

## 論 文

UDC 669.046.582 : 546.722-128 : 546.723-128 : 535.343.42

## 酸化鉄を含む急冷スラグの光吸収スペクトル\*

伊 藤 威 安\*\*・後 藤 和 弘\*\*\*

## Optical Absorption Spectra of Quenched Glassy Slags Containing Iron Oxide

Takeyasu ITO and Kazuhiro S. GOTO

## Synopsis:

Liquid slags composed of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  have been equilibrated with various oxygen pressures at 1250°C, 950°C, and 1500°C, respectively. After quenching, the glassy solid slag has been polished on the both sides and the optical absorption spectra have been measured with an optical spectrometer.

A strong charge transfer band and five absorption peaks have been observed. The five peaks are interpreted to be due to electron transitions from the ground state of  ${}^6\text{A}_{1g}$  to  ${}^4\text{T}_{2g}$  (D),  ${}^4\text{A}_{1g}$  -  ${}^4\text{E}_g$  (G), and  ${}^4\text{T}_{2g}$  (G) (these three are attributed to 3d electrons of  $\text{Fe}^{3+}$ ) and from the ground state to  ${}^6\text{E}_g$  (octahedral symmetry) and to  ${}^5\text{T}_{2g}$  (tetrahedral symmetry); (these two peaks are attributed to 3d electrons of  $\text{Fe}^{2+}$ ).

From the peak positions, it is deduced that oxygen anions are located around a ferric cation in the tetrahedral symmetry in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  slags and in the octahedral symmetry in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$  slags and around a ferrous cation in both tetra- and octa-hedral symmetries in the all slags studied.

The position of the edge of the observed charge transfer bands shifted to the lower energy position with the increase of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  addition, oxygen pressure, and the basicity. From the edge shift, it seems that the charge transfer band is essentially due to electron transitions between the ferric cation and oxygen anion.

The reproducibility of the peak position was within  $50\text{ cm}^{-1}$  (0.006 eV) and the relative error in the molar extinction coefficient was estimated to be  $\pm 15\%$ .

(Received June 19, 1973)

## 1. 緒 言

鉄鋼スラグが酸化鉄を含有すると色がつく。スラグを建築材料として用いる場合に<sup>1)</sup>この色調が問題になる。

ゆえにスラグの光吸収スペクトルを測定することは工業的にも重要であると考えられる。また急冷によりガラス状に凝固できれば、光吸収スペクトルのピークの位置より  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  のまわりの  $\text{O}^{2-}$  イオンの配置の対称性についても推定がつく<sup>2)</sup>ので、液体スラグの構造について多少の知見を得ることができる。

遷移金属を含有するスラグを急冷しガラス板状にし、光を透過すると、光の波長域によつて三種の原因で吸収がおこる。第1は光の波数(波長の逆数)が  $1500\text{ cm}^{-1}$  以下の赤外線領域でおきる光吸収で、この原因は Si-O 結合の伸縮振動、または変角振動による光吸収であり、柳ヶ瀬、杉之原が詳細な解説をしている<sup>3)</sup>。

第2は可視光線域(波数  $15000\sim 30000\text{ cm}^{-1}$ )で観察される光吸収ピークで、原因は遷移金属イオンの 3d-または 4f-殻にある電子が光によつて基底エネルギーレベルより励起され上のレベルに移動することにある。ゆえに吸収ピークの位置より、3d(または 4f-)殻電子のエネルギーレベル差が精密に求めることができる。このエネルギー差は遷移金属のまわりに存在する陰イオン(これを Ligand と称することが多い)の電場の強さと配置の対称性の種類によつて大きな影響をうける<sup>4)~7)</sup>。ゆえに酸化鉄を含む急冷ガラス状スラグの可視領域の吸収ピークを測定すると、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  のまわりに  $\text{O}^{2-}$  イオンがいかなる対称性で配置しているかが推定でき

\* 昭和47年4月本会講演大会にて発表  
昭和48年6月9日受付

\*\* 日本ペイント(株) 工博

\*\*\* 東京工業大学 Ph. D., 工博

る。

第3の光吸収は紫外線領域でおきるもので、ガラス状スラグの電価帯にある電子が光を吸収することによって伝導帯に励起、移動するのがこの光吸収の原因である。

ゆえにこれを電価移動帯 (charge transfer band) と称する。電価移動帯が可視領域までさがつてくるとスラグの色調は暗くなり、電導機構は次第にイオン伝導より電子伝導性へと変化していく。

本研究の目的は、酸化鉄を含む種々な組成の急冷ガラス状スラグの  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の 3d-殻電子による Ligand field 吸収スペクトルと、電価移動帯の測定することにある。

## 2. 実験方法

スラグの調製に用いた  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$  はスラグの配合組成をスラグ組成として用いるために水分などを次の手法で十分とりのぞいてから用いた。

$SiO_2$  はドイツ Merk 社製 Kieselgel H nach Stahl (Cl 0.02%, Fe 0.02%) を空気中で  $1200^\circ C$  にて加熱し所定の時間ごとに重量を測定し、重量変化がなくなる 9 hr 以上加熱した。

$CaO$  は国産化学社製特級沈降炭酸カルシウムを空気中で  $1200^\circ C$  で 6~8hr 加熱して重量変化がないことをたしかめた上でもらいた。

$Al_2O_3$  は国産化学社製特級  $Al_2O_3$  を  $1200^\circ C$  で 4~5hr 加熱し水分を除去してから用いた。

加熱処理により除去される水分は常に一定で  $SiO_2$  では 10.5 wt% の水分が除去され、 $CaCO_3$  では 44% の  $CO_2$  と 0.5% 水分が、また  $Al_2O_3$  では 1.0% の水分が除去された。

$Fe_2O_3$  は利根産業社製  $Fe_2O_3$  99.5%,  $SO_4$  として 0.4%,  $H_2O$  0.1% のものを空気中で  $100^\circ C$  で乾燥して用いた。 $Na_2O$  は国産化学社製特級  $NaCO_3$  をそのまま用い  $P_2O_5$  は同社製特級無水五酸化燐をそのまま使用した。

これらの粉末を定められたスラグ組成にメノウ乳鉢でよく混ぜ合わせ、白金ルツボに入れシリコン坩堝で溶解し一定温度に保持した。気相は純酸素ガスあるいは  $p_{O_2}$  が  $10^{-5}$  と  $10^{-8}$  atm の二種類のアルコンガスを供給し、酸素分圧を一定にした。ここで用いた白金ルツボはスラグの  $Fe_2O_3$  と、 $Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2Fe(\text{in pt}) + \frac{3}{2}O_2(g)$  というような反応で Fe を吸収するので、あらかじめ Fe を吸収させたものを用いて、配合した  $Fe_2O_3$  量が変わらないようにした。保持温度は  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  系ス

ラグでは  $1500^\circ C$ ,  $Na_2O$ - $SiO_2$  系では  $1250^\circ C$ ,  $P_2O_5$ - $Na_2O$  系では  $900^\circ C$  で、6~14hr 保持し気相中の  $p_{O_2}$  とスラグ中の  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  が、 $2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + O^{2-}$  なる反応で平衡になるようにした。平衡到達後スラグは厚い銅板上に流し、急冷し、ガラス状態で常温まで冷却した。この急冷板状スラグを平らな普通の板ガラス上にエレクトロンワックスで接着し、スラグのついていない四隅に厚さ 1.755 mm の板ガラスを 2~3 枚はりつけ、エメリー研磨紙で 2000番までみがいた。研磨の途中で時々四隅の 4 コのガラスの厚さを台ガラスごとマイクロメーターで測定し、平行平面度を  $\pm 10$  ミクロン以内におさめた。仕上がったガラス板状スラグは 3~5 mm の厚さであるが、その厚さを正確に測つてから、島津製作所製マルチパーパス分光光度計 (MS-50L) を用いて光吸収スペクトルを測定した。測定に用いた波数の範囲は  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 2.5$  ミクロン) から  $28500\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 0.35$  ミクロン) である。

測定結果より次の式を用いて吸光係数  $\epsilon$  (molar extinction coefficient) を計算した。

$$\epsilon = \frac{1}{Cl} \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (\text{単位は liter/cm} \cdot \text{mol Fe}) \quad (1)$$

ここで、 $l$  はスラグ板の厚さ、 $I$  は  $Fe_2O_3$  を含むスラグ板を透過後の光の強さの実測値、 $I_0$  は同一厚さでかつ同じ組成比であるが  $Fe_2O_3$  を含まないスラグ板を透過した光の強さの実測値、 $C$  は室温におけるスラグ板の比重の測定値と配合  $Fe_2O_3$  量より計算したスラグ 1 リットル中に含まれる Fe のモル数を示している。 $C$  は付録に示すごとく、 $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の 2 つの異なるイオン種による吸収ピークが別々に実測されるので本来なら  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  のモル濃度をそれぞれ用いるべきであるが、本研究では便宜的に全 Fe モル濃度を用いている。

## 3. 実験結果

### 3.1 酸化鉄含有量と光吸収スペクトルの関係

$Na_2O$ - $SiO_2$  系スラグの  $Na_2O$  と  $SiO_2$  のモル比を常に 1:2 にし  $Fe_2O_3$  をモル%で 0.22, 0.44, 0.66 の三種類の配合をし、 $1250^\circ C$ 、純酸素中で 6 hr 以上保持して後急冷し、ガラス状にみがいたスラグの吸収スペクトル曲線を Fig. 1 に示す。

図中に 5 つのピークがみられるが、A, B, C, D, E と名前をつけておく。たて軸は (1) 式により計算される吸光係数であり、横軸は波長の逆数 ( $1/\text{cm}$ ) である。(左方が赤色、右方が青色)  $1/\lambda$  が  $28000(1/\text{cm})$  付近の強い吸収は電荷移動帯 (Charge transfer band) と称し

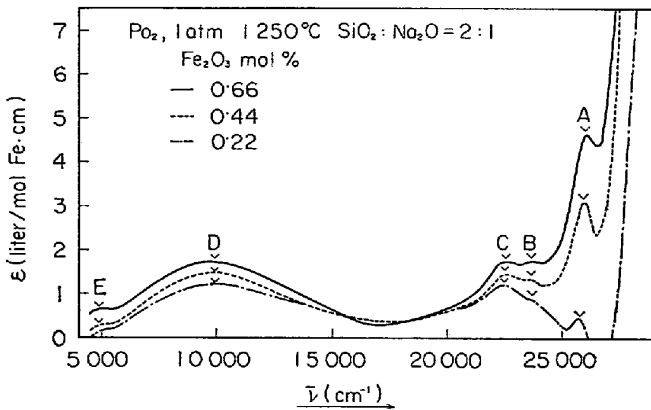


Fig. 1. Reciprocal wave length versus molar extinction coefficient for various quantities of added  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  slags.

光を吸収することによって電子が電価帯より伝導帯へ励起されるためにおきる。

温度 ( $1250^\circ\text{C}$ )、塩基度、酸素分圧がほぼ一定であるので、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の添加量が本実験程度変化しても  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比はほとんど一定と考えられる。Fig. 1 中の 5 つのピークはいずれも  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加しない場合には測定されず、また  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の添加量の増加と共に増加しているため、いずれも  $\text{Fe}^{2+}$  かあるいは  $\text{Fe}^{3+}$  の 3d 殻中の電子の励起による光吸収ピークと推定される。また電荷移動帯は酸化鉄の含有量が増加するにしたがって低いエネルギーの方に移動する。すなわち、酸化鉄の添加により電価帯と伝導帯の間のエネルギー差が小になり、電子伝導性の可能性がすこしずつ増加することを意味している。

なお、たて軸の  $\epsilon$  を計算するとき、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度を区別して用いるいと厳密な意味でのモル吸収係数  $\epsilon$  が求められないが本研究においては 1liter 中のスラグに  $25^\circ\text{C}$  で含有される  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の合計のグラム原子数を用いている。

### 3.2 酸素分圧と光吸収スペクトルの関係

Fig. 2 と Fig. 3 は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  のモル比を 2 : 1 に配合し、それに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 0.66 モル% 添加したスラグを  $1250^\circ\text{C}$  に保持し、気相中の  $p_{\text{O}_2}$  を 1.0, 0.21,  $10^{-5}$ ,  $10^{-8}$  atm に変えてそれぞれ 6 hr 以上保持して急冷後測定した光吸収スペクトルを示している。

Fig. 2 中の破線のカーブが 2 本あるが、これは  $p_{\text{O}_2} = 1$  atm で、スペクトルの再現性を調べるため、まったく同一条件でスラグの調整をしたものの実験結果である。

Fig. 2 と 3 の図面より A~E の 5 つのピークの位置は酸素分圧を変化させても変化しないが、A のピークのピークの高さは酸素分圧を大にすると高くなり、D と E の

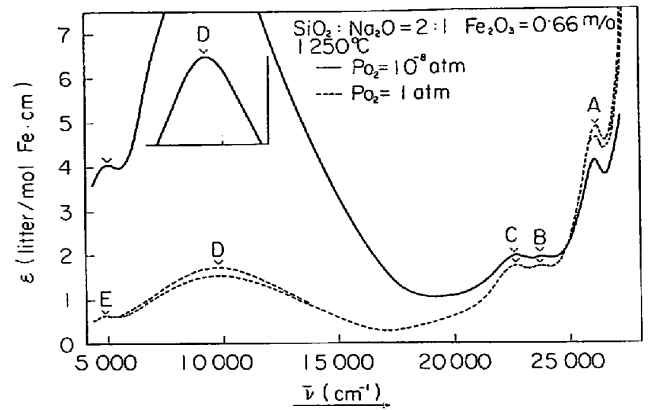


Fig. 2. Reciprocal wave length versus molar extinction coefficient for oxygen pressures of 1.0 and  $10^{-8}$  atm in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  slags.

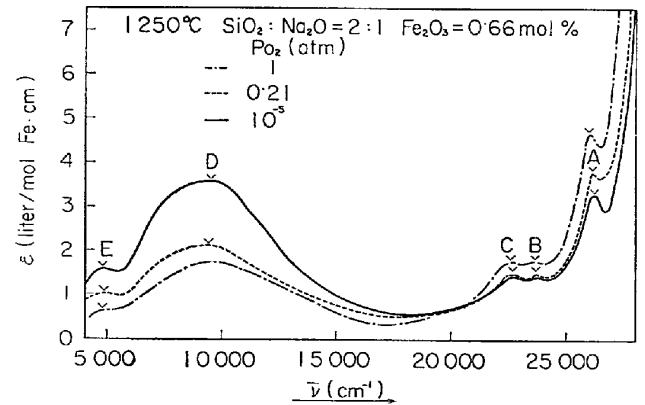
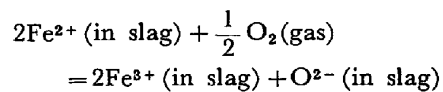


Fig. 3. Reciprocal wave length versus molar extinction coefficient for oxygen pressures of 1.0, 0.21, and  $10^{-5}$  atm in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  slags.

2 つのピークは逆に酸素分圧の減少によつて高くなる。  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  の比は下記の反応平衡によりきまる。



酸素分圧を大にすると  $\text{Fe}^{3+}$  の含有量が大きくなるのでピークの高さが、高くなるピークは  $\text{Fe}^{3+}$  によると考えられる。また逆に  $p_{\text{O}_2}$  大で低くなるピークは  $\text{Fe}^{2+}$  によると考えられる。ゆえに、Fig. 2 と 3 の中の A, B, C の 3 つのピークは  $\text{Fe}^{3+}$  の 3d 殻にある 5 コの電子の光による励起のためにおきる光吸収と推定でき、また D, E の 2 コのピークは  $\text{Fe}^{2+}$  の 3d 殻にある 4 コ電子の励起によると考えられる。

また、電荷移動帯の位置はわずかながら、酸素分圧を大にすると低いエネルギーの方向に移動する。

Fig. 4 は同様の実験を  $\text{P}_2\text{O}_5$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  のモル数が 2 : 1 で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 0.66 mol% 含有するスラグについて光吸収スペクトルと酸素分圧の関係を測定したものであ

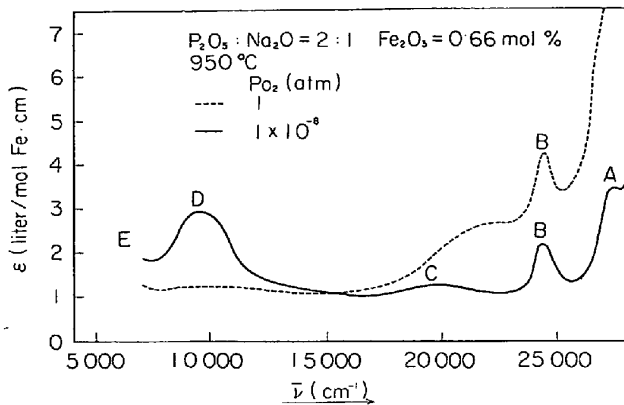


Fig. 4. Reciprocal wave length versus molar extinction coefficient for oxygen pressures of 1.0 and  $10^{-8}$  atm in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$  slags.

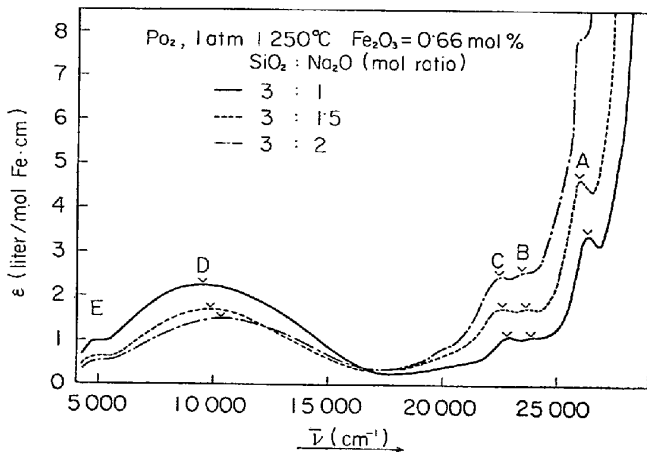


Fig. 5. Reciprocal wave length versus molar extinction coefficient for various basicities of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  slags.

る。

Eのピークは測定されなかつたが、A, B, Cは $p_{\text{O}_2}$ 大で大になり、とくにピークAは電荷移動帯が低エネルギー側にずれたため重なつてしまつている。

以上の実験結果より付録に示したような3d殻の電子のエネルギーレベル間のエネルギー差とピークの位置を比較するまでもなく、A, B, Cの3つのピークは $\text{Fe}^{3+}$ の3d<sup>5</sup>電子の励起により、D, Eは $\text{Fe}^{2+}$ の3d<sup>4</sup>電子の励起によるためと推定がつく。

### 3.3 スラグ塩基度と光吸収スペクトルの関係

Fig. 5は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の添加量を常に0.66 mol %とし、 $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{SiO}_2$ のモル比を1/3, 1/2, 2/3と変化し、1250°Cで純酸素中で平衡させた急冷スラグの光吸収スペクトルを示している。図より塩基度を大にすると $\text{Fe}^{3+}$ のピーク, A B Cがいずれも高くなり、逆に $\text{Fe}^{2+}$ のピークD, Eは低くなつている。このことは同一温度、同一酸素分圧で塩基度を大にすると $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$

の比が増加することを暗示しており、製鋼スラグにおける従来の平衡実験結果と傾向が一致している。

またこの図を詳細にみると $\text{Fe}^{2+}$ のピークDの位置が $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ の比を1/3, 1/2, 2/3と変化するにつれておのおの $9500\text{ cm}^{-1}$ ,  $9900\text{ cm}^{-1}$ ,  $10310\text{ cm}^{-1}$ と順々に高エネルギー側にずれている。これは付録で説明してあるように $\text{Fe}^{2+}$ のまわりに配位している $\text{O}^{2-}$ イオンとの距離が近くなつて振動エネルギーが大きくなつたことを暗示している。

ピークAは塩基度を大にすると電荷移動帯が低エネルギー側に移動し、多少重なりあうのではつきりした位置が読みとれないが、位置は塩基度大で低いエネルギーの方向に移動するように見ることが出来る。同様のことはピークCについてもいえる。付録の $\text{Fe}^{3+}$ の電子のエネルギー準位図の中にA, B, Cのピークに想定されるレベルが書き込んであるが、もしこれが正しいと仮定すると、 $\text{Fe}^{3+}$ のまわりの $\text{O}^{2-}$ イオンとの距離が塩基度大で $\text{Fe}^{2+}$ の場合と同様に近くなるとすると、AとCのピークは低いエネルギー側にずれるがピークBの位置は変化しないはずである。

Fig. 5の $\text{Fe}^{3+}$ のピークA B CをみるとBも多少移動しているが、AやCほどは移動していないようにみえる。

Fig. 6は $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を常に0.12モル%添加し1500°Cで純酸素と平衡させ、急冷後光吸収スペクトルを測定した結果を示している。(この図のみスラグ組成は重量%で示してある)この図より $\text{Fe}^{3+}$ のピークA, B, Cは電荷移動帯が非常に低エネルギー側に移動したために重なつてしまい測定できなかつたことがわかる。また、 $\text{Fe}^{2+}$ のピークDとEは $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ の場合と同様に塩基度が増加するにしたがつて低

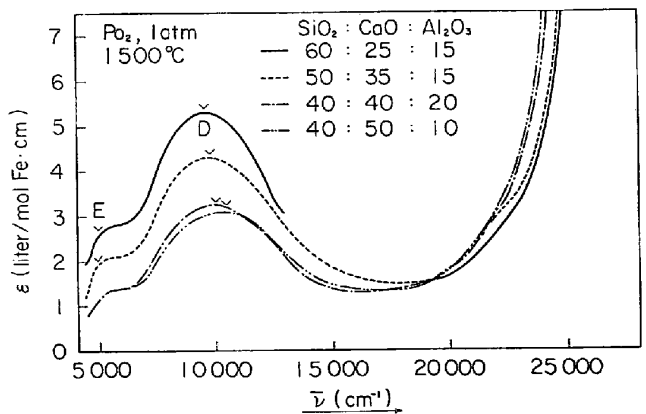


Fig. 6. Reciprocal wave length versus molar extinction coefficient for various basicities of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  slags.

Table 1. Slag composition, experimental condition, and position of observed peaks.

Slag number	Composition				Temp. °C	$P_{O_2}$ atm	Keeping time hr	Density of slag g/cm <sup>3</sup> at 20°C	Peak A cm <sup>-1</sup>	Peak B cm <sup>-1</sup>	Peak C cm <sup>-1</sup>	Peak D cm <sup>-1</sup>	Peak E cm <sup>-1</sup>
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mole ratio									
IG 303	3	1.5	0.03		1 250	0.21	6	2 507	26 150	23 650	22 600	9 500	4 800
IG 305	3	1.5	0.03		1 250	10 <sup>-5</sup>	8	2 505	26 150	23 650	22 600	9 500	4 800
IG 309	3	1.5	0.03		1 250	1	12	2 504	26 040	23 640	22 570	9 900	4 900
IG 311	3	1.5	0.02		1 250	1	12	2 494	25 970	23 590	22 570	9 900	4 900
IG 312	3	1.5	0.01		1 250	1	12	2 491	25 770	23 640	22 520	9 900	4 900
IG 315	3	2	0.03		1 250	1	12	2 541	25 840	23 470	22 520	10 310	4 900
IG 316	3	1	0.03		1 250	2	12	2 450	26 810	23 870	22 830	9 500	4 900
IG 318	3	1.5	0.03		1 250	2	14	2 518	26 110	23 640	22 620	9 760	4 880
IG 319	3	1.5	0.03		1 250	10 <sup>-8</sup>	14	2 518	26 110	23 640	22 680	9 300	4 880
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									
		mole ratio											
IG 102	3	1.5	0.02		950	0.21	6	2 508	—	24 050	18 700	—	—
IG 103	3	1.5	0.02		950	10 <sup>-5</sup>	8	2 508	27 250	24 160	18 700	—	—
IG 106	3	1.5	0.03		950	1	6	2 443	—	24 390	—	9 500	—
IG 107	3	1.5	0.03		950	10 <sup>-8</sup>	8	2 440	27 470	24 390	—	9 500	—
		SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
		weight ratio											
IG 402	60	25	15	0.30	1 500	1	8	2 740	—	—	—	9 500	4 900
IG 404	40	40	20	0.30	1 500	1	8	2 841	—	—	—	10 000	4 900
IG 405	40	50	10	0.30	1 500	1	8	2 917	—	—	—	10 200	4 900
IG 406	50	35	15	0.30	1 500	1	8	2 803	—	—	—	9 700	4 900

くなっている。

これは多元系スラグ中の  $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$  の比は BaO, CaO, MgO などの添加により増加し, 逆に SiO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> の添加により減少するという LARSON と CHIPMAN<sup>9)</sup> の研究結果より考えると, 塩基度大で D, E のピークが低くなるのは Fe<sup>2+</sup> の含有量が減少したためと考えられる。

ピーク D の位置は SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の場合と同様に, 塩基度が大きくなると, 9 500 cm<sup>-1</sup>, 9 700 cm<sup>-1</sup>, 10 000 cm<sup>-1</sup>, 10 200 cm<sup>-1</sup> と順に高エネルギー側に移動していく。また電荷移動帯は塩基度大で低エネルギー側に移動している。

Table 1 に本実験で用いたスラグ組成, 酸素分圧, 平衡温度, 保持時間, 測定されたピーク位置をまとめて示してある。

#### 4. 実験結果の考察

##### 4.1 光吸収スペクトル測定の再現性

Table 1 に示した試料番号 IG 309 と IG 318 はまったく同一組成の Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり 1 250°C

で純酸素ガスと平衡させたものである。異なる点は前者は 1 250°C に 12hr 保持したのに対して後者は 14hr 保持したことである。測定結果は Fig. 2 の破線のカーブで示してある。両者共にまったく同一の所にピークが観測され, ただピーク A と D の高さにはわずかな差がみられるだけである。これは Table 1 に示すごとく 20°C における密度の測定に誤差があつたためモル吸収係数  $\epsilon$  を計算するとき, ピークの高さが高い A と D にわずかな差をもたらしたものと考えられる。

GOTO, LODDE と PLUSCHKELL による MnO-CaO-SiO<sub>2</sub> 系の吸収スペクトルの再現性 (文献 2) の Fig. 4) と本研究結果の再現性とを総合的に考えると急冷スラグの Ligand field 吸収ピークの再現性は非常によくて  $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 0.006$  エレクトロンボルト) と判定できる。

一方, ピーク高さは板状に仕上げたスラグの厚さの測定, 密度の測定誤差, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合秤量の誤差などのためかなり大きくなり, 相対誤差として換算すると 15% くらいになる<sup>2)</sup>。

また, 急冷速度の差による光吸収ピークの差は前報<sup>2)</sup> においてないことがたしかめられているので本研究では

Table 2. Calculated absorption bands due to specific transition of ferrous and ferric ions<sup>10)</sup>.

Valence state	Transition	Coordination symmetry	Calculated position (cm <sup>-1</sup> )
Fe <sup>2+</sup>	<sup>5</sup> T <sub>2g</sub> → <sup>5</sup> E <sub>g</sub>	Octahedral	9 100
Fe <sup>2+</sup>	<sup>5</sup> E <sub>g</sub> → <sup>5</sup> T <sub>2g</sub>	Tetrahedral	4 000
Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (G)	Octahedral	13 600
Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (G)	Octahedral	17 500
Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> A <sub>1g</sub> - <sup>4</sup> E <sub>g</sub> (G)	Octahedral	23 400
Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (D)	Octahedral	26 400
Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (G)	Tetrahedral	20 000
Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (G)	Tetrahedral	22 400
Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> A <sub>1g</sub> - <sup>4</sup> E <sub>g</sub> (G)	Tetrahedral	23 400
Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (D)	Tetrahedral	26 300

とくにしらべなかつた。

#### 4.2 測定されたピークと 3d 殻電子のエネルギー準位との比較と Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> のまわりの O<sup>2-</sup> イオンの配置の対称性

付録に 3d 殻に 5 コあるいは 6 コの電子がある Fe<sup>3+</sup> と Fe<sup>2+</sup> の電子のエネルギー準位についての説明がある。

Fig. 7 と 8 のエネルギー準位についてもう少し正確に示すと、Table 2 のようになる<sup>10)</sup>。この表に示した準位は付録で説明したように、まわりにあるイオンの種類や共有結合エネルギーの大小により変化するが、エネルギー準位の順序は変わらない。

実験結果で示したように酸素分圧を大にしたり、塩基度を大にするとピーク A B C が高くなるので、この 3 つのピークは Fe<sup>3+</sup> によると判定される。Table 1 に示した実測ピーク位置と Table 2 の計算値を比較すると、<sup>6</sup>A<sub>1g</sub> から <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(G) への励起は Octa-の場合、計算値は 13 600 cm<sup>-1</sup> であり、tetra-の場合には 20 000 cm<sup>-1</sup> であるが Table 1 に示すごとくこの付近にピークらしいものは測定されていないのでこの励起による光吸収はなかつたと考えざるを得ない。

するとあとは Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系のピーク A は Fe<sup>3+</sup> のまわりに O<sup>2-</sup> が tetrahedral 対称でならんだ場合の <sup>6</sup>A<sub>1g</sub> より <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(D) への遷移であり、B は同じく <sup>6</sup>A<sub>1g</sub> より <sup>4</sup>A<sub>1g</sub> あるいは <sup>4</sup>E<sub>g</sub>(G) (<sup>4</sup>A<sub>1g</sub> と <sup>4</sup>E<sub>g</sub>(G) の 2 つのエネルギーはまったく同じ) への遷移であり、C は同様に <sup>6</sup>A<sub>1g</sub> から <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(G) への遷移によるものと判定される。

Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系で実測されたピーク A, B, C も上記と同じと考えられる。しかし、この場合ピーク C は Octahedral symmetry の場合の <sup>6</sup>A<sub>1g</sub> から <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(G) への遷移の計算値 17 500 cm<sup>-1</sup> に近いこととピーク A, B は Octa-の場合と tetra-の場合同一エネルギーであるの

で、このスラグ系では Fe<sup>3+</sup> のまわりに O<sup>2-</sup> イオンが Octahedral symmetry に並んでいるものと考えられる。

ピーク D と E は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系, Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系いずれの場合もそれぞれ Fe<sup>2+</sup> のまわりに O<sup>2-</sup> イオンが octahedral 対称と tetrahedral 対称に配置した場合の <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> と <sup>5</sup>E<sub>g</sub> の間の電子の遷移によるものと判定される。

以上要するに Fe<sup>3+</sup> のまわりの O<sup>2-</sup> のならび方は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では tetrahedral 対称であり Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では octahedral 対称であり、Fe<sup>2+</sup> の周りの O<sup>2-</sup> のならび方はいずれのスラグ系でも tetrahedral と octahedral 対称の二つが共存するということが推定される。

Fe<sup>3+</sup> のピーク A B C は BATES<sup>11)</sup> や KURKJIAN, SIGETY<sup>12)</sup> らによる鉄を含むリン酸ガラスやケイ酸ガラスの光吸収スペクトルの測定結果ともよく一致している。

#### 4.3 電荷移動帯の移動の原因について

電荷移動帯のエッジは Fig. 1 に示すごとく完全に垂直でないのでその位置を正確にきめることがむずかしい。しかし、次の実験事実が得られている。(1) 同スラグ組成、同一酸素分圧なら Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量が大であるほど、電荷移動帯のエッジが低いエネルギー側にずれる (Fig. 1)。(2) 同一 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量、同一スラグ組成なら、酸素分圧の高いほど、低いエネルギーの方に移動する (Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4)。(3) 同一スラグ系、同一酸素分圧、同一 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量なら、塩基度の大きなるほど、低エネルギー側にずれる (Fig. 5, Fig. 6)。

以上(1), (2), (3)の実測結果はいずれも Fe<sup>3+</sup> の濃度 (これは正孔, positive hole の濃度と同一)<sup>13)</sup> が大になると電荷帯と伝導帯のエネルギー差が小なることを暗示しているので、スラグ中の電子伝導の機構を Fe<sup>3+</sup> と O<sup>2-</sup> の間の電子のジャンプ (反対方向の正孔のジャンプ) と仮定することができる。この仮定と URBACH の法則<sup>14)</sup>を用いると、電荷移動帯のエッジの形状は次のごとく示すことができる。

$$\epsilon_{app} = \epsilon_{Fe^{3+}} \cdot C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}} \cdot \kappa \exp\left(-\frac{\sigma(h\nu^0 - h\nu)}{kT}\right)$$

ここで C<sub>Fe<sup>3+</sup></sub> は Fe<sup>3+</sup> イオンの濃度、ε<sub>app</sub> は実測されるみかけの吸収係数、ε<sub>Fe<sup>3+</sup></sub> は Fe<sup>3+</sup> のモル吸収係数、κ, σ, ν<sup>0</sup> スラグ系の種類によつてきまるマテリアル常数、h と k はプランクとボルツマン常数、ν は光の周波数である。

この式がもし正しいとすると、Fe<sup>3+</sup> の濃度が大になるような実験条件にすれば ε<sub>app</sub> が大になるので、エッ

ジは低エネルギー方向に移動する。しかし、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系の3種のスラグにおいてエッジの位置がことなるのは  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\nu^\circ$  のような常数が物質が異なつたために変化したためと推定される。

本研究で用いたスラグ組成はいずれもカチオン電導が大部分で、電子伝導性は小さいと考えられるが、以上の電荷移動帯の移動の実測結果より、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含有するスラグの電子伝導は正孔電導が主で、その輪率は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度が大なるほど、酸素分圧が大なるほど、塩基度が大なるほど大きくなることを暗示している。

## 5. 結 言

種々の組成の  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系のスラグを溶解し、種々の酸素分圧と平衡させ、急冷によりガラス状に凝固させたスラグの光吸収スペクトルを測定した。電荷移動帯と考えられる強い吸収のほかに5つの吸収ピークが観察された。この5つのピークのうち3つは、 $p_{\text{O}_2}$  大なるほど、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加量大なるほど、塩基度大なるほど高くなつたので、 $\text{Fe}^{3+}$  の3d殻の電子の励起によると推定され、逆にのこり2つのピーク高さは  $p_{\text{O}_2}$  小なるほど、塩基度小なるほど高くなつたので  $\text{Fe}^{2+}$  の3d電子の励起によるものと推定された。

測定されたピークの位置と計算によつて求められたピークの位置の比較をすると、5つのピークは高いエネルギーの方から順に  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$ ,  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g} \cdot {}^4\text{E}_g(\text{G})$ ,  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$  (以上3つは  $\text{Fe}^{3+}$  の3d電子による),  ${}^5\text{T}_g \rightarrow {}^5\text{E}_g$  (octahedral 対称),  ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$  (tetrahedral 対称) (以上2つは  $\text{Fe}^{2+}$  の3d電子による) の5つの励起によるピーク位置の計算値と実測値が比較的良好一致した。

さらに、これらのピーク位置より  $\text{Fe}^{3+}$  のまわりの  $\text{O}^{2-}$  イオンのならび方は  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系では四面対称であり、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系では八面对称であり、また  $\text{Fe}^{2+}$  のまわりの  $\text{O}^{2-}$  イオンは四面体と八面体対称の両方の配置が共存していることが推定された。

電荷移動帯のエッジの位置は  $\text{Fe}^{3+}$  濃度が大なるような実験条件の場合ほど、すなわち  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加量大なるほど、 $p_{\text{O}_2}$  が大なるほど塩基度が大なるほど低エネルギー方向に移動することが実験事実として得られた。これよりおもにイオン伝導性で酸化鉄を微量含有するスラグの電子伝導は  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  イオンの間の電子のジャンプによる正孔伝導であり、その輪率は  $p_{\text{O}_2}$  大なるほど  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加量大なるほど、塩基度大なるほど大になると推定

された。

## 附 録

### $\text{Fe}^{3+}$ イオンの $d^5$ 電子と $\text{Fe}^{2+}$ イオンの $d^4$ 電子のエネルギーレベル

Ligand field theory (配位子場理論) は遷移金属イオンが負のイオンあるいは極性原子団すなわち Ligands に囲まれているとき、その Ligands による静電場により中心遷移金属イオンの d 殻の電子のエネルギー準位がどのように影響をうけるかを取り扱う理論である<sup>4)~6)</sup>。

$\text{Fe}^{3+}$  は d 殻に電子を5つ有しているが、まわりに負イオンのない場合すなわち  $\text{Fe}^{3+}$  イオンがガス状態で存在している場合のエネルギーレベルは Fig. 7 の縦軸の上に示すごとく、低いエネルギーより  ${}^6\text{S}$ ,  ${}^4\text{G}$ ,  ${}^4\text{P}$ ,  ${}^4\text{D}$ ,  ${}^4\text{F}$  の5つを有している。左肩の数字は多重度  $2S+1$  を意味している。この  $\text{Fe}^{3+}$  イオンのまわりに負イオンをもつてくるとその静電場により擾動を受けて分裂する。Fig. 7 の横軸は静電場の擾動エネルギーを示し、この図は ORGEL<sup>7)</sup> の計算による。

図中横軸の下に tetrahedral symmetry と octahedral symmetry の場合の  $D_q$  のおおよその値を示してある。また図の中ほどに A, B, C と三つの記号を示したカーブは、上記の本実験で測定された3つの吸収ピーク A, B, C に関係があると考えられる。すなわち、 $\text{Fe}^{3+}$  が光を吸収することによつて基底レベルである  ${}^6\text{A}_{1g}$  より電子

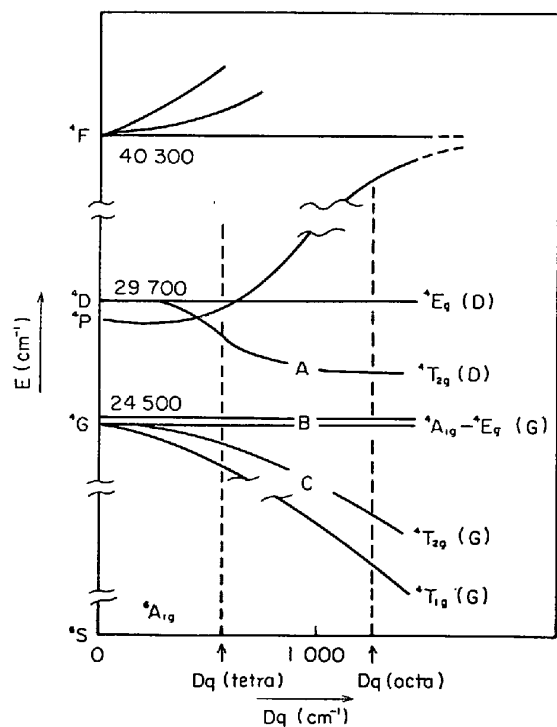


Fig. 7. ORGEL's energy level diagram for  $d^5$  configuration<sup>7)</sup>.

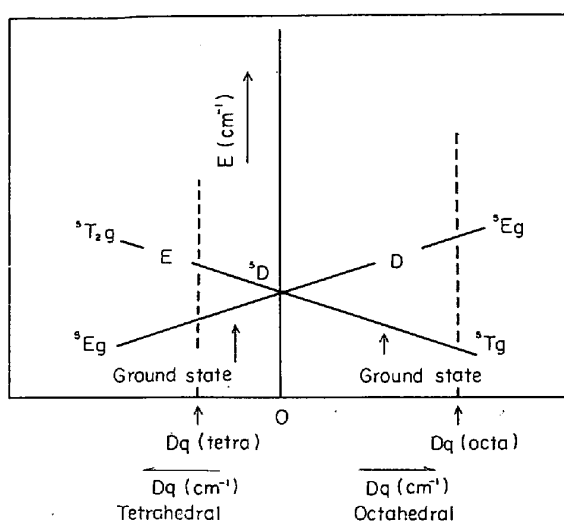


Fig. 8. Energy level diagram for  $d^6$  configuration.

が Fig. 7 の A, B, C のレベルに移動したため吸収スペクトルにピーク A, B, C がそれぞれ測定されたと考えられる。

この Fig. 7 の横軸のパラメーター  $D_q$  は摂動エネルギーを動径部分について完全に解くことができないのでこのようなパラメーターでおきかえたものである。

$Fe^{2+}$  のエネルギー準位図を示すと Fig. 8 のごとくなる。 $Fe^{2+}$  は  $d$ -殻に 6 コの電子を有するが、これは 4 コ ( $d^4$ ) の場合と同一のエネルギーレベル図になる。この場合八面体対称と四面体対称では基底準位が入れかわる。横軸は Fig. 7 と同じく  $D_q$  であるがその下に tetra- と octa- の場合の  $D_q$  が定性的に示してあるが、octa- の場合の方が tetra- の場合より  $D_q$  が大きい。本研究で測定された  $Fe^{2+}$  の吸収ピークは D と E で示したように 2 つあり、D は Octahedral symmetry, E は tetrahedral symmetry の場合の電子の移動によると考えられる。Fig. 7 で基底レベルより B すなわち  ${}^4A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)$  への移動は対称性の変化によつて影響をうけないが A と C への移動は対称性の変化によつて影響をうける。また Fig. 8 の  $Fe^{2+}$  の場合は対称性の変化によつて吸収ピークの位置が異なる。ゆえに光吸収ピークの位置の測定から  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  のまわりに  $O^{2-}$  がどのような対称性で配位しているかがわかる。

また、スラグ中に  $O^{2-}$  イオンばかりでなく、他の陰

イオンが存在し、それらが  $Fe^{2+}$  や  $Fe^{3+}$  のまわりにあると  $D_q$  の値も変化する。

$D_q$  の大きい順に陰イオンをならべると  $CN^- \gg O^{2-} > H_2O > F^- > S^{2-} > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$  となり Tsuchida's Spectro Chemical series として知られている<sup>8)</sup>。

$D_q$  の値は  $O^{2-}$  イオンの場合、八面体対称では  $1250 \text{ cm}^{-1}$  くらいでありその  $4/9$  すなわち  $560 \text{ cm}^{-1}$  位が四面体対称の場合の値になる。

#### 文 献

- 1) 近藤連一: 「建築材料としての鉄鋼スラグ」工業と製品, 55 (1972), pp. 12~15, および「ソ連, 欧米スラグ研究開発調査団」出張報告書, (1972) 9月, 日本産業開発センター
- 2) K. S. GOTO, J. LODDE, and W. PKUSCHKELL: "Ligand Field Absorption Spectra of Quenched MnO-SiO<sub>2</sub>-Base Slags Equilibrated with Various Oxygen and Sulfur Pressures", Met. Trans. AIME, 2 (1971), pp. 2633~36
- 3) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸雄: 「熔融スラグの物性と構造」鉄と鋼, 57 (1971), pp. 142~157
- 4) C. J. BALLHAUSEN: Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill Book Co. (1972)
- 5) C. K. JØRGENSEN: Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press (1964)
- 6) 上村洗, 菅野暁, 田辺行人: 「配位子場理論とその応用」裳華房 (1969)
- 7) L. E. ORGEL: J. Chem. Phys, 23 (1955), p. 1004
- 8) R. TSUCHIDA: J. Chem. Soc. Japan, 13 (1938), p. 388
- 9) H. LARSON and J. CHIPMAN: J. Metals, Trans. AIME, September (1953), pp. 1089~1096
- 10) A. BISHAY and A. KINAWI: Physics of Non-Crystalline Solid, North Holland Publishing Company, (1965) Amsterdam
- 11) T. BATES: Modern Aspects of the Vitreous State (Chapter 5), 2 (1962) Butterwoods
- 12) C. R. KURKJIAN and A. E. SIGETY: Phys. Chem. Glasses, 9 (1968) 3, p. 13
- 13) P. KOFSTAD: Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience (1972)
- 14) F. N. STEELE and R. W. DOUGLAS: Phys. Chem. Glasses, 6 (1965), pp. 246~52