



Title	非晶質珪酸塩スラグの状態研究
Author(s)	巻野, 勇喜雄
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1963
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

非晶質珪酸塩スラグの状態研究

巻 野 勇喜雄

目 次

序 論	1
第 1 章 状態分析とその原理	5
1.1 分子屈折	5
1.2 結晶場理論と可視吸収	10
1.3 電子スピン共鳴	22
1.4 光電子分光	26
1.5 蛍光 X 線分光	32
1.6 赤外吸収	35
1.7 非晶質珪酸塩スラグの状態研究に有効な その他の分光学的手段について	36
1.8 参考文献	38
第 2 章 2 元系珪酸塩スラグ中の酸素イオンの分布	43
2.1 緒 言	43
2.2 実験方法	44
2.3 3 種類の酸素のイオン分率の計算方法	45
2.4 実験結果	46
2.5 考 察	49
2.6 結 言	52
2.7 参考文献	53
第 3 章 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中のクロムイオンの状態	55
3.1 緒 言	55
3.2 実験方法	55
3.3 実験結果	56
3.4 考 察	61
3.5 結 言	64
3.6 参考文献	65

第 4 章	$\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ中の弗素イオンの状態	67
4.1	緒 言	67
4.2	実験方法	68
4.3	実験結果	69
4.4	Modified Sanderson 法による部分電荷の計算	75
4.5	考 察	78
4.6	結 言	81
4.7	参考文献	81
第 5 章	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系スラグ中の硫黄の状態と 鉄－硫黄間の相互作用	83
5.1	緒 言	83
5.2	実験方法	83
5.3	実験結果	85
5.4	考 察	90
5.5	結 言	96
5.6	参考文献	96
第 6 章	$\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグにおける Fe^{3+} イオンの状態と $\text{Fe}^{3+}\text{-F}^-$ 間の相互作用	98
6.1	緒 言	98
6.2	実験方法	99
6.3	実験結果	99
6.4	考 察	105
6.5	結 言	111
6.6	参考文献	111
第 7 章	総 括	113
	発 表 論 文	116
	本論文に関連した発表論文	117
	謝 辞	

序 論

鉄鋼精錬あるいはフラックスを用いて行なう溶接法においては、要求される性質をもつ鋼あるいは溶接金属を得るために適切な物理化学的性質をもつスラグ成分を選択することが必要となる。鉄鋼精錬あるいは溶接反応に適するスラグとしては、主として珪酸塩の複合酸化物が一般に用いられている。この際、スラグの化学反応性を高める目的から弗化物が添加されることが多い。スラグに対して要求される物理化学的性質としては、(1) 溶鋼（あるいは溶接金属）中の非金属介在物の低減あるいは抑制、(2) 溶鋼（あるいは溶接金属）と雰囲気酸素および窒素との反応の阻止、(3) スラグー溶鋼間における合金元素の適切な分配などがあげられる。

スラグの物理化学的性質はその構造に密接に関連するものと考えられ、古くからスラグの構造研究が行なわれてきた。まず、Schenck がスラグ構造を分子論的に取扱った。¹⁾ その後、Endell と Hellbrügge による熔融珪酸塩の粘性の研究結果²⁾ などにもとづき、Herasymenko³⁾、Temkin⁴⁾ らはイオン論を展開した。一方、冶金スラグは主として珪酸塩から構成されているために、古くからの珪酸塩の構造に関する考え方が冶金スラグに対して適用されてきた。例えば、高濃度の SiO_2 を含むスラグに対しては Zachariasen⁵⁾ により提案された random network model が適用された。その後、スラグの膨張率、粘性の活性化エネルギーの変化などから Bockris ら⁶⁾ により discrete anion model が提案された。

これらの構造論に基づき冶金スラグの物理化学的性質は複合珪酸陰イオンの解離あるいは重合反応に関与する自由酸素イオン量により支配されるものと考えられ、多くの研究者による様々な形の構造論が展開されてきた。1962 年には Toop と Samis⁷⁾ によって初めて単純な理論を用いてのスラグ中の自由酸素イオン濃度の導出が試みられた。その後、Masson ら^{8),9)} は高分子重合理論を適用し、Temkin の仮定のもとに 2 元系珪酸塩スラグの活量と複合珪酸陰イオンおよび自由酸素イオンのイオン分率を決定した。これに対して、横川ら^{10),11)} は統計熱力学的取扱いによりスラグ構造を研究した。また、Kapoor と Froberg^{12),13)} は横川らの考えをさらにすすめて無熱溶液モデルを珪酸塩スラグに適用し、

Masson らの考察した高分子直鎖および側鎖モデルと同様の結果が得られることを示した。

このように理論的にスラグ中の自由酸素イオン濃度を決定する試みが多く、研究者によってなされてきたが、実験的に自由酸素イオン濃度を決定した研究は非常に少ない。^{14),15)} また、一方では自由酸素イオンの活量 ($a_{O^{2-}}$) はスラグの物理化学的性質の指数である塩基度とも関連づけて研究されてきた。Frohberg¹⁶⁾ は従来の提案^{17),18)} に基づいて $a_{O^{2-}}$ の逆数の対数値により塩基度を表現できることを指摘している。しかしながら、珪酸塩スラグの物理化学的性質がこの指数により十分に表現されているかどうかは疑しいものと考えられている。

ガラス工学においては $Cr^{3+}-Cr^{6+}$ の redox 反応、 Co^{2+} イオンの 4 配位 - 6 配位変化などを利用して酸化物ガラスの塩基度を表現する試みがなされてきた。^{19),20)} 1970 年代には Duffy と Ingram^{21)~24)} が *p*-block イオン (Tl^+ , Pb^{2+} および Bi^{3+} イオン) の *s-p* 遷移による光学吸収スペクトルを利用した光学的塩基度なる尺度を提案し、種々の酸化物ガラスに適用している。しかしながら、アルミノ珪酸塩ガラスにおいてはその適用に問題のあることが指摘されている。²⁵⁾

最近では状態分析手段の進展に伴い、非晶質酸化物の構成元素のエネルギー状態を調べることによりその構造^{26)~28)} を決定することが多くの研究者によって試みられている。原子あるいはイオンの状態を電子レベルから眺めることによってスラグの構造を明らかにすることあるいは塩基度の尺度を打立てることが可能となる。前述の光学的塩基度の提案もこのようなアプローチの一方法と考えてよい。しかしながら、単独の状態分析法を用いてスラグの構成原子（あるいはイオン）の状態を完全に解明することは難しい。種々の状態分析法を併用することにより種々の観点からスラグ中の原子あるいはイオンの状態を明らかにすることが望ましいものと考ええる。

本論文においては上に述べたように従来の種々の立場から展開されてきた非晶質珪酸塩の構造研究を考慮して、種々の分光学的手段を適用して非晶質珪酸塩あるいは弗珪酸塩スラグ中のイオンの状態あるいはイオン間の相互作用を明らかにしている。本論文は以下に示すような内容をもつ 7 章から構成されている。

まず第1章では本論文において用いた種々の分光学的手段とそれに関連する理論の概要を与えている。

第2章では2元系珪酸塩スラグ中の3種類の酸素(架橋酸素 O^0 , 非架橋酸素 O^- , 自由酸素 O^{2-})のイオン分率の組成依存性を決定し, Kapoor と Froberg により提案された理論に基づく結果と比較している。

第3章ではステンレス鋼などの精錬において重要な元素の一つであるクロムイオンのスラグ中の状態を電子スピン共鳴法と可視吸収法により解明した結果を述べている。

第4章では冶金スラグのみならず溶接フラックスの一成分として重要な CaF_2 を含む珪酸塩スラグ中の弗素イオンの状態を光電子分光法(XPS), 蛍光X線分光法, 分子屈折法および赤外吸収法により明らかにした結果を述べている。

第5章では炉外脱硫の基礎的研究としてスラグ中の硫黄の状態および硫黄と第2鉄イオン(Fe^{3+})の相互作用を電子スピン共鳴法, 蛍光X線分光法および可視吸収法を用いて解明した結果を述べている。

第6章においては第4章の知見に基づいて弗珪酸塩スラグ中の第2鉄イオン(Fe^{3+})の状態および弗素イオンと第2鉄イオン間の相互作用についての結果を述べている。

第7章では第2章から第6章までの結果を総括し, さらに本論文において得られた非晶質珪酸塩ならびに弗珪酸塩スラグ中のイオンの状態に関する知見と工学的問題における成果(関連論文1)から5))について述べている。

参考文献

- 1) 例えば, H. Schenck and W. Rie: Arch. Eisenhüttenw., 9(1936), p.589.
- 2) K. Endell and H. Hellbrügge: Naturwiss., 30(1942), p.421.
- 3) P. Herashymenko and G. E. Speight: J. I. S. I., 166(1950), p.169.
- 4) M. Temkin: Acta Physicochimica URSS, 20(1945), p.411.
- 5) W. H. Zachariasen: J. Amer. Chem. Soc., 54(1932), p.3841.
- 6) 例えば, J. O' M. Bockris and D. C. Lowe: Proc. Roy. Soc., A226(1954), p.423.
- 7) G. W. Toop and C. S. Samis: Trans. AIME, 224(1962), p.878.

- 8) C.R.Masson, I.B.Smith and S.G.Whiteway: Can. J. Chem., 48(1970), p.1456.
- 9) I.B.Smith and C.R.Masson: Can. J. Chem., 49(1971), p.683.
- 10) T.Yokokawa and K.Niwa: Trans. Japan Inst. Metals, 10(1969), p.3.
- 11) T.Yokokawa and K.Niwa: Trans. Japan Inst. Metals, 10(1969), p.10.
- 12) M.L.Kapoor, G.M.Mehrotra and M.G.Frohberg: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), p.213.
- 13) M.L.Kapoor, G.M.Mehrotra and M.G.Frohberg: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), p.663.
- 14) 金子泰成, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 41(1977), p.375.
- 15) 岩本信也, 網脇恵章, 宮後 誠: 日本金属学会誌, 43(1979), p.1138.
- 16) M.G.Frohberg and M.L.Kapoor: Stahl und Eisen, 91(1971), p.182.
- 17) P.Csaki and A.Dietzel: Glastech. Ber., 18(1940), p.33.
- 18) W.Stegmaier and A.Dietzel: Glastech. Ber., 18(1940), p.297 and p.351.
- 19) 例えば, W.A.Weyl and E.Thunen: Sprechsaal, 66(1933), p.197.
- 20) 例えば, A.Paul and R.W.Douglas: Phys. Chem. Glasses, 9(1968), p.21.
- 21) J.A.Duffy and M.D.Ingram: Phys. Chem. Glasses, 16(1975), p.119.
- 22) J.A.Duffy and M.D.Ingram: J. Inorg. Nucl. Chem., 37(1975), p.1203.
- 23) J.A.Duffy and M.D.Ingram: J. Non-Crystalline Solids, 21(1976), p.373.
- 24) A.J.Bruce and J.A.Duffy: Phys. Chem. Glasses, 23(1982), p.53.
- 25) R.M.Klein and P.I.K.Onorato: Phys. Chem. Glasses, 21(1980), p.199.
- 26) G.Wiech, E.Zopf, H.-U.Chun and Brückner: J. Non-Crystalline Solids, 21(1976), p.251.
- 27) R.Bruckner, H.-U.Chun and Goretzki: Glastech. Ber., 51(1978), p.1.
- 28) R.M.J.Smets and T.P.A.Lommen: J. Non-Crystalline Solids, 48(1982), p.423.

第1章 状態分析とその原理

物質の性質はその物質中のある特定の原子あるいはイオンの化学状態ならびにそれらの相互作用によって決定される。したがって、物質が有する種々の性質は構成する原子あるいはイオンの化学状態を知ることにより把握される。物質中の原子やイオンの化学状態を知るためには構成する電子や原子核の状態を明らかにする必要がある。電子や核のエネルギー状態は周囲の化学状態の違いにより微妙に影響される。したがって、電子あるいは原子核のエネルギーの微妙な変化を検知することにより、ある特定の原子あるいはイオンの周囲の状態を明らかにすることができる。本論文ではこのような考えにもとづいて非晶質珪酸塩スラグ中のイオンの特性を明確にするために、種々の状態分析法を応用している。本章では本論文に関係する状態分析法の原理を簡単に述べると共に各章での考察に関係する理論的背景についても若干記載した。

1.1 分子屈折

1.1.1 Lorentz-Lorenz の式

分子屈折の概念はNewtonによって初めて導入され¹⁾、その後、Beer, GladstoneとDale, Eykmanなど多くの研究者により密度と屈折率の関係式が与えられてきた。¹⁾これら関係式の中で構造解明に最もよく使用されるのはLorentzとLorenzにより電磁気学的に導かれた式である。^{2),3)}

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R \equiv \frac{4}{3} \pi N_A \alpha \quad (1-1)$$

ただし、 n , d , M , R , N_A および α は測定物質の屈折率、密度、分子量、分子屈折、アボガドロ数および分極率を示す。

Lorentz-Lorenz の式は物質内の分子に働く電場を求める際にその分子の周囲にある双極子による電場の効果を見捨てることにより導出されている。すなわち、Lorentz の局所場近似でもって(1-1)式は導出されている。Lorentz の局所場近似は次のような条件が成立する場合に適用が可能とされている。^{4),5)}

(1) 各分子は立方晶系をつくって等方的に配列しているか気体分子のように

無秩序に運動しているために統計的平均として等方的である場合。

- (2) 各格子点にある双極子が中心分子の双極子の向きと全く無関係にすべて同じ方向を向き、その双極子の長さは格子定数（あるいは分子間距離）に比較して十分小さく中心分子からみて点双極子とみなせる場合。
- (3) 中心分子と他の分子との間に双極子相互作用だけが働いていて、他の近距離相互作用は無視できる場合。

永久双極子あるいは双極子間の相互作用を考慮した誘電率の理論に関しては、Debye, Fröhlich, Onsager らによって種々の関係式が与えられている。^{6),7)} 本論文においては Lorentz の局所場近似が非晶質珪酸塩スラグに適用できるものと考え、Lorentz-Lorenz の式を用いて分子屈折を決定した。

1.1.2 分子屈折の物理的意味

古典的な原子モデルを使用することにより、分子屈折が体積の次元をもつ物理量であることが簡単に求められる。^{4),7)} いま、Bohr 模型を用いて水素原子を考えると、電場 E が z 軸方向に作用する時には水素原子は Fig. 1-1 の(a)から(b)

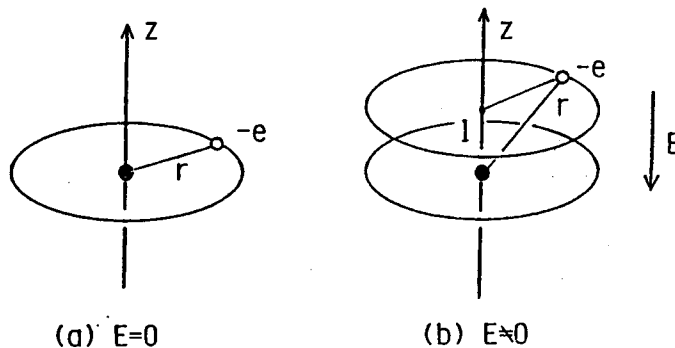


Fig. 1-1 Explanation of polarizability by Bohr model.

のような状態になるものと考えられる。電場 E が作用したとき l だけ電子の軌道の中心が z 方向に変位したとすると、 z 方向の力の平衡から

$$\frac{(+e)(-e)}{r^2} \cdot \frac{l}{r} = -eE \quad (1-2)$$

の関係式がなりたつ。これより、

$$el = r^3 E \quad (1-3)$$

が成立する。ただし、 e は電子の電荷、 r は電子の軌道半径を示す。双極子モーメント m の定義と双極子モーメントと分極率 α の関係は

$$m \equiv el = \alpha E \quad (1-4)$$

となる。この式と (1-2) 式から

$$\alpha = r^3 \quad (1-5)$$

となり、分極率は体積の次元をもつ。したがって、分子屈折も同じ次元の物理量となる。このことからイオン半径の大きなイオンが分極率に著しく寄与することがわかる。

1.1.3 イオン屈折とイオン半径

分子屈折は分子を形成する原子あるいはイオンの屈折（すなわち、原子屈折あるいはイオン屈折）の総和である。したがって、分子屈折はイオン屈折の間に加成性が成立する場合には

$$R = \sum_i R_i x_i \quad (1-6)$$

と書くことができる。ただし、 R_i は分子内のイオン i のイオン屈折、 x_i はイオン i のモル分率を表わす。Kordes はイオン屈折 R_i とイオン半径の関係を詳細に研究し、^{8)~10)} 次のような経験式を導出した。

$$\left(\frac{R_i}{0.603} \right)^{\frac{2}{9}} = k r z^{\frac{2}{n-1}} = k r_u \quad (1-7)$$

ただし、 R_i はイオン屈折、 z は原子価、 n は Born の反撓べき数、 r はイオン半径、 r_u は Pauling の 1 価半径を示す。 k は定数で希ガス型の電子配置をもつイオンでは $k=1.00$ で、希ガス型の電子配置をもたないイオンでは $k=1.19$ である。Table 1-1 には種々のイオンの型に対する Born の反撓べき数を示す。非常に分極性の高い陰イオンにおいては (1-7) の経験式から決定したイオン屈折値は Pauling が波動力学を用いて決定したイオン屈折値¹¹⁾ よりも、Fajans らによる実験値¹²⁾ に近い値を示している。Kordes の式を次元解析すると、 k が無次元ならば R_i は $r^{9/2}$ (r : イオン半径) となり体積の次元と一致しないが、本論文では Kordes の式によるイオン屈折値が実験値とすぐれた一致を示している

Table 1-1 The values of Born repulsion exponent (n).

Type of Ion	He	Ne	Ar, Cu ⁺	Kr, Ag ⁺	Xe, Au ⁺
Pauling	5	7	9	10	12
Kordes	4.9	7.1	9.0	10.1	11.6

ことから、この式を用いてイオン半径からイオン屈折あるいはイオン屈折からイオン半径を計算した。Table 1-2 にKordes が示したイオン屈折値を示す。⁹⁾

Kordes は数多くの結晶や非晶質物質に(1-7)式に適用してその有効性を実証している。^{10),13)~15)} また、化合物中の陰イオンのイオン屈折は陽イオンのイオン屈折がほとんど変化しないという仮定のもとに

$$R_{\text{anion}} = R_{\text{compound}} - R_{\text{cation}} \quad (1-8)$$

なる式から決定することができることを示している。本論文においてはこのような取り扱いにもとづいて“イオン屈折”という物理量から珪酸塩スラグ中の酸素および弗素の状態研究が可能なことを示している。Table 1-3 に酸化物と

Table 1-3 Ionic refractions of typical fluorides and oxides.

Compound	Molar Refraction		Ionic Refraction	
	Experimental	Additive	Cation(free)	Anion(from eq. (1-8))
LiF	2.55	2.33	0.060	2.49
NaF	3.02	2.71	0.44	2.58
KF	5.16	4.34	2.07	3.09
CaF ₂	8.47	5.72	1.18	3.65
MgO	4.52	7.02	0.24	4.28
CaO	7.37	8.02	1.18	6.19
SiO ₂	7.45	13.76	0.084	3.68

弗化物中の酸素と弗素のイオン屈折値の例を示した。

Table 1-2 Ionic refractions various ions after Kordes.

Z	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
				H 1	He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
R _i			8.48	0.527	0.060	0.0166	0.006	0.0025	0.0013	0.0007	0.0004	
	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
R _i	255.8	29.3	6.84	2.27	0.942	0.442	0.238	0.137	0.084	0.054	0.036	0.025
	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	K 19	Ca 20					
R _i	255.8	60.3	19.8	8.17	3.91	2.07	1.182					
						Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
R _i						1.080	0.713	0.401	0.345	0.251	0.185	0.138
	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	Rb 37	Sr 38					
R _i	255.8	74.3	28.3	12.90	6.60	3.62	2.17					
						Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53
R _i						4.11	2.655	1.667	1.207	0.840	0.610	0.452
	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	Cs 55	Ba 56					
R _i	255.8	93.5	40.6	20.46	11.11	6.54	4.02					
						Au 79	Hg 80	Tl 81	Pd 82	Bi 83		
R _i						5.21	3.48	2.45	1.777	1.312		

1.2 結晶場理論と可視吸収

物質の着色は多くの場合物質内の電子のエネルギー準位間の遷移に関係する。すなわち、物質内のある特定の原子（あるいはイオン）に属する電子の基底準位と励起準位間のエネルギー差が可視光のエネルギーに相当すると、その物質は可視光を吸収することが可能となる。遷移金属イオンを含む物質では、このようなエネルギー準位の存在が可能となり、多くの場合可視吸収（場合によっては近赤外吸収）が容易にみとめられる。遷移金属イオンによる可視吸収は結晶場理論（あるいは配位子場理論）により説明される。^{16)~19)} 本節では、まず点電荷モデルによる $3d$ 電子のエネルギー準位の計算結果を用いて可視吸収スペクトルがよく説明できることを示し、つづいて非晶質珪酸塩スラグ中の遷移金属イオンの状態分析に可視吸収法が有効であることを述べる。

1.2.1 d 電子のエネルギー分裂の定性的説明

d 電子は Fig. 1-2 に示すように d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$ および d_{z^2} の 5 種類があり、球対称場においてはこれらの電子のエネルギーは 5 重に縮退している。 d 電子をもつ遷移金属イオンが結晶内に存在する場合には最近接にある陰イオンによって d 電子は球対称と異なった内部電場をうける。このような場合

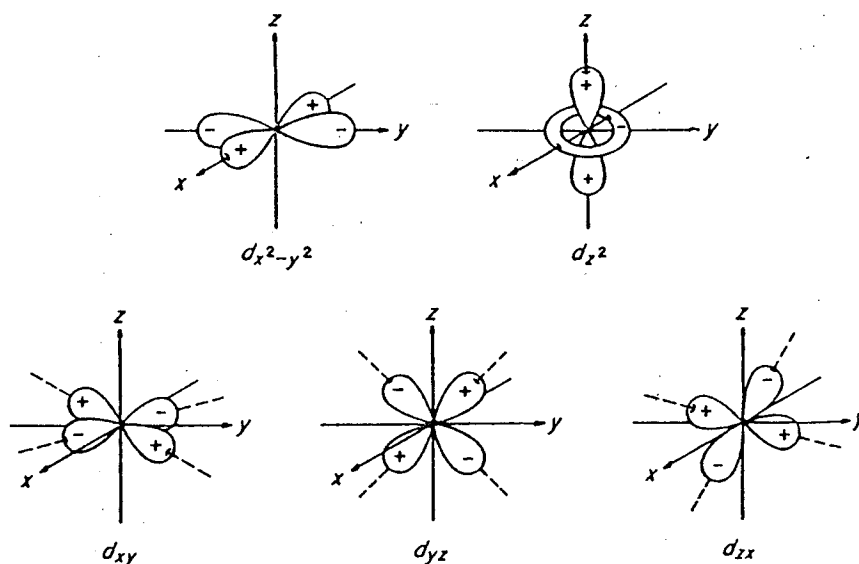


Fig. 1-2 Schematic orbitals of d electrons.

には内部電場の対称性に対応して d 電子のエネルギー準位は種々の形に分裂する。本論文では非晶質珪酸塩中の遷移金属イオンを取り扱っているため、酸化物中でよく観察される対称性に関する内部電場の場合について述べる。いま、酸素イオンが構成する正八面体の中心にある最外殻の電子配置が $(3d)^1$ のイオン（例えば Ti^{3+} イオン）を考えると、 $3d$ 電子は Fig. 1-3 に示すように酸素イオンにより強い静電反撥を受ける電子（ $d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} ）と比較的弱い静電反撥を受ける

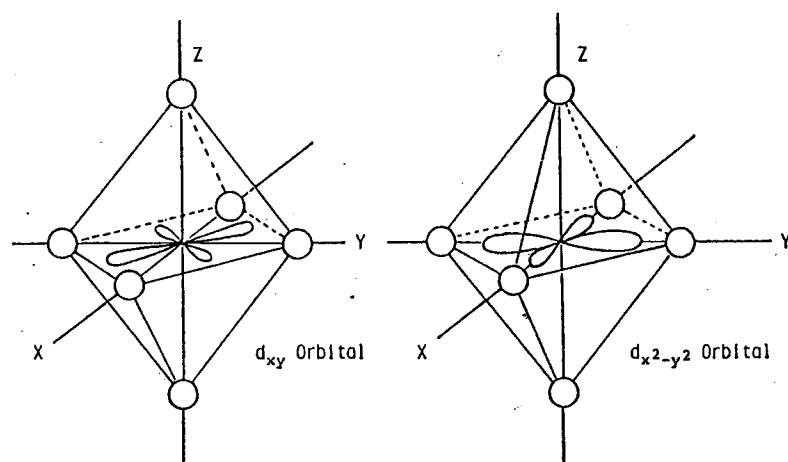


Fig. 1-3 Geometries of d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals in octahedral environment.

電子（ d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ）に分けることができる。したがって、立方対称場の一つである正八面体場では $d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} の電子からなる 2 重に縮退した準位と d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} からなる 3 重に縮退した準位に分裂することが容易に推定できる。 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} の電子が同じエネルギーをもつことはこれらの電子の確率分布の角度依存性を考えると実際に複雑な計算を実行しなくても容易に証明できる。 $d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} が同じエネルギーをもつことを電子の確率分布の角度依存性から予想することは難しいが、後に述べる点電荷モデルを用いてこれらの電子のエネルギーを計算すると、 $d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} が同じエネルギーをもつことが示される。以上のような考え方で正四面体場や正方対称場にある d 電子のエネルギー準位の分裂状態を定性的に決定することができる。Fig. 1-4 に 1 電子の場合の d 電子の立方対称場（正八面体場と正四面体場）と正方対称場によるエネルギー分裂の状態を示す。²⁰⁾

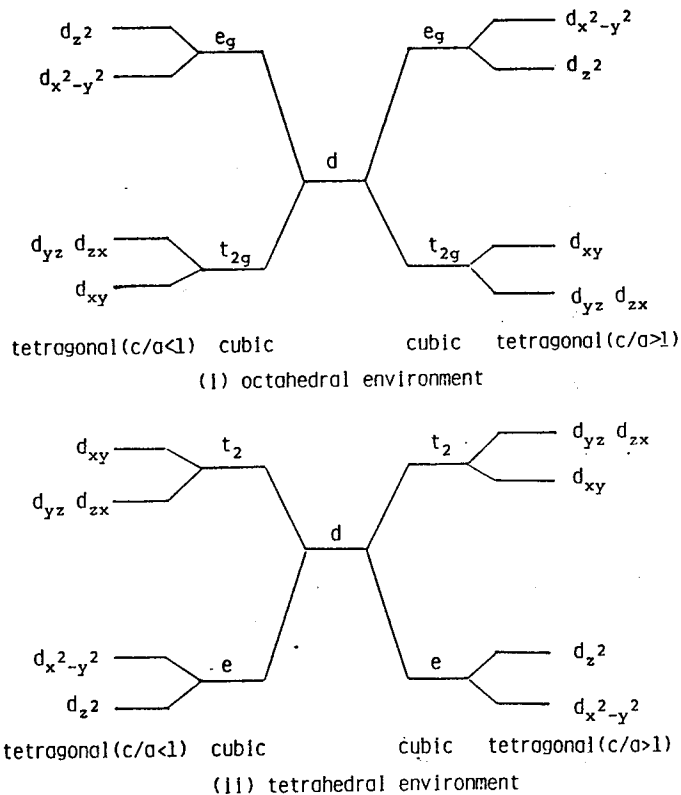


Fig. 1-4 Energy splittings of d electron in cubic (octahedral and tetrahedral) and tetragonal environments.

1. 2. 2 d 電子と多電子系のエネルギー状態

遷移金属イオンに属する d 電子が 2 個以上ある場合にはこの電子系のエネルギーは電子間の相互作用にも関係する。電子が球対称でない場にあるときには、1 電子系のエネルギーが方位量子数にも依存するのと同様に、多電子系のエネルギーも全軌道角運動量 ($L = \sum l_i$, l_i : 各々の電子の軌道角運動量) に関係する。 L に関係したエネルギー状態は 1 電子の場合と同様に L の大きさによって S ($L=0$), P ($L=1$), D ($L=2$), F ($L=3$), G ($L=4$) 項などと定義される。Russell-Saunders 結合*が適用できる系では多電子系のエネルギーの最底項は Hund の規則** により決定される。²¹⁾ Fig. 1-5 と Fig. 1-6 に最外殻の電子配置が $(3d)^2$ および $(3d)^3$ である自由イオンの電子系のエネルギー分裂の状態を示す。

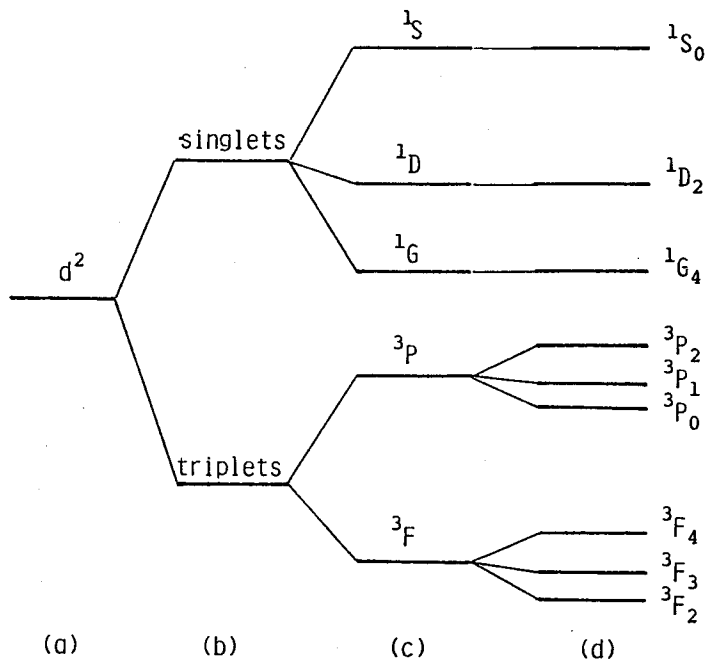


Fig. 1-5 Energy splitting of d^2 electronic configuration in a free ion by Russell-Saunders coupling.
 (a) no coupling (b) spin-spin coupling
 (c) orbital-orbital coupling (d) spin-orbital coupling

* Russell-Saunders結合 …… 個々の電子の軌道角運動量を結合することによって全軌道角運動量が得られ、個々の電子のスピンの角運動量を結合して全スピン角運動量が得られると考えて電子の相互作用を取り扱う方法である。この結合はスピン-軌道結合が電子系のエネルギー準位に対してあまり重要でない場合に成立つ。

** Hund の規則

- 第1法則 ある電子配置に対してスピン多重度 ($2S+1$) が最大値をとる項が最も安定となる。
- 第2法則 スピン多重度が最大となる項が2つ以上ある場合には全軌道角運動量が最大となる項が最も安定となる。
- 第3法則 同じスピン多重度と同じ全軌道角運動量をもつ項の中で合成角運動量 J の値が異なる成分のエネルギーの順序は J の値により決定される。
- (i) 準殻内の電子数が半分以上の時は最小の J の項が最も安定となる。
 - (ii) 準殻内の電子数が半分以上の時は最大の J の項が最も安定となる。

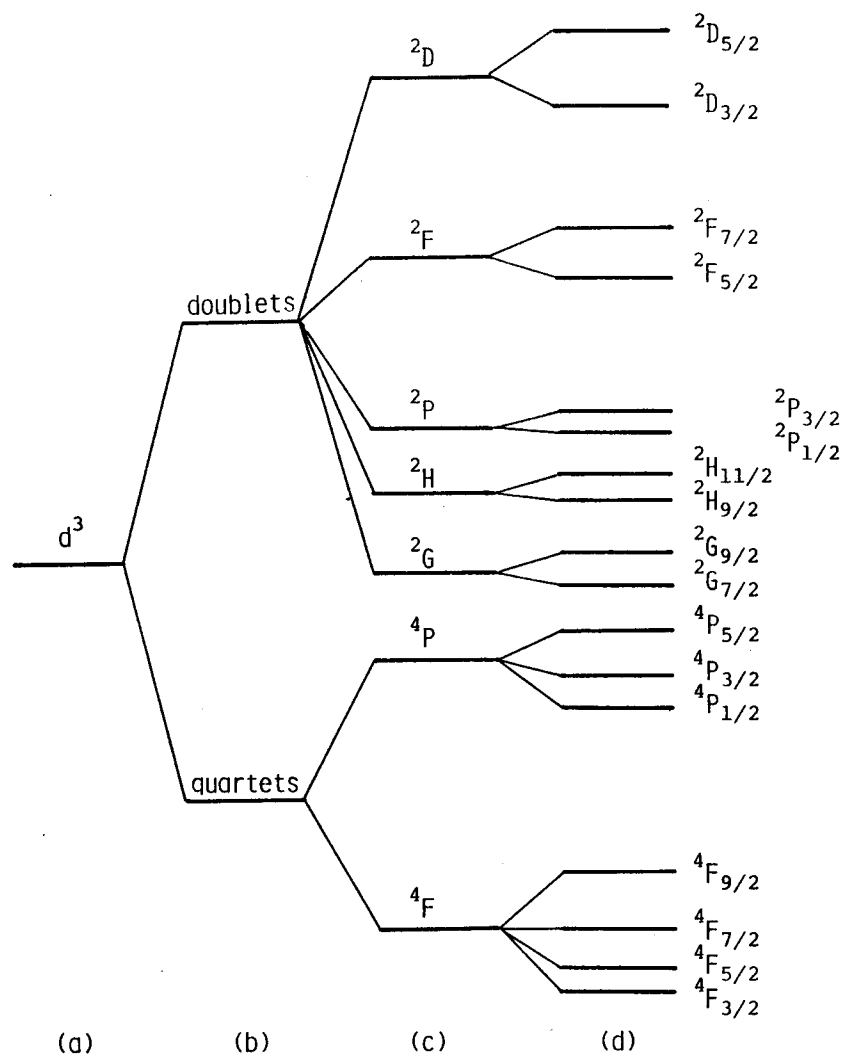


Fig. 1-6 Energy splitting of d^3 electronic configuration in a free ion by Russell-Saunders coupling.
 (a) no coupling (b) spin-spin coupling
 (c) orbital-orbital coupling (d) spin-orbital coupling

1. 2. 3 点電荷近似による d 電子のエネルギー準位

1 電子系の場合には 1. 2. 1 に述べたような定性的説明結果と点電荷近似による結果とは実質的には変わらない。しかしながら、2 電子以上の系に対しては 1. 2. 2 で述べたようにスピン角運動量、軌道角運動量とも合成された角運動量を考えねばならない。 d 電子の場合には Hund の規則から合成された軌道角運動量を考慮して表現された波動関数に対して点電荷近似を適用することで最底項に関係する各項のエネルギーが決定される。 d 電子の場合には $(d)^5$ の電子配置が静電的に球対称であることから 1 電子と 2 電子問題を解くのみで最底項のエネルギー分裂をすべて考察することができる。したがって、1 電子と 2 電子問題の点電荷近似について述べる。^{16), 22)}

(i) 1 電子系のエネルギー準位

ここでは簡単のために球対称場から立方対称場になったときの効果について述べる。いま Fig. 1-7 に示すような正八面体中心に $(d)^1$ の最外殻電子配置をもつ遷移金属イオンが存在する場合を考える。正八面体の頂点にある $-Z$ の電荷をもつ陰イオンによる結晶場は

$$V = \frac{6Ze^2}{a} + D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \quad (1-9)$$

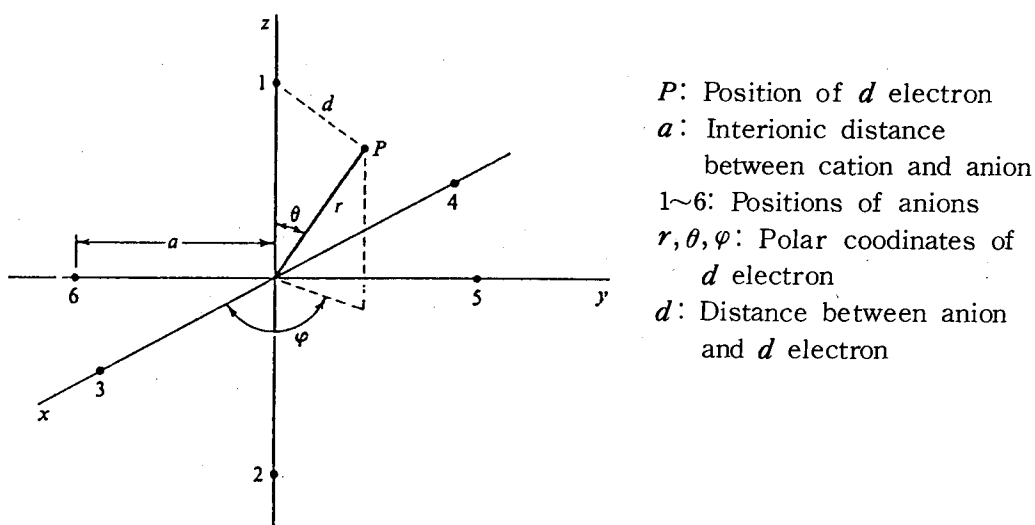


Fig. 1-7 Polar coordinates of anion and d electron in octahedral environment.

となる。ただし、 $D = 35Ze^2/4a^5$ である。この結晶場 V の第一項は球対称であるので第 2 項のみが立方対称場の効果を示す。したがって、 V の第 2 項による摂動エネルギーを計算すると立方対称場の効果が明らかとなる。^{23), 24)} 結晶場 V の第一次の摂動エネルギー $E^{(1)}$ は d 電子の波動関数を ψ とおくと、

$$E^{(1)} = \int \psi^* V \psi d\tau \quad (1-10)$$

で与えられる。 ψ に対して水素類似型波動関数を用いると $E^{(1)}$ を容易に計算することができる。すなわち、

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) V R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= \langle R_{nl}(r) | V(r) | R_{n'l'}(r) \rangle \langle Y_{lm}(\theta, \varphi) | V(\theta, \varphi) | Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \rangle \end{aligned} \quad (1-11)$$

ただし、

$$\psi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (1-12)$$

$$V = V(r) V(\theta, \varphi) \quad (1-13)$$

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2z}{na_0}\right)^3 \left(\frac{2zr}{na_0}\right)^l e^{-\frac{zr}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2zr}{na_0}\right) \quad (1-14)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (1-15)$$

ここで、 a_0 は古典量子論での水素原子における Bohr の第一軌道半径、 n, l, m はそれぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数をあらわす。また、 $L_{n+l}^{2l+1}(2zr/na_0)$ と $P_l^m(\cos\theta)$ は Laguerre の随伴多項式、Legendre の陪関数を示す。前述したように d 電子のエネルギー準位の分裂に対する結晶場の効果は (1-9) 式の第 2 項のみを考察すればよい。

いま、

$$V' = D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \quad (1-16)$$

とおくと、縮退系の摂動論から次の永年方程式を解くことによって正八面体場にある d 電子のエネルギー準位を求めることができる。

$$\begin{vmatrix} H_{22}-E^{(1)} & H_{12} & H_{02} & H_{\bar{1}2} & H_{\bar{2}2} \\ H_{21} & H_{11}-E^{(1)} & H_{01} & H_{\bar{1}1} & H_{\bar{2}1} \\ H_{20} & H_{10} & H_{00}-E^{(1)} & H_{\bar{1}0} & H_{\bar{2}0} \\ H_{2\bar{1}} & H_{1\bar{1}} & H_{0\bar{1}} & H_{\bar{1}\bar{1}}-E^{(1)} & H_{\bar{2}\bar{1}} \\ H_{2\bar{2}} & H_{1\bar{2}} & H_{0\bar{2}} & H_{\bar{1}\bar{2}} & H_{\bar{2}\bar{2}}-E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (1-17)$$

ただし,

$$H_{ij} = \int \phi^*(i) V' \phi(j) d\tau \quad (1-18)$$

である。 $\bar{2}, \bar{1}$ は $-2, -1$ を意味する。また, $\phi(i)$ の i は磁気量子数を意味する。すなわち,

$$\phi(i) = R_{nl}(r) Y_{li}(\theta, \phi) \quad (1-19)$$

H_{ij} を実際にもとめた結果を (1-17) 式に代入すると永年方程式は次式となる。

$$\begin{vmatrix} Dq-E^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq-E^{(1)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq-E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq-E^{(1)} & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq-E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (1-20)$$

ただし,

$$q = \frac{2}{105} \int_0^\infty R_{nl}^2 r^4 r^2 dr = \frac{2}{105} \bar{r}^4 \quad (1-21)$$

である。(1-20) 式を解くと

$$E^{(1)} = 6Dq \quad (2 \text{ 重根})$$

$$E^{(1)} = -4Dq \quad (3 \text{ 重根})$$

となり, $(d)^1$ の電子配置をもつ電子系は Fig. 1-8 に示すようなエネルギー分裂を示す。前述したように $(d)^5$ の電子配置では静電的に球対称であることから, $(d)^4, (d)^6, (d)^9$ の電子配置に対しても同様の取り扱いが可能である。Fig. 1-9 には正八面体場と正四面体場における $(d)^1, (d)^4, (d)^6, (d)^9$ の電子配置をもつ電子系のエネルギー準位の分裂状態を示す。また, 正八面体場 V_{oct} と正四面体場 V_{tet} の間には

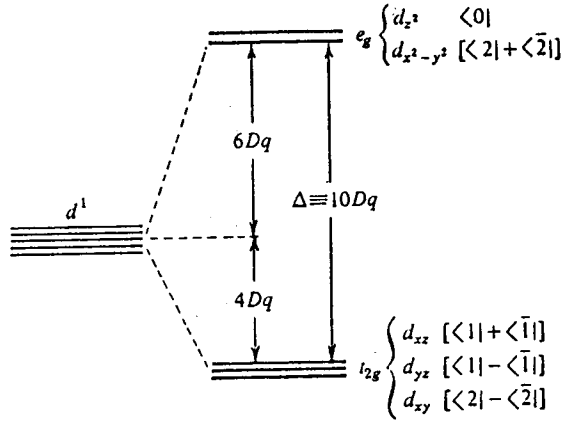


Fig. 1-8 Energy levels of $(d)^1$ electronic configuration in octahedral environment.

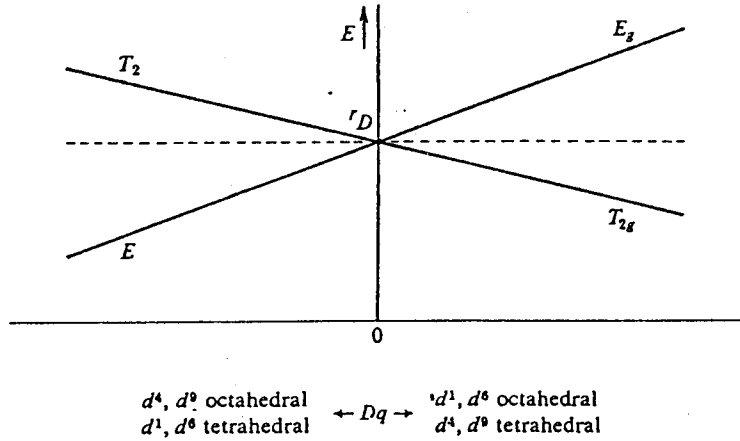


Fig. 1-9 Energy levels of $(d)^1$, $(d)^4$, $(d)^6$ and $(d)^9$ electronic configurations.

$$V_{\text{tet}} = \frac{4}{9} V_{\text{oct}} \quad (1-22)$$

の関係があるので、正八面体場と正四面体場による結晶場分裂をあらわすパラメータ $(Dq)_{\text{oct}}$ と $(Dq)_{\text{tet}}$ の間には次式が成立する。

$$(Dq)_{\text{tet}} = \frac{4}{9} (Dq)_{\text{oct}} \quad (1-23)$$

(ii) 2 電子系のエネルギー準位

$(d)^2$ の電子配置の最底項は Hund の規則により 3F 項となる。 3F 項では最大の軌道角運動量が 3 であるので 7 種類の波動関数を考えなければならない。すな

わち,

$$\left. \begin{aligned}
 \phi_F(3) &= \phi(2) \phi(1) \\
 \phi_F(2) &= \phi(2) \phi(0) \\
 \phi_F(1) &= \sqrt{\frac{2}{5}} \phi(1) \phi(0) + \sqrt{\frac{3}{5}} \phi(2) \phi(-1) \\
 \phi_F(0) &= \sqrt{\frac{4}{5}} \phi(1) \phi(-1) + \sqrt{\frac{1}{5}} \phi(2) \phi(-2) \\
 \phi_F(-1) &= \sqrt{\frac{2}{5}} \phi(0) \phi(-1) + \sqrt{\frac{3}{5}} \phi(1) \phi(-2) \\
 \phi_F(-2) &= \phi(0) \phi(-2) \\
 \phi_F(-3) &= \phi(-1) \phi(-2)
 \end{aligned} \right\} \quad (1-24)$$

を用いてエネルギー準位を計算しなければならない。ただし、 $\phi(i)$ は(1-19)式によって与えられる波動関数である。1電子問題の場合と同様に縮退系の摂動論を適用して得られる次の永年方程式を解くことによって2電子系のエネルギー準位を決定することができる。

$$\begin{vmatrix}
 H_{33}-E^{(1)} & H_{23} & H_{13} & H_{03} & H_{\bar{1}3} & H_{\bar{2}3} & H_{\bar{3}3} \\
 H_{32} & H_{22}-E^{(1)} & H_{12} & H_{02} & H_{\bar{1}2} & H_{\bar{2}2} & H_{\bar{3}2} \\
 H_{31} & H_{21} & H_{11}-E^{(1)} & H_{01} & H_{\bar{1}1} & H_{\bar{2}1} & H_{\bar{3}1} \\
 H_{30} & H_{20} & H_{10} & H_{00}-E^{(1)} & H_{\bar{1}0} & H_{\bar{2}0} & H_{\bar{3}0} \\
 H_{3\bar{1}} & H_{2\bar{1}} & H_{1\bar{1}} & H_{0\bar{1}} & H_{\bar{1}\bar{1}}-E^{(1)} & H_{\bar{2}\bar{1}} & H_{\bar{3}\bar{1}} \\
 H_{3\bar{2}} & H_{2\bar{2}} & H_{1\bar{2}} & H_{0\bar{2}} & H_{\bar{1}\bar{2}} & H_{\bar{2}\bar{2}}-E^{(1)} & H_{\bar{3}\bar{2}} \\
 H_{3\bar{3}} & H_{2\bar{3}} & H_{1\bar{3}} & H_{0\bar{3}} & H_{\bar{1}\bar{3}} & H_{\bar{2}\bar{3}} & H_{\bar{3}\bar{3}}-E^{(1)}
 \end{vmatrix} = 0 \quad (1-25)$$

ただし、(1-25)式における H_{ij} に対しては次式が成立する。

$$H_{ij} = \int \phi_F^*(i) (V'_1 + V'_2) \phi_F(j) d\tau \quad (1-26)$$

$\phi_F(i)$ の i は2電子系の波動関数の磁気量子数を意味する。また、 $V'_1 = V'_2$ は1電子系の場合と同じく

$$V'_1 = V'_2 = D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) \quad (1-27)$$

とあらわされる。 H_{ij} を具体的に計算すると(1-25)式の永年方程式は

$$\begin{vmatrix}
 -3Dq-E^{(1)} & 0 & 0 & \sqrt{15}Dq & 0 & 0 \\
 0 & 7Dq-E^{(1)} & 0 & 0 & 5Dq & 0 \\
 0 & 0 & -Dq-E^{(1)} & 0 & 0 & \sqrt{15}Dq \\
 0 & 0 & 0 & -6Dq-E^{(1)} & 0 & 0 \\
 \sqrt{15}Dq & 0 & 0 & 0 & -Dq-E^{(1)} & 0 \\
 0 & 5Dq & 0 & 0 & 0 & 7Dq-E^{(1)} \\
 0 & 0 & \sqrt{15}Dq & 0 & 0 & -3Dq-E^{(1)}
 \end{vmatrix} = 0 \quad (1-28)$$

となる。これを解くと

$$E^{(1)} = -6Dq \quad (3 \text{ 重根})$$

$$E^{(1)} = 2Dq \quad (3 \text{ 重根})$$

$$E^{(1)} = 12Dq$$

となり，7重縮退の準位は3本の準位に分裂する。Fig. 1-10 に 3F 項のエネルギー準位の分裂状態を示す。

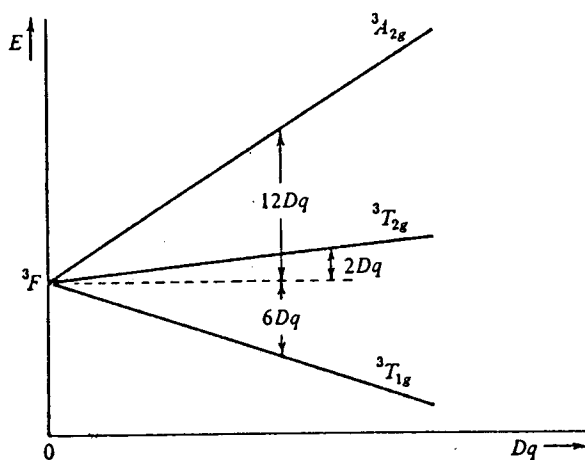


Fig. 1-10 Energy splitting of 3F term in octahedral environment.

$(d)^5$ の電子配置では静電的に球対称であることから， $(d)^3$ ， $(d)^7$ ， $(d)^8$ の電子配置についても同様の取り扱いができる。Fig. 1-11 に正八面体場と正四面体場にあるこれらの電子系のエネルギー準位の分裂状態を示す。

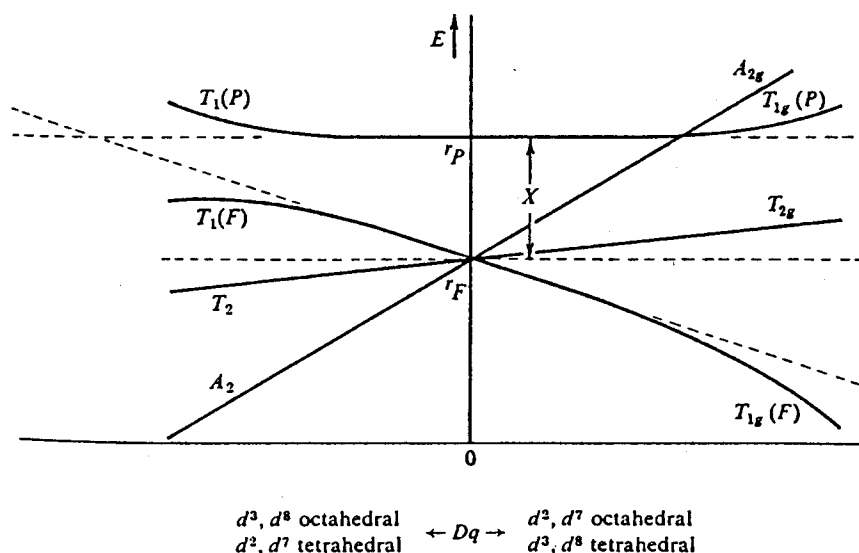


Fig.1-11 Energy levels of $(d)^2$, $(d)^3$, $(d)^7$ and $(d)^8$ electronic configurations in octahedral and tetrahedral environments.

1. 2. 4 可視吸収と遷移金属イオンの状態

1. 2. 1 および 1. 2. 2 で記述したように遷移金属イオンによる可視吸収スペクトルはそのイオンの電子配置と周囲の結晶場の対称性を反映している。例えば、 2D 項あるいは 3F 項が基底項である遷移金属イオン（具体的には Ti^{3+} あるいは Cr^{3+} イオンなど）では可視領域に 1 本あるいは 2 本の吸収がそれぞれ観察されることが容易に予想される。 3F 項が基底項である遷移金属イオンでは 3F 項の上にある 3P 項から生じる T_{1g} 項（あるいは T_1 項）が 3F 項から生ずる 3 準位と近いエネルギーをもつことから 3 本の吸収が観察されることもある。^{25), 26)} このように、可視吸収スペクトルから遷移金属イオンの原子価状態と配位数を決定することが可能となる。また、同じ対称性をもつ結晶場に遷移金属イオンが存在する場合でも、配位子（あるいは周囲の陰イオン）の結晶場への寄与が異なると可視吸収のピーク位置が異なる。²⁷⁾ すなわち、その情報から配位子の強さを比較することが可能となる。結晶場の対称性が立方対称よりも低くなると Fig. 1-9 あるいは Fig. 1-11 に示したエネルギー準位図における E 項あるいは T 項がさらに分裂する。その結果として数本の可視吸収が観察されたり、吸収に非対称性があらわれる。したがって、吸収スペクトルを詳しく調べることにより立方対称

場よりも低い対称性をもつ結晶場に遷移金属イオンが存在するかどうかを検討することができる。Fig. 1-12 には $(d)^1$ と $(d)^2$ の電子配置をもつ遷移金属イオンが正方対称場に存在するときのエネルギー準位の分裂状態を示す。

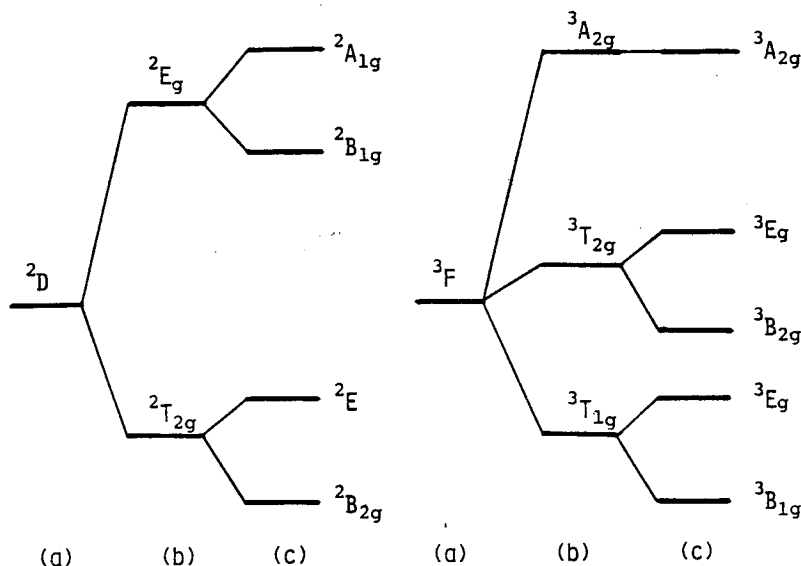


Fig. 1-12 Energy splittings of 2D and 3F terms in octahedral and tetragonal environments.
 (a) free ion (b) octahedral environment
 (c) tetragonal environment ($c/a > 1$)

1.3 電子スピン共鳴 (ESR)

電子スピン共鳴は物質内の不対電子のエネルギー準位が Zeeman 分裂することにより生じる。このような不対電子は

- (1) 奇数個の電子をもつ原子あるいは分子
- (2) 偶数個の電子をもつがすべての電子がスピン対をつくらない分子
- (3) 内殻準位が部分的に電子によって占有されているイオン (例えば遷移金属イオン)

などの場合にみとめられる。²⁸⁾ 本論文において(3)の項目に相当する非晶質珪酸塩スラグ中の遷移金属イオンの状態を ESR 分光法により取扱っている。電子スピンの Zeeman 分裂に対応するエネルギーは通常の磁場の強さでは 1 cm^{-1} 程度でマイクロ波の領域にあたる。このエネルギーの大きさを結晶場による分裂エネルギーと比較すると $1/10^2$ から $1/10^3$ 倍程度の値となる。²⁸⁾ そのため、電子ス

ピンの Zeeman 分裂エネルギーは結晶場の分裂エネルギーに対して摂動の寄与しかないものと考えることができる。自由イオンの電子スピン系に対するスピンハミルトニアンは

$$H = g_0 \beta H S_z \quad (1-29)$$

でもって表現される。ここで、 g_0 は Landé の g 因子、 β は Bohr 磁子、 H は z 軸方向に作用させた外部磁場、 S_z はスピン角運動量演算子 S の z 成分である。このスピンハミルトニアンによって電子スピンのエネルギー準位を計算すると磁場によってスピン多重度だけの準位に分裂し、 $2S+1$ (S ; スピン量子数) 本の ESR 遷移が可能となる。Fig. 1-13 には例として $S=1/2$, $S=3/2$ の場合のエネルギー準位を示す。

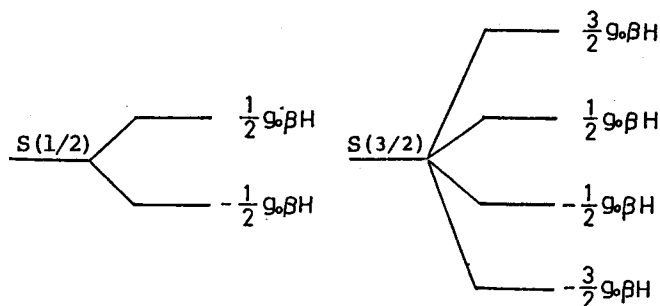


Fig. 1-13 Zeeman splittings of $S=1/2$ and $S=3/2$ states

ただし、以上の議論においては軌道角運動量 L の効果が考慮されていない。また、不対電子はスピナー軌道相互作用により基底状態と励起状態が混合されて軌道角運動量を獲得する。これらの軌道角運動量の効果はスピン角運動量演算子のみを用いて表現したハミルトニアンによって考察できる。^{29),30)} 最終的には次のような有効スピンハミルトニアンを用いてエネルギー準位を計算することができる。

$$H_{eff} = g \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (1-30)$$

ここで、 D , E は 1 軸性および 2 軸性の結晶場異方定数である。 g 値は一般に結晶場の効果 (D あるいは E) が存在することによって自由電子の g 値 ($g_0 = 2.0023$) と異なる値を示す。すなわち、軌道角運動量の効果は (1-30) 式においては g , D , E の中に組み込まれている。 D と E の効果は $S=1/2$ の場合には関

係なく、 $S=1$ (3重項状態) 以上の場合にその存在が問題となる。このように、ESR法は D と E の効果を知ることが可能な手段であり遷移金属イオンの周囲の対称性について検討することができる。また、遷移金属イオンの原子価状態や遷移金属イオン間のスピンスピン相互作用も検討することが可能である。本節では本論文で取り扱っている Cr^{3+} イオンと Fe^{3+} イオンに対する結晶場の効果とESR吸収の関係について簡単に述べる。

1.3.1 Cr^{3+} イオンの電子系のエネルギー状態^{31),32)}

Cr^{3+} イオンの最外殻電子配置は Table 1-4 に示すように $(3d)^3$ である。したがって、正八面体中心にある Cr^{3+} イオンの場合を考えると、1.2節で示したように立方対称性の結晶場の効果により生じる最低項は 4A 項である。この 4A 項は1軸性あるいは2軸性の結晶場 D , E によってさらに分裂するが、その際には D あるいは E とマイクロ波のエネルギー $h\nu (=g\beta H)$ の大きさを比較して考えねばならない。いま、簡単のために磁場 H の成分 H_z のみを考え、スピン角運動

Table 1-4 Electronic configurations of Cr^{3+} and Fe^{3+} ions.

Ion	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Cr^{3+}	2	2	6	2	6	3
Fe^{3+}	2	2	6	2	6	5

量演算子 S の z 軸と H の z 軸が一致するものと仮定する。まず、 $E=0$, $D \gg g\beta H$ の場合にはマイクロ波のエネルギーがゼロ磁場分裂エネルギー $2D$ に比較して小さいので $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (m_s : スピン量子数) の準位の分裂によるESR吸収のみが観察される。 $E=0$, $D \ll g\beta H$ の場合には3本のESR吸収が観察される。以上の結果を図示すると Fig. 1-14 のようになる。 $D=0$ で $E \neq 0$ の場合を考える。 $E \gg g\beta H$ の場合には $D \gg g\beta H$ で $E=0$ の場合と同じように1本のESR吸収が期待される。しかしながら、この場合には結晶場 E の効果によって $m_s = \frac{1}{2}$ と $m_s = -\frac{3}{2}$ の状態および $m_s = \frac{3}{2}$ と $m_s = -\frac{1}{2}$ の状態がそれぞれ混合することにより、 $D=0$ かつ $E \gg g\beta H$ の場合の g 値と $E=0$ かつ $D \gg g\beta H$ の場合の g 値とは異なることになる。 $E \ll g\beta H$ かつ $D=0$ の場合には $E=0$ かつ $D \ll$

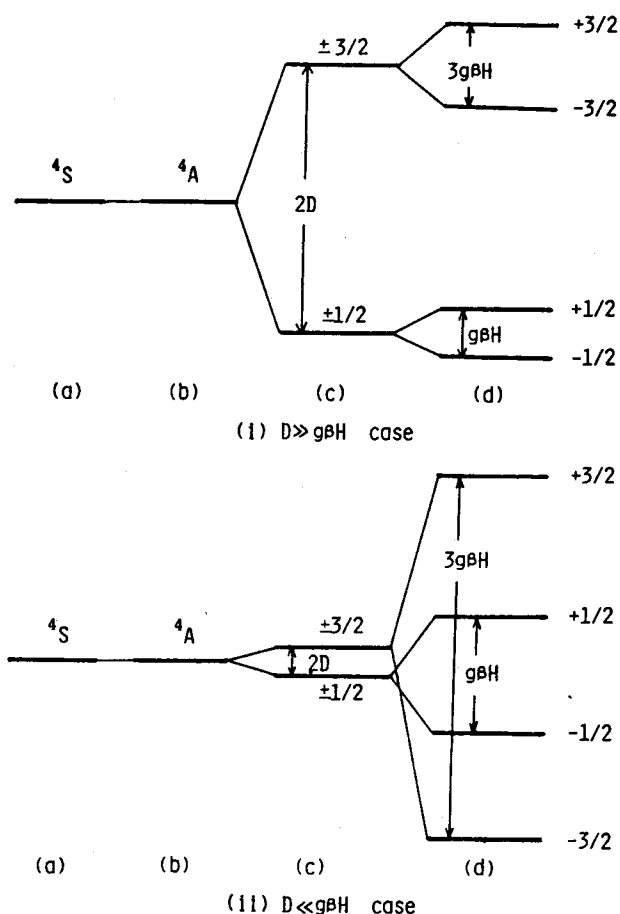


Fig. 1-14 Energy splittings of $3d$ electrons of Cr^{3+} ion applying magnetic field.
 (a) free ion (b) cubic field
 (c) LS coupling (d) magnetic field

$g\beta H$ の場合と同じく 3 本の ESR 吸収が期待される。

1. 3. 2 Fe^{3+} イオンの電子系のエネルギー状態^{32),33)}

Fe^{3+} イオンの最外殻電子配置は Table 1-4 に示すように $(3d)^5$ である。基底項は 6S 項となる。正八面体場に Fe^{3+} イオンがあると 6S 項は 6A 項となるが、やはり基底項となる。 Cr^{3+} イオンの場合と同じく結晶場 D があると $m_s = \pm \frac{1}{2}$, $m_s = \pm \frac{3}{2}$ および $m_s = \pm \frac{5}{2}$ の 3 準位に分裂する。したがって、 D がマイクロ波のエネルギーに比較して大きいときには 1 本の ESR 吸収が、マイクロ波のエネルギーが D に比較して十分大きくなると 5 本の ESR 吸収が観察されるこ

となる。以上の議論は磁場 H とスピン角運動量演算子 S の主軸が一致する場合に関するものである。 H と S の主軸が一致しない場合、例えば H の z 軸と S の x 軸が一致する場合には Fe^{3+} イオンの電子系のエネルギー準位の分裂状態は異なり $g=6$ であるような吸収が観察される。また、 E の効果は Cr^{3+} イオンの場合と少し異なり $g=4.3$ の位置に ESR 吸収が可能となる。このような考察は第 5 章および第 6 章において詳しく取扱っている。Fig. 1-15 には $D \gg g\beta H$, $E=0$ の場合の Fe^{3+} イオンの電子系のエネルギー準位を示す。

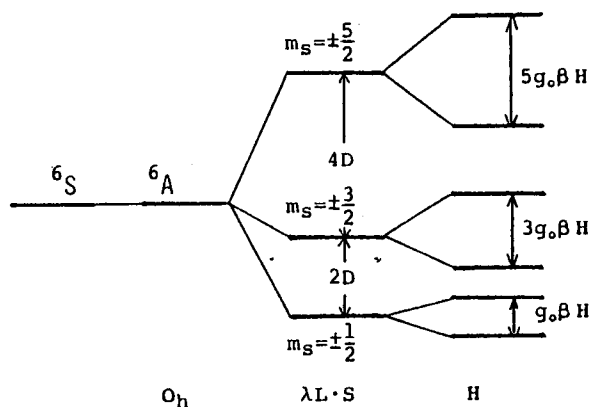


Fig. 1-15 Energy splitting of 6S term of Fe^{3+} in the case of $D \gg g\beta H$, $E=0$.

1.4 光電子分光

物質に電子、X線あるいは他種の荷電粒子があたるとX線、電子あるいは種々の粒子が放出される。光電子分光法は紫外線あるいはX線を物質にあてることにより放出される電子（光電子）の運動エネルギーを測定することにより物質中の種々の原子（あるいはイオン）の化学状態を明らかにする方法である。^{34), 35)} X線を線源に用いる場合はXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）といい、内殻電子のエネルギーを測定することに適している。紫外線を線源に使用する場合にはUPS（Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy）という。この方法は外殻電子のエネルギーを決定することに適している。内殻電子は一般に化学結合には関係しないが、内殻電子をとりまく化学状態（例えば、結合状態、原子価、配位数など）によって影響を受け、その結合エネルギーは変化する。本論

文では内殻電子のこのような特徴に注目してXPS法を珪酸塩スラグ中のイオンの状態分析に適用した。

1.4.1 XPS法の原理と定性的解釈^{36)~38)}

簡単なXPS法の原理をFig. 1-16に示す。いま線源のX線のエネルギーを $h\nu$ 、内殻電子の結合エネルギーを E_B 、非弾性散乱をうけずに試料から放出される光

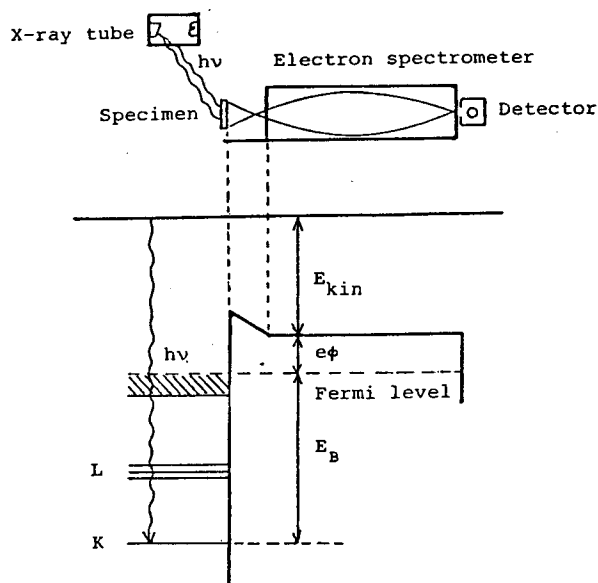


Fig. 1-16 Illustration of the principle of X-ray photoelectron spectroscopy

電子の運動エネルギーを E_{kin} とすると、エネルギー保存則から内殻電子の結合エネルギー E_B は

$$E_B = h\nu - E_{kin} - e\phi \quad (1-31)$$

で与えられる。 ϕ は分析器の材料の仕事関数で、 $e\phi$ は真空準位(実質的には試料外のポテンシャル)とFermi準位のエネルギー差である。 ϕ が既知であれば光電子の運動エネルギーを測定することにより内殻電子の結合エネルギーを測定することができる。この関係式においては分子あるいはイオンから電子が放出される前後において他の残留する電子の状態は変わらない、すなわち電子の再配列エネルギーが無視できるとの仮定(Koopmansの定理)^{39),40)}がなされている。

XPS法による光電子スペクトル（以下XPSスペクトルと略す）は内殻電子がうけているポテンシャルを求め、内殻電子のエネルギーを決定することにより求められる。しかしながら、実際に内殻電子のエネルギーを計算するには種々の問題がある。本論文の場合のように物質中のイオンの結合状態の相違を明らかにすることが目的である場合には、内殻電子の結合エネルギーの値そのものよりも結合状態の相違を反映する化学シフトが重要となる。内殻電子の結合エネルギーの化学シフトは定性的には注目している原子（あるいはイオン）の電気陰性度の相違により解釈することができる。核が内殻電子に与えるポテンシャルの深さは周囲のイオンの電気陰性度の相違により変化する。このポテンシャルの変化より内殻電子の結合エネルギーが変化する。具体的な例としてアセトンの C_{1s} スペクトルをFig. 1-17に示す。⁴⁾ アセトンにはメチル基とカルボニル基の2種類の炭素がある。この2種類の炭素の結合エネルギーの相違はいま述べた電気陰性度によって説明することができる。すなわち、水素より大きな電気陰性度をもつ酸素と結合した炭素の方が電気的により正になる。内殻電子の結合エネルギーはその原子の正電荷が増すほど大きくなるので、 $C_{1s}(>C=O)$ は $C_{1s}(-CH_3)$ よりも高い結合エネルギーをもち、2つのピークを与えることに

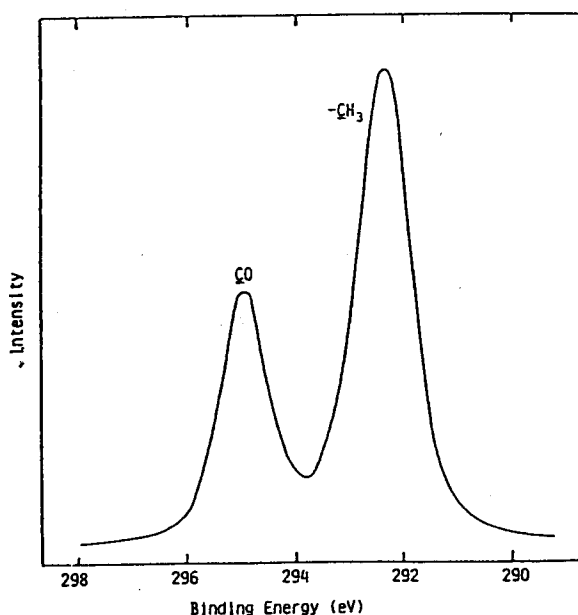


Fig. 1-17 C_{1s} spectrum of acetone

なる。

核が内殻電子に与えるポテンシャルの変化は他の電子による核電荷の遮蔽効果の相違に置き換えることができる。すなわち、核の有効電荷（あるいは原子の部分電荷）によって化学シフトを説明することができるものと考えられる。Siegbahn らは化学シフトが主として静電相互作用によるものとして化学シフト ΔE_B を次のように表現した。⁴²⁾

$$\Delta E_B = kq_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + l \quad (1-32)$$

ここで、 q_A 、 q_B は原子 A、B の電荷、 R_{AB} は原子 A、B 間の距離、 k と l は原子の種類に固有の定数である。第 1 項は着目した原子の電荷によるポテンシャル、第 2 項は分子中の他の原子の電荷によるポテンシャルの寄与、第 3 項は系統的な誤差を補償するために付け加えた項である。實際上問題となるのは q_A 、 q_B を決定することである。各原子の電荷を決定する方法は種々提案されている。簡単な分子では非経験的な SCFMO (Self-consistent Field Molecular Orbital 法) によって求めることができるが、CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap) 法のような半経験的な MO 法による電荷の計算が多くの場合に有効であることが示されている。^{36), 43)} 分子軌道法により電荷を求めることは複雑な計算を行わなければならない。本論文では工学的応用を考慮して Hercules らにより提案されている Modified Sanderson 法 (MS 法) にもとづいて部分電荷を計算し、XPS スペクトルにおける化学シフトを解釈した。^{44), 45)}

1. 4. 2 Modified Sanderson 法による部分電荷

部分電荷は安定度比 (Stability ratio, S と略す) によって決定されるから、まず安定度比の物理的意味について説明する。安定度比は Sanderson によって導入された電気陰性度の値である。⁴⁶⁾ Sanderson は各元素の平均電子密度 D が

$$D = Z / \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (1-33)$$

Z : 原子番号, r : 非極性共有半径

と表現されることから安定度比 S を次のように定義した。

$$S = D_s / D_i \quad (1-34)$$

ただし、 D_s は最外殻電子が 8 個の元素の平均電子密度を、また D_i は与えられた原子番号に相当する元素の平均電子密度を示す。 D_i は D_s を一次補間法で取扱うことにより決定される。また、分子の安定度比は原子の安定度比の幾何平均で表現されると仮定している。

Sanderson によると部分電荷は " ある原子が化合物を形成するとき、その原子が受ける安定度比の変化とその原子が 1 個の電子を得るあるいは失うときの安定度比の変化の比 " として定義される。そして安定度比から部分電荷を決定するに際して次の 2 つの仮定が与えられている。

(仮定 1) 部分電荷は安定度比の一次関数である。

(仮定 2) NaF 分子の結合は 75% イオン性が成立つ。

つぎに、この仮定のもとに各元素が単位電荷を得失する場合の安定度比の変化を決定する。まずナトリウムと弗素の安定度比 (それぞれ S_{Na} , S_F とする) の積の平方根をとり NaF 分子の安定度比を求める。NaF 分子を形成する前後でのナトリウムと弗素の安定度比の差はそれぞれ $(\sqrt{S_{Na} S_F} - S_{Na})$, $(\sqrt{S_{Na} S_F} - S_F)$ となり、単位電荷の得失の際の安定度比は $(\sqrt{S_{Na} S_F} - S_{Na})/0.75$ および $(\sqrt{S_{Na} S_F} - S_F)/0.75$ となる。これらの値を基準としてナトリウムあるいは弗素との化合物において同様の計算を行うことにより各元素の単位電荷の得失に対する安定度比の変化を決定することができる。これを ΔS_i とすると各元素の安定度比の関数として表現できて次のように表わされる。

$$\Delta S_i = \frac{\sqrt{S_F} - \sqrt{S_{Na}}}{0.75} \sqrt{S_i} = 2.08 \sqrt{S_i} \quad (1-35)$$

Table 1-5 に各元素の安定度比を示す。いま n 個の原子からなる分子の安定度比 S_{eq} は

$$S_{eq} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n S_i} \quad (1-36)$$

で与えられるので分子内のある原子 j の部分電荷は

$$\delta_j = \frac{S_{eq} - S_j}{2.08 \sqrt{S_j}} = \frac{\sqrt[n]{\prod_{i=1}^n S_i} - S_j}{2.08 \sqrt{S_j}} \quad (1-37)$$

と表現されて計算することができる。

Hercules らは Sanderson の安定度比の考え方に集団安定度比 (group stability ratio) を導入して部分電荷を決定することを試みた。⁴⁴⁾ いま例として水素の一部を弗素に置換したトリフルオロブチルアルコール (TFB) を考える。その構造を Fig. 1-18 に示す。Hercules らは水酸塩基中の酸素の安定度比が

$$S_{g(O)} = \sqrt[3]{S_O S_H S_{M'}} \quad (1-38)$$

と表現されるものと考えた。ここで、 $S_{M'}$ は酸素に結合している原子集団の集団安定度比である。

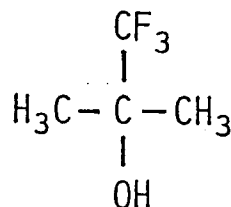


Fig. 1-18 Structure of trifluorobutyl alcohol

Table 1-5 Stability ratios of various elements

Element	Stability Ratio	Element	Stability Ratio
H	3.55	Se	4.21
Li	0.74	Br	4.53
Be	1.99	Rb	0.36
B	2.93	Sr	1.06
C	3.79	Cd	2.59
N	4.49	In	2.84
O	5.21	Sn(II)	2.31
F	5.75	Sn(IV)	3.09
Na	0.70	Sb	3.34
Mg	1.56	Te	3.59
Al	2.22	I	3.84
Si	2.84	Cs	0.28
P	3.43	Ba	0.78
S	4.12	Hg(II)	2.93
Cl	4.93	Tl(I)	1.89
K	0.42	Pb(II)	2.38
Ca	1.22	Pb(IV)	3.08
Zn	2.98	Bi(III)	3.16
Ga	3.28	Ti(IV)	1.40
Ge	3.59	Mn(II)	2.07
As	3.90	Cu(I)	2.60
		Ag(I)	2.57

さらに

$$S_{M'} = \sqrt[4]{S_C S_{g(CH_3)}^2 S_{g(CF_3)}} \quad (1-39)$$

$$S_{g(CH_3)} = \sqrt[4]{S_C S_H^3} \quad (1-39)'$$

$$S_{g(CF_3)} = \sqrt[4]{S_C S_F^3} \quad (1-39)''$$

となることから

$$S_{g(O)} = [S_O S_H \{S_C \sqrt{S_C S_H^3} \sqrt[4]{S_C S_F^3}\}^{\frac{1}{4}}]^{\frac{1}{3}} \quad (1-40)$$

と表わされる。以上のようにHerculesらは分子中の原子の安定度比が集団安定度比を構成する個々の原子（あるいは原子集団）の安定度比の幾何平均として決定されると考えて計算できることを提案した。したがって、TFBの水酸基中の酸素の部分電荷は

$$\delta_{g(O)} = \frac{S_{g(O)} - S_O}{2.08 \sqrt{S_O}} \quad (1-41)$$

として決定される。また、Herculesらは以上の方法（これをModified Sanderson法という。）により決定した部分電荷とESCAにおける化学シフトが良い線型関係にあることを指摘している。⁴⁴⁾ 本論文においてはこれらの研究結果にもとづいて、Modified Sanderson法から求められる部分電荷によって珪酸塩スラグ中の弗素の状態を考察した。

1.5 蛍光X線分光

X線スペクトルは各々の元素固有のもので、その周囲の化学状態により影響されないものと考えられていたが、詳細にそのスペクトルを測定するとそのエネルギーが元素の存在状態によって微妙に影響されることがみとめられる。このようなX線スペクトルへの状態の相違による影響（これを化学シフトという）は1924年LindthとLundquistによって初めて見いだされた。⁴⁷⁾ 化学シフトは吸収および発散スペクトルのいずれの場合にもみとめられるが、軽元素の場合にはその特性X線の波長が長いために確認が困難であり、一般に発散スペクトル法をよく用いて決定している。

特性X線は原子内の内殻電子を何らかの方法で叩き出して電子空孔をつくと高い準位の電子がその空孔に遷移し、その際にその遷移エネルギーに相当する波長のX線が原子から放射される。その原理を Fig. 1-19 に示す。³⁸⁾ この図に示すように発散X線スペクトルは2準位の電子に関係する。したがって、ESCAにおける化学シフトに比較してその解釈は複雑となる。蛍光X線の化学シフトはESCA

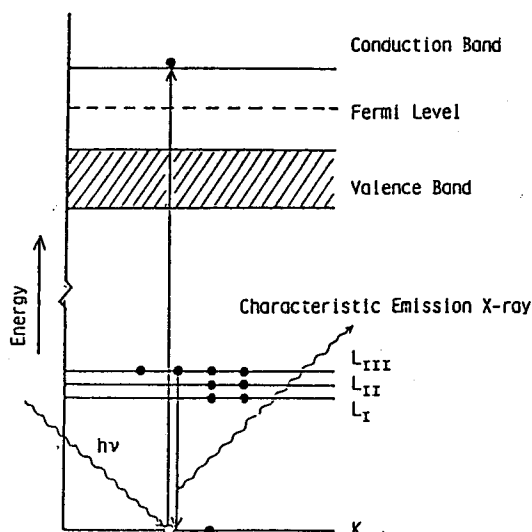


Fig. 1-19 Illustration of the principle of emission X-ray spectroscopy.

の場合と同じく基本的には分子軌道を考慮することによって解釈できる。本節では、珪酸塩化学において重要な位置を占めるアルミニウムイオンを例にとり蛍光X線の化学シフトによって珪酸塩中のイオンの状態分析が可能なことを説明する。

珪酸塩化学におけるアルミニウムイオンの重要性はアルミニウムイオンが酸素に対して4配位、5配位および6配位をとることによる。⁴⁸⁾ 現在まで数多くの研究者によって蛍光X線の化学シフトの配位数の関係が検討されている。ガラス工学においても蛍光X線の化学シフトを利用してガラス中のアルミニウムの配位数の研究が行なわれている。Brindley⁴⁹⁾およびDayとRindone⁵⁰⁾はAl K_{α} 線の化学シフトと配位数の関係を種々の化合物に対して検討した。また、WhiteとGibbs⁵¹⁾およびBrindleyとWardle⁵²⁾はAlの K_{α} 線あるいは K_{β} 線の化学シフトとAl-O結合距離の関係を研究した。Fig. 1-20にGibbsとWhiteによる結果の一例を示す。この結果に示されるように、同じ配位数であればAl-O結合距離とAl K_{β} 線の化学シフトの間に比例関係がみとめられる。GlenとDoddは AlO_4 集団あるいは AlO_6 集団の分子軌道を考えることで配位数と原子間距離の両方の効果を考慮し、珪酸塩中のアルミニウムイオンの K_{β} 線の化学シフトを解釈した。^{53), 54)} すなわち、彼らは6配位の場合、低エネルギー側の K_{β} 線は3p

(σ^b) $\rightarrow$ $1s$ 遷移により，高エネルギー側の K_β 線は $3p(\pi^b) \rightarrow 1s$ 遷移により生じるとしている。また，4 配位の場合には K_β 線は $3p(\pi^b) \rightarrow 1s$ 遷移によると報告している。Fig. 1-21 と Fig. 1-22 に彼らが報告している Al K_β 線の発散 X 線スペクトルと 6 配位の場合の分子軌道図を示す。

このように分子軌道にもとづく解釈は第一遷移元素の化合物に関して数多く

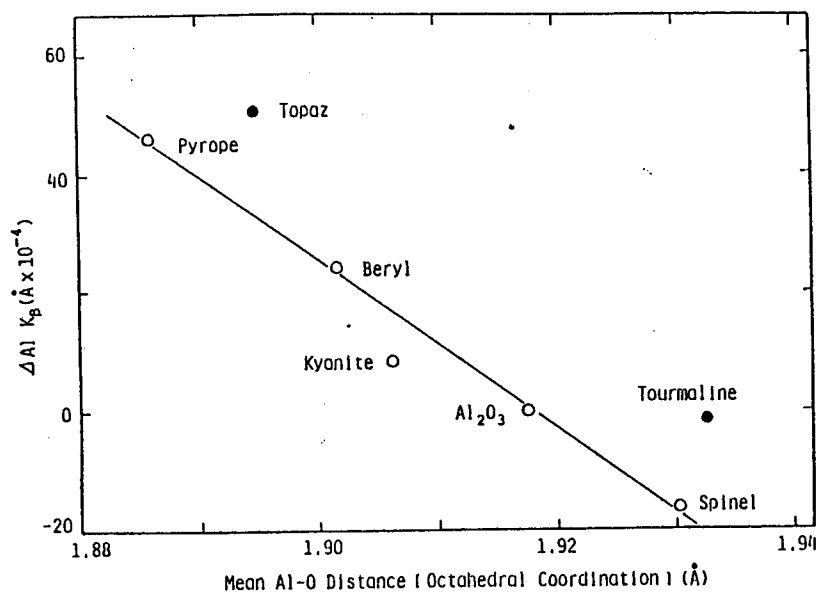


Fig. 1-20 Relation between chemical shift of $\Delta Al K_\beta$ and mean Al-O distance.

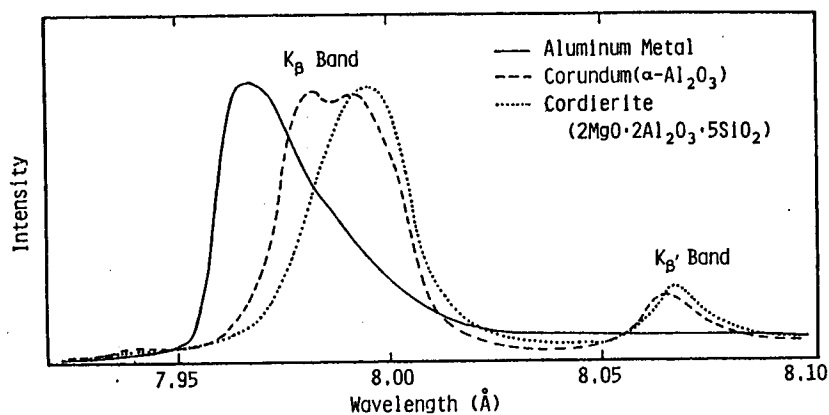


Fig. 1-21 Al K_β spectra of metallic aluminum, corundum and cordierite.

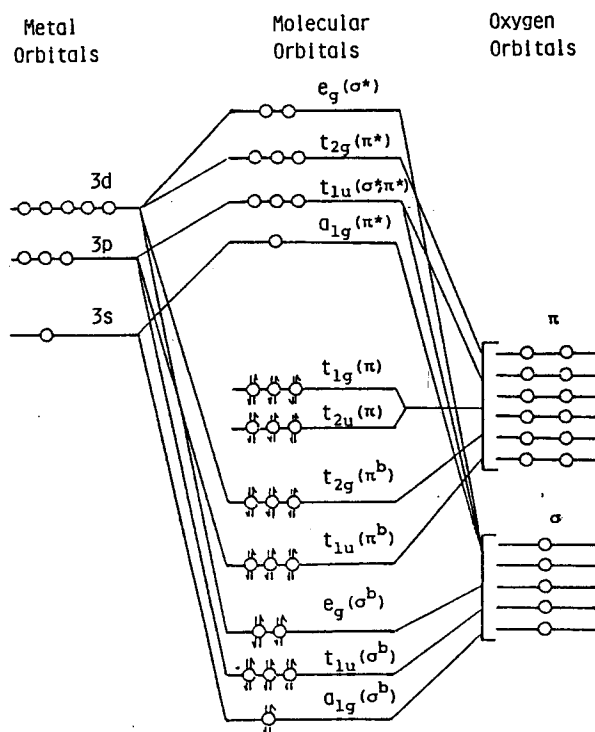


Fig. 1-22 Molecular orbital diagram of aluminum and oxygen.

研究されている。しかしながら、軽元素の化学シフト、とくに非晶質珪酸塩中の軽元素に関する研究はほとんどみとめられない。したがって、本論文では原子価と配位数の明らかな化合物の化学シフト値を基準にして珪酸塩中にある軽元素の状態を推定することにとどめている。しかしながら、本論文では定性的ではあるが、他の方法を併用することにより以上のような比較法により十分に珪酸塩中のイオンの化学状態を決定できることを示している。

1.6 赤外吸収

物質の振動状態は物質の状態に関係なく相互作用をもつ原子集団に生じる量子状態の中で広範に研究されているものの一つである。物質中の原子の振動状態を研究する方法として赤外吸収法とラマン散乱分光法を挙げることができる。赤外吸収とラマン散乱はともに振動エネルギー準位から生み出されるが、遷移に対する選択則が異なる。したがって、分子構造を研究する場合にはこれらの

方法を併用することがより効果的である。固体状態の物質から得られる振動スペクトルは格子力学を用いることにより解釈することができる。しかしながら、非晶質の場合には長距離秩序が存在しないので、多くの場合、最近接原子の効果のみを考えるか、ある一定の分子集団を考えて振動スペクトルを解釈する。非晶質珪酸塩において観察される 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} および 450 cm^{-1} 付近の吸収は珪素と酸素からなる分子集団を仮定することにより解釈されている⁵⁵⁾。非晶質 SiO_2 では 1100 cm^{-1} 付近の吸収は酸素原子の変位を含む Si-O 結合の伸縮振動に、 800 cm^{-1} 付近の吸収は酸素原子の変位に関する変角振動に、 450 cm^{-1} 付近の吸収は Si-O-Si 面に垂直な酸素の横ゆれ振動にそれぞれ帰属されている。^{56), 57)} しかしながら、これらの結果を非晶質珪酸塩に拡張することには問題がある。すなわち、これらの吸収は組成や修飾酸化物の種類によって吸収位置が移動したり、分裂したりして複雑な挙動を示すからである。これらの現象は珪素と酸素の結合の状態、 SiO_4 単位の重合の程度、 SiO_4 集団の対称性、修飾酸化物の種類など種々の因子に關係するものであり、確実な結論を下すことは現在のところ困難である。

本論文においてはカルシウム弗珪酸塩スラグにおいて Si-F 結合の形成を検討するために赤外吸収法を補助的な手段として使用している。最近では従来の赤外吸収法に比べて S/N 分解能の良い、またより強力なレーザーを用いるラマン散乱分光法により非晶質珪酸塩スラグの構造が研究されている。^{58)~61)} それらの研究結果によると、赤外吸収法では分解されて観察されなかった 1000 cm^{-1} 付近の吸収が数本に分解されて観察されている。これらの吸収を架橋酸素 (O^0) と非架橋酸素 (O^-) の数が異なる SiO_4 集団 ($\text{SiO}_n^0\text{O}_{4-n}^-$, $n=0\sim4$) に帰属できるという報告もされている。⁶²⁾

1.7 非晶質珪酸塩スラグの状態研究に有効なその他の分光学的手段について

本研究において用いなかったが微細構造決定に有効な状態分析法は数多く存在する。本節ではそれらの分析法について若干述べてみる。

古くから多くの分野において応用されている状態研究法として核磁気共鳴 (NMR) 法と Mössbauer 分光法をあげることができる。NMR の非晶質酸化物

への応用における秀れた研究成果の一つとして硼酸塩ガラス中の 3 配位と 4 配位の硼素の存在を同定した例があげられる。^{63), 64)} PbO-SiO₂ 系および PbO-B₂O₃ 系ガラスにおいては Pb イオンのイオン性を ²⁰⁷Pb の NMR 吸収の化学シフトにより評価している。^{65), 66)} 最近ではマジックアングル回転法を用いた高分解能 NMR により酸化物ガラス中の Al イオンの配位数 (4 配位と 6 配位の相違) が解明されている。^{67), 68)}

Mössbauer 分光法は核種が限定されていることから非晶質珪酸塩ではほとんどの場合 Fe イオンと Sn イオンの状態分析に限定されている。例えば, Kurkjian ら^{69), 70)} は Fe³⁺ イオンの異性体シフトから八面体配位と四面体配位が判別されることを見い出している。

X 線回折法による非晶質酸化物の構造研究も古くから多くの研究者によって行われている。⁷¹⁾ 回折理論の近似法が発展すると共に非晶質酸化物の構造に関する詳細な情報が得られている。例えば, 安井ら⁷²⁾ はアルカリメタ珪酸塩ガラスの構造をペア関数法に基づく解析法により研究し, SiO₄ 四面体の鎖状構造とアルカリイオンの位置関係を明らかにしている。最近では非晶質酸化物中の局所的な原子配列を明らかにする手段として EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 法および XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 法が用いられている。⁷³⁾ 酸化物ガラス中の修飾イオンの配位数についても研究されており, 例えば, ナトリウムイオンはメタ珪酸塩ガラスでは 5 配位をとり, ナトリウムメタ硼酸塩ガラスでは 7 配位をとることが報告されている。⁷³⁾

非晶質の研究においては急凝固法により試料を作製し, 構造解析を実施する方法が一般的である。酸化物非晶質に対して, このような試料作製法を用いた場合, 通常の光学吸収測定法に適した試料が得られず, やむを得ず塊状試料を粉碎し粉末をもって研究することが多い。このような試料に対しては光音響分光法が有効と考えられる。この方法の一つの特徴は吸収係数の大きく異なるイオン (例えば Cr⁶⁺ イオンと Cr³⁺ イオン) を同時に測定することができることにある。⁷⁴⁾

最近著しく発展している表面分析法も非晶質酸化物の状態研究に広く応用されている。本研究で用いた XPS 法の他に AES (Auger Electron Spectroscopy),⁷⁵⁾

ELS (Electron Loss Spectroscopy)⁷⁶⁾ など多くの手段が非晶質珪酸塩の状態研究に対して有効になりつつある。

1.8 参考文献

- 1) S.S.Batsanov: "Refractometry and Chemical Structure", Chap.1, Van Nostrand Co., (1966).
- 2) L.Rosenfeld: "Theory of Electrons", Chap.5, Dover Pub. Inc., (1965).
- 3) C.J.F.Böttcher: "Theory of Electric Polarization", Vol.1, Chap.5, Elsevier Pub. Co., (1973).
- 4) 例えば, 和田八三九: "電磁気学", 第8章, 朝倉, (1970).
- 5) P.Debye: "Polar Molecules", Chap.8, Reinhold Pub., Co., (1929)
; 中村輝太郎, 佐藤弘一訳: "有極性分子", 講談社, (1976).
- 6) H.Fröhlich: "Theory of Dielectrics", Chap.2, Oxford Univ. Press, (1958).
- 7) 岡小天: "誘電体論", 第4章, 現在工学社, (1954).
- 8) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B44(1939), p.213.
- 9) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B44(1939), p.249.
- 10) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B44(1939), p.327.
- 11) L.Pauling: Proc. Roy. Soc. London., A114(1929), p.181.
- 12) K.Fajans and G.Joos: Z. Physik, 23(1924), p.1.
- 13) E.Kordes: Z. Anorg. allg. Chem., B43(1939), p.119.
- 14) E.Kordes: Z. Physik. Chem., B43(1939), p.119.
- 15) E.Kordes: Z. Physik. Chem., B43(1939), p.173.
- 16) T.M.Dunn, D.S.McClure and R.G.Pearson: "Some Aspects of Crystal Field Theory", Harper & Row, (1965).
- 17) L.E.Orgel: "An Introduction to Transition-Metal Chemistry - Ligand Field Theory -", Methuen, (1966).
- 18) B.N.Figgis: "Introduction to Ligand Fields", Interscience. Pub., (1966) ; 山田祥一郎訳: "配位子場理論—無機化合物への応用—", 南江堂, (1969).
- 19) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人: "配位子場理論とその応用", 裳華房, (1972).

- 20) J.D.Dunitz and L.E.Orgel: J. Phys. Chem. Solids., 3(1957),
p.20.
- 21) 例えば, A.Earnshaw: "Introduction to Magnetochemistry", Chap.2,
Academic Press, (1968) ; 井口洋夫他訳: 磁気化学入門, 培風館, (1970).
- 22) A.B.P.Lever: "Inorganic Electronic Spectroscopy", Chap.7,
Elsevier Pub. Co., (1968).
- 23) H.Eyring, L.J.Walter and G.E.Kimball: "Quantum Chemistry",
Chap.7, John Wiley & Sons, (1944).
- 24) N.F.Mott and I.N.Sneddon: "Wave Mechanics and its Application",
Chap.3, Dover Pub. Inc., (1963).
- 25) A.Neuhaus: Z. Kristallogr., B113(1960), p.195.
- 26) R.E.Tischer: J. Chem. Phys., 48(1968), p.4291.
- 27) L.E.Orgel: "An Introduction to Transition-Metal Chemistry
- Ligand Field Theory -", Chap.3, Methuen, (1966).
- 28) J.Wong and C.A.Angell: "Glass Structure by Spectroscopy",
Chap.9, Marcel Dekker Inc., (1976).
- 29) 例えば, 伊達宗行: "磁性と分子", 第4章, 菅野 暁編, 共立出版, (1967).
- 30) A.Carrington and A.D.McLachlan: "Introduction to Magnetic
Resonance", Chap.9, Harper & Row, (1967). ; 山本 修他訳: "化学者の
ための磁気共鳴", 第9章, 培風館, (1970).
- 31) J.W.Orton: "An Introduction to Transition Group Ions in
Crystals", Chap.7, Iliffe Books Ltd., (1968).
- 32) B.A.Goodman and J.B.Raynor: "Advances in Inorganic Chemistry
and Radiochemistry", Vol.13, p.135, Academic Press, (1970).
- 33) A.Carrington and A.D.McLachlan: "Introduction to Magnetic
Resonance", Chap.10, Harper & Row, (1967). ; 山本 修他訳: "化学者の
ための磁気共鳴", 第10章, 培風館, (1970).
- 34) T.A.Carlson: "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Chap.1,
Plenum Press, (1975).
- 35) 木村克美: "電子分光", 第1章, 日本化学会編, 東京大学出版会, (1976).

- 36) A.D.Baker and D.Betteridge: "Photoelectron Spectroscopy
— Chemical and Analytical Aspects —", Chap.5, Pergamon Press,
(1972). ; 奥田典夫訳: "光電子スペクトル—その基礎と応用—", 第5章, 化学同人,
(1975).
- 37) S.Hagström C.Nordling and K.Siegbahn: Z. Physik, 178(1964),
p.439.
- 38) 合志陽一: 分光研究, 18(1969), p.235.
- 39) T.Koopmans: Physica, 1(1933), p.104.
- 40) J.A.Pople and D.L.Beveridge: "Approximate Molecular Orbital
Theory", Chap.2, McGraw-Hill Book Co., (1970).
- 41) 黒田晴雄, 太田俊明: "電子分光", 第4章, 日本化学会編, 東京大学出版会, (1976).
- 42) K.Siegbahn et al.: "ESCA Applied to Free Molecules", North
Holland, Amsterdam (1969).
- 43) T.A.Carlson: "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Chap.5,
Plenum Press, (1975)
- 44) J.C.Caver, R.C.Gray and D.M.Hercules: J. Amer. Chem. Soc.,
96(1974), p.6851.
- 45) R.C.Gray and D.M.Hercules: J. Electron Spectrosc. Relat.
Phenom., 12(1977), p.35.
- 46) R.T.Sanderson: "Chemical Bonds and Bond Energy", Chap.5,
Academic Press, (1976).
- 47) A.E.Lindth and O.Lundquist: Ark. Mat. Astr. Fysi., 18(1924),
p.3.
- 48) A.F.Wells: "Structural Inorganic Chemistry", Chap.21, p.793,
Oxford Univ. Press, (1962).
- 49) G.W.Brindley and H.A.McKinstry: J. Amer. Ceram. Soc., 44(1961),
p.506.
- 50) D.E.Day and G.E.Rindone: J. Amer. Ceram. Soc., 45(1962), p.579.
- 51) F.W.White and G.V.Gibbs: Amer. Mineral., 56(1969), p.931.
- 52) R.Wardle and G.W.Brindley: Amer. Mineral., 56(1971), p.2123.
- 53) C.G.Dodd and G.L.Glen: J. Appl. Phys., 39(1968), p.5377.

- 54) C.G.Dodd and G.L.Glen: J. Amer. Ceram. Soc., 53(1970), p.322.
- 55) G.H.Sigel, Jr.: "Treatise on Materials Science and Technology",
Vol.12 (Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation),
Chap.2, Academic Press, (1977).
- 56) I.Simon and H.O.McMahon: J. Amer. Ceram. Soc., 36(1953), p.160.
- 57) I.Simon: "Modern Aspects of the Vitreous State", (ed. by J.D.
Mackenzie), Vol.1, p.120, Butterworths, (1960).
- 58) S.A.Brawer and W.B.White: J. Non-Crystalline Solids, 20(1977),
p.261.
- 59) S.A.Brawer and W.B.White: J. Chem. Phys., 63(1975), p.2421.
- 60) B.O.Mysen, D.Virgo and C.M.Scarfe: Amer. Mineral., 65(1980),
p.690.
- 61) B.O.Mysen, D.Virgo and I.Kushiro: Amer. Mineral., 66(1981),
p.678.
- 62) 岩本信也, 綱脇恵章, 宮後 誠: 日本金属学会誌, 43(1979), p.1138.
- 63) P.J.Bray and J.G.O'Keefe: Phys. Chem. Glasses, 4(1963), p.37.
- 64) G.E.Jellison, Jr., S.A.Feller and P.J.Bray: Phys. Chem. Glasses,
19(1978), p.52.
- 65) P.J.Bray, M.Leventhal and H.O.Hooper: Phys. Chem. Glasses,
4(1968), p.47.
- 66) M.Leventhal and P.J.Bray: Phys. Chem. Glasses, 6(1965), p.47.
- 67) O.Müller, W.Gessner, H-J. Behrens and G.Scheler: Chem. Phys.
Lett., 79(1981), 59.
- 68) D.Müller, G.Berger, I.Grunze, G.Ladwig, E.Hallas and
U.Haubenreisser: Phys. Chem. Glasses, 24(1983), p.37.
- 69) C.R.Kurkjian and D.N.E.Buchanan: Phys. Chem. Glasses, 5(1964),
p.63.
- 70) C.R.Kurkjian: J. Non-Crystalline Solids, 3(1970), p.157.
- 71) 例えば, B.E.Warren and A.D.Loring: J. Amer. Ceram. Soc., 18(1935),
p.269.
- 72) I.Yasui, H.Hasegawa and M.Imaoka: Phys. Chem. Glasses, 24(1983),
p.65.

- 73) G.N.Greaves: Intl. Conf. of EXAFS and X-ray Absorption Near Edge Structure, Ed. A.Bianconi, L.Incoccia and S.Stipcich, Frascati, Italy, Sep., 1982, p.248.
- 74) 例えば, S.Parke and G.P.Warman: Phys. Chem. Glasses, 21(1980), p.91.
- 75) 例えば, J.S.Soloman and W.L.Baun: Surf. Sci., 51(1975), p.228.
- 76) 例えば, A.M.Pollurd, J.A.D.Matthew and O.S.Heavens: Phys. Chem. Glasses, 21(1980), p.167.

第2章 2元系珪酸塩スラグ中の酸素イオンの分布

2.1 緒 言

鉄鋼精錬およびフラックスを用いる溶接法においてスラグの化学反応における役割は重要である。この場合、良好な鋼や溶接金属を形成するための役割として、1) 非金属介在物の低減、2) 溶鋼（あるいは溶着金属）と雰囲気ガスとの反応の防止、3) 合金元素の適切な分配、4) 添加元素の有効な歩留りの向上などが挙げられる。これらの役割はスラグーメタル界面における化学反応に依存し、スラグーメタル間の反応はスラグ構成成分の活量あるいはスラグの塩基度によって支配されるものと考えられている。スラグ構成成分の活量に関する知識は2元系に関して比較的明らかになっている。^{1),2)} しかしながら、活量の値そのものはスラグ構造の平均的物理量を与えるにすぎず、スラグ構造と密接に関連した現象を説明するには十分であるとは言い難い。これに対して、塩基度という概念はスラグを構成するイオンの種類に関係なくスラグの物理化学的性質を説明することを可能にするものと考えられている。スラグの塩基度に関する定義は現在まで数多くの研究者により種々提案されてきたが、³⁾ スラグ中の酸素の状態、とくに自由酸素 (O^{2-}) 量により表示することが妥当であるものと考えられている。^{4),5)} スラグ中の自由酸素量はスラグ中の網目構造を形成する酸化物 (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 など) と修飾酸化物 (M_2O , MO型酸化物) 間の反応のさいの非重合度を表わす量と考えられ、スラグの構造を直接的に表現する物理量と考えることができる。結論的には塩基度は自由酸素イオンの活量により定義することができるとする考え方が基本となっている。⁶⁾ この自由酸素の濃度あるいは活量を決定するために種々の理論的取扱いが試みられている。^{7)~16)} しかしながら、このような取扱いにおいては二三の仮定にもとづいて自由酸素イオン量を決定しているなど種々の問題点がある。また、自由酸素イオン量を決定する実験研究が非常に少ないことにも大きな問題がある。^{17)~19)}

本章では非晶質珪酸塩スラグにおいては Lorentz の局所場近似が成り立つという仮定のもとに、²⁰⁾ $PbO-SiO_2$ 系, Na_2O-SiO_2 系, および K_2O-SiO_2 系の非晶質スラグ中の酸素イオンのイオン屈折を求めることによりスラグ中の酸素イオ

ンの状態を考察している。さらに、これらのスラグ中の自由酸素イオン (O^{2-})、非架橋酸素 (O^-) および架橋酸素 (O^0) の修飾酸化物濃度に対する依存性を求めた。つぎに、このようにして決定された三種類の酸素イオンの分布を以前に発表された理論結果 (Kapoor らによる結果)^{14),15)} ならびに実験結果^{17),18)} と比較して考察した。

2.2 実験方法

酸素イオンのイオン屈折を求めるにはまず非晶質スラグの分子屈折を求める必要がある。分子屈折は屈折率と密度から決定されるが、分子屈折とこれらの物理量の関係に対して種々の式が提案されている。²¹⁾ 非晶質スラグが Lorentz の局所場近似を満足しているとすれば、スラグの分子屈折は (1-1) 式の Lorentz-Lorenz の式を用いて決定することができる。²¹⁾

つぎに、スラグ中の陽イオンのイオン屈折が不変であり、またイオン屈折の間に加成性が成立するとの仮定を置くと、スラグ中の酸素イオンのイオン屈折はスラグの分子屈折から陽イオンのイオン屈折を差し引くことから求められる。本研究に関係する陽イオンのイオン屈折値を Table 2-1 に示す。²¹⁾ Na_2O-SiO_2 系、 K_2O-SiO_2 系および $PbO-SiO_2$ 系スラグの密度と屈折率は Turnbull と Lawrence,²²⁾ Rao²³⁾ および Kordes²⁴⁾ のデータを用いた。 Na_2O-SiO_2 系スラグに関してはデータを追加するために若干の実験を行った。この系のスラグは試薬特級の Na_2CO_3 と SiO_2 を用いて各々の組成に対する液相線温度より $100^\circ C$ 高い温度で白金るつばを用いて 2 時間から 10 時間溶融状態を保持して作製した。密度の測定は Archimedes 法を用いた。浸液としてはトルエンを用いた。屈折率はヨードメチレンを接触液として Abbe 屈折計を用いて測定した。

Table 2-1 Ionic refractions of cations used in this study

Ion	Na^+	K^+	Pb^{2+}	Si^{4+}
Ionic refraction	0.442	2.07	9.13	0.084

2.3 三種類の酸素のイオン分率の計算方法

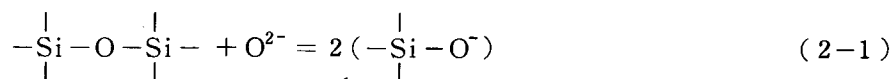
イオン屈折はイオン半径と関係づけられる。このことから高電荷の小さい陽イオンはほとんどの化合物，ガラスおよびスラグの分子屈折に寄与しないことはよく知られている。^{25)~31)} 三種類の酸素のイオン分率は以下の仮定のもとに計算して求めた。

(仮定1) 陽イオンのイオン屈折はスラグ組成に関係なく一定である。

(仮定2) 三種類の酸素のイオン屈折は特定のスラグ系では組成に関係なく一定である。

(仮定3) イオン屈折に対して加成性が成り立つ。

Fincham と Richardson に従えば，³²⁾ 珪酸陰イオン間の重合あるいは解離反応は



あるいは



と表現される。つぎに三種類の酸素のイオン屈折を R_{O^0} , R_{O^-} , $R_{\text{O}^{2-}}$ とすると，(2-1) あるいは (2-2) の反応前後におけるイオン屈折の変化は $[(R_{\text{O}^0} + R_{\text{O}^{2-}}) - 2R_{\text{O}^-}] / \text{mol}$ となる。また， O^0 と O^{2-} が混合したときに O^- を生じないとき（これを理想混合と名づける。）のスラグ系の酸素イオンによるイオン屈折は $(2aR_{\text{O}^0} + bR_{\text{O}^{2-}})$ となる。ただし， a は SiO_2 の， b は修飾酸化物 MO あるいは M_2O のモル分率をあらわす。したがって， x モルの O^{2-} と x モルの O^0 が反応して $2x$ モルの O^- が生じたときには次式が成立する。

$$x[2R_{\text{O}^-} - (R_{\text{O}^0} + R_{\text{O}^{2-}})] = R_{\text{O}^0}^{ex} - (2aR_{\text{O}^0} + bR_{\text{O}^{2-}}) \quad (2-3)$$

ただし， $R_{\text{O}^0}^{ex}$ は実験的に決定されたスラグ中の酸素によるイオン屈折を示す。

(2-3) 式を書きなおすと，

$$x = \frac{R_{\text{O}^0}^{ex} - (2aR_{\text{O}^0} + bR_{\text{O}^{2-}})}{2R_{\text{O}^-} - (R_{\text{O}^0} + R_{\text{O}^{2-}})} \quad (2-4)$$

となる。いま， $a + b = 1$ であるから三種類の酸素のイオン分率は

$$N_{O^0} = \frac{2a-x}{2a+b}, \quad N_{O^-} = \frac{2x}{2a+b}, \quad N_{O^{2-}} = \frac{b-x}{2a+b} \quad (2-5)$$

となる。 N_{O^0} , N_{O^-} , $N_{O^{2-}}$ の決定に必要な O^0 , O^- , O^{2-} の標準のイオン屈折値を Table 2-2 に示す。 Na_2O および K_2O 中の酸素のイオン屈折はイオン半径を用いて Kordes の式から求め、これらの値を Na_2O-SiO_2 系および K_2O-SiO_2 系スラグの標準の $R_{O^{2-}}$ とした。 $PbO-SiO_2$ 系スラグにおいては標準の $R_{O^{2-}}$, R_{O^-} は Kordes が求めた PbO と $2PbO \cdot SiO_2$ の屈折率と密度を利用して計算した。

Table 2-2 Standard ionic refractions of three sorts of oxygens in Na_2O-SiO_2 , K_2O-SiO_2 and $PbO-SiO_2$ systems

	$R_{O^{2-}}$	R_{O^-}	R_{O^0}
Na_2O-SiO_2	8.124 cm ³ from $r_0=1.42$ A	4.85 cm ³ from $NaAlSiO_4$	3.683 cm ³
K_2O-SiO_2	9.210 from $r_0=1.46$	5.46 from $KAlSiO_4$	3.683
$PbO-SiO_2$	7.328	4.68	3.683

2.4 実験結果

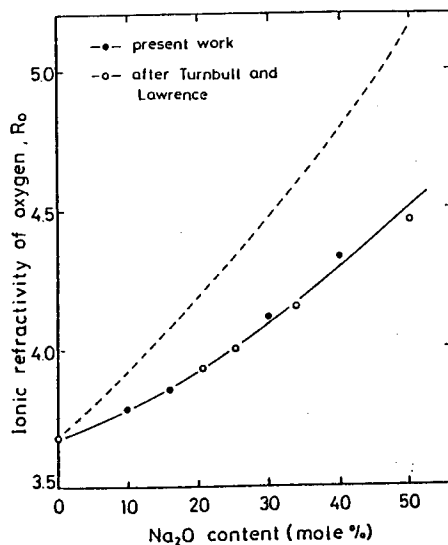


Fig. 2-1 Ionic refraction of oxygen in the slags of the system Na_2O-SiO_2 . The broken line shows the ionic refraction of oxygen in ideal mixing of O^0 and O^{2-} .

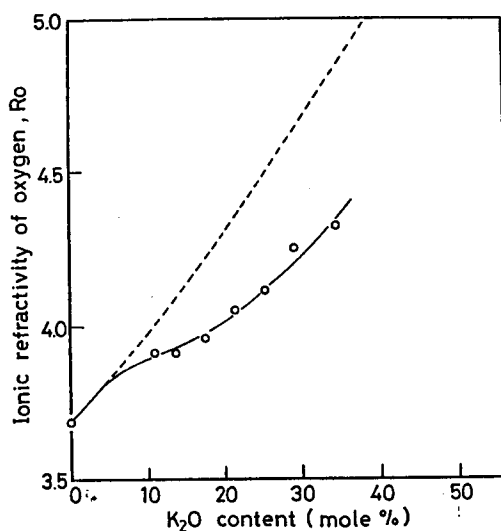


Fig. 2-2 Ionic refraction of oxygen in the slags of the system K_2O-SiO_2 . The broken line shows the ionic refraction of oxygen in ideal mixing of O^0 and O^{2-} .

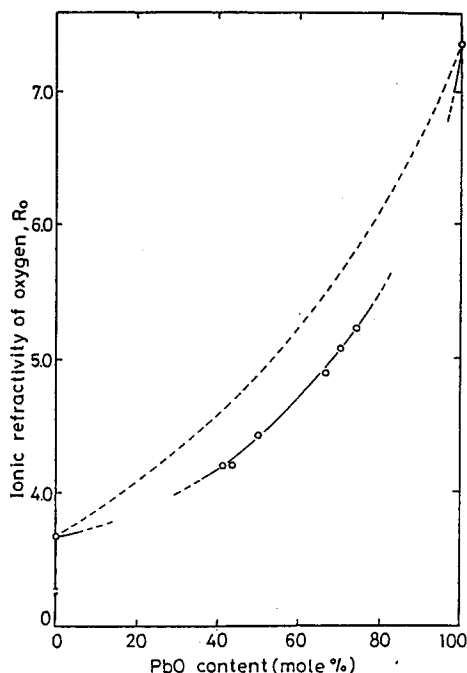


Fig. 2-3 Ionic refraction of oxygen in the slags of the system PbO-SiO₂. The broken line shows the ionic refraction of oxygen in ideal mixing of O⁰ and O²⁻.

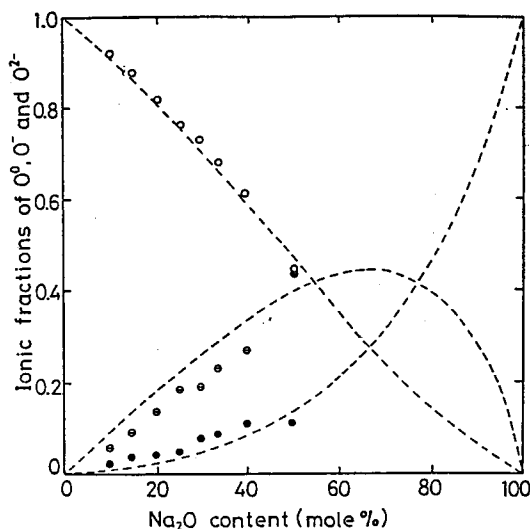


Fig. 2-4 Ionic distributions of three sorts of oxygens in the Na₂O-SiO₂ slags. The broken lines show the curves calculated using the equations after Kapoor and Froberg with $K=0.4^{12)}$.

Fig. 2-1 から Fig. 2-3 に Na₂O-SiO₂ 系, K₂O-SiO₂ 系および PbO-SiO₂ 系スラグ中の酸素のイオン屈折の修飾酸化物の濃度に対する依存性を示す。また, R_0^{ex} の決定に用いた屈折率および密度の値を Table 2-3 から Table 2-5 に示す。Na₂O-SiO₂ 系, K₂O-SiO₂ 系, PbO-SiO₂ 系のいずれのスラグにおいても, 実験的に決定された酸素のイオン屈折は O⁰ と O²⁻ が O⁻ を生じないで理想的に混合した場合の酸素のイオン屈折値よりも小さな値を示した。K₂O-SiO₂ 系スラグにおいては 10 mol % K₂O 以下で理想混合の場合のイオン屈折の曲線に漸近する傾向がみとめられたが, Na₂O-SiO₂ 系スラグではみとめられなかった。

Fig. 2-4 から Fig. 2-6 に (2-4), (2-5) 式を用いて決定した Na₂O-SiO₂ 系, K₂O-SiO₂ 系および PbO-SiO₂ 系スラグ中の三種類の酸素のイオン分率を示す。これらの図には 1970 年に Kapoor と Froberg により提出された理論式¹²⁾

$$N_{O^0} = \frac{2N_{SiO_2}}{1+N_{SiO_2}} - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (2-6)$$

Table 2-3 Experimental values of refractive indices and densities, and ionic fractions of three sorts of oxygens in the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ system.

Na_2O content	M	n	d	R	R_O^x	R_O^d	No^0	No^-	No^{2-}
10.00 a)	60.27	1.473	2.289	7.382	3.799	3.917	0.918	0.05 ₉	0.02 ₃
15.00 a)	60.37	1.481	2.339	7.341	3.855	4.043	0.87 ₇	0.09 ₆	0.03 ₇
20.51	60.47	1.488	2.386	7.301	3.929	4.190	0.81 ₇	0.13 ₈	0.04 ₅
25.60	60.57	1.494	2.428	7.261	3.998	4.335	0.76 ₁	0.18 ₃	0.05 ₅
30.00 a)	60.65	1.506	2.484	7.257	4.122	4.467	0.72 ₇	0.19 ₃	0.08 ₀
34.04	60.73	1.506	2.488	7.250	4.154	4.594	0.67 ₉	0.23 ₁	0.08 ₉
40.00 a)	60.84	1.511	2.524	7.226	4.343	4.793	0.61 ₆	0.26 ₈	0.11 ₆
50.00	61.03	1.518	2.580	7.168	4.456	5.163	0.44 ₃	0.44 ₈	0.10 ₉

a) These values were determined in this study.

Table 2-4 Experimental values of refractive indices and densities, and ionic fractions of three sorts of oxygens in the $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ system.

K_2O content	M	n	d	R	R_O^x	R_O^d	No^0	No^-	No^{2-}
10.12	63.52	1.482	2.287	7.916	3.909	3.978	0.92 ₈	0.03 ₇	0.03 ₅
13.76	64.75	1.486	2.350	7.911	3.903	4.091	0.87 ₅	0.10 ₂	0.02 ₃
17.54	66.03	1.490	2.382	8.014	3.956	4.214	0.83 ₂	0.14 ₄	0.02 ₄
21.47	67.37	1.496	2.407	8.177	4.045	4.377	0.78 ₅	0.18 ₈	0.02 ₇
25.57	68.76	1.500	2.439	8.293	4.112	4.493	0.74 ₃	0.22 ₁	0.03 ₆
29.04	70.20	1.504	2.457	8.461	4.251	4.631	0.71 ₅	0.22 ₇	0.05 ₈
34.30	71.72	1.508	2.477	8.630	4.318	4.827	0.63 ₈	0.31 ₁	0.05 ₁

Table 2-5 Experimental values of refractive indices and densities, and ionic fractions of three sorts of oxygens in the PbO-SiO_2 system.

PbO content	M	n	d	R	R_O^x	R_O^d	No^0	No^-	No^{2-}
41.70	128.10	1.819	5.289	10.53	4.218	4.643	0.57 ₄	0.32 ₅	0.10 ₁
43.70	131.36	1.839	5.483	10.60	4.201	4.702	0.52 ₆	0.38 ₉	0.08 ₅
49.70	141.15	1.913	5.905	11.23	4.427	4.888	0.48 ₃	0.37 ₂	0.14 ₅
59.90	157.78	2.025	6.687	11.99	4.632	5.241	0.30 ₉	0.52 ₇	0.16 ₄
66.60	168.71	2.096	7.098	12.62	4.877	5.503	0.21 ₇	0.56 ₈	0.21 ₅
69.90	174.09	2.144	7.289	13.02	5.084	5.641	0.20 ₃	0.51 ₈	0.27 ₇
74.20	181.11	2.182	7.532	13.38	5.230	5.833	0.12 ₀	0.58 ₀	0.30 ₀
100.00	223.19	2.490	8.600	16.46	7.328	7.328	0.000	0.000	1.000

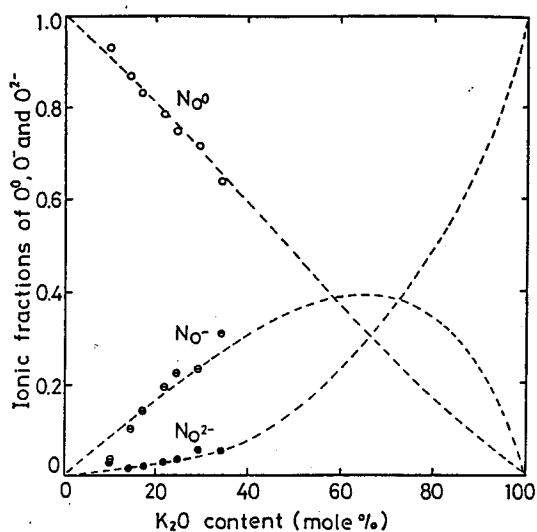


Fig. 2-5 Ionic distributions of three sorts of oxygens in the K_2O-SiO_2 slags. The broken lines show the curves calculated using the equations after Kapoor and Froberg with $K=0.6$ ¹².

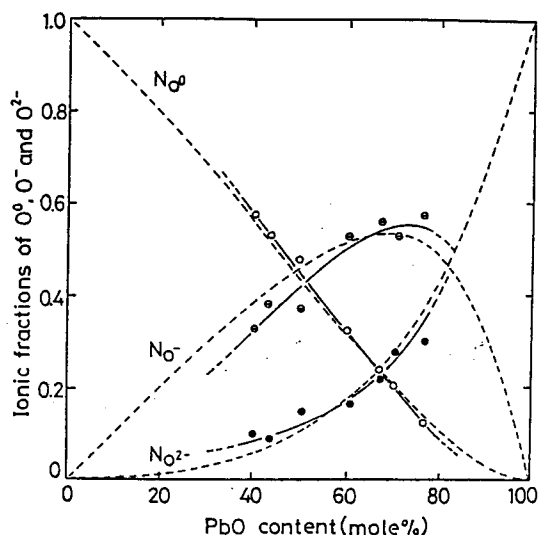


Fig. 2-6 Ionic distributions of three sorts of oxygens in the $PbO-SiO_2$ slags. The broken lines show the curves calculated using the equations after Kapoor and Froberg with $K=0.2$ ¹².

$$N_{O^-} = \frac{1 - [1 - 8N_{MO} \cdot N_{SiO_2} (1 - 4K) / (1 + N_{SiO_2})^2]^{\frac{1}{2}}}{1 - 4K} \quad (2-7)$$

$$N_{O^{2-}} = \frac{N_{MO}}{1 + N_{SiO_2}} - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (2-8)$$

から求められた曲線を併記している。ここで、 K は(2-2)式であらわされる反応の平衡定数、 MO は修飾酸化物をあらわす。 K の値は理論曲線が実験値とよく一致するように選択した。

2.5 考 察

スラグの反応性に関する重要な物理量である自由酸素の活量 $a_{O^{2-}}$ を理論的に求めることは困難である。したがって、珪酸塩スラグの構造に関する理論的取扱いにおいてはもっぱら自由酸素濃度 $N_{O^{2-}}$ の決定が試みられている。1962年にToopとSamisにより $N_{O^{2-}}$ が初めて理論的に決定され⁶⁾、その後高分子重合論や統計熱力学的なモデルを使用した種々の議論が行われてきた。^{7)~16)} 現在のところ、Kapoorらにより提出された無熱溶液モデルによる珪酸塩スラグの構造論がもっとも優れているものと考えられている。^{14),15)} したがって、本研究では後述

するように分子屈折から求めた結果と無熱溶液モデルによる結果を比較した。

Fig. 2-4 から Fig. 2-6 に示したように、分子屈折による実験結果と (2-6) から (2-8) 式により求めた理論曲線を一致させるためには平衡定数 K を適当に選択すればよい。しかしながら、このようにして選択した K が妥当であるかどうかは他の方法から求めた平衡定数と比較しなければ評価できない。平衡定数 K を求める方法として混合の自由エネルギー ΔG_M から求める方法がある。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグでは混合の自由エネルギーのデータは見当たらないが、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系スラグの混合の自由エネルギーは Richardson と Webb によって決定されている。³³⁾ (2-6) から (2-8) 式を使って求めた平衡定数は $K=0.2$ となり、混合の自由エネルギーから求めた平衡定数は $K=1.0$ となるのでかなりの相違がみとめられる。この相違が生じる大きな理由としては、混合の自由エネルギーの精度も問題ではあるが、1970年に提出された Kapoor と Froberg の理論¹²⁾ が単純な仮定から出発していることによる。

この相違は1974年に提出された無熱溶液モデルによる珪酸塩スラグ中の酸素のイオン分率^{14),15)}と比較した場合には改善される。Fig. 2-7 に理論的および実験的に決定された自由酸素のイオン分率 $N_{\text{O}^{2-}}$ の比較を示す。この図には金子と杉之原による XPS 法で決定した $N_{\text{O}^{2-}}$ の結果^{17),18)} も示した。無熱溶液モデルにおいては Temkin モデルおよび (2-3) 式の3種類の酸素間の反応の平衡定数の不変性を仮定していないので、現在までに提出されているスラグの構造論においてはもっとも信頼のある $N_{\text{O}^{2-}}$ 値が得られるものと考えられる。しかしながら、無熱溶液モデルは高分子溶液の理想混合モデルと同一と考えられるので、珪酸陰イオン間の相互作用が考慮されていない。珪酸陰イオン間の相互作

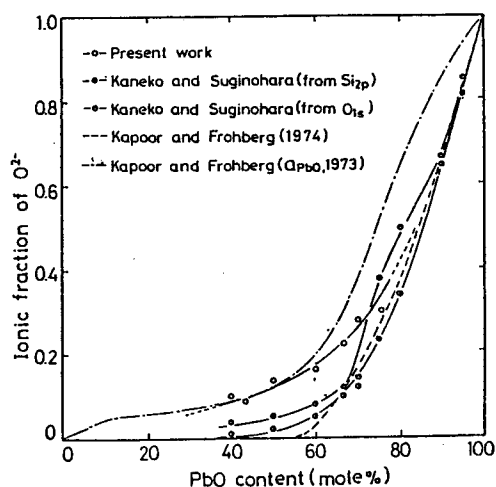


Fig. 2-7 Comparison among distributions of free oxygens determined with various methods.^{15,17,18} The activity of PbO determined theoretically is also shown.¹³

用の有無による相違は二元系珪酸塩における修飾酸化物の活量 a_{MO} を準化学格子モデルにより求める場合においても指摘されている。すなわち、横川と丹羽は⁴⁾ 珪酸陰イオン間の相互作用を考慮しないで準化学格子モデルを用いて珪酸塩スラグ中の a_{MO} をもとめた。これに対して、Kapoor と Froberg は準化学格子モデルを適用する際に $[Si-O-Si]$, $[Si-O-M]$, $[M-O-M]$ などの cell を考え、これらの cell 間の相互作用を考慮して a_{MO} を求めた。¹³⁾ その結果、cell 間相互作用を考慮した準化学格子モデルによる a_{MO} が実験値にさらに良い一致を示すと指摘している。

PbO-SiO₂ 系および CaO-SiO₂ 系スラグにおいては実験によって 3 種類の酸素のイオン分布が決定されている。PbO-SiO₂ 系スラグでは XPS 法により、CaO-SiO₂ 系ではラマン分光法により決定されている。¹⁹⁾ XPS 法で求めた $N_{O^{2-}}$ と本研究の分子屈折法で求めた $N_{O^{2-}}$ を比較すると、Fig. 2-7 に示したように 70 mol % PbO 以上では大きな相違はみとめられない。しかしながら、70 mol % PbO 以下では両者の相違は大きくなり、分子屈折法により求めた $N_{O^{2-}}$ 値は XPS 法により求めた $N_{O^{2-}}$ 値の 2 倍程度となる。この相違の大きな理由の一つとして XPS 法は表面状態に非常に影響されやすいことがあげられる。すなわち、XPS 法は 100 Å 程度の表面層を分析しているので表面層と内部の相違や吸着分子層の影響を考慮しなければならない。^{34), 35)} 金子らによる $N_{O^{2-}}$ 値は 10^{-7} Torr 程度の真空度で測定された XPS スペクトルから求められたので、CO や H₂O ガスなどの吸着がスラグの表面構造に大きく影響しているものと考えられる。また、彼等は PbO-SiO₂ 系スラグの表面の赤外吸収スペクトルから炭酸イオンの存在を検知したことから XPS スペクトルの波形分離の際に炭酸イオンの存在を考慮している。しかしながら、赤外吸収法により炭酸イオンを検知していることはスラグの表面層がかなり内部の構造と異なることを示唆している。一方、Auger 分光法や SIMS を用いた研究からこのような表面層の形成は数百 Å から 2000 Å の深さに及ぶことも指摘されている。^{34), 35)}

これに対して分子屈折法では表面層の影響は非常に小さいので、Lorentz の局所場近似の仮定が成立するかぎりスラグ中の酸素イオンの状態を正確に反映しているものと考えられる。しかしながら、PbO-SiO₂ 系スラグに関しては、

Pb^{2+} イオンのイオン屈折値が大きいので組成の変化に対して Pb^{2+} イオンの分極の程度が変化する可能性がある。したがって、 Pb^{2+} イオンのようにイオン屈折値が大きい陽イオンを含むスラグ系では、分子屈折法による3種類の酸素のイオン分布と他の方法による結果の間はかなり相違がみとめられるものと考えられる。

Fig. 2-7 に示したように、無熱溶液モデルによる $N_{\text{O}^{2-}}$ の組成依存性は実験値と比較的よい一致を示しているが、このモデルを珪酸塩スラグあるいは熔融珪酸塩の構造論に適用するには本質的な問題がある。このモデルにおいては直鎖あるいは側鎖型の珪酸陰イオンのみを考えている。したがって、50 mol % SiO_2 以上の珪酸塩スラグにこのモデルを適用することはできない。また、50 mol % SiO_2 以下のスラグ組成においても環状の珪酸陰イオンの形成の効果が考慮されていない。同様の指摘はGaskellによっても与えられてきた。¹⁶⁾すなわち、Gaskellは直鎖および側鎖型の鎖状イオンの配置のエントロピーを計算し、³⁶⁾混合の自由エネルギーを求め、 $N_{\text{SiO}_2}=0.3$ から $N_{\text{SiO}_2}=0.4$ (mol %) の間で実測の混合の自由エネルギーと理論から計算した混合の自由エネルギーに差異をみとめている。彼はこの差異は環状の珪酸陰イオンの形成によるものと示唆している。このように、無熱溶液モデルの珪酸塩スラグへの応用は50 mol % SiO_2 以下のスラグ組成においても必ずしも妥当であるとはいえない。結論としては、無熱溶液モデルを用いて決定した3種類の酸素のイオン分布は30 mol % SiO_2 以上では実測の3種類の酸素のイオン分布と比較した場合に差異を生じるものと考えられる。

2.6 結 言

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の3種類の酸素イオン濃度 (O^0 , O^- および O^{2-} のイオン濃度) のスラグ組成依存性が分子屈折法により決定された。 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系スラグの結果については無熱溶液モデルによる計算結果およびXPS法による結果と比較した。この場合、30 mol % SiO_2 以下の組成ではこれらの結果は本研究の結果と一致したが、30 mol % SiO_2 以上の組成では相違がみとめられた。この相違は

- (1) XPS法においては表面層の構造変化の影響が問題となる、

(2) 無熱溶液モデルにおいては鎖状の珪酸陰イオンのみを考えているので 50 mol % SiO_2 以上の組成において使用できない。また, 30 mol % から 50 mol % SiO_2 の組成においても環状の珪酸陰イオンの形成の効果を考える必要がある,

(3) Pb^{2+} イオンのイオン屈折値が大きく, 組成依存性が考えられる, ことによると考えられる。また, XPS 法と分子屈折法においては標準物質の選択にも問題がある。本研究では熱力学的データあるいは他の方法による実験値の不足のために, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの結果を考察していない。したがって, これらのスラグ系に対しては他の方法により酸素イオンのイオン分率を決定することが望まれる。

2.7 参考文献

- 1) C.Bodsworth and H.B.Bell: "Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture", Chap.12, Longman, (1972).
- 2) F.D.Richardson: "Physical Chemistry of Melts in Metallurgy", Vol.1, Chap.7, Academic Press, (1974).
- 3) 松下幸雄, 森 一美, 山本栄一: 鉄と鋼, 36(1950), p.124
- 4) T.Yokokawa and K.Niwa: Trans. Japan Inst. Met., 10(1969), p.81.
- 5) M.G.Frohberg and M.L.Kapoor: Stahl und Eisen, 91(1971), p.182.
- 6) G.W.Toop and C.S.Samis: Trans. AIME, 224(1962), p.878.
- 7) C.R.Masson: Proc. Roy. Soc., A287(1965), p.201.
- 8) C.R.Masson, I.B.Smith and S.G.Whiteway: Can. J. Chem., 48(1970), p.201.
- 9) C.R.Masson, I.B.Smith and S.G.Whithway: Can. J. Chem., 48(1970), p.1456.
- 10) I.B.Smith and C.R.Masson: Can. J. Chem., 49(1971), p.683.
- 11) T.Yokokawa and K.Niwa: Trans. Japan Inst. Met., 10(1969), p.3.
- 12) M.G.Frohberg and M.L.Kapoor: Archiv. Eisenhüttenw., 41(1970), p.1035.
- 13) M.L.Kapoor and M.G.Frohberg: "Chemical Metallurgy of Iron and Steel", S17, ISI-Pub., No.146, London, (1973).

- 14) M.L.Kapoor, G.M.Mehrotra and G.M.Frohberg: Archiv. Eisenhüttenw.,
45(1974), p.213.
- 15) M.L.Kapoor, G.M.Mehrotra and G.M.Frohberg: Archiv. Eisenhüttenw.,
45(1974), p.663.
- 16) D.R.Gaskell: Met. Trans. 8B(1977), p.131.
- 17) 金子泰成, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 41(1977), p.375.
- 18) 金子泰成, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 42(1978), p.285.
- 19) 岩本信也, 綱脇恵章, 宮後 誠: 日本金属学会誌, 43(1979), p.1138.
- 20) たとえば, 和田八三九: "電磁気学", 第8章, 朝倉(1970).
- 21) S.S.Batzanov: "Refractometry and Chemical Structure", Chap.1,
Van Nostrand Co., (1966).
- 22) R.C.Turnbull and W.G.Lawrence: J. Amer. Ceram. Soc., 35(1952),
p.48.
- 23) Bh.V.J.Rao: Phys. Chem. Glasses, 4(1963), p.22.
- 24) E.Kordes: Z. Anorg. allg. Chem., 24(1939), p.1.
- 25) J.A.Wasastjerna: Soc. Sci. fenn. Comment, Phys.-Mathem.,
1(1923), p.35.
- 26) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B43(1939), p.119.
- 27) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B43(1939), p.173.
- 28) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B44(1939), p.213.
- 29) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B44(1939), p.327.
- 30) K.Fajans and G.Joos: Z. Physik, 23(1924), p.1.
- 31) L.Pauling: Proc. Roy. Soc., A114(1927), p.181.
- 32) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson: Proc. Roy. Soc.,
A223(1954), p.40.
- 33) F.D.Richardson and L.E.Webb: Bull. Inst. Mining Met.,
585(1955), p.529.
- 34) P.Heyndryckx: Glastechn. Ber., 44(1971), p.543.
- 35) L.D.Bogomolva, V.A.Jachkin, V.N.Lazukin, T.K.Pavlushkina and
V.A.Shmuckler: J. Non-Crystalline Solids, 28(1978) p.375.
- 36) E.A.Guggenheim: "Mixtures", Oxford Press, Chap.10, (1952).

第3章 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中のクロムイオンの状態

3.1 緒 言

クロム（以下 Cr と略す）は有用添加合金元素の一つであり，鋼を含む金属材料の耐熱性，耐蝕性を改善する場合に広く用いられている。このような Cr を含む合金，たとえばステンレス鋼，Ni-Cr 耐熱合金の精錬においては金属 Cr の歩留りを向上させることは重要である。金属 Cr の歩留りを向上するには金属 Cr のスラグへの移行をできるだけ阻止することが必要であり，このためにはスラグ中の Cr イオンの状態を金属に近い状態に止めておくことが肝要である。すなわち，スラグ中で低い原子価状態の Cr イオンを安定化させることが可能となればよい。このように，スラグ中の Cr イオンの状態を決定することは重要であるが，Cr イオンの状態研究はほとんど行われておらず，平衡論的な取扱いにより研究されているにすぎない。^{1)~4)}

ガラス工学においてはガラスの着色あるいはガラスの塩基度を表現するために，ガラス中の Cr イオンの状態は可視吸収法などにより $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{6+}$ 酸化還元反応が比較的よく研究されている。^{5)~9)} ガラス中の Cr^{2+} イオンに関する研究は非常に少なく， $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス中の Cr^{2+} イオンの状態が光学吸収法により研究されているにすぎない。¹⁰⁾ また，電子スピン共鳴 (ESR) 法によるガラス中の Cr イオンの状態研究も非常に少ない。¹¹⁾ これに対して，酸化物結晶，とくにスピネル型酸化物における Cr イオンの状態は， Cr^{2+} イオンが四面体位置に存在すると Jahn-Teller 効果^{12)~14)} によって結晶変態が生じることから比較的よく研究されている。^{15)~18)}

本章では非晶質珪酸塩中の Cr イオンの状態，とくに Cr^{2+} イオンの状態を明らかにするために，種々の酸素分圧下における $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の Cr イオンの状態を光学吸収法と ESR 法により研究した。

3.2 実験方法

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系非晶質珪酸塩スラグは試薬特級の Na_2CO_3 ， SiO_2 および $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ から作製した。 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ は 1300°C で空気中で加熱して Cr_2O_3 の形に

して使用した。本系の非晶質珪酸塩スラグは種々の酸素分圧下でそれぞれの試料組成の液相線温度よりも100℃から200℃高い温度で熔融して作製した。熔融時間はスラグの熔融時の粘度に応じて2時間から6時間と変化させた。また、酸素分圧の調整はCO-CO₂混合ガスによって行ない、CO-CO₂混合ガスを用いた時には白金るつぼを用い、COガス中で試料を作製する時にはMoるつぼを用いた。このようにして作製した非晶質珪酸塩スラグをSiCおよび α -Al₂O₃粉末により1mm～3mmの厚さの円板状に研磨して光学吸収用の試料とした。研磨は水の吸収を抑えるためにすべてエチルアルコールを用いて行った。

光学吸収スペクトルは日立323型の分光器を用いて透過法によって測定した。測定波長域は340nmから2600nmであった。スラグ中のCrイオンのモル吸光係数は次式により計算した。

$$E = \log(I_0/I)/ct$$

ただし、 E はモル吸光係数、 I_0 および I は入射光および透過光の強度、 c は非晶質珪酸塩スラグ1l中に含まれるCrイオンのグラムイオン数、 t はスラグの円板の厚さを示す。

つぎに常磁性イオンに対して有効な状態分析法の一つである電子スピン共鳴(ESR)法を用いてCrイオンの状態を検討した。ESRスペクトルはすべて室温で測定した。ESR測定用試料にはめのうの乳鉢中で粉末にしたスラグを石英ガラス管に真空封止したものを用いた。分光器にはバリアン社製E109型を用い、X-バンド法(9.3GHz)によりESRスペクトルを測定した。磁場の強度範囲は0～7000 gaussで、変調磁場の強度および周波数は20 gaussおよび100kHzに固定した。

3.3 実験結果

Fig. 3-1 にNa₂O/SiO₂比を変えたスラグ中のCrイオンの光学吸収スペクトルを示す。Na₂O/SiO₂比が増加するとともに27000cm⁻¹付近にみられる吸収が増加する。逆に22000cm⁻¹と15000cm⁻¹付近にみられる吸収はNa₂O/SiO₂比が増加するとともに減少する。Fig. 3-2 にはCrイオンによる光学吸収スペクトル

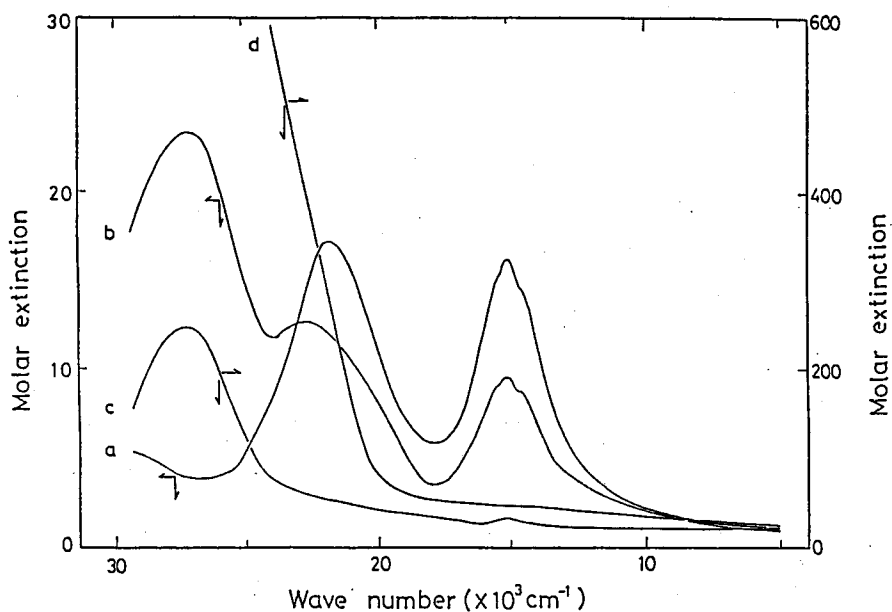


Fig. 3-1 Optical absorption spectra of chromium ions in soda silicate slags produced in air.

- a: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 1/9, 0.5 mol % Cr_2O_3
b: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 2/8, 0.5 mol % Cr_2O_3
c: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 3/7, 0.002 mol % Cr_2O_3
d: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 4/6, 0.002 mol % Cr_2O_3 .

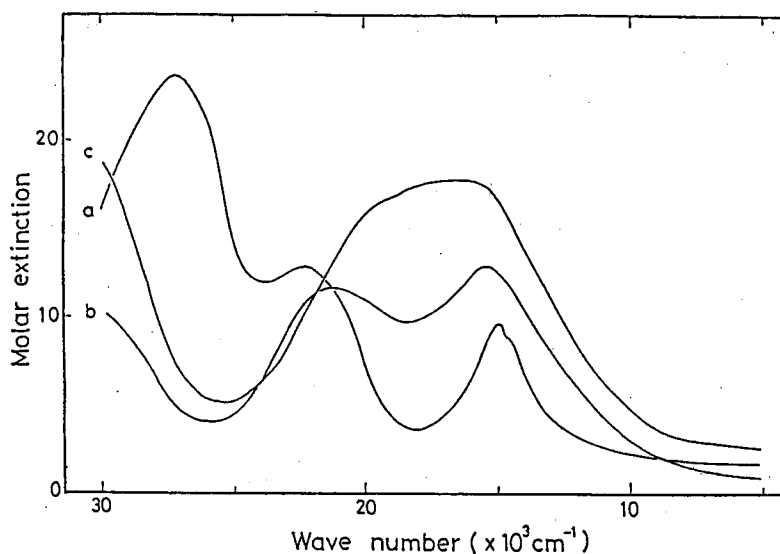


Fig. 3-2 Optical absorption spectra of chromium ions in soda silicate slags with $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2/8$ and 0.5 mol % Cr_2O_3 produced under various partial oxygen pressures.

- a: in air, b: in the mixed gas with $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1$,
c: in CO gas.

の酸素分圧による影響を示す。酸素分圧の低下と共に 27000 cm^{-1} の吸収は消失し、 22000 cm^{-1} と 15000 cm^{-1} の吸収はその強度を増加する。CO ガス中で作製したスラグでは、この2本の吸収は 10000 cm^{-1} から 25000 cm^{-1} の範囲にわたる幅広い一つの吸収になる。Fig. 3-3 にはCO ガス中で作製した $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中のCr イオンの光学吸収スペクトルと Paul が報告した $15\text{Li}_2\text{O}-10\text{CaO}-75\text{SiO}_2$ ガラス中のCr イオンの光学吸収スペクトルを比較した結果を示す。この結果からCr イオンによる吸収位置は少し異なることがみとめられ、またCr イオンの吸光係数は $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスに比較して $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの方が約2倍程大きな値を示すことがわかる。

CO/CO₂=1 のCO-CO₂ 混合ガス中で作製されたスラグ中のCrイオンの光学吸収スペクトルをFig. 3-4 に示す。これらのスラグにおいては 22000 cm^{-1} 付近

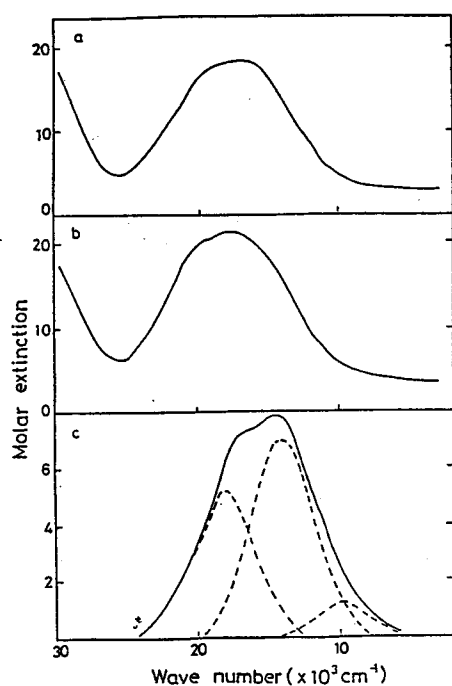


Fig. 3-3 Optical absorption spectra of chromium ions in soda silicate slags containing 0.5mol % Cr_2O_3 produced in CO gas.

a: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/8$,
b: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1/9$,
c: $15\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{CaO}\cdot 75\text{SiO}_2$ glass.

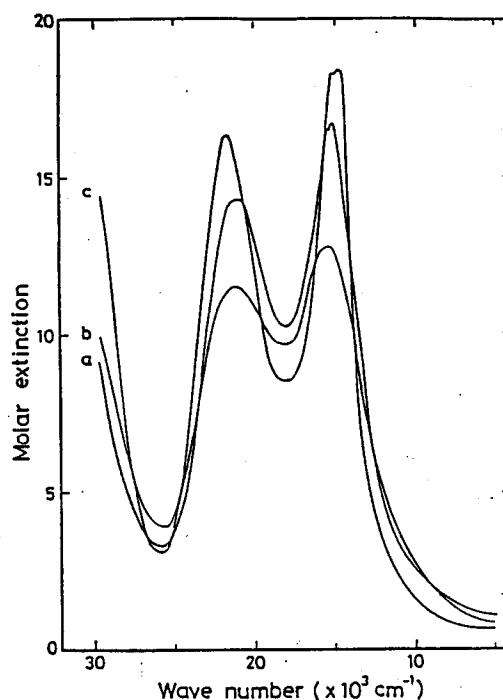


Fig. 3-4 Optical absorption spectra of chromium ions in soda silicate slags containing 0.5mol % Cr_2O_3 produced in the mixed gas with CO/CO₂=1.

a: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1/9$, b: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/8$,
c: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=4/6$.

の鞍点における吸光係数はかなり大きな値を示している。また、これらのスラグはガラス状ではあるが、均質ではなく青紫色部分と緑色部分が混在することがみとめられた。

Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の Cr イオンの ESR スペクトルの組成依存性を示す。空气中で作製したスラグの場合 3 本の吸収が観察される。3400 gauss ($g \approx 2.0$) 付近にみとめられた鋭い吸収は Na_2O 濃度が増加するとともに減少する。そして、40 mol % Na_2O の場合にはまったくこの吸収は観察されない。3400 gauss ($g \approx 2.0$) 付近の幅広い吸収および 1400 gauss ($g \approx 5.0$) 付近の吸収も $g \approx 2.0$ の鋭い吸収と同じように Na_2O が増加すると

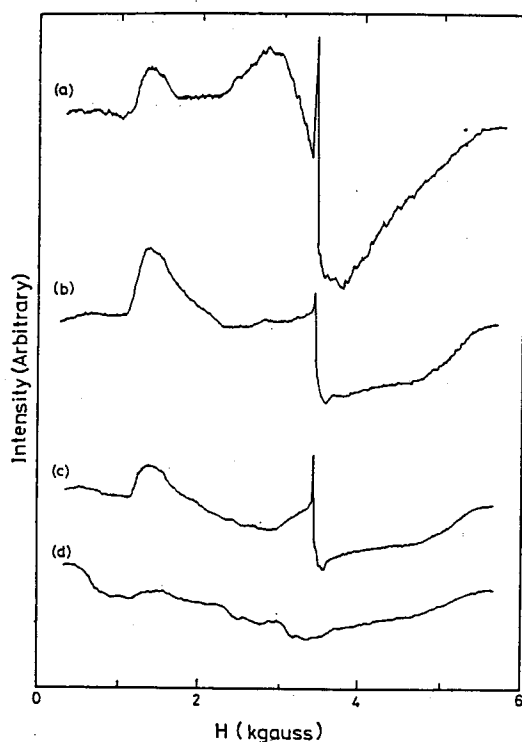


Fig. 3-5 ESR spectra of chromium ions in soda silicate slags produced in air.

- a: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/9$, 0.5 mol % Cr_2O_3
- b: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2/8$, 0.5 mol % Cr_2O_3
- c: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3/7$, 0.02 mol % Cr_2O_3
- d: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4/6$, 0.02 mol % Cr_2O_3

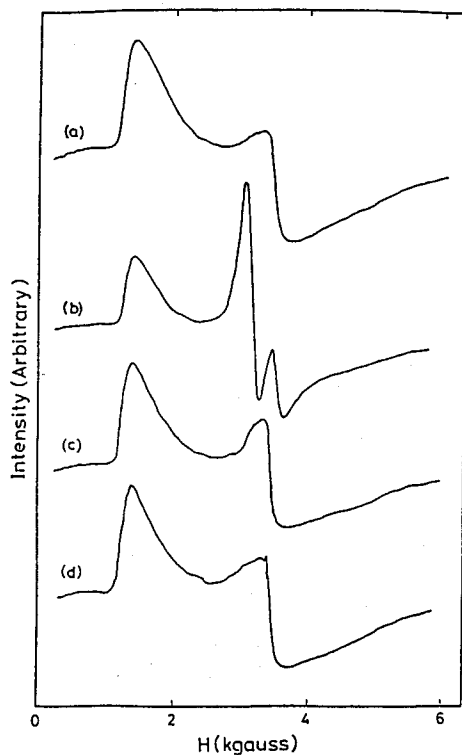


Fig. 3-6 ESR spectra of chromium ions in soda silicate slags with 0.5 mol % Cr_2O_3 produced in the mixed gas with $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1$.

- a: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/9$,
- b: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2/8$,
- c: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3/7$,
- d: $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4/6$.

共に次第に強度が減少し、40 mol % Na_2O では消失する。Fig. 3-7 と Fig. 3-8 にはスラグ中の Cr イオンの ESR スペクトルの酸素分圧依存性および Cr_2O_3 濃度依存性を調べた結果を示す。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/8$ の比で $\text{CO}/\text{CO}_2=1$ なる雰囲気中で作製した試料において 3000 gauss ($g \approx 2.3$) 付近に鋭い吸収が観察される。同様の位置に同じような吸収が Cr_2O_3 濃度が低い場合 (0.005 mol % Cr_2O_3) にも観察される。酸素分圧の非常に低い CO ガス中で作製されたスラグでは Fig. 3-5 の (d) の場合と同じく ESR 吸収は全く観察されない。

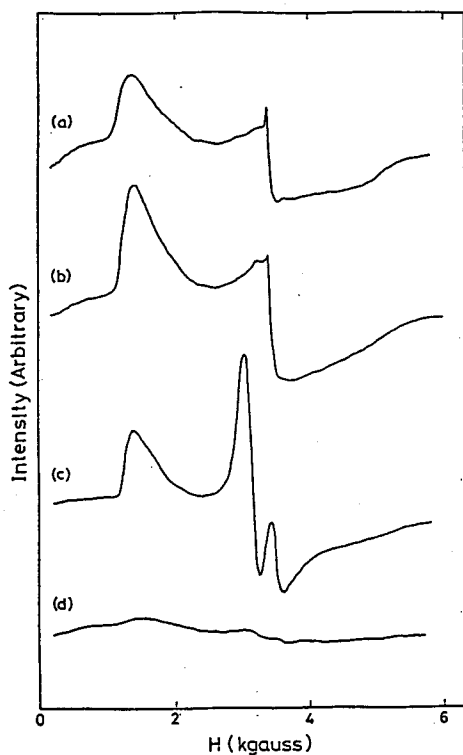


Fig. 3-7 ESR spectra of chromium ions in soda silicate slags with $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/8$ and 0.5 mol % Cr_2O_3 produced under various partial oxygen pressures.
a: in air, b: in the mixed gas with $\text{CO}/\text{CO}_2=1/100$, c: in the mixed gas with $\text{CO}/\text{CO}_2=1$, d: in CO gas.

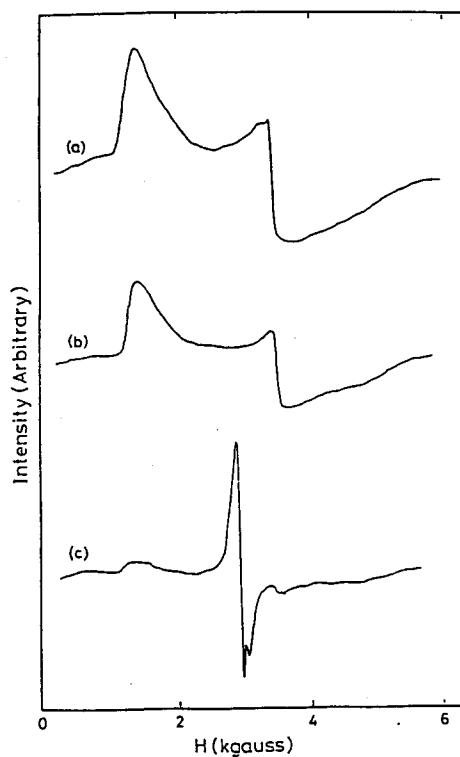


Fig. 3-8 Dependence of ESR spectra on the chromium content in soda silicate slags with $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/8$ produced in the atmosphere with $\text{CO}/\text{CO}_2=1/100$.
a: 0.5 mol % Cr_2O_3 ,
b: 0.05 mol % Cr_2O_3 ,
c: 0.005 mol % Cr_2O_3 .

3.4 考 察

はじめにクロム酸イオンの光学吸収などの結果^{7),8)}を考慮検討してみると、本系スラグにおいて観察された 27000 cm^{-1} 付近の吸収は Cr^{6+} イオンに帰属してよいものと判定される。さらに結晶場理論の酸化物への適用から八面体結晶場に存在する Cr^{3+} イオンは四面体結晶場にある Cr^{3+} イオンに比較してより安定であることが指摘されている。また、その結晶場の大きさに関しては $(10Dq)_{\text{tet}} = \frac{4}{9}(10Dq)_{\text{oct}}$ [$10Dq$: 結晶場の大きさ] の関係が成立すると言われている。このことから、 Cr^{3+} イオンが四面体結晶場に存在する場合、近赤外領域に光学吸収が観察されるものと考えられる。したがって、本系スラグにおいて観察された 15000 cm^{-1} と 22000 cm^{-1} の光学吸収は酸素八面体中心に存在する Cr^{3+} イオンに帰属されるものと結論づけた。また、Paul および Fackler と Holah の結果にしたがえば、²²⁾ 10000 cm^{-1} から 25000 cm^{-1} に広がる幅の広い吸収は Cr^{2+} イオンによるものと考えられる。Paul は $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ガラスにおいて本研究で観察したような幅の広い吸収を 10000 cm^{-1} から 20000 cm^{-1} の範囲に認めたが、この

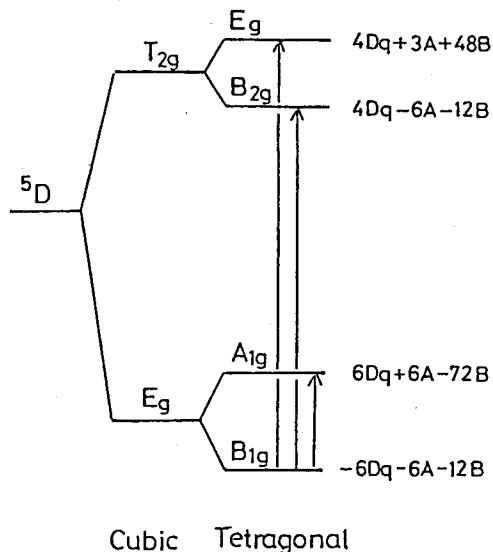


Fig. 3-9 Energy levels of $3d^4$ configuration in cubic and tetragonal crystal fields calculated by the point charge model. ($A=2e^2\partial r^2/7a^4$, $B=-2e^2\partial r^4/63a^6$, where r is the distance of a $3d$ electron from the origin, a is the interionic distance, e is the electronic charge and ∂ is a small distortion of the octahedron.)

吸収は正方対称場にある Cr^{2+} イオンから生じる 3 本の吸収の重なりにより起因されるものと解釈した。¹⁰⁾ Fig. 3-9 には点電荷モデルにより計算した $3d^4$ イオンのエネルギー準位図を示す。²³⁾ この図から Paul が解釈した 3 本の吸収は $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$, $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ および $B_{1g} \rightarrow E_g$ 遷移によって生じることがわかる。Fackler と Holah は $\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ において同じような幅の広い吸収を観察し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ガラス中の Cr^{2+} イオンよりも対称性の低い Cr^{2+} イオンを考えて、この幅の広い吸収は 4 本の吸収の重なりにより生じるものと解釈している。²²⁾

1400 ガウス ($g \approx 5.0$) 付近に観察された ESR 吸収は斜方対称場に存在する遊離した Cr^{3+} イオンに帰属される。Landry らは磷酸塩ガラスにおいて $g = 5.25$ に幅広い ESR 吸収を観察した。²⁴⁾ O'Reilly と MacIver は $\alpha-(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 固溶体において $g = 4.7$ の位置に同様の幅広い ESR 吸収を見出ししている。²⁵⁾ これに対して、Carman と Kroenke は $\alpha-(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 固溶体において $g = 3.3$ の位置に鋭い ESR 吸収を観察している。²⁶⁾ Cr^{3+} イオンの最外殻の電子配置は $3d^3$ であることから最大スピン角運動量は $\frac{3}{2}$ である。したがって、可能なスピン角運動量は $M_s = \pm \frac{3}{2}$, $M_s = \pm \frac{1}{2}$ の 4 種類である。このスピン系が一軸性結晶場 (軸対称性結晶場) をうけると 4 重縮退が $M_s = \pm \frac{1}{2}$ の 2 重項と $M_s = \pm \frac{3}{2}$ の 2 重項に分裂する。ところが、2 軸性結晶場 (斜方対称場) をうけた場合には、 $M_s = \pm \frac{1}{2}$, $M_s = \pm \frac{3}{2}$ のスピン状態が固有状態とならず、一つは $M_s = \frac{3}{2}$ と $M_s = -\frac{1}{2}$ が混合した状態が、他の一つは $M_s = \frac{1}{2}$ と $M_s = -\frac{3}{2}$ が混合した状態が固有状態となる。^{24), 27)} その結果として $M_s = \frac{3}{2}$ と $M_s = -\frac{3}{2}$ の間の遷移が可能となり、斜方対称場に存在する $3d^3$ の最外殻電子配置のイオンでは $g = 6.0$ である ESR 吸収が観察されるものと考えられる。他方、磁場が z 軸に作用した時には $M_s = \pm \frac{1}{2}$ の 2 重項のエネルギー準位の分裂によっても $g = 6.0$ に ESR 吸収が観察される。いま、 $M_s = \pm \frac{1}{2}$ の 2 重項の分裂によって $g \approx 5.0$ の ESR 吸収が生じるならば、有効スピンハミルトニアン

$$H = g\beta H S_z + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

において、 $D \gg E$ なる条件を満足するような結晶場に存在する Cr^{3+} イオンを考えなければならない。このような Cr^{3+} イオンが存在する場合、 z 軸に平行に作

用する磁場の効果により線幅が狭くて対称性の高い吸収が $g \approx 2.0$ にみとめられなければならないこととなる。しかしながら、Fig. 3-7 に示したように、 Cr^{3+} イオンのみが存在するところの、 $\text{CO}/\text{CO}_2=1/100$ の雰囲気中で作製したスラグにおいて $g \approx 2.0$ に鋭い ESR 吸収は観察されなかったので、 $g=5.0$ 付近の ESR 吸収は $M_s = \pm \frac{1}{2}$ の 2 重項の分裂により生じたものではないと考えられる。したがって、この $g=5.0$ 付近に観察された ESR 吸収は斜方対称場にある孤立した Cr^{3+} イオンの $M_s = \pm \frac{1}{2}$ と $M_s = \pm \frac{3}{2}$ の状態が混合することにより生じたものと結論される。Carman と Kroenke により観察された鋭い吸収は上述の原因とは異なる原因により生じたものと考えられる。

$g=2.0$ 付近の幅の広い吸収は強く相互作用した Cr^{3+} イオン対に帰属されるものと考えられる。また、 $g=2.3$ 付近にみられる強い吸収は弱く相互作用した Cr^{3+} イオン対によるものと考えられる。磷酸塩ガラス中の Cr イオンの ESR スペクトルにおいて幅の広い吸収が $g=2.0$ 付近に観察されており、この吸収は Cr^{3+} イオン対によるものと結論されている。また、多結晶の $\alpha-(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ においても Cr_2O_3 濃度の高い場合に同様の吸収が観察され、Carman と Kroenke は電子的に強い相互作用をもつ Cr^{3+} イオン対によるものと考えた。 $\alpha-(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 固溶体においても $g=2.3$ 付近にも ESR 吸収が観察され、Carman と Kroenke はこの吸収を電子的に弱い相互作用をもつ Cr^{3+} イオン対にもとづくものと考えた。Fig. 3-7 に示すように、 $\text{CO}/\text{CO}_2=1$ の雰囲気中で作製した $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2/8$ のスラグにおいて強い ESR 吸収が $g \approx 2.3$ に観察されている。このスラグにおいては Cr^{3+} イオンは Cr^{2+} イオンと均質な状態で共存しないので、 Cr^{3+} イオンと Cr^{2+} イオン間の相互作用を考えることはできない。 Cr^{2+} イオンの形成は Cr^{3+} イオンの実質的な濃度を低下させる。したがって、 Cr^{3+} イオン間の相互作用が弱くなるものと考えられる。このように、 Cr^{3+} イオン間の距離が長くなることにより生じる弱い相互作用によって $g=2.3$ の ESR 吸収が生じたものと考えられる。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/8$ のスラグにおいて Cr_2O_3 濃度を減少していくと、Fig. 3-8 に示したように、 $g \approx 2.3$ に強い ESR 吸収が観察されることからこの吸収が Cr^{3+} イオンの実質的濃度の減少にもとづくものであることが支持される。すなわち、 $g \approx 2.3$ の ESR 吸収は Cr^{3+} イオン間の弱い相互作用により生じたも

のと解釈することができる。

$g=2.0$ 付近に観察された鋭い ESR 吸収は Cr^{5+} イオンに帰属される。まず、この吸収は酸化性雰囲気あるいは弱還元性雰囲気下で作製したスラグにおいて観察されたので、この吸収は Cr^{5+} イオン、 Cr^{4+} イオン、 Cr^{3+} イオンのいずれかにもとづくものと考えられる。 Cr^{3+} イオンが安定に存在する酸素分圧の範囲内で酸素分圧を減少してスラグを作製するとこの吸収の強度は低下する。したがって、この吸収は Cr^{3+} イオンに関係する吸収と考えることはできない。一方、 Cr^{4+} イオンに関する ESR の報告は少ないが、ルビー中の Cr^{4+} イオンの $g_{\parallel}$ 値は 1.913 であり、この Cr^{4+} イオンは室温において非常に不安定であると云われている。²⁸⁾ このような結果を併せ考慮すると $g=2.0$ 付近の鋭い ESR 吸収は Cr^{4+} イオンによるものとは考え難いことになる。以上の考察から $g=2.0$ 付近に観察された鋭い ESR 吸収は Cr^{5+} によるものと結論づけられる。

CO ガス中で作製したスラグにおいては ESR 吸収は観察されなかったが、この解釈として一般に Cr^{2+} イオンに関してはスピン-格子緩和時間が短かいために室温では ESR 吸収は観察されないと云う従来の結果を考慮すると、CO ガス中で作製したスラグ中の Cr イオンはすべて Cr^{2+} イオンの形で存在しているものと考えer 必要がある。また、空気中で作製した $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=4/6$ のスラグにおいても ESR 吸収は観察されなかったことからこの解釈としてはスラグが高い酸素分圧下で作製されていることから Cr イオンがすべて常磁性イオンでない Cr^{6+} イオンの状態で存在していることによるものと考えられる。このことは光学吸収スペクトルにおいて Cr^{3+} イオンによる吸収が全く観察されなかったことから支持されるものである。

3.5 結 言

種々の酸素分圧下において作製した $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系非晶質珪酸塩スラグ中の Cr イオンの状態を光学吸収および ESR 法により研究した結果、以下のような結論が得られた。

- 1) 強還元性雰囲気 (CO ガス) 下で作製したスラグ中では、(i) 10000 cm^{-1} から 25000 cm^{-1} に幅の広い光学吸収が観察されること、(ii) ESR 吸収が観察さ

れないことからCrイオンは Cr^{2+} イオンの状態で存在する。

- 2) 10^{-7} atm以上の酸素分圧下で作製したスラグでは、3本のESR吸収が $g \approx 5.0$, $g \approx 2.3$ および $g \approx 2.0$ に観察され、これらの吸収はそれぞれ斜方対称場またはこれよりも低い対称性をもつ八面体結晶場にある孤立した Cr^{3+} イオン、電子的に弱い相互作用をもつ Cr^{3+} イオン対、電子的に強い相互作用をもつ Cr^{3+} イオン対におのおの帰属される。
- 3) 空气中で作製したスラグにおいて観察された $g = 2.0$ 付近の鋭いESR吸収は Cr^{5+} イオンによるものである。
- 4) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩スラグでは、 Cr^{2+} イオンは 10^{-8} atm以下の酸素分圧下で形成される。また、 Cr^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンは $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩スラグでは均質な状態で共存しない。

3.6 参考文献

- 1) G.W.Healy and J.C.Schottmiller: Trans. Met. Soc. AIME., 230(1964), p.420.
- 2) M.G.Frohberg and K.Richter: Arch. Eisenhüttenwes., 38(1968), p.799.
- 3) W.J.Rankin and A.K.Biswas: Trans. Inst. Min. Metall., 87(1978), p.C60.
- 4) W.J.Rankin and A.K.Biswas: Arch. Eisenhüttenwes., 50(1979), p.7.
- 5) C.R.Bamford: Phys. Chem. Glasses, 3(1962), p.189.
- 6) T.Bates and R.W.Douglas: J. Soc. Glass Tech., 43(1959), p.289.
- 7) P.Nath and R.W.Douglas: Phys. Chem. Glasses, 6(1965), p.197.
- 8) P.Nath and R.W.Douglas: Phys. Chem. Glasses, 6(1965), p.203.
- 9) P.Nath and R.W.Douglas: Phys. Chem. Glasses, 8(1967), p.151.
- 10) A.Paul: Phys. Chem. Glasses, 15(1974), p.91.
- 11) D.Loveridge and S.Parke: Phys. Chem. Glasses, 12(1971), p.19.
- 12) H.A.Jahn and E.Teller: Proc. Roy. Soc., A161(1937), p.220.
- 13) J.D.Dunitz and L.E.Orgel: J. Phys. Chem. Solids, 3(1957), p.20.
- 14) J.D.Dunitz and L.E.Orgel: J. Phys. Chem. Solids, 3(1957), p.318.

- 15) A.Neuhaus: Z.Kristallogr., 113(1960), p.195.
- 16) C.Greskovich and V.S.Stabican: J. Phys. Chem. Solids, 27(1966), p.1379.
- 17) G.C.Ulmer and W.B.White: J. Amer. Ceram. Soc., 49(1966), p.50.
- 18) J.S.Reed: J. Amer. Ceram. Soc., 54(1971), p.202.
- 19) D.L.Wood, J.Ferguson, K.Knox and J.F.Dillon,Jr.: J. Chem. Phys., 39(1963), p.890.
- 20) C.P.Poole and J.F.Itzel,Jr.: J. Chem. Phys., 39(1963), p3445.
- 21) D.S.McClure: "Solid State Physics", Vol.9, p.490, Academic Press, (1959).
- 22) J.P.Fackler,Jr. and D.G.Holah: Inorg. Chem., 4(1965), p.954.
- 23) J.W.Orton: "An Introduction to Transition Group Ions in Crystals", Chap.6, Iliffe Books, London, (1968).
- 24) R.J.Landry, J.T.Fournier and C.G.Young: J. Chem. Phys., 46(1967), p.1285.
- 25) D.E.O'Reilly and D.S.MacIver: J. Phys. Chem., 66(1962), p.279.
- 26) C.J.Carman and W.J.Kroenke: J. Phys. Chem., 72(1968), p.2562.
- 27) M.M.Maltempo: Chem. Phys. Lett., 60(1979), p.441.
- 28) J.Pontnau and R.Adde: J. Phys. Chem. Solids, 36(1975), 1023.

第4章 $\text{CaF}_2\text{--CaO--SiO}_2$ 系スラグ中の弗素イオンの状態

4.1 緒 言

弗化物はスラグ成分の中で重要な位置を占めており、 CaF_2 はエレクトロスラグ再溶解製錬ならびに溶接用フラックスの重要な一成分として用いられている。¹⁾ すなわち、溶接用フラックスに関しては溶接金属中の酸素あるいは拡散性水素の低減を目的としてフラックス中の CaF_2 の添加が広く行われている。²⁾ このように弗化物を珪酸塩スラグに添加することによりスラグに有用な効果を付与することがわかっているが、スラグ中での弗素の挙動には不明な点が多い。³⁾ また、弗珪酸塩スラグにおいてはスラグ成分間の反応あるいはスラグ成分と水蒸気との反応によって HF あるいは SiF_4 のような有害なガス成分が生み出されるので、環境科学的な見地からも弗珪酸塩スラグの特性を検討する必要がある。

過去の研究においてはスラグの種々の物理的性質あるいは赤外吸収スペクトルの測定から弗珪酸塩スラグ中の Si-F 結合の形成が議論されている。Kozakevitch は $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系スラグの粘性を測定し、 Si-F 結合の形成の可能性を示唆している。⁴⁾ Bills は $\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系スラグの粘性測定の結果から酸性領域のスラグにおいては Si-F 結合の形成を、塩基性領域のスラグにおいては $\text{Si-O}^-\cdots^+(\text{Ca-F})$ 結合の形成の可能性を示唆した。⁵⁾ Kumar は弗珪酸塩スラグの赤外吸収スペクトルをはじめて測定し、 800 cm^{-1} 付近の吸収を Si-F 結合に帰属した。^{6),7)} しかしながら、Mitchell はこの 800 cm^{-1} 付近の吸収は rankinite ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$) によるもので Si-F 結合によるものではないと否定している。⁸⁾ このように、非晶質弗珪酸塩の構造、とくに弗素の状態は弗化物が実用上重要であるにもかかわらず、不明な点が多いことがわかる。

本研究では、このような点を考慮して、 $x\text{CaF}_2\cdot(1-x)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 系スラグ中の弗素イオンの状態を中心とした弗珪酸塩の構造を光電子分光法 (XPS), $\text{F K}\alpha$ 蛍光 X 線の化学シフトおよび赤外吸収法により検討した。また、これらの結果を考察する補助的手段としてこれらのスラグ中の弗素イオンのイオン屈折を決定した。

4.2 実験方法

試料スラグは試薬特級の SiO_2 , CaCO_3 および CaF_2 を用いて作製した。まず、これらの試薬を所定の比に正確に秤量し、アセトン浸液としてめのうの乳鉢中で十分に混合した。混合試料を十分に乾燥した後、白金るつぼ中で各々の試料の液相線温度よりも約 100°C 高い温度で溶解して非晶質のスラグを作製した。試料スラグ作製の時の溶解時間は30分に固定し、空气中で溶解を行った。このようにして作製したスラグは SiC および Al_2O_3 粉末を用いて各々の分光学的測定に適するように研磨した。研磨の際の浸液にはエチルアルコールを使用した。

これらのスラグを用いて F_{1s} , Ca_{2p} および Si_{2p} の光電子スペクトルを測定した。分光器には Perkin-Elmer 社製の PHI-550 型を用いた。光電子スペクトルはすべて $\text{MgK}\alpha$ X線を用い、 2×10^{-9} Torr の真空中で $8\text{ kV} \times 40\text{ mA}$ の加速電圧と電流で測定した。表面の汚染の影響を少なくするためにスラグ試料の表面を Ar^+ イオンで数秒間イオンスパッタしてから光電子スペクトルを測定した。帯電によるピークシフトは C_{1s} ピークを標準位置に選択して補正した。

$\text{FK}\alpha$ の蛍光 X 線スペクトルは理学電機製の 3064 P 型の蛍光 X 線分光装置を用いて定時法 (1 ステップあたり 100 秒) で測定した。X 線強度は 1 ステップ当たり $(50/100)^\circ$ から $(2/100)^\circ$ の間隔で測定した。管球には Rh 管を、分光結晶にはタリウム酸フタレートを用いた。検知器には比例計数管を用いた。分光器には $40\text{ kV} \times 70\text{ mA}$ の印加電圧と電流で作動させ、X 線の経路はすべて真空にして X 線強度を測定した。

スラグの赤外吸収スペクトルには KBr 錠剤法によって測定した。分光器には日立製作所製 225 型を用いた。測定波数範囲は 400 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} であった。

スラグの密度は蒸留水を浸液として Archimedes 法により測定した。スラグの屈折率は接触液にヨードメチレンを用いて Abbe 型の屈折計により決定した。スラグの分子屈折は (1-1) 式に示した Lorentz-Lorenz の式を用いて計算した。^{9),10)}

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_{av}}{d} = R$$

弗素のイオン屈折は弗珪酸塩スラグ中の酸素のイオン屈折が同じCaO/SiO₂比をもつ珪酸塩スラグ中の酸素のイオン屈折に等しいという仮定のもとに計算を行った。また、弗素のイオン半径はつぎに示すKordesの式を用いて決定した。^{11),12)}

$$(R_F/0.603)^{2/9} = k r_F z^{2/(m-1)}$$

ここで、 R_F , k , r_F , z および m はそれぞれ弗素のイオン屈折、希ガス型電子配置をもつイオンに対して1である定数、弗素のイオン半径、弗素の原子価およびBornの反撓べき数(Ne型イオンの場合には7.1)を示す。

スラグ中の弗素、カルシウムおよび珪素の部分電荷はModified Sanderson法によって計算した。^{13),14)} この方法では注目しているイオンの周囲にあるイオン集団の安定度比(Stability ratio, S)はその集団を構成するイオンの安定度比の幾何平均によって与えられるという仮定のもとに決定される。Table 4-1 に本研究に必要なS値を示す。¹⁵⁾

Table 4-1 The values of Sanderson's stability ratios used in the calculation of partial charge.

Element	Oxygen	Fluorine	Calcium	Silicon
Stability Ratio	5.21	5.75	1.22	2.84

4.3 実験結果

F_{1s}, Ca_{2p} および Si_{2p} の光電子スペクトルを Fig. 4-1, Fig. 4-2 および Fig. 4-3 に示す。Fig. 4-4 にはこれらの結合エネルギーのCaF₂濃度に対する依存性を示す。F_{1s} 結合エネルギーは7 mol % CaF₂ 付近で最大値をもつことが示される。Ca_{2p(3/2)} 結合エネルギーは約7 mol % CaF₂ まではほぼ一定で7 mol % CaF₂ を越えるとCaF₂ 濃度が増加すると共に増加する。Si_{2p} 結合エネルギーは4 mol % から7 mol % CaF₂ の間で最小値をとる傾向がみとめられる。C_{1s} 結合エネルギー値によって補正されたF_{1s}, Ca_{2p(3/2)} および Si_{2p} の結合エネルギーの値を Table 4-2 に示す。この表にはCaF₂ および CaSiF₆ の結合エネルギーの値も併せて記載し

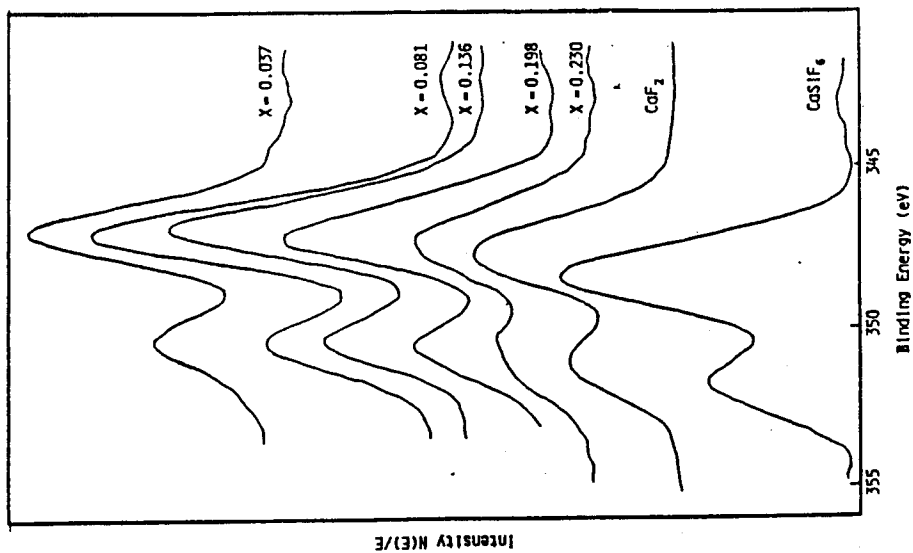


Fig. 4-2 Ca_{2p} photoelectron spectra of $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags.

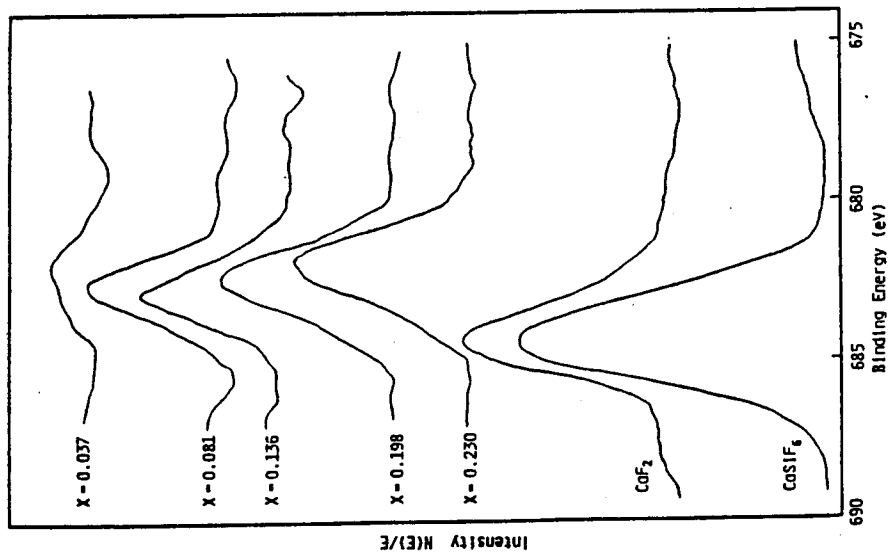


Fig. 4-1 F_{1s} photoelectron spectra of $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags.

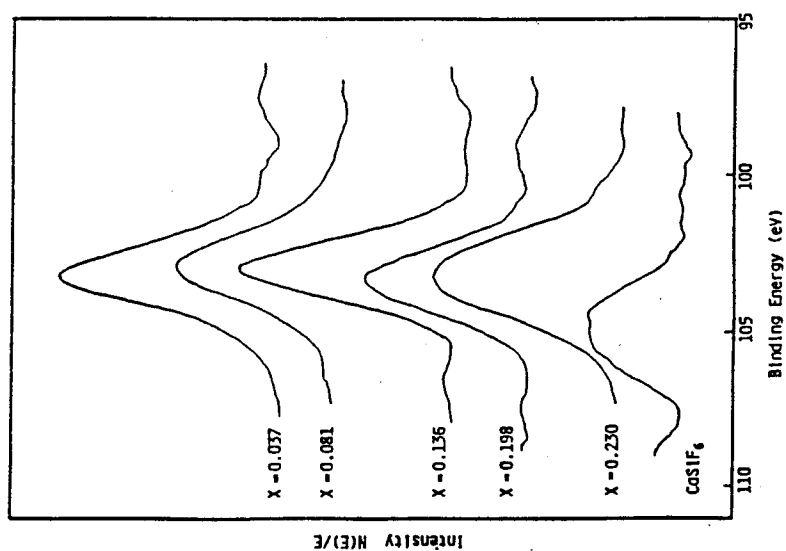


Fig.4-3 Si_{2p} photoelectron spectra of $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags.

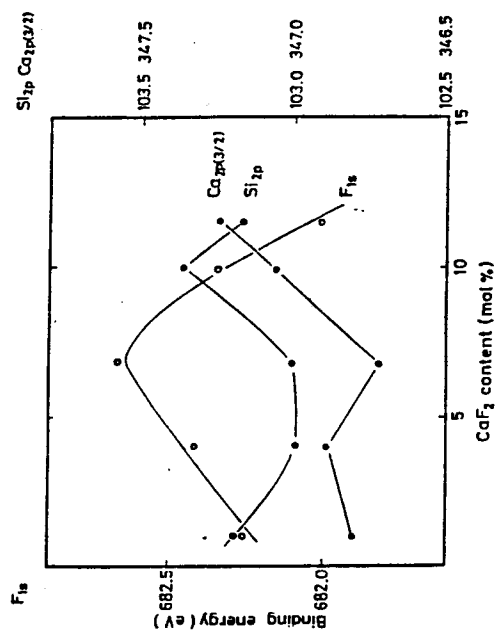


Fig.4-4 Dependences of F_{1s}, Ca_{2p(3/2)} and Si_{2p} binding energies on CaF₂ content.

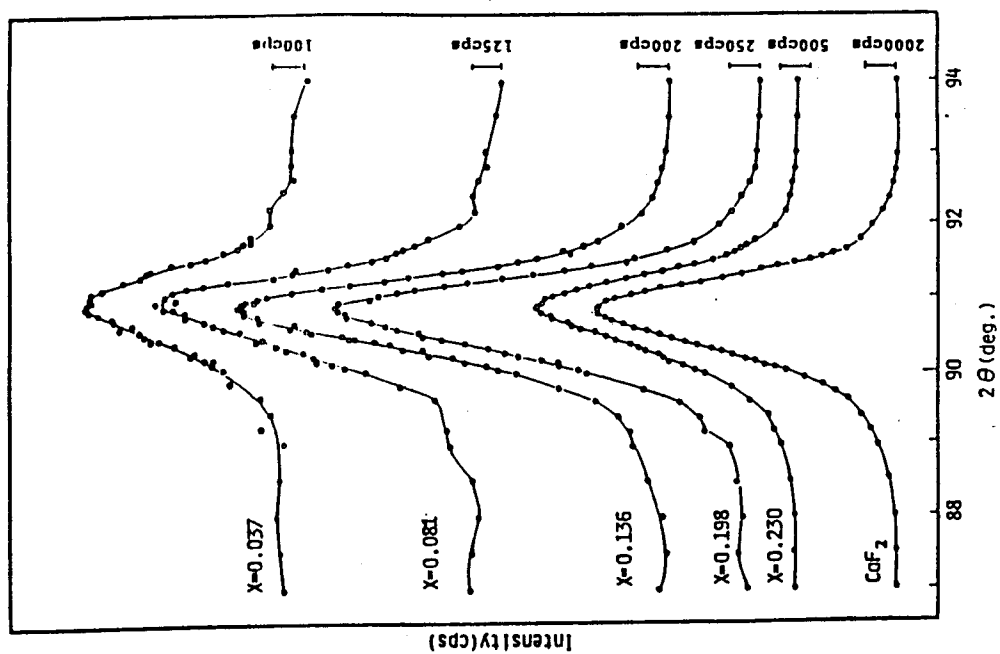


Fig. 4-5 F K_{α} emission X-ray spectra of $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags.

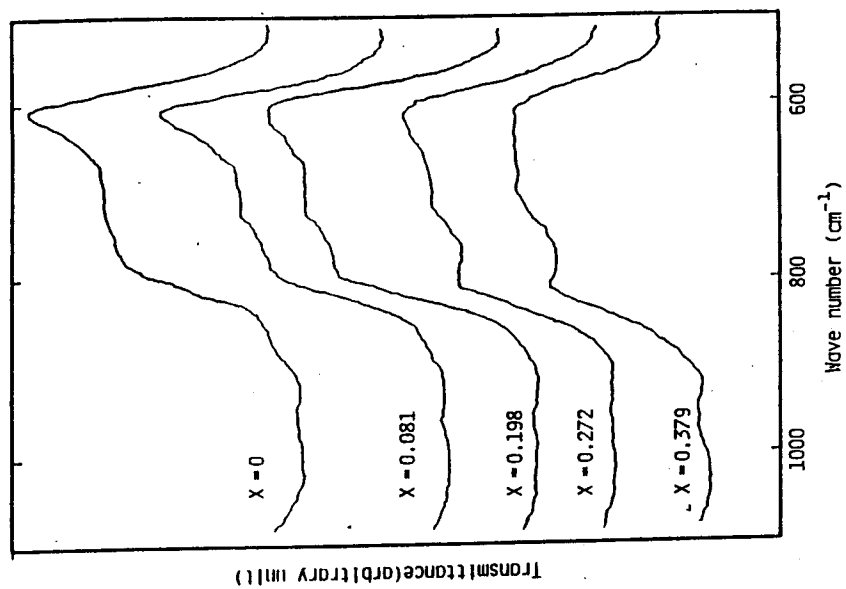


Fig. 4-6 Infrared absorption spectra of $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags

ている。

Fig. 4-5 には F K_{α} 蛍光 X 線スペクトルを示す。これらのスペクトルの化学シフト値は Table 4-2 に記載している。約 10 mol % CaF_2 でこの化学シフト値が最小となることがみとめられる。

Fig. 4-6 に赤外吸収スペクトルを示す。弱い吸収が 780 cm^{-1} 付近に存在することがみとめられる。この吸収の強度は CaF_2 濃度が増加すると共に多少増加する傾向がみとめられる。

Fig. 4-7 には Lorentz-Lorenz の式を用いて求めたスラグ中の弗素のイオン屈折の CaF_2 濃度に対する依存性を示す。約 7 mol % CaF_2 付近までは CaF_2 濃度が増加すると共に弗素のイオン屈折は増加する。7 mol % CaF_2 以上では弗素のイオン屈折の値は飽和し、ほぼ一定の値となる。

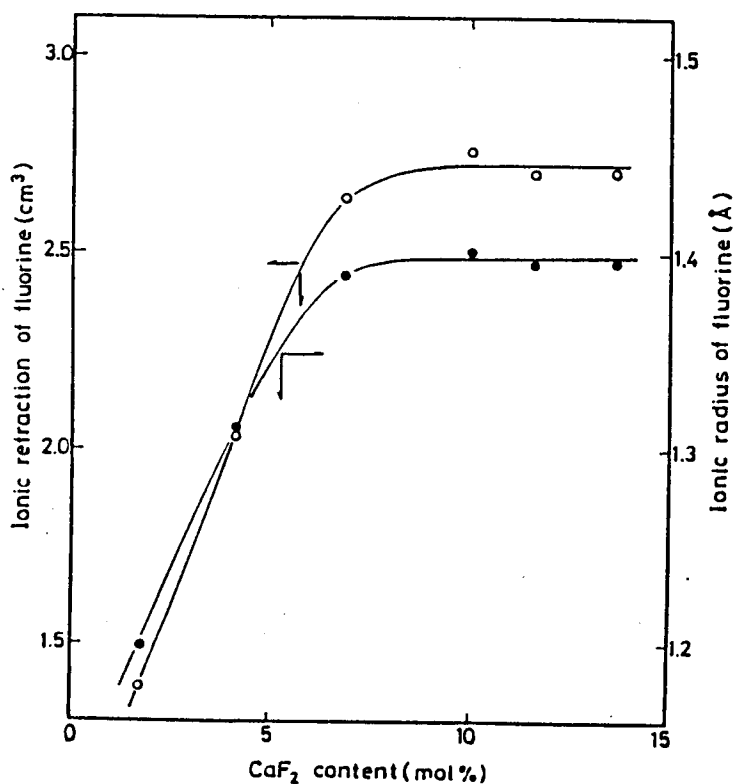


Fig. 4-7 Dependence of ionic refraction of fluorine in $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags on CaF_2 content. Dependence of ionic radius determined using the Kordes equation¹¹.

Table 4-2 The values of F_{1s} , $Ca_{2p(3/2)}$ and Si_{2p} binding energies, chemical shift of FK_{α} emission X-ray and ionic refraction of fluorine in $xCaF_2 \cdot (1-x)CaO \cdot SiO_2$ slags.

x	Binding Energy in XPS			Shift in F K α	Ionic Refraction of Fluorine						
	F _{1s}	Si _{2p}	Ca _{2p(3/2)}		$\Delta^{\circ}2\theta$	d	n	R _O ^C	M _{av}	N _{CaF₂}	R _F
0.037	682.27	103.19	346.81	0.027	2.9100	1.6279	4.378	58.301	1.85	1.381	1.202
0.081	682.42	102.99	346.90	0.025	2.9042	1.6199	4.340	58.970	4.05	2.029	1.310
0.136	682.67	103.00	346.72	0.018	2.8974	1.6128	4.304	59.575	6.80	2.638	1.388
0.198	682.35	103.36	347.06	0.005	2.8934	1.6014	4.268	60.247	9.90	2.760	1.402
0.230	682.01	103.16	347.24	0.015	2.8934	1.5956	4.237	60.609	11.50	2.706	1.395
0.272	—	—	—	—	2.8893	1.5876	4.212	61.063	13.60	2.708	1.396
CaF ₂	684.21	—	347.60	—	—	—	—	—	—	—	—
CaSiF ₆	684.41	104.88	348.36	—	—	—	—	—	—	—	—

Δ^{28} ; chemical shift in F K_{α} X-ray , d ; density, n ; refractive index,

R_O^C ; corrected ionic refraction of oxygen in each slag, M_{av} ; average molecular weight

R_F ; ionic refraction of fluorine, r_F ; ionic radius of fluorine, N_{CaF_2} ; actual CaF_2 content

4.4 Modified Sanderson 法による部分電荷の計算

第1章、第4節において述べたように光電子分光法により求めた電子の結合エネルギーはその電子が属する原子の部分電荷と密接に関係する。本研究においては $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ中の弗素、カルシウムおよび珪素の状態を考察するために本系スラグ中の弗素、カルシウムおよび珪素（以下 Ca および Si とする）の部分電荷を Modified Sanderson 法によって計算した。まず、これらの部分電荷を求めるために珪酸塩の構造論による結果を考慮して種々の構造を仮定した。^{16)~18)} つぎに、CaO および CaF_2 の結晶構造がそれぞれ NaCl 型および CaF_2 型であることを考慮して、弗珪酸塩スラグ中の弗素、酸素および Ca の第1および第2隣接イオンが CaF_2 型あるいは NaCl 型格子に存在するという仮定のもとに弗素と Ca の部分電荷を計算した。さらに、Ca が5配位、酸素と弗素が7配位をとる仮想的な構造における弗素の部分電荷も同様の方法により計算した。これらの結果を Table 4-3 に示す。第2隣接原子の効果は弗素イオンの場合のみ考察した。弗素の部分電荷と第2隣接にある弗素イオン数の関係を Fig. 4-8 に示す。スラグ中の弗素の部分電荷の実験にもとづく値 q_F は F_{1s} 結合エネルギーの実験値を Hercules らが提出している次式¹⁴⁾に代入することにより求めた。

$$\Delta E_B = 11.0 q_F + 1.1 \text{ (eV)}$$

ただし、 ΔE_B はスラグ中の弗素の F_{1s} 結合エネルギーと CF_4 の F_{1s} 結合エネルギーの差をあらわす。スラグ中の Si の部分電荷は非架橋酸素 (O^-) が弗素と置換しないという仮定のもとにモデル化された種々の構造を用いて決定した。このようにして決定した Si の部分電荷 $q_{\text{Si}(MS)}$ を次式¹⁴⁾に代入してモデル化された構造における Si_{2p} 結合エネルギーを決定した。

$$E_{B(\text{Si})} = 11.4 q_{\text{Si}(MS)} + 98.3 \text{ (eV)}$$

ただし、 $q_{\text{Si}(MS)}$ は Modified Sanderson 法によって決定された Si の部分電荷を示す。このようにして決定した Si_{2p} 結合エネルギーと Si の部分電荷 $q_{\text{Si}(MS)}$ を Table 4-4 に示す。

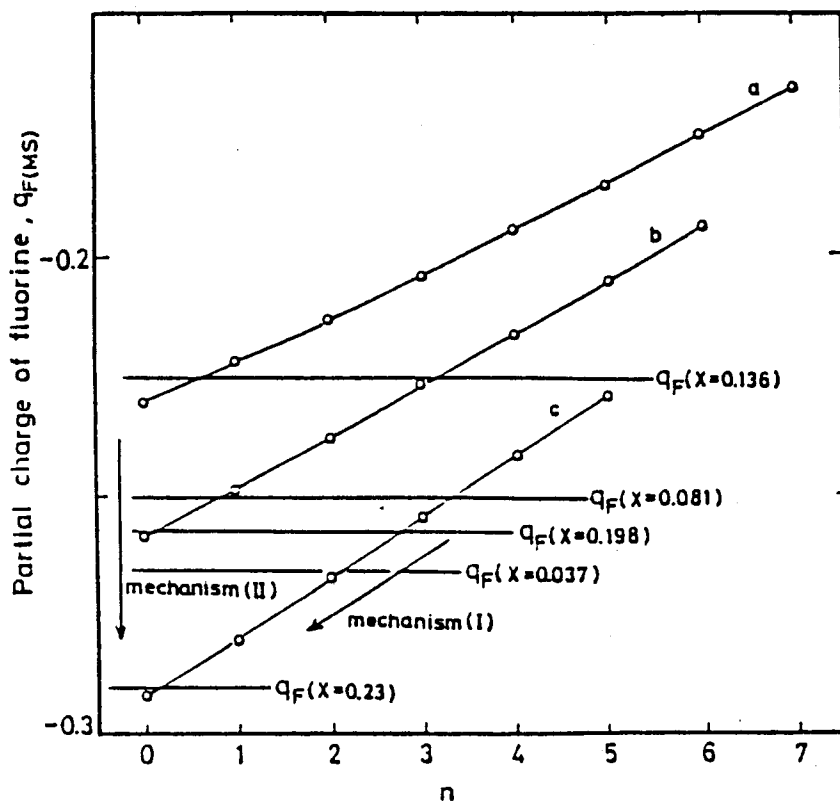


Fig. 4-8 Relation between partial charge of fluorine ($q_{F(MS)}$) and the number of second nearest neighbor fluorine (n) in three quasi-lattice models (see Table 4-3).

(a) CaF₂ quasi-lattice structure.

(b) hypothetical structure in which the coordination numbers of calcium and two anions (oxygen and fluorine) are five and seven, respectively.

(c) NaCl quasi-lattice structure.

Mechanism I—the fluorine ion substitutes for oxygen ion without changing NaCl type quasi-lattice.

Mechanism II—the fluorine ion changes its coordination number from four (CaF₂ quasi-lattice) to six (NaCl quasi-lattice).

Table 4-3 Partial charges of fluorine and calcium calculated by the modified Sanderson method, assuming several structural models.

n	Fluorine				Calcium	
	$F[CaF_nO_{7-n}]^*$		$F[CaF_nO_{6-n}]^5$		$Ca[F_nO_{6-n}]^*$	$Ca[F_nO_{6-n}]^{**}$
	q_F	$\Delta E_B(\text{ev})^\dagger$	q_F	$\Delta E_B(\text{ev})^\dagger$	q_{Ca}	q_{Ca}
0	-0.231	-1.44	-0.259	-1.75	1.399	1.312
1	-0.222	-1.34	-0.249	-1.64	1.420	1.338
2	-0.213	-1.24	-0.238	-1.52	1.442	1.365
3	-0.204	-1.14	-0.227	-1.40	1.463	1.392
4	-0.194	-1.03	-0.216	-1.28	1.485	1.419
5	-0.185	-0.94	-0.205	-1.16	1.508	1.449
6	-0.175	-0.83	-0.194	-1.04	1.530	1.475
7	-0.165	-0.72	—	—	1.553	—
8	—	—	—	—	1.576	—

* CaF_2 type quasi-lattice is assumed.

** $NaCl$ type quasi-lattice is assumed.

† F_{1s} binding energy of CF_4 is standard.

Table 4-4 Partial charges of silicon calculated by the modified Sanderson method, assuming several structural models.

n	Silicon									
	Si[A _n B _{4-n}]		Si[FA _n B _{3-n}]		Si[F ₂ A _n B _{2-n}]		Si[F ₃ A _n B _{1-n}]		SiF ₄	
	q _{Si}	E _B (eV)	q _{Si}	E _B (eV)	q _{Si}	E _B (eV)	q _{Si}	E _B (eV)	q _{Si}	E _B (eV)
0	0.223	100.84	0.309	101.82	0.403	102.89	0.504	104.05	0.614	105.30
1	0.139	99.88	0.218	100.79	0.304	101.77	0.398	102.84	—	—
2	0.062	99.00	0.135	99.84	0.124	100.74	—	—	—	—
3	-0.009	98.20	0.058	98.96	—	—	—	—	—	—
4	-0.074	97.46	—	—	—	—	—	—	—	—

A and B show (-O-Si-) and (-O⁻...Ca²⁺) groups respectively.

4.5 考 察

F_{1s} 結合エネルギーが 7 mol % CaF₂ 付近で最大値を示すことはこの濃度付近で本系スラグ中の弗素イオンの状態が変化することを示唆している。F K_α 蛍光 X 線の化学シフトにおいては F_{1s} 結合エネルギーの CaF₂ 濃度依存性と異なり約 10 mol % CaF₂ で最小値が観察された。これらの結果は本系スラグ中の弗素のイオン屈折値が 7 mol % CaF₂ 付近から飽和する現象とほぼ一致する。弗素のイオン屈折値から 7 mol % CaF₂ 以下では弗素のイオン半径は CaF₂ 濃度が減少すると共に小さくなることが示唆される。カルシウム弗珪酸塩スラグでは弗素と結合することが可能なイオンは Ca と Si のみであるので、可能な結合は Si-F 結合と Ca-F 結合の 2 種類のみを考慮すればよい。Ca-F 結合は一般に非常にイオン性が高いので弗素は大きなイオン半径を有することとなる。Si-F 結合では共有結合性が高くなるので弗素のイオン半径（弗素をなおイオンであるとすれば）は小さくなるものと考えられる。したがって、CaF₂ 濃度が減少すると共に共有性の高い Si-F 結合が形成されることが示唆される。

Ca_{2p(3/2)} 結合エネルギーの CaF₂ 濃度依存性に関する実験結果から Ca の状態は CaF₂ 濃度が約 7 mol % に達するまでは同じ状態にあると考えられる。これに対して、スラグ中の CaF₂ 濃度が 7 mol % 以上の場合には Ca_{2p(3/2)} 結合エネルギーが CaF₂ 濃度の増加と共に増加することから Ca の状態は CaF₂ 濃度の増加と共に変化していることがわかる。さらに、CaF₂ 濃度が 7 mol % 以上の場合、

$\text{Ca}_{2p(3/2)}$ 結合エネルギーの CaF_2 濃度依存性と F_{1s} 結合エネルギーの CaF_2 濃度依存性が逆比例の関係で対応することから、Ca の状態変化が弗素の状態変化と密接に関係しているものと考えられる。

光電子分光法によって決定される内殻電子の結合エネルギーあるいはその化学シフトはその電子が属する原子の部分電荷に正比例することはよく知られている。^{19)~21)} 部分電荷の求め方には種々の方法が報告されているが、本研究では安定度比を基礎にした Modified Sanderson 法によって決定した。 CaF_2 濃度が 7mol % 以上の場合には、本系スラグ中の弗素イオンの部分電荷は次の 2 つの機構のいずれかにより増加すると考えられる。

- (I) スラグ中で NaCl 型あるいは CaF_2 型擬格子を保持しながら弗素イオンが酸素イオンと置換することによって弗素の部分電荷を増加する。
- (II) 弗素イオンが 6 配位 (NaCl 型擬格子) から 4 配位 (CaF_2 型擬格子) に変化することにより弗素の部分電荷を増加する。

機構(I)により弗素イオンの部分電荷が減少するものと考えると、約 7mol % CaF_2 の場合には弗素イオンに対する第 2 隣接の弗素イオン数は $n \approx 5$ となり、この組成では CaF のような構造を考えなければならない。このような構造は結晶学的な知見から非晶質中においても考え難い。したがって、機構(II)により本系スラグ中の弗素イオンの部分電荷は減少するものと考えられる。すなわち、本系スラグ中の弗素イオンの部分電荷は 7mol % CaF_2 以上では CaF_2 濃度が増加するとともにその配位数を増加することによって減少するものと考えられる。また、機構(II)を考えると理論的に決定される Ca の部分電荷 $q_{\text{Ca}(MS)}$ は $\text{Ca}[\text{F}_n\text{O}_{8-n}]$ (CaF_2 型擬格子) の構造から $\text{Ca}[\text{F}_n\text{O}_{6-n}]$ (NaCl 型擬格子) の構造に変化することにより減少するので、 $\text{Ca}_{2p(3/2)}$ 結合エネルギーは CaF_2 濃度の増加とともに増加することになり、実験結果を矛盾なく解釈できる。

Modified Sanderson 法により求めた部分電荷 $q_{\text{Si}(MS)}$ と Si_{2p} 結合エネルギーから求めた部分電荷 q_{Si} を比較すると、本系スラグ中の弗珪酸単位構造としては SiF_2O_2^0 あるいは SiF_3O^- (ただし、 O^0 , O^- は架橋および非架橋酸素) の形をとると考えることがもっとも妥当と思われる。もしこの解釈が正しいとするならば、本系スラグにおいては CaF_2 濃度に関係なく弗素イオンのほとんどが

SiF_2O_2^0 あるいは SiF_3O^- なる弗珪酸単位構造を形成するために消費されるものと考えられる。このような結果は明らかに F_{1s} 結合エネルギーあるいは $F K_{\alpha}$ 蛍光 X 線の化学シフトの挙動、すなわち、7 mol % CaF_2 以上で Ca-F 結合が優先的に形成されるという結果を矛盾する。この矛盾はおそらく $q_{\text{Si}(MS)}$ の計算において Si の周囲の構造に対して非常に簡単な構造を仮定したことによるものと考えられる。また、Ca イオンの非架橋酸素に対する効果あるいは $q_{\text{Si}(MS)}$ に対する架橋酸素と非架橋酸素の相違も考慮する必要がある。結論的に言えば、7 mol % CaF_2 以下では Si-F 結合が形成されていると考えることは妥当であるが、7 mol % CaF_2 以上では Si-F 結合が形成されているかどうかは疑問である。7 mol % CaF_2 以上で Si-F 結合が形成されているものと考えられる場合においても、その量は少なく、Si に配位している弗素は 1~2 個であると考えられる。

F_{1s} 結合エネルギーと $F K_{\alpha}$ 蛍光 X 線の化学シフトの CaF_2 濃度依存性を比較すると、 F_{1s} 結合エネルギーは約 7 mol % CaF_2 で最大となり、 $F K_{\alpha}$ 蛍光 X 線の化学シフトでは約 10 mol % CaF_2 で最小値をとる。この相違は、光電子分光法では蛍光 X 線分光法に比べて浅い表面層を分析していることから、深さ方向におけるスラグ成分の濃度変化によるものと考えられる。二次イオン質量分析法によるスラグ表面層の分析によると、2000 Å 程度の表面層に弗素の偏析が観察されている。²²⁾ したがって、光電子分光法による F_{1s} 、 Si_{2p} および $\text{Ca}_{2p(3/2)}$ 結合エネルギーの CaF_2 濃度依存性は多少高濃度側へ移動することが予想される。

光電子分光法および分子屈折法により約 7 mol % CaF_2 以下の組成において Si-F 結合が形成されていることが示された。したがって、7 mol % CaF_2 以下の組成で Si-F に関係する赤外吸収線の出現が予期される。Fig. 4-6 の結果に示されるように、本系スラグにおいて 780 cm^{-1} 付近に弱い吸収が観察されるが、この吸収は CaF_2 濃度が増加するとともに強くなる傾向がみとめられる。このことから 780 cm^{-1} の赤外吸収は Si-F 結合の形成に関連が非常に少ないものと考えられる。一方、 RF-SiO_2 系ガラス ($R: \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$) においては、 780 cm^{-1} 付近に非対称な SiO_4 (高波数側) と $\text{SiO}_{4-x}\text{F}_x$ (低波数側) に帰因する 2 つの吸収が観察されると報告されている。²³⁾ さらに LiF-SiO_2 系および NaF-SiO_2 系ガラスではこれらの 2 つの吸収が重なるために 1 つの吸収のみが 780 cm^{-1} 付近に観察され

ている。このように、 $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ における吸収の出現に対して2つの原因を考える必要がある。本系スラグにおける 780 cm^{-1} 付近の弱い赤外吸収に関しては、 CaF_2 濃度依存性、吸収スペクトルの形状、光電子分光などの結果を考慮することにより、非対称な SiO_4 集団の生成によるものと考えて良い。

4.6 結 言

$x \text{CaF}_2 \cdot (1-x) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグの構造を光電子分光法、 $\text{F K}\alpha$ 蛍光X線の化学シフト、赤外吸収法および分子屈折法によって研究した。 F_{1s} 結合エネルギーは約7mol% CaF_2 で最大となり、 $\text{F K}\alpha$ 蛍光X線の化学シフトは約10mol% CaF_2 の場合に最小値を示した。 $\text{Ca}_{2p(3/2)}$ 結合エネルギーは約7mol% CaF_2 まで大きく変化せず、それ以上では CaF_2 濃度の増加と共に増加した。以上の結果から、弗素イオンは7mol% CaF_2 以下ではSiと優先的に結合し、7~10mol% CaF_2 以上ではCaイオンと結合しているものと結論された。さらに、Modified Sanderson法によって計算した弗素とCaの部分電荷の値から、7~10mol% CaF_2 以上の場合、弗素およびCaイオンの周囲の構造は CaF_2 濃度の増加と共に CaF_2 型擬格子からNaCl型擬格子に変化することが指摘された。

本系スラグ中のSiの状態に関しては約7mol% CaF_2 以下の組成で弗素と結合していることを除くと、明確な結論は得られなかった。Siの周囲の構造を明らかにするには部分電荷 $q_{\text{Si}(MS)}$ をより精巧に計算することを可能にする構造研究が望まれる。

4.7 参考文献

- 1) W.E.Duckworth and G.Hoyle: "Electro-slag Refining", Chap.3, Chapman and Hall LTD, (1969).
- 2) 益本 功, 篠田 剛, 高橋庸一: 溶接学会誌, 46(1977), p.869.
- 3) たとえば, F.D.Richardson: "Physical Chemistry of Melts in Metallurgy", Vol.1, Chap.3, p.106, Academic Press, (1974).
- 4) P.Kozakevitch: Rev. Metall., 46(1954), p.569.
- 5) P.M.Bills: J. Iron Steel Inst., 201(1963), p.133.

- 6) D.Kumar, R.G.Ward and D.J.Williams: Disc. Farad. Soc.,
32(1961), p.147.
- 7) D.Kumar, R.G.Ward and D.J.Williams: Trans. Farad. Soc.,
61(1965), p.1850.
- 8) A.Mitchell: Trans. Farad. Soc., 63(1967), p.1408.
- 9) S.S.Batzanov: "Refractometry and Chemical Structure", Chap.1,
Van Nostrand, (1966).
- 10) J.W.Debye: "Topics in Chemical Physics", Chap.3, Elsevier
Pub. Co., (1962). ; 和田昭允, 和達三樹訳: "デバイ化学物理学", 第3章,
みすず書房(1973).
- 11) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B44(1939), p.249.
- 12) E.Kordes: Z. Phys. Chem., B44(1939), p.327.
- 13) C.J.Carver, R.C.Gray and D.M.Hercules: J. Amer. Chem. Soc.,
96(1974), p.6851.
- 14) R.C.Gray and D.M.Hercules: J. Electron Spectrosc. Relat.
Phenom., 12(1977), p.37.
- 15) R.T.Sanderson: "Chemical Bond and Bond Energy", Chap.5,
Academic Press, (1971).
- 16) T.Yokokawa and K.Niwa: Trans. Japan Inst. Metal, 10(1969), p.3.
- 17) C.R.Masson: "Chemical Metallurgy of Iron and Steel", S17,
ISI-Pub., No.146, London, (1973).
- 18) M.L.Kapoor, G.M.Mehrotra and M.G.Frohberg: Arch. Eisenhüttenwes.,
45(1974), p.213.
- 19) K.Siegbahn et al.: "ESCA Applied to Free Molecules", North
Holland, (1970).
- 20) W.J.Jolly and W.B.Perry: J. Amer. Chem. Soc., 95(1973), p.5442.
- 21) R.C.Gray, J.C.Carver and D.M.Hercules: J. Electron Spectrosc.
Relat. Phenom., 8(1976), p.343.
- 22) 岩本信也, 巻野勇喜雄, 笠原泉司: 未発表データ.
- 23) N.Takusagawa : J. Non-Crystalline Solids, 42(1980), p.35.

第5章 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の硫黄の状態と鉄-硫黄間の相互作用

5.1 緒 言

近年、高品質の鉄鋼材料の開発要請から鋼の硫黄含有量を低くすることが望まれている。しかしながら、低品位の鉄鉱石などを使用する場合には当然溶銑中の硫黄量は高くなる。このような原材料の制約から引き起こされる鋼の硫黄量の上昇のために、既存の転炉製鋼法で溶鋼の低硫黄化を計ることは次第に困難になりつつある。このため、種々の炉外脱硫法により溶銑の低硫黄化を計ることが試みられている。^{1)~3)} 現在、脱硫剤として Na_2CO_3 や Na_2O を含むスラグがよく使用されているが、その有効性に関する基礎的知見は十分に得られていない。 Na_2O を含むスラグの脱硫剤としての有効性は Na_2O を含むスラグにおける硫黄の状態と密接に関係するものと考えられる。また、スラグ中の硫黄の状態はスラグの二次利用における黄水の問題と密接に関係するので、⁴⁾ 資源の有効利用の点からもスラグ中の硫黄の状態を明らかにすることは重要である。本研究では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグにおける硫黄の状態および鉄イオンと硫黄の相互作用を光学吸収法(可視・近赤外吸収法)、電子スピン共鳴法(ESR)および硫黄の $\text{K}\alpha$ 蛍光X線の化学シフト法を用いて研究した。

5.2 実験方法

スラグは化学試薬特級の SiO_2 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 および Fe_2O_3 を用いて作製した。これらの試薬を所定の比に正確に秤量し、めのうの乳鉢中でアセトンに浸漬しながら十分に混合した。十分に乾燥した後、白金るつぼ中で 1600°C に加熱して溶融を行った。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1/9$ のスラグを作製する場合には白金ロジウム合金(13% Rh)のるつぼを用い、溶融温度を 1700°C とした。雰囲気酸素分圧の制御は CO/CO_2 混合ガスを用いて行った。本研究では炉外脱硫におけるスラグ中で非平衡にある硫黄の状態分析を目的としているので、溶融時間を1時間に固定してスラグを作製した。これらのスラグを溶融状態で1時間保持後、大気中あるいは雰囲気ガス中で室温に冷却した。本研究では低酸素分圧

下におけるスラグ中の非平衡下にある硫黄の状態と鉄-硫黄間の相互作用を取扱っている。したがって、出発物質として S^{2-} を含む硫化物を用いた場合には低酸素分圧下で生成される S^{2-} イオンと区別できないので、本研究では原子価の高い硫黄を含む化合物である硫酸塩の形で添加した。また、非平衡下の硫黄の状態研究であるのでとくに硫黄分圧の制御を行わなかった。

光学吸収測定用の試料には研磨材として SiC (最小粒径約 30μ) および Al_2O_3 (最小粒径 0.5μ) を用いて円板状に研磨したスラグを用いた。光学吸収測定においては、一般にある特定イオンの吸光係数でもって吸収強度を表現する。したがって、本研究においては硫黄の吸光係数で光学吸収スペクトルの強度を表現しなければならないが、過去の研究結果を考慮すると^{5),6)} スラグ中の硫黄の状態は2種類以上存在するものと考えられている。その上、異なる状態にある硫黄がすべて可視・近赤外域で吸収を示すものとは限らないものと考えられる。そのため、本研究では便宜上吸収ピークの帰属が明らかになっている鉄イオン濃度を用いて吸光係数を求めた。

ESR測定用の試料にはスラグをめのうの乳鉢中で粉碎し、石英管中に真空封入したものを用いた。S K_{α} 蛍光X線の化学シフトの測定には光学吸収測定に用いたスラグをそのままあるいは粉末にして使用した。以下に光学吸収、ESRおよびS K_{α} 蛍光X線の測定条件を示す。

〔光学吸収測定〕

波長域 340nm～2600nm, 方法 透過法

試料形状 円板(試料厚さ 1mm～2mm)

分光器 日立323型

〔ESR測定〕

磁場範囲 0～7000 gauss, 方法 X-バンド

変調磁場 20 gauss, 変調周波数 100 kHz

分光器 バリアンE-109型

〔S K_{α} 蛍光X線の化学シフトの測定〕

対陰極 Rh, 電流・電圧 40mA×50 kV

試料形状 円板または粉末, 方法 定時法(80秒)

5.3 実験結果

5.3.1 Na₂O-SiO₂ 系スラグ中の硫黄の分析

Table 5-1 に高周波加熱法による硫黄の分析結果を Na₂SO₄ の初期添加量に對比して示す。硫黄の実質含有量は酸素分圧にあまり依存せず、スラグの Na₂O/SiO₂ 比に大きく依存した。とくに Na₂O/SiO₂ = 1/9 のスラグでは溶融温度が高いことから実質の硫黄含有量は最も低くて 0.02 wt % であった。

Table 5-1 Substantial contents of sulphur in soda silicate slags

P _{O2}	Na ₂ O/SiO ₂	Initial Additive Content		Sulphur Content	Specimen No.
		Na ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃		
0.21 (atm.)	1/9	5.0 mol%	0.0 mol%	0.02 wt%	1
	4/6	5.0	0.0	0.34	2
	1/9	5.0	0.2	0.02	3
	2/8	5.0	0.2	0.16	4
	3/7	5.0	0.2	0.14	5
	4/6	5.0	0.2	0.34	6
10 ^{-5.1} (atm.)	1/9	2.0	0.2	0.02	7
	2/8	2.0	0.2	0.06	8
	3/7	2.0	0.2	0.14	9
	4/6	2.0	0.2	0.04	10
10 ^{-6.7} (atm.)	1/9	2.0	0.0	0.04	11
	2/8	2.0	0.0	0.18	12
	1/9	2.0	0.2	0.02	13
	2/8	2.0	0.2	0.10	14
	3/7	2.0	0.2	0.07	15
	4/6	2.0	0.2	0.20	16

5.3.2 光学吸収測定

(1) 硫黄のみを含む Na₂O-SiO₂ 系スラグ

本研究では鉄と硫黄を含むスラグ中の硫黄の状態を重視したので、硫黄のみを含むスラグの光学吸収スペクトルの組成依存性および酸素分圧依存性とも詳細に検討しなかった。Fig. 5-1 にこれらのスラグから得られた吸収スペクトルを示す。大気中で作製したスラグでは、硫黄と鉄を含まない母スラグそのものに由来する近紫外領域の吸収を除くと、全く吸収がみと

められなかった。これに対して、雰囲気酸素分圧 (P_{O_2}) が $10^{-6.7}$ atm と還元性になる場合 24000 cm^{-1} に肩をもつあるいは弱い吸収が観測されたにすぎない。

(2) 硫黄と鉄を含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ

本研究においてはスラグ中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 成分比および P_{O_2} に対する吸収依存性を検討した。Fig. 5-2 から Fig. 5-5 にこれらの結果を示すが、大気中で作製したスラグでは母スラグそのものに由来する近紫外領域の吸収を除くと、 10000 cm^{-1} 付近に1本の吸収がみとめられたにすぎない。 P_{O_2} を低下させていくと、 10000 cm^{-1} 付近の吸収のほか、 24000 cm^{-1} 付近に強い吸収がみとめられる。この吸収は $P_{O_2}=10^{-5.1}$ atm の場合には $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比に殆んど影響されなかったが、 $P_{O_2}=10^{-6.7}$ atm の場合にはその強度は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比に強く依存した。

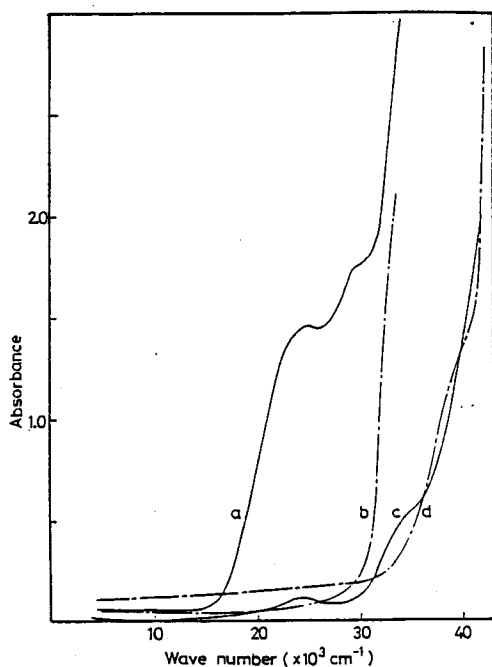


Fig. 5-1 Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur.
a: No.12 slags, b: No.2 slags,
c: No.11 slags, d: No.1 slags.

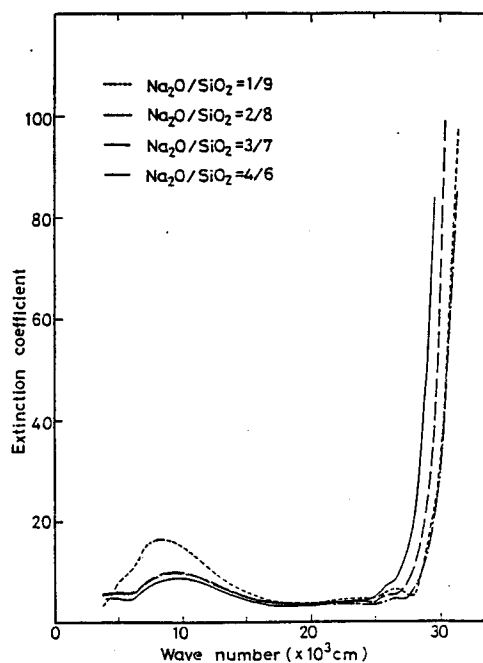


Fig. 5-2 Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in air. (No.3, No.4, No.5 and No.6 slags, see Table 5-1)

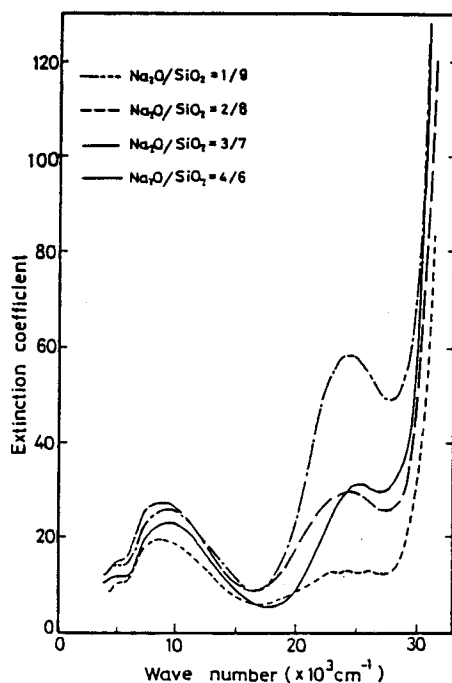


Fig. 5-3 Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in the CO/CO₂ mixed gas with $P_{O_2}=10^{-5.1}$ atm. (No. 7, No. 8, No. 9 and No. 10 slags, see Table 5-1)

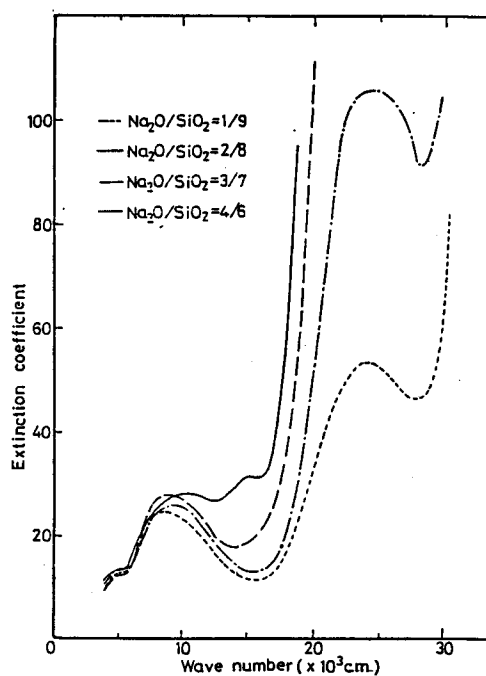


Fig. 5-4 Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in the CO/CO₂ mixed gas with $P_{O_2}=10^{-6.7}$ atm. (No. 13, No. 14, No. 15 and No. 16 slags, see Table 5-1)

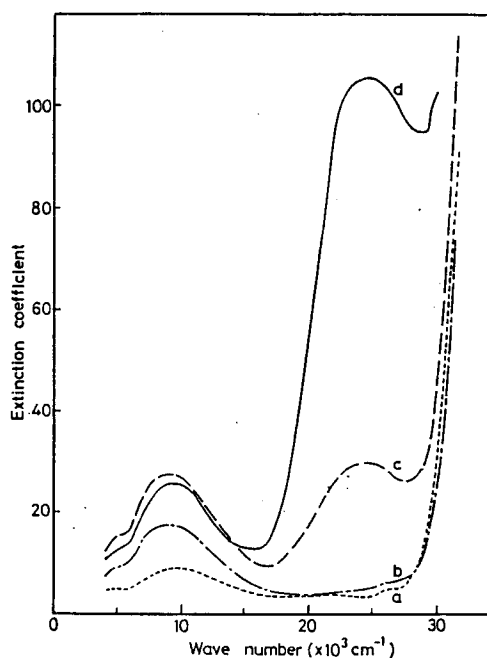


Fig. 5-5 Dependence of optical absorption spectra upon partial oxygen pressure in the 20Na₂O·80SiO₂ slags with sulphur and iron. a: No. 4 slags, b: the slag containing 0.2 mol% Fe₂O₃ and 5 mol% Na₂SO₄ (initial content) produced in the CO/CO₂ mixed gas with $P_{O_2}=10^{-2.2}$ atm, c: No. 8 slag, d: No. 14 slag.

5.3.3 ESR測定

Fig.5-6 に硫黄を含まず、鉄イオンのみを含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの ESR スペクトルを示す。 $g \approx 4.3$ ($H \approx 1600$ gauss) に強い吸収がみとめられる。一方、 $g \approx 2.0$ ($H \approx 3400$ gauss) には弱いあるいは幅の広い吸収がみとめられた。

Fig.5-7 と Fig.5-8 に、大気中あるいは $\text{Po}_2 = 10^{-5.1}$ atm の CO/CO_2 混合ガス中で作製した硫黄と鉄イオンを含むスラグから得られた ESR スペクトルが、 $\text{Po}_2 = 10^{-5.1}$ atm の CO/CO_2 雰囲気中で作製したものでは、 $g \approx 2.0$ の吸収に少しの乱れの発生することが観察されたことを除くと、空気中で作製したスラグのそれと殆んど変化を示さなかった。一方、 $\text{Po}_2 = 10^{-6.7}$ atm の CO/CO_2 雰囲気中で作製したスラグでは、Fig.5-9 に示すように $g \approx 6.0$ の吸収の強度の増加が観察された。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/9$ のスラグの場合、スペクトルの様相が非常に変化し、 g

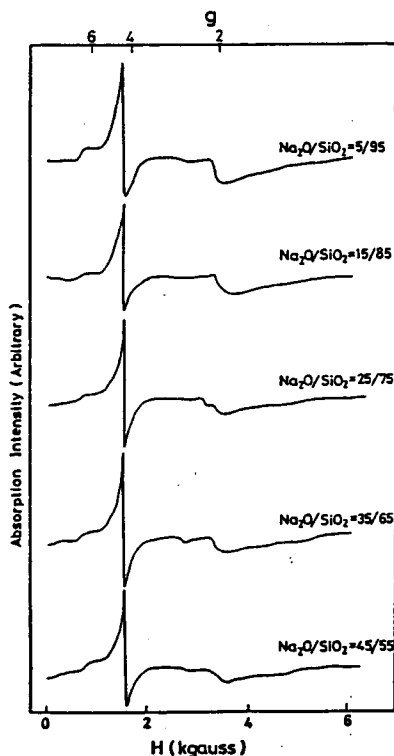


Fig.5-6 ESR spectra of soda silicate slags with iron and no sulphur produced in air. (Fe_2O_3 content of each slag is 0.2 mol%)

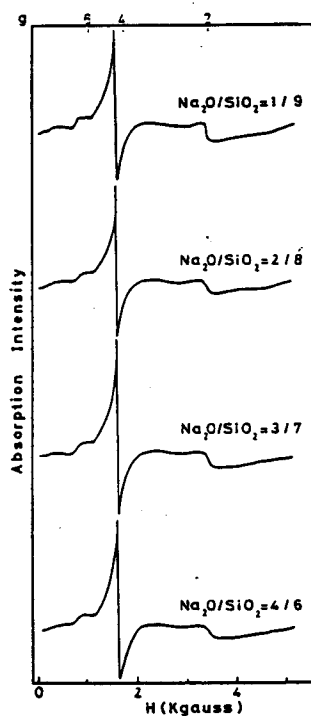


Fig.5-7 ESR spectra of soda silicate slags with iron and sulphur produced in air. (No.3, No.4, No.5 and No.6 slags, see Table 5-1)

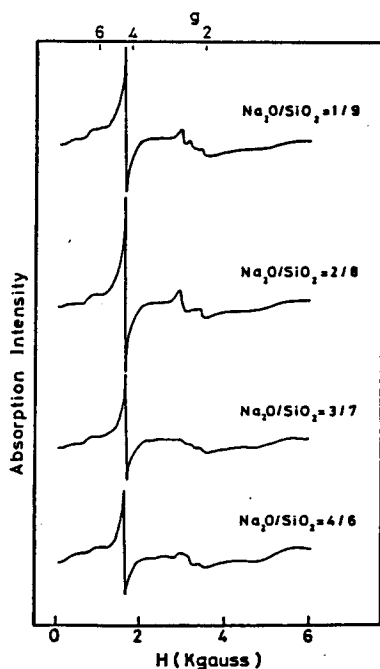


Fig. 5-8 ESR spectra of soda silicate slags with iron and sulphur produced in the CO/CO_2 mixed gas with $\text{Po}_2 = 10^{-5.1} \text{ atm}$. (No. 7, No. 8, No. 9 and No. 10 slags, see Table 5-1)

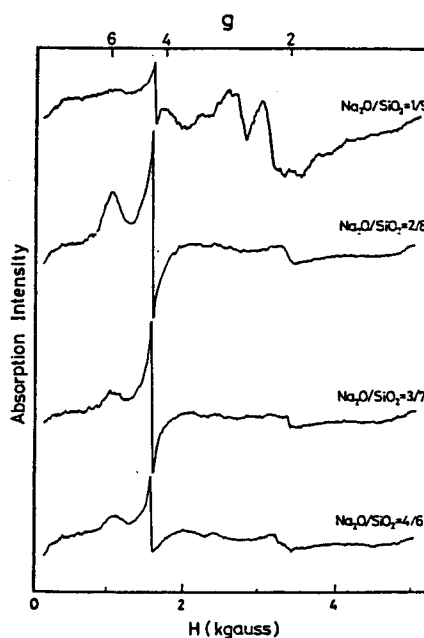


Fig. 5-9 ESR spectra of soda silicate slags with sulphur and iron produced in the CO/CO_2 mixed gas with $\text{Po}_2 = 10^{-6.7} \text{ atm}$.

≈ 6.0 の吸収は消失して $g \approx 2.0$ の吸収が大きくなった。また、これらの変化に対応して、 $g \approx 4.3$ の吸収強度の減少がみとめられた。

5. 3. 4 S K_{α} 蛍光 X 線の化学シフト

本研究では鉄と硫黄を含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの S K_{α} 蛍光 X 線の化学シフトを測定した。その結果を Fig. 5-10 と Table 5-2 に示す。大気中で作製したスラグの化学シフト量は CaSO_4 の値とほぼ同じ値を示し、 $\text{Po}_2 = 10^{-6.7} \text{ atm}$ の CO/CO_2 雰囲気中で作製したスラグの化学シフト量は元素硫黄の化学シフト量と CaSO_4 の化学シフト量の中間の値に近いことが示された。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比に対する化学シフトの依存性は、その比が 1/9 と 4/6 のスラグに就いてのみ測定したが、ほとんどみとめられなかったものと考えられる。

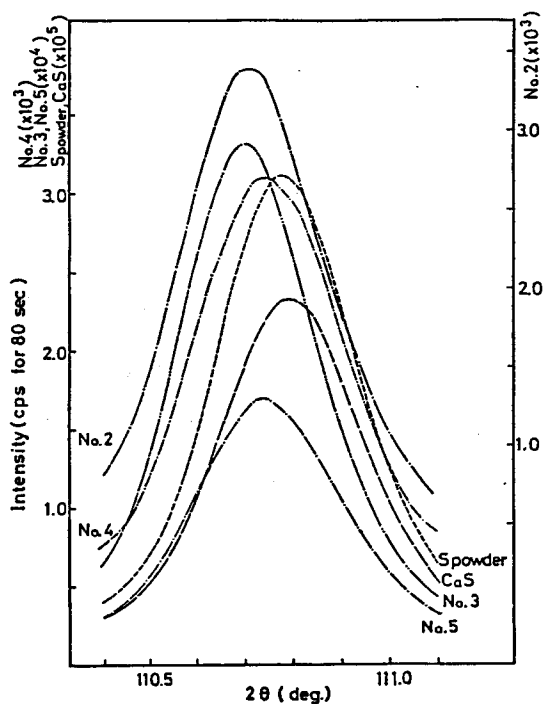


Fig. 5-10 SK α X-ray emission spectra of soda silicate slags with iron and sulphur. (Specimen numbers are shown in Table 2.)

Table 5-2 Chemical shifts of SK α X-ray emission in soda silicate slags containing sulphur and iron.

Specimen	Peak Position of S K α ($^{\circ}$ 2 θ)	Δ° 2 θ	Na ₂ O/SiO ₂	Initial Na ₂ SO ₄ Content	Po ₂	Fe ₂ O ₃ Content
CaSO ₄	110.703	-0.085	—	—	—	—
Elemental Sulphur	110.788	0.000	—	—	—	—
CaS	110.799	0.011	—	—	—	—
No. 2 slag	110.698	-0.090	1/9	5.0 mol%	0.21 atm.	0.2 mol%
No. 3 slag	110.708	-0.080	4/6	5.0 mol%	0.21 atm.	0.2 mol%
No. 4 slag	110.751	-0.037	1/9	2.0 mol%	10 ^{-6.7} atm.	0.2 mol%
No. 5 slag	110.749	-0.039	4/6	2.0 mol%	10 ^{-6.7} atm.	0.2 mol%

5.4 考 察

硫黄と鉄を含むスラグで見出された (Fig. 5-2) 10000 cm⁻¹ 付近吸収は硫黄だけを含むスラグ (Fig. 5-1) の光学吸収スペクトルにおいて観察されなかったの

で、この吸収が鉄イオンに関係するものであることがわかる。また、Fig.5-5の結果から酸素分圧が低くなるにしたがってこの吸収の強度が増加しているので、この吸収は Fe^{2+} イオンに関係するものと思われる。過去の研究結果を考慮すると、^{7,8)} この 10000 cm^{-1} 付近の吸収は $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系スラグ中の Fe^{2+} イオンによるもので、 Fe^{2+} イオンと硫黄の相互作用に関係する吸収にもとづくものではないと考えられている。

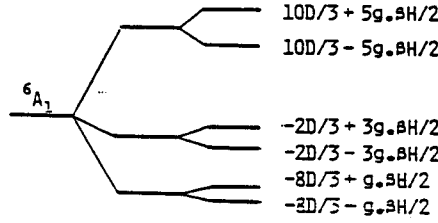
24000 cm^{-1} 付近の吸収はFig.5-4に示されたように、 Fe^{2+} イオンによる 10000 cm^{-1} 付近の吸収強度がスラグの組成にほとんど依存しないにもかかわらず、非常に強い組成依存性を示している。このことは 24000 cm^{-1} 付近の吸収が Fe^{2+} イオンに関係しないことを示唆している。また、この吸収はFig.5-1の結果から低酸素分圧下で作製した硫黄のみを含むスラグにおいてもみとめられるので、この吸収は鉄イオンの存在に関係なく観察されるものと思われる。しかしながら、鉄イオンを含み、低酸素分圧下で作製したスラグにおいてはこの吸収の強度は著しく増加している。したがって、 24000 cm^{-1} 付近の吸収は比較的低い酸素分圧下で安定な硫黄化合物(またはイオン)あるいは鉄イオンと硫黄を含むイオン集団の生成によるものと考えられる。しかしながら、大気中で作製したスラグでは 24000 cm^{-1} 付近の吸収はみとめられない。これらのことから高原子価の硫黄イオン(後述するように $\text{S K}\alpha$ 蛍光X線の化学シフトからこの硫黄イオンは S^{6+} イオンと同定される。)はこの吸収に関係しないものと考えてよい。

Paul, Ward および Gomolka は $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス中の硫黄の状態を光学的吸収法により研究し、 17000 cm^{-1} と 24000 cm^{-1} に吸収を観察した。⁹⁾ 彼らは S_2^- イオンの形成を考え、このイオンの分る軌道の $3p\pi \rightarrow 3p\pi^*$ 遷移により 17000 cm^{-1} の吸収が生じるとした。しかしながら、 24000 cm^{-1} の吸収の帰属について考察しなかった。Bamford は $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスにおいて 410 nm (24400 cm^{-1})、 360 nm (27800 cm^{-1})および 290 nm (34500 cm^{-1})に3本の吸収を観察した。¹⁰⁾ 彼はこれらの吸収が硫化イオンあるいは多硫化イオンの生成によるものと考えた。しかしながら、彼の実験においては酸素分圧が正確に制御されていないこと、3本の吸収が十分に分離して明細に観察されていないことなどから、その結論には問題点があるものとする。

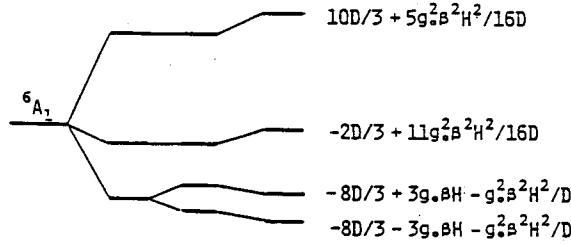
以上の研究結果を考慮することにより、本研究において観察された 24000 cm^{-1} 付近の吸収は数個から構成される多硫化イオン (S_x^-) に帰属することがもっとも妥当と考える。低酸素分圧下で作製した硫黄と鉄イオンを含むスラグにおいて 24000 cm^{-1} 付近の吸収の強度が増加したことから、この吸収が鉄イオンと硫黄の相互作用に関係して生じることも想像される。しかしながら、後に述べるように、ESR スペクトルにおいて $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用を示唆する $g \approx 6.0$ の吸収の強度が増加する酸素分圧は 24000 cm^{-1} 付近の吸収が出現し始める酸素分圧と一致しない。したがって、 24000 cm^{-1} 付近の吸収は $g \approx 6.0$ の ESR 吸収の増加とは異なる起源によるものと考える必要があり、 $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用に直接的に関係するものとは考え難い。

硫黄の高分子は高温になるほど重合度の低いものが安定となるので、¹¹⁾ スラグ中でも同じ挙動をとるものと考えてよい。スラグの熔融温度を考えると多硫化イオンの硫黄の数は多くても数個程度であると考えてよい。硼酸ガラスに生じる S_2^- イオンの解釈を考慮すると 24000 cm^{-1} 付近の吸収は $3p\pi \rightarrow 3p\pi^*$ の遷移に帰属されることになり、硼酸ガラス中の S_2^- イオンによる吸収と比較すると 5000 cm^{-1} も遷移エネルギーが大きくなる。このように、 24000 cm^{-1} の吸収を S_2^- イオンに帰属することは問題は多いが、その可能性は高いものと考える。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグのみならず硼酸ガラスにおいても S_2^- イオンの存在は直接確認されていないので、今後の研究においてその同定が望まれる。

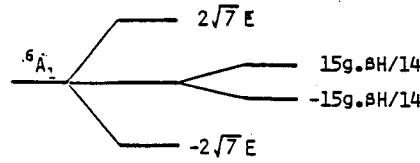
ガラス中の鉄イオンの ESR 吸収は Sands により初めて報告された。¹²⁾ その後、Castner らによって $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス中の Fe^{3+} イオンによる ESR 吸収が理論的に説明された。¹³⁾ 彼らによると、 $g \approx 2.0$ 、 $g = 4.27$ および $g \approx 6.0$ に ESR 吸収をみとめ、 $g = 4.27$ の吸収は斜方対称場にある Fe^{3+} イオンにより、 $g \approx 6.0$ の吸収は軸対称場にある Fe^{3+} イオンにより生じるとしている。また、 $g \approx 2.0$ の吸収は弱い結晶場あるいは軸対称場にある Fe^{3+} イオンにより生じるものと説明された。さらに、彼らは八面体位置にある Fe^{3+} イオンは ESR 吸収に何ら寄与しないものと説明した。しかしながら、この点に関しては、後に述べるように誤りであり、八面体位置にある Fe^{3+} イオンも ESR 吸収に寄与するものと考える必要がある。Fig. 5-11 には次に示す有効スピンハミルトニアンを用い



(a) $D \neq 0, E = 0, S_z \parallel H$



(b) $D \neq 0, E = 0, S_z \perp H$



(c) $D = 0, E \neq 0, S_z \parallel H$

Fig. 5-11 Energy diagrams of 6A_1 term in Fe^{3+} ion.

て計算したエネルギー準位を示す。¹³⁾

$$H = g_0 \beta H S_z' + D \left\{ S_z'^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E(S_x^2 - S_y^2)$$

ただし、 H は有効スピンハミルトニアン、 g_0 は自由電子の g 値、 β はBohr磁子、 D および E は1軸性および2軸性の結晶場異方性定数、 H は静磁場、 S_x 、 S_y 、 S_z は結晶軸 x 、 y 、 z 方向のスピン成分、 S_z' は静磁場 H の z' 方向のスピン成分、 S は注目しているイオンの合成スピン量子数をそれぞれ示している。

Fig. 5-11の結果は $z = z'$ として計算されている。Fig. 5-11 (c)に示されるように、 $g = 4.27$ の吸収は斜方対称場(2軸性結晶場)により $m_s = \pm \frac{3}{2}$ と $m_s = \pm \frac{5}{2}$ のスピン量子数をもつ波動関数が混合することによるものと説明される。また、 $g \approx 2.0$ と $g \approx 6.0$ の吸収はFig. 5-11 (a)と(b)にそれぞれ示したように軸

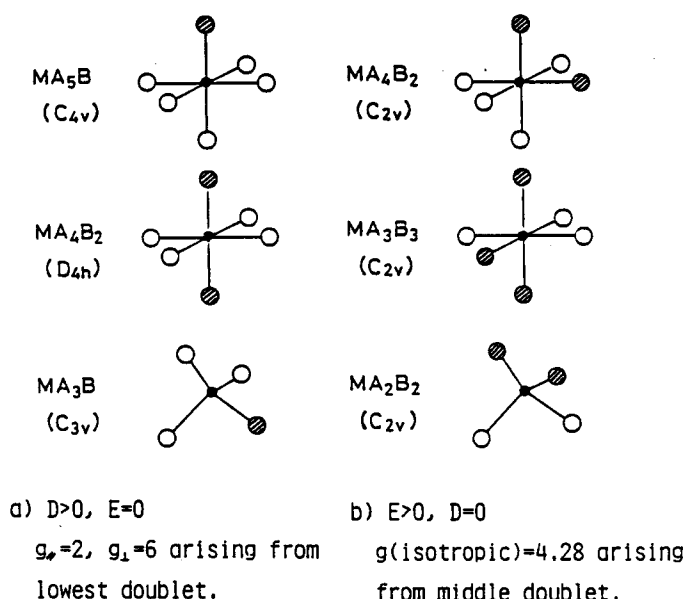


Fig. 5-12 Some environments associated with resonance at $g = 6.0$ and $g = 4.28$. (Symmetry of each complex is shown in each parenthesis.)

対称場（1軸性結晶場）にある Fe^{3+} イオンにより生じるものと考えられる。

Loveridge と Parke は群論を用いて八面体位置にある Fe^{3+} イオンの ESR 吸収への寄与を説明した。¹⁴⁾ 彼らは結晶場の対称性が同じであれば等しい g 値をもつ ESR 吸収が観察されることを理由にして、八面体位置にある Fe^{3+} イオンと四面体位置にある Fe^{3+} イオンを ESR 分光法によって区別できないと指摘した。さらに、 O_h に属する正八面体位置にある Fe^{3+} イオンと T_d に属する正四面体位置にある Fe^{3+} イオンでは、いずれの場合も $D = E = 0$ となるので ESR 吸収は $g = 2$ に観察され、この 2 つの位置にある Fe^{3+} イオンは区別できないと指摘した。また、対称性の低い場合についても考察し、Fig. 5-12 に示すモデルを考えた。Fig. 5-12 (a) の説明における最低 2 重項は Fig. 5-11 (b) の最低準位に対応し、Fig. 5-12 (b) の中間の 2 重項は Fig. 5-11 (c) の摂動をうけた後もエネルギーが変わらない準位に対応する。

Fig. 5-6 から Fig. 5-8 に示した結果から大気中あるいは $PO_2 = 10^{-5.1} \text{ atm}$ で作製したスラグ中の Fe^{3+} イオンは硫黄とは直接的に相互作用せず、鉄イオンのみを含むスラグ中の Fe^{3+} イオンの状態と同じと考えてよい。すなわち、斜方対称

場にある Fe^{3+} イオンが非常に多く、軸対称場にある Fe^{3+} イオンは少ないものと考えられる。これに対して、 $\text{Po}_2 = 10^{-6.7} \text{ atm}$ で作製したスラグでは $g \approx 6.0$ の吸収が増加し、このことは軸対称場にある Fe^{3+} イオンの増加を示している。このような軸対称場にある Fe^{3+} イオンの増加は、過去の研究結果を考慮すると、^{10),15),16)} $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用によりもたらされるものと説明することが最も妥当である。Loveridge と Parke のモデルに従うと、¹⁴⁾ $\text{Fe}^{3+}\text{O}_5\text{S}$, $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4\text{S}_2$ あるいは $\text{Fe}^{3+}\text{O}_3\text{S}$ なるイオン集団の形成が示唆される。このようなイオン集団において Fe^{3+} イオンに配位する硫黄の数を 1 個あるいは 2 個とすることはスラグ中の硫黄濃度が低いこと、硫黄が多硫化イオンをつくりやすいことにより支持される。また、 $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用は $\text{Po}_2 = 10^{-5.1} \text{ atm}$ で作製したスラグでは観察されなかったもので、 $\text{Po}_2 = 10^{-6.0} \text{ atm}$ 付近から生じるものと考えられる。

大気中で作製したスラグの S $\text{K}\alpha$ 蛍光 X 線の化学シフト値が CaSO_4 の値にほとんど一致することから、これらのスラグ中の硫黄は S^{6+} イオンの形で存在するものと考えられる。これに対して、 $\text{Po}_2 = 10^{-6.7} \text{ atm}$ で作製したスラグでは S $\text{K}\alpha$ 蛍光 X 線の化学シフト値は元素硫黄の値と CaSO_4 の値の中間の値に近いことから、 S^{6+} イオンと S^0 の状態に近いイオン（多硫化イオン）が混在しているものとする。^{17),18)} しかしながら、ESR の結果を考慮すると少量の S^{2-} イオンの存在をみとめなければならない。人工高炉スラグ中の硫黄の $\text{K}\alpha$ 蛍光 X 線の化学シフトの結果¹⁹⁾ によると $\text{Po}_2 = 10^{-7.5} \text{ atm}$ で作製したスラグ中の硫黄の化学シフト値 ($\Delta^\circ 2\theta = 0.013$) が CaS の化学シフト値 ($\Delta^\circ 2\theta = 0.011$) にほとんど一致することから、このスラグ中の硫黄は S^{2-} イオンの形で存在するものと結論づけられた。したがって、酸素分圧に若干の相違はあるが、 $\text{Po}_2 = 10^{-6.7} \text{ atm}$ で作製したスラグ中における S^{6+} イオンの存在は出発物質が SO_4^{2-} イオンの形で添加されていることによらなかったものと思われる。 S^{6+} イオンの存在は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグでは原子価の高い硫黄が安定されやすいこと、あるいは硫黄分圧を制御していないことによるものと考えられる。

以上の結果から炉外脱硫における Na_2O を含むスラグの効果は Na_2O が高原子価の硫黄を安定にするためと考えられる。このような解釈は珪酸塩ガラスにおいて Na_2SO_4 が CaSO_4 に比べて安定に存在し得ること、あるいは、珪酸塩ガラ

スにおいて Na_2O 量が増加するとともに SO_3 の溶解度が増加することも良い一致を示している。²⁰⁾ 今後の研究においては $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の硫黄の状態との比較あるいは実用スラグ中の硫黄の状態と脱硫の関係について検討することが肝要と考える。

5.5 結 言

炉外脱硫の基礎的研究として $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の硫黄の状態および硫黄と鉄の相互作用を光学吸収、電子スピン共鳴および $\text{S K}\alpha$ 蛍光 X 線の化学シフト法により研究した。本研究で得られた結果の総括を Table 5-3 に示す。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の硫黄の状態は、微量の鉄イオンの存在とは無関係に酸素分圧が低くなるに従って、 $\text{S}^{6+} \rightarrow$ 多硫化イオン S_x^- (x は 7~8 程度まで) $\rightarrow \text{S}^{2-}$ の順に形成されるものと考えられる。すなわち、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグでは S^0 に近い状態の硫黄が中間段階として形成されると結論される。 Fe^{3+} イオンは S^{2-} イオンが形成され始めると $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用が生じ、その相互作用は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグでは $\text{Po}_2 = 10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ atm}$ で生じ始めるものと考えられる。

Table 5-3 Summary of optical absorption, ESR and $\text{S K}\alpha$ X-ray emission measurements.

Method	Noticed peak	Detectable state	Partial oxygen pressure (atm)		
			0.21	$10^{-5.1}$	$10^{-6.7}$
ESR	Peak near $g=6.0$	$\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ interaction	Unchanged	Unchanged	Increase
Optical absorption	Peak near 24000 cm^{-1}	$\text{Fe}^{2+}-\text{S}^{2-}$ interaction or polysulphide ions	Undetected	Detected	Detected
Emission $\text{S K}\alpha$ X-ray	Chemical shift	Valency state	S^{6+}	—	S^0 , S^{6+} and small S^{2-}

5.6 参考文献

- 1) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 64(1978), p.1133.
- 2) V.W.Domalski, K.Favian and D.Nolle: Stahl u. Eisen, 88(1968), p.906.
- 3) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛: 鉄と鋼, 67(1981), p.2128.

- 4) 伊藤公久, 森下 仁, 佐野信雄, 渡辺 岳, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66(1980), p.1459.
- 5) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson: Proc. Roy. Soc., A223(1954), p.40.
- 6) F.D.Richardson: "Physical Chemistry of Melts in Metallurgy", Vol.2, Chap.8, p.291, Academic Press, (1974).
- 7) 伊藤威安, 後藤和弘: 鉄と鋼, 60(1974), p.184.
- 8) C.R.Bamford: "Colour Generation and Control in Glass", Chap.2, p.35, Elsevier Sci. Pub., (1977).
- 9) A.Paul, A.Ward and S.Gomolka: J. Mater. Sci., 9(1974), p.1133.
- 10) C.R.Bamford: Phys. Chem. Glasses, 2(1961), p.163.
- 11) A.F.Wells: "Structural Inorganic Chemistry", Chap.10, p.412, Oxford Uni. Press, (1962).
- 12) R.H.Sands: Phys. Rev., 99(1955), p.1222.
- 13) T.Castner, G.S.Newell, W.C.Holton and C.P.Slichter: J. Chem. Phys., 32(1960), p.668.
- 14) D.Loveridge and S.Parke: J. Phys. Chem. Glasses, 12(1971), p.19.
- 15) R.W.Douglas and M.S.Zaman: J. Phys. Chem. Glasses, 10(1969), p.125.
- 16) L.L.Belyakova and N.R.Yavaev: Inorganic Mater., 7(1971), p.1458.
- 17) B.W.Chapell and A.J.R.White: Amer. Mineral., 53(1968), p.1735.
- 18) J.W.D.Connolly and D.R.Haughton: Amer. Mineral., 57(1972), p.1515.
- 19) 岩本信也, 巻野勇喜雄: 鉄と鋼, 69(1983), p.220.
- 20) K.Papadopoulos: Phys. Chem. Glasses, 14(1973), p.60.

第6章 $\text{CaF}_2\text{--CaO--SiO}_2$ 系スラグにおける Fe^{3+} イオンの状態と $\text{Fe}^{3+}\text{--F}^-$ 間の相互作用

6.1 緒 言

弗化物，とくに CaF_2 は冶金スラグや溶接フラックスの酸素分圧の低減や流動性の改善などの目的で添加される重要な一成分である。第4章においては光電子分光法などの分光学的手段を用いて実施した $x\text{CaO} \cdot (1-x)\text{CaF}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグ中の弗素イオンの状態研究について記述した。ところで，Kay, Winkler らによって冶金スラグにおいて CaF_2 を添加した場合 Fe_xO の活量が高くなることが指摘されており，^{1)~3)} Froberg はこの理由として複合珪酸イオン，酸素，弗素， Fe^{2+} イオンなどの分極力の相違によるものと説明している。⁴⁾ すなわち，スラグ中に弗素イオンが存在する場合には，分極力の弱い弗素イオンは分極力の弱い陽イオンと結合してその field strength ($=|z|e/r^2$ あるいは 静電ポテンシャル($=|z|e/r$))，ただし， z と r はイオンの電荷とイオン半径， e は電気素量) を相殺する傾向を示している。陽イオンの分極力を示した Table 6-1 から判るように Fe^{2+} イオンは Ca^{2+} イオンに比べて小さい。その結果， Mg^{2+} イオンなど Fe^{2+} イオンよりも分極力の強い陽イオンを含まない場合には， Fe^{2+} イオンは酸素イオンと結合する傾向を示し， a_{FeO} 値を高くするものと考えられている。さらに弗化物の添加の影響が極端な場合には非混合性を示す前段階まですすみ，鉄イオン間の相互作用が強くなることも考えられる。以上のべたように， CaF_2 の導入により鉄イオンの状態が変化することが期待されるが，未だ詳細に解明されていない現状である。したがって，鉄イオンと弗素イオンの相互作用を明らかにすることは冶金スラグあるいは溶接フラックスにおける弗化物の精錬に対する有効な働きを理解する上で非常に重要なことである。

Table 6-1 Field Strength of anions and cations (e unit)

Field Strength	SiO_4^{4-}	F^-	O^{2-}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}
$ z /r^2$	0.51	0.56	1.14	2.00	3.57	4.76

本章においては、第4章においてのべた $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグの状態研究の結果にもとづいて、この種のスラグ中における Fe^{3+} イオンの状態と $\text{Fe}^{3+} - \text{F}^-$ 間の相互作用を電子スピン共鳴法 (ESR) により研究した結果について述べる。

6.2 実験方法

試料スラグの作製には試薬特級の SiO_2 , CaCO_3 , CaF_2 および Fe_2O_3 を使用した。 Fe_2O_3 含有量は 0.1 mol % から 5 mol % まで変化させた。これらの試薬を所定の組成比に正確に秤量し、めのうの乳鉢と乳棒を用いてアセトン中で十分に混合した。これらの混合粉末を十分に乾燥した後、白金るつぽを用いてそれぞれのスラグ組成に対応した融点より 100°C 高い温度にて溶解させ、30 分間保持した後空冷して非晶質スラグを得た。 $\text{CaF}_2/\text{CaO}=3/7$ のスラグ組成の場合には結晶化を防止するために白金るつぽの底を水冷しながら冷却して非晶質スラグを作製した。このようにして作製した非晶質スラグをめのうの乳鉢中で粉末とし、高純度シリカガラス管に真空封入して電子スピン共鳴 (ESR) 実験の測定試料とした。封入する粉末試料の重量は各試料とも 20 mg に固定した。ESR スペクトルはバリアン E-109 型分光器を用いて室温で測定した。9300 MHz (X-band) のマイクロ波を用い、磁場を最大 10^4 gauss まで作用させた。また、変調周波数と変調磁場はそれぞれ 100 KHz と 20 gauss に固定した。ESR スペクトルの強度 (I) および線幅 (ΔH) はそれぞれの ESR 吸収 (微分型) の peak-to-peak の高さおよび幅によって評価した。それぞれの ESR 吸収に関するスピン数 (本研究では Fe^{3+} イオン数) は、それぞれの ESR 吸収においてスピン当りの ESR 吸収の強度が同じであると仮定して、次式により求めた⁵⁾

$$N = I \cdot (\Delta H)^2$$

ただし、 N はそれぞれの ESR 吸収をもたらすスピン数を示す。

6.3 実験結果

Fig.6-1 に 0.1 mol % から 5 mol % の Fe_2O_3 を含む $0.2\text{CaF}_2 \cdot 0.8\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ス

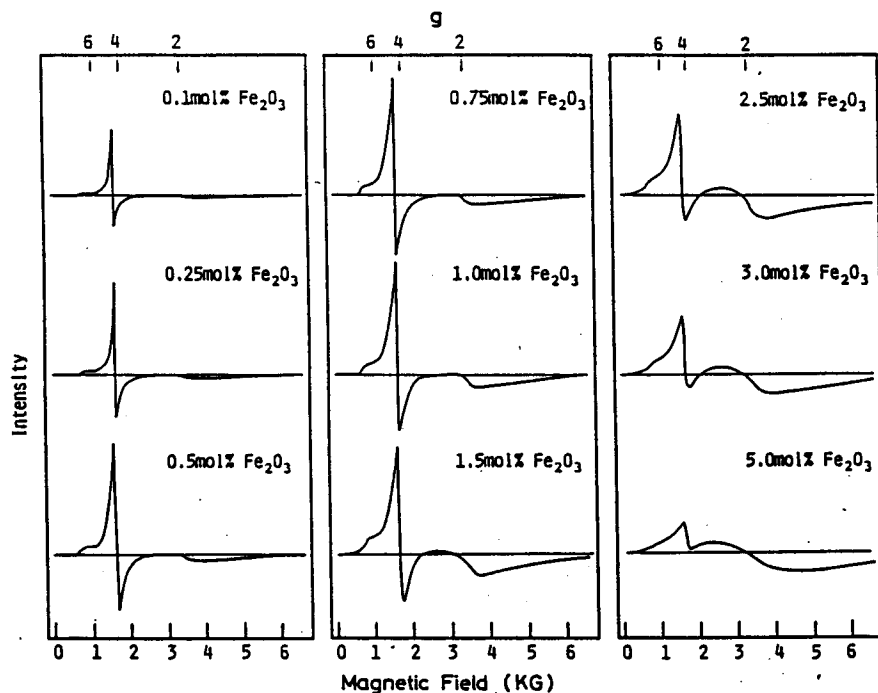


Fig. 6-1 ESR spectra of $0.2\text{CaF}_2 \cdot 0.8\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags containing Fe_2O_3 from 0.1 to 5.0mol %

ラグのESRスペクトルを示す。0.1mol %から5mol %の Fe_2O_3 を含む $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグによるESRスペクトルはFig. 6-1とほとんど同じ結果が得られたので割愛する。 Fe_2O_3 濃度が低い場合には $g=4.3$ 付近にみとめられるESR吸収が強く、 $g=2.0$ 付近のESR吸収は非常に弱い。 Fe_2O_3 濃度が増加するに伴い、双方のESR吸収とも増加する傾向を示すが、1.5mol % Fe_2O_3 含有の試料から $g=4.3$ のESR吸収の強度は減少し始め、これと対応して $g=2.0$ のESR吸収は Fe_2O_3 濃度が低い場合と同じく幅広いスペクトルを示すが、次第にその強度が大きくなる。また、 $g=6.0$ 付近には $g=4.3$ のESR吸収の肩ピークとして弱いESR吸収が観察される。 $g=6.0$ のESR吸収は Fe_2O_3 濃度が高くなると共に $g=4.3$ のESR吸収の線幅が広くなること、あるいはこれらのESR吸収の相対強度が著しく異なることなどにより明確に観察されなくなる。Fig. 6-2には1.0mol % Fe_2O_3 を含む $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグのESRスペクトルを示す。10mol % CaF_2 ($x=0.2$)を含むスラグにおいて $g=2.0$ のESR吸収が最も強く観察される。Fig. 6-3には $g=4.3$ のESR吸収の線幅($\Delta H_{g=4.3}$)

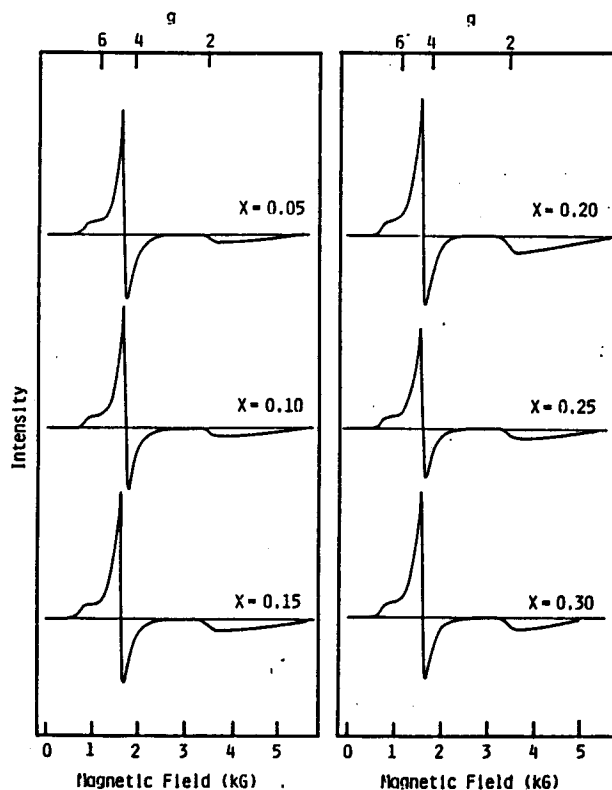


Fig. 6-2 ESR spectra of $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags ($0 \leq x \leq 0.3$) containing 1.0 mol% Fe_2O_3 .

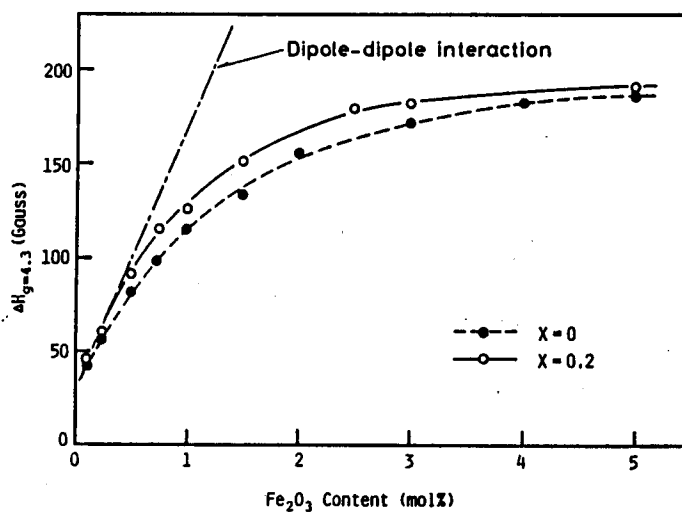


Fig. 6-3 Line width of $g=4.3$ resonance, $\Delta H_{g=4.3}$, in two series of slags of $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0$) and $0.2\text{CaF}_2 \cdot 0.8\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0.2$) plotted against Fe_2O_3 content.

の Fe_2O_3 濃度依存性を示す。 $\Delta H_{g=4.3}$ は Fe_2O_3 濃度の増加と共に増加し、 Fe_2O_3 濃度が高くなるにしたがって、その増加の程度は少くなる。 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグと $0.2 \text{CaF}_2 \cdot 0.8 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグを比較すると、 $\Delta H_{g=4.3}$ の値は少し異なるが、 Fe_2O_3 濃度依存性はほぼ一致する。双極子-双極子相互作用による場合の理論的な線幅 (Fig. 6-3 に示した一点鎖線) と比較すると、 Fe_2O_3 濃度が低い場合には実験値はこの直線に従う傾向を示す。しかしながら、 Fe_2O_3 濃度が増加するにしたがってこの直線から大きく外れることがみとめられる。

次に peak-to-peak 強度と線幅から決定された $g \approx 4.3$ と $g \approx 2.0$ の ESR 吸収に関する Fe^{3+} イオン量 $N_{g=4.3}$ と $N_{g=2.0}$ の Fe_2O_3 濃度依存性を Fig. 6-4 と Fig. 6-5 に示す。 $N_{g=4.3}$ の場合には過去の研究結果と比較するために $N_{g=4.3}$ の最大値 ($N_{g=4.3}(\text{max})$) で規格化した値を用いて図示してある。 $g \approx 4.3$ の ESR 吸収に関する Fe^{3+} イオン量としては $1.5 \text{mol}\%$ Fe_2O_3 付近で最大となる。 Moon らが研究した $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおける $N_{g=4.3}$ と Fe_2O_3 濃度の関係と比較すると⁵⁾、本系スラグにおいては $N_{g=4.3}$ 値は $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの場合よりも低い Fe_2O_3 濃度において最大となる。

これに対して $g \approx 2.0$ の ESR 吸収に関する Fe^{3+} イオン量は Fe_2O_3 濃度が増加すると共に増加する。 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグと $0.2 \text{CaF}_2 \cdot 0.8 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグを比較すると、同一 Fe_2O_3 濃度では後者の弗珪酸塩スラグにおいて $g \approx 2.0$ に関係

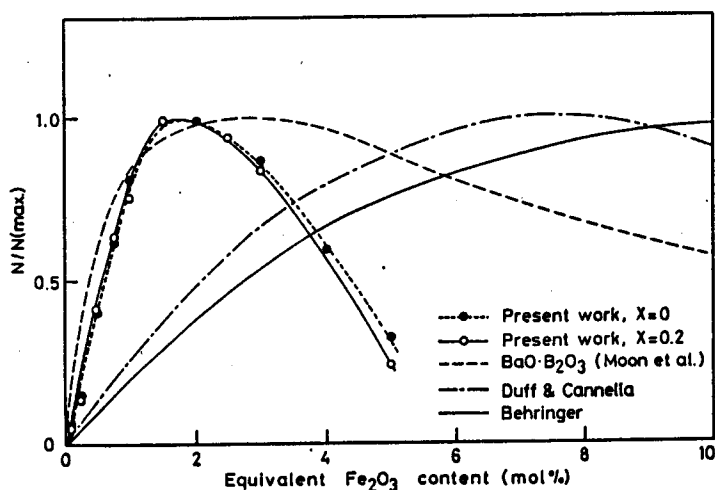


Fig. 6-4 Relative number of Fe^{3+} ions related to $g=4.3$ resonance, $N_{g=4.3}$, against Fe_2O_3 content.

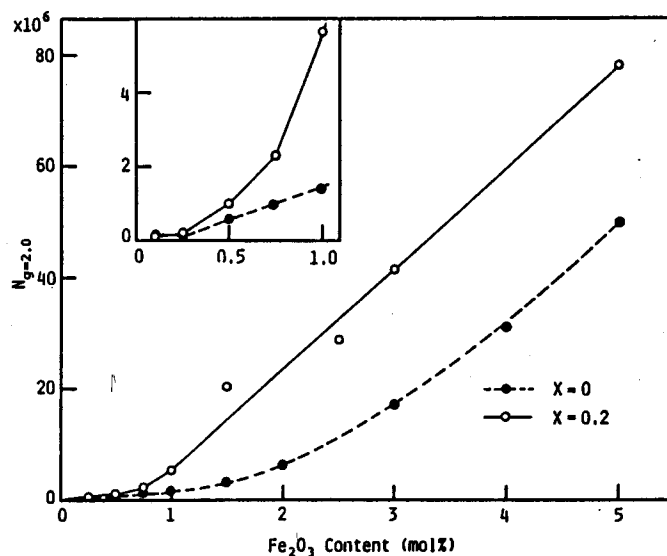


Fig. 6-5 Number of Fe^{3+} ions related to $g=2.0$ resonance, $N_{g=2.0}$, against Fe_2O_3 content.

する Fe^{3+} イオン量は多い。

Fe^{3+} イオン 1 個当りの ESR 吸収の強度が $g \approx 4.3$ の ESR 吸収と $g \approx 2.0$ の ESR 吸収において同じであると仮定すると、 $g \approx 2.0$ と $g \approx 4.3$ の ESR 吸収に関係する Fe^{3+} イオンの相対量を決定することができる。ただし、 $g \approx 6.0$ にみと

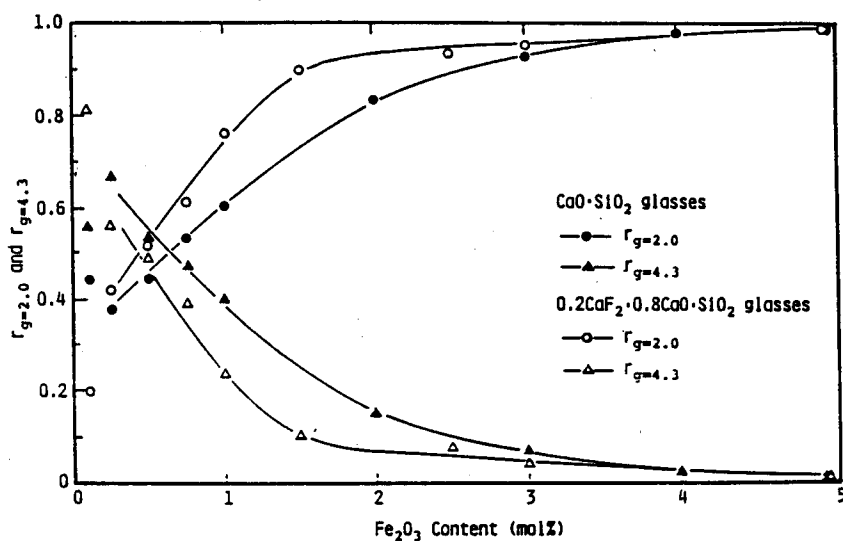


Fig. 6-6 Dependences of relative quantities of Fe^{3+} ions related to $g=4.3$ and $g=2.0$ resonances, $r_{g=4.3}$ and $r_{g=2.0}$ respectively, upon Fe_2O_3 content.

められる ESR 吸収は非常に強度が弱いので、これに関係する Fe^{3+} イオン量は少ないものと仮定して無視した。 $g \approx 2.0$ と $g \approx 4.3$ の ESR 吸収に関係する Fe^{3+} イオンの相対量と Fe_2O_3 濃度の関係を Fig. 6-6 に示す。 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグに比べて $0.2 \text{ CaF}_2 \cdot 0.8 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグにおける $g \approx 2.0$ の ESR 吸収に関係する Fe^{3+} イオン量 ($r_{g=2.0}$) は Fe_2O_3 濃度に対して急激な変化を示す。 Fig. 6-7 には $g \approx 2.0$ の ESR 吸収に関係する相対量 $r_{g=2.0}$ の CaF_2 濃度依存性を示す。 Fe_2O_3 濃度が 1.0 mol % の場合には $r_{g=2.0}$ 値は 10 mol % CaF_2 付近において最大値を示すことがみとめられた。 Fe_2O_3 濃度が 0.1 mol % と低い場合には $I_{g=2.0}/(I_{g=2.0}+I_{g=4.3})$ 値 (0.1 mol % Fe_2O_3 添加の場合には $\Delta H_{g=2.0}$ 値が正確に測定されないのものでそれぞれの ESR 吸収の強度のみで評価した。) は CaF_2 濃度にはほとんど依存しないことが観察された。

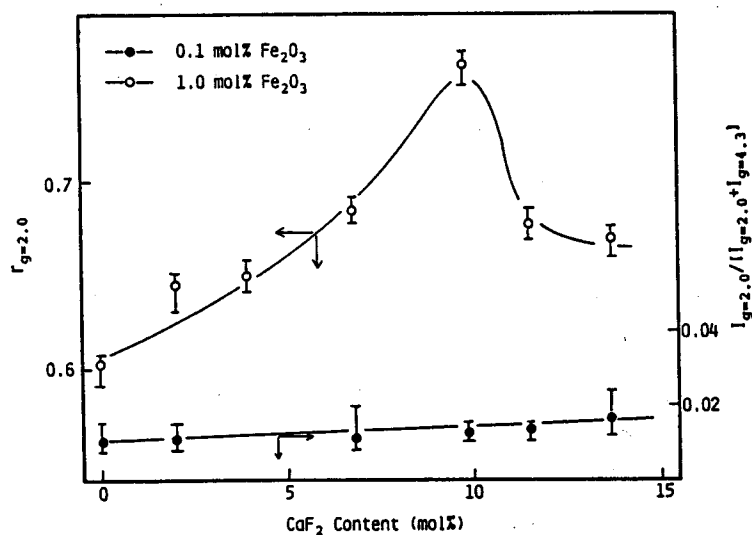


Fig. 6-7 Dependences of relative quantity of Fe^{3+} ions related to $g=2.0$ resonances, $r_{g=2.0}$, and its relative intensity, $I_{g=2.0}/(I_{g=2.0}+I_{g=4.3})$, upon CaF_2 content (All points are plotted against the CaF_2 content determined by X-ray fluorescence analysis.)

6.4 考 察

ガラス中の常磁性イオンによる電子スピン共鳴は Sands によって初めて報告された⁸⁾。Sands およびその後の研究者の報告によると、^{9)~13)} 酸化物ガラス中の Fe^{3+} イオンによる電子スピン共鳴は $g \approx 4.3$ と $g \approx 2.0$ に観察される。場合によっては $g \approx 4.3$ の ESR 吸収の肩ピークとして $g \approx 6.0$ にも ESR 吸収がみとめられる。Tucker¹⁰⁾ および Hirayama¹⁴⁾ によると、これらの ESR 吸収は酸化物ガラス中の Fe^{3+} イオンの配位数に関係づけられている^{10), 14)}。彼等の解釈にしたがえば、 $g \approx 4.3$ の ESR 吸収は 4 配位の Fe^{3+} イオンに、 $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は 6 配位の Fe^{3+} イオンにより生じる。これに対して、Kurkjian と Sigety は $g \approx 4.3$ および $g \approx 2.0$ の ESR 吸収はどちらも Fe^{3+} イオンの配位数に無関係であり、 $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は Fe^{3+} イオン間の spin-spin 相互作用によるものと主張している¹¹⁾。Loveridge と Parke¹²⁾ は群論を用いて考察し*、 $g \approx 2.0$ の ESR 吸収はともに 4 配位あるいは 6 配位のような配位数の相違に関係させることができないことを示した。また、 $g \approx 4.3$ の ESR 吸収は CaWO_4 中の歪んだ 4 配位の Fe^{3+} イオン¹⁵⁾ および ferrichrome A¹⁶⁾ 中の歪んだ 6 配位の Fe^{3+} イオンによって生じることも報告されている。

Bleaney と Stevens は遊離した $^6\text{S}_{5/2}$ 項にあるスピンに対して有効スピンハミルトニアンを次のように表現した¹⁷⁾。

$$H = g\beta HS + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

ただし、 D と E は軸対称および斜方対称の 2 次の結晶場異方性定数を表わす。Castner らはガラス中の Fe^{3+} イオンの ESR 吸収に有効スピンハミルトニアンを初めて応用した⁹⁾。彼等の説明によると $g \approx 4.3$ の ESR 吸収は $D=0$ で $E \neq 0$ の場合に生じる 3 本の Kramers 2 重項のうちの中間のエネルギーをもつ 2 重項から生じ、 $g \approx 2.0$ と $g \approx 6.0$ の ESR 吸収は $D \neq 0$ で $E=0$ の場合に生じる 3 本の Kramers 2 重項のうちの最低エネルギーをもつ 2 重項から生じる**。

$g \approx 4.3$ の ESR 吸収は Castner らが指摘した結晶場以外においても生じるこ

* 第 5 章, 5.4 節の図 5.12 を参照のこと。

** 第 5 章, 5.4 節の Fe^{3+} イオンの電子エネルギーの分裂状態 (図 5-11) を参照のこと。

とがWickman らによって指摘されている。¹⁶⁾ 彼等は $E/D=1/3$ を満足する場合においても、 $g \approx 4.3$ の ESR 吸収が 3 本の Kramers 2 重項のうちの中間のエネルギーをもつ 2 重項から生じることを示した。以上のように、 $g \approx 4.3$ の ESR 吸収は必ずしも $E \approx 0$, $D=0$ の場合のみに限定されない。

$g \approx 2.0$ の ESR 吸収の原因として 2 種類の起源を考えることができる。まず、軸対称場にある遊離の Fe^{3+} イオンが一つの起源として考えられる。これに対して、Kurkjian と Sigety はスピンスピン相互作用をうけている Fe^{3+} イオンによっても $g \approx 2.0$ の ESR 吸収が生じることを指摘している。¹¹⁾ この解釈は Moon ら⁵⁾ あるいは Komatsu と Soga¹⁸⁾ によっても支持されている。Moon らは $g \approx 4.3$ の ESR 吸収の線幅と Fe_2O_3 濃度の関係から 3 mol % 以上の Fe_2O_3 における $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は Fe^{3+} イオン間のスピンスピン相互作用 (双極子-双極子相互作用と言い換えてもよい。) によるものと結論している。

結論としては $g \approx 4.3$ の ESR 吸収は正方対称場に存在する Fe^{3+} イオンに帰属することができる。 Fe_2O_3 濃度が低い場合に生じる $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は軸対称性の結晶場をもつ四面体あるいは八面体中心に存在する遊離の Fe^{3+} イオンに帰因し、 Fe_2O_3 濃度が増加すると共に $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は Fe^{3+} イオン間の双極子-双極子相互作用から生じる。 $g \approx 6.0$ の ESR 吸収は Fe_2O_3 濃度が低い場合の $g \approx 2.0$ の ESR 吸収と同じ起源に帰属される。

過去の研究結果にもとづくと、^{9), 11), 19)} $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は軸対称性の結晶場にある遊離の Fe^{3+} イオンか双極子-双極子相互作用をうけた Fe^{3+} イオンのいずれかの原因によるものと考えられる。いま、本研究で観察された $g \approx 2.0$ の ESR 吸収が軸対称性の結晶場にある遊離の Fe^{3+} イオンによるものとするならば、 $g \approx 2.0$ の ESR 吸収の強度が増加すると共に $g \approx 6.0$ の ESR 吸収の強度も増加しなければならない。しかしながら、Fig. 6-1 に示したように、 $g \approx 6.0$ の ESR 吸収の強度はほとんど増加しない。したがって、 $g \approx 2.0$ の ESR 吸収の強度の増加は双極子-双極子相互作用をうけた Fe^{3+} イオンによるものと結論される。この結論は Kurkjian と Sigety の考察¹¹⁾ と一致する。また、Moon らも $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($1-x$) $[\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3]$ ガラスにおいて $g \approx 2.0$ の ESR 吸収が同様に挙動することを観察し、⁵⁾ この ESR 吸収を双極子-双極子相互作用をうけた Fe^{3+} イオンに

よるものと結論している。

非晶質スラグ中に2種類の陰イオンが存在する場合には Fe^{3+} イオンに作用する結晶場の対称性と陰イオンの配位の関係はさらに複雑となる。Liveridge と Parke¹²⁾ は群論を用いて $g \approx 4.3$ の ESR 吸収は $\text{Fe}^{3+}\text{A}_2\text{B}_4$ 型 (A, B は異なる陰イオンを示す。) および C_{2v} の対称性をもつ $\text{Fe}^{3+}\text{A}_3\text{B}_3$ 型の八面体中心にある Fe^{3+} イオンと $\text{Fe}^{3+}\text{A}_2\text{B}_2$ 型の四面体中心にある Fe^{3+} イオンにより生じることを指摘している。同様に, 鋭い $g \approx 2.0$ の ESR 吸収が C_{3v} の対称性をもつ $\text{Fe}^{3+}\text{A}_3\text{B}_3$ 型および Fe^{3+}A_6 型の八面体中心にある Fe^{3+} イオンと Fe^{3+}A_4 型の四面体中心にある Fe^{3+} イオンにより生じることを示している。ESR 分光法による非晶質酸弗化物中の Fe^{3+} イオンの状態研究は現在のところ Menil らによる弗燐酸ソーダガラス中の Fe^{3+} イオンに関する報告がみとめられるのみである。¹³⁾ 彼等は弗燐酸ガラスから得られた $g \approx 2.0$ の ESR 吸収を Fe^{3+}F_6 に, $g \approx 4.3$ の ESR 吸収を $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4\text{F}_2$, $\text{Fe}^{3+}\text{O}_3\text{F}_3$ および $\text{Fe}^{3+}\text{O}_2\text{F}_4$ によるものと結論している。

いま, 本系弗珪酸塩スラグにおいて観察された $g \approx 2.0$ の ESR 吸収が Fe^{3+}F_6 , $\text{Fe}^{3+}\text{O}_n\text{F}_{6-n}$ ($n=1\sim6$) あるいは $\text{Fe}^{3+}\text{O}_m\text{F}_{4-m}$ ($m=1\sim4$) により生じるものと考ええるならば, $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は CaF_2 濃度が増加すると共に強く観察されることが考えられる。しかしながら, Fig. 6-7 にみられるように, 0.1 mol % Fe_2O_3 を含む弗珪酸カルシウムスラグでは $g \approx 2.0$ の ESR 吸収の相対強度は CaF_2 濃度にはほとんど依存しない。また, 1.0 mol % Fe_2O_3 を含む弗珪酸カルシウムスラグにおいては $g \approx 2.0$ の ESR 吸収の相対強度は最大値を示し, CaF_2 濃度に対して単調に増加しない。したがって, 本系弗珪酸塩スラグでは, $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は $\text{Fe}^{3+}\text{O}_n\text{F}_{6-n}$, $\text{Fe}^{3+}\text{O}_m\text{F}_{4-m}$ あるいは Fe^{3+}F_6 の形成に単純に依存しないものと考えられる。また, $g \approx 2.0$ の ESR 吸収の強度は弗燐酸ソーダガラスにおいては Fe_2O_3 濃度に対して顕著に依存しないが, 本研究における弗珪酸カルシウムスラグでは Fe_2O_3 濃度の増加と共に急激に増加する。さらに, 後者のスラグにおいては $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は前者のガラスの場合と異なり非常に幅広いスペクトルとして観察される。以上のことから $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は弗素イオンに配位された特定の Fe^{3+} イオンに帰因するものではなく, 双極子-双極子相互作用をうけている Fe^{3+} イオンによるものと結論される。さらに,

弗珪酸カルシウムスラグにおいては双極子-双極子相互作用は Fe^{3+} イオンが弗素イオンに配位されることに関係なく生じることが示唆される。

$g \approx 4.3$ の ESR 吸収は Loveridge と Parke の考察から,¹²⁾ $\text{Fe}^{3+}\text{A}_4\text{B}_2$ および C_{2v} の対称性をもつ $\text{Fe}^{3+}\text{A}_3\text{B}_3$ 型八面体中心にある Fe^{3+} イオンと $\text{Fe}^{3+}\text{A}_2\text{B}_2$ 型四面体中心にある Fe^{3+} イオンによるものと考えられる。したがって、この ESR 吸収は $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4\text{F}_2$ あるいは $\text{Fe}^{3+}\text{O}_2\text{F}_2$ のような酸素と弗素に配位された Fe^{3+} イオンのみならず、 $\text{Fe}^{3+}\text{O}_2\text{O}_2^-$ あるいは $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4\text{O}_2^-$ のような架橋酸素と非架橋酸素に配位された Fe^{3+} イオンによっても生じることが指摘される。

いま、軸対称場あるいは弱い結晶場にある Fe^{3+} イオンが非常に少ないものと仮定すると、斜方対称場にある Fe^{3+} イオンと双極子-双極子相互作用をうけている Fe^{3+} イオンの相対量は $r_{g-4.3}$ と $r_{g-2.0}$ によって与えられる。Fig. 6-6 に示されたように $r_{g-4.3}$ 値は Fe_2O_3 濃度が増加すると共に減少する。これに対して、双極子-双極子相互作用をうけている Fe^{3+} イオン量は Fe_2O_3 濃度と共に増加し、3 mol % Fe_2O_3 付近ではほとんど一定となる。しかしながら、 $0.2 \text{CaF}_2 \cdot 0.8 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + x \text{Fe}_2\text{O}_3$ (x は Fe_2O_3 の濃度) スラグと $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + x \text{Fe}_2\text{O}_3$ スラグを比較すると、 $r_{g-2.0}$ 値 (あるいは $r_{g-4.3}$ 値) において明らかな差異がみとめられ、その差は 1.5 mol % Fe_2O_3 付近で最大となる。すなわち、 CaF_2 を含むスラグにおいては、より低い Fe_2O_3 濃度から Fe^{3+} イオン間に双極子-双極子相互作用が生じるものと考えられる。

本系弗珪酸カルシウムスラグにおける Fe^{3+} イオン間の双極子-双極子相互作用は $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 結合あるいは $\text{Fe}^{3+}-\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ 結合によるものと考えられる。本系スラグにおける Fe^{3+} イオン間の双極子-双極子相互作用が単純に $\text{Fe}^{3+}-\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ 結合の形成に関係するものとするならば、 Fe^{3+} イオン間の双極子-双極子相互作用にもとづく $g \approx 2.0$ の ESR 吸収の強度は CaF_2 濃度の増加とともに増加することが予想される。しかしながら、Fig. 6-7 に示したように、 $g \approx 2.0$ の ESR 吸収の相対強度 $r_{g-2.0}$ は 1.0 mol % Fe_2O_3 を含むスラグにおいては CaF_2 濃度に対して単純に依存しなくて 10 mol % CaF_2 で最大を示す。0.1 mol % Fe_2O_3 を含むスラグにおいては $r_{g-2.0}$ は CaF_2 濃度に対してほとんど依存しない。したがって、 $g \approx 2.0$ の ESR 吸収の増加を単純に $\text{Fe}^{3+}-\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ 結合の形成に

関係づけることはできないものと考えられる。

過去の研究結果によると,^{20),21)} XPS法による電子の結合エネルギーはその電子が属している原子(あるいはイオン)の部分電荷に関係することが指摘されている。Fig. 6-8 に示すように、第4章の研究結果から $x\text{CaF}_2(1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグ中の弗素イオンの部分電荷の絶対値は約 7 mol % CaF_2 (スラグの初期組成では $x=0.15$ の場合に相当する。)において最小となる。第4章の研究結果における $\text{FK}\alpha$ 発散X線の化学シフトの CaF_2 濃度依存性も Fig. 6-8 に併記した。 $\text{FK}\alpha$ 発散X線の化学シフトが最小値を示す CaF_2 濃度が F_{1s} 電子の結合

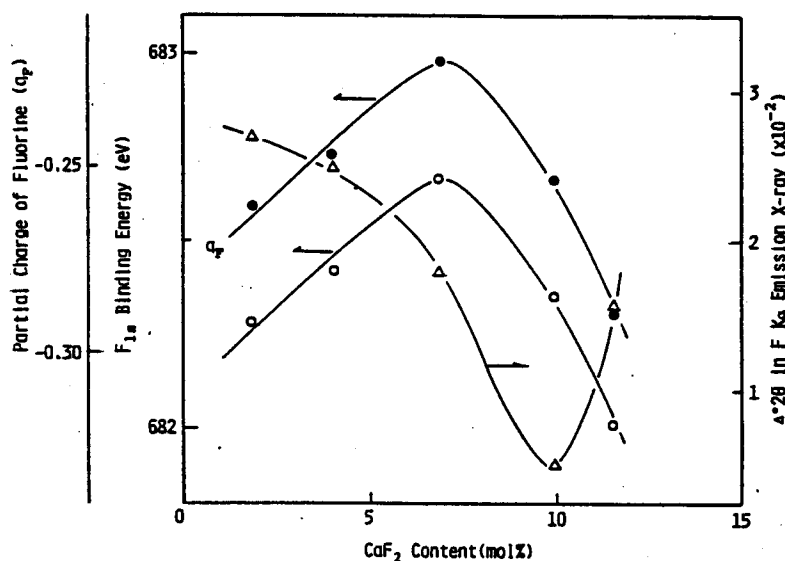


Fig. 6-8 Dependences of F_{1s} binding energy, chemical shift of $\text{FK}\alpha$ emission X-ray and partial charge of fluorine in $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ slags upon CaF_2 content.

エネルギーの最大に対応する CaF_2 濃度と異なる理由はスラグ表面層における弗素イオンの偏析による。本系スラグの深さ方向の弗素を SIMS によって分析した結果によると約 $3000 \text{ \AA}$ よりも浅い表面層に弗素の pile-up が観察されており,²²⁾ XPS による F_{1s} 電子の結合エネルギーの最大値は実質的には 7 mol % よりも若干高濃度側において観察されることが示唆される。したがって、 $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグ中の弗素イオンの部分電荷の絶対値は 7~10 mol % CaF_2 において最小となるものと考えられる。Fig. 6-7 と Fig. 6-8 を比較すると、 $g \approx 2.0$

のESR吸収に関係する Fe^{3+} イオンの相対量($r_{g-2.0}$ 値)は弗珪酸カルシウムスラグ中の弗素イオンの部分電荷の絶対値が減少すると共に増加するものと考えられる。すなわち、弗素イオンの部分電荷の絶対値の減少が Fe^{3+} イオン間の双極子-双極子相互作用を助長するものと結論できる。

Frohberg⁴⁾は熔融珪酸塩中では静電ポテンシャルを相殺するために静電ポテンシャルの絶対値が同じような大きさをもつ陽イオンと陰イオンが隣接し合う傾向をもつことを指摘している。本系スラグに関係するイオンの静電ポテンシャルの絶対値をTable 6-2に示す。この表から Fe^{3+} イオンは弗素イオンよりも酸素イオンに隣接する傾向をもつことが示唆される。このことは $\text{Fe}^{3+}-\text{F}-\text{Fe}^{3+}$ 結合よりも $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 結合が容易に結成されることを示唆している。したがって、弗素イオンの部分電荷の絶対値が減少すると共に $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 結合の形成が容易になり、その結果として Fe^{3+} イオン間の双極子-双極子相互作用が強くなると解釈される。

Table 6-2 Electrostatic potentials of anions and cations

Ion	Fe^{3+}	Ca^{2+}	O^{2-}	F^-
$ Z e/r$	4.69	2.02	1.42	0.74

酸素イオンの静電ポテンシャル値は弗素イオンの静電ポテンシャル値の約2倍であるが、 Fe^{3+} イオンと酸素イオン間の静電ポテンシャルの差($=3.27e$)は Fe^{3+} イオンと弗素イオン間の静電ポテンシャルの差($=3.95e$)と比較すると、それほど大きな相違はない。したがって、酸素イオンを弗素イオンに置換することによって生じる Fe^{3+} イオン間の双極子-双極子相互作用はそれほど著しく増加しないことが予想される。このことは本系スラグ中の弗素イオンの部分電荷の相対的变化量が約20%であることから支持される。Fig. 6-6とFig. 6-7から明らかなように、 $0.2\text{CaF}_2 \cdot 0.8\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ および $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグにおける $r_{g-2.0}$ 値は $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ スラグにおけるその値と比較すると、それぞれ約15%および約25%高い値を示す。このような $r_{g-2.0}$ 値の増加は静電ポテンシャルの差や弗素イオンの部分電荷の相対的变化量から予期される値とよく一致している。

6.5 結 言

$x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系 ($0 \leq x \leq 0.3$) 非晶質スラグ中の Fe^{3+} イオンの状態を ESR 分光法により研究した。また、第 4 章の結論にもとづいて $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグにおける Fe^{3+} イオンと弗素イオンの相互作用についても Fe^{3+} イオンによる ESR 吸収の挙動から検討した。本章における結論は以下のように総括される。

- (1) $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x) \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグにおける Fe^{3+} イオンの ESR 吸収は $g \approx 2.0$ 付近と $g \approx 4.3$ 付近にみとめられた。 $g \approx 4.3$ の ESR 吸収は斜方対称場に存在する Fe^{3+} イオンに帰属される。また、 $g \approx 2.0$ の ESR 吸収は Fe_2O_3 濃度の高い場合には双極子-双極子相互作用をうけている Fe^{3+} イオンに帰因する。
- (2) 双極子-双極子相互作用をうけている Fe^{3+} イオンの相対量は CaF_2 濃度に依存し、約 10mol% CaF_2 において最大となる。
- (3) この現象は Fe^{3+} イオンと弗素イオン間の静電ポテンシャルの不均衡が著しくなることによるものと解釈される。
- (4) 約 10mol% CaF_2 において Fe^{3+} イオンと弗素イオン間の静電ポテンシャルの不均衡が顕著になることは約 10mol% CaF_2 において弗素イオンの部分電荷の絶対値が最小となることに帰因する。
- (5) 以上の結論は第 4 章における光電子分光法、蛍光 X 線分光法および分子屈折法により得られる弗素イオンの状態研究の結論と非常によく一致する。

6.6 参考文献

- 1) D.A.R.Kay, A.Mitchell and M.Ram: J. Iron St. Inst., 208(1970), p.141.
- 2) M.W.Davies: "Chemical Metallurgy of Iron and Steel", p.43, ISI-Pub., London, (1973).
- 3) T.B.Winkler and J.Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, 167(1946), p.111.
- 4) M.G.Frohberg: Arch. Eisenhüttenwes.: 32(1961), p.597.
- 5) D.M.Moon, J.A.Aitken, R.M.MacCrone and G.S.Cieloszyk: Phys. Chem. Glasses, 16(1975), p.91.

- 6) K.F.Duff and V.Cannella: "Amorphous Magnetism", Ed. by H.O. Hooper and A. de Graaf, Plenum Press, New York(1973), p.207.
- 7) R.E.Behringer: J. Chem. Phys., 29(1958), p.537.
- 8) R.H.Sands: Phys. Rev., 99(1955), p.1222.
- 9) T.Castner, G.S.Newell, W.C.Holten and C.P.Slichter: J. Chem. Phys., 32(1960), p.668.
- 10) R.F.Tucker: "Advances in Glass Technology", Ed. by F.R.Matson and G.E.Rindon, Plenum Press, New York(1962), p.103.
- 11) C.R.Kurkjian and E.A.Sigety: Phys. Chem. Glasses, 9(1968), p.73.
- 12) D.Loveridge and S.Parke: Phys. Chem. Glasses, 12(1971), p.19.
- 13) F.Menil, L.Fournes, J-M.Dance and J-J.Videau: J. Non-Crystalline Solids, 34(1979), p.209.
- 14) C.Hirayama, J.G.Castle and M.Kuriyama: Phys. Chem. Glasses, 9(1968), p.109.
- 15) R.W.Kedzie, D.H.Lyons and M.Kestigian: Phys. Rev., A138(1965), p.918.
- 16) H.Wickman, M.P.Klein and D.A.Shirley: J. Chem. Phys. 42(1965), p.2113.
- 17) B.Bleaney and K.W.H.Stevens: Rep. Prog. Phys., 16(1953), p.108.
- 18) T.Komatsu, N.Soga and M.Kunugi: J. Appl. Phys., 50(1979), p.6469.
- 19) D.L.Griscom: J. Non-Crystalline Solids, 40(1980), p.211.
- 20) C.J.Carver, R.C.Gray and D.M.Hercules: J. Amer. Chem. Soc., 96(1974), p.6851.
- 21) R.C.Gray and D.M.Hercules: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 12(1977), p.37.
- 22) N.Iwamoto, Y.Makino and S.Kasahara: unpublished work.

第7章 総 括

本論文は冶金スラグあるいは溶接フラックスの物理化学的性質に関する基礎的知見を得るために、非晶質珪酸塩あるいは弗珪酸塩スラグ中の酸素、弗素、クロムおよび第2鉄イオンの状態、硫黄と第2鉄イオンならびに弗素イオンと第2鉄イオン間の相互作用を光電子分光法など種々の分光学的手段を用いて明らかにしたものである。

第1章においては第2章から第6章までの考察に必要な基礎的理論と状態研究に関する基本的な考え方が述べられている。

第2章においては実験的に決定することが望まれている自由酸素イオンを含む3種類の酸素イオンの濃度を分子屈折法により決定した。また、分子屈折法は非常に簡便な方法であるにもかかわらず、光電子分光法などによる結果と比肩する良好な解析方法であることが指摘された。さらに、Kapoor と Froberg による理論との比較から SiO_2 濃度が約 35mol % 以上になると環状珪酸陰イオンの形成を考慮する必要が生じること、50mol % 以上では無熱溶液モデルが珪酸塩スラグに適用できないことから実験値と理論値の間に差異が生じることが明らかにされた。

第3章においては $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグにおけるクロムイオンの詳細な状態が決定された。本系スラグにおいては Cr^{3+} イオンから Cr^{2+} イオンへの変化は P_{O_2} (酸素分圧) $\approx 10^{-8} \text{ atm}$ において生じることが示された。また、 Cr^{3+} イオンは斜方対称場をもつ酸素八面体中心に存在し、 Cr^{3+} イオンの濃度が高くなると磁気的に相互作用をもつ $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ イオン対が2種類形成されることが明らかにされた。 Cr^{2+} イオンは c 軸方向に伸びた正方対称場あるいはそれよりも低い対称性をもつ結晶場をもつ酸素八面体中心に存在することが示された。さらに、 Cr^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンは本系スラグ中では均質に共存しないことが示唆された。

第4章では $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグ中の弗素イオンの状態が光電子分光法などの種々の分光学的手段を用いて解明された。本系スラグ中の弗素イオンは約 7mol % CaF_2 以下においては $\text{Si}-\text{F}$ 結合の形態で存在し、それ以上

の CaF_2 濃度になると、 Ca-F 結合の形態へと変化することが示された。また、 Ca-F 結合を形成する場合においても CaF_2 濃度の増加と共に、弗素イオンのカルシウムイオンに対する配位状態は CaF_2 型擬格子から NaCl 型擬格子へと変化することが指摘された。

第 5 章においては炉外脱硫の基礎研究として $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系スラグ中の硫黄の状態ならびに硫黄と第 2 鉄イオンの相互作用が明らかにされた。本系スラグ中の硫黄の状態は微量に存在する鉄イオンとは無関係に、酸素分圧が低くなるに従って $\text{S}^{6+} \rightarrow$ 多硫化イオン S_x^- (x は 7~8 程度まで) $\rightarrow \text{S}^{2-}$ の順にその状態が変化する。また、 Fe^{3+} イオンは S^{2-} イオンが形成され始めると $\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 相互作用を生じ、この相互作用は本系スラグでは $\text{P}_{\text{O}_2} = 10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ atm}$ で生じ始めることが示された。

第 6 章においては $x\text{CaF}_2 \cdot (1-x)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグにおける Fe^{3+} イオンの状態と $\text{Fe}^{3+}-\text{F}^-$ 相互作用について明らかにされた。 Fe_2O_3 濃度が約 0.5 mol % 以下の組成範囲では Fe^{3+} イオンは軸対称性と斜方対称性の結晶場に存在する。 Fe_2O_3 濃度が増加すると共に斜方対称場に存在する Fe^{3+} イオンに代わって双極子-双極子相互作用 ($d-d$ 相互作用) をうけた Fe^{3+} イオンが結成される。この $d-d$ 相互作用をうけた Fe^{3+} イオン量は 10 mol % CaF_2 を含むスラグにおいて最も多く形成されるが、この現象は本系スラグ中の弗素イオンの部分電荷の絶対値が最小となるために、 Fe^{3+} イオンと F^- イオン間の電荷の不均衡が最も大きくなる結果によるものと考えられる (第 4 章参照)。すなわち、 Si-F 結合から Ca-F 結合に変化する中間状態において F^- イオンが Fe^{3+} イオンに配位し難くなるために $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 間の $d-d$ 相互作用が強くなるものと考えられる。

本論文に基づいて工学的に展開した研究について記述していないが、第 2 章において取扱った分子屈折法は非晶質珪酸塩スラグにおける新たな塩基度の提案に展開された。(関連論文 4) と 5)) 第 4 章と第 6 章における弗素イオンの状態に関する知見はスラグの水蒸気吸収 (関連論文 1)) およびエレクトロスラグ溶着金属中の非金属介在物の分布状態 (関連論文 3)) に展開された。関連論文 3) においては Ca-F 結合を形成しないスラグ組成がエレクトロスラグ溶接における溶着金属の脱酸に対して有効であることも指摘されている。第 3 章にお

いて得られた Fe^{3+} イオンと硫黄の相互作用に関する知見は人工高炉スラグ中の硫黄の存在状態決定へと展開された。(関連論文 2)) すなわち第 3 章において得られた知見からスラグ中の硫黄が多硫化イオンの状態で存在する場合に硫黄はスラグ中において不安定な状態にあることが示唆されている。

発 表 論 文

- 1) Nobuya IWAMOTO and Yukio MAKINO
Determination of ionic distributions of three sorts of oxygens in a few binary silicate glasses from molar refractivity
J. Non-Crystalline Solids, Vol. 34, No.3 (1979), p381-391.
- 2) Nobuya IWAMOTO and Yukio MAKINO
State of the chromium ion in soda silicate glasses under various oxygen pressures
J. Non-Crystalline Solids, Vol. 41, No.2 (1980), p257-266.
- 3) 岩本信也, 巻野勇喜雄, 西村泰輔
Na₂O-SiO₂ 系スラグ中の硫黄の状態および硫黄と鉄の相互作用
鉄と鋼, 第 67 年, 第 10 号 (1981), p1755.
- 4) Nobuya IWAMOTO and Yukio MAKINO
A structural investigation of calcium fluorosilicate glasses
J. Non-Crystalline Solids, Vol. 46, No.1 (1981), p81-94.
- 5) Nobuya IWAMOTO, Yukio MAKINO and Senshi KASAHARA
State of Fe³⁺ ion and Fe³⁺-F⁻ interaction in calcium fluorosilicate glasses
J. Non-Crystalline Solids, Vol. 55, No.1 (1983), p113-124.

本論文に関連した発表論文

- 1) Nobuya IWAMOTO, Yukio MAKINO and Katsuhiro KISHI
Relation between dissolution of water vapor and state of fluorine ion
in slag
The 4th Int. Symposium of Japan Welding Society, Nov. (1982),
Osaka, Japan, p371-376.
- 2) 岩本信也, 巻野勇喜雄
人工高炉スラグ中の硫黄の状態および硫黄の偏析と初晶の形態の関連
鉄と鋼, 第69年, 第2号(1983), p220-227.
- 3) 岩本信也, 巻野勇喜雄, 能勢二郎, 長縄 裕
ESW溶着金属中の非金属介在物とスラグ中の弗素イオンの状態の関連に
ついて
溶接学会論文集, 第1巻, 第3号(1983), p385-392.
- 4) Nobuya IWAMOTO, Yukio MAKINO and Senshi KASAHARA
Correlation between refraction basicity and theoretical optical basicity
(Part I)
— Alkaline and alkaline-earth silicate glasses —
J. Non-Crystalline Solids, Vol.68, Nos. 2, 3, (1984), p379-388.
- 5) Nobuya IWAMOTO, Yukio MAKINO and Senshi KASAHARA
Correlation between refraction basicity and theoretical optical basicity
(Part II)
— PbO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ and K₂O-TiO₂-SiO₂ glasses —
J. Non-Crystalline Solids, Vol.68, Nos.2, 3, (1984), p389-397.

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり終始御指導御鞭撻を賜わりました大阪大学教授工学博士岩本信也先生に深甚の謝意を表わします。

本論文作成にあたり有益な御討論と御助言を賜わりました大阪大学教授工学博士荻野和巳先生，塩川二郎先生，三石明善先生に心から深謝申し上げます。

また，実験の計画，実行にあたり有益なる御討論をいただいた岩本研究室の方々に心から感謝申し上げます。さらに共同研究者として実験にあたり，惜しみなき御協力を頂いた西村泰輔氏，笠原泉司氏をはじめとして岩本研究室の卒業生，在学生の皆様に厚く御礼申し上げます。

なお，本研究遂行中に財団法人作行会より研究助成金を賜わりました。記してここに感謝の意を表する次第です。

最後になりましたが蔭ながら本研究に御助力して頂きました周囲の方々に深謝申し上げます。