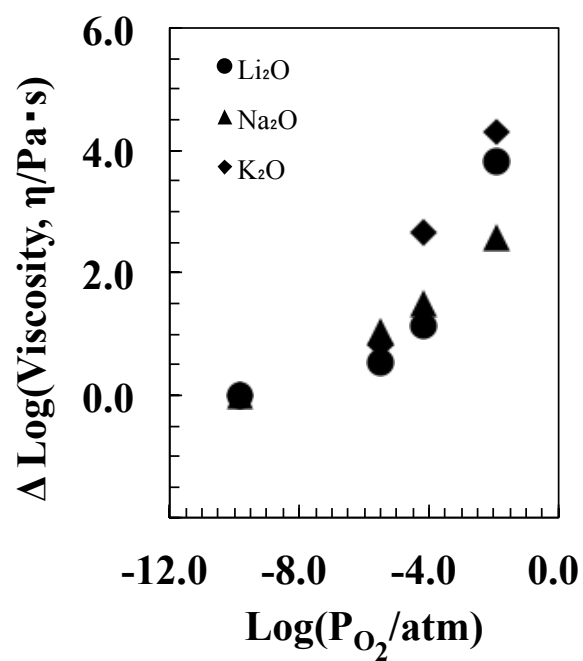


Fig.3-5 Partial oxygen pressure v.s. viscosity change on
 $30R_2O \cdot 60SiO_2 \cdot 10Fe_2O_3$ (mol%)(R=Li, Na, K) melt.

3-3-2 鉄イオンの構造

Fig.3-6～Fig3-8 に $\pm 4.0\text{mm/s}$ で測定した $30\text{R}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ガラスのメスバウアスペクトル及びその波形分離結果を示す. 図に示したように, いずれのガラスのスペクトルも, -0.3mm/s , $+0.8\text{mm/s}$ 及び $+2.1\text{mm/s}$ の3つのピークを持つスペクトルが観測された. また, 結晶化による磁気分裂を示すピークがみられないことから, すべての試料で融体構造を反映したガラス試料であることを確認した. メスバウアピークは, 1つのピークが1つの状態を表す訳ではなく, ダブルレットとして2つのピークが1組として現れる. -0.3mm/s と $+0.8\text{mm/s}$ のピークは, 主に $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ に, $+2.1\text{mm/s}$ のピークは Fe^{2+} に帰属する. これら3つのピークを, 3組6本のピークとして Lorentz 関数を用いて Fitting することにより, 波形分離を行った. ピークの高さから面積を求め, その面積比から Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の割合を算出した.

各々のアルカリ金属元素を含む系について, 酸素分圧の変化による $\text{Fe}^{2+}/\text{Total-Fe}$ 割合の変化と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Fe}^{3+}$ 割合の変化を Fig.3-9 に示した. 図より, $\text{Fe}^{2+}/\text{Total-Fe}$ 割合について, 酸素分圧が低下するに伴って, Fe^{2+} の割合が増加することが分かる. 一方で, 酸素分圧に対する $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Fe}^{3+}$ の割合については, 酸素分圧に対して明確な傾向が見られなかった.

メスバウア分析による妥当性を確認するために, 化学分析で得られた $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比とメスバウア分析による $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を比較した. 化学分析によって, ガラス試料の酸化第一鉄を定量し, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の算出を行った結果との差について, 検討を行った. 化学分析では, Fe^{3+} 中の配位数の差を区別して定量することができない. しかしながら, Fe^{2+} と Fe^{3+} の違いについては, 精度良く

求められるため、広く使われている方法である。Fig3-10 にメスバウアで得られた $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の対数と化学分析で得られた $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の比の対数の相関を示す。図中の直線は化学分析とメスバウア分析の結果が 1:1 で対応するラインである。図より、K のデータにおいて一点傾向がかい離したデータが見られるが、メスバウアで得られた $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の対数と化学分析で得られた $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の比の対数には、良い相関があり、どちらの手法においても $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を測定できることが確認した。また、化学分析とメスバウアのデータを比較すると、化学分析の方が Fe^{2+} を多めに見積ることが分かった。また、 Fe^{2+} 量が増えるに従って、化学分析値とメスバウア分析値の差が大きくなる傾向が見られる。

次に、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の傾向をみるために、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Fe}^{3+}$ と光学的塩基度 (Λ_{th}) の関係を文献値^(3・5)と比較した結果を Fig.3-11 に示す。図より、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Total-Fe}^{3+}$ は、文献値と同様の傾向を示しており、共存元素の光学的塩基度の上昇に伴って、増加することが分かった。ただ、 Fe^{3+} にしめる $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の割合については、S.Sumita らの結果では 75~90% で変動しているのに対し、本研究では、58~66% に留まった。その理由を考察するために、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ について、アイソマーシフト(I.S.)と四極分裂(Q.S.)の関係を調べた。Fig3-12 に示す。 Fe^{2+} については、I.S.の増加により、Q.S.の減少が見られている。一方で、 Fe^{3+} については、複雑な変化を示している。 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の方が、I.S.の変動幅が大きく、Q.S.が大きいものの、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ とオーバーラップしている領域も見られる。

I.S.は、原子核位置での電子分布を示しており、Q.S.は、周囲構造による電界の強さを示している。 Fe^{2+} の電子軌道は、 $[\text{Ar}](3d)^6$ であり、 Fe^{3+} の電子軌道 $[\text{Ar}](3d)^5$ よりも、d 軌道の電子が 1 つ多い。そのため原子核周辺の遮蔽効果が大

きくなり、 Fe^{2+} の I.S.が Fe^{3+} に比べて大きくなる。また、周囲構造にも敏感になる。すなわち、D 軌道は、 $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ の 5 つの軌道があり、各軌道に電子が均等に配分されている。外部の影響がなければ、5 つの軌道は縮退し同一のエネルギーを取るが、正八面体 6 配位状に等しい 6 個の配位子が、鉄イオンに近づいていくと、頂点方向に大きな分布を持つ軌道である $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ のエネルギー準位が上がり、他の軌道のエネルギー準位が下がる。一方で、正四面体 4 配位では、 $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$ のエネルギー準位が上がり、他の軌道のエネルギー準位が下がる。このように外部の影響によりエネルギーに変化が起こる。この軌道の変化は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} で共通であるが、 Fe^{3+} の場合には、軌道の数と電子の数が同じであるから、電子が各軌道に均等に配分されるのみであり、 Fe^{2+} では電子が均等に配分された後、残りの電子が最もエネルギー順位の低い軌道に入るため、 Fe^{2+} の方が、周囲構造の変化による軌道エネルギーの変化に敏感に反応する⁽³⁻⁶⁾。

Fig3-12 に示すように、Na- Fe^{2+} について外れているデータがあるが、 Fe^{2+} は雰囲気と共存元素を変化させることで、I.S.が増加すると Q.S.が減少する関係が見られた。このことは、 Fe^{2+} の周囲構造がシンプルな構造をしており、雰囲気が変化することで変化する O^{2-} の増減と、共存元素の変化とが同様に原子核位置の電子状態に反映されているためと考えられる。このことから、 Fe^{2+} はスラグ中で一定の配位構造を取らず、自由なイオンで存在していると考えられる。一方で、 Fe^{3+} については、一定の配位構造を維持しているため、雰囲気の変化による O^{2-} の影響や共存元素の影響は電子状態に直接反映されず、双方の効果を含めた複雑な挙動を示すと考えられる。

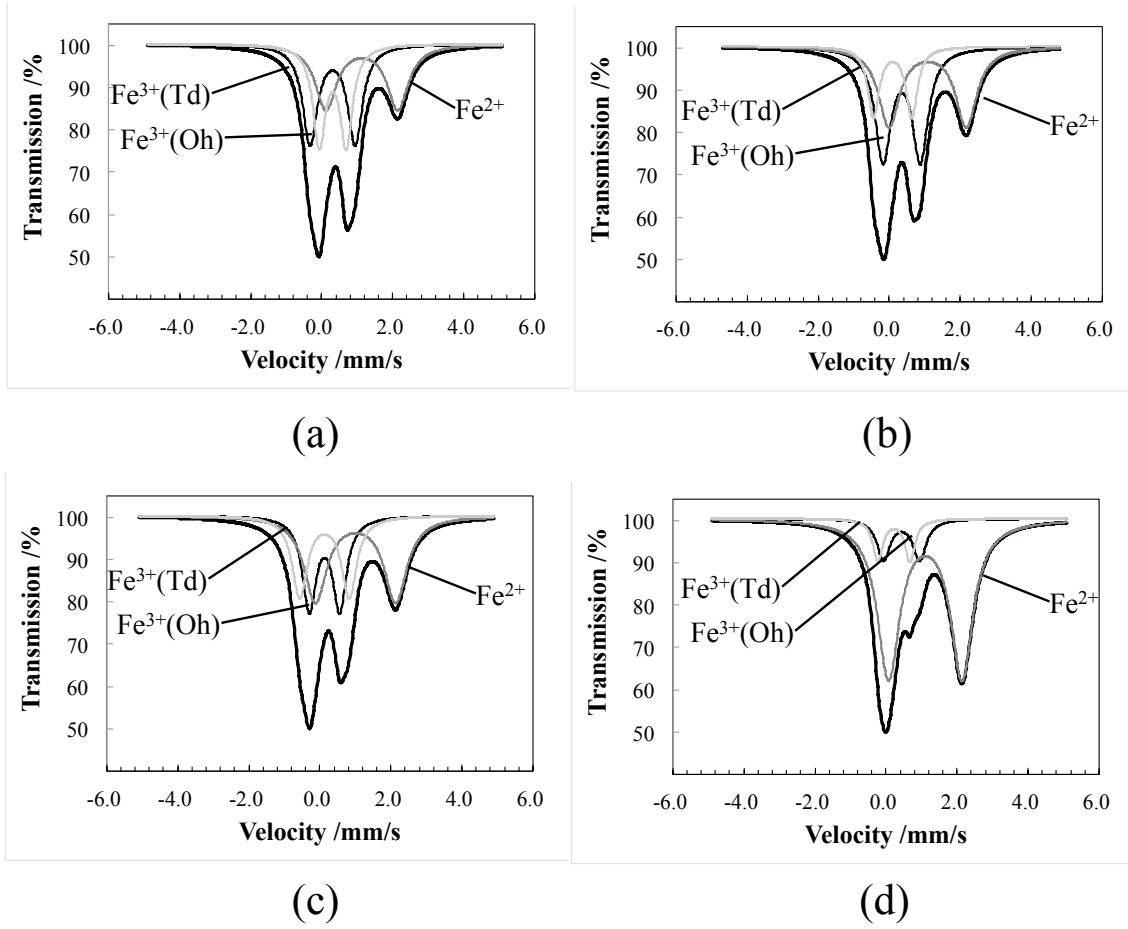


Fig.3-6 Fitting result for ^{57}Fe Mössbauer spectra of $30\text{Li}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) glass which melted (a) at $\text{Ar}+1\%\text{O}_2$, (b) at Ar, (c) at high purity Ar, (d) at $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$.

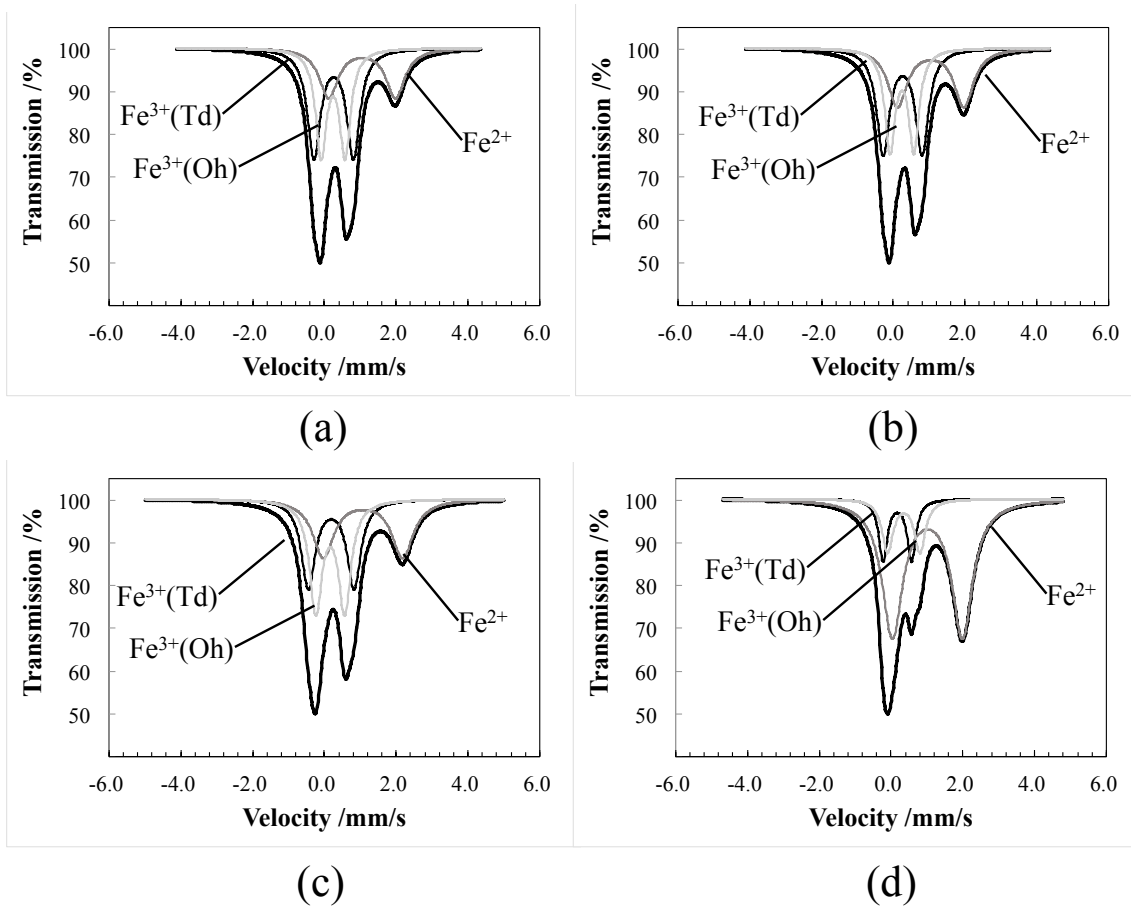


Fig.3-7 Fitting result for ^{57}Fe Mössbauer spectra of $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) glass which melted (a) at Ar+1%O₂, (b) at Ar, (c) at high purity Ar, (d) at Ar+1%H₂.

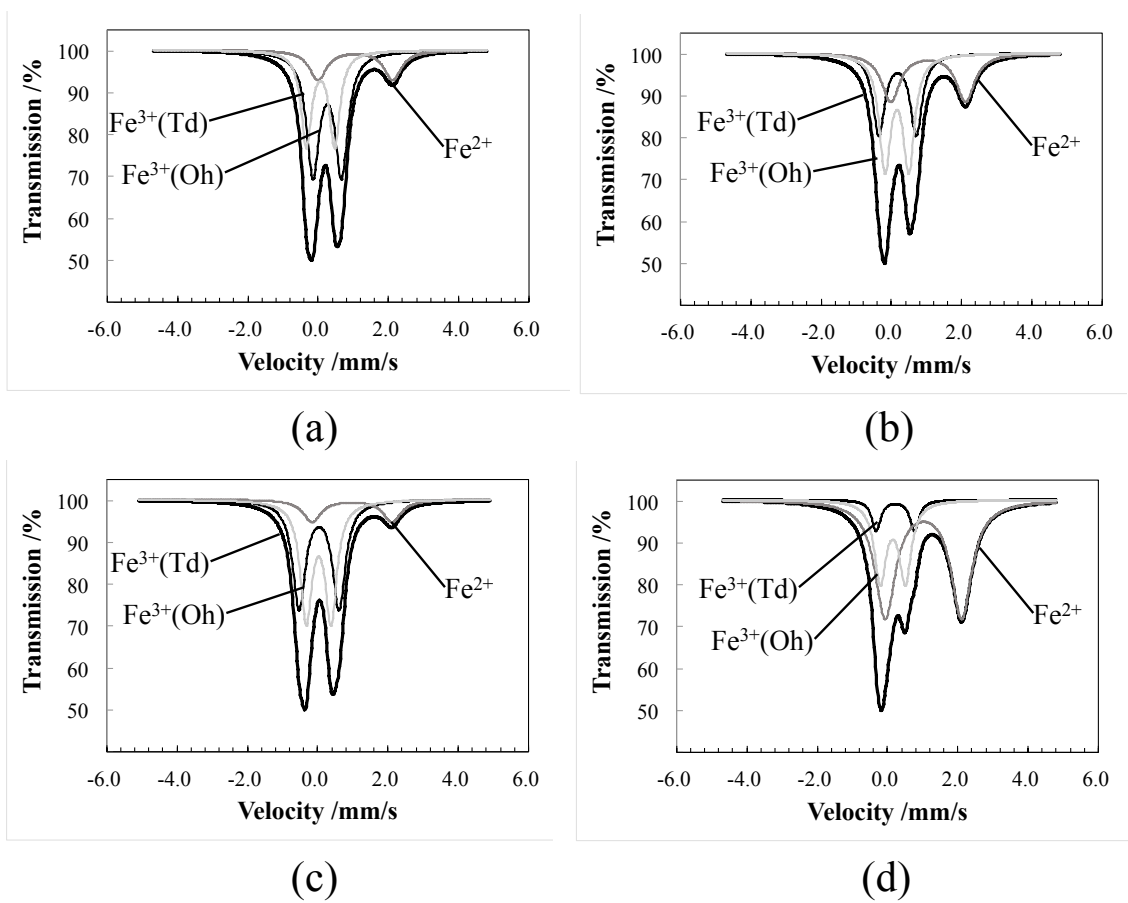


Fig.3-8 Fitting result for ^{57}Fe Mössbauer spectra of $30\text{K}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) glass which melted (a) at $\text{Ar}+1\%\text{O}_2$, (b) at Ar , (c) at high purity Ar , (d) at $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$.

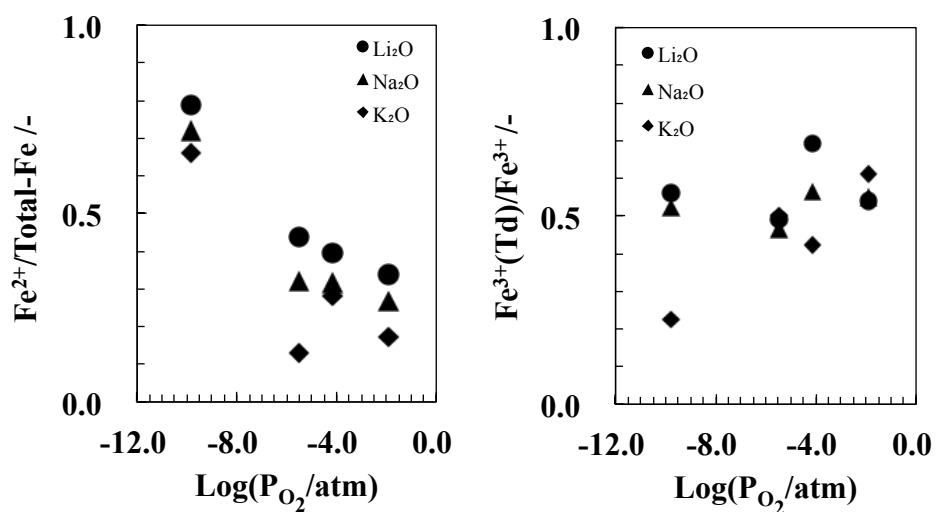


Fig.3-9 Effect of oxygen partial pressure on $\text{Fe}^{2+}/\text{total-Fe}$ ratio and $\text{Fe}^{3+}(\text{Td}) / \text{Fe}^{3+}$ by Mössbauer fitting.

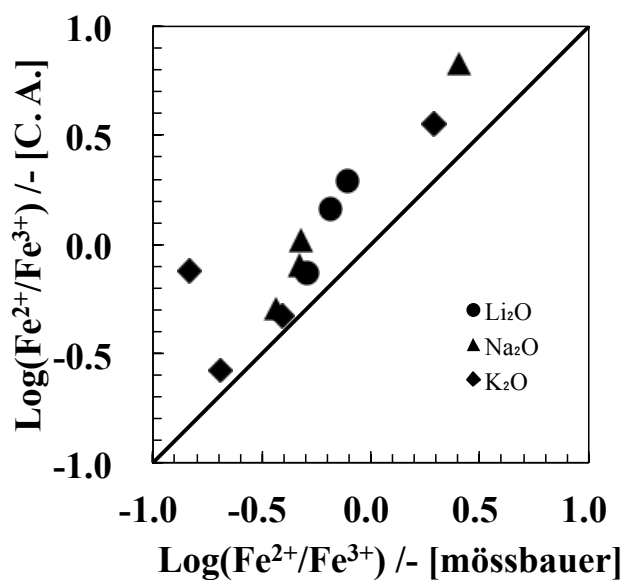


Fig.3-10 Correlation between $\text{Log}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ value by Mössbauer and $\text{Log}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ value by chemical analysis.

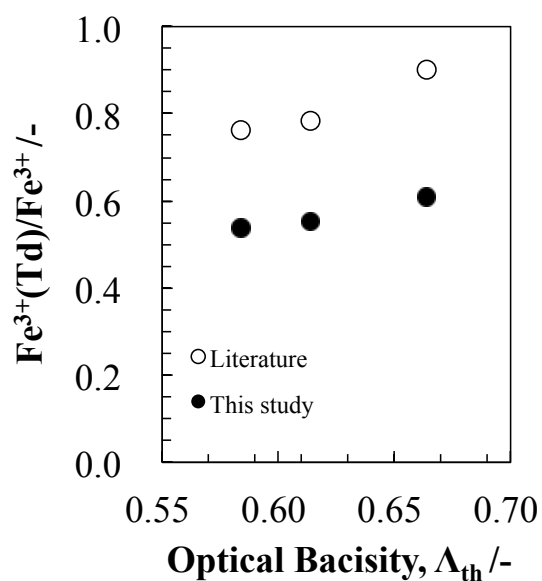


Fig.3-11 Comparisons of the $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Total-Fe}^{3+}$ ratio between literature⁽³⁻⁵⁾ and this study.

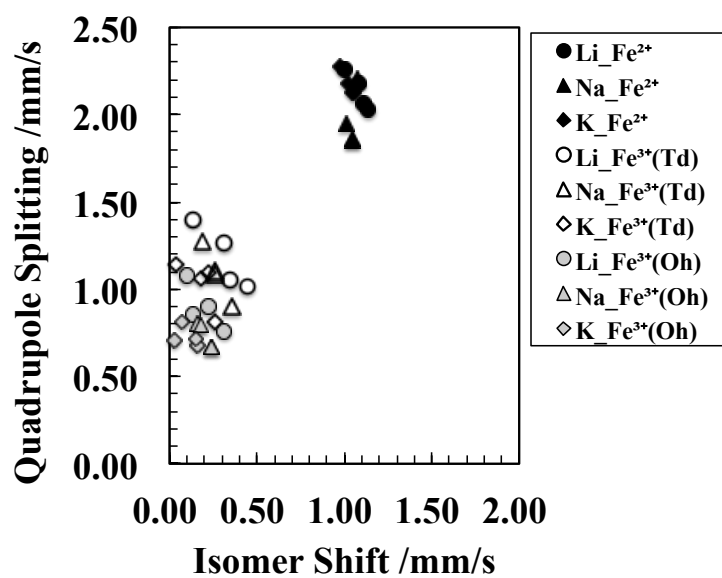
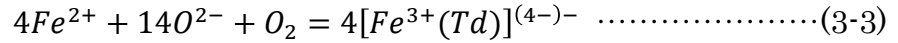
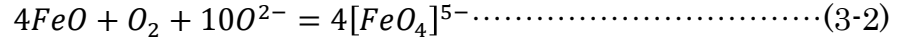


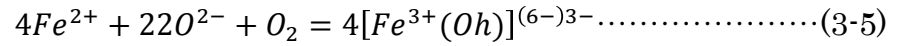
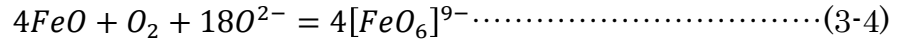
Fig.3-12 Relationship of isomer shift and quadrupole splitting on Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ and $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$.

次に、酸素分圧の低下に伴う、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間の平衡関係について以下に考察する。 Fe^{2+} は単独の陽イオンであることから、(i) Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 及び、(ii) Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ 間の平衡を検討する。各々に反応式を、以下に示す。

(i) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{Td})$



(ii) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$



上の反応式を、平衡定数で表すと、

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{Td})]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{\frac{7}{2}}} \cdots \cdots (3-6)$$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{\frac{11}{2}}} \cdots \cdots (3-7)$$

となる。 $a_{\text{O}^{2-}}$ は酸素イオンの活量を示す。今、活量を濃度で近似すると、

$$a_{\text{O}^{2-}} \simeq [\text{O}^{2-}] \cdots \cdots (3-8)$$

$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比として整理し、両辺の対数をとると、

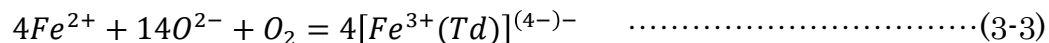
$$\log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}(\text{Td})]} \right\} = -\frac{7}{2} \log [\text{O}^{2-}] - \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} - \log K \cdots (3-9)$$

$$\log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})]} \right\} = -\frac{11}{2} \log [\text{O}^{2-}] - \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} - \log K \cdots (3-10)$$

と整理できる。

式(3-9)及び式(3-10)により、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の対数と酸素分圧の対数間の関係及び、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の対数と酸素分圧の対数間の関係から、スラグ中の Fe^{2+} と Fe^{3+} 間の反応を明らかにすることができる。先に、メスバウアの結果では、 Fe^{2+} が低めに見積もられていることを示した。 Fe^{2+} との関係を詳細にみるため、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ については化学分析結果を用い、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の割合については、メスバウア分析から求めた比率を用いて議論を進める。

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の対数及び $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の対数について、酸素分圧との関係を Fig.3-13 に示し、酸素分圧の係数である $-1/4$ のラインを同時に示した。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の対数と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の対数を比較すると、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の対数の方がより $-1/4$ に近い傾きを示した。このことから、酸素分圧の変化に伴って Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が、



の平衡関係にあると言える。

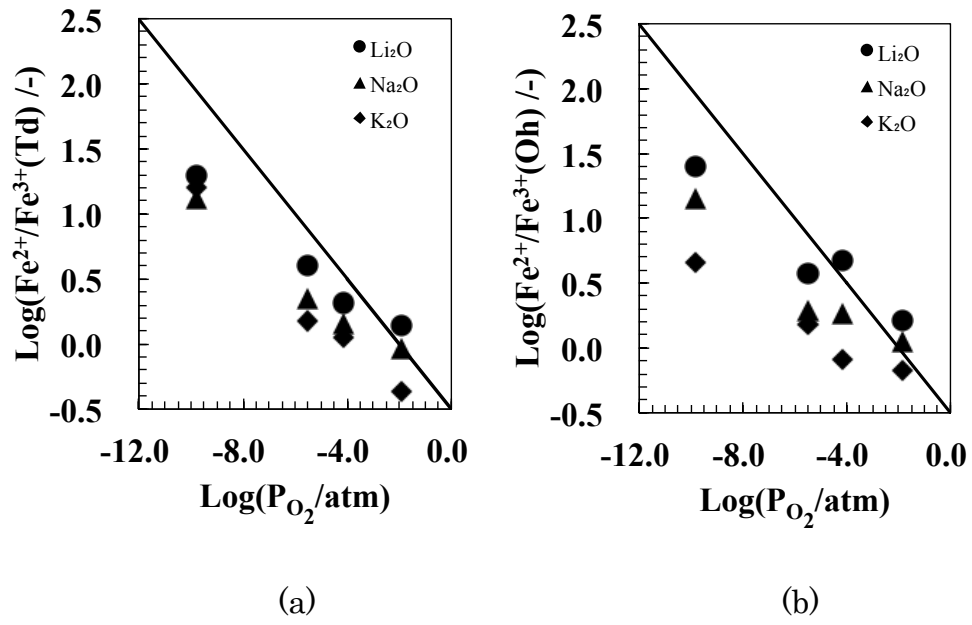


Fig.3-13 Effect of oxygen partial pressure on (a) $\text{Log}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td}))$, and (b) $\text{Log}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Oh}))$ ratio.

融体中の鉄イオンの構造変化が粘度に与える影響を明らかにするために、 Fe^{2+} 量と粘度の関係について、Fig.3-14 に示す。 Fe^{2+} 量が多くなるに従って、粘度の低下が見られた。これは、 Fe^{2+} が NWM としているためと考えられる。 Fe^{2+} が粘度に与える影響を明確にするために、 $30\text{Li}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%)及び $30\text{K}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%)の O1s 軌道の XPS 測定を行った^{(3-7),(3-8)}。その結果を Fig.3-15 に示す。これによると、酸素分圧が下がるにつれて、NBO が増加しており、 Fe^{2+} が NWM として働き、網目構造を切断していることを示している。このことから、スラグ中において、 Fe^{2+} は単独の陽イオンであり、NWM として挙動することで、粘度を下げると言える。

次に、 Fe^{3+} の影響を調べるために、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 及び $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ と粘度の関係について調べた。 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Total-Fe}$ と粘度の関係を Fig.3-16 に示す。 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ は量が多くなるにつれて、粘度の上昇が見られた。このことから、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が網目構造の形成に寄与していると考えられる。Fig3-17 に $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})/\text{Fe}^{3+}$ と粘度の関係について示す。 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ 量が多くなるにつれて、粘度が減少した。このことから、網目構造の切断に寄与していると考えられる。これらの結果から、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ は NWF であり、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ は NWM であると言える。

以上の結果より、 Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が平衡しており、 Fe^{2+} 及び $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の粘度を低下させる効果と、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の粘度を上昇させる効果が拮抗することで Fig3-18 のように $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の対数に対して、粘度の変化が起こっていることが明らかとなった。

NWF として振る舞う $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ は、周囲に陽イオンを随伴することが示唆される。それは、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と SiO_2 四面体を比較すると、 Fe^{3+} は余剰な負電荷を持ち、この負電荷を中和するための陽電荷が必要であるからである。

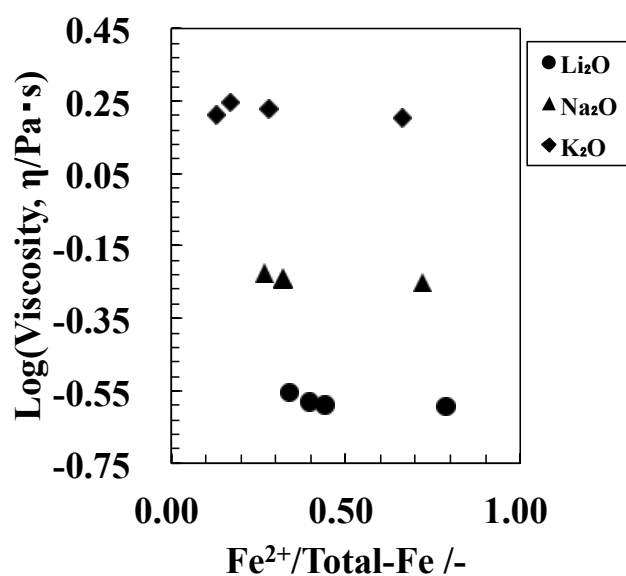


Fig.3-14 Effect of Fe²⁺/total-Fe on the viscosity of 30R₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%) (R=Li,Na,K).

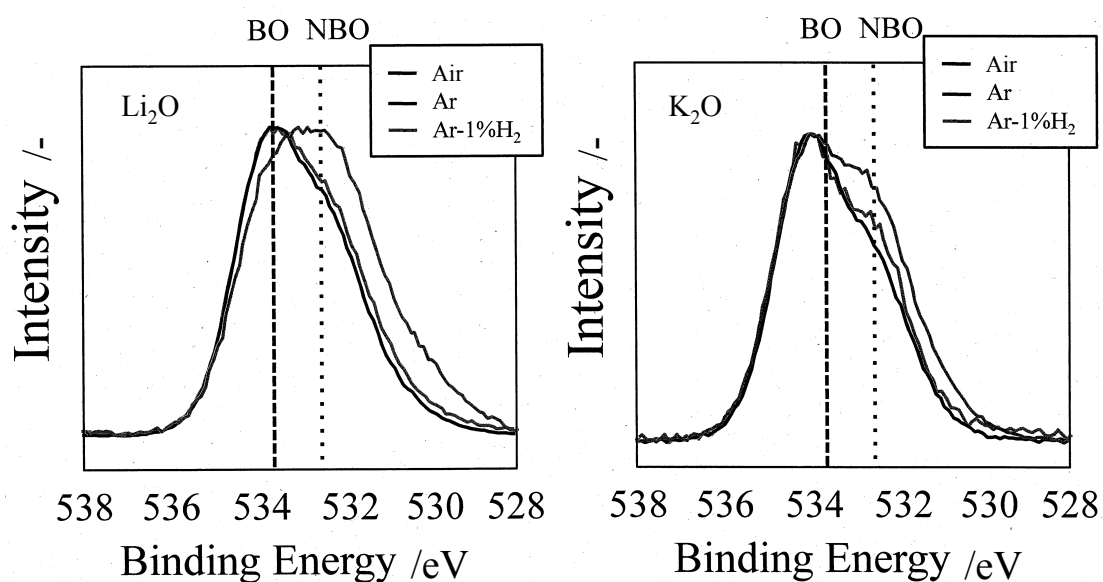


Fig.3-15 Comparison of O1s XPS spectra of 30R₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃ (mol%) (R=Li, K).

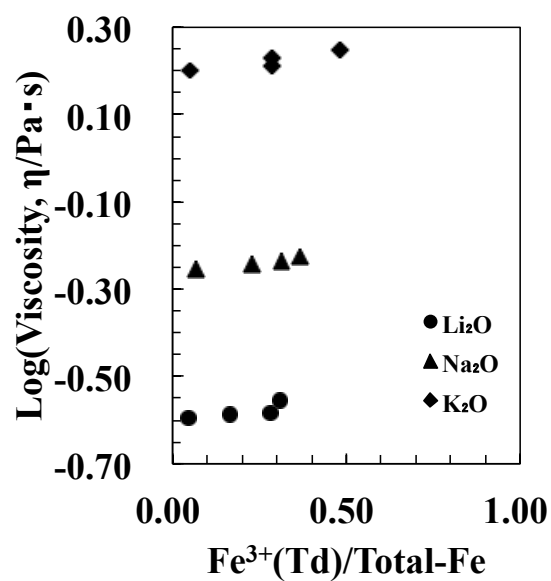


Fig.3-16 Effect of $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{total-Fe}$ on the viscosity of $30\text{R}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

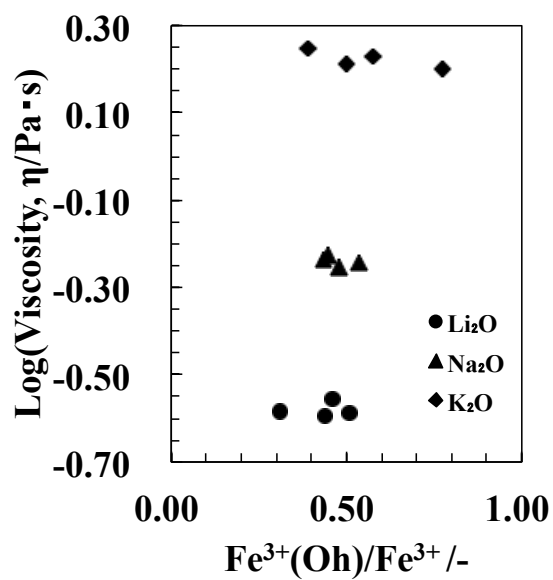


Fig.3-17 Effect of $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})/\text{Fe}^{3+}$ on the viscosity of $30\text{R}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

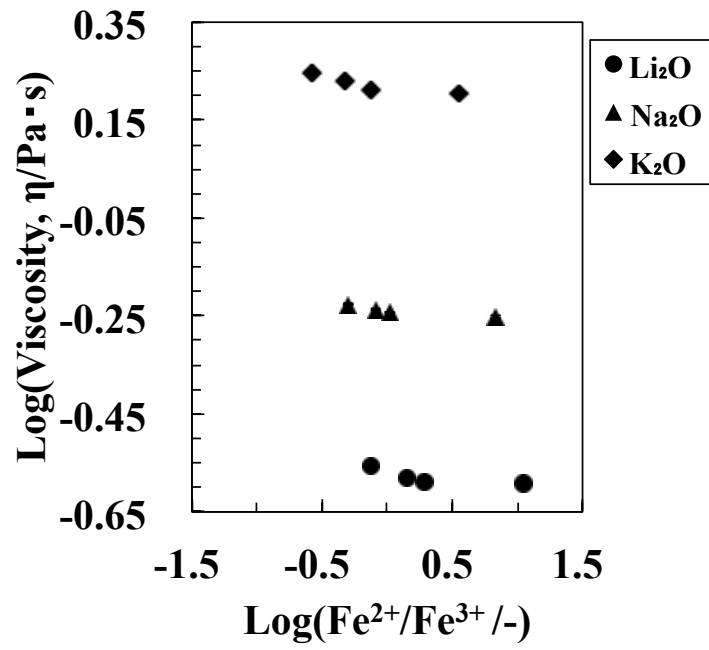


Fig.3-18 Effect of Fe²⁺/ Fe³⁺ ratio on the viscosity of 30R₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%) (R=Li,Na,K).

最後に、共存するアルカリイオンの影響を考察する。アルカリ金属の種類と粘度の関係については、アルカリ金属酸化物の陽イオン半径が大きいほど、粘度が高くなる傾向を示した。鉄シリケートスラグにおいては、アルカリイオンが変わると、同じ酸素分圧でも、試料中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Total-Fe}$ 比が異なるため、粘度へのアルカリイオンの影響と Fe^{2+} の影響を分離する必要がある。そこで、Fig.3-14 に示した酸素分圧の高い3点の $\text{Fe}^{2+}/\text{Total-Fe}$ 比の値を直線近似することで、すべて Fe^{3+} である場合の粘度を推測し、アルカリ金属毎に比較した結果を Fig.3-19 に示す。鉄を含まない場合とも比較するため、同じ $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比で、Fe を含まない $33.3\text{R}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ の文献値⁽³⁻⁹⁾ も示した。図より、 $30\text{R}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) および $33.3\text{R}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ とともに、アルカリ金属酸化物の陽イオン半径が大きくなるに連れ、粘度が大きくなることがわかった。

これは、アルカリ金属酸化物の電気陰性度が骨格に与える影響に起因している。Fig.3-15 に示した XPS のデータによると、BO が示す結合エネルギー (534eV) が、K を含む場合には、高エネルギー側へシフトしている。アルカリ金属イオンは Si-O-Si の結合を切断し、NBO を作り出すが、NBO とアルカリ金属イオンは電氣的に引き合う。その影響は Si-O 結合を通じて、架橋酸素と Si の結合にも及ぶと考えられる。そのため、陽イオン半径が大きく、電気陰性度の小さい K が NBO と電氣的中性を保持するため引き合っている場合は、Si-O の結合強度が強くなり、粘度が大きくなると考えられる。

また、Fig.3-19 から Fe_2O_3 の添加により、 $33.3\text{R}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2(\text{mol})$ の粘度が低下しているのが分かる。 Fe_2O_3 が存在する場合、アルカリ金属酸化物イオンの陽イオン半径が大きくなると、粘度の低下量が小さくなっている。粘度の低下

量に対する陽イオンの影響を定量化するために、 $33.3\text{R}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2(\text{mol})$ に対する $30\text{R}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)の相対粘度を算出した。

Fig.3-20 に相対粘度と陽イオン半径の関係を示す。アルカリ金属酸化物の陽イオン半径が大きくなるにつれて、相対粘度が大きくなることが分かった。これは、アルカリ陽イオンの半径が大きく、陽イオン-酸素間引力が小さい元素の方が、 O^{2-} を多く供給する。すなわち、(3-3)式に示した反応式中の O^{2-} が増加することにより、反応が右へ進むことで NWF として働く $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の割合が多くなるために、相対粘度が大きくなったと言える。

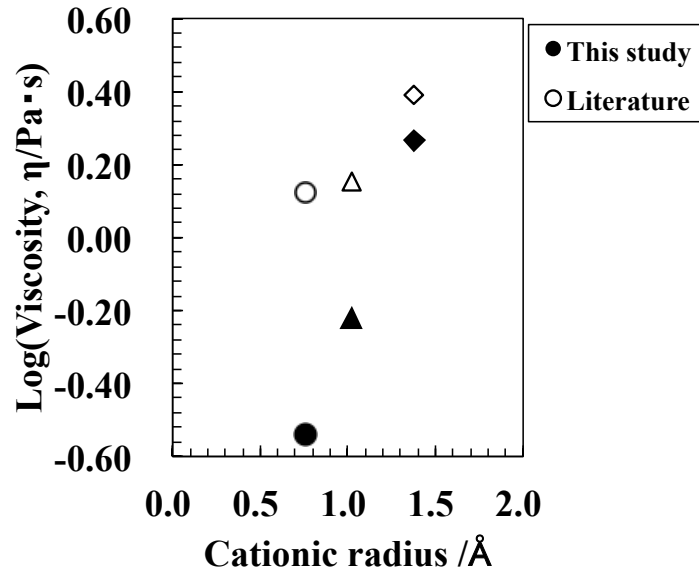


Fig. 3-19 Effect of cationic radius on the viscosity of $30\text{R}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) melt.

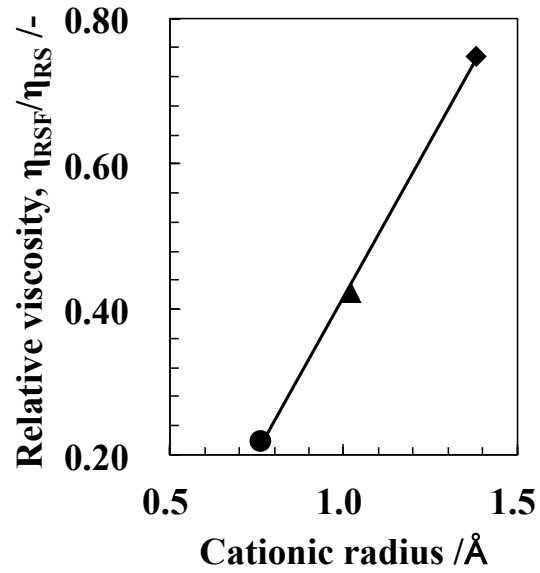


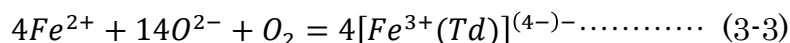
Fig. 3-20 Effect of cationic radius on relative viscosity.

3-4 結言

30R₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%)(R=Li,Na,K)融体の粘度測定を行い、同系ガラスをメスバウア分析により解析した結果、以下に示す知見を得た。

粘度測定の結果から、粘度は、アルカリ金属イオンのイオン半径が大きくなるにつれて増加することがわかった。粘度の変化を構造の変化から考察するため、鉄のメスバウア分析を行った。メスバウア分析の結果から、Fe²⁺割合は、酸素分圧が低いほど増加し、アルカリイオンのイオン半径が小さいほど増加することが明らかとなった。また、メスバウア分析で得られた I.S.及び Q.S.の変化から、Fe²⁺は周囲の対称性に強く影響を受けることから、自由イオンであり、Fe³⁺は配位構造を持つことを示した。

また、酸素分圧に対する Fe²⁺/Fe³⁺比の考察から、Fe²⁺は Fe³⁺(Td)と、以下の(3-3)式で表される平衡関係があることが明らかとなった。



Fe²⁺、Fe³⁺が粘度に与える影響について、Fe²⁺は、NWM として振る舞うことで、粘度を低下させること、Fe³⁺は配位数により振る舞いが異なり Fe³⁺(Td)は NWF として振る舞い、粘度を増加させるが、Fe³⁺(Oh)は NWM として振る舞い、粘度を低下させることを明らかにした。これにより、Fe³⁺(Td)が NWF として振る舞うことで、Fe³⁺(Td)周囲に電荷を補償するための陽イオンの存在が必要とされることが示唆された。

最後に、溶融体中の組成の影響について、異なるアルカリ金属を含む場合の粘度の比較を行い、粘度がアルカリ金属のイオン半径と良い比例関係にあることを示し、イオン半径が大きいほど、粘度が大きく、またアルカリ金属のイオン半径の小さいほど、Fe₂O₃が存在する場合の粘度変化が大きいことを示した。

参考文献

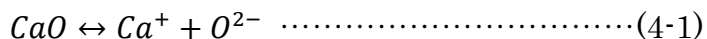
- 3-1 川戸喜実 他：“焼却灰のセメント固化試験 I: 模擬焼却灰の基本的固化特性”, JAEA-Technology 2010-013, (2010)
- 3-2 横川敏雄: “高温融体の化学”, アグネ技術センター, 東京, (1998)
- 3-3 Y.Waseda, J.M.Toguri: “The structure and properties of oxide melts”, world scientific pub.singapore, (1998)
- 3-4 山根正之, 安井至他: “ガラス工学ハンドブック”, 朝倉書店, 東京, (1999)
- 3-5 S.Sumita et al: Trans. Jpn. Inst. Met., vol.23, (1982), p.360
- 3-6 藤田英一: “メスバウア分光入門—その原理と応用”, アグネ技術センター 東京, (1999)
- 3-7 R.Bruckner, H.U.Chun, H.Goretzki: Glastechn vol.51, (1978), p.1
- 3-8 松本修治: 岡山大学博士論文, (1998)
- 3-9 Bockris, JO'M, Mackenzie.J.M, Kitchener. J.A: Trans Faraday soc, vol.57, (1955), p.1734

第4章 酸化鉄を含むアルカリ土類シリケート融体の粘度と構造

4-1 諸言

アルカリ土類金属元素は、廃棄物中に多く含まれるコンクリートの主成分が CaO であることもあり、熔融処理の対象とする場合、スラグ中には Ca が 60% 程度含まれる⁽⁴⁻¹⁾。また、放射性元素としては、核分裂生成物として生成率が高い Sr の混入や放射線の遮蔽能力が高く遮蔽材として用いられる Ba も混入が予想され、熔融処理における対象元素として考慮する必要がある。

アルカリ土類金属も、典型的な NWM と考えられており、工業原料として CaO が多く使用されることから、鉄鋼やガラスの製造現場においては、塩基度として CaO/SiO_2 を用いる場合も多い。これは、 CaO が NWM であり、 Si-O-Si 構造を切断し、粘度などのスラグ物性に与えると考えた場合に、物性の変化を良く説明できてきたことを示している。



式(4-1)の様に、アルカリ金属元素と同様に、アルカリ土類金属元素は、スラグ中で容易に O^{2-} を放出すると考えられている。このように、スラグ中におけるアルカリ土類金属は、スラグ中での反応及びスラグの物性を考える上で、重要なファクターである。

そこで、本章では、酸化鉄を含むアルカリ土類シリケート融体の粘度について、含まれるアルカリ金属種及び酸素分圧による変化を明らかにする。酸素分圧が粘度に与える影響を構造的に明らかにするため、メスバウア分析を行い、スラグ中での Fe の酸化還元反応に伴う構造変化について考察するとともに、アルカリ金属を含む場合との比較を行った。

4-2 実験方法

4-2-1 粘度の測定

4-2-1-1 試料の作製

粘度測定の対象の融体組成は、 $30\text{RO}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)(\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ とした。試料融体組成を Table 4-1 に示す。スラグの調整には SiO_2 , Fe_2O_3 の原料として酸化物を、アルカリ金属の原料は炭酸塩 (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) を用いた。いずれの試薬も特級を使用した。まず、試薬を所定の割合に秤量し、乳鉢を用いて十分に混合した。得られた混合粉末を Pt ルツボに入れ、電気抵抗炉を用いて 1873K の大気中で熔融した。一定時間保持後に、ルツボを取出し、流し出し急冷することでスラグ得た。この様に作製したスラグを粉砕し粘度測定用試料として用いた。

Table 4-1 Initial composition of RO-SiO₂-Fe₂O₃ slag (mol%)

	RO			SiO ₂	Fe ₂ O ₃
	CaO	SrO	BaO		
CaSF	30				
SrSF		30		60	10
BaSF			30		

4-2-1-2 測定手順

粘度測定は、Pt-20Rh をコンタクトマテリアルとした回転式粘度測定装置を用いて行った。装置の詳細は、第2章で示した通りである。

粘度測定用試料粉末を Pt-20Rh 製のルツボにに入れて炉内に設置し、3.1K/min の速度で 1773K まで昇温した。1773K で 120min. 保持することで融体の安定化を行った。融体に接しない状態でロッドを回転させた後、支持台をゆっくりと上昇させて、ロッドを融体表面に接触させた。ロッドの浸漬長さは、接触した位置から上昇させた支持台の高さで調整し、10.0mm とした。

粘度測定時の条件を Table 4-2 に示す。測定条件は、温度を 1773K で一定とし、粘度の測定を継続した状態で、大気、Ar-1%O₂, Ar, Ar-1%H₂ ガスを用いて酸素分圧を変化させることで、各雰囲気での粘度を測定した。各雰囲気での酸素分圧は、電気炉出口に設置した CaO 安定型 ZrO₂ プローブ酸素センサーを用いて測定した。雰囲気を切り替えた後、一定時間毎に、3回測定値を読み取った。3回の測定トルクの平均値をその酸素分圧での測定値とした。第2章で述べたように、この測定値をあらかじめ作成しておいた検量線の式に代入し、見かけの粘度を求めた。見かけの粘度に対して、ルツボ及びロッドの熱膨張の影響を補正することで、粘度の値を得た。この方法で測定した粘度の測定誤差は、±5%程度であった。

Table 4-2 Experimental conditions for viscosity measurement

Atmosphere	Air, Ar-1%O ₂ , Ar, Ar-1%H ₂
Temperature	1773K
Sample weight	50.0g
Contact Material	Pt-20Rh
Revolution speed	30rpm
Immersion depth	10.0mm
Distance between bob and crucible	10mm
	(bob: ϕ 15mm
	crucible: ϕ 35mmID)

4-2-2 メスバウア測定

4-2-2-1 試料の作製

本研究では、溶融体の構造を解析するための試料として、ガラス試料を用いた。構造解析用の試料は、粘度測定を行った条件と同じ条件(雰囲気、温度 1773K, 組成)で、4 時間溶融したスラグを、銅板上で急冷することで作製した。タングステンカーバイド製の乳鉢を用いて粉碎したガラス試料秤量し、試料袋の面積に対して、Fe 濃度が $11\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度になるように調整し封入したものを、メスバウア分析に用いた。

4-2-2-2 測定手順

メスバウア測定には、Pd に担持した ^{57}Co 線源を用いた。線源の移動速度は $-4.5\sim 4.5\text{mm}/\text{s}$ の範囲に設定した。放射線防護のために設置されている機器周囲の鉛遮蔽を取り除いた後、装置に試料をセットした。透過径は $\phi 12\text{mm}$ とした。装置に試料を設置した後に、 ^{57}Fe が放出する 14.4keV の γ 線が透過していること及び、 14.4keV 以外のエネルギーの γ 線の検出がないことを確認し、検出器の検出エネルギー幅の調整を行った。同時に、検出器の数え落とし時間が装置の設定範囲内であることを確認した。鉛遮蔽を行った後、計数値が約 30 万以上確保できるよう測定時間を調整し測定を行った。速度値に関しては、定期的に αFe 箔の測定を行い、得られたピークを αFe の速度値とすることで、試料の速度軸を校正した。

4-3 結果及び考察

4-3-1 粘度の酸素分圧依存性

Fig.4-1～Fig.4-3 に、1500℃における 30RO-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%)(R=Ca, Sr, Ba) 三元系スラグ融体の各酸素分圧制御雰囲気中における粘度の時間依存性を示す。粘度測定中は、大気雰囲気中で 2 時間、酸素分圧を下げた条件では、4 時間保持している。すべての組成及び雰囲気中で、時間経過とともに粘度は低下して、ほぼ一定になり、実験条件内で粘度値が安定した。組成によって違いがみられるものの、大気雰囲気では、概ね 40min.以内に、酸素分圧を下げて雰囲気を変化させた場合には、90min.程度、長くても 180min.で安定した。

Fig.4-4 に酸素分圧の対数に対する粘度を示す。粘度は安定後の粘度を用いて、対数で表した。いずれの組成においても、酸素分圧の低下に伴って、粘度の低下が見られた。組成中のアルカリ土類金属で比較すると、CaO の酸素分圧が最も低い点で、一部逆転したデータが得られているが、全体的にイオン半径が大きいほど、融体の粘度が高い傾向が見られた。

酸素分圧が粘度に与えるアルカリ土類金属の種類による効果を明らかにするために、最も酸素分圧の低い条件の粘度を基準した粘度 $\eta_{at\ Ar-1\%H_2}$ の変化率を粘度の対数の差として、以下の式により求めた。

$$\Delta \text{Log} \eta = \text{Log} \eta_i - \text{Log} \eta_{at\ Ar-1\%H_2} \cdots \cdots (4-2)$$

変化量と酸素分圧の関係を Fig.4-5 に示した。 η_i は各雰囲気での粘度値である。図より、含まれるアルカリ土類金属によって、酸素分圧が変化した際の粘度の変化度合いが異なることが分かった。

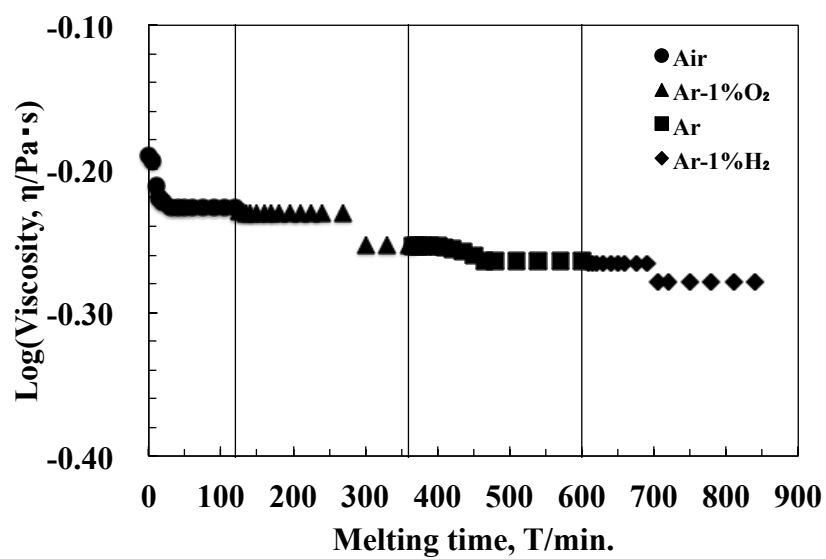


Fig.4-1 Effect of melting time on the viscosity of 30CaO-60SiO₂-10Fe₂O₃ (mol%) melt.

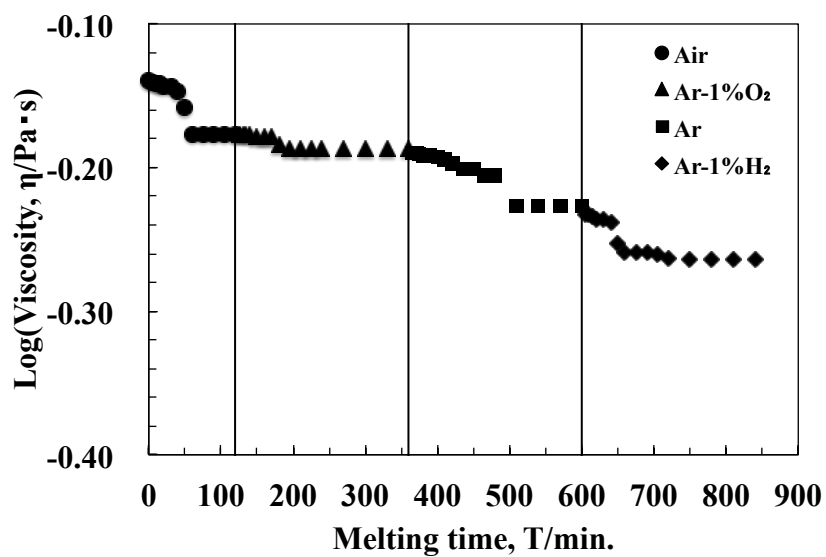


Fig.4-2 Effect of melting time on the viscosity of 30SrO-60SiO₂-10Fe₂O₃ (mol%) melt.

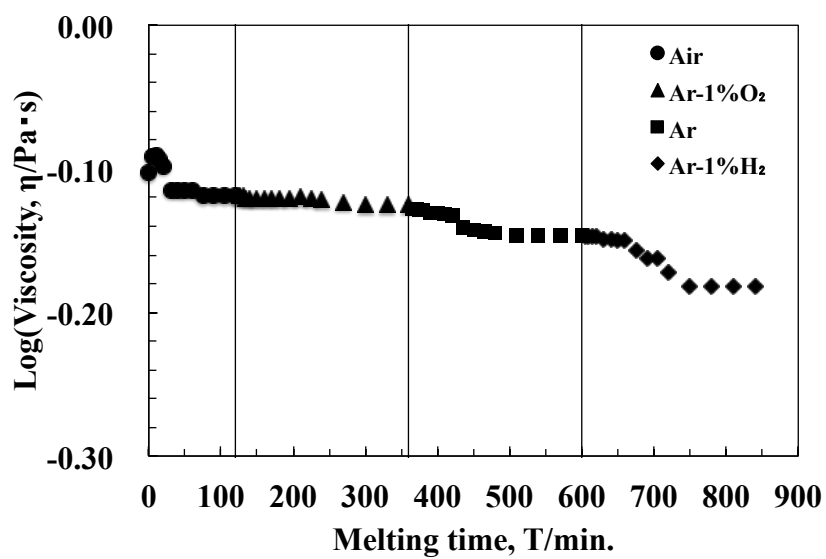


Fig.4-3 Effect of melting time on the viscosity of 30BaO-60SiO₂-10Fe₂O₃ (mol%) melt.

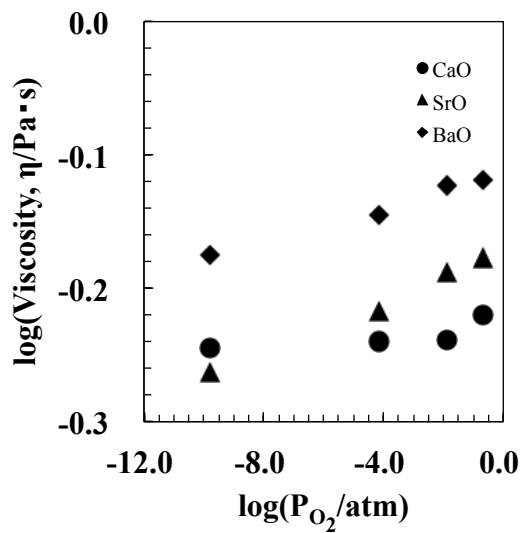


Fig.4-4 Dependence of partial oxygen pressure on viscosity of 30RO-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%) (R=Ca, Sr, Ba) melt.

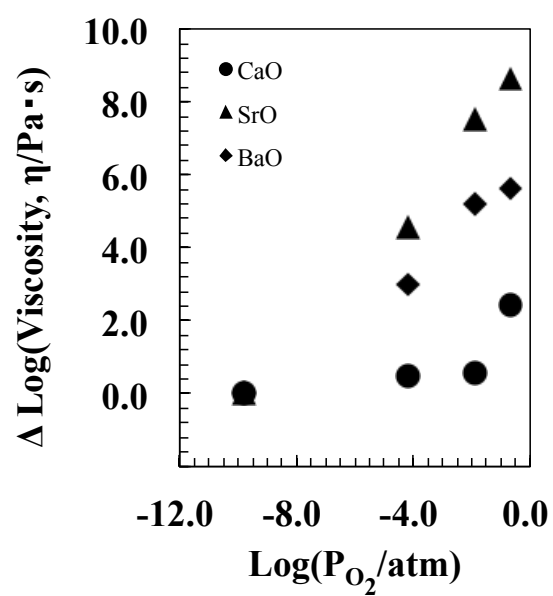


Fig.4-5 Partical oxygen pressure v.s. viscosity change ratio
on 30RO-60SiO₂-10Fe₂O₃ (mol%) (R=Ca, Sr, Ba) melt.

4-3-2 鉄イオンの構造

Fig.4-6～Fig.4-8 に $\pm 4.0\text{mm/s}$ で測定した $30\text{RO}\cdot 60\text{SiO}_2\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ガラスのメスバウアスペクトル及びその波形分離結果を示す. いずれのガラスのスペクトルも, -0.3mm/s , $+0.8\text{mm/s}$ 及び $+2.1\text{mm/s}$ 3 つのピークを持つスペクトルが観測された. 磁気分裂もみられないことから, 試料の結晶化も見られなかった. これらのピークを, 3 組 6 本のピークとして Lorentz 関数を用いて Fitting することにより, 波形分離を行った. ピークの高さから面積を求め, その面積比から Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の割合を算出した.

各々のアルカリ金属元素を含む系について, 酸素分圧の変化による $\text{Fe}^{2+}/\text{T}\cdot\text{Fe}$ 割合の変化及び $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Fe}^{3+}$ 割合の変化を Fig.4-9 に示した. 酸素分圧が低下するに伴って, Fe^{2+} の割合が増加することが分かる. また, 最も酸素分圧の低い Sr のデータを除いては, 共存元素のイオン半径が小さいほど, Fe^{2+} の割合が多い傾向がある. 一方で, 酸素分圧に対する $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Fe}^{3+}$ 割合の変化については, 酸素分圧に対して明確な傾向が見られなかった. 三章で示した様に, メスバウアによる $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ では, Fe^{2+} が少なめに評価される. このため, 化学分析を行って $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を算出した結果を Fig.4-10 に示す. 酸素分圧に対して, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の対数は良い直線性を示し, 酸素分圧が低下するに伴って Fe^{2+} の割合が増加することが確認された.

次に, Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ について, アイソマーシフト(I.S.)と四極分裂(Q.S.)の関係を調べた結果を Fig.4-11 に示す. Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ についていずれのデータも, I.S. の増加により, Q.S. の減少が見られた. このことより, 酸素分圧の変化及び, 共存元素の変化によって, 鉄の構造は大きな変化を受けず, 構造としては一定の構造を取っていることが分かった⁽⁴⁻²⁾.

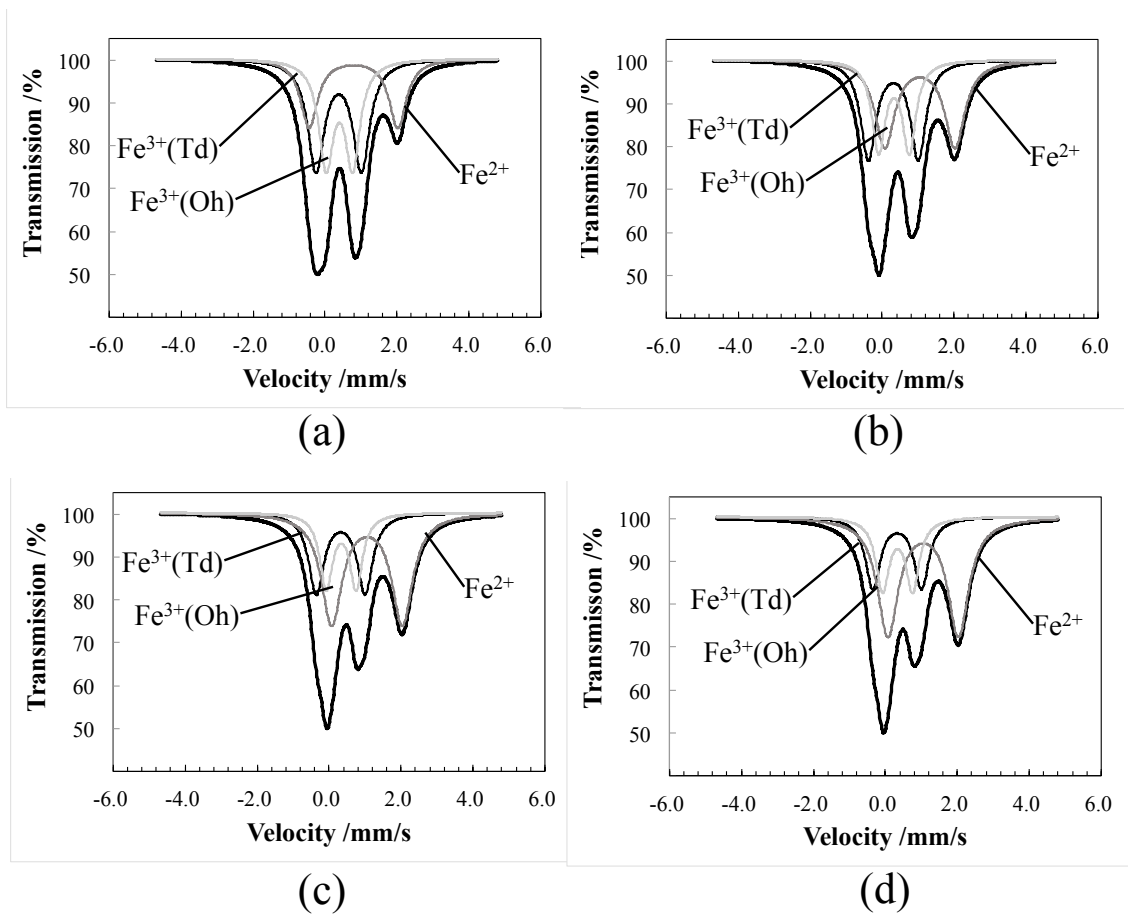


Fig.4-6 Fitting result for ^{57}Fe Mössbauer spectra of $30\text{CaO}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) glass which melted (a) at Air, (b) at $\text{Ar}+1\%\text{O}_2$, (c) at Ar, (d) at $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$.

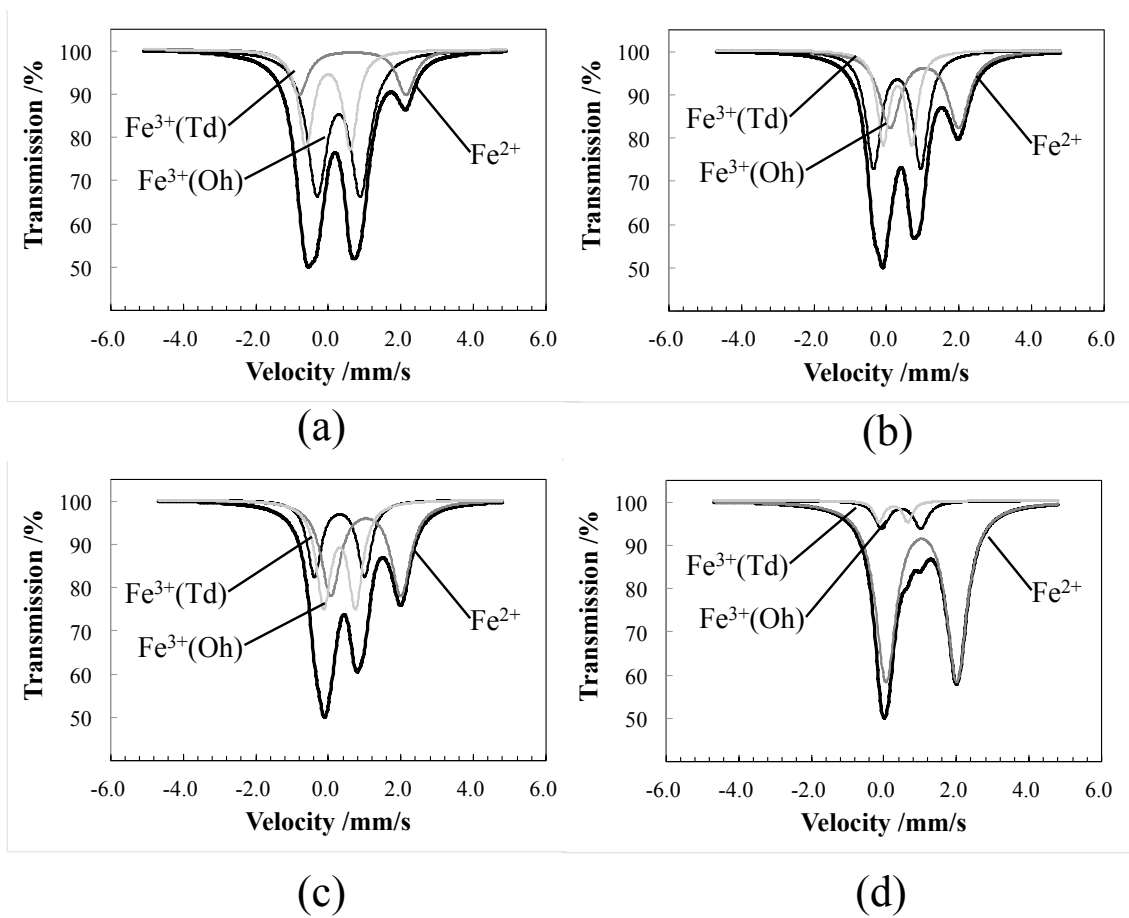


Fig.4-7 Fitting result for ^{57}Fe Mössbauer spectra of $30\text{SrO}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) glass which melted (a) at Air, (b) at $\text{Ar}+1\%\text{O}_2$, (c) at Ar, (d) at $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$.

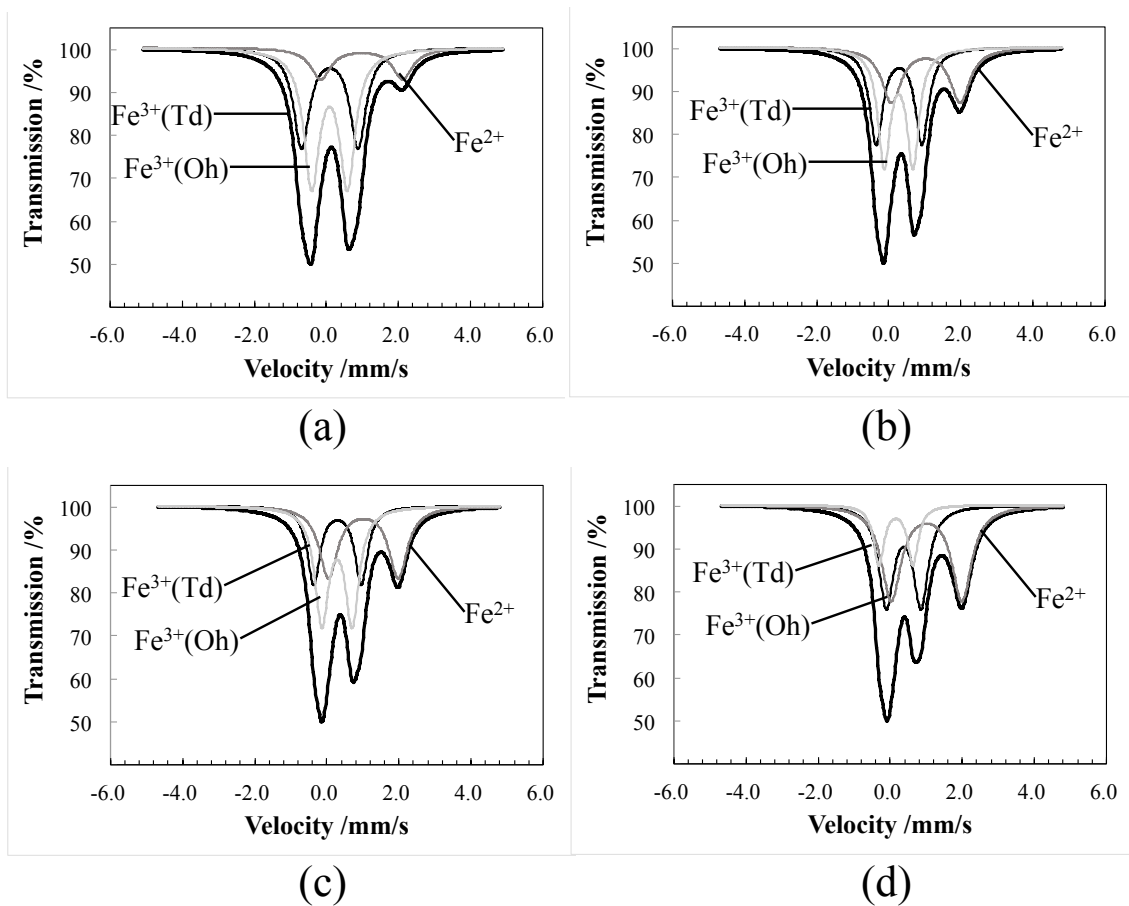


Fig.4-8 Fitting result for ^{57}Fe Mössbauer spectra of $30\text{BaO}\cdot 60\text{SiO}_2\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) glass which melted (a) at Air, (b) at $\text{Ar}+1\%\text{O}_2$, (c) at Ar, (d) at $\text{Ar}+1\%\text{H}_2$.

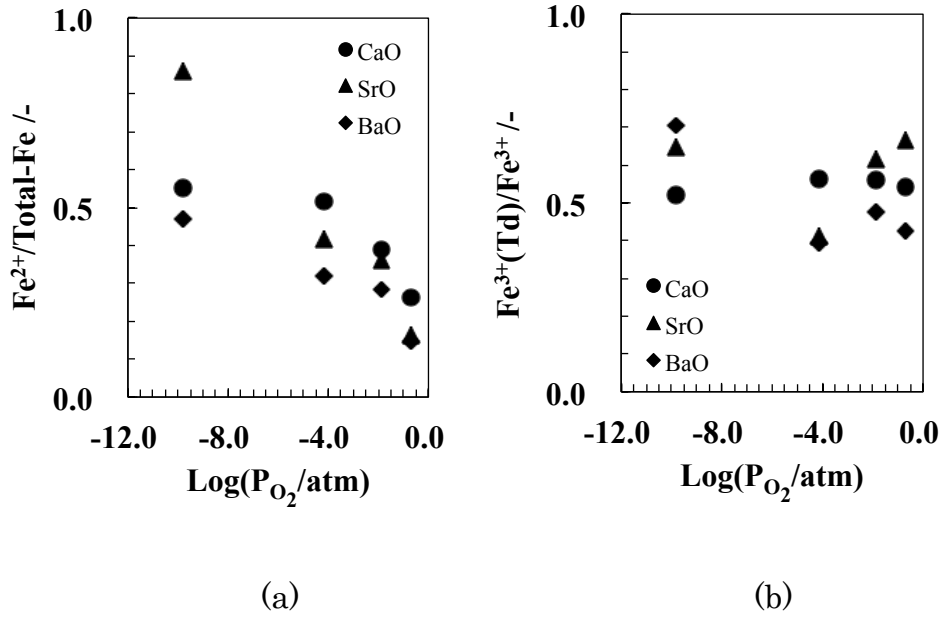


Fig.4-9 Effect of oxygen partial pressure on $\text{Fe}^{2+}/\text{Total-Fe}$ and ratio $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Fe}^{3+}$ ratio.

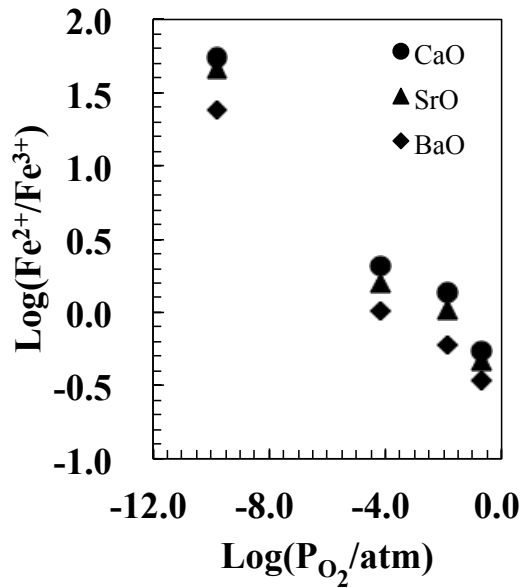


Fig.4-10 Effect of oxygen partial pressure on $\text{Log}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ ratio by chemical analysis.

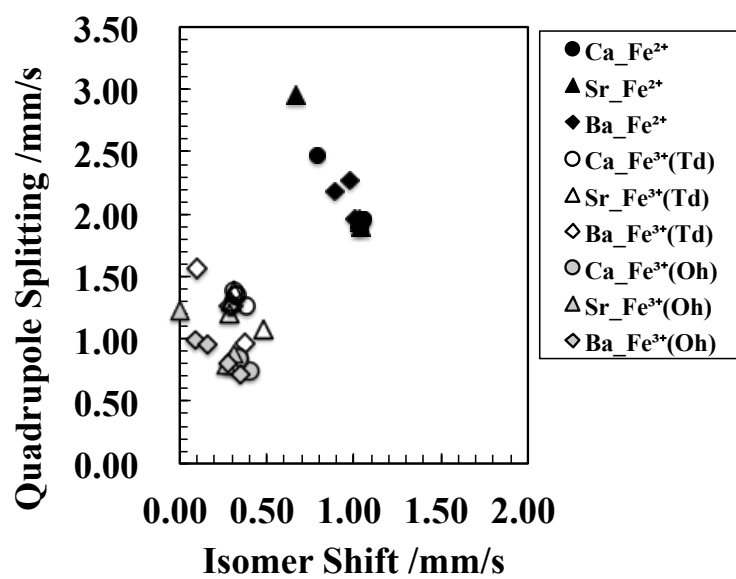
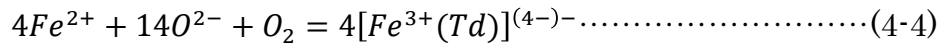
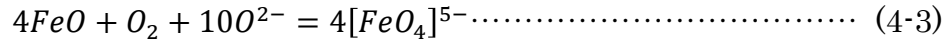


Fig.4-11 Relationship of isomer shift and quadrupole splitting on Fe²⁺, Fe³⁺(Td) and Fe³⁺(Oh).

次に、酸素分圧の低下に伴う、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間の平衡関係について以下に考察する。3章で明らかにしたように、アルカリ金属を含む融体中の鉄の酸化還元は、 Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 及び、 Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の間の平衡関係を考える必要がある。反応式及び酸素分圧依存性を以下に示す。

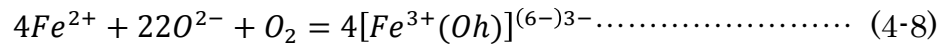
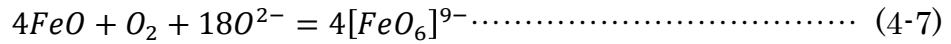
(i) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{Td})$



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{Td})]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{\frac{7}{2}}} \dots \dots \dots (4-5)$$

$$\log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}(\text{Td})]} \right\} = -\frac{7}{2} \log [\text{O}^{2-}] - \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} - \log K \dots (4-6)$$

(ii) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{\frac{11}{2}}} \dots \dots \dots (4-9)$$

$$\log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})]} \right\} = -\frac{11}{2} \log [\text{O}^{2-}] - \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} - \log K \dots (4-10)$$

Fig.4-12 に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の対数及び $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の対数について、酸素分圧との関係を示し、酸素分圧の係数である $-1/4$ のラインを同時に示した。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ のどちらも、ほぼ同様な傾きを示したが、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の方がより $-1/4$ のラインに近いことがわかった。また、イオン半径の小さい陽イオンの方が、切片が高く、 Fe^{2+} が多い傾向が見られた。これに

より、アルカリ土類金属を含むスラグ中においても、 Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の平衡関係が成立することが分かった。

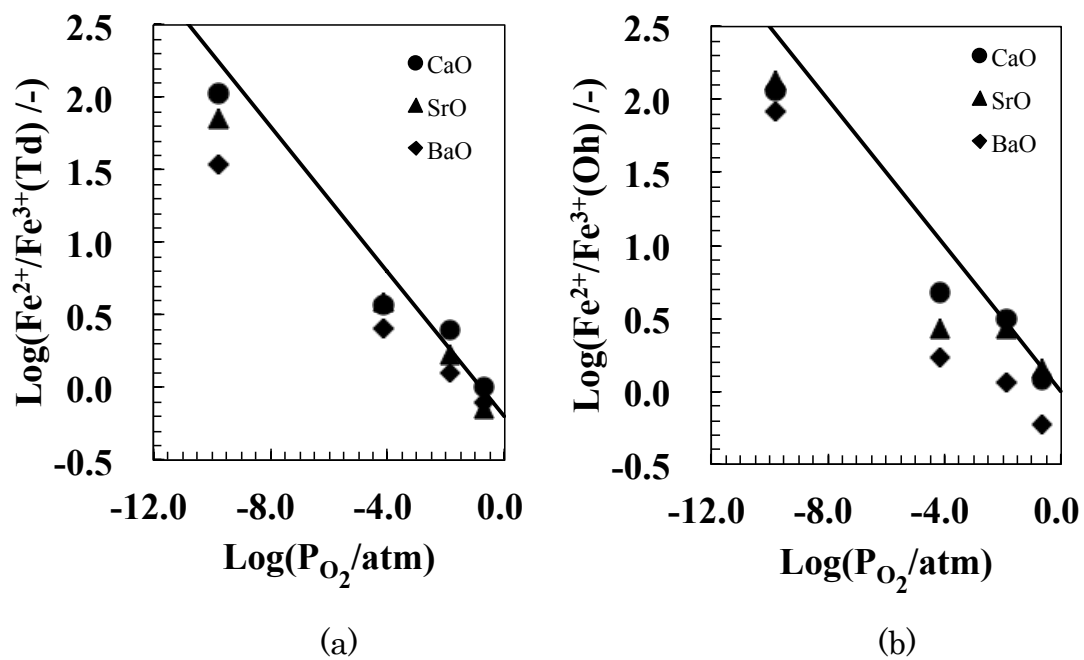


Fig.4-12 Effect of oxygen partial pressure on (a) $\text{Log}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td}))$, and (b) $\text{Log}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Oh}))$.

融体中の鉄イオンの構造変化が粘度に与える影響を明らかにするために、 Fe^{2+} 量と粘度の関係を Fig.4-13 に示す。いずれの組成においても、 Fe^{2+} が増加することで、粘度が低下した。これは、 Fe^{2+} が NWM としているためである⁽⁴⁻³⁾。

次に、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ および $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ 量と粘度の関係を Fig.4-14 および Fig.4-15 に示す。 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ は量が多くなるにつれて、粘度の上昇が見られた。このことから、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が網目構造の形成に寄与していると考えられる。 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ については、データにバラつきがみられるものの、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の量が増えることで、粘度が減少する傾向がみられた。このことより、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ は NWF であり、粘度を上昇させ、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ は NWM であり、粘度を下げると言える。

次に、アルカリ土類金属が粘度に与える影響について考察を行う。アルカリ土類金属が粘度に与える影響を明らかにするためには Fe^{2+} の量が一定である場合の骨格構造を比較する必要がある。このことから、 Fe^{2+} が 0.32～0.38 でほぼ一定とした試料を作製し、ラマン分光により骨格構造の比較を行った。

ラマン分光は、光の散乱時に発生する微弱な非弾性散乱（ラマン散乱）の波長を測定し、入射光に対してどの程度波長がシフトしているかにより、散乱体中の振動構造のエネルギーを検出する測定方法である⁽⁴⁻⁴⁾。ケイ酸塩ガラスにおいては、Si-O 伸縮振動を検出できることから、ガラス中の Si-O の結合状態、つまり酸素の架橋性を測定するのに利用されている⁽⁴⁻⁵⁾。ラマンスペクトルで見られるピークは、 n 個の架橋酸素を持つ SiO_4 四面体 Q_n に起因する。既往の研究から、各ピークはスラグ融体中の架橋酸素を n 個有する SiO_4 四面体 Q_n に起因する。850～870 cm^{-1} 付近のピークは Q_0 、900～920 cm^{-1} 付近のピークは Q_1 、950～970 cm^{-1} 付近のピークは Q_2 、1050～1100 cm^{-1} 付近のピークは Q_3 に、1065、1200 cm^{-1} 付近のピークは Q_4 に帰属することが知られている。^{(4-6),(4-7),(4-8)}。また、Fe で

は, 920cm^{-1} 付近のピークは $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ との報告⁽⁴⁻⁹⁾もある. 得られたスペクトルを各々の波数でピーク分離することで, ピーク面積から各ユニットの存在割合が定量化できる. Fig.4-16 に得られたラマンスペクトルを示す.

今回は, Fe と Si のピークが同じ領域にあること, 920cm^{-1} 付近のピークにシフトがみられていたことから, 1200 cm^{-1} 付近の Q_4 ピークに注目した. Fig.4-17 にピーク面積から求めた Q_4 割合を示した. イオン半径の増加とともに, Q_4 の増加が見られており, 重合度が増加していることを示している. この結果, スラグ中の SiO_4 の重合度が上昇し, 粘度が上昇したと言える.

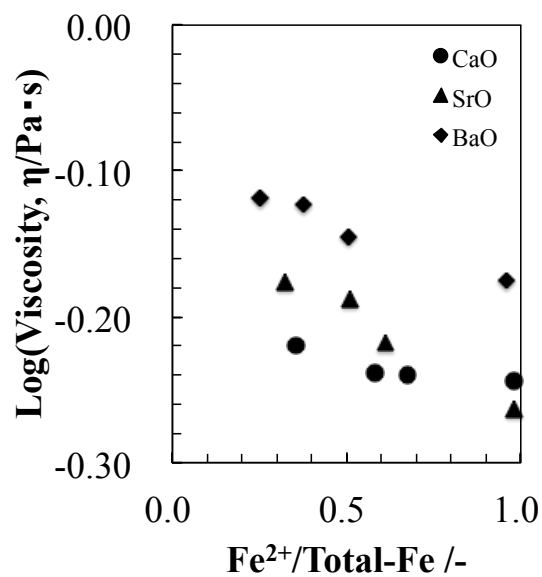


Fig.4-13 Effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{total-Fe}$ on the viscosity of $30\text{RO}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) (R=Ca, Sr, Ba) melt.

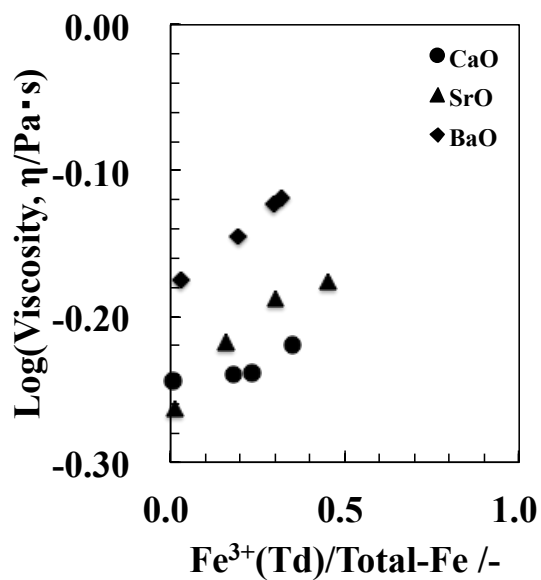


Fig.4-14 Effect of $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{total-Fe}$ on the viscosity of $30\text{RO}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) (R=Ca, Sr, Ba) melt.

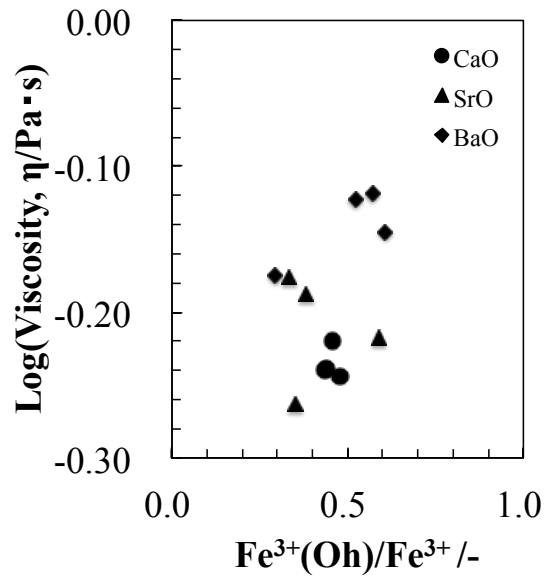


Fig.4-15 Effect of $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})/\text{Fe}^{3+}$ on the viscosity of $30\text{RO}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) (R = Ca, Sr, Ba)

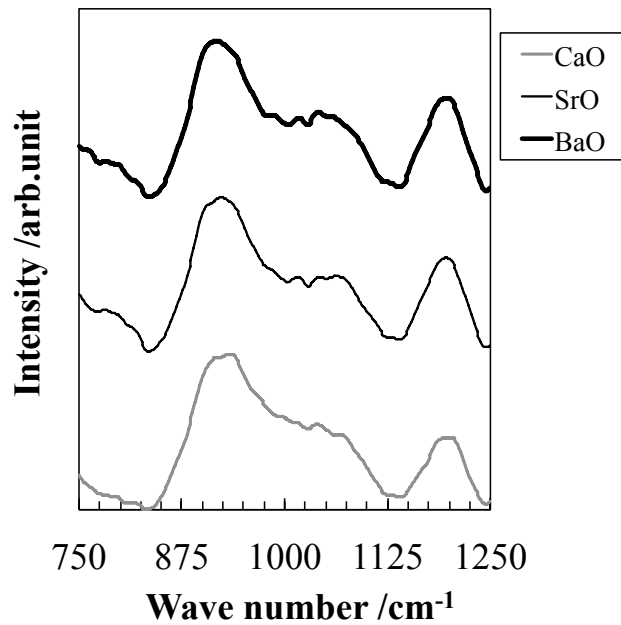


Fig.4-16 Raman spectra of $30\text{RO}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) (R = Ca, Sr, Ba) glass.

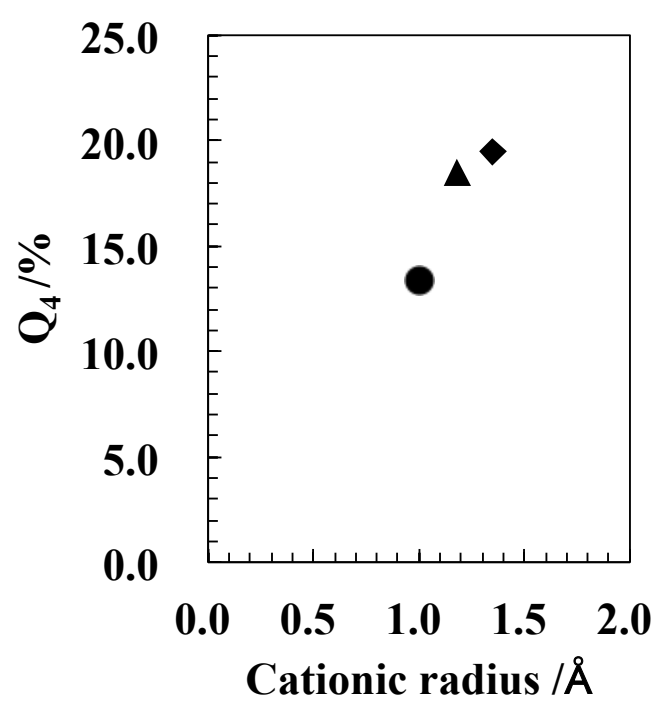


Fig.4-17 Effect of cationic radius on Q_4

これまでに得られた結果を基に、アルカリ金属とアルカリ土類金属の比較を行う。Fig4-18 に酸素分圧を変えた場合の粘度の変化を示す。すべての組成で、酸素分圧の低下とともに、粘度が低下している。スラグに含まれるアルカリ金属とアルカリ土類金属を添加した場合の粘度変化について、アルカリ土類金属を添加した系では $\text{Log } \eta$ が 0.2 程度の範囲で変動するのに対し、アルカリ金属を添加した系では変動幅が 0.8 と大きくなった。酸素分圧の変化による粘度変化は、いずれの組成においても $\text{Log } \eta$ で 0.1 程度の変化を示している。Fig.4-19 に、酸素分圧が最も低い時の粘度を基準にした場合の相対粘度の変化を示す。酸素分圧の変化に対する変化の仕方の幅は、アルカリ金属で 2～4%であるのに対し、アルカリ土類金属では 0.5～7.5%とアルカリ土類金属の方が大きいことが分かった。このことから、アルカリ金属を含むスラグの粘度変化は組成に敏感であり、雰囲気の影響は相対的に小さいが、アルカリ土類金属を含むスラグの粘度変化は、組成変化と同程度に雰囲気の影響を受けると言える。

Fig.4-20 に Fe^{2+} 割合及び $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 割合の酸素分圧に対する変化を示す。いずれの組成においても、酸素分圧の低下とともに Fe^{2+} は直線的に増加した。共存するアルカリ金属、アルカリ土類金属の種類によって、同じ酸素分圧における Fe^{2+} 割合が変化している。アルカリ金属を含む場合もアルカリ土類金属を含む場合も、イオン半径が小さい元素を含む場合に Fe^{2+} 割合が多くなる傾向が見られた。 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 割合の酸素分圧に対する変化では、いずれの組成においても、酸素分圧の低下とともに、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が低下した。Fig.4-21 にメスバウア分析で得られた I.S.と Q.S.の関係について示した。 Fe^{2+} の I.S.と Q.S.の相関について、アルカリ金属を含む場合もアルカリ土類金属を含む場合も同様に、I.S.の低下に伴って、Q.S.が増加するという同様の傾向が見られている。しかしながら、

Fe^{3+} ではアルカリ金属を含む場合とアルカリ土類金属を含む場合で、違いが見られた。アルカリ土類金属を含むスラグでは $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ および $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ とともに、 Fe^{2+} と同様の I.S. の低下に伴って Q.S. が増加する傾向が見られているが、アルカリ金属を含むスラグでは、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ および $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ の I.S. と Q.S. に関する関係は一定の傾向を示さなかった。これは、アルカリ金属を含むスラグでは、 Fe^{3+} のエネルギー状態がアルカリ土類金属を含むスラグ中よりも複雑に変化することを示している。Q.S. の範囲は同程度であるから Fe^{3+} 周囲に配位する酸素の対称性の変化は同程度とすると、周囲の変化に対して、 Fe^{3+} のエネルギーが変化するのを妨げる陽イオンが存在することを示している。このことから、アルカリ金属を含むスラグ中では、 Fe^{3+} 周囲にアルカリ金属が存在し電荷を補償していると考えられる。

次に、Fe が粘度に与える影響について比較するため、Fig.4-22 に Fe^{2+} 量に対する粘度変化と、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 量に対する粘度変化を示す。3 章で述べたアルカリ金属を含むスラグの場合も、本章で述べたアルカリ土類金属を含むスラグの場合も、粘度は Fe^{2+} の増加に伴って減少し、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の増加に対して増加している。このことから、酸素分圧の変化が粘度に与える影響は、酸素分圧の変化により Fe の酸化還元平衡がシフトするために生じており、 Fe^{2+} は NWM として粘度を下げ、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ は NWF として粘度を上昇させると言える。共存のアルカリ金属及びアルカリ土類金属が異なる場合にも、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の平衡関係をずらすことで、粘度の変化に影響を及ぼしていることが分かった。

最後に、共存するアルカリ金属及びアルカリ土類金属が粘度に与える効果を明確にするため、Fig.4-23 に酸素分圧の高い 3 点の $\text{Fe}^{2+}/\text{Total-Fe}$ 比の値を直線近似して求めたすべて Fe^{3+} と想定した場合の粘度と、含まれるアルカリ金属

及びアルカリ土類金属のイオン半径の関係を示した^(4・10). その結果, Fe^{3+} と仮定した場合の粘度は, 共存するアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンのイオン半径と良い相関があり, アルカリ金属の場合とアルカリ土類金属の場合で異なる傾きの直線を取ることが分かった.

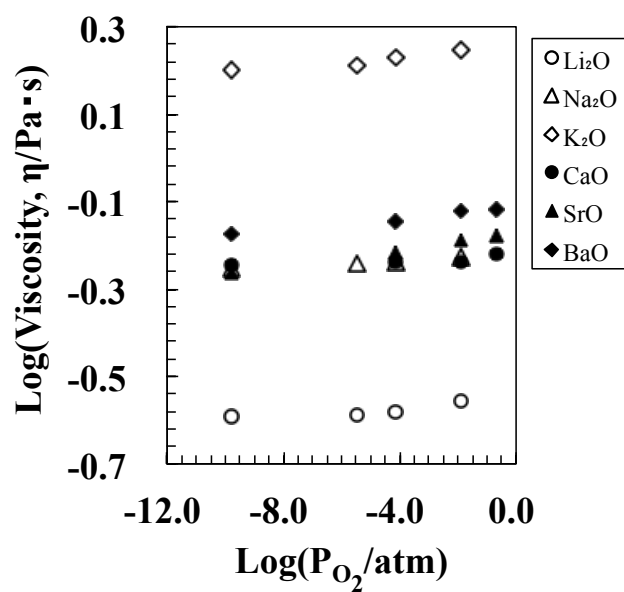


Fig.4-18 Dependence of partial oxygen pressure on viscosity of $30R_2O \cdot 60SiO_2 \cdot 10Fe_2O_3$ (mol%) ($R=Li, Na, K$) melt and $30RO \cdot 60SiO_2 \cdot 10Fe_2O_3$ (mol%) ($R=Ca, Sr, Ba$) melt.

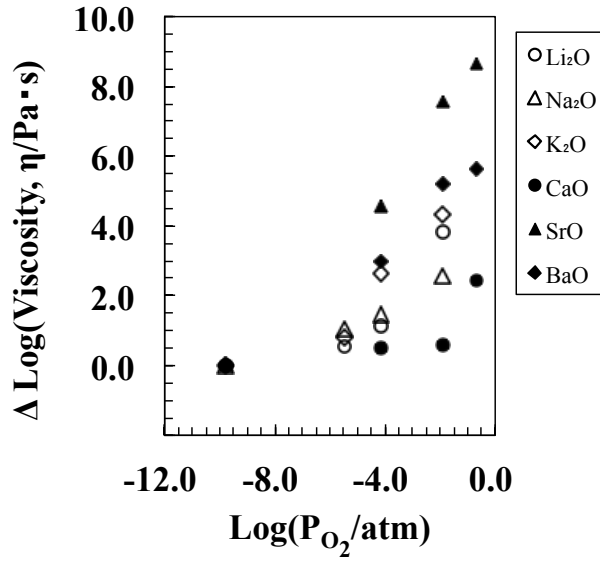


Fig.4-19 Partial oxygen pressure vs. viscosity change on $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%) ($R=Li, Na, K$) melt and $30RO-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%) ($R=Ca, Sr, Ba$) melt.

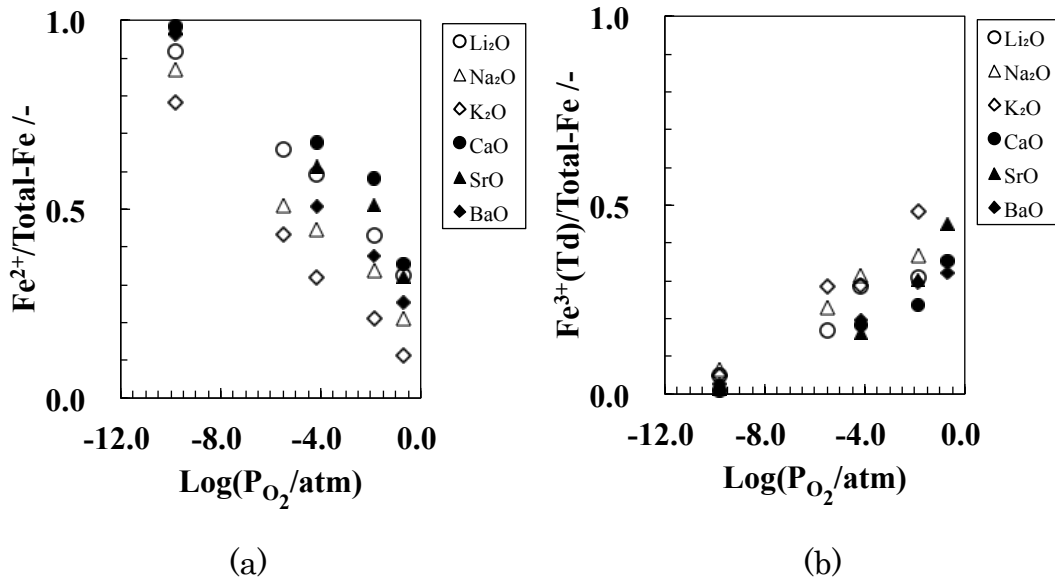


Fig.4-20 Effect of oxygen partial pressure on (a) $Fe^{2+}/Total-Fe$ ratio and (b) $Fe^{3+}(Td)/Total-Fe$ ratio of $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%)($R=Li, Na, K$) melt and $30RO-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%)($R=Ca, Sr, Ba$) melt.

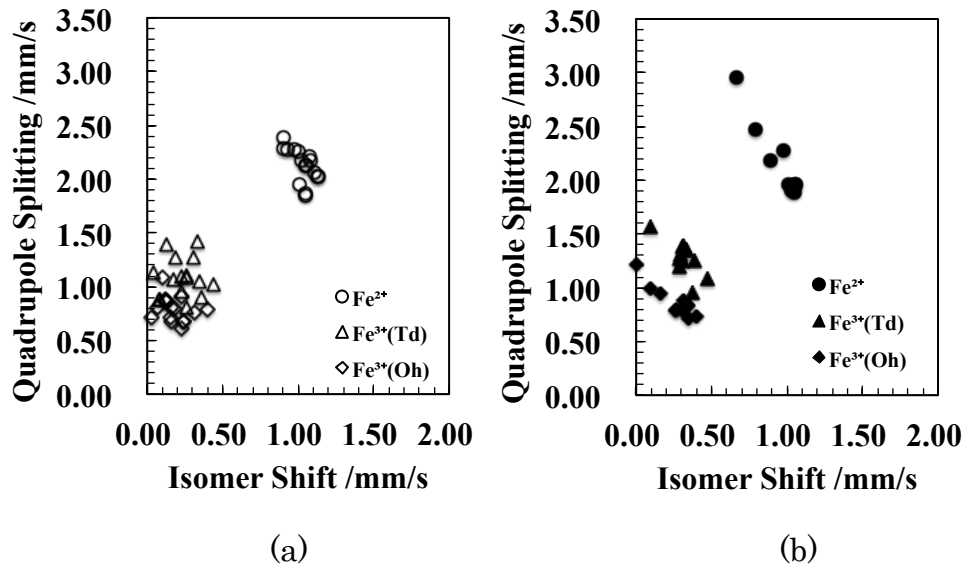


Fig.4-21 Comparison of a relationship between I.S. and Q.S. on Mössbauer analysis at (a) $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%)(R=Li, Na, K) melt and (b) $30RO-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%)(R=Ca, Sr, Ba) melt.

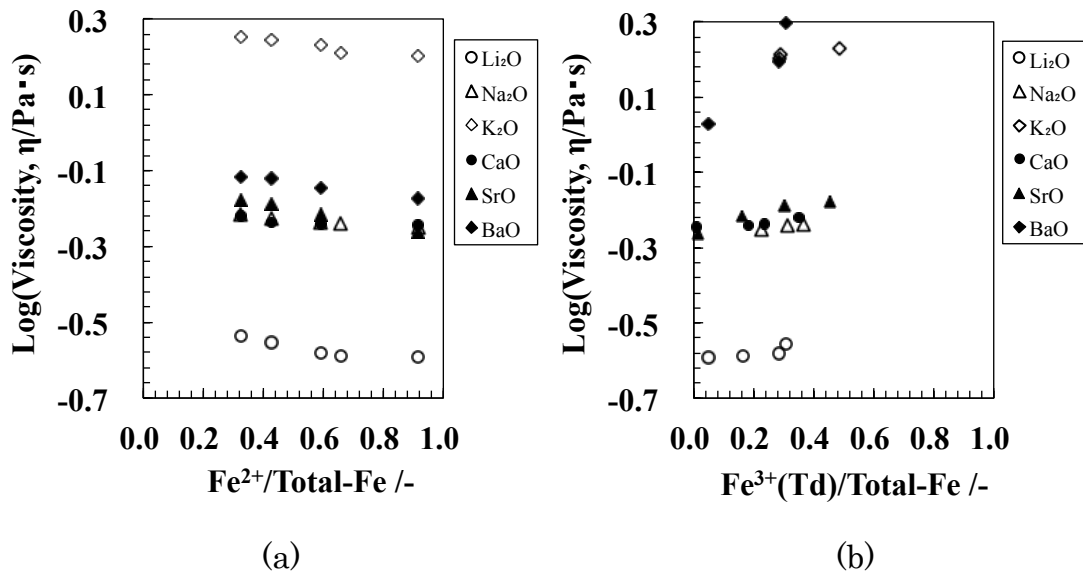


Fig.4-22 Comparison of a relationship between effect of $Fe^{2+}/total-Fe$ and $Fe^{3+}(Td)/total-Fe$ on the viscosity of (a) $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%) (R=Li, Na, K) melt and (b) $30RO-60SiO_2-10Fe_2O_3$ (mol%)(R=Ca, Sr, Ba) melt.

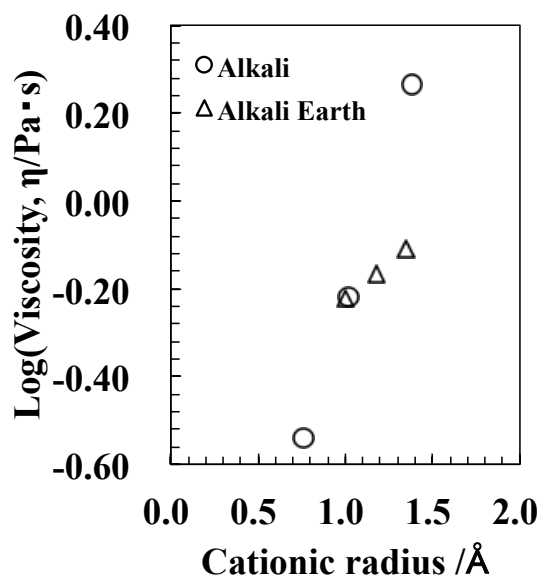


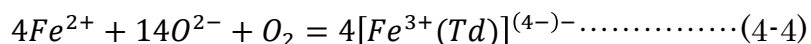
Fig.4-23 Effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{total-Fe}$ and $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{total-Fe}$ on the viscosity of $30\text{R}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)(\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K})$ melt and $30\text{RO}\cdot 60\text{SiO}_2\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)(\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ melt.

4-4 結言

30RO-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%)(R=Ca, Sr, Ba)融体の粘度測定を行い、同系ガラスをメスバウア分析により解析を行った。加えて、アルカリ金属の場合と比較を行った結果、以下に示す知見を得た。

30RO-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%)(R=Ca, Sr, Ba)融体の粘度特性として、粘度測定の結果、粘度は、アルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きくなるにつれて増加することがわかった。粘度の変化を構造の変化から考察するため、鉄のメスバウアを行った。メスバウア分析の結果から、Fe²⁺割合は、酸素分圧が低いほど増加し、アルカリイオンのイオン半径が小さいほど増加することが明らかとなった。また、メスバウア分析で得られた I.S.及び Q.S.の変化から、Fe²⁺は、周囲の対称性に強く影響を受けることから、自由イオンであり、Fe³⁺は配位構造を持つことを示した。

また、酸素分圧に対する Fe²⁺/Fe³⁺比の考察から、Fe²⁺は Fe³⁺(Td)と、以下の(4-4)式で表される平衡関係があることを示した。



Fe²⁺、Fe³⁺が粘度に与える影響について、Fe²⁺は、NWM として振る舞うことで、粘度を低下させること、Fe³⁺は配位数により振る舞いが異なり Fe³⁺(Td)は NWF として振る舞い、粘度を増加させるが、Fe³⁺(Oh)は NWM として振る舞い、粘度を低下させることを明らかにした。これにより、Fe³⁺(Td)が NWF として振る舞うことで、Fe³⁺(Td)周囲に電荷を補償するための陽イオンの存在が必要とされることが示唆された。

また、熔融体中の組成の影響について、異なるアルカリ金属を含む場合の粘度の比較を行い、粘度がアルカリ金属のイオン半径と良い比例関係にあること

を示し、イオン半径が大きいほど、粘度が大きく、またアルカリ金属のイオン半径の小さいほど、 Fe_2O_3 が存在する場合の粘度変化が大きいことを示した。

最後に、アルカリ金属を含む場合との比較から比較を行った結果、アルカリ金属を含むスラグの粘度変化は組成に敏感であり、雰囲気の影響は相対的に小さいが、アルカリ土類金属を含むスラグの粘度変化は、組成変化と同程度に雰囲気の影響を受けることを示した。また、鉄の周囲構造について、アルカリ金属では、 Fe^{3+} の周囲に、周囲の変化に対して、 Fe^{3+} のエネルギーが変化するのを妨げる陽イオンが存在することを示した。そして、共存するアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンのイオン半径と良い相関があり、アルカリ金属の場合とアルカリ土類金属の場合で異なる傾きの直線を取ることを明らかにした。

参考文献

- 4-1 笠井芳夫: “コンクリート総覧”, 技術書院, 東京, (1998)
- 4-2 佐野博敏: “メスバウアー分光学”, 学会出版センター, 東京, (1996)
- 4-3 D.B.Dingwell: *American Mineralogist*, vol.76, (1991), p.1560
- 4-4 浜口宏夫, 平川暁子: 日本分光学会測定法シリーズ 17 “ラマン分光法”, 学会出版センター, 東京, (1988)
- 4-5 B.O.Mysen, D.V.Virgo, C.M.Scarr: *Am.Mineral.* vol.67, (1982), p.686
- 4-6 岩本信也, 梅咲紀正, 土肥健二: 日本金属学会誌 vol.47, (1983), p.382
- 4-7 T.Furukawa, Karen.E.Fox, W.B.White: *J. Chem.Phys.*, vol.75, (1981), p.3226
- 4-8 W.L.Konijnendijk, J.M.Stevel: *J.Non-cryst.solids* vol.21, (1976), p.447
- 4-9 B.O.Mysen and D.V.Virgo: *Am.Mineral.*, vol.70, (1985), p.487
- 4-10 R.D.Shannon: *Acta cryst.* vol.32, (1976), p751

第5章 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-(Al}_2\text{O}_3,\text{TiO}_2)$ 系融体の粘度と構造

5-1 諸言

原子力関連施設から発生する放射性廃棄物の処理処分を検討する上で、Csは重要な元素である。Cs-137は半減期30.1年で β 崩壊し、Ba-137mとなり662keVの γ 線を放出する。半減期が30.1年と短めであることと、 γ 線のエネルギーが高いことから、被ばく源として注意が求められる。また、Csはアルカリ金属であることから水溶性の高い化合物が多いこと、さらに主要化合物の蒸気圧が低いという性質を持つことなどにより、埋設処分や加熱処理時に問題となる。さらに、CsはUの核分裂に伴う核分裂生成物としての収率が大きいため、他の核分裂生成物の生成度合いの指標として用いられる。このような性質から、Csは放射性廃棄物や福島第一原子力発電所事故に伴う放射能汚染地域から発生する廃棄物を処理・処分する際に必ず問題とされる元素である。

しかしながら、地殻中のCs濃度は3ppm程度であり、あまり工業的に使用されている元素ではないため、埋設環境周辺の土壌との吸脱着や加熱処理時の揮発、あるいは設備へ与える影響など、Csに関する知見は非常に少ない。特に、飛灰中の元素濃度の推測、被ばく源となる設備の汚染の抑制、他の核分裂生成物濃度推定を可能にするための処理に伴う移行率の評価といった観点から、Csの揮発は重要な特性である。現在、福島を中心とした放射能汚染地域の環境回復を目的として、Csを含む放射性廃棄物の熔融処理に関する研究が進められている⁽⁵⁻¹⁾。

焼却灰、土壌、コンクリートなどの廃棄物に対して、熔融処理は有用な手段である。熔融処理はガラス固化やセメント固化とは異なり、廃棄物以外の材料を添加せず、廃棄物自身を熔融することから廃棄物量を増やすことがなく、溶

出性の低いスラグとして処分時の環境影響を低減できる．そのため，焼却灰などを対象に，広く使用されている廃棄物処理方法である．しかしながら，1500℃程度に加熱し，高温のスラグを扱うことから，潜在的にスラグの漏洩による火災や装置の不具合等による爆発などのリスクがある．安全に処理作業を行うためには，温度管理，助剤による組成管理および装置のメンテナンスを適切に行う必要がある．そのためには，スラグ粘度の組成，温度および雰囲気などによる変化の特性を把握する必要がある⁽⁵⁻²⁾．

3章で示したように，アルカリシリケート融体の粘度は Fig.5-1 に示すようにイオン半径と正の相関があり，イオン半径の大きいアルカリほど粘度が高いことを明らかにした．また，鉄が共存することで粘度は低下するが，粘度の低下率もイオン半径で整理することができることを示した．Fig.5-1 に示すように，得られた直線を一点鎖線で示している Cs のイオン半径 1.7Å まで外挿すると，酸化鉄を含む場合と含まない場合の粘度の値が逆転する可能性があることが分かる．また，鉄を含むアルカリシリケート融体及び，アルカリ土類シリケート融体では，中間酸化物である $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が NWF として振る舞う際に，電荷補償のためアルカリ金属を捕捉することも示した．

このことから，本章では， $30\text{Cs}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ について，粘度の測定及び構造の解析を行い，酸化鉄を含むアルカリシリケートの粘度とアルカリ金属元素の関係を Cs に拡張するとともに，Cs の揮発を制御する目的で第4元素として中間酸化物を添加した $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}\cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$ 系四元系スラグ融体について粘度測定を行い，電荷補償による Cs 捕捉効果を明らかにすることを試みた．

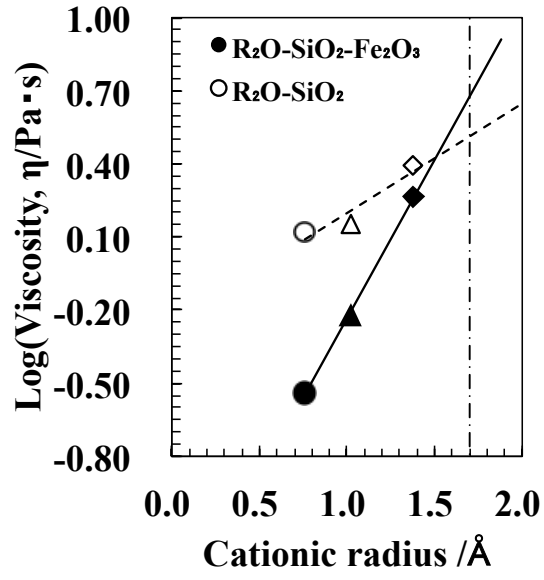


Fig.5-1 Effect of cationic radius on the viscosity of $30\text{R}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-10\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $33.3\text{R}_2\text{O}-66.6\text{SiO}_2$ (mol%) (R=Li,Na,K) melts.

5-2 実験方法

5-2-1 粘度の測定

5-2-1-1 試料の作製

粘度測定用のスラグの初期組成を Table 5-1 に示す。スラグの調整には、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 および TiO_2 には酸化物を、Cs には炭酸塩(Cs_2CO_3)を用いた。いずれも特級試薬を使用した。まず、試薬を所定の割合に秤量し、乳鉢を用いて十分に混合した。得られた混合粉末を Pt ルツボに入れ、電気抵抗炉を用いて 1873K の大気中で 30 分間熔融した後に、銅板上に流し出して急冷した。この様に作製したバルク体を粉砕したものを粘度測定用試料として用いた。

Table 5-1 Initial composition of $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-(Al}_2\text{O}_3\text{,TiO}_2\text{)}$ slag (mol%)

Sample	Cs_2O	SiO_2	$\text{FeO}_{1.5}$	$\text{AlO}_{1.5}$	TiO_2	$\text{Cs}_2\text{O/SiO}_2$
CsS	33.3	66.7				0.5
F10	30.0	60.0	10.0			0.5
A10	30.0	60.0		10.0		0.5
T10	30.0	60.0			10.0	0.5
F20	26.7	53.3	20.0			0.5
F10A10	26.7	53.3	10.0	10.0		0.5
F10T10	26.7	53.3	10.0		10.0	0.5

5-2-1-2 測定手順

粘度測定には、Pt-20Rh をコンタクトマテリアルとした大気雰囲気用の外筒回転式の粘度測定装置を用いた。粘度測定時の条件を Table 5-2 に、使用した装置の概略図を Fig.5-2 に示す。

粘度測定用試料粉末を Pt-20Rh 製のルツボに入れて炉内に設置した後、1873 Kまで昇温し、1873K で 90min.保持することで、融体の安定化を行った。ロッドの浸漬深さは、10.0mm とした。粘度測定は、降温過程において 25K の間隔で各設定温度に約 20min 保持した後、3 回行い、3 回の測定電位差の平均値をその温度の測定値とした。この電位差をあらかじめ作成しておいた検量線の式に代入して見掛けの粘度を求めた後、各温度における Pt-20Rh 製ルツボおよびロッドの熱膨張による影響を補正して粘度とした。その後、再び炉の温度を 1873K まで上昇させ、粘度測定後試料を銅板上に流し出し、急冷を行った。

Table 5-2 Experimental conditions for viscosity measurement

Atmosphere	Air
Temperature range	1673K~1873K (25K)
Sample weight	40g
Contact Material	Pt-20Rh
Revolution speed	60rpm
Immersion depth	10.0mm
Distance between bob and crucible	10mm
(bob:φ10mm, crucible: φ28mmID)	

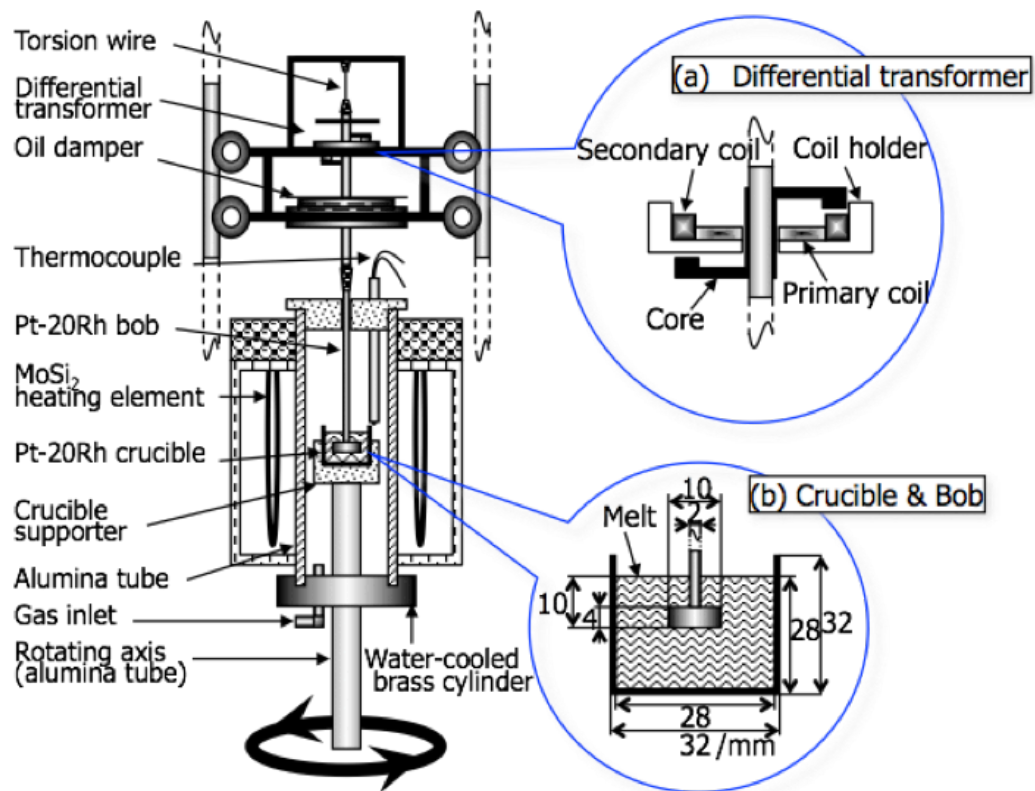


Fig.5-2 Schematic illustration of the apparatus for viscosity measurement.

(a) Detail of differential transformer for viscosity measurement.

(b) Dimension of the crucible and the bob for viscosity measurement.

5-2-2 メスバウア測定

5-2-2-1 試料の作製

本研究では、熔融体の構造を解析するための試料としてガラス試料を用いた。構造解析用の試料は、粘度測定を行った条件と同じ条件で、4時間熔融したスラグを、銅板上で急冷することによって作製した。タングステンカーバイド製の乳鉢を用いて粉碎したガラス試料秤量し、試料袋の面積に対して、Fe 濃度が $11\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度になるように調整し封入したものを、メスバウア分析に用いた。

5-2-2-2 測定手順

メスバウア測定には、Pd に担持した ^{57}Co 線源を用いた。線源の移動速度は、 $-4.5\sim 4.5\text{mm}/\text{s}$ の範囲に設定した。機器周囲の鉛遮蔽を取り除いた後、装置に試料をセットした。透過径は $\phi 12\text{mm}$ とした。装置に試料を設置した後に、 ^{57}Fe が放出する 14.4keV の γ 線が透過していること及び、 14.4keV 以外のエネルギーの γ 線の検出がないことを確認し、検出器の検出エネルギー幅の調整を行った。同時に、検出器の数え落とし時間が装置の設定範囲内であることを確認した。鉛遮蔽を行った後、計数値が約 30 万以上確保できるよう測定時間を調整し測定を行った。速度値に関しては、定期的に αFe 箔の測定を行い、得られたピークを αFe の速度値とすることで、試料の速度軸を校正した。

5-3 結果及び考察

5-3-1 SiO₂-Fe₂O₃-Cs₂O 三元系融体の粘度に及ぼす添加元素の影響

Fig.5-3にCsS, F10及びF20について粘度の温度依存性を示す. 温度の逆数に対して, 粘度の対数は良い直線関係を示した. これは, 粘度が式(5-1)に示すアレニウスタイプの温度依存性を示すことを表している.

$$\eta = A \exp \left(\frac{E_\eta}{RT} \right) \dots\dots\dots (5-1)$$

一般に, ガラス転移温度と比較して十分高い温度域における狭い温度範囲では, アレニウスタイプの温度依存性を示すことは知られており⁽⁵⁻³⁾, Cs₂O-SiO₂-Fe₂O₃においても同様の傾向が得られることが分かった. また, 粘度の1673K~1873Kでの変化幅はLog η で0.9程度であり, 酸素分圧を10⁰~10⁻¹²atmで変化させた場合の変化幅より若干大きい変化幅となった.

Fig.5-4に1773Kにおける粘度の鉄濃度に対する変化を示す. 図より, 鉄の含有量が増えるに従って, 粘度が上昇する傾向が見られた. これは, 3章及び4章で扱ったアルカリ金属及びアルカリ土類の場合と異なる傾向である. Fig5-1に示したR₂O-SiO₂粘度の対数及びR₂O-SiO₂-Fe₂O₃でFeを全てFe³⁺と仮定した場合の粘度の対数の図を, R=Csの場合を含めて拡張した図をFig5-5に示す. Cs₂O-SiO₂の粘度は, R₂O-SiO₂ (R=Li, Na, K)の粘度の対数から求めた近似直線上(点線)にあり, LiからCsについてR₂O-SiO₂の粘度の対数は, アルカリ金属イオンのイオン半径の増加に伴って, 増加することが分かった. 一方で, R₂O-SiO₂-Fe₂O₃でFeを全てFe³⁺と仮定した場合の粘度の対数に関して, RをCsとした場合の粘度の対数は, R₂O-SiO₂-Fe₂O₃ (R=Li, Na, K)の粘度から予測(一点鎖線)される値よりも小さい値となった. しかしながら, Csを含む4

つ($R=Li, Na, K, Cs$)のデータを用いた場合の粘度の対数とアルカリ金属イオンの半径の間の相関係数は $R^2=0.98$ であり、粘度の対数とアルカリ金属イオンの半径には高い正の相関(実線)が見られる。このことから、 $R_2O-SiO_2-Fe_2O_3$ の粘度の対数に関しても、アルカリ金属イオンのイオン半径の増加に伴って、増加すると言える。そして、 R_2O-SiO_2 の粘度の対数における近似直線と $R_2O-SiO_2-Fe_2O_3$ の粘度の対数における近似直線は、 Cs イオン半径である $1.7\text{\AA}$ よりも小さい半径で交差しており、 Li, Na, K を含むスラグでは、 Fe を含む 3 元系スラグの粘度は 2 元系スラグの粘度より低下するが、 Cs を含むスラグでは Fe を含む 3 元系スラグの粘度は 2 元系スラグの粘度よりも上昇することが分かった。

Cs 以外のアルカリ金属を含むスラグでは、 $Si-O-Si$ 結合をアルカリが切断することで、 Si の重合度が低下し粘度が低下する。3 章及び 4 章で示したように鉄を含む 3 元系スラグにおいては、 Fe^{2+} は NWM として振る舞うため、粘度が低下し、 $Fe^{3+}(Td)$ は NWF として振る舞うため粘度が上昇する。 $Fe^{3+}(Td)$ が NWF として振る舞う際の粘度上昇は、 NWF として重合度を上げる役割を果たすことの他に、 NWM であるアルカリ金属を電荷補償イオンとして捕捉するスカベンジャーとして働くことで、 NWM を減少させるために生じると考えられ、いずれも粘度の上昇に寄与しているものと推定される。すなわち、 $F10$ で Fe が存在するにも関わらず、 Cs_2O-SiO_2 と粘度が同程度であった理由として、 $F10$ では Si の重合度を下げる NWM である Cs^+ を $Fe^{3+}(Td)$ が電荷補償イオンとして捕捉することと $Fe^{3+}(Td)$ が Si と共重合したために生じる粘度の上昇と、 Fe^{2+} 及び $Fe^{3+}(Oh)$ が NWM として Si の重合度を下げることで生じる粘度の低下が同程度であったためと考えられる。 $F20$ では、 Fe の量が増加したため、 NWF で

ある $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の量も増加し、Si との共重合が増加したことで粘度が増加したと考えられる。

Fig.5-6 に、 $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ に Fe, Al, Ti を 5mol% 添加した場合と $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ に Fe, Al および Ti を 5mol% 添加した場合の 1773K における粘度を Fe, Al および Ti のイオン半径を横軸として示す。また、Fig.5-7 に、粘度の対数の差と Fe, Al および Ti のイオン半径の関係を示す。なお、粘度の対数の差は、 $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ に Fe, Al および Ti を 5mol% 添加した場合の粘度と $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ の粘度の差、および $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ に Fe, Al および Ti を 5mol% 添加した場合の粘度と $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粘度の差を示している。また、イオン半径は、R.D.Shannon が報告している 3 価 4 配位の値を用いている⁽⁵⁻⁴⁾。Fig.5-6 より、粘度はイオン半径と負の相関がみられ、イオン半径の小さい Al で置換した場合には粘度が高くなり、イオン半径が大きい Ti で置換した場合には粘度が低くなることが分かった。また、Fig.5-7 より、Fe が共存する場合と共存しない場合では、Fe が共存する場合に粘度が高くなっていることが分かった。

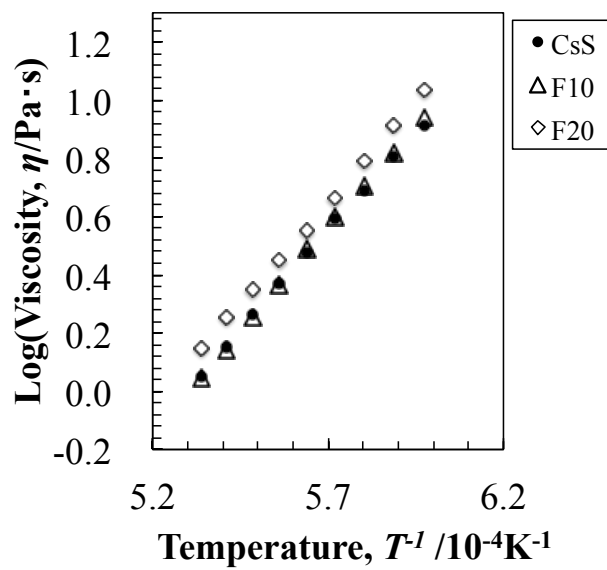


Fig.5-3 Temperature dependence of the viscosity for the $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ slag and $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ slag.

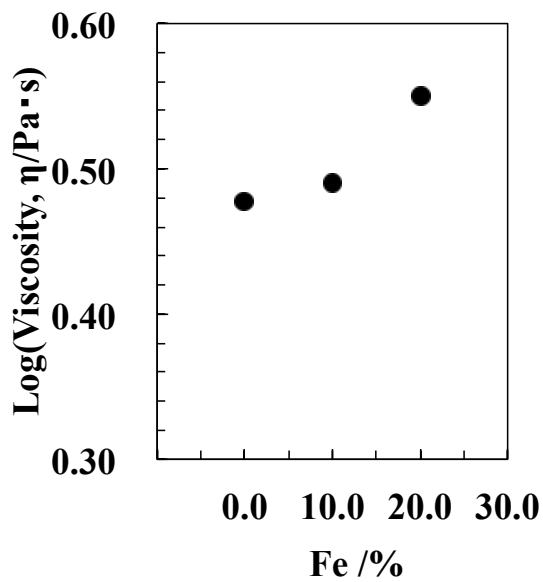


Fig.5-4 Effect of Fe concentration on viscosity.

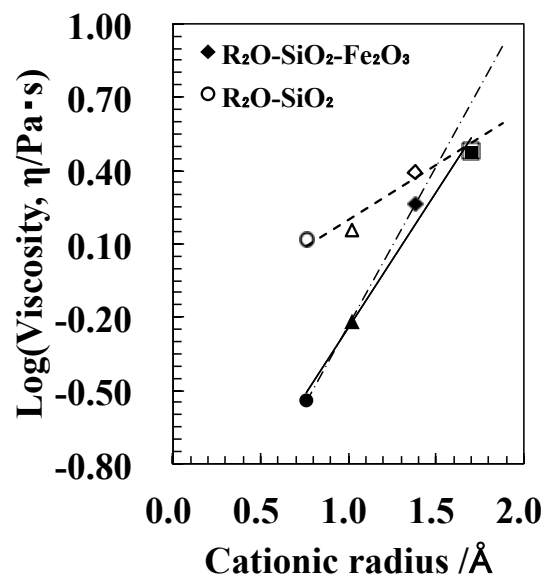


Fig.5-5 Effect of cationic radius on the viscosity of 30R₂O-60SiO₂-10Fe₂O₃(mol%) (R=Li, Na, K, Cs) melt and 33.3R₂O-66.6SiO₂ (mol%) (R=Li, Na, K, Cs) melt.

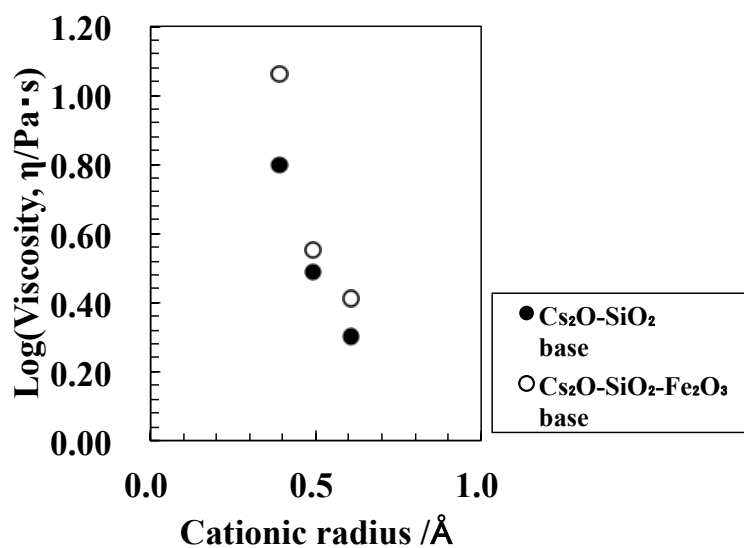


Fig.5-6 Effect of cationic radius on the viscosity of SiO₂-Fe₂O₃-Cs₂O-(Al₂O₃,TiO₂) melts.

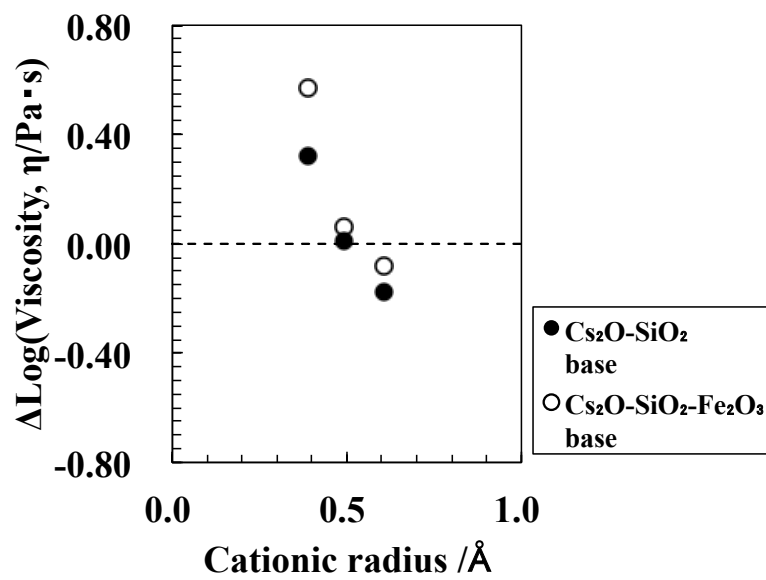


Fig.5-7 Difference of viscosity of SiO₂-Fe₂O₃-Cs₂O-(Al₂O₃,TiO₂) melts by adding intermediate oxide.

5-3-2 非架橋酸素濃度

Si の重合度が粘度に及ぼす影響を明らかにするためラマン分光分析を行い、Si の重合度を表す非架橋酸素(NBO)濃度を求めた。Fig.5-8 に $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ 及び $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Al, Fe, Ti}$) のラマンスペクトルを示す。

赤外吸収スペクトルの測定結果や電子顕微鏡による観察結果との比較^{(5-4),(5-5)}から、 $800\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 領域に現れるケイ酸塩ガラスの各ラマンピークは、Si-O 伸縮振動に帰属することが知られている⁽⁵⁻⁶⁾。各ピークは、スラグ中の BO を n 個有する SiO_4 四面体 Q_n に起因する。 $850\sim 870\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは Q_0 、 $900\sim 920\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは Q_1 、 $950\sim 970\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは Q_2 、 $1050\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは Q_3 に、 $1065, 1200\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは Q_4 に帰属することが知られており、それぞれのピーク面積から各 SiO_4 ユニットの存在割合を推定することが出来る。

Fig.5-8 より、 $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ のスペクトルと比較して、Fe を含むスラグでは、 920cm^{-1} 付近に、Ti を含むスラグでは 890cm^{-1} 付近に大きなピークが見られることが分かった。また、Fe および Ti を含むスラグの 1100cm^{-1} 付近のピークについても、 $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ のスペクトルと比較して高波数側へのシフトが見られた。Ti の 890cm^{-1} 付近のピークは、 Ti^{4+} の Ti-O 振動であり⁽⁵⁻⁷⁾、Fe の 920cm^{-1} 付近のピークは $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ ⁽⁵⁻⁸⁾ との報告がある。これらと SiO_4 四面体を表す $\text{Q}_0\sim\text{Q}_4$ のピークをガウス関数でフィッティングして求めたピーク面積を元に、Si 原子に対する NBO 割合である NBO/Si を求めた。

Fig.5-9 に $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-xFe}_2\text{O}_3$ の NBO/Si と粘度の対数の関係（左軸）及び NBO/Si と Fe 濃度の関係（右軸）を示す。図より、NBO/Si の増加に伴って、粘度は増加するが、NBO/Si は Fe 濃度が高いほど高いことが分かった。

アルカリシリケート中の NBO の平均値はアルカリ金属と Si の mol 比から計算できる⁽⁵⁻⁹⁾. 本研究における Fe を含まない場合には, $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5$ であるため, 理論上の NBO/Si は 1 となる. しかし, Fig.5-10 に示すように, $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ の NBO/Si は 1.3 であり, 理論値よりも NBO が多いことになる. これは, Cs が, 酸素イオンの半径と Cs のイオン半径を用いて計算すると空間的に 12 個配位することができる⁽⁵⁻¹⁰⁾ほど大きなイオン半径を持つことから, Cs が他のアルカリイオンの場合よりも, 多くの NBO に共有されることが可能であるためと考えられる. Fe を添加することで NBO が増える理由は, Cs^+ , Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ が NWM として存在することで, $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が電荷補償のために陽イオンを捕捉し減少する量を差し引いても, 結果的に NWM の量が増加したため, NBO/Si が増加したと考えられる. 粘度が NBO/Si の増加によって上昇している原因は, $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が NWF として振る舞うことで, NWF が Si と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の 2 種類存在し, 共重合することで, Si の重合度が下がっても, スラグ全体の重合度が上がったためと考えられる.

Fig.5-10 に, $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ に Fe, Al および Ti を 5mol% 添加した場合の NBO/Si と粘度の対数の関係を示す. 図中の点線及び一点鎖線は, ベースとなる $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ の粘度及び NBO/Si を示している. $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ に中間酸化物を添加した場合, イオン半径が大きいほど NBO/Si が多いことが分かった. $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ の NBO を基準に考えると, Al を添加した場合のみ, 一点鎖線の左側に位置しており, NBO が減少したことを示している. また, NBO/Si が多い場合に, 粘度が低いことも分かる. 中間酸化物を添加した際の NBO/Si の変化について考察する. Al^{3+} は, 酸素 4 配位構造 ($\text{Al}^{3+}(\text{Td})$) と酸素 6 配位構造 ($\text{Al}^{3+}(\text{Oh})$) を取ることができる. $\text{Al}^{3+}(\text{Td})$ は Si と置換する NWF であり, $\text{Al}^{3+}(\text{Oh})$ は NWM であ

る. Al の配位数は共存する NWF の影響を強く受けるとされ, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO}) < 1$ の範囲のアルミノシリケートにおいて, Al^{3+} は Si^{4+} よりも優先的に酸素 4 配位構造をとることが報告されている⁽⁵⁻¹¹⁾. 本研究でも $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cs}_2\text{O} < 1$ であるため Al^{3+} は AlO_4 構造となり, NWF として振る舞うと考えられる. 加えて, 電荷補償のため NWM である Cs^+ を捕捉し NWM を減少させたため, NBO/Si が減少したと考えられる. このため, NBO が減少し, 粘度が上昇したものと考えられる.

Fe を添加した場合は, 添加しない場合とほぼ同様の粘性であった. これは, Si の重合度を下げるために使用される Cs^+ を $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が電荷補償イオンとして捕捉すること及び $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が Si と共重合したために生じる粘度の上昇と, Fe^{2+} 及び $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ が NWM として Si の重合度を下げることで生じる粘度の低下が同程度であったためと考えられる.

Ti を添加した場合には, NBO/Si 及び粘度の低下がみられた. Ti は, Ti^{3+} と Ti^{4+} が存在し, Ti^{4+} は 4 配位と 6 配位をとると考えられている. ガラス中では Ti^{4+} の安定性が高いことが知られており, 本研究では大気雰囲気中で溶融しており, 酸素分圧が高い条件であるから酸化数の高い Ti^{4+} で存在していると考えられる⁽⁵⁻¹²⁾. また, Ti^{4+} は $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ スラグ中の電気伝導度の測定結果から, 固定化されている酸素 4 配位構造と移動可能な陽イオンである酸素 6 配位構造がある割合で存在していると考えられている. このことから, Ti を加えることで酸素 6 配位構造の Ti^{4+} イオンが存在し, NWM として振る舞うことで NBO/Si が低下したと考えられる. 結果として, 粘度も減少したと考えられる.

Fig.5-11 に, $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-5Fe}_2\text{O}_3$ に Fe, Al 及び Ti を 5mol% 添加した場合の NBO/Si と粘度の対数の関係を示した. 図中の点線及び一点鎖線は, ベースとなる $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-5Fe}_2\text{O}_3$ の粘度及び NBO/Si を示している. $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-5Fe}_2\text{O}_3$

に中間酸化物を添加した場合、イオン半径が大きいほど NBO/Si が少ないことが分かった。 $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ の NBO/Si を基準とすると、Fe, Al および Ti を添加したいずれの場合も一点鎖線の右側にあり、中間酸化物の添加により、NBO/Si が増加している。粘度は、NBO/Si が多い方が、高い傾向を示した。 $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ の場合と比較すると、イオン半径と NBO/Si の関係及び NBO/Si と粘度の関係ともに、逆の傾向を示した。これは、中間酸化物が鉄と共存する場合には、Si の重合度だけでなく、Fe(Td)が NWF として共重合することで粘度を増加させていることを示している。この場合の Ti と Al の役割について考察する。Ti については、ガラスの発色の研究において、Fe と Ti が共存する場合には、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ に起因する褐色の発色が強くなることが知られており、Ti-O-Fe によるものと考えられている⁽⁵⁻¹³⁾。このことから、 Ti^{4+} は $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と結合することで、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と Si の共重合を阻害したものと考えられる。結果として、Ti と Fe が共存すると、 Ti^{4+} の 6 配位が NWM として振る舞うため、NBO/Si は多少増加するものの、その増加は他の中間酸化物が共存する場合と比べて小さく、かつ、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と Si の共重合を阻害するために、粘度が低下すると考えられる。Al は共存する NWF の影響を強く受ける。Si と共存する場合には、Si と共重合してアルカリを優先的に捕捉し、 $\text{Al}^{3+}(\text{Td})$ として存在していた。しかしながら、Si, Fe という 2 つの NWF と共存することで、酸素 6 配位構造の Al^{3+} が増加したと考えられる。 Al^{3+} が NWM として振る舞うことで、Si の Si-O 構造は切られ、NBO/Si は増加する。加えて、スラグ中に NWM が増えたことで、Fe では、NWM である Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ が減少し、NWF である $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の割合が増加し、Si, Al との共重合が増えると考えられる。結果として、Fe と Al が共存することで、NWM が増え、Si の重合度が下がる(NBO/Si が増える)ものの、Si, $\text{Al}^{3+}(\text{Td})$, Fe^{3+}

(Td)という3種類の NWF が重合するため、粘度が上昇すると考えられる。以上のことから、 $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ に中間酸化物を添加した場合については、中間酸化物の3価4配位が粘度に関与しているため、Si の重合度のみを示す NBO/Si と粘度の関係が逆転したと考えられる。Ti が存在すると、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と結合することで、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と Si の共重合を阻害するため、粘度が下がり、Al が存在すると、6配位の Al^{3+} がNWMとして働き、NBO/Siを増やすものの、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$, $\text{Al}^{3+}(\text{Td})$, Si の3つの NWF が重合するため、粘度が上がると考えられる。

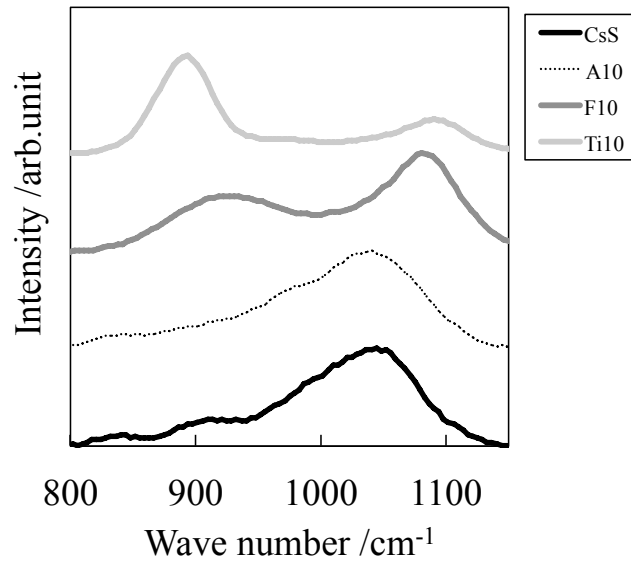


Fig.5-8 Raman spectra of CsS, F10, A10 and T10 quenched glasses.

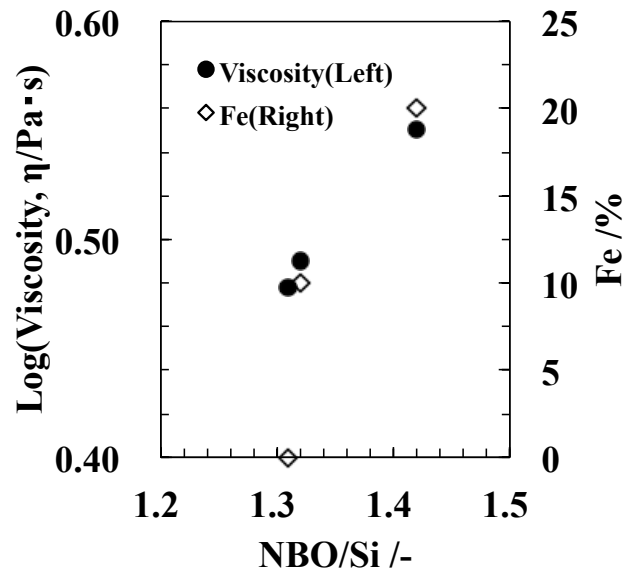


Fig.5-9 Relationship between NBO/Si and viscosity, and relationship between NBO/Si and Fe concentration.

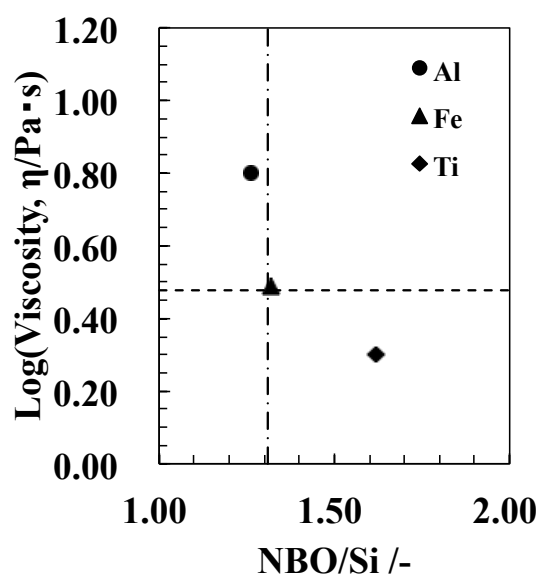


Fig.5-10 Effect of NBO/Si on viscosity of Cs₂O-SiO₂ melts added Al, Fe, Ti.

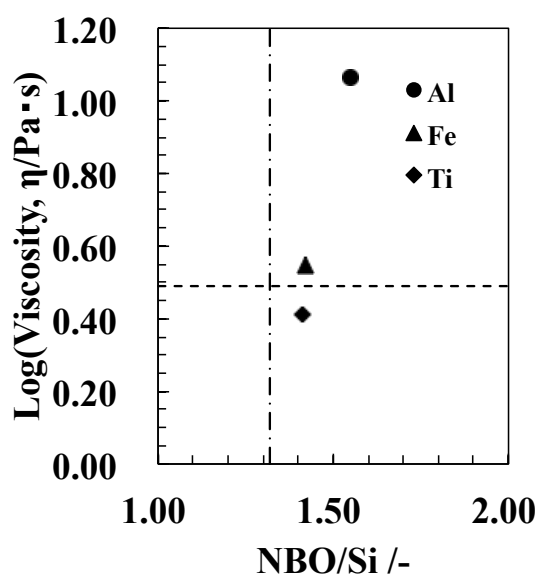


Fig.5-11 Effect of NBO/Si on viscosity of SiO₂-Fe₂O₃-Cs₂O-(Al₂O₃, TiO₂) melts.

5-3-3 鉄イオンの構造

$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-(Al}_2\text{O}_3,\text{TiO}_2)$ 系融体では、 NBO/Si が増加するにも関わらず、粘度が上昇することを示した。この原因として、中間酸化物の 3 価 4 配位の種が、NWF として Si と共重合することで、スラグ全体の重合度が増加しているためと考えられる。この際に、中間酸化物の組み合わせで Si と共重合する元素が異なり、Ti と Fe の共存及び Fe の系では、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が Si と共重合する。Ti は、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と Si の共重合を阻害する。Al と Fe の共存系では、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 、 $\text{Al}^{3+}(\text{Td})$ 及び Si が共重合するため、つまり、NWF として振る舞う元素の数が増えることで、粘度が上昇するが、6 配位の Al^{3+} が NWM となるため NBO/Si が増加する。これを確認するため、メスバウア測定を行い、Al が Fe と共存する場合の $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 濃度について比較を行った。メスバウア測定の結果を Table 5-3 に示す。Al を含むスラグでは、全鉄量に対する $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ は 56.64%であり、Fe のみを含む 3 元系では、28.41%であった。スラグの鉄の含有量が異なるため、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の Si に対する比を算出した。その結果、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ のスラグ全体に対する濃度は、ほぼ同じであることが分かった。このことから、Al が Fe と共存する場合に粘度が上昇するのは、主に $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 、 $\text{Al}^{3+}(\text{Td})$ 及び Si という NWF の種類の数が増えるためと言える。

Table 5-3 Concentration of Fe^{2+} and $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ on $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ melts.

スラグ	NWM		NWF	$\text{Fe}^{3+}(\text{Td})/\text{Si}$ [-]
	Fe^{2+} [%]	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ [%]	$\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ [%]	
$30\text{Cs}_2\text{O-60SiO}_2\text{-10Fe}_2\text{O}_3$	5.42	66.17	28.41	0.0474
$30\text{Cs}_2\text{O-60SiO}_2\text{-5Fe}_2\text{O}_3\text{-5Al}_2\text{O}_3$	15.03	28.33	56.64	0.0472

5-3-4 融体の構造と Cs イオンのトラップ効果

これまでに、中間酸化物を含む融体では、陽イオンの酸素 4 配位構造の電荷補償を行うため、Cs イオンが中間酸化物の周囲に捕捉されていることを示してきた。諸言でも述べたように、Cs は核分裂生成物の割合を示すために重要な指標である。そのため、Cs を揮発させずかつ粘度を低く保つことは廃棄物溶融処理の安全性を確保する上で重要である。このことから、得られた知見を元に、4 元系スラグにおける Cs の揮発量低減効果を確認した。Fig.5-12 に Fe/Si 比と Cs/Si 比の関係及び Fe/Si 比と中間酸化物(IM)の和/Si 比の関係を示す。他の元素と比較するため、 $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ の 3 元系の Fe/Si 比では、Fe 濃度を 1/2 とした。Fig.5-12(a)に示した点線は $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ における Cs/Si 比である。一点鎖線は、溶融前の組成の Fe/Si 比を示す。Fig.5-12(b)に示した一点鎖線及び二点鎖線は、溶融前の組成の Fe/Si 比及び IM の和/Si 比を示す。Fig.5-12(a)から、Fe, Al, Ti が含まれるいずれの場合においても、点線の上部に位置しており、Cs の揮発が抑制されている。中間酸化物の種類では、Al が最も揮発の抑制効果が高く、Fe, Ti では同程度であった。横軸の Fe/Si 比は、一点鎖線の左側に分布しており、Fe が初期組成とくらべて、減少していることを示している。また、Cs/Si 比は、Fe/Si 比が低い場合に低い傾向が見られた。また、Fig.5-12(b)の IM/Si 比と Fe/Si 比の関係から Ti, Al の IM/Si 比が二点鎖線の付近に分布しており、Fe/Si 比と合わせて考えると、Al, Fe, Ti の中では、Fe が揮発しやすいこと及び、Al, Ti が含まれる系では、Si が減少していることが分かる。

Fig.5-12(a)(b)を合わせて、融体の構造と中間酸化物が存在することによる Cs イオンのトラップ効果について考察する。Ti を含む場合には、Fe/Si の減少が大きいものの、IM/Si 比はほぼ減少していない。また、Fe/Si 比の減少は、Fe のみ

の系よりも大きい、Cs/Si 比はほぼ同様である。このことから、Cs を捕捉した $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と Ti が結合することで、融体中に残り、NWM である Fe 種と Si が主に揮発していると考えられる。Al を含む場合には、Cs/Si 比及び Fe/Si 比の減少が他の系に比べて抑制されている。このことは、Al を含むスラグでは、 $\text{Al}^{3+}(\text{Td})$ と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の 2 つの NWF が、電荷補償イオンを必要としており、 Cs^+ を他の系に比べてより多く捕捉し、揮発を抑制していると考えられる。Cs の揮発抑制という観点からは、Al が優れていると言える。

Fig.5-13 に、Cs/Si 比と粘度の関係を示す。点線は $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ における Cs/Si 比を示し、一点鎖線は $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ における粘度を示す。先に述べたように、Al, Fe, Ti のいずれの系でも、Cs/Si 比は点線よりも上に存在し、 $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ より Cs の揮発が抑制されていることが分かる。しかしながら、粘度については、Ti を含む場合のみ一点鎖線の左側にあり、 $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ における粘度よりも低くなることを示している。このことから、Ti と Fe が共存することで、Cs の揮発を抑えて粘度を下げるということが分かった。

以上のことから、中間酸化物を含む融体における Cs の揮発は、融体の構造と強く関係しており、融体構造に関する知見を蓄積し活用することで、廃棄物熔融処理の安全で効率的な運転に資することができると言える。

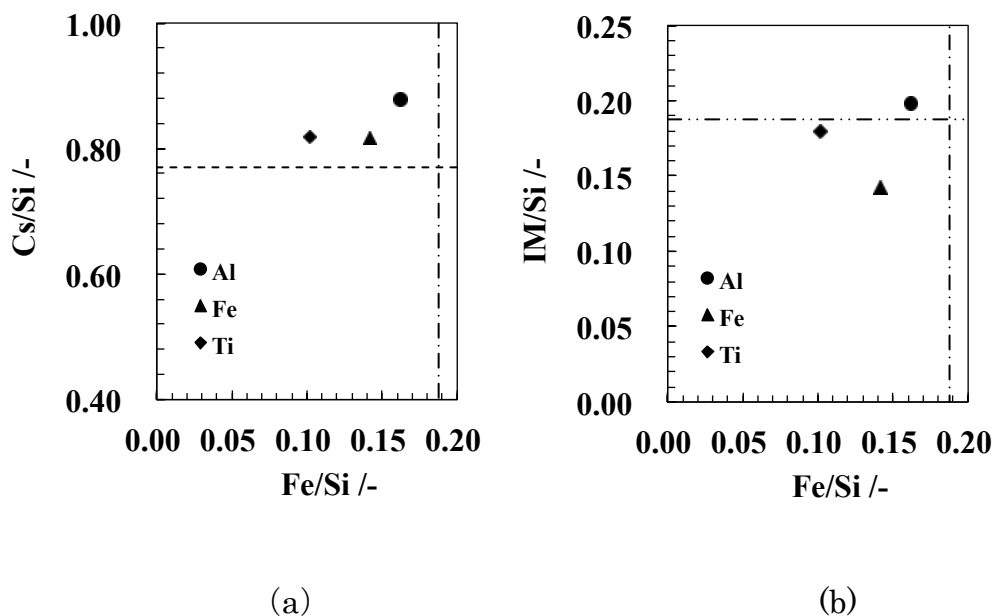


Fig.5-12 Effect of suppressing Cs volatilization by adding intermediate oxide (a) Relationship between Fe/Si and Cs/Si (b) Relationship between Fe/Si and Cs/Si.

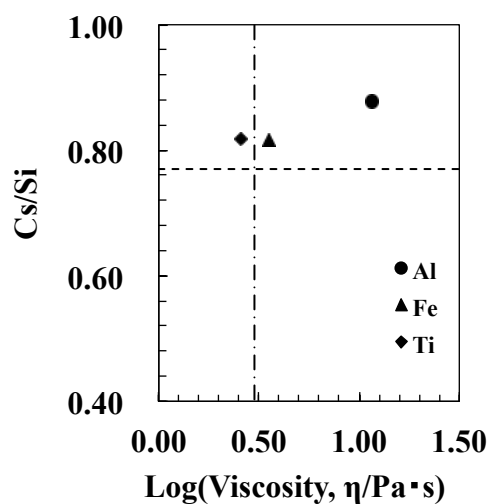


Fig.5-13 Relationship between viscosity of $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-(Al}_2\text{O}_3\text{,TiO}_2\text{)}$ melts and Cs/Si.

5-4 結言

$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-(Al}_2\text{O}_3,\text{TiO}_2)$ 融体の粘度測定を行い、同系ガラスを用いてメスバウア分析及びラマン分析による解析を行った結果、以下に示す知見を得た。

粘度測定の結果から、粘度の対数は 1673～1873K の範囲で、温度の逆数と良い負の相関があり、アレニウス型の温度依存性を示すことが分かった。 $30\text{R}_2\text{O-60SiO}_2\text{-10Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ において、Cs は他のアルカリ金属の場合と異なり、Fe の添加により粘度が上昇することが明らかとなった。中間酸化物を添加した場合の粘度変化として、 $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ 及び $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-5Fe}_2\text{O}_3$ に Al, Fe, Ti を添加した場合の粘度は、Al, Fe を添加した場合には上昇し、Ti を添加した場合には減少した。また、粘度の変化は、添加した元素のイオン半径と相関が見られた。

添加した中間酸化物のスラグ中での振る舞いを明らかにするため、ラマン分析による NBO 測定を行い、Si 骨格の変化を調べた。 $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 3 元系における Fe について、Fe を増やすと NBO/Si が増加したが、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が NWF として振る舞うことで、粘度が上昇することが明らかとなった。

添加する中間酸化物の種類による影響に関して、 $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ に Al, Fe 及び Ti を添加した場合の NBO/Si は、イオン半径が大きくなるにつれて減少した。また、NBO/Si の減少に伴う粘度の低下が見られた。一方で、 $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2\text{-5Fe}_2\text{O}_3$ に Al, Fe および Ti を添加した場合の NBO/Si は、イオン半径が小さくなるにつれて減少し、粘度は上昇した。このことから、Fe の存在の有無で傾向が逆になることが分かった。また、Ti の役割として、Ti は、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と結合し、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ と Si の重合を阻害するため、粘度の増加が小さくなることを示した。Al の働きを明

らかにするために、メスバウア分析を行い、Fe の構造を調べた。Fe のみの場合と Al と Fe が共存する場合で、スラグ全体としての $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ 濃度は変化しておらず、Al と Fe が共存する場合の粘度の上昇は、Si, $\text{Al}^{3+}(\text{Td})$ 及び $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の 3 種類の NWF が重合することによることを明らかにした。

最後に、中間酸化物が NWF として振る舞う際に、電荷補償イオンを捕捉することを Cs の揮発抑制に応用することを試みた。 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O-(Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$ の Cs 濃度変化を調べた結果、中間酸化物である Al, Fe 及び Ti が存在することで、Cs の揮発が抑制されることを明らかにした。揮発の抑制効果は Al の添加が大きい、粘度が上昇することが分かった。Ti を添加した場合には、Cs の揮発を抑制するとともに、粘度を下げることを示した。結果として、中間酸化物を含む融体における Cs の揮発は、融体の構造と強く関係しており、融体構造に関する知見を蓄積して活用することで、廃棄物溶融処理の安全で効率的な運転に資することができることを明らかにした。

参考文献

- 5-1 岡本芳浩他：日本原子力学会和文論文誌, Vol.13,(2014), p.113
- 5-2 M.Nakashima, N.Nakashio et al.: *Radiochimica Acta*, Vol.91, (2003), p.45
- 5-3 飯田孝道, 喜多善史, 上田満, 森克己, 中島邦彦：“溶融スラグ・ガラスの粘度”, アグネ技術センター, 東京, (2003)
- 5-4 R.D.Shannon： *Acta cryst.* vol.32, (1976), p751
- 5-5 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫：鉄と鋼, vol.57, (1971), p.1138
- 5-6 B.O.Mysen, D.V.Virgo and C.M.Scarr: *Am.Mineral.*, vol.65,(1980), p.690
- 5-7 岩本信也, 梅咲則正, 土肥健二：日本金属学会誌, vol.47,(1983), p.382
- 5-8 Sumio Sakka, Fumiaki Miyaji, Kohei Fukumi: *J.Non.Cryst.* vol.112, (1989), p.64
- 5-9 B.O.Mysen and D.V.Virgo： *Am.Mineral.*, vol.70, (1985), p.487
- 5-10 山根正之, 安井至他：“ガラス工学ハンドブック”, 朝倉書店, 東京, (1999)
- 5-11 Y.WASEDA, J.M.TOGURI：“The structure and properties of oxide melt”, World Scientific, Singapore, (1998)
- 5-12 楠田泰敏, 中村崇, 森永健次, 柳ヶ瀬勉：九大工学週報, vol.19, (1975), p.859
- 5-13 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉：日本金属学会誌, vol.38, (1974), p.658
- 5-14 ア.ア.アッペン：“ガラスの化学”, 日ソ通信社, 和歌山, (1974)

第 6 章 結論

本論文では、鉄鋼製錬やガラス製造、あるいは廃棄物処理の分野で研究対象とされている酸化鉄を含むスラグ融体の粘度を系統的に測定し、雰囲気中の酸素分圧や添加物成分による粘度変化を融体構造の観点から考察した。

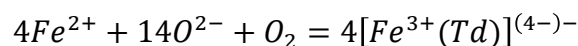
本研究では、まず、酸化鉄を含むアルカリシリケート融体の粘度と構造について系統的に調査した(第 3 章)。次に、酸化鉄を含むアルカリ土類シリケート融体の粘度と構造について系統的に調査するとともに、酸化鉄を含むアルカリシリケート融体の粘度と構造と比較を行った(第 4 章)。最後に、放射性廃棄物の処理処分で重要な Cs を含むアルカリシリケート融体の粘度と構造を調査するとともに、中間酸化物の電荷補償に基づく Cs の揮発抑制について調査を行った(第 5 章)。

以下に第 3 章～第 5 章までの総括を示す。

第 3 章では、 $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3(mol\%)(R=Li, Na, K)$ 融体の粘度測定を行い、同系ガラスをメスバウア分析により解析した。粘度は、アルカリ金属イオンのイオン半径が大きくなるにつれて増加することが分かった。鉄は、スラグ中で Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の酸化状態で存在し、さらに Fe^{3+} には、配位数の異なる $Fe^{3+}(Td)$ 及び $Fe^{3+}(Oh)$ が存在することを明らかにした。これら Fe^{2+} , $Fe^{3+}(Td)$ 及び $Fe^{3+}(Oh)$ のうち、 Fe^{2+} と $Fe^{3+}(Oh)$ が NWM として、 $Fe^{3+}(Td)$ が NWF として振る舞うことで、粘度を変化させていることを明らかにした。スラグ中での Fe^{2+} , $Fe^{3+}(Td)$ 及び $Fe^{3+}(Oh)$ の存在割合は、熔融中の酸素分圧及びアルカリイオンの影響を受け、 Fe^{2+} 割合は、酸素分圧の低下及びイオン半径の

小さいアルカリイオンの共存により増加する．

また， Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ との間には，



で表される平衡関係があることを明らかにした．また， $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が NWF として振る舞う際には，電荷補償のためアルカリイオンを捕捉することを示唆した．

第4章では， $30\text{RO} \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)(\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ 融体の粘度測定を行い，同系ガラスをメスバウア分析により解析した．粘度は，アルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きくなるにつれて増加することが分かった．アルカリシリケートと同様に Fe^{2+} 及び $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ が NWM として， $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ が NWF として振る舞うことで，粘度を変化させており， Fe^{2+} 割合は，酸素分圧の低下及びイオン半径の小さいアルカリ土類イオンの共存により増加する．また， Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})$ の平衡関係もアルカリシリケートの場合と同様であることが分かった．アルカリシリケートとアルカリ土類シリケートの粘度の比較から，アルカリ金属を含むスラグの粘度は，組成に依存して敏感に変化するが，雰囲気中の酸素分圧の変化による影響は受けにくいことが分かった．一方，アルカリ土類金属を含むスラグの粘度は，組成変化と同程度に雰囲気中の酸素分圧の変化の影響を受けることが明らかとなった．最終的に，共存するアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンのイオン半径と粘度の対数の間に良い相関があり，アルカリ金属の場合とアルカリ土類金属の場合で異なる傾きの直線を取ることを示した．

第5章では， $\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cs}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$ 系融体の粘度測定を行

い、同系ガラスをメスバウア分析及びラマン分析により解析を行った。いずれの組成においても、1673~1873K の範囲において、粘度の対数は温度の逆数と良い負の相関があり、アレニウス型の温度依存性を示すことを確認した。しかしながら、 $30R_2O-60SiO_2-10Fe_2O_3(mol\%)$ において、Cs は他のアルカリ金属を添加した場合と異なり、Fe が共存することで粘度が上昇することを明らかにした。 Cs_2O-SiO_2 及び $Cs_2O-SiO_2-5Fe_xO$ に Al, Fe 及び Ti を添加した場合、Al と Fe を添加した場合には粘度は上昇し、Ti を添加した場合には粘度は減少した。また、添加した元素のイオン半径と粘度の対数の間に負の相関がみられた。また、ラマン分析による NBO 測定結果から NBO の増減が、粘度の増減に直接関係するのではなく、 $Fe^{3+}(Td)$ のような Si 以外の NWF による重合度が粘度に反映されていることを示した。最後に、酸素 4 配位構造を持つ中間酸化物が、電荷補償のため陽イオンを捕捉する性質を、Cs の揮発抑制に用いることを試みた。Al, Fe 及び Ti が存在することで、Cs の揮発が抑制されることが明らかとなった。用いる元素により揮発抑制効果と粘度に違いがあり、Al は良い揮発抑制効果を示すが、粘度が上昇する。一方、Ti を添加することにより、Cs の揮発を抑制するとともに粘度を下げることを明らかにした。

以上の結果から酸化鉄を含むスラグ融体の粘性は、3 価 4 配位をとる中間酸化物の存在により、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の種類といった組成や、雰囲気の影響を複雑に反映する物性値であることが明らかとなった。今後、廃棄物処理を安全かつ効率的に行うために

は，さらなる知見の集積を行いデータベース化すること及び熔融状態で組成及び化学状態を分析する *insitu* 測定技術の開発が必要である．

謝 辞

本研究を行うにあたり，丁寧なご指導とともに，つねに暖かい励ましをいただきました中島教授に厚くお礼申し上げます．また，齋藤准教授，助永助教には，現象を理解し，考えをまとめる上で，貴重なご助言をいただきました．先生方のご尽力により研究を進めることができましたことに，重ねてお礼申し上げます．

また，田堀さんには，事務手続き等で大変ご協力いただきました．肥後さん，稲富さん，権田さん，またその他の皆さんにもデータ取得等でご協力いただきました．研究室の皆様に，お礼申し上げます．

加えて，業務上でサポートいただいた，原子力機構中塩さん，岡本 SGL，赤堀 GL，中田さん，伊勢田さん，横堀さん，桑原さん，塙さん，伊藤さん，高橋（恭）さん，染谷さん，嶋崎さん，天野部長，目黒次長，塩月部長，他皆様にお礼申し上げます．

特に門馬主席には，研究を行う上で，多くの機会とサポートをいただきました．深く感謝いたします．

私に，現象理解の重要性を教えてくださいました阪大 竹田先生，非常に興味深い融体というテーマを与えてくださった東工大 鈴木（正）先生及び原子力機構 中澤 GLに感謝いたします．

最後に，いつも明るく私を支えてくれた家族，美香と知世，父と母に，ありがとう．

