

東北大学 工学部

○檜尾茂樹 井口泰孝 不破 祐

東北大学 金属材料研究所

後藤武生 仁科雄一郎

I 緒言 アルゴンイオンレーザーを励起光としたラマン分光法を各種ガラス状珪酸塩(Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>, SrO-SiO<sub>2</sub>, BaO-SiO<sub>2</sub>)および溶融珪酸塩に適用し珪酸陰イオンの形態分析を行なった。本研究は製鉄、製鋼過程におけるスラグ-メタル反応の解明に役立つと考えられる。

II 試料および実験方法 非晶質シリカとして合成石英ガラスを用いた。二元系ガラス状珪酸塩はシリカ粉末とアルカリあるいはアルカリ土類炭酸塩をそれぞれ所定の組成に混合し、白金るつぼ中で溶融し急冷採取する。その後粉砕、再溶解急冷採取を繰返し、気泡のない均質な無色透明の試料を得、これを用いた。ラマン散乱測定は4880Åのレーザー光により回折格子ダブルモノクロメーターで行なった。溶融状態の珪酸塩のラマンスペクトル測定は白金-ロジウム合金製の発熱体を兼ねたるるつぼ中で上述の試料約1.5gを溶融し、4579Åのレーザー光にて行なった。更にダイ、メターオルソー珪酸塩に相当する結晶化させた試料について測定し、ガラス状試料のラマンスペクトルとの比較を行なった。

III 実験結果および考察 図1に非晶質シリカ、ガラス状 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> および CaO-SiO<sub>2</sub> 系の結果を示す。図よりシリカに塩基性酸化物を添加すると SiO<sub>2</sub> の網目構造が切れるに応じてスペクトルが変化するのが認められる。例えばシリカに Na<sub>2</sub>O を添加すると 450cm<sup>-1</sup> 付近のピークは徐々に減り、消滅し、500cm<sup>-1</sup> 付近のピークはより高波数側にシフトしている。このシフトは他の塩基性酸化物の添加においても認められる。次に 850~1100cm<sup>-1</sup> におけるラマンスペクトルを結晶化させた珪酸塩のラマンスペクトルと比較する。それによれば組成に応じて低波数側に順に1つのシリカ四面体当たりそれぞれ4, 3, 2, 1つの未架橋酸素(-Si-O<sup>-</sup>)をもつ Si-O結合の伸縮振動による4つのピークが観察される事が確かめられた。すなわち Na<sub>2</sub>O 25mole% 添加した場合の 1100cm<sup>-1</sup> のピークは1つの未架橋酸素をもつ Si-O結合に基き、それ以上添加した場合に現われる 950cm<sup>-1</sup> におけるラマン線は2つの未架橋酸素をもつ Si-O結合に基くものと考えられる。又 59mole% CaO を添加した場合 970, 920, 870cm<sup>-1</sup> にラマン線が認められ、これらはそれぞれ 2, 3 および 4つの未架橋酸素をもつ Si-O結合に基くと考えられる。

融点以上の溶融状態および以下的高温でラマンスペクトルの測定を行ない、その結果を図2に示す。溶融状態とガラス状固体試料の測定結果にはほとんど違いが認められない。

以上、珪酸塩のラマン分光測定により、未架橋酸素の数の違いに対応した明確なラマン線を得ることができ、今後酸素イオン間の平衡関係を考える場合、O<sup>-</sup>イオンの内容を考慮した、より厳密な考察が可能となることが期待出来る。

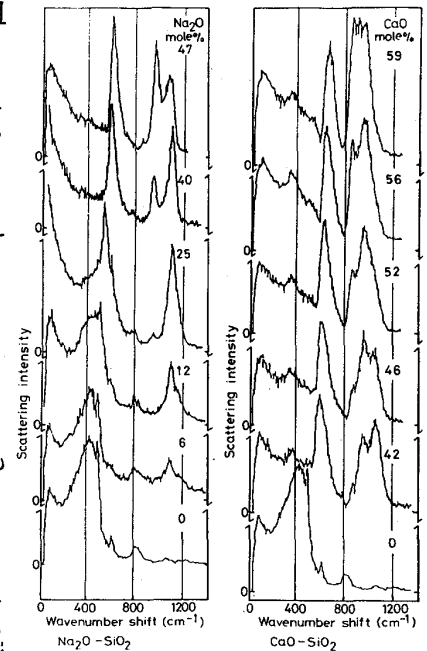


図1 シリカおよびガラス状珪酸塩のラマンスペクトル

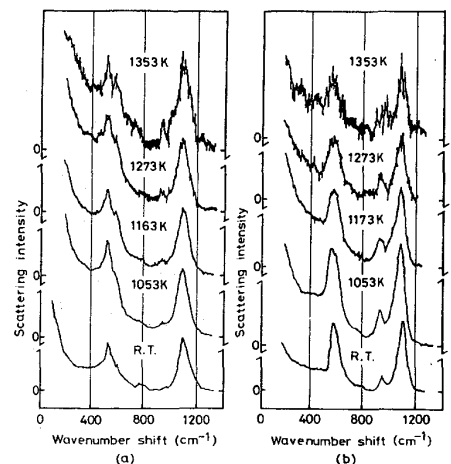


図2 溶融状態および固体状態のラマンスペクトル  
(a) 34mole% Na<sub>2</sub>O-66mole% SiO<sub>2</sub> (融点 1143K)  
(b) 25mole% Na<sub>2</sub>O-75mole% SiO<sub>2</sub> (融点 1103K)