

# ラマン分光法による CaO-MeO-SiO<sub>2</sub>, MnO-SiO<sub>2</sub> および FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグの構造研究

若生 昌光\*・井口 泰孝\*<sup>2</sup>・萬谷 志郎\*<sup>2</sup>  
仁科雄一郎\*<sup>3</sup>・不破 祐\*<sup>4</sup>

## Raman Spectroscopic Study on the Structure of CaO-MeO-SiO<sub>2</sub>, MnO-SiO<sub>2</sub>, and FeO-SiO<sub>2</sub> Slags

Masamitsu WAKO, Yasutaka IGUCHI, Shiro BAN-YA,  
Yuichiro NISHINA, and Tasuku FUWA

### Synopsis :

A Raman spectral study has been carried out on the structures of glassy and transparent CaO-MeO-SiO<sub>2</sub> ternary slags (MeO : Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, SrO, and BaO), and of glassy and dark colored MnO-SiO<sub>2</sub> and FeO-SiO<sub>2</sub> slags.

Main Raman peaks are observed at the certain wavenumber shifts in all meta- or ortho- silicates of CaO-MeO-SiO<sub>2</sub> ternary system, and degrees of the shift do not depend on the species of alkali or alkaline earth elements, but do on the composition of a basic oxide. As a result, the structures of the ternary slags can be deduced from those of the binary ones.

A back scattering method is applied for the measurement of dark colored samples, MnO-SiO<sub>2</sub> and FeO-SiO<sub>2</sub> slags, which has not been carried out yet, and clear Raman spectra are successfully obtained.

Relation between variations in the Raman spectra and thermodynamic stabilities of silicates or ionic properties of oxides is discussed.

## 1. 緒 言

金属製錬におけるスラグ生成、スラグ-メタル反応を解明するにはスラグ中のイオン、特に陰イオンの存在形態を知ることが必要である。近年熔融スラグの構造解析の研究は測定機器、測定方法の開発に伴い注目され、活発な研究が行われている<sup>1)~16)</sup>。著者らは先に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適用することにより、無色透明であるアルカリ金属酸化物 (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) あるいはアルカリ土類金属酸化物 (CaO, SrO, BaO) を含む 2 元系珪酸塩スラグのガラス状および熔融状態での珪酸錯陰イオンの形態分析を行い報告した<sup>17)</sup>。

本研究では鉄鋼製錬スラグの基本系である CaO-SiO<sub>2</sub> 2 元系スラグにアルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物を添加した前報と同様無色透明の 3 元系スラグのラマンスペクトルを測定した。更に多くの金属製錬において重

要な系でありながら濃い着色のため従来光測定が全く困難であった MnO, FeO を含んだ珪酸塩スラグについても背面反射散乱ラマン分光法を適用し、構造解析を行った。

## 2. 試料および実験方法

試料としてシリカ粉末と、試薬特級のアルカリ金属またはアルカリ土類金属炭酸塩、MnO<sub>2</sub> あるいはあらかじめ溶製したウスタイト粉末計約 3 g をそれぞれ所定の組成に十分混合し、白金 10% ロジウムるつぼ中で (FeO-SiO<sub>2</sub> 系では鉄るつぼ) 減圧下、数時間熔融する。その後るつぼごと急冷し、得られたガラス状試料を粉碎し、再度熔融する。これらの操作を繰り返し、得られた気泡のない透明で緻密なガラス状試料をラマンスペクトルの測定に用いた。MnO-SiO<sub>2</sub> 系では得られた試料はガラス状であるが茶褐色あるいは黒色に近く着色されている。FeO-SiO<sub>2</sub> 系では鉄るつぼを溶製に用い、上下共水

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 8 月 9 日受付 (Received Aug. 9, 1982)

\* 東北大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, 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> 東北大学金属材料研究所 理博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)

\*<sup>4</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.)

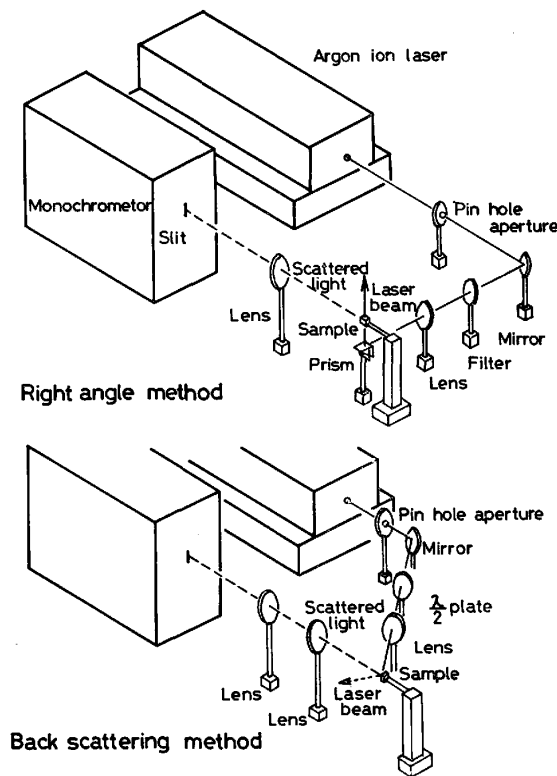


Fig. 1. Arrangement of Raman spectrometric measurement.

冷した銅製鋳型に流し出し、急冷し薄片状試料を作成した。色は黒褐色である。試料の組成は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  を化学分析にて定量し決定した。

無色透明である  $\text{CaO-MeO-SiO}_2$  3元系スラグの測定には前報と同様、励起光として  $4880 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザーを用い、試料の下方よりレーザーを入射させ、その  $90^\circ$  側面でラマン散乱光を取り出し、ダブルモノクロメーターで分光しスペクトルとして記録する。

これに対し色のついた  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  を含む系では試料を透過させる従来の方法(透過法 Right angle 法)では測定不可能である。そこでこれらの系では Fig. 1 に示す背面反射散乱法 (Back scattering 法) を用いた。茶褐色あるいは黒色に近い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いため、ラマン散乱光は透明試料の場合と比較して非常に微弱なものとなる。そこでレーザー光の出力を上げ、また励起光を弱めるフィルターの使用を取り止めた。更に入射光を偏光させることにより試料表面での反射による損失を最小とするように努めた。フィルターを用いない結果として生ずる波長  $4880 \text{ \AA}$  以外のレーザー光によるピークは空試験によりあらかじめ確認してスペクトルより消去した。

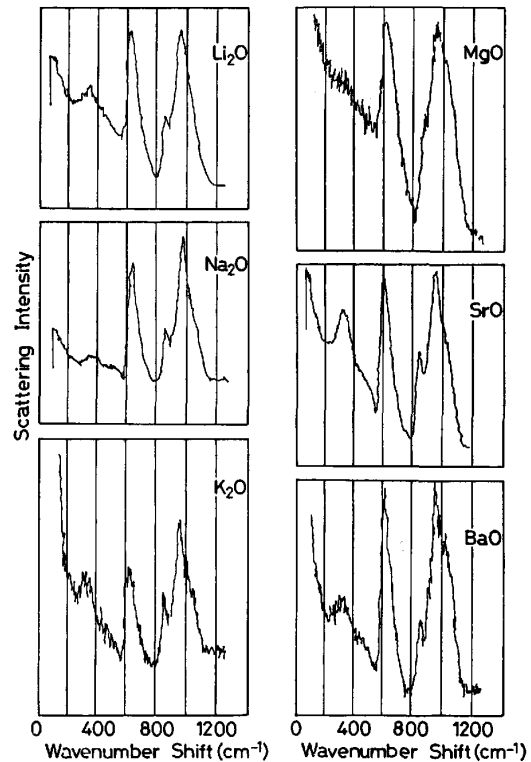


Fig. 2. Raman spectra of the alkali metal and alkaline earth metal meta-silicates in the quenched solids. (25 mol% $\text{CaO}$ -25 mol% $\text{MeO}$ -50 mol% $\text{SiO}_2$ )

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 $\text{CaO-MeO-SiO}_2$ 3元系スラグのラマンスペクトル

$\text{CaO}$  のうち  $1/2$  を他の塩基性酸化物  $\text{MeO}(\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MgO}, \text{SrO}, \text{BaO})$  で置換したメタ珪酸塩組成のスラグについてラマンスペクトルを測定し、その結果を Fig. 2 に示す。スペクトルの形状は6つの系のいずれにおいてもほとんど同一で  $630 \text{ cm}^{-1}$  および  $960 \text{ cm}^{-1}$  付近に大きなラマン線が現れ、また  $870 \text{ cm}^{-1}$  付近に小さなラマン線が認められる。これは前報<sup>17)</sup>の  $\text{CaO-SiO}_2$  2元系のメタ珪酸塩組成に近いスラグの結果と非常に類似している。これより前報<sup>17)</sup>でも指摘したようにアルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物を添加した珪酸塩スラグ中に存在する珪酸錯陰イオンの種類は塩基性酸化物の添加量に依存するが、酸化物の種類には大きく影響されないものと考えられる。ただし、おのおののラマン線の相対強度は添加酸化物の種類によつて異なっているのが認められ、これよりシリカの網目構造が切断されて生じた各種形態の珪酸錯陰イオンの存在割合が異なることが推測される。 $630 \text{ cm}^{-1}$  のラマン線は主として  $\text{Si-O-Si}$  変角振動に基づくものと考えられており純

Table 1. Relationship between the number of non-bridging oxygen per silicon atom and the wavenumber shift at which the main Raman line appears.

| Silicate composition                 | MeO mol% | Bonding states of bound oxygens  | Number of non-bridging oxygens | Wavenumber shift of the main Raman line |
|--------------------------------------|----------|--|--------------------------------|---|
| Vitreous silica                      | 0        | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---O-Si-O---} \\   \\ \text{O} \end{array}$             | 0                              |   |
| MeO·2SiO <sub>2</sub> Di-silicate    | 33       | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---O-Si-O}^- \\   \\ \text{O} \end{array}$              | 1                              | 1100 cm <sup>-1</sup>                   |
| MeO·SiO <sub>2</sub> Meta-silicate   | 50       | $\begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ \text{---O-Si-O}^- \\   \\ \text{O} \end{array}$            | 2                              | 950~970                                 |
| 3MeO·2SiO <sub>2</sub> Pyro-silicate | 60       | $\begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ \text{---O-Si-O}^- \\   \\ \text{O}^- \end{array}$          | 3                              | 920                                     |
| 2MeO·SiO <sub>2</sub> Ortho-silicate | 67       | $\begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ \text{O}^- \text{---Si-O}^- \\   \\ \text{O}^- \end{array}$ | 4                              | 820~870                                 |

粋な非晶質シリカでは 485 cm<sup>-1</sup> 付近に現れ塩基性酸化物を添加すると高波数側にシフトすることを前報<sup>17)</sup>で報告した。一方 850~1100 cm<sup>-1</sup> に現れるラマン線は Si-O 結合の伸縮振動によるものと考えられ Table 1 に示すように著者らは前報<sup>17)</sup>でシリカ 4 面体当たりの非架橋酸素の数とラマン線の現れる波数との対応を見出し、これらの関係を提案した。本研究ではメタ珪酸塩の組成である各種 3 元系のいずれにおいても 960 cm<sup>-1</sup> 付近の大きなラマン線が観察されており、これは 2 個の非架橋酸素を持つ Si-O 結合に基づくと考えられ Table 1 の関係を裏づけている。

Fig. 3 に同様に CaO 含有量の 1/2 を他の塩基性酸化物で置換したオルソ珪酸塩組成のスラグについて測定した結果を示す。オルソ珪酸塩は融点が高く 2 元系では試料の溶製が不可能であったが、3 元系では Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO を含む 3 つの系の試料が 1700°C 以下で溶製できる。Fig. 3 のスペクトルは鋭いラマン線を示し先のメタ珪酸塩の場合と異なっている。これは試料採取の際、かなりの速度で急冷したにもかかわらず結晶化が進んだためと考えられる。実際、これら試料の外観は

明らかに失透現象を呈している。結晶化の度を調べるため CaO-Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系試料を 760°C で 13 時間結晶化させた試料のスペクトルを同様に Fig. 3 に示す。急冷および結晶化試料のスペクトルの形状は非常に類似している。したがってオルソ珪酸塩について得られたこれらのラマンスペクトルの結果はガラス状でなく結晶状の珪酸塩によるものと考えられる。なお急冷試料を粉碎し X線回折による測定を行つた所いずれの試料についてもオルソ珪酸塩組成の結晶のピークが確認された。Fig. 3 に示すいずれの系のスペクトルにおいても 820 あるいは 870cm<sup>-1</sup> に明瞭なラマン線が現れている。これは Table 1 における非架橋酸素 4 つを持つ Si-O 結合の伸縮振動に基づくものであるという予測を裏づけている。

次に Si-O-Si 変角振動に基づくラマン線について着目する。前報<sup>17)</sup>でこのラマン線の現れる波数は塩基性酸化物添加に従い高波数側にシフトし、その割合は塩基性酸化物の種類によらず濃度のみ依存することを示した。本研究における 3 元系の結果についても同様の関係を示すと Fig. 4 が得られる。図中の曲線は前報の 2 元系の結果について得られたものであり、3 元系の結果も

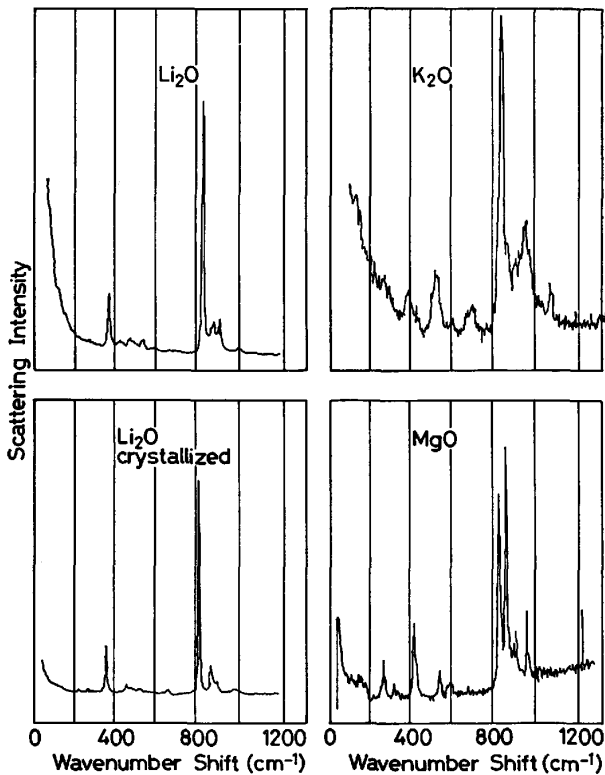


Fig. 3. Raman spectra of the alkali metal and alkaline earth metal orth-silicates in the quenched solids. (33.3 mol%CaO-33.3 mol%MeO-33.3 mol%SiO<sub>2</sub>)

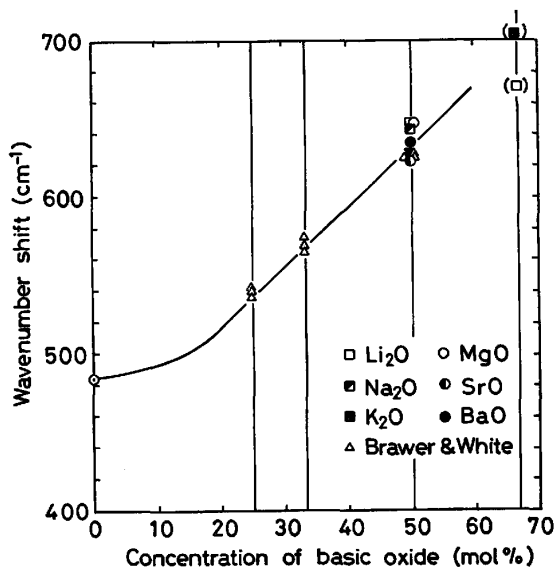


Fig. 4 Relationship between concentration of basic oxides and wavenumber shift.

この曲線上に非常に良く一致する。また BRAUER and WHITE<sup>18)</sup>が CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系のトリ、ダイ、メタ珪酸塩について CaO と Na<sub>2</sub>O の比を変化させた試料についての結果も示す。彼らはラマン線のこのような系統的なシフトについては言及していないが、著者らの得た曲線上に彼らの結果も非常に良く載っている。

3.2 MnO-SiO<sub>2</sub> 2元系スラグのラマンスペクトル

Fig. 5, 6 に MnO-SiO<sub>2</sub> 2元系スラグのラマンスペ

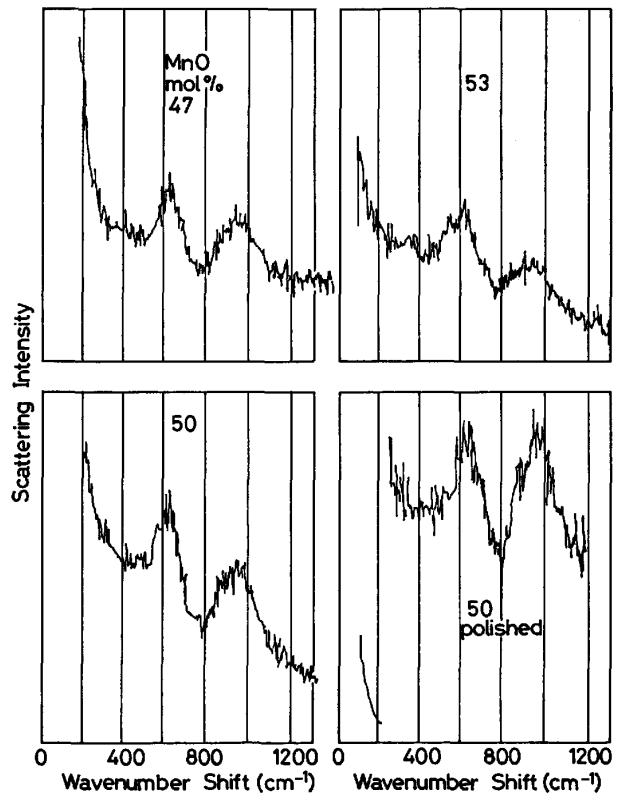


Fig. 5. Raman spectra of the MnO-SiO<sub>2</sub> system in the quenched solids.

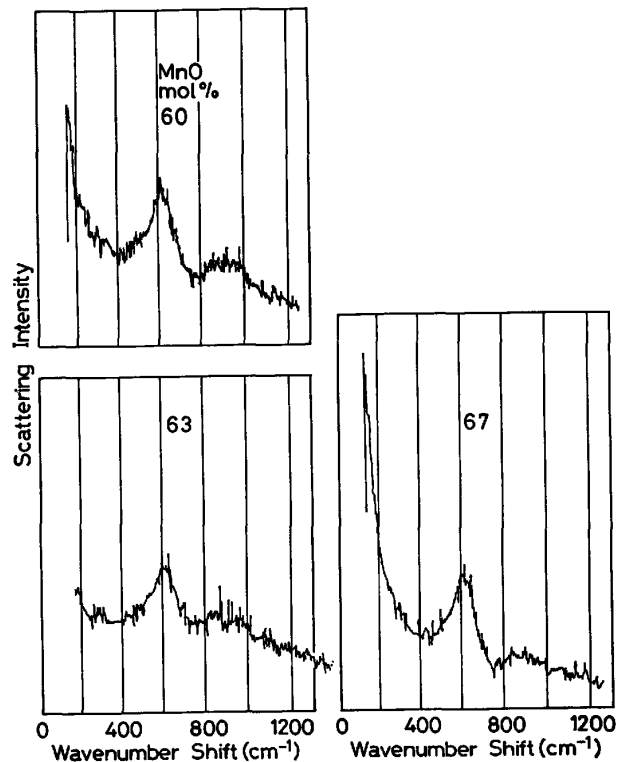


Fig. 6. Raman spectra of the MnO-SiO<sub>2</sub> system in the quenched solids.

クトルを示す。微弱なラマン散乱光を分光器のスリットを2倍に拡げ測定しており、また試料表面の乱反射の影響もあり、従来の無色透明の試料のラマンスペクトルと比較し、ノイズが高いが明瞭なスペクトルが観察されている。背面反射散乱法では表面と内部の構造に差があるかが問題である。そこで急冷試料の表面を1~2mm研磨した試料につき同一条件でラマンスペクトルを測定し Fig. 5 に示す。これより研磨試料の方がピーク強度が大ききはつきりしている。しかしこれは表面が平滑であるため乱反射などの影響が少ないためと考えられ、全体的には大きな差はないものと考えられる。研磨したからといって内部構造が表面に現れるわけではないが、レーザー光の侵入深さが大きいと予測されることも考慮し、着色試料について背面反射散乱法を適用することにより試料の構造を反映したラマンスペクトルが得られることが確認された。なお無色透明試料を用い同一条件の下で背面反射散乱法により測定したところ、透過法で得られたものと同じのラマンスペクトルが得られた。Fig. 5, 6 に示す組成の異なる6種の試料についての結果より 630 cm<sup>-1</sup> および 800~1000 cm<sup>-1</sup> をピークとする2つのラマンバンドが認められる。前者は前述のように主に Si-O-Si 結合の変角振動に基づくものと考えられ MnO の添加により高波数側にシフトしている。しかしながらこのシフトの割合は Fig. 4 に示すアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属酸化物を含む系の結果と比較するとメタ珪酸塩の組成においては一致しているが MnO をそれ以上添加してもほとんどシフトしない特異な挙動を示している。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で、アルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物の場合にはより明瞭に分離した2~3本のラマン線として観察されたが本系では、それらの重なりあるいは合成によると考えられる広がりを持ったラマンバンドとして測定されている。個々のラマン線に分離することは困難であるが、今一番高いピークに注目するとメタ珪酸塩の組成では 960 cm<sup>-1</sup> 付近、MnO が 60 mol% では 930 cm<sup>-1</sup>、67 mol% では 850 cm<sup>-1</sup> とピークが移動しているのが認められる。すなわち、MnO 添加によりシリカの網目構造がより切断されシリカ4面体当たりの非架橋酸素の数がより多い珪酸錯陰イオンを中心に各種イオンが分布していると考えられる。

### 3.3 FeO-SiO<sub>2</sub> 2元系スラグのラマンスペクトル

Fig. 7 に FeO-SiO<sub>2</sub> 系の測定結果を示す。溶製可能な組成範囲は狭いがいずれの組成の試料についても明瞭なスペクトルが得られている。本系では Si-O-Si 結合の変角振動に基づくと考えられるラマン線は、その強度

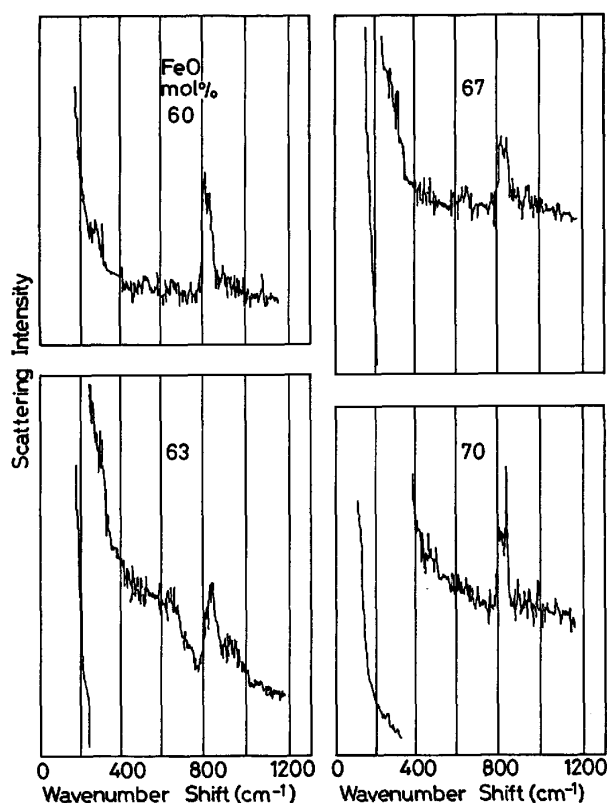


Fig. 7. Raman spectra of the FeO-SiO<sub>2</sub> system in the quenched solids.

は弱い、FeO を 60, 63, 67 mol% 含む試料では 620~640 cm<sup>-1</sup> 付近に認められる。しかし 70 mol% FeO を含む試料ではほとんど認められない。Si-O 結合の伸縮振動に基づくラマン線はいずれの組成についても 820~850 cm<sup>-1</sup> 付近に認められる。これは Table 1 によれば4個の非架橋酸素を持つ Si-O 結合の伸縮振動によるものと考えられる。FeO を 60 および 63 mol% 含む試料では、2個あるいは3個の非架橋酸素を持つシリカ4面体に対応すると考えられるピークがわずかに認められる。すなわち FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグのオルソ珪酸塩組成近傍では、シリカの網目構造はほとんど切断され SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> イオンを主体とした構造となり、Si-O-Si 結合の数が非常に少なくなっているものと推測される。

### 3.4 珪酸陰イオンの形態、分布と珪酸塩の熱力学的性質あるいは酸化物中のイオンの性質との関係

前報の結果を含めガラス状珪酸塩のラマンスペクトルを詳細に検討すると各ラマン線の形は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系が最も鋭く、Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub> 系が少し広がりを示し、次に MgO を含む CaO-SiO<sub>2</sub> 系、そして MnO-SiO<sub>2</sub> 系は前述のように全体的に広がりを持ったラマンスペクトルを示す。このラマン線の鋭さ、広がりには各種珪酸陰イオンの存在割合と強い関連がある

ものと考えられる。すなわち組成に応じた特定の数の非架橋酸素を持つシリカ 4 面体からなる珪酸錯陰イオンが大部分を占める場合、そのラマン線は鋭い。(この極限は結晶化したおのおのの複合酸化物についての結果として得られている。) 一方その前後の珪酸錯陰イオンが共存し、分布している場合にはラマン線は広がりを示す。さらに特定のイオンは存在せず、種々のイオンが分布している場合にはおのおののイオンによるラマン線は分離せずそれらの合成として大きな広がりを持つたスペクトルが得られるものと考えられる。Table 2 および Fig. 8 に酸化物中の陽イオンの電気陰性度、陽イオン-酸素イオン間引力<sup>19)</sup>ならびに 2 元系珪酸塩の生成自由エネルギー ( $\Delta G^M$ )<sup>20)</sup>を示す。これらの値は珪酸塩を生成する際のシリカの網目構造を切断する力および珪酸錯陰イオンの安定性に大きく影響することが従来多くの研究で指摘されている。  $-\Delta G^M$  の大きい珪酸塩、電気陰性度、陽イオン-酸素間引力が小さな陽イオンから成る珪酸塩は熱力学的に安定であり、したがって各組成における特有の珪酸錯陰イオンの存在割合が大きく顕著になる。このため  $K_2O-SiO_2$ 、 $Na_2O-SiO_2$  系では鋭いラマン線が得られるものと考えられる。これに対して  $MnO-SiO_2$  や  $MgO$  を含む珪酸塩では各種陰イオン間のエネルギー差が小さく、また  $MnO$ 、 $MgO$  のシリカの網目構造を切断する力も弱いため、その組成特有の珪酸陰イオンを中心に異なる珪酸陰イオンが混在しており、その結果個々のラマン線に分離されず広がりを持つた合成されたラ

Table 2. Electro-negativity of cation and ion-oxygen attraction in oxides.

| Oxide     | Electro-negativity of cation | Ion-oxygen attraction |
|-----------|------------------------------|-----------------------|
| $K_2O$    | 0.8                          | 0.27                  |
| $Na_2O$   | 0.9                          | 0.36                  |
| $Li_2O$   | 0.95                         | 0.50                  |
| $BaO$     | 0.9                          | 0.53                  |
| $SrO$     | 1.0                          | 0.63                  |
| $CaO$     | 1.0                          | 0.70                  |
| $MnO$     | 1.4                          | 0.83                  |
| $FeO$     | 1.7                          | 0.87                  |
| $MgO$     | 1.2                          | 0.95                  |
| $Fe_2O_3$ | 1.8                          | 1.50                  |
| $SiO_2$   | 1.8                          | 2.44                  |

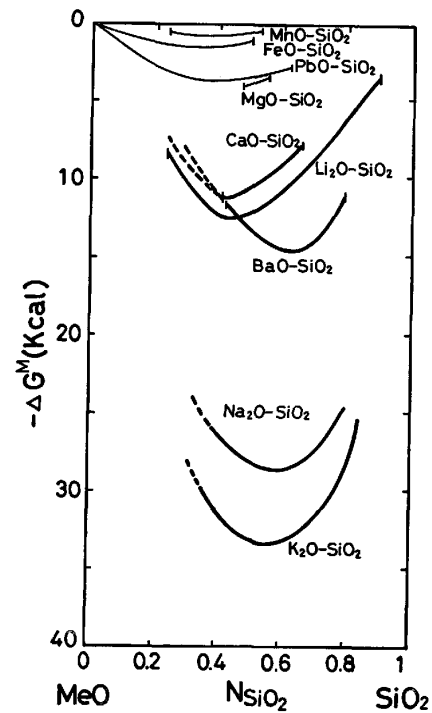


Fig. 8. Free energy of formation of binary silicates ( $1550^\circ C$ ) ( $PbO-SiO_2: 1000^\circ C$ ) by Richardson, Jeffes and Withers<sup>10)</sup>.

マン線として現れると考えられる。個々のラマン線の広がりについては、 $-\Delta G^M$  が小さく、種々の珪酸陰イオンが混在する場合を考えると、例えばシリカ 4 面体当たり 2 個の非架橋酸素を持つ珪酸陰イオン中の Si-O 振動によるラマン線であつても、重合の長さや形の違いによりわずかな振動数が異なるため、スペクトルに広がりが生ずるものと考えられる。さらに陽イオン-酸素間引力が強い場合には、珪酸陰イオンの近傍に存在する陽イオンの影響により Si-O の振動数に変化が生ずる可能性も考えられる。したがって  $MnO-SiO_2$  系においてはこれらいろいろな影響の重なりにより、個々のラマン線さらに全体のスペクトルが広がりを持つ形になるものと推測される。一方、 $FeO-SiO_2$  系のラマンスペクトルは  $-\Delta G^M$  が小さい割合には広がりを示していないが、これは  $SiO_2$  濃度が低いため完全なガラス化試料が得られにくかつたためと考えられる。このような試料については熔融状態での直接測定が望ましく今後検討する必要がある。さらに  $FeO-SiO_2$  系についてはたとえ鉄るつぽを用い溶製しているとしても  $FeO$  濃度が高い組成では 3 価の鉄イオンの影響を考慮する必要がある。

#### 4. 結 言

無色透明の 3 元系珪酸塩および濃く着色した 2 元系珪酸塩の構造解析にレーザーラマン分光法を適用し、以下

のことが明らかになった。

(1) アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物を含む CaO-MeO-SiO<sub>2</sub> 3元系メタおよびオルソ珪酸塩について明瞭なラマンスペクトルが得られた。ピークが観察された波数はイオンの違いによる影響は受けず、添加量のみ依存する。

(2) 純粋な非晶質シリカで 485 cm<sup>-1</sup> に観察される変角振動を主体としたラマン線は塩基性酸化物の添加により高波数側にシフトする。CaO-SiO<sub>2</sub> 2元系珪酸塩中の Ca<sup>2+</sup> イオンの1部を他のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオン (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) で置換してもそのシフトの割合は変化せず、もとの CaO-SiO<sub>2</sub> 2元系の CaO 濃度のみ依存する。

(3) 濃く着色した MnO-SiO<sub>2</sub>, FeO-SiO<sub>2</sub> 系に背面反射散乱法を適用し明瞭なラマンスペクトルを得た。

(4) 添加陽イオンの違いは、陽イオンの電気陰性度、陽イオン-酸素イオン間引力の大きさおよび個々の珪酸塩の熱力学的安定性と関連が深く、個々の珪酸錯陰イオンの存在割合すなわちスペクトル中のピークの広がり、重なりに影響する。

終わりに当たり、有益な御助言をいただきました東北大学理学部後藤武生教授、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石井不二夫博士、日野光兀博士に感謝致します。

#### 文 献

- 1) D. KUMAR, R. G. WARD, and D. J. WILLIAMS: Trans. Faraday Soc., 61 (1966), p. 1850
- 2) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 443

- 3) M. HASS: J. Phys. Chem. Solids, 31 (1970), p. 415
- 4) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸夫: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 142
- 5) I. B. SMITH and C. R. MASSON: Canadian J. Chem., 49 (1971), p. 683
- 6) S. A. BRAWER and W. B. WHITE: J. Chem. Phys., 63 (1975), p. 2421
- 7) N. IWAMOTO, Y. TSUNAWAKI, M. FUJI, and T. HATTORI: J. Non-Crys. Solids, 18 (1975), p. 303
- 8) 早稲田嘉夫, 水渡英昭: 鉄と鋼, 62 (1971), p. 1493
- 9) W. L. KONIJENDIJK and J. M. STEVELS: J. Non-Crys. Solids, 21 (1976), p. 447
- 10) 早稲田嘉夫, 水渡英昭, 白石 裕: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1068
- 11) S. K. SHARMA, D. VIRGO, and B. O. MYSEN: Carnegie Inst. Year Book, 77 (1977/1978), p. 649
- 12) 草開清志, 白石 裕: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1229
- 13) Y. WASEDA and J. M. TOGURI: Metall. Trans. 9B (1978), p. 595
- 14) 岩本信也, 網脇恵章, 宮後 誠: 日本金属学会誌 43 (1979), p. 1138
- 15) B. O. MYSEN, D. VIRGO, and C. M. SCARFE: Amer. Mineralogist, 65 (1980), p. 690
- 16) B. O. MYSEN, D. VIRGO, and I. KUSHIRO: Amer. Mineralogist, 66 (1981), p. 678
- 17) 櫻尾茂樹, 井口泰孝, 不破 祐, 仁科雄一郎, 後藤武生: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1987
- 18) S. A. BRAWER and W. B. WHITE: J. Non-Crys. Solids, 23 (1977), p. 261
- 19) L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond (1960) [Cornell University Press]
- 20) F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES, and G. WITHERS: JISI, 160 (1948), p. 261