

ラマン分光法による MnO-SiO₂, FeO-SiO₂ および CaO-MeO-SiO₂ 系スラグの構造研究

東北大学 工学部 若生昌光 井口泰孝 萬谷志郎
 東北大学 金属材料研究所 仁科雄一郎
 新日鐵(株) 基礎研究所 不破 祐

I 緒言

著者らは先に2元系珪酸塩のうち、無色透明であるLi₂O, Na₂O, K₂O, CaO, SrOあるいはBaOを含む系について、ガラス状および熔融状態でのラマンスペクトルを測定し報告した¹⁾。今回は着色しているMnO-SiO₂ FeO-SiO₂系スラグについてラマンスペクトルを測定した。更にCaO-SiO₂系のCaOを他のアルカリ、アルカリ土類金属酸化物で置換した3元系スラグについても測定を行なったので報告する。

II 試料および実験方法

試料としてシリカ粉末と試薬特級のMnO₂、アルカリまたはアルカリ土類金属炭酸塩あるいはあらかじめ溶製したウスタイト粉末をそれぞれ所定の組成に混合し、白金カップ中(FeO-SiO₂系では鉄カップ)で溶解後、急冷採取する。その後粉砕、再溶解、急冷採取を行ない気泡のない均質なガラス状試料を得、これを測定に用いた。ほぼ黒色あるいは黒褐色に着色したこれらの試料では励起光および散乱光の吸収が非常に大きく、従来の透過法では測定が困難である。そこで本実験では励起光であるアルゴンイオンレーザを試料表面で反射させる背面反射法を用いた。測定は4880Åのレーザ光により回折格子ダブルモノクロメーターで行なった。

III 実験結果および考察

Fig.1に53mol% MnOを含むMnO-SiO₂系の結果を示す。図より、透過法に比べ微弱なラマン散乱光をスリットを拡げ測定しており、また試料表面の乱反射の影響もありノイズが高いが明瞭なスペクトルが観察されているのが認められる。すなわち630cm⁻¹および950cm⁻¹前後をピークとする2つのラマンバンドが認められる。前者はSi-O-Si結合の変角振動に基づくものと考えられており、純粋な非晶質シリカでは485cm⁻¹付近に現れる塩基性酸化物を添加すると高波数側にシフトすることと前報で報告した。MnO添加の場合も同様にシフトすることが確認された。一方後者のラマンバンドはSi-O結合の伸縮振動によるものと考えられアルカリ、アルカリ土類金属酸化物の場合にはより明瞭な

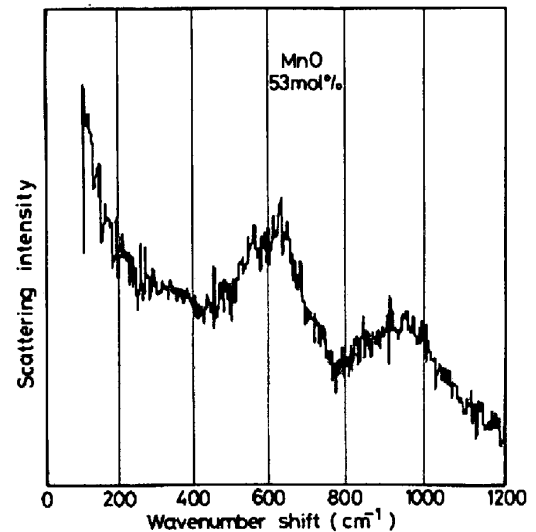


Fig.1 Raman spectrum of the MnO-SiO₂ system

分離した2-3のラマンラインとして観察されたが本系ではそれらの組合せによるものと考えられるひらがりをもったラマンバンドとして測定されている。著者らが前報で提案したシリカ四面体当りの非架橋酸素の数とこれらラマンラインの現れる波数との対応関係から考えると、メタ珪酸塩に近い本系で2個の非架橋酸素をもつSi-O結合に基づくと考えられる950cm⁻¹付近のピークを中心としたラマンバンドが観察されたのは妥当であると考えられる。FeO-SiO₂系スラグについても種々の組成の試料についてスペクトルを測定した。CaO-SiO₂系のCaOを他のアルカリ、アルカリ土類金属酸化物で置換した3元系スラグの結果は塩基性酸化物の添加量(mol%)の和で整理すると変角振動および伸縮振動に基づくピークともに2元系の結果と非常に類似し1価、2価の陽イオンの違いを明確にすることはできなかった。

文献 1) 櫻尾, 井口, 不破, 後藤, 仁科; 鉄と鋼 65(1979) No.11 S 680, Trans I.S.I.J. 20(1980) p.251