

© 1982 ISIJ

論 文

## ラマン分光法による珪酸塩スラグの構造解析

樫尾 茂樹\*・井口 泰孝\*<sup>2</sup>・不破 祐\*<sup>3</sup>仁科雄一郎\*<sup>4</sup>・後藤 武生\*<sup>5</sup>

## Raman Spectroscopic Study on the Structure of Silicate Slags

Shigeki KASHIO, Yasutaka IGUCHI, Tasuku FUWA  
Yuichiro NISHINA, and Takenari GOTO

## Synopsis :

A Raman spectral study has been carried out on the structure of the glassy and molten states of the binary silicates,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$  and  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ .

An argon-ion laser beam of 4 880 Å has been used as an exciting light for the glassy state and 4 579 Å for the molten state. New discrete Raman lines have been observed clearly in the quenched glassy samples. These spectra are compared with those measured in the crystallized stoichiometric silicates. The silicate formation by mixing basic oxides with vitreous silica induces a shift of the line at 485  $\text{cm}^{-1}$  toward higher wave number. This shift does not depend on the species of alkali or alkaline earth elements but on the composition of a basic oxide. The spectra of the glassy state exhibit four different peaks in the Raman shifts between 850 and 1 100  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the number of non-bridging oxygens for each silica tetrahedron unit.

Raman spectra of the alkali silicate systems have been measured below and above their melting points. There is little difference in the spectra between the quenched glassy state and the molten state. The silica tetrahedron complex structure, therefore, is relatively stable in these systems and the Si-O bond stretching and Si-O-Si bending vibrations are not affected by thermal energy up to 1 353 K.

## 1. 結 言

製鉄, 製鋼過程におけるスラグ生成, スラグ-メタル反応を解明する場合, スラグ中の陽イオン, 陰イオンの存在形態を知ることが必要である. 特にスラグの基本成分であるシリカは単体では3次元に連なつた網目構造をしているが, 塩基性酸化物を添加すると網目が切れ, スラグ組成, 陽イオンの種類に対応して特有の錯陰イオンを形成すると考えられている. このようなスラグの構造を調べるため, X線や中性子線回折<sup>1)~3)</sup>, さらに赤外線分光を中心とした各種の分光法<sup>4)~14)</sup>が適用されており, またトリメチルシリル誘導体法とガスクロマトグラフを結びつけた方法<sup>15)</sup>も用いられている. 近年これら測定手段の発展とともに, スラグの構造解析が急速に進展してきているが, いまだ不明な点が多い.

原子核間の結合エネルギーや対称性に関する情報が得られる分光法の中で近年レーザーを励起光としたラマン分光法が注目されている. HASS<sup>8)</sup>は非晶質シリカ, ゲルマニウムおよびナトリウム珪酸塩につき, BRAWER & WHITE<sup>9)</sup>は2元系アルカリ金属珪酸塩 IWAMOTO, TSUNAWAKI, FUJI & HATTORI は  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  と  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  系, KONIJNENDIJK & STEVELS<sup>11)</sup>は2元系アルカリ金属珪酸塩および  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系, 更に SHARMA, VIRGO & MYSEN<sup>12)</sup>は熔融  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系についてラマンスペクトルを測定している. おのおのの研究では珪酸塩組成の違いによるラマンスペクトルの変化, 得られた各種ラマン線, ラマンバンドと珪酸塩構造特に Si-O 結合の振動モードとの帰属などが論じられている. 最近 MYSEN, VIRGO ら<sup>13)14)</sup>は  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  など2元系および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  などを含む系の

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 10 月 9 日受付 (Received Oct. 9, 1981)

\* 東北大学工学部(現: 新日本製鉄(株)) (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

\*<sup>2</sup> 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)\*<sup>3</sup> 東北大学工学部(現: 新日本製鉄(株)) Sc. D. 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)\*<sup>4</sup> 東北大学金属材料研究所 理博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)\*<sup>5</sup> 東北大学金属材料研究所(現: 東北大学理学部) 理博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Now Faculty of Science, Tohoku University)

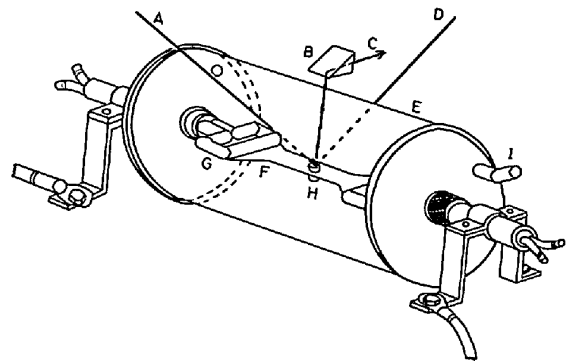
測定を行い構造と粘性との関係などについて考察している。しかしながら珪酸塩の構造を論ずるにはいまだ十分とは言えない。

そこで本研究では非晶質シリカ、および6種類の2元系アルカリ、アルカリ土類金属珪酸塩 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO-SiO}_2$  系) を取り挙げ、それらのガラス状態、結晶状態、およびアルカリ金属珪酸塩 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  系) の熔融状態におけるラマンスペクトルを測定し、それらの結果を比較検討し、系統的に解析することにより珪酸錯陰イオンの形態分析を試みた。なお本研究では励起光としてアルゴンイオンレーザーを用いた。

## 2. 試料および実験方法

非晶質シリカとして高純度の合成石英ガラスである Diasil-sp(日本電子金属(株)製) を光学的鏡面研磨したものを用いた。2元系ガラス状珪酸塩試料の調整には不透明石英を粉碎して作製した純度 99.9% 以上のシリカ粉末と、試薬特級のアルカリ金属炭酸塩あるいはアルカリ土類金属炭酸塩を用いた。所定の組成に混合した粉末試料(溶製後 2.5~3.0 g) を白金のつぼ中でランタンクロマイトを発熱体とする抵抗炉により熔融し、その後反応管内を排気し、 $\text{CO}_2$  が十分に除去されるまで保持し、つぼごと急冷する。さらに急冷採取試料を粉碎、真空下での再溶解、急冷採取を繰り返し、気泡のない均質な無色透明の試料を得、これをラマンスペクトル測定用試料とした。熔融温度は溶製時間、スラグ組成の揮発による変動を考慮し、それぞれの融点より約  $200^\circ\text{C}$  高くした。溶解時間は1回目数 h, 2回目以降 1~2 h である。状態図より推測した熔融組成範囲、およびガラス試料の安定性より、アルカリ金属珪酸塩では高シリカ側からメタ珪酸塩付近まで、アルカリ土類金属珪酸塩ではメタ珪酸塩近傍と試料の組成範囲が限定される。試料組成はシリカ濃度を化学分析によつて求め決定した。

ラマン散乱光の測定は励起光として  $4880\text{\AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を用い、散乱光を入射レーザー光の方向に直角の位置に設置した零分散型回折格子ダブルモノクロメーターに導き、行つた。分光された光は光電子増倍管により電気信号に変換され、光信号パルスが計数される。熔融状態の珪酸塩のラマン散乱光の測定は、Fig. 1 に示すように白金・ロジウム合金製の発熱体を兼ねたるつぼ中で、前述の試料約 1.5 g を減圧下で熔融し、励起光には  $4579\text{\AA}$  のレーザー光を用いた。高温のため、試料から発生する自然光が強い。したがつてラマン散乱光と分離するため、フォトチョッパーを用いた



A : Incident laser beam  
B : Prism  
C : Scattered light  
D : Reflected laser beam  
E : Quartz glass reaction tube  
F : Platinum-rhodium alloy heater  
G : Water-cooled copper electrode  
H : Cell for melted slag sample  
I : Gas outlet

Fig. 1. Optical arrangement of slag samples in the molten state for measurement of Raman spectrum.

デジタルロックイン方式を採用した。温度測定にはあらかじめ熱電対により検定した光高温計を用い、熔融セル内の温度分布および変動は  $1000^\circ\text{C}$  において高々  $\pm 10^\circ\text{C}$  以内であつた。

次に結晶構造既知の結晶質珪酸塩のラマンスペクトルを測定し、ガラス状珪酸塩のラマンスペクトルと比較対応するため、ダイ-、メタ-、パイロ-、オルソ-珪酸塩に相当するか、あるいは近い組成の試料を作成、融点より  $300^\circ\text{C}$ ~ $500^\circ\text{C}$  低い温度で数時間保持し結晶化させ、測定を行つた。結晶の同定はX線回折により行い、結晶化が十分であることを確認した。

## 3. 実験結果

### 3.1 塩基性酸化物添加の影響

本研究では非晶質シリカ、およびガラス状珪酸塩として  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  系のアルカリ金属珪酸塩,  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{SrO-SiO}_2$ ,  $\text{BaO-SiO}_2$  系のアルカリ土類金属珪酸塩について組成を変化させ、ラマン散乱光を測定した。Fig. 2 にアルカリ金属珪酸塩系の代表例として  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系、アルカリ土類金属珪酸塩系の代表例として  $\text{CaO-SiO}_2$  系の測定結果を、それぞれ非晶質シリカの結果とともに示す。これらはストークスラマンスペクトルであり、反ストークスラマンスペクトルにおいても散乱強度は小さいが、同じ波数にラマン線が存在する。また励起光の波長を  $5145\text{\AA}$  に変化させた場合も、ラマン線の現れる波数に変化は認められない。Fig. 2 において横軸は波数、すなわち結合エネルギーを、縦軸は相対散乱強度を表している。

非晶質シリカにおいては  $450\text{ cm}^{-1}$  をピークとするひろがりを持つたラマンバンド、 $485\text{ cm}^{-1}$  近くのピー

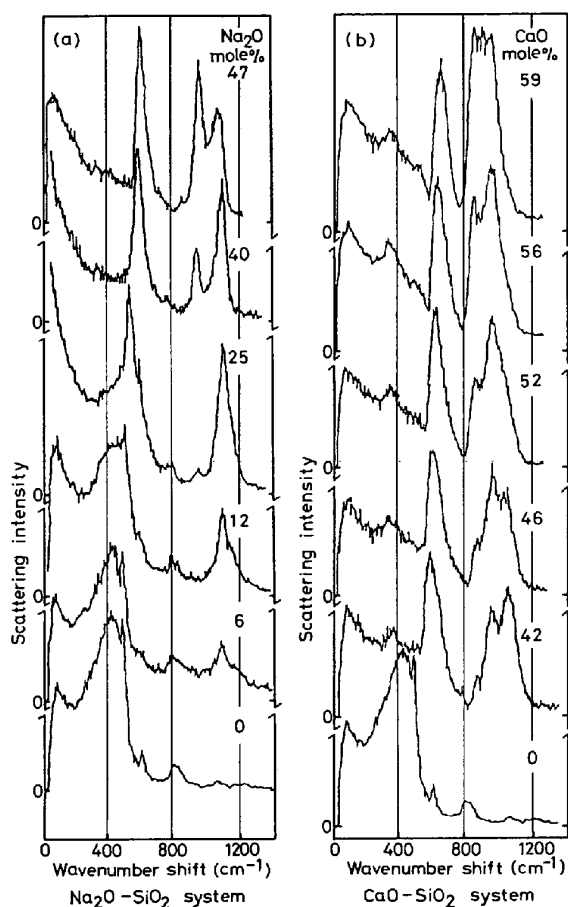


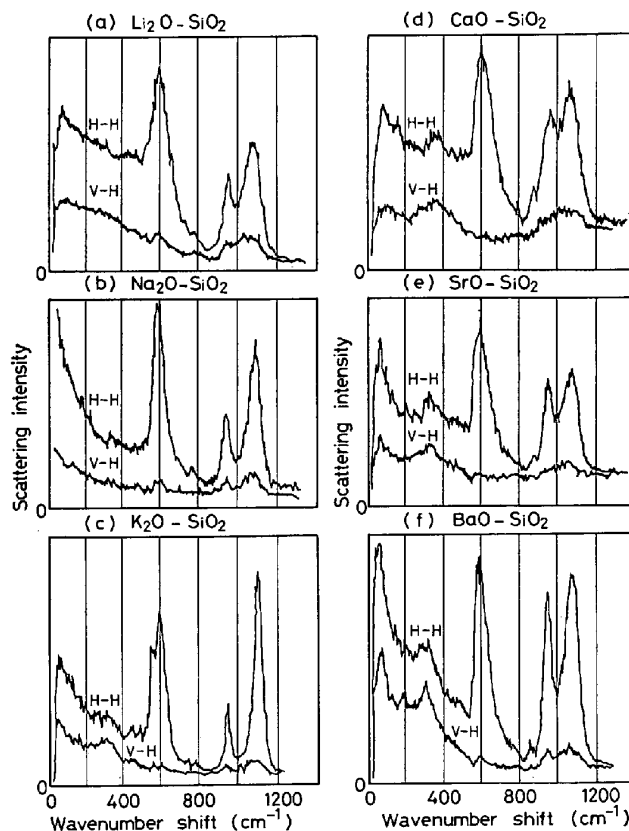
Fig. 2. Raman spectra of : (a)  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  and (b)  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  systems in the glassy state.

ク、 $600\text{ cm}^{-1}$ 、 $800\text{ cm}^{-1}$  近くのひろがりを持ったラマンバンド、また  $1050\text{ cm}^{-1}$  付近の強度の弱いピークが認められる。これらのスペクトルについては、他の研究者の常温における結果<sup>8)16)~18)</sup>とほぼ一致している。さらに本研究では非晶質シリカのラマンスペクトルの温度依存性について  $753\text{ K}$  までの温度範囲にわたり検討した。その結果本研究で測定しているスペクトルは1次のラマンスペクトルであることを確認した。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系のラマンスペクトルは HASS<sup>8)</sup>、BRAWER<sup>9)</sup>、KONIJENDIJK<sup>11)</sup>、MYSEN<sup>13)</sup>によつてすでに報告されている。本研究結果は既報の結果と非常によく対応しているとともに、組成に対する変化が明瞭であり、また隣接するラマン線の分離も良好である。一方製銹、製鋼スラグの重要な基本系である  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系についても、MYSEN<sup>13)</sup>の結果と非常によく一致している。3次元網目構造をしている非晶質シリカに、 $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{CaO}$  を添加すると Fig. 2 より明らかなように、ラマンスペクトルは大きく変化する。この変化は大きく2つに分けて考えることができる。すなわち、1つはシリカに  $\text{Na}_2\text{O}$  を添加するにつれての  $450\text{ cm}^{-1}$  付近のひ

ろがりを持ったラマンバンドの強度の減少、消滅であり、 $485\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの高波数側へのシフトである。このシフトは Fig. 2 における  $\text{CaO}$  を添加した場合においても、また他の珪酸塩の場合においても同様に認められる。

もう1つの変化は  $850\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  のラマンスペクトルに起こる変化である。非晶質シリカでは  $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  にかけて弱いラマンバンドが認められるが、 $\text{Na}_2\text{O}$  を添加するにつれ  $1100\text{ cm}^{-1}$  付近に新たなラマン線が現れ成長する。 $\text{Na}_2\text{O}$  を  $40\text{ mol}\%$  程度添加すると  $950\text{ cm}^{-1}$  にもう1本のラマン線が現れ成長する。一方それに伴い  $1100\text{ cm}^{-1}$  のラマン線は減衰する。同様の変化は  $\text{CaO}$  を  $42, 46\text{ mol}\%$  添加した  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系のラマンスペクトルからも明らかである。更に塩基性酸化物の濃度が増加すると、 $870\text{ cm}^{-1}$  付近のショルダーが成長し、最も高波数側のピークは消滅する。 $\text{CaO}$  濃度  $59\text{ mol}\%$  では  $870, 920, 970\text{ cm}^{-1}$  に3本のラマン線が認められる。この  $850\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  のラマンスペクトルに起こる変化は、塩基性酸化物の種類によ



H-H : The incident and the scattered lights are polarized in the same direction and perpendicular to the plane of incidence.  
V-H : The incident beam is in the plane of incidence, whereas the scattered light is perpendicular.

Fig. 3. Raman spectra of binary silicates with  $40\text{ mol}\%$  basic oxides of : (a)  $\text{Li}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Na}_2\text{O}$ , (c)  $\text{K}_2\text{O}$ , (d)  $\text{CaO}$ , (e)  $\text{SrO}$  and (f)  $\text{BaO}$ , respectively.

らず、本研究で測定した2元系珪酸塩には共通しており、異なる点はラマン線の位置が20~30 cm<sup>-1</sup>ずれているのみである。また Fig. 3 に塩基性酸化物濃度が40 mol%での各2元系のラマンスペクトルを示す。いずれの系においても観察されるラマンバンドはほぼ同じ波数に現れている。図中上側の明瞭なラマンスペクトル(図中 H-H の記号で示す。)は光源の偏光方向に対して平行方向に偏光した成分であり、下側は垂直方向である(V-H)。垂直方向は散乱強度が低く明瞭ではないが850~1200 cm<sup>-1</sup>において平行方向の場合とほぼ同一のラマンバンドが観察される。

3.2 熔融状態での珪酸塩スラグのラマンスペクトル測定

前項では急冷ガラス状珪酸塩の試料につき常温でラマン分光の測定を行つた。本研究ではさらに、レーザーの特性を利用し、融点以上の熔融状態および直下の高温での珪酸塩のラマン散乱光の直接測定を試みた。熔融スラグのラマン分光の研究はほとんど報告されておらず、Carnegie Institute の SHARMA ら<sup>12)</sup>の簡単な報告があるのみである。熔融状態についてのスラグの構造解析に関しては、X線あるいは中性子線回折による早稲田ら<sup>13-15)</sup>の研究がある。測定する系としては融点が低く、取り扱いが比較的容易であると考えられるアルカリ金属珪酸塩系、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>系を取り挙げた。Fig. 4 に代表例として Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系の2つの組成((a) 25 mol%Na<sub>2</sub>O-75 mol%SiO<sub>2</sub>, (b) 34mol%

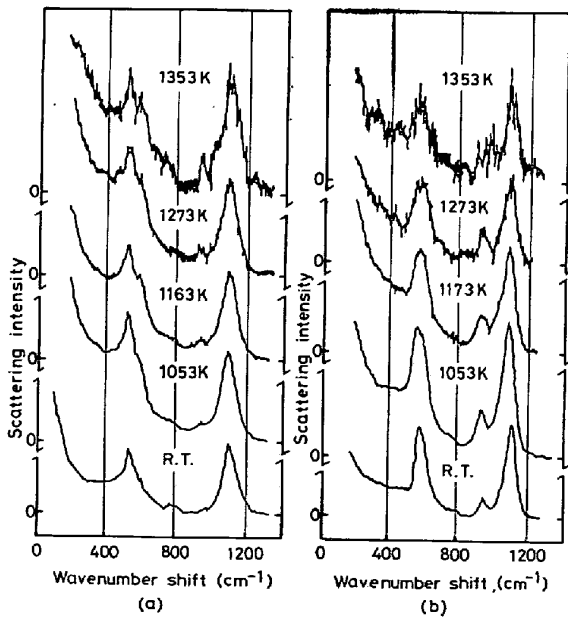
Na<sub>2</sub>O-66 mol%SiO<sub>2</sub>)における測定結果を示す。融点((a)1103 K, (b)1143 K)以上ではノイズが高いが、ガラス状態でも熔融状態でもラマンスペクトルにはほとんど違いが認められない。

4. 考 察

非晶質シリカに関しては理論的にもまた実験的にも比較的多くの研究がなされ、XY<sub>4</sub>型をしていることから基準振動が考えられ、CH<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>ガスなどについての結果と比較し、ラマン線と振動モードとの対応が考察されている<sup>8)16)-18)</sup>。

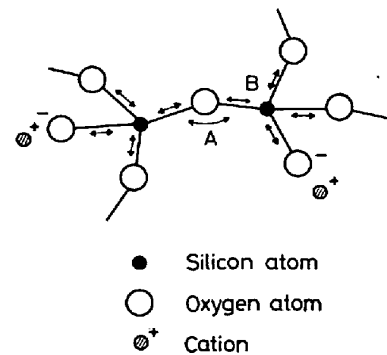
Fig. 5 に珪酸塩中のシリコン原子と酸素原子の結合を模式的に示す。ラマンスペクトル測定結果より、シリカに塩基性酸化物を添加することにより、シリコン原子と酸素原子間の変角振動数や伸縮振動数が変化することが考えられる。すなわち、シリカ4面体同士の酸素原子を頂点とした結合角、およびシリコン原子を中心とするシリカ4面体の酸素原子の電荷の状態が変化することになる。非晶質シリカについてさえラマン線の振動モードの帰属はいまだ完全に解析されているとは言い難いが、波数450~500 cm<sup>-1</sup>のラマンバンドはSi-O-Si原子間の変角振動(A: Bending vibration)を主体としたものに帰因すると推測され、1000~1200 cm<sup>-1</sup>にかけての弱いバンドはSi-O原子間の伸縮振動(B: Stretching vibration)を主体にしたものに帰因することがほぼ認められている。

ここで Fig. 2 における波数485 cm<sup>-1</sup>のピークが塩基性酸化物添加に従い、高波数側へシフトする現象に着目する。Fig. 6 に塩基性酸化物濃度とピークが現れる波数との関係を示す。図より添加酸化物濃度が20 mol%まではゆるやかに高波数側にシフトするが、20 mol%以上では添加酸化物濃度に対して直線的にシフトしてゆく、この傾向は添加酸化物の種類と無関係であ



(a) 25mol%Na<sub>2</sub>O-75mol%SiO<sub>2</sub> (melting point : 1103K)  
 (b) 34mol%Na<sub>2</sub>O-66mol%SiO<sub>2</sub> (melting point : 1143K)

Fig. 4. Raman spectra of the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> system in the quenched solid and molten states.



A : Bending vibration B : Stretching vibration

Fig. 5. Typical vibrational modes of silicate structure.

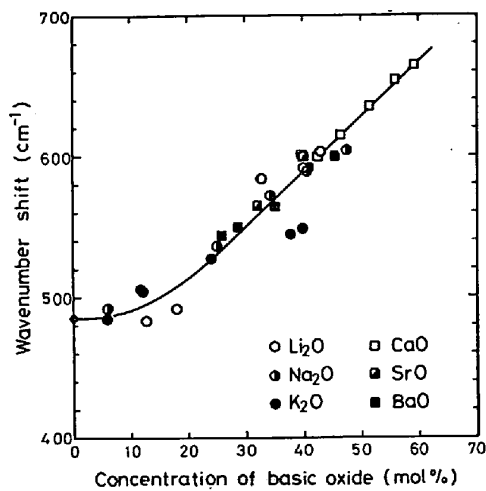


Fig. 6. Relationship between concentration of basic oxide and wavenumber shift.

る。前述のようにこのラマン線が Si-O-Si 原子間の変角振動を主体としたものに帰因するとすれば、このシフトは塩基性酸化物添加によるシリカの網目構造の切断による Si-O-Si 結合の角度の変化と対応しているものと考えられる。塩基性酸化物をシリカに添加すると網目構造が切断され、独立珪酸錯陰イオン (Discrete complex silicate anion) が形成され、しかも添加量の増加に伴い錯陰イオンは小さくなり最終的には Si-O-Si 結合を持たない  $\text{SiO}_4^{4-}$  が主体となると考えられている<sup>19)</sup>。すなわち最小単位であるシリカ 4 面体同士を結合させる Si-O-Si の結合角は網目構造が切断されるに従い減少すると考えられる。このシリカの網目構造の切断と非常に関連の深い粘性の活性化エネルギーの測定によれば、添加酸化物濃度が 10 mol% 程度まで急激に活性化エネルギーが減少しその後ほぼ一定の割合で減少する傾向が認められ、更にアルカリ金属酸化物系とアルカリ土類金属酸化物系ではそれぞれ系ごとに 1 本の曲線上で変化している<sup>20)</sup>。粘性流動の場合には 2 価の陽イオンによる相跨効果 (Bridging effect) が考えられ、このような 1 価と 2 価の違いが説明されている。本研究結果はこれらの粘性の挙動と類似している。しかしながら、1 価の場合も 2 価の場合も 1 本の曲線上で示される。この理由として Si-O-Si 結合の原子振動が 1 価と 2 価の陽イオンの影響をほとんど受けないためか、あるいはシフトの違いが存在したとしても測定精度から分離できないのか、さらには変角振動を主体とするという振動モードの帰属自体に問題があるか、今後の詳細な実験および検討が必要である。

ガラス状珪酸塩試料における  $850\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  にかけてのラマンバンドの変化を解明するため結晶化させたダイ珪酸塩 ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ )、メタ珪酸塩 ( $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ )、

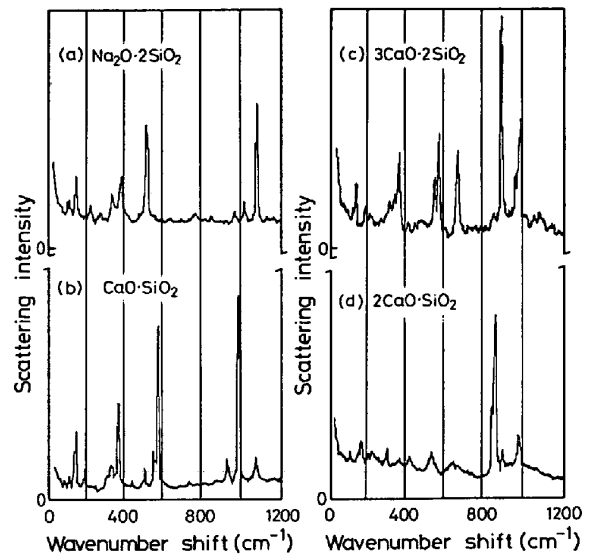


Fig. 7. Raman spectra of polycrystals of : (a) di-silicate, (b) meta-silicate, (c) pyro-silicate and (d) ortho-silicate, respectively.

パイロ珪酸塩 ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ )、オルソ珪酸塩 ( $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ ) のラマンスペクトルを測定した。試料の作成はおのおのの化学量論組成になるように配合した粉末試料を、前述と同様白金のつぼ中で熔融し急冷採取したガラス状試料を融点下  $200\sim 300^\circ\text{C}$  に数時間加熱保持し結晶化させることによつて行つた。ただし、オルソ珪酸塩試料については融点が高いため、20 h 以上約  $1600^\circ\text{C}$  で焼結させた。試料の同定は X 線回折法により、それぞれ化学量論組成の結晶であることを確認した。測定結果を Fig. 7 に示す。図より  $850\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  の範囲内にそれぞれ結晶形に対応した主ピークが 1 つずつ観察される。(c)、(d)においてメタ珪酸塩での主ピークが副ピークとして認められる。これは (c) ではわずかに組成がメタ珪酸塩方向にずれていたため、(d) では焼結体であるためと考えられるが詳細は不明である。なお Fig. 7 には代表的な 4 つの試料の結果を示したが他の試料についてもスペクトルの傾向は同様である。これらの結晶体の構造解析の研究で<sup>9)11)21)~23)</sup>、各結晶体はシリカ 4 面体あたりおのおの 1, 2, 3, 4 個の非架橋酸素を持つ構造であることが明らかにされている。すなわち、Fig. 8 に平面的にシリカ 4 面体を模式的に表すとシリコン原子のまわりに結合している 4 個の酸素原子の電荷の状態により (a) から (e) までの 5 つの状態に分けることができる。(a) の状態のシリカに塩基性酸化物が添加されたダイ珪酸塩では (b) のごとく 1 個、メタ珪酸塩では (c) のごとく 2 個、パイロ珪酸塩では 3 個、オルソ珪酸塩では (e) のごとく 4 個の非架橋酸素をそれぞれ持つ構造である。したがつて、Fig. 7 に示すおのおの

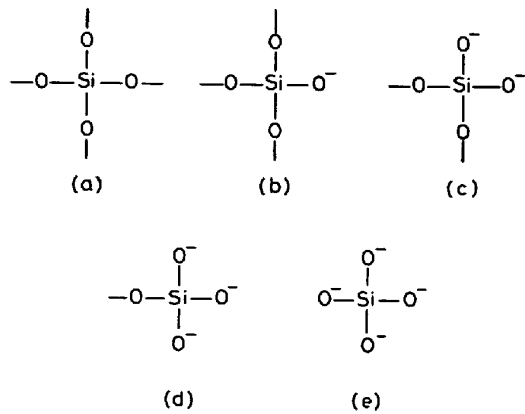


Fig. 8. Schematic chemical bonding states of bound oxygens in modified silicates.

の結晶体で観察されたラマンスペクトルより、これら Si-O 結合の伸縮振動によるラマン線は非架橋酸素が 1 個の場合  $1075 \text{ cm}^{-1}$ 、2 個の場合  $985 \text{ cm}^{-1}$ 、3 個の場合  $900 \text{ cm}^{-1}$ 、4 個の場合  $862 \text{ cm}^{-1}$  付近に生ずるものと考えられる。

以上結晶体より得られたラマンバンドと波数との関係に基づき Fig. 2 のガラス状試料の実験結果を解析すると次のような推論が導き出せる。Na<sub>2</sub>O 25 mol% 添加した場合シリカの網目構造が切断され、シリカ 4 面体あたり 1 個の非架橋酸素を持つ構造が多くなるためそれに対応して  $1100 \text{ cm}^{-1}$  付近にラマンバンドとして観察されるものと考えられる。また添加量を増すに従い、 $950 \text{ cm}^{-1}$  付近にもラマンバンドが認められるが、これはメタ珪酸塩近くになるにつれ 2 個の非架橋酸素を持つ Si-O 結合が増加するためと考えられる。さらに CaO 濃度 59 mol% において  $970, 920, 870 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れるラマンバンドはシリカ 4 面体あたりのおの 2, 3, 4 個の非架橋酸素を持つ Si-O 結合によるものと考えられる。Fig. 2 のラマンスペクトルでは結晶体の場合 (Fig. 7) の鋭いラマン線と異なり、広がりを持つラマンバンドとして観察されている。したがってガラス状態では、たとえ化学量論組成であつても特定の 1 つの数というよりその前後の数の非架橋酸素も持つ Si-O 結合がある分布をし存在していると考えるのが妥当であると考えられる。

従来熔融スラグの構造、スラグ-メタルあるいはスラグ-ガス間の化学反応を論ずる際、スラグ中の酸素イオンとして  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{O}^-$  を考え、すなわち Fig. 8 に示すような (b) ~ (e) の非架橋酸素を区別しないで、 $\text{O}^0$ 、

$\text{O}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$  との間の平衡関係のみを考えている RICHARDSON ら<sup>24)</sup>の提案に基づいた検討が多くなされてきた。しかしながら、本研究のラマン分光によるスペクトルの解析より、シリカ 4 面体 1 つあたりの非架橋酸素の数、およびそれらの間の割合が明らかになる可能性が示唆された。したがって今後非架橋酸素を区別した検討が必要であると考えられる。

Fig. 4 に示した熔融状態の珪酸塩のラマンスペクトル測定結果から、 $1353 \text{ K}$  までの範囲ではこれらアルカリ珪酸塩中のシリカ 4 面体の Si-O 伸縮振動や Si-O-Si の変角振動は熱エネルギーによりそれ程大きな影響を受けない。すなわち、これらの結合が比較的安定であることが予測される。しかしながら、Fig. 4 をより詳細に検討すると (b) の組成の珪酸塩、すなわち Na<sub>2</sub>O 濃度が高い方が (a) に比較し、温度上昇によるラマン線の低波数側へのシフトが微少ながら大きいことがわかる。これは、シリカの網目構造が切れている程熱振動により結合力が低下しやすいことを示している。

以上わずかのシフトは認められるが、スペクトル全体の形態はほとんど変化しないことより、熔融状態とガラス状態における珪酸塩の構造の類似性がラマン分光測定によつても確認された。すなわち X 線回折<sup>1)~3)</sup>による最隣接原子間距離、配位数とともに、本ラマンスペクトル測定により結合形式についても確認された。

## 5. 結 言

ラマン分光測定によりガラス状態および熔融状態における珪酸塩の結合状態が次のように明らかになった。

(1) 珪酸陰イオンと結合している陽イオン ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ ) の存在により純粋な非晶質シリカで  $485 \text{ cm}^{-1}$  に観察される変角振動を主体としたラマン線は高波数側にシフトする。しかしながら、そのシフトの割合はアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンの種類によらずその濃度のみ依存している。

(2)  $850 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  の波数範囲における 4 つのラマン線はそれぞれシリカ 4 面体 1 つあたりの非架橋酸素の数に対応して現れる。したがってラマン分光測定によりシリカ 4 面体 1 つあたりの非架橋酸素の数の違いの区別ができ、さらにそれらの相対濃度が求められる可能性がある。

(3) 熔融珪酸塩のラマンスペクトル測定により、 $1353 \text{ K}$  までの温度範囲において、ガラス状態と熔融状態との珪酸塩構造の類似性が明らかにされた。

終わりに当たり、非晶質石英ガラスの入手に便宜を計

つていただいた東京大学工学部明石和夫教授, 日本電子金属(株)大島英夫氏ならびに, 有益な御助言をいただきました東北大学金属材料研究所黒田規敬博士, 佐々木芳朗博士および東北大学工学部萬谷志郎教授, 石井不二夫博士, 日野光兀博士に感謝致します。なお本研究は昭和51, 52年度文部省科学研究費補助金(一般研究B)によつたことを付記し感謝致します。

## 文 献

- 1) 早稲田嘉夫, 水渡英昭: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1943
- 2) 早稲田嘉夫, 水渡英昭, 白石 裕: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1068
- 3) Y. WASEDA and J. M. TOGURI: Met. Trans. B, 9B (1978), p. 595
- 4) D. KUMAR, R. G. WARD, and D. J. WILLIAMS: Trans. Faraday Soc., 61 (1966), p. 1850
- 5) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 443
- 6) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 142
- 7) 草開清志, 白石 裕: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1229
- 8) M. HASS: J. Phys. Chem. Solids, 31 (1970), p. 415
- 9) S. A. BRAWER and W. B. WHITE: J. Chem. Phys., 63 (1975), p. 2421
- 10) N. IWAMOTO, Y. TSUNAWAKI, M. FUJI, and T. HATTORI: J. Non-Crys. Solids, 18 (1975), p. 303
- 11) W. L. KONIJENDIJK and J. M. STEVELS: J. Non-Crys. Solids, 21 (1976), p. 447
- 12) S. K. SHARMA, D. VIRGO, and B. MYSEN: Carnegie Inst. Year Book, 77 (1977-1978), p. 649
- 13) B. O. MYSEN, D. VIRGO, and C. M. SCARFE: Amer. Mineralogist, 65 (1980), p. 690
- 14) B. O. MYSEN, D. VIRGO, and I. KUSHIRO: Amer. Mineralogist, 66 (1981), p. 678
- 15) I. B. SMITH and C. R. MASSON: Can. J. Chem., 49 (1971), p. 683
- 16) F. L. GALEENER and G. LUCOVSKY: Phys. Rev. Lett., 37 (1976), p. 1474
- 17) P. FLUBACHER, A. J. LEADBETTER, J. A. MORRISON, and B. P. STOICHEFF: J. Phys. Chem. Solids, 12 (1959), p. 53
- 18) M. C. TOBIN and T. BAAK: J. Opt. Soc. Amer., 58 (1968), p. 1459
- 19) J. O'M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE, and J. A. KITCHENER: Trans. Farad. Soc., 51 (1955), p. 1734
- 20) J. D. MACKENZIE: Chem. Rev., 56 (1956), p. 455
- 21) F. LIEBAU: Acta. Cryst., 14 (1961), p. 395
- 22) A. K. PANT and D. W. J. CRUICKSHANK: Acta. Cryst., 24 (1968), p. 13
- 23) W. S. McDONALD and D. W. J. CRUICKSHANK: Acta Cryst., 22 (1967), p. 37
- 24) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., 223 (1954), p. 40